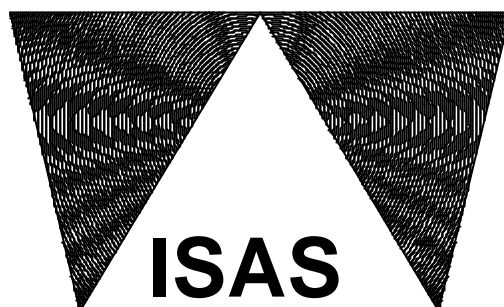


Entwicklung und Untersuchung von Methoden zur Speziation von Chrom in Umgebungsaerosolen



**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.)
im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund**

**vorgelegt von
Carsten Barnowski
aus Mülheim an der Ruhr**

**1. Korreferent: Prof. Dr. Dieter Klockow
2. Korreferent: Prof. Dr. Bernhard Lippert
Tag der mündlichen Prüfung: 6. September 2001**

Meinem Großvater †

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund in der Zeit von Dezember 1995 bis November 1999 durchgeführt. Literatur ist bis Januar 2001 berücksichtigt.

Herrn Prof. Dr. D. Klockow danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die Förderung und für seine Bemühungen um den Fortgang der Arbeit. Für die Möglichkeit zur Präsentation der Ergebnisse dieser Arbeit auf z.T. internationalen Tagungen möchte ich mich besonders bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert von der Universität Leipzig, in dessen Arbeitsgruppe ich für den Fortgang der Arbeit wichtige Untersuchungen durchführen konnte, und seiner steten Bereitschaft zur Diskussion. Bei Herrn Prof. Dr. B. Lippert von der Universität Dortmund bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. D. Stüwer und Herrn Dr. N. Jakubowski danke ich für die außerordentlich gute wissenschaftliche Betreuung, für die in zahlreichen Diskussionen vermittelten Hinweise und Anregungen und die freundliche und kooperative Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe 331 des ISAS möchte ich für die sehr gute Zusammenarbeit und immer gewährte geduldige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten, ohne die manche Schwierigkeiten nie überwunden worden wären, die erwiesenen Ratschläge und die tatkräftige Hilfsbereitschaft danken.

Weiterhin danke ich Frau K. Van Hecke, Herrn C. Beyer, Herrn L. Füchtjohann sowie vor allem Herr D. Metze für die geleistete Zusammenarbeit. Ferner möchte ich meinen Dank der Arbeitsgruppe des ISAS von Herr Prof. Dr. R. Klockenkämper für die Anfertigung der REM-Aufnahmen aussprechen.

Dem Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW (MURL) und dem Landesumweltamt NRW (LUA) danke ich für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit, insbesondere Herrn Dr. D. Gladtko für die rege Zusammenarbeit. und mir mit Rat&

Und natürlich gilt mein Dank auch Moni, Andreas und Joachim, die mir durch ihre allzeit gewährte Unterstützung auch in schwierigen Phasen eine große Hilfe waren und mir immer zur Seite gestanden haben.

Außerdem möchte ich mich ganz besonders bei Ina bedanken, für Ihre Geduld, für viel Verständnis sowie für eine große Portion Rat & Tat.

Mehr als nur Dankbarkeit schulde ich meiner gesamten Familie, insbesondere meinen Eltern und vor allem meinem Großvater, dem diese Arbeit gewidmet ist.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....III

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG1

2 GRUNDLAGEN4

2.1 Technische und biologische Bedeutung von Chrom..... 4

2.2 Vorkommen und Verhalten von Chromspezies 6

2.3 Probenahme von Aerosolen..... 9

2.4 Bestimmung von Chrom mittels ICP-MS.....12

2.5 Trennung und Detektion von Chromspezies18

3 EXPERIMENTELLER TEIL27

3.1 Analytische Arbeitsmittel.....29

3.2 Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen.....32

3.3 Speziation mittels aktiviertem Al_2O_3 als Trennmedium44

3.4 Speziation mittels Ionenaustauschchromatographie47

3.5 Untersuchungen und Maßnahmen zum Erhalt von
Speziesinformationen.....65

3.6 Untersuchung des Einflusses von Luftbegleitstoffen auf die
Cr(III)/Cr(VI)-Spezies83

3.7	Speziation von Chrom in Umgebungsaerosolen	92
3.8	Chromspeziesuntersuchungen aquatischer Systeme	110
3.8.1	Trinkwasser	110
3.8.2	Regenwasser	111
3.8.3	Flusswasser.....	113
3.9	Kopplung mit einem alternativen Detektionsverfahren	114
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	119
5	ANHANG.....	122
5.1	Geräte und Chemikalien.....	122
5.1.1	Geräte	122
5.1.2	Chemikalien.....	126
5.2	Literaturverzeichnis	127

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr (<i>lat.</i> : anno)
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
AD	aerodynamischer Durchmesser
Aufl.	Auflage
BAT	Biologische Arbeitsstoff-Toleranz
Bd.	Band
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d.h.	das heißt
DCP	Gleichstromplasma (<i>engl.</i> : Direct current plasma)
DNS/DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>engl.</i> : Deoxyribonucleic acid)
DPC	Diphenylcarbазid
evtl.	eventuell
Fa.	Firma
FAAS	Flammenatomabsorptionsspektrometrie
FE	Flächeneinheit
FIA	Fließinjektionsanalyse
GC	Gaschromatographie
GFAAS	Atomabsorptionsspektrometrie mit einem Graphitrohr (<i>engl.</i> : Graphite furnace atomic absorption spectroscopy)
HHPN	hydraulische Hochdruckzerstäubung (<i>engl.</i> : Hydraulic high pressure nebulization)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl.</i> : High performance liquid chromatography)
Hrsg./ed.	Herausgeber (<i>engl.</i> : Editor)
i.d.R.	in der Regel
IC	Ionenchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (<i>engl.</i> : Inductively coupled plasma)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma bzw. ICP-Massenspektrometer (<i>engl.</i> : Inductively coupled plasma mass spectrometry)
insb.	insbesondere
ISAS	Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie
LAI	Länderausschuss Immissionsschutz
LC	Flüssigkeitschromatographie (<i>engl.</i> : Liquid chromatography)
DLAAS	Diodenlaseratomabsorptionsspektrometrie
LIB	Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz
LUA	Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
MIBK	Methylisobutylketon
MS	Massenspektrometrie
MURL	Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW
Nr.	Nummer

NWG	Nachweisgrenze
OES	optische Emissionsspektrometrie
p.a.	pro analysi
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PFA	Perfluoralkoxyethylen-Copolymer
PS/DVB	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP	Umkehrphase (<i>engl.</i> : Reversed phase)
s.	siehe
s.o.	siehe oben
SFC	Chromatographie mit überkritischen Flüssigkeiten (<i>engl.</i> : Supercritical fluid chromatography)
sog.	sogenannt
t	Tonne(n)
TFM [®]	modifiziertes Polytetrafluorethylen
u.	und
u.a.	unter anderem
Univ.	Universität
UV/VIS	Absorptionsspektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich
vgl.	vergleiche
w.E.	willkürliche Einheit
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>engl.</i> : X-Ray diffractometry)
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
z.Zt.	zur Zeit

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Erforschung der Umwelt und ihrer Belastung mit Schadstoffen ist schon seit längerer Zeit von großer gesundheitlicher, gesellschaftspolitischer und nicht zuletzt auch wirtschaftlicher Bedeutung. Eine gegenwärtig sehr ökologisch orientierte Gesellschaft¹ stellt dabei verstärkt höhere Anforderungen an die Kontrolle wichtiger Lebensbereiche. Da ein Mensch bei durchschnittlich 0,5 L Luft pro Atemzug² in seinem Leben ein Luftvolumen in der Größenordnung von ca. $3 \times 10^5 \text{ m}^3$ einatmet, kommt gerade der Untersuchung der Luft und der sich darin befindenden Schadstoffe eine besondere Bedeutung zu. Dabei sind neben Spurengasen vor allem die Konzentrationen bestimmter Schwermetalle von Interesse.

Bezüglich letzterer stellt sich allerdings häufig die Frage nach der Relevanz der analytischen Daten, da zu deren Bewertung eine isolierte Betrachtung von Metallgehalten oft nicht ausreicht.³ Zur Beurteilung von Toxizität, Bioverfügbarkeit, Mobilität und Transportwegen im Ökosystem ist meist eine differenzierte Untersuchung nötig.⁴ Bei solchen als Speziation bezeichneten Analysen ist zu klären, in welcher Bindungsform ein Element vorliegt, ob diese von umwelthygienischen Interesse ist und in welche Kategorie das Element insgesamt eingeordnet werden kann. Diese Einstufung bezieht sich somit auf die chemische Form (Spezies) eines Elementes und deren Funktionalität. Im einfachsten Fall kann eine Speziation die Unterscheidung in lösliche und unlösliche Anteile eines Elementes sein. Eine Speziation kann aber auch aus einer getrennten Bestimmung von anorganisch und organisch gebundenem Anteil eines Elementes bestehen, wobei die organischen Verbindungen meistens noch einer weiterführenden Differenzierung nach Art und Anzahl der funktionellen Gruppen unterworfen werden. Für manche Elemente reicht wiederum die Ermittlung ihrer Oxidationsstufe aus.

Ein Beispiel hierfür ist das Element Chrom, bei dem (neben der metallischen Form) zwischen den beiden stabilen Oxidationsstufen +III und +VI unterschieden wird. Diese beiden Wertigkeitsstufen werden deutlich unterschiedlich in ihrer Toxizität eingestuft, da nach vorliegenden Daten Chrom(III)-Verbindungen als weniger toxisch im Vergleich zu Chrom(VI)-Verbindungen angesehen werden. Weiterhin gibt es nach bisherigem Wissensstand keine Belege für eine direkte human-carcinogene Wirkung von Cr(III). Im Bereich enger Konzentrationsgrenzen besitzt diese Spezies sogar essentiellen Charakter für den Menschen, höhere Pflanzen und Tiere.⁵ Die sechswertige Form des Chroms ist im Gegensatz hierzu bereits in geringen Spuren toxisch und wird als carcinogen eingestuft, was auch für den inhalativen Aufnahmepfad schon eindeutig belegt werden konnte.^{6,7,8} Angesichts dieser Unterschiede kommt einer Angabe zum Gesamtchromgehalt nur geringe Aussagekraft zu, so dass immer eine Bestimmung der Wertigkeit der vorliegenden Chromverbindungen durchgeführt werden sollte.^{9,10,11}

Aus diesen Gründen hat eine Cr-Speziation überall dort analytische Bedeutung, wo gesetzliche Grenzwerte bereits definiert wurden, wie dies für einige Umweltkompartimente schon geschehen ist.^{12,13} Jedoch wird auch für weitere Umweltbereiche eine zukünftige Begrenzung diskutiert. So hat z.B. der Länderausschuss Immissionsschutz (LAI) laut seinem Bericht über das Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen für anorganische Verbindungen einen Risikoanteil von 20 % des Gesamtrisikos festgesetzt und für Chrom ein Einzelstoffrisikoanteil von 2×10^{-5} vorgesehen.¹⁴ Ein Langzeitwert für den Gesamtchromgehalt in Luft darf in Anlehnung an die Beurteilungsmaßstäbe des LAI 17 ng m^{-3} nicht überschreiten. Wird von einem Gehalt von 10 % Cr(VI) im Gesamtchrom ausgegangen, wäre dann gemäß dem LAI für Chrom ein Risiko bei $1,7 \text{ ng m}^{-3}$ zu erwarten.

Unsicherheiten in allen bisherigen Überlegungen resultieren jedoch aus fehlenden oder mangelhaften Expositionsangaben bzw. der teils unbekanntem Zusammensetzung des Umgebungsaerosols im Hinblick auf Chromverbindungen. Außerdem sind zuverlässige analytische Methoden zur Differenzierung zwischen Cr(III) und Cr(VI), wie sie für den Arbeitsplatz vorliegen, nicht hinreichend nachweisstark, um bei üblichen Umweltbelastungen zwischen den verschiedenen Chromvalenzen unterscheiden zu können. Deshalb basieren viele Angaben zu Umweltkonzentrationen von Chrom einzelner Wertigkeiten nur auf Abschätzungen mit Hilfe von Emissionsdaten, Transportverhalten, Persistenz und Transformation der jeweiligen Chromverbindung.¹⁵ Da aber das Fehlen von Verfahren zur Speziation von Chrom Schutzmaßnahmen und Kontrollen gesetzlicher Grenzwerte

fragwürdig erscheinen lässt, sollte nun im Rahmen dieser Arbeit in einer Kooperation mit dem Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft (MURL) und dem Landesumweltamt des Landes Nordrhein-Westfalen (LUA) ein Verfahren zur Speziation von Chrom in Umgebungsluft ausgearbeitet und praktisch eingesetzt werden.

An eine solche Chromspeziation werden vor allem hohe Anforderungen bezüglich Nachweisgrenze und Robustheit gestellt, da die zu messenden Gehalte im Spurenbereich liegen.¹⁶ Bislang vorliegende Messungen weisen Konzentrationen von lediglich 1 - 2 ng m⁻³ für Cr(VI) bei einer Chromgesamtkonzentration von nur wenigen ng m⁻³ aus.^{17,18} Zur Bestimmung von Chromspezies in Arbeitsplatz-Aerosolen sind bereits integrierte Probenahme- und Probenaufbereitungsmethoden ausgearbeitet worden, die auch Ansätze für eine Speziation in Außenluft bieten.^{19,20} Auch wurden im Rahmen langfristig angelegter Forschungsvorhaben des ISAS schon verschiedene Lösungsstrategien für eine Chromspeziation von flüssigen Proben verfolgt.^{21,22}

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, zunächst ein möglichst einfaches Verfahren zur Cr(III)/Cr(VI)-Speziesbestimmung in Umgebungsaerosolen zu entwickeln, welches genügend robust für einen Feldeinsatz ist und nachweisstark bei hoher Matrixbelastung simultan Cr(III) und Cr(VI) ermitteln kann. Dieses Verfahren sollte anwendbar sein sowohl für die Bestimmung der allgemeinen Hintergrundbelastung von Cr(III)/Cr(VI) in ländlichen Bereichen, als auch für stark belastete industrienähe und städtische Gebiete.

Zur Lösung bot sich besonders die Kopplung der nachweisstarken ICP-MS mit einer leistungsstarken chromatographischen Trennmethode an. Hiermit sollte zeit- und kostengünstig einerseits die notwendige Empfindlichkeit und andererseits eine hohe Selektivität erreicht werden. Neben der Verfahrensentwicklung standen insbesondere deren Qualitätssicherung mittels Validierung anhand von Testaerosolen und Untersuchungen der Praxistauglichkeit bzw. der Störanfälligkeit im Vordergrund. Ebenfalls sollte untersucht werden, ob es Hinweise für matrixtypische Spezieszusammensetzungen bzw. Transformationsprozesse durch Probebegleitstoffe während der Probenahme oder des Analysenganges gibt. Abschließend sollte durch eine Felderprobung die Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode überprüft werden.

2 Grundlagen

2.1 Technische und biologische Bedeutung von Chrom

Chrom als ein Element von großer industrieller Bedeutung, dessen Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungen ausgenutzt werden, lässt sich trotz aller umwelthygienischer Bedenken aus dem Industrieleben als „Schlüsselmetall“ in der modernen Werkstofftechnologie nicht mehr wegdenken. Von den jährlich weltweit mehr als elf Millionen Tonnen geförderter Chromerze²³ geht der überwiegende Teil in die metallverarbeitende Industrie, die es als Legierungsbestandteil bei der Stahlherstellung und für galvanisch erzeugte Korrosionsschutzüberzüge einsetzt. Weiterhin werden Chromverbindungen häufig in der Keramik-, der Katalysator- sowie der Farben- bzw. Lackindustrie und als Fungizide im Gerbereigewerbe verwendet. In der chemischen Industrie dient Cr(VI) als Oxidationsmittel.

Die toxikologische Einordnung eines Metalles hängt nicht alleine von dessen Gesamtkonzentration in bestimmten Umweltmatrices ab, sondern wird entscheidend von seiner Bindungsform beeinflusst. Bei einer Vielzahl von Metallen wird für das freie Metallkation eine größere Toxizität beobachtet als für die gebundene oder komplexierte Form.^{24,25,26} Diese Einstufung gilt auch für das Element Chrom, dessen beide stabile Wertigkeitsstufen – wie bereits in der Einleitung ausgeführt - völlig unterschiedliches Verhalten in Reaktivität, Löslichkeit, Bioverfügbarkeit, Toxizität, Mobilität, Lebensdauer usw. aufzeigen.

Es lässt sich allgemein sagen, dass Cr(III) ein hervorragender Komplexbildner sowie im Sauren beständig gegen Redox-Prozesse ist und im Bereich enger Konzentrationsgrenzen essentiellen Charakter für höhere Lebewesen und Pflanzen besitzt. Als erwiesen gilt die Funktion des Cr(III) im menschlichen Insulinmetabolismus, den es als Zentralatom im Glucosetoleranzfaktor entscheidend beeinflusst.⁵ Mangelsymptome sind eine verminderte Glucosetoleranz und Gewichtsverlust.²⁷ Aufgrund der guten komplexbildenden Eigenschaften kann Cr(III) zwar mit isolierter DNA reagieren und diese schädigen, wird aber durch seinen hohen Hydratationsgrad und die damit einhergehende Ionengröße am Eindringen in die Zelle gehindert und kann deshalb im Zellinneren nicht wirksam werden. Somit stellt die Chromkonzentration in Erythrozyten ausschließlich einen Indikator für eine Exposition gegenüber Cr(VI) dar.²⁸

Im Gegensatz zu Cr(III) ist Cr(VI) carcinogen sowie toxisch, kann aber aufgrund des hohen positiven Redox-Potentials besonders in saurer Lösung von Elektronendonatoren wie Fe(II), As(III) oder HSO_3^- leicht reduziert werden. Das Redox-Potential von Cr(VI) ist pH-abhängig und nimmt von $E^\circ = +1,35 \text{ V}$ bei pH 0 bis $E^\circ = -0,13 \text{ V}$ bei pH 14 ab.²⁹ Bei physiologischen pH-Werten² von $\sim 7,4$ ist Cr(VI) ein mittelstarkes Oxidationsmittel und kann biologisch relevante Stoffe wie Cystein oder Ascorbinsäure oxidativ verändern.³⁰ Die Reduktion von Cr(VI) stellt gleichzeitig einen wirksamen Detoxifikationsmechanismus dar: so kann Humanplasma bis zu 2 mg L^{-1} Cr(VI) spontan reduzieren,^{31,32} und sowohl Redox-Reaktionen mit Pflanzen³³ als auch mit Huminstoffen³⁴ können zur Reduktion kontaminierter Umweltkompartimente eingesetzt werden. Eine in-vivo-Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) ist hingegen bisher nicht beschrieben worden.

Der carcinogene Effekt von Cr(VI) resultiert aus der Fähigkeit des relativ kleinen Chromations, analog dem Transportmechanismus für Sulfat Zellmembranen über einen Anionenkanal zu durchdringen und dabei schon schädigend zu wirken bzw. sich weiterhin intracellular durch Reduktion zu Cr(V) an DNA-Moleküle oder an Hämoglobin anzulagern.³⁵ Der eigentlich schädigende Schritt ist eine anschließende mehrstufige Reduktion zu Cr(III).^{36,37} Nachgewiesen werden konnte diese carcinogene Wirkung bereits an durch Edelstahl-Schweißrauch chromexponierten Arbeitern;^{38,39} es traten in der Regel Lungen- oder Bronchialcarcinome auf.⁸ Eine erhöhte Cr(VI)-Konzentration wurde auch im Zigarettenrauch⁴⁰ und, korreliert damit, im Urin von Rauchern bzw. Schweißarbeitern festgestellt.⁴¹ Die chromosomenschädigende Wirkung von Chromaten konnte in Zellkulturen bereits in Konzentrationen ab $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ nachgewiesen werden, es fanden sowohl

Chromosomenaberrationen als auch Schwesterchromatidaustausch statt. Durch die oben beschriebene Cr(VI)-Reduktion kann es zu einer Cr(III)-Akkumulation im Zellgewebe und dadurch zu DNA-Protein-Komplexen kommen,⁴² die im Rahmen der DNA-Replikation zu Mutationen führen.⁴³ Die Aufnahme von Chromat kann somit in zweifacher Hinsicht die Zelle schädigen, zudem wird auch eine co-carcinogene Wirkung vermutet.⁴⁴ Weitgehend unabhängig von genetischen Mechanismen ist die Missbildungsinduktion durch unmittelbare exogene Einflüsse von Cr(VI) auf Embryos und Föten in utero. Derartige teratogene Schäden konnten an Versuchstieren bereits nachgewiesen werden.⁴⁴ Weiterhin wirkt Cr(VI) epidemiologisch hoch sensibilisierend und wird als ein starkes Kontakt-Hautallergen des „verzögerten Typs“ eingestuft,^{45,46,47} bei extrem starker Exposition kann es sogar zu Verätzungen der Haut und Schleimhäute kommen.² Aus arbeitsmedizinischer Sicht ist Chrom eines der am besten untersuchten Elemente. Hier sei aber nur auf weiterführende Literatur verwiesen.^{48,49}

2.2 Vorkommen und Verhalten von Chromspezies

Der Massenanteil von Cr in der Erdhülle beträgt etwa 2×10^{-3} Gew% und ist daher mit Elementen wie den Nichtmetallen N und F sowie den Übergangsmetallen V, Ni, Cu und Zn vergleichbar. Insgesamt kommt Chrom in etwa 40 verschiedenen Erzen vor, wobei Chromit ($\text{FeCr}_2\text{O}_4 = \text{FeO} \times \text{Cr}_2\text{O}_3$) das weitaus häufigste ist und heute fast ausschließlich als Ausgangsmaterial für die Herstellung aller chromhaltigen Produkte gilt.⁵⁰

Bei vielen industriellen Prozessen gelangt Chrom als chromhaltiges Aerosol in die Umgebungsluft oder wird über (Prozess-)Abwässer in die Umwelt eingetragen. Primäre Emissionsquellen von Cr(VI) sind chemische Erzeugungsbetriebe und Kühltürme. Die Angaben über den jährlichen globalen Eintrag vor allem anthropogener, aber auch natürlicher Emissionen in die Atmosphäre schwanken zwischen 74 und $152 \times 10^3 \text{ t a}^{-1}$.¹⁹ Nach Angaben zu den Jahresemissionen aus den Emissionskatastern wurden beispielweise in NRW im Jahr 1999 46 t Chrom und seine Verbindungen emittiert. Die in Deutschland lokal auftretenden Konzentrationen in Außenluft können dabei drastisch unterschiedlich sein, denn für ländliche Regionen werden Werte zwischen $0,005 - 3 \text{ ng m}^{-3}$, für städtische Gebiete $4 - 70 \text{ ng m}^{-3}$ und für belastete Industriegebieten $5 - 200 \text{ ng m}^{-3}$ angegeben.⁵¹ Die vom Gesetzgeber vorgegebene maximale Richtkonzentration für Luft am Arbeitsplatz liegt für Cr(VI) bei $0,1 \text{ mg m}^{-3}$, welche jedoch in verschiedenen Produktionsprozessen deutlich

überschritten werden kann. Als gesundheitsschädlich wurde bereits 1928 eine Konzentration größer $0,05 \text{ mg m}^{-3}$ Chromat in Luft angesehen, 1975 lag dieser Wert bei $0,015 \text{ mg m}^{-3}$.⁵² Heute wird kein als unbedenklich anzusehender Grenzwert angegeben.¹²

Die stabilen Oxidationsstufen des Elementes Chrom sind, mit wenigen Ausnahmen, sowohl in natürlichen Vorkommen als auch in anthropogenen Emissionen Cr(III) und Cr(VI). Neben diesen und der metallischen Form sind noch Cr(II)-, Cr(IV)- und Cr(V)-Verbindungen bekannt, welche allesamt jedoch sehr instabil sind und, mit Ausnahme kurzlebiger Intermediate bei Redox-Prozessen, keine Rolle bei der Betrachtung des Elementes Chrom spielen.^{23,50} Cr(VI) tritt in Lösung immer als Oxokomplex (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Peroxo-Chromate in Form von CrO_5 -Addukten), d.h. als Anion oder Neutralkomplex auf; dreiwertiges Chrom hingegen liegt in Lösung meistens in der kationischen Form vor. Die Ionen unterliegen sowohl pH- als auch konzentrationsabhängig Dissoziations- und Hydrolysegleichgewichten.^{53,54,55,56} Oberhalb eines pH-Wertes von 1 und einer Konzentration von 1 g L^{-1} würde Cr(VI) zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dimerisieren, was allerdings in biologischen Systemen irrelevant ist, da diese Bedingungen dort nicht auftreten. Diese Gleichgewichte sind in Abbildung 1 für einen größeren Konzentrationsbereich schematisch dargestellt.⁵⁷

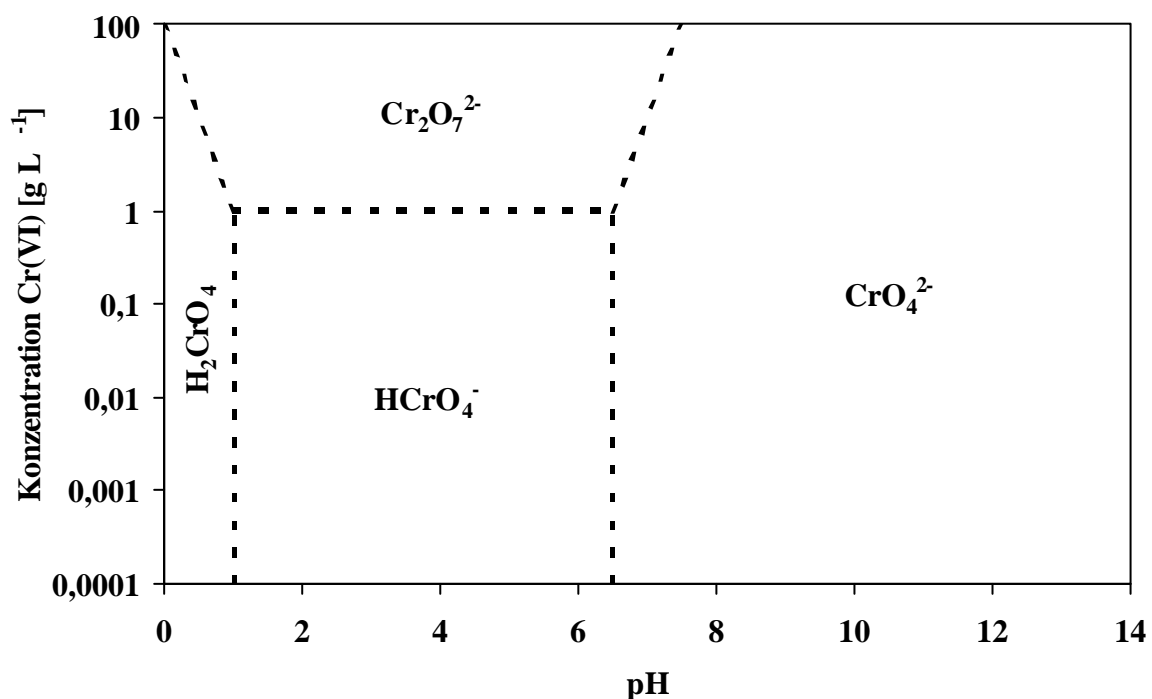


Abbildung 1: pH- und Konzentrationsabhängigkeit der Cr(VI)-Dissoziationsgleichgewichte in wässriger Lösung.⁵⁷

Die verschiedenen Cr(VI)-Spezies konnten, nebeneinander in einer Probe vorliegend, chromatographisch nachgewiesen werden.⁵⁸ Aus Abbildung 1 ist zu entnehmen, dass Cr(VI) in einem pH-Bereich von 1 - 5 als monovalentes Anion, d.h. als einfach protoniertes Chromat, bzw. bei höheren Konzentrationen durch Dimerisation als divalentes Dichromat vorliegt. Erst ab einem pH-Wert von über sieben tritt es als freies divalentes Chromat-Anion auf. Nur im stark sauren Bereich ($\text{pH} < 1$) liegt Cr(VI) als vollständig protonierte Chromsäure vor.

Deutlich komplexer stellt sich das Verhalten der dreiwertigen Chromspezies dar, deren Gleichgewichte in Abhängigkeit vom pH-Wert in Abbildung 2 dargestellt sind. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegt Cr(III) unterhalb eines pH-Wertes von zwei ausschließlich als hydratisiertes, trivalentes Kation vor. Durch partielle Anlagerung von Hydroxo-Gruppen wird die Ladung bei steigendem pH-Wert sukzessiv reduziert. Ab pH 3 tritt Cr(III) durch diese Hydroxoionenbildung zunehmend als divalentes und ab pH 4,5 als monovalentes Kation auf. Bei noch höheren pH-Werten kommt es über Hydroxobrücken zu Di- und Trimerisierungen und zum Ausfällen des Cr(III) als Hydroxid. Ab pH 10 gehen diese Hydroxide wieder als anionische Komplexe in Lösung. Eine Vielzahl weiterer teils recht stabiler Cr(III)-Komplexe könnte formuliert werden; diese sind hier jedoch nicht gezeigt.

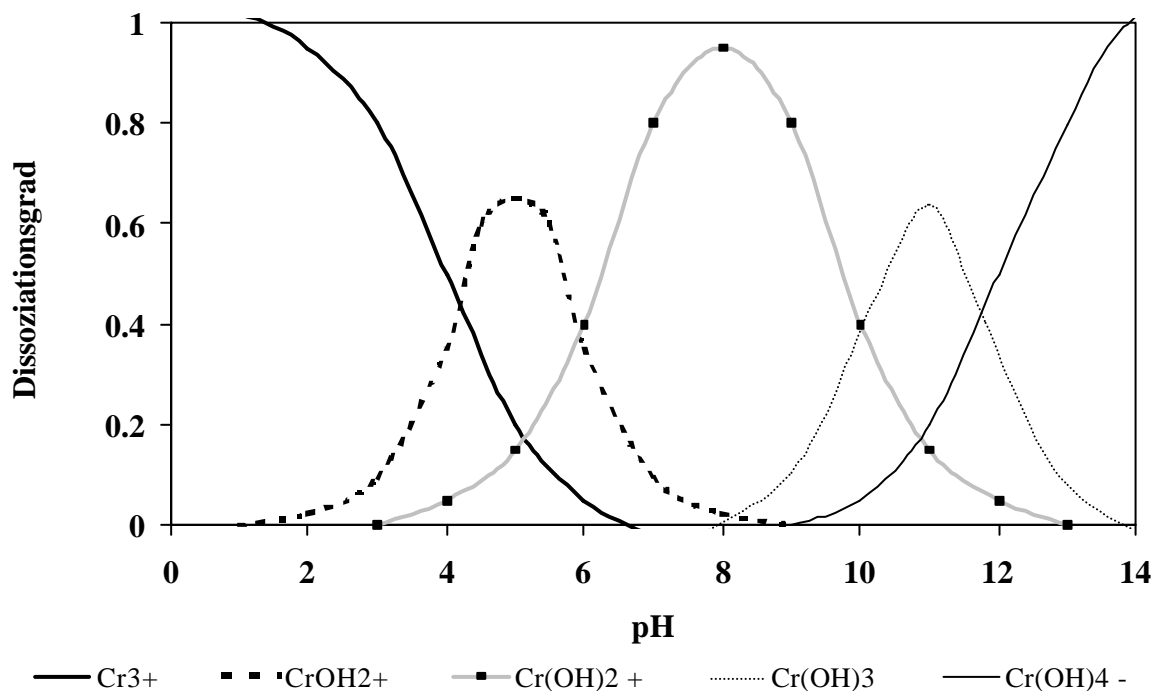


Abbildung 2: pH-Abhängigkeit der Cr(III)-Dissoziationsgleichgewichte in wässriger Lösung.^{54,56,59}

Die für Cr(III) und Cr(VI) vereinfacht dargestellten Gleichgewichte sind von entscheidender Bedeutung für die Ausarbeitung analytischer Methoden zur Trennung und Bestimmung der relevanten Spezies.

Viele Ansätze zur Speziation von Chrom wurden modellhaft entwickelt. Aufgrund der in realen Matrices nebeneinander vorliegenden großen Zahl an kinetisch stabilen Cr(III)-Komplexen^{59,56} und des in Abhängigkeit vom pH-Wert eher als labil zu bezeichnenden Redoxgleichgewichtes⁶⁰ zwischen Cr(III) und Cr(VI) ist der Übergang von einer Modelllösung auf ein praktisches Problem oft schwierig. So ist etwa zu beachten, dass die meisten Cr(VI)-Verbindungen wasserlöslich sind und nur schwach an festen Oberflächen adsorbiert werden, so dass sie leicht in aquatischen Umweltkompartimenten transportiert werden können.⁶¹ Im Gegensatz hierzu hydrolysiert Cr(III) bei pH-Werten über drei langsam zu unlöslichem Hydroxid, wird durch eine hohe Affinität zu suspendierten Partikeln⁶² an vielen anorganischen und organischen Oberflächen adsorbiert und ist daher generell weniger mobil.⁶¹ So können bis zu 95 % des Cr(III) in Flusswasser an Partikeln > 45 µm gebunden sein,⁶³ so dass die Frage, ob eine Probe vor der Analyse filtriert wurde und welche Beschaffenheit das eingesetzte Filter hatte (Porengröße, Material), von entscheidender Bedeutung für das Analysenergebnis sein kann.⁶⁴

2.3 Probenahme von Aerosolen

Die kritischen Punkte bei jedem analytischen Verfahren, so auch bei der Speziation, sind die Probenahme,⁶⁵ die Probenlagerung und die Probenvorbereitung.⁶⁶ Die Probenahme von Aerosolen erfordert besondere Maßnahmen, da Aerosole Gasgemische mit darin suspendierten festen Teilchen und Flüssigkeitstropfen sind.⁶⁷ Die zur Verhinderung von Wandadsorption und Ausfällung in der Spurenanalytik gängige Praxis des Säure- oder Komplexbildnerzusatzes verbietet sich aufgrund des sensiblen Cr(III)/Cr(VI)-Redoxgleichgewichtes kategorisch,^{68,60} gleiches gilt für Aufschlüsse komplex zusammengesetzter Proben.⁶⁹ Als einzige Alternative zu einer sofortigen Speziestrennung⁷⁰ bietet sich für eine längerfristige Probenaufbewahrung nur das Einfrieren bzw. Gefriertrocknen an.⁷¹

Die wirkungsbezogene Beurteilung von Aerosolen umfasst neben der Konzentration der Inhaltsstoffe und der Expositionszeit noch die Partikelgröße. Gewöhnlich werden Aerosole nach dem Durchmesser der sich darin befindenden Teilchen klassifiziert. Hierzu

wird häufig der sogenannte „aerodynamische Durchmesser“ (AD) herangezogen. Dieser wird definiert als „der Durchmesser einer Kugel der Dichte 1 g cm^{-3} , die in Luft die gleiche Fallgeschwindigkeit wie das betrachtete Teilchen besitzt“.⁶⁷ Parameter wie z.B. Lungengängigkeit ($\text{AD} \leq 7 - 10 \mu\text{m}$) werden über den AD eingestuft, und damit können erste Informationen über Inhalationstiefe und Depositionsort gewonnen werden. Während größere Teilchen im Nasen- und Rachenraum deponiert werden, kann der Feinstaub bis tief in den Bronchialraum vordringen. Neben der Verweildauer in der Atmosphäre sind indirekt auch Rückschlüsse über die Herkunft eines Teilchen durch den AD möglich.⁶⁷ So stammen Teilchen mit einem $\text{AD} \geq 2 \mu\text{m}$ meist aus mechanischen Prozessen (Bodenerosion, Sea-spray-Effekt: primäre Partikel), wohingegen Teilchen mit einem $\text{AD} < 2 \mu\text{m}$ eher bei Verbrennungsprozessen und chemischen Reaktionen mit anschließender Kondensation aus der Gasphase entstehen (sekundäre Partikel).

Durch Verwendung geeigneter Separatoren können Partikel schon während der Probenahme nach ihrer Größe fraktioniert werden. Da Aerosole meistens auf Filtern gesammelt werden, stellt sich schon bei der Probenahme die Frage nach einem den gewünschten AD abscheidenden Filtermaterial. Dabei stehen zwei verschiedene Filterklassen zur Verfügung: Oberflächen- und Tiefenfilter. Oberflächenfilter halten im Idealfall alle Teilchen zurück, die größer als die angegebene Porenweite sind. Tiefenfilter hingegen halten Aerosolpartikel sowohl auf der Oberfläche als auch in der Tiefe ihrer faserigen Struktur zurück, so dass eine Angabe der gesammelten Partikelgröße a priori nicht möglich ist. Größenfraktionierende Beprobungen und Analysen sollten mittels Impaktoren durchgeführt werden.⁷²

Übliche Kriterien zur Filterauswahl (z.B. Abscheidecharakteristik, Durchflusswiderstand, Blindwert, Sammelkapazität) werden im Bereich der Speziesanalytik noch erweitert durch die Randbedingungen der Abtrennung der gesammelten Spezies vom Filter und des Schutzes vor Umwandlung ihrer Oxidationsstufe.^{73,74,75} Aufgrund des Adsorptionsverhaltens von Cr(III) an Aktivkohle^{76,77} sind beispielsweise hohe Affinitäten dieser Spezies zu Rußpartikeln und, dadurch bedingt, Schwierigkeiten hinsichtlich des quantitativen Auslaugens bei Vorhandensein solcher Partikel zu erwarten. Andererseits ist hierdurch jedoch der Einsatz einer sequentiellen Auslaugetechnik durch Ausnutzung des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens der Cr-Spezies möglich.⁷⁸ Bei Verwendung von Glasfaserfiltern würde die Ausbildung einer negativen Oberflächenladung auf den Fasern

aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen die Elution von positiv geladenen Ionen bzw. Komplexen bei $\text{pH} > 2$ erschweren.

Zur Bestimmung des Schwebstaubgehaltes der Luft wird in Deutschland häufig das sog. LIB-Filter-Verfahren eingesetzt.⁷⁹ Dieses wird als Standardverfahren auch von staatlichen Überwachungseinrichtungen innerhalb der gesetzlichen Immissionsüberwachung verwandt. Partikelförmige Luftbestandteile werden mittels einer genormten Apparatur in einer Höhe von 3,5 m über dem Erdboden über 24 Stunden angesaugt und auf Filtern abgeschieden. Der erfassbare Partikelgrößenbereich ist durch einen Vorabscheider und durch die Filtereigenschaften festgelegt.

Zur Abschätzung möglicher Fehlerquellen bei der Probenahme ist das Verständnis der Redoxchemie des Elementes Chrom von Bedeutung, was besonders durch die Formulierung „Redox-Chamäleon“ hervorgehoben wird.⁸⁰ In der aeroben Umwelt ist Cr(VI) die thermodynamisch stabile Form, wohingegen Cr(III) in anaeroben Systemen dominiert.⁸¹ Thermodynamisch betrachtet sollten die meisten organischen Verbindungen Cr(VI) reduzieren. Jedoch laufen Cr(III)/Cr(VI)-Redox-Reaktionen so langsam ab, dass sowohl Cr(VI) als auch Cr(III) in aeroben wie in anaeroben Umweltkompartimenten vorkommen. Außerdem verlaufen Ligandenaustauschreaktionen von Cr(III) sehr langsam.⁵⁰ Daher kann das Verhalten des Elementes Chrom und dessen Redox-Chemie allein mit thermodynamischen Argumenten nicht erklärt werden, auch kinetische Betrachtungen müssen hierfür herangezogen werden. Leider ist derzeit nur wenig Datenmaterial über Umwandlungskonstanten unter Umweltbedingungen vorhanden, welches zuverlässige Modellvorstellungen der Cr-Redoxchemie zulassen würde. Lediglich aus der Umwelttechnik bei der Entsorgung Cr(VI)-kontaminierter Abwässer mittels Fe(II) liegen erste weitergehende Erfahrungen vor.⁸²

Komplex zusammengesetzte Proben wie Aerosole enthalten neben den Hauptkomponenten auch immer Stoffe, die entscheidenden Einfluss auf das Cr(III)/Cr(VI)-Speziesverhältnis haben können. Hierzu zählen in Luft z.B. reaktive Spurengase wie O_3 , NO_x , SO_2 , CO und organische Verbindungen sowie Schwermetalle aller Art. Durch komplizierte und saisonal sehr unterschiedliche Redox-Gleichgewichte dieser Elemente oder Verbindungen zueinander unterliegen auch die Konzentrationen der Cr-Spezies sehr variablen Einflüssen. In Abbildung 1 sind die einige für die Atmosphäre möglicherweise relevante Redox-Reaktionenspartner von Cr(III)/Cr(VI) dargestellt.

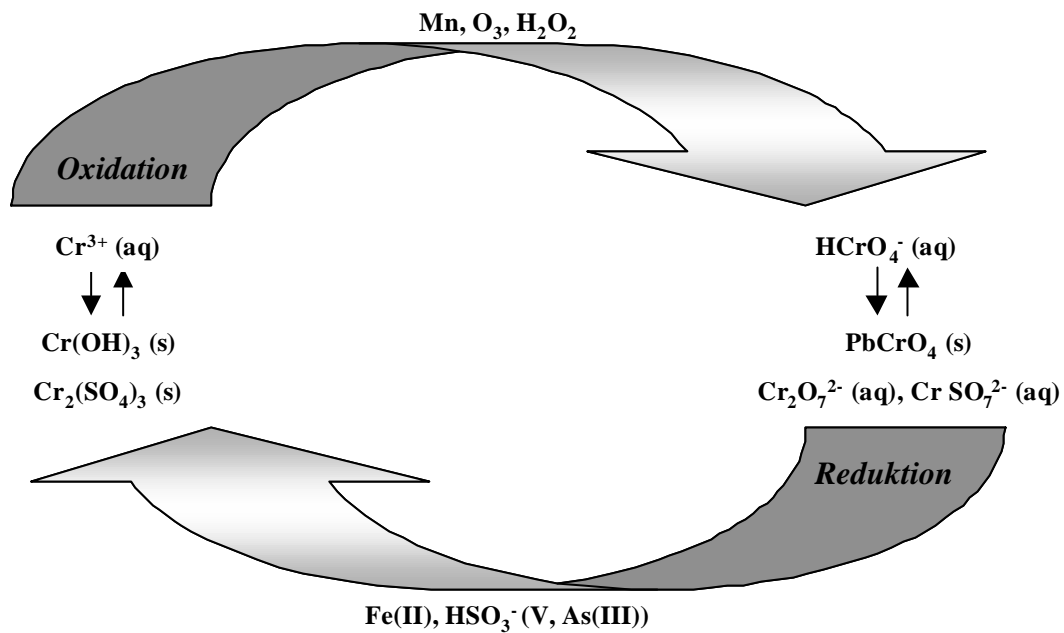


Abbildung 3: Für die Atmosphäre möglicherweise relevante Redox-Reaktionspartner von Cr(III)/Cr(VI).

Die wichtigsten natürlichen Reduktionsmittel für Cr(VI) in der Atmosphäre sind Fe(II)- und reduzierte Schwefelverbindungen.^{83,84,85,86,87} Natürliche Quellen für Fe(II) in Luft sind durch Winderosion eingetragene Bodenpartikel sowie durch Sonnenlicht induzierte photochemische Reaktionen von vorhandenem Fe(III).⁸¹ Schwefelhaltige Verbindungen, insbesondere SO_2 , werden hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre eingetragen. Bekannte Oxidantien für atmosphärisches Cr(III) sind Mn(II/III/IV)-Verbindungen.^{88,89} Weiterhin ist H_2O_2 zur Cr(III)-Oxidation in der Lage; denkbar wäre dieses auch durch Ozon. Im Falle des eigentlich als Oxidationsmittel geltenden H_2O_2 wird jedoch auch von einer indirekt katalysierten Photoreduktion durch Fe(II) berichtet.⁹⁰ Es existiert jedoch noch kein klares Bild der stattfindenden Prozesse, Reaktionen und deren Geschwindigkeiten.

2.4 Bestimmung von Chrom mittels ICP-MS

Wie bereits erwähnt, sind in wenig belasteten Gebieten Chromkonzentrationen von unter 1 ng m^{-3} zu erwarten. Um an solch geringen Mengen noch eine Speziation ausführen zu können, müssen Probenahme, Trenntechnik und Detektion einander angepasst sein.

Für die Detektion von Chrom hat die ICP-MS als eine der nachweisstärksten Methoden der Elementspurenanalytik eine große Bedeutung erlangt. Vorteilhaft wirkt sich dabei die Verbindung von hohem Nachweisvermögen, einfacher Quantifizierbarkeit und relativ geringem Zeitaufwand aus. Nachweisgrenzen von $0,1 - 0,01 \text{ ng mL}^{-1}$ können dabei i.d.R. erzielt werden,⁹¹ häufig jedoch limitieren Blindwertbeiträge das Nachweisvermögen. Weiterhin kann die ICP-MS zur sequentiellen Multielementbestimmung in verschiedenen Probenarten sowohl aus Bereichen der Medizin, der Biologie, des Umweltschutzes, der Geologie und der Materialwissenschaften, als auch in der industriellen Prozesskontrolle eingesetzt werden. Zudem ist eine Bestimmung einzelner Isotope mit hoher Präzision möglich. Die Interpretation der Massenspektren mit ihren klar zuzuordnenden Linien ist weitaus einfacher als z.B. die der Emissionsspektren in der ICP-OES und erleichtert die Analysendatenauswertung.

In kommerziell erhältlichen ICP-MS-Geräten werden drei Prinzipien der Massentrennung verwandt, wobei teilweise drastische Unterschiede bezüglich der Empfindlichkeit und vor allem der Massenauflösung bestehen. Diese ist durch das massenspektrometrische Auflösungsvermögen R definiert⁹² als

$$R = \frac{m}{\Delta m_{\min}}$$

wobei m gleich der Massenzahl ist, bei der die Auflösung R bestimmt wird, und Δm_{\min} der kleinste Massenabstand, bei dem zwei im Spektrum benachbarte Ionenarten gleicher Intensität getrennt erscheinen. Die Schnittstelle der Signalüberlappung darf dabei maximal 10 % der gesamten Signalthöhe betragen.⁹¹

Zur Massentrennung werden schon seit langem Quadrupolmassenfilter eingesetzt, jedoch lassen sich damit durchweg nur Ionen voneinander trennen, die sich um mindestens eine Masseneinheit voneinander unterscheiden. Deutlich leistungsfähiger sind die seit einigen Jahren erhältlichen hochauflösenden ICP-MS-Geräte, welche Ionen durch einen elektrischen Analysator hinsichtlich ihrer Energie und durch einen magnetischen Analysator hinsichtlich ihrer Masse einer Doppelfokussierung unterwerfen; derzeit (1999) ist eine Massenauflösung von $R \leq 15000$ Stand der Technik. Seit einigen Monaten sind auch Flugzeitmassenspektrometer kommerziell erhältlich, mit denen ebenfalls hochauflösende Messungen durchführbar sind.

Die Unterschiede der Techniken zur Massenseparation werden besonders bei den Einflüssen von Störungen deutlich. Die in der Massenspektrometrie auftretenden Interferenzen können in der analytischen Praxis erhebliche Probleme hervorrufen und vor allem bei Analysen im Spurenbereich die Richtigkeit von Ergebnissen in Frage stellen. Zu diesen Störungen gehören vor allem spektrale Interferenzen, die durch Koinzidenz verschiedener Ionensorten zustande kommen. Diese entsteht, wenn im Massenspektrum mehrere Ionensorten, z.B. mehrfach geladene Ionen oder Molekülionen, mit ihrer Massenzahl mit der des Isotops eines Analytelementes zusammenfallen. Die typischen Molekül- und Ioneninterferenzen entstehen hauptsächlich durch Anwesenheit von Wasser, Säureresten und Verunreinigungen sowie aus dem Arbeitsgas. So kann das in der ICP-MS verwendete Arbeitsgas Argon in Verbindung mit Kohlenstoff im Plasma $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ -Cluster bilden, welche das gleiche nominelle Masse/Ladungs-Verhältnis wie das Hauptisotop des Elementes Chrom besitzen, dadurch zu einem deutlich erhöhten Untergrundsignal führen und einen verstärkten Blindwertbeitrag vortäuschen. Die jeweiligen Plasmabedingungen bestimmen die Bildungswahrscheinlichkeiten dieser Molekülionen, welche allerdings selten genau vorhergesagt werden können. Fallen zwei oder mehrere Isotope verschiedener Elemente auf der gleichen Massenzahl im Spektrum zusammen, so spricht man von isobaren Interferenzen (z.B. $^{50}\text{Cr}/^{50}\text{V}$, $^{54}\text{Cr}/^{54}\text{Fe}$).

Diese Umstände machen die Trennung von Analyt- und Interferenzsignalen mittels Quadrupolmassenfiltern aufgrund von deren Einheitsauflösung unmöglich. Schwerpunkt neuester Forschung sind daher sog. Hexapol-ICP-MS-Geräte. Diese haben eine Vakuum-Kollisionszelle, in der mittels geringer Gaszusätze die Interferenzmoleküle durch Stoßprozesse zerstört werden; genauere Untersuchungen über die stattfindenden Prozesse stehen jedoch noch aus.

Die Anwendung einer hohen Massenauflösung ist das effektivste Mittel zur Vermeidung spektraler Interferenzen. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, können die meisten störenden Interferenzen, die von praktischer Bedeutung sind, von Analytsignalen getrennt werden. Durch die Abtrennung von Störsignalen und eine im Vergleich zu Quadrupolgeräten erhöhte Ionen-Transmission können mit dieser Technik auch deutlich bessere Nachweisgrenzen erzielt werden.

Eine störungsfreie Cr-Messung auf dem Hauptisotop der Masse 52 ist aufgrund der hierfür erforderlichen hohen Mindestauflösung nur mittels hochauflösender Massenspektrometrie möglich. Das Umschalten von Niederauflösung auf Hochauflösung geht

jedoch aufgrund geringerer Ionentransmission einher mit dem Verlust an Empfindlichkeit und, damit verbunden, einer verschlechterten Nachweisgrenze, so dass Analysen im extremen spurenanalytischen Bereich nur bedingt möglich sind. Dieses begrenzt den Einsatz hochauflösender Messungen drastisch, und es muss gegebenenfalls im niederauflösenden Modus gearbeitet werden. Interferenzauslösende Probenbestandteile, wie z.B. Carbonat, Chlorid und organische Matrixbestandteile können jedoch unter Umständen auch durch eine chromatographische Trennung eliminiert werden. Unabdingbare Voraussetzung ist jedoch immer, dass die störenden Substanzen nicht in der mobilen chromatographischen Phase enthalten sind. Zur Vermeidung von $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ -Clustern ist daher die Chrombestimmung mittels ICP-MS beschränkt auf analytische Operationen mit nur geringem Kohlenstoffeintrag, d.h. auf organische Lösungsmittel sollte verzichtet werden. Der Einsatz der Chromatographie mit überkritischen Phasen und des dabei in der Regel verwendeten CO_2 als Elutionsmittel ist somit auszuschließen.⁹³ Eine elektrochemische Abtrennung störender Matrixbestandteile steigert zwar das Nachweisvermögen,¹⁷ aber auch den analytischen Aufwand.⁹⁴

Im niederaufgelösten Modus muss aufgrund der spektralen Interferenzen das Signal eines ungestörten Isotopes des zu analysierenden Elementes als Analysensignal ausgewertet bzw. das Isotop, welches zur Auswertung herangezogen wird, je nach Matrix individuell ausgewählt werden. Für das Element Chrom verteilt sich die Elementempfindlichkeit entsprechend der Häufigkeit der Isotope, nämlich ^{50}Cr (4,35 %), ^{52}Cr (83,79 %), ^{53}Cr (9,50 %) und ^{54}Cr (2,36 %). Eine Messung der Signale des Hauptisotops ^{52}Cr kann leider durch die Bildung der Molekülionen $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ oder $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ massiv gestört werden.

Dies ist insbesondere bei Proben mit organischer Matrix und bei vielfach eingesetzten Extraktionsmitteln bzw. Puffersystemen von erheblicher Relevanz und schränkt den Einsatz vieler Chemikalien ein.⁹⁵ Ist zudem Chlorid in hohen Konzentrationen zugegen, wird die Bestimmung durch die Bildung von $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ erheblich gestört. Die Signale des nächsthäufigen Isotops ^{53}Cr werden beachtlich durch die Bildung von $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$ und $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ überlagert. Die Bestimmung auf dem Cr-Isotop der Masse 50 wird durch ^{50}Ti isobar gestört und ist zudem aufgrund seiner sehr geringen Häufigkeit von vornherein für eine Bestimmung ungeeignet. Letzteres gilt auch für das Cr-Isotop der Masse 54, welches isobar durch ^{54}Fe und die Molekülinterferenz $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ gestört wird. Eine Auflistung häufig auftretender Interferenzen und der zu ihrer Vermeidung benötigten Massenauflösung bei der Cr-Detektion ist in Tabelle 1 wiedergegeben.^{96,97,98}

Tabelle 1: Isobare und Molekülioneninterferenzen bei der Chrombestimmung mittels ICP-MS.^{96,97,98}

zu bestimmendes Cr-Isotop	Interferenz	benötigte Auflösung R
⁵⁰ Cr	⁵⁰ V ⁺	44794
	⁵⁰ Ti ⁺	39624
	³⁶ Ar ¹⁴ N ⁺	2033
	³⁴ S ¹⁶ O ⁺	49
	³⁸ Ar ¹² C ⁺	49
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺	2376
	³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	2367
	³⁸ Ar ¹⁴ N ⁺	2054
	³⁷ Cl ¹⁵ N ⁺	2038
	³⁵ Cl ¹⁷ O ⁺	1892
	³⁶ S ¹⁶ O ⁺	2418
	³⁴ S ¹⁸ O ⁺	1959
	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺	1672
	⁵³ Cr	³⁶ Ar ¹⁷ O ⁺
³⁶ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺		1787
³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺		2626
³⁵ Cl ¹⁸ O ⁺		1936
³⁵ Cl ¹⁷ O ¹ H ⁺		1507
⁴⁰ Ar ¹³ C ⁺		2111
³⁶ S ¹⁶ O ¹ H ⁺		1816
³⁸ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺		1787
³⁶ Ar ¹⁵ N ² H ⁺		1606
³⁸ Ar ¹⁵ N ⁺		2371
⁵⁴ Cr	⁵⁴ Fe ⁺	73900
	³⁶ Ar ¹⁸ O ⁺	1939
	³⁸ Ar ¹⁶ O ⁺	2875
	³⁷ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺	1814
	³⁵ Cl ¹⁸ O ¹ H ⁺	1460
	³⁶ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺	1515
	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	2031

Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, dass die Bestimmung sämtlicher stabiler Isotope des Elements Chrom durch Interferenzen gestört werden kann und hinreichend nachweistark nur mittels Hochauflösung möglich ist. Beispielhaft hierzu zeigt Abbildung 4 ein hochaufgelöstes ICP-MS-Spektrum eines Chromstandards; mit dieser Technik kann ⁵²Cr in kohlenstoffhaltigen Lösungen von ⁴⁰Ar¹²C⁺ und in chloridhaltigen Lösungen von ³⁵Cl¹⁶O¹H⁺ vollständig getrennt detektiert werden, trotz des geringen Massenunterschieds von 0,0219 u bzw. 0,0311 u zu diesen beiden Molekülionen.

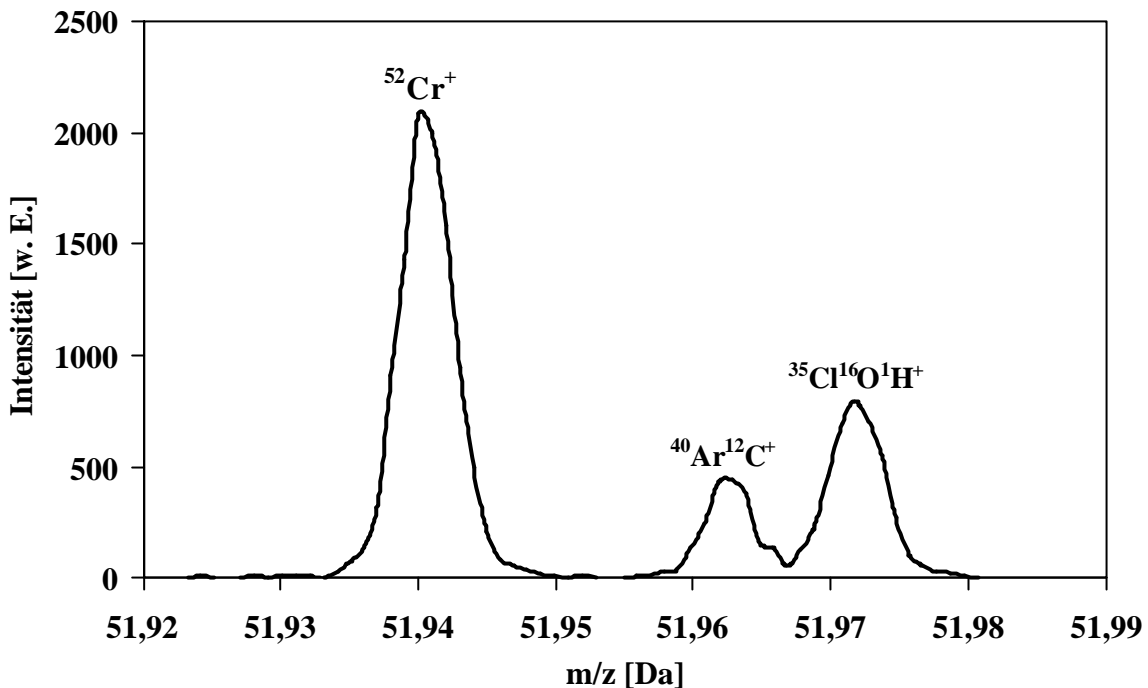


Abbildung 4: Hochauflösendes ICP-MS-Spektrum einer Cr(III)-Standardlösung in 0,4 M HCl. Cr-Konzentration = 20 ng mL⁻¹.

Neben den spektralen sind aber auch nicht-spektrale Interferenzen wie Matrix- und Memoryeffekte als weitere Probleme in der ICP-MS zu nennen, die durch Konzentrationsänderungen in den Probenlösungen und durch Ablagerungen von Probenmaterial in der ICP-MS-Apparatur auftreten. Bei nachfolgenden Analysen kann dies eine höhere Konzentration vortäuschen und Signaldriften während der Messung hervorrufen. Der Überschuss eines Matrixelementes bei der Analyse kann auch eine Depression des Analytsignals verursachen und die Empfindlichkeit der Bestimmung erheblich beeinflussen. Effekte dieser Art sind vom Ionisierungspotential und der Masse eines Elementes abhängig: schwerere Atome mit niedrigeren Ionisierungspotentialen beeinflussen stärker, wohingegen leichtere Atome mit höheren Ionisierungspotentialen stärker beeinflusst werden.

Die Leistungsfähigkeit der ICP-MS und deren Störanfälligkeit hängen maßgeblich von dem jeweils gewählten Probeneintragssystem ab. Für flüssige Proben ist hierzu in letzter Zeit eine große Zahl verschiedener Zerstäubertypen entwickelt worden. Der Wahl des Zerstäubers je nach Probenbeschaffenheit kommt besondere Bedeutung zu, da er einen wesentlichen Einfluss auf das Nachweisvermögen des Gesamtsystems hat. So bewirken Zerstäuber mit einer hohen Effizienz einen hohen Aerosoleintrag in das ICP und können die Nachweisgrenzen gegenüber weniger effizienten Eintragungssystemen deutlich herabsetzen.

Zudem wird über den Zerstäuber das Trennsystem mit dem ICP-Massenspektrometer verbunden, wodurch der Zerstäuber sowohl mit dem Trennsystem als auch mit dem Detektor kompatibel sein muss.

Für die Analyse flüssiger Proben werden in der Regel pneumatische Zerstäuber eingesetzt, vorrangig vom Typ *Meinhard*.⁹⁹ Diese zeichnen sich einerseits aus durch eine hohe Robustheit, andererseits sind sie durch eine sehr einfache Konstruktion preisgünstig. Daher werden sie als Standardzerstäuber in fast jedem Gerät verwendet. Die Aerosolausbeute bzw. Effizienz, d.h. der prozentuale Teil eines Analytflusses (als Aerosol) nach Austritt aus dem Zerstäuber, verglichen mit dem Analytfluss bei Eintritt in denselben, ist bei den *Meinhard*-Zerstäubern sehr gering und liegt im Bereich von nur 1 - 3 %.

Deutliche Verbesserungen sind durch Entwicklungen von hocheffizienten Zerstäubern erzielt worden, deren Zerstäubungseffizienzen bei teilweise sogar geringerem Probenverbrauch bei bis zu 50 % liegen können. Hierzu zählt insbesondere die hydraulische Hochdruckzerstäubung (HHPN),^{100,101} welche auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde, um die in Umweltproben zu erwartenden niedrigen Chromkonzentrationen sicher erfassen zu können. Die Effizienz der HHPN liegt bei ca. 20 - 30 %, was sich besonders durch Steigerungen des Nachweisvermögens um ca. eine Größenordnung für die meisten Elemente auswirkt, je nach eingesetztem Detektor.^{102,103}

Aufgrund der hohen Aerosolausbeute bei der hydraulischen Hochdruckzerstäubung muss das erhaltene Aerosol effektiv desolvatisiert werden, da sonst der hohe Lösungsmiteleintrag (überwiegend Wasser) in das ICP-MS zu einer deutlichen Senkung der Plasmatemperatur führen würde. Somit wäre erstens ein stabiler Betrieb des Gerätes nicht mehr möglich und zweitens würde durch polyatomare Interferenzen ein zu hoher Untergrund bei der Detektion auftreten. Daher wird in einer Desolvatisierungseinheit das gebildete Aerosol zunächst durch eine Heizstrecke geleitet und dort bei Temperaturen über 100 °C verdampft. In anschließenden Kühlstrecken wird das Lösungsmittel zu ca. 95 % aus der Dampfphase auskondensiert.¹⁰⁴

2.5 Trennung und Detektion von Chromspezies

Bedingt durch die weltweit hohe industrielle Verbreitung und dadurch vermehrte Freisetzung von Chromverbindungen in industriellen und dicht besiedelten Gebieten wird die Thematik der Speziation von Chrom bereits seit den 70er Jahren intensiv erforscht, was sich allein

durch derzeit weit über 2000 Publikationen zu diesem Themengebiet äußert. Auch in jüngster Zeit erfährt die Chromspeziation aktuelle Aufmerksamkeit, und in vielen Ausschüssen und Arbeitskreisen, beispielsweise zum Umwelt- und Arbeitsplatzmonitoring, wird an speziellen Lösungen gearbeitet.¹⁰⁵

Zur Speziation von Chrom ist eine Vielzahl an analytischen Verfahren entwickelt und teilweise schon in der Routine eingesetzt worden.^{106,107} Für eine ausführliche Behandlung der bisher durchgeführten Arbeiten wird auf eine Reihe von Übersichtsartikeln verwiesen.^{64,108,109,110,111,112,113,114,115,116} Aus Erfahrungen internationaler Ringversuche^{117,118,119} und wegen häufig in der Literatur unterschiedlich oder widersprüchlich angegebener Spezieskonzentrationen und Spezieszusammensetzungen in bestimmten Matrices muss jedoch davon ausgegangen werden, dass einige der entwickelten Methoden nur für Spezialanwendungen für eine sehr gut definierte Matrix oder zum orientierenden Screening einsetzbar sind. Vor einem geplanten Einsatz bedürfen sie einer eingehenden Überprüfung auf ihre Richtigkeit und Robustheit. Dieses könnte in aufwendigen Ringversuchen oder, kostengünstiger und schneller, anhand eines Vergleiches mit einer absoluten Methode erfolgen, in diesem Fall mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse.¹⁷ Bedingt aussagekräftig ist auch eine Validierung mittels Modelllösungen oder Standard-Referenzmaterialien.¹²⁰ Letztere sind seit 1996 auch für Cr(III)/Cr(VI)-Bestimmungen in Gewässern und Schweißstäuben vom *Community Bureau of References* (BCR) der europäischen Union erhältlich^{121,122} und ermöglichen durch vergleichende Analyse ein Bild über die Richtigkeit des jeweils eingesetzten Verfahrens. Bei einigen publizierten Verfahren, die mehr auf eine Geräteentwicklung ausgerichtet sind und die Speziesanalytik eher zweitrangig als Anwendungsbeispiel betrachten,^{123,124} wirkt sich häufig ein hoher Aufwand an Probenvorbereitung und damit verbunden ein hohes Risiko der Kontamination und der Speziesumwandlung nachteilig aus. Wird letztere bei der Probenahme⁶⁵ außer acht gelassen, kann hierdurch das Ergebnis einer Bestimmung selbst bei sorgfältiger Kalibrierung erheblich in Frage gestellt werden.

Bei der Speziation unterscheidet man allgemein zwischen direkten und indirekten Methoden. Im ersten Fall werden die Verbindungen aufgrund unterschiedlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften simultan und direkt bestimmt, im zweiten Fall bestimmt man i.d.R. nur eine Spezies und ermittelt die Konzentration der anderen aus einer Differenzbildung zu einer Gesamtelementbestimmung. Verfahren, welche Spezies direkt bestimmen, sind indirekten Methoden trotz des teilweise notwendigen Mehraufwandes vorzuziehen. Sie sind

deutlich nachweisstärker und vor allem im Bereich extremer Spezies-Verhältnisse genauer. Wichtigstes Kriterium bei allen Arbeitsschritten einer Speziation ist immer die Sorgfalt bei der Auswahl der benutzten Werkzeuge und Behälter, da die immer gegebene Kontaminationsgefahr und Speziesstabilität die größten Probleme einer richtigen Analyse darstellen. So sind bei der Analyse von nicht oder nur gering kontaminierten Umweltproben Nachweisgrenzen im unteren bis mittleren pg g^{-1} -Bereich und daher sehr reine Materialien erforderlich.

Aquatischen Systemen und deren Analytik kommt deswegen eine besondere Bedeutung zu, weil Bäche, Flüsse und Meere wichtige Rezeptoren und Transportmedien für die meisten Stoffe und Verbindungen darstellen. Da Metalle in Luft außer in suspendierten festen Partikeln vor allem gelöst in Regen oder Wolken vorliegen, können atmosphärisch bewegte Substanzen durch nasse Deposition diesen Kompartimenten auf der Erdoberfläche ständig zugeführt werden.¹²⁵ Viele Bestimmungsverfahren für die flüssige Phase sind auch in der Aerosolanalytik einsetzbar, wo der nachzuweisende Stoff häufig erst in die gelöste Form überführt wird, um dann in seine Komponenten getrennt und detektiert zu werden. Da beide Cr-Spezies in der flüssigen Phase über den größten Teil des pH-Bereiches als Ionen vorliegen, sollte eine diesen Schverhalt ausnutzende Trennung besonders erfolgreich durchführbar sein. Derartige Annahmen müssen jedoch sorgfältig überprüft werden, da in Umweltproben z.B. konkurrierende Komplexreaktionen die beschriebenen Gleichgewichte beeinflussen können.

Nicht-chromatographische Techniken wie die Mitfällung, elektrochemische Methoden, Trennung durch Extraktion und spektralphotometrische Methoden weisen i.d.R. einen deutlich erhöhten Zeitbedarf auf. Dennoch sollen diese möglichen Ansätze zur Speziation von Chrom kurz vorgestellt werden.

Mitfällung

Die Mitfällung kann für die Trennung von Elementspezies gut geeignet sein. Fast alle frisch gefällten Hydroxide drei- und vierwertiger Metalle eignen sich als Fänger für Cr(III), durchgesetzt hat sich jedoch neben Al(OH)_3 nur noch Fe(OH)_3 . Aufgrund hoher Anreicherungsfaktoren finden Mitfällungsreaktionen auch für Spurenbestimmungen Anwendung. Nachteile der Mitfällung sind der große Aufwand an Probenvorbereitung sowie die pH-Abhängigkeit der Ausbeuten, so dass der Einsatz in der Routineanalytik nicht möglich ist.

Elektrochemische Methoden

Da sich Cr(III) und Cr(VI) elektrochemisch deutlich unterschiedlich verhalten, gehört die Elektrochemie zu den wichtigen Cr-Speziationsmethoden. Der Vorteil der elektrochemischen Methoden liegt in der großen Flexibilität in Bezug auf das Arbeitsmedium und den pH-Wert. Es besteht die Möglichkeit, in neutralem Bereich zu arbeiten und somit die Gefahr von Redoxreaktionen zu minimieren, sowie ein hohes Nachweisvermögen für beide Cr-Spezies ($0,01 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$) zu erreichen. Problematisch ist jedoch der Einsatz bei komplex zusammengesetzten Proben, da durch die Matrix eine erhöhte Störanfälligkeit gegeben ist.²³

Extraktion

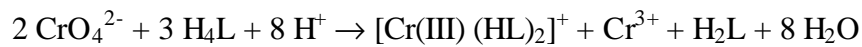
Extraktionsverfahren werden häufig verwendet, um Cr-Spezies von der Matrix abzutrennen und anzureichern. Hier haben sich vor allem die Dithiocarbamate durchgesetzt, welche mit Cr(VI) reagieren und ein in MIBK oder Chloroform extrahierbares Reaktionsprodukt bilden. Die Anreicherungsleistung ist im Vergleich zur Mitfällung und zu den chromatographischen Verfahren geringer, jedoch lassen sich Extraktionen einfacher durchführen und besitzen ein beachtliches Potential zur Wertigkeitsdifferenzierung. Für die Untersuchung fester Proben werden solche Verfahren häufig eingesetzt, obwohl die entwickelten Trennschemata auf Basis sequentieller Elutionsschritte^{126,127} weniger eine Speziation sondern lediglich eine Fraktionierung von Metallverbindungen erlauben.

Spektralphotometrische Methoden

Spektralphotometrische Bestimmungen gehören zu den wertigkeitsselektiven Messmethoden, und sie haben insbesondere in der Chromspeziesanalytik ihre Bedeutung behalten, während sie in vielen anderen Gebieten der Metallspurenanalytik durch atomspektrometrische Messverfahren weitestgehend ersetzt worden sind.

Für beide Cr-Wertigkeitsstufen existieren zahlreiche spektralphotometrische Bestimmungsmöglichkeiten, in der Praxis haben sich jedoch vorwiegend Methoden zur Cr(VI)-Bestimmung durchgesetzt. Neben zahlreichen Komplexbildnern wie Methyleneblau¹²⁸ oder Tetrazoliumviolett¹²⁹ ist der Einsatz von Diphenylcarbazid (DPC) weit verbreitet.

Grundlage der Reaktion ist die Oxidation von 1,5-Diphenylcarbazid (H_4L) zum 1,5-Diphenylcarbazon durch (H_2L) Cr(VI):



mit: $H_4L = C_6H_5-NH-NH-CO-NH-NH-C_6H_5$

$H_2L = C_6H_5-NH-NH-CO-N=N-C_6H_5$

$[HL]^- = [C_6H_5-NH-N-CO-N=N-C_6H_5]^-$

Die bei der Reaktion entstehenden Cr(III)-Ionen bilden sofort einen kationischen 1:1-Cr(III)-Diphenylcarbazon-Komplex, der tiefrot ist und sein Absorptionsmaximum bei 540 nm hat. Die negative Ladung des $[HL]^-$ ist dabei über das gesamte Molekül delokalisiert. Bereits vorhandene Cr(III)-Ionen stören die Cr(VI)-Bestimmung nicht, da sie in Wasser einen stabilen Aqua-Komplex bilden, der gegenüber anderen Komplexbildungsreaktionen kinetisch inert ist. Der optimale pH-Bereich liegt zwischen 0,7 und 1,3. In sehr stark saurer Lösung ist der Farbkomplex nicht stabil, in schwach saurer Lösung bildet er sich nur langsam. Vorteil der Reaktion ist neben dem hohen Absorptionskoeffizienten, der Beständigkeit der Färbung (weniger als 2 % Absorptionsabfall innerhalb von 90 Minuten) sowie der großen Selektivität²³ eine sehr einfache Handhabung. Diese spektralphotometrische Bestimmung von Cr(VI) mittels DPC wird auch im „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ (DIN 38406)¹⁰⁶ vorgeschrieben, und auch in der vorliegenden Arbeit wird von dieser Norm Gebrauch gemacht.

Chromatographische Methoden mit atomspektrometrischer Detektion

Da Teile der vorliegenden Arbeit die Kopplung von chromatographischen Trennverfahren mit atomspektrometrischen Detektionsmethoden behandeln, soll intensiver auf Arbeiten eingegangen werden, die sich auf ähnliche Probleme bzw. Lösungsstrategien beziehen.

Die Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit einem elementspektiven Detektor gehört zu den besonders wichtigen Speziationsverfahren. Zur Detektion wird trotz der Probleme bei der Cr-Bestimmung (s. Abschnitt 2.4) hierfür die Kombination eines ICP mit einem Massenspektrometer sehr häufig eingesetzt, bietet sie doch neben einer hohen

Nachweisstärke und einfachen Handhabung die Möglichkeit zur on-line Kopplung mit diversen Trennverfahren.

Zur Trennung werden vielfach HPLC-Techniken aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Selektivitäten für die Cr(III)/Cr(VI)-Spezies berücksichtigt.^{130,131,132} Neben Ionenaustauschern^{133,134} können auch nichtionische Säulenmaterialien als stationäre Phasen eingesetzt werden. Bei letzteren wird die Trennung von Cr-Komplexen über Ionenassoziate realisiert. Mit Detektionsmethoden wie der AAS oder der Chemilumineszenz lassen sich Nachweisgrenzen im unteren $\mu\text{g L}^{-1}$ -Bereich erzielen.^{68,135} Für Cr(VI) hat sich weiterhin Tetrabutylammoniumphosphat als Ionenpaar-Reagenz bewährt,^{157,154} für Cr(III) lassen sich hierzu auch n-Alkylsulfonate verwenden.²³ Bei der Umkehrphasen-Technik („Reversed-Phase“, RP) erfolgt eine Umsetzung der unterschiedlichen Cr-Spezies mit Hilfe eines geeigneten Reagenz zu Komplexen, die zu einer Retention auf der stationären Phase führen. Als Cr(III)-Komplexbildner eignen sich besonders 8-Hydroxychinolin,¹⁰¹ Tropolon-Derivate,¹³⁶ Pyridylazo-Derivate¹³⁷ sowie EDTA.¹³⁸ Mit Hilfe von Dithiocarbamaten lassen sich sowohl Cr(VI) bei Raumtemperatur und niedrigem pH ($\text{pH} < 4,5$) als auch Cr(III) nach längerer Erwärmung des Reaktionsgemisches bestimmen.^{139,140,141,142,143,144} Ammonium-Pyrrolidindithiocarbamat im Verbund mit einer Festphasenextraktion wurde ebenfalls erfolgreich zur Cr(III)/Cr(VI)-Trennung eingesetzt,¹⁴⁵ wobei die Trennung mit verschiedenen Detektionsarten gekoppelt war. Der notwendige Einsatz stark kohlenstoffhaltiger Eluenten beschränkt den Einsatz dieser Komplexbildner für die Cr-Detektion mittels ICP-MS erheblich. Bei Verwendung von Komplex- oder Ionenpaarbildnern ist immer zu berücksichtigen, dass auch andere Metalle komplexiert werden können und eine Kombination der Trennung mit einem unselektiven Detektor durch co-eluierende Matrixbestandteile zu Fehlinterpretationen führen kann.

Bei der Ionenaustauschchromatographie (IC) arbeitet man häufig mit Anionenaustauschern zur Separierung. Das Chromat wird hierbei von anderen Anionen getrennt und mittels Leitfähigkeitsmessungen oder mit atomspektrometrischen Methoden wie der FAAS oder ICP-OES detektiert.^{70,146,147} Cr(III) hingegen wird unretardiert im Durchbruchvolumen der Trennsäule eluiert. Kombinationen von Kationen- und Anionen-Austauschchromatographie erlauben ebenfalls eine chromatographische Bestimmung beider Spezies nebeneinander. So wurde z.B. die ICP-MS mit der IC gekoppelt und zur Absicherung der Ergebnisse eine colorimetrische Detektion herangezogen.¹³⁴ Die off-line-Bestimmung von Cr(VI) mittels IC als Anreicherungsmöglichkeit mit Nachsäulenreaktion und nachgeschalteter

ICP-MS wurde zur Bestimmung von Emissionen aus Verbrennungsanlagen entwickelt;¹⁴⁸ nachteilig wirkt sich hier der hohe Zeitaufwand der Methode aus.

Zur Speziestrennung kommen anorganische Materialien wie Aluminiumoxid, Kieselgel bzw. chemisch modifiziertes Kieselgel als stationäre Phase zum Einsatz. Aktiviertes Al_2O_3 als Ionenaustauschmaterial stellt eine besonders gute Alternative dar,^{136,137,138,149,150,151} weil es kostengünstig ist und weil auf organische Lösungsmittel als Eluenten verzichtet werden kann.

Die entscheidende Eigenschaft von Al_2O_3 ist hierbei seine Fähigkeit, entsprechend seiner Vorbehandlung eine aktivierte Oberfläche mit positiv oder negativ geladenen Zentren bilden zu können. An diesen Zentren kann der Ionenaustausch stattfinden, und zwar je nach Vorbehandlung sowohl von Anionen als auch von Kationen. Mit geeigneten wässrigen Eluenten können dann die adsorbierten Ionen von der Säule eluiert werden. Das Al_2O_3 lässt sich anschließend wieder konditionieren.^{139,140}

Zur Trennung der beiden Cr(III)/Cr(VI)-Spezies wird nun die Tatsache ausgenutzt, dass Oxo-Anionen wie das Chromat aus saurer Lösung bei pH 2 - 3 an Al_2O_3 adsorbiert werden, während Kationen wie das Cr(III) die Säule passieren und direkt in den Detektor gelangen. Bei noch kleineren pH-Werten steigt jedoch der Anteil der undissoziierten Chromsäure, so dass dadurch ein Teil des Cr(VI) die Säule ungehindert durchlaufen könnte und fälschlicherweise als Cr(III) detektiert würde. Oberhalb von pH 7 kehren sich die Verhältnisse um, und es ist möglich, Cr(III) in Form von Kationen am basisch aktivierten Al_2O_3 zu adsorbieren, wobei hier das Cr(VI) ungehindert die Säule passieren kann.¹⁴⁰ Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass bei Desorption oberhalb von pH 7, z.B. mit verdünnter Ammoniaklösung, Cr(III) als Hydroxid ausfallen und sich somit der Detektion entziehen kann. Wird hingegen in einem pH-Bereich von 3 - 5,5 gearbeitet, werden sowohl Cr(VI) als auch Cr(III) auf aktiviertem Aluminiumoxid retardiert und getrennt, so dass eine echte Simultanbestimmung möglich ist.

Als Detektor können zahlreiche Instrumente angekoppelt werden. Besonders bevorzugt wurde bisher die Kombination mit der ICP-OES^{149,150,151} und der FAAS,^{112,142} aber auch die Kopplung mit der DCP-OES¹⁴³ konnte erfolgreich eingesetzt werden. Die HPLC-Kopplung mit der ICP-MS unter Einsatz von Al_2O_3 als Austauschmaterial hingegen wurde bisher noch nicht beschrieben, so dass diese erstmals in der vorliegenden Arbeit behandelt wird. Eine Chromspeziation in realen Umweltproben konnte allerdings noch nicht durchgeführt werden.

Neben Al_2O_3 können auch hochvernetzte organische Polymere zur Ionenaustauschtrennung eingesetzt werden. Als Trägermaterial wird dabei häufig ein Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol (PS/DVB) verwendet, wie in Abbildung 5 dargestellt.¹⁵² Teilchen eines sulfonierten PS/DVB-Substrats (Teilchendurchmesser $r \sim 10 \mu\text{m}$) sind von einer Schicht total aminierter Latex-Teilchen (A) mit einem wesentlich kleineren Durchmesser von ca. 50 nm umgeben. Bei Anionenaustauschern übernehmen daran geknüpfte quartäre Ammoniumgruppen die Austauschfunktion, bei Kationenaustauschern folgt eine weitere Schicht von Latex-Teilchen (B), die die Austauschfunktion in Form von Sulfonatgruppen tragen.

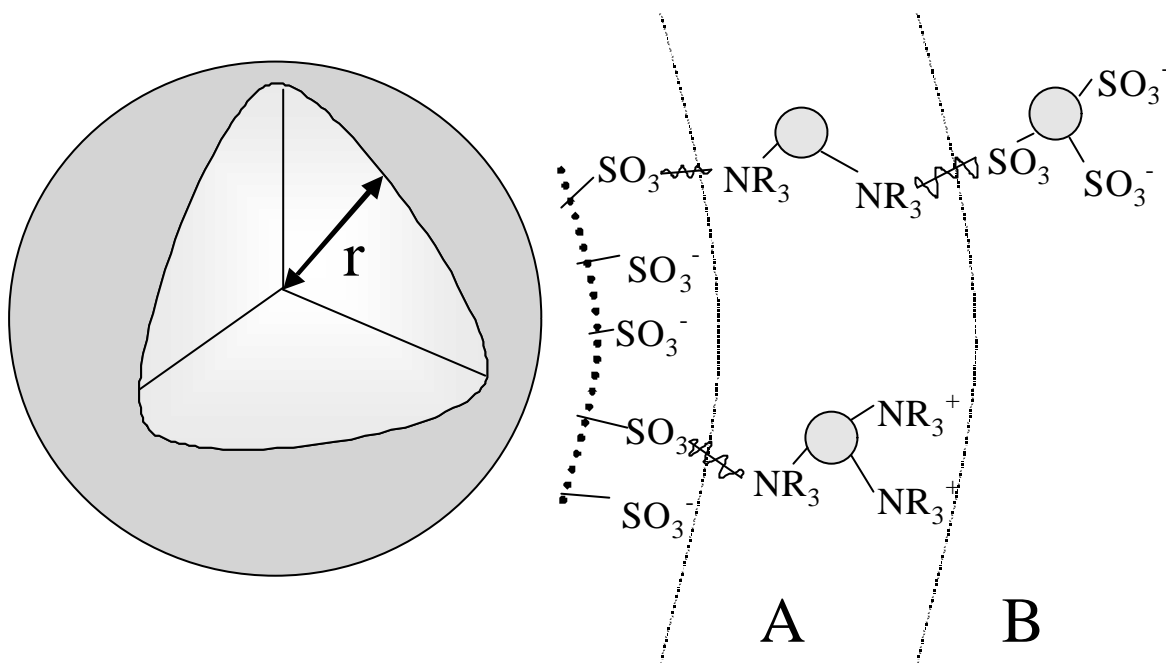


Abbildung 5: Ionenaustauscher auf PS/DVB- und Latex-Basis.¹⁵²
 r : Radius des PS/DVB-Substrats; A: Schicht total aminierter Latex-Teilchen;
B: Schicht von Latex-Teilchen mit Sulfonat-Austauschergruppen.

Diese Austauschermaterialien zeichnen sich durch eine sehr gute mechanische und hohe pH-Stabilität (von 0 bis 14) aus. In der Umgebung der funktionellen Gruppen, welche eine fixierte Ladung tragen, befinden sich austauschbare Gegenionen, so dass das Material nach außen hin elektrisch neutral ist. Während des Trennprozesses wird das jeweilige Gegenion durch ein Analyt ion der mobilen Phase ausgetauscht und letzteres an der fixierten stationären Ladung kurzfristig zurückgehalten. Infolge unterschiedlicher Affinität der verschiedenen Analytionen zur stationären Phase können die Komponenten einer Probe

getrennt werden. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Säulen des beschriebenen Typs eingesetzt, da sie eine hohe Trennleistung zeigen.

In Tabelle 2 sind frühere Arbeiten zur Kopplung von ICP und Flüssigkeitschromatographie zum Zwecke der Chrom-Speziation wiedergegeben. Die Tabelle enthält das Trenn- und Detektionssystem sowie die erzielten Nachweisgrenzen.

Tabelle 2: Nachweistarke Verfahren zur Cr(III)/Cr(VI)-Speziation.

Trennverfahren	Detektion	NWG Cr(III)/Cr(VI) [ng mL ⁻¹]	Lit.
Ionenaustausch mittels Al ₂ O ₃	ICP-OES	0,92	150
Anionenaustauschchromatographie	ICP-MS	0,2	153
Ionenpaarchromatographie	ICP-MS	1	95
RP-Chromatographie	ICP-MS	0,3	154
RP-Chromatographie	ICP-MS	1	137
Ionenaustauschchromatographie	ICP-MS	0,1	22
Ionenchromatographie	ICP-MS	1,2/1,1	155
Ionenchromatographie	ICP-MS	0,18	150
RP-Chromatographie	ICP-MS	0,4/1	156
Ionenchromatographie	ICP-MS	0,3/0,5	157

Neben diesen bislang beschriebenen Verfahren für flüssige Proben sind in den letzten Jahren auch Verfahren zur Chromspeziation in Aerosolen, Aschen und Dämpfen erarbeitet worden,^{158,159,160,161} die jedoch bis auf die massenspektrometrische Einzelpartikelanalyse¹⁶¹ keine ausreichenden Nachweisgrenzen für die Analysen von Außenluftproben aufweisen. Verfahren wie Röntgendiffraktometrie,¹⁶² Laser Microprobe Mass Analysis (LAMMA)¹⁶³ oder Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)¹⁶⁴ sind bereits erfolgreich zur Bestimmung von Gesamtchrom (LAMMA) bzw. Chrom-Spezies direkt in festen Proben herangezogen worden. Hierfür werden jedoch, insbesondere im Falle der Röntgendiffraktometrie, höhere Probenmengen benötigt als durch Sammeln von Luftstaub üblicherweise anfallen.

3 Experimenteller Teil

Die Ausarbeitung und Verifizierung eines Speziationsverfahrens für Chrom in Umgebungsaerosolen gliederte sich in mehrere Teilabschnitte, die im folgenden zunächst kurz vorgestellt und dann ausführlich diskutiert werden.

Herstellung und Charakterisierung von Testaerosolen für verschiedene Chromspezies und Chromspeziesgemische

Zur Erarbeitung von Verfahren für die Bestimmung von Chrom und Chromspezies in Umgebungsaerosolen ist die Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen unabdingbar, da hiermit an unter definierten Bedingungen erzeugtem partikelförmigem Material gezielte analytische Untersuchungen durchgeführt werden können. In einer hierfür geeigneten, auch als Reaktor dienenden Apparatur können weiterhin mögliche chemische Prozesse in Außenluft simuliert werden. Mit Hilfe der Testaerosole lassen sich sowohl ein Verfahren in seiner Gesamtheit als auch dessen Einzelschritte validieren.

Entwicklung von Verfahren zur Speziation von Chrom

Zur Speziation von Chrom soll ein Verfahren entwickelt werden, welches zur Untersuchung von Außenluftproben zum Einsatz kommen kann. Wichtige Voraussetzungen für die Nutzbarkeit eines solchen Verfahrens sind eine einfache Handhabung und geringe Störanfälligkeit.

Untersuchungen und Maßnahmen zum Erhalt von Speziesinformationen

Durch diese Untersuchungen sollen notwendige spezieskonservierende Maßnahmen und Operationen von der Probenahme bis hin zur Konzentrationsbestimmung ermittelt bzw. festgelegt werden. Neben einer die Zusammensetzung nicht beeinflussenden Lagerung der Proben zählt hierzu besonders die Extraktion der Chromspezies mittels geeigneter Puffersysteme von den zum Abscheiden der Aerosole eingesetzten Filtern und eine sorgfältige Vorgehensweise bei allen Verfahrensschritten der Trennung und Detektion.

Untersuchung des Einflusses von Luftbegleitstoffen auf die Cr(III)/Cr(VI)-Spezies

Nach Erarbeitung der für die Trennung und Detektion der Chromspezies in Umgebungsaerosolen notwendigen Schritte müssen mögliche Artefakte während der Probenahme untersucht werden. Durch diesbezügliche Experimente sollten auch Rückschlüsse auf für die Chromspezies relevante Redox-Prozesse in der Atmosphäre möglich sein.

Bestimmung von Chromspezies in Umgebungsaerosolen

Im Rahmen der Überprüfung der Praxistauglichkeit sollen das entwickelte Speziationsverfahren auf Außenluftproben angewandt und die Leistungsdaten unter Umweltbedingungen bestimmt werden.

Chromspeziesuntersuchungen an aquatischen Matrices

Zur Verdeutlichung der Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode zur Speziation von Chrom werden auch Trink-, Regen- und Flusswasser analysiert. Dabei erhaltene Ergebnisse können dann vonnöten sein, wenn beispielsweise Transportprozesse unter Einschluss von Aerosolen untersucht werden sollen.

Kopplung mit alternativen Detektionsverfahren

Nach der Entwicklung eines praxistauglichen HPLC-Verfahrens in Kopplung mit der ICP-MS sollte auch eine Vergleichsmethode entwickelt werden. Dazu wurde ein weniger kostenintensives, aber sehr nachweisstarkes atomspektrometrisches Verfahren versuchsweise als Detektor eingesetzt.

3.1 Analytische Arbeitsmittel

Kontaminationen können das Nachweisvermögen und die Präzision einer Methode, insbesondere in der Spurenanalytik, erheblich einschränken, so dass bei der Reinigung der verwendeten Chemikalien und Geräte große Sorgfalt erforderlich ist. Entsprechende Vorschriften sind in der Literatur bereits ausführlich beschrieben.¹⁶⁵ Unbekannt sind jedoch konkrete Verfahrensvorschriften im Rahmen von Speziationsuntersuchungen, so dass über die Speziesformen von Kontaminationen bisher keine Informationen vorliegen.

Daraus ergeben sich äußerst strikte Anforderungen an das Arbeiten im Labor und für alle eingesetzten Geräte/Chemikalien. So wurde deionisiertes Wasser zur weiteren Aufreinigung in einer Quarzapparatur zweifach destilliert. Die verwendeten Säuren, vor allem HNO_3 , wurden mittels Destillation unterhalb des Siedepunktes in einer Apparatur aus Quarzglas gereinigt („Subboiling-Technik“).¹⁶⁶ Zur Reinigung der Messkolben wurden diese ca. acht Stunden mit konzentrierter HNO_3 und anschließend nochmals für mindestens zwei Stunden mit zweifach destilliertem H_2O ausgedämpft. Die Kolben wurden nach Möglichkeit immer nur für identische Lösungen eingesetzt, um ihre „Historie“ bekannt zu halten. Alle Chemikalien wurden mindestens in der Reinheitsstufe p.a. verwendet.

Die eingesetzten Standardlösungen wurden zur Vorbeugung gegen Kontaminationen in Laminarfluss-Boxen („Clean Benches“) angesetzt, wobei zum Pipettieren nur dort gelagerte Pipetten und Pipettenspitzen verwandt wurden. Arbeitslösungen im ng mL^{-1} -Bereich wurden durch mehrstufiges Verdünnen hergestellt. Dabei wurden aus Stammlösungen einer Konzentration von 1000 mg L^{-1} zunächst Standards mit einer Konzentration von $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ hergestellt. Aus diesen wurden dann die Arbeitslösungen mit den benötigten Konzentrationen erstellt. Vor jeder Messreihe wurden neue Arbeitslösungen aus frisch hergestellten Standards angesetzt, um Adsorptionseffekte an den Gefäßwänden zu vermeiden. Standardlösungen der Spezies wurden täglich neu angesetzt, um mögliche Transformationen durch Alterungsprozesse auszuschließen. Dies geschah zunächst in Polyethylenröhrchen (12 mL). Es stellte sich jedoch heraus, dass in diesen Gefäßen in reinen Cr(VI)-Lösungen nach mehreren Stunden Cr(III) nachgewiesen werden konnte. Durch die Verwendung von Quarzkolben konnte dieser Redox-Effekt vermieden werden. Im Anhang sind alle verwendeten Chemikalien und die für die Probenvorbereitung benötigten Geräte aufgelistet.

Zur Kontrolle von Signaldriften in der ICP-MS wurde jeder Arbeitslösung ein interner Standard von 1 ng mL^{-1} Rhodium zugegeben. Die mobile Phase für die chromatographische

Trennung wurde vor der Benutzung im Ultraschallbad entgast, um eventuelle Blasenbildung und damit verbundene Druckschwankungen zu vermeiden. Weiterhin wurde der mobilen Phase als interner Standard 1 ng mL^{-1} Indium zugefügt. Auf diese Weise können sowohl Verdünnungsfehler oder probenspezifische Besonderheiten wie Matrixeffekte, als auch Signaldriften im chromatographischen System erkannt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene ICP-MS-Geräte eingesetzt. Zunächst wurden die Experimente an einem im ISAS entwickelten niederauflösenden ICP-MS-Eigenbaugerät ausgeführt. Dieses in Bezug auf das Nachweisvermögen zwar leistungsschwache, aber äußerst stabil arbeitende Quadrupolgerät zeichnet sich durch einfache Handhabung aus. Weiterhin wurden an einem kommerziellen und bezüglich Empfindlichkeit deutlich leistungsstärkeren Quadrupolgerät (PQ²⁺, Fa. *VG/Fisons*, Wiesbaden) die Nachweisgrenzen bestimmt und Umweltproben mit geringen Chromgehalten analysiert. Außerdem stand ein Prototyp eines hochauflösenden Sektorfeldgerätes (ELEMENT, Fa. *Finnigan/MAT*, Bremen) zur Verfügung, welches hochauflösend zu diagnostischen Zwecken bei der Aufklärung von Interferenzen eingesetzt wurde. Die meisten Messungen von Filterproben an diesem Gerät wurden jedoch im niederauflösenden Modus durchgeführt, um das bessere Nachweisvermögen im Vergleich zu den beiden anderen Geräten ausnutzen zu können. Die technischen Daten aller Geräte und ihrer Komponenten sowie deren Betriebsparameter sind im Anhang detailliert zusammengefasst (Tabelle 20). Bei jedem dieser Geräte wurden die Betriebsparameter vor einer Messreihe optimiert, um eine möglichst hohe Intensität und ein hohes Signal/Untergrund-Verhältnis zu erhalten. Bei dieser Optimierung wurden die räumliche Einstellung des Plasmabrenners, die Zerstäubergasflüsse (und gegebenenfalls auch die Hilfgasflüsse) sowie die Feinabstimmung der Linsensysteme bestmöglich justiert. Zum Probeneintrag wurde bei allen Untersuchungen zum Erreichen maximaler Empfindlichkeit die hydraulische Hochdruckzerstäubung (HHPN)^{100,101} eingesetzt. Die technischen Daten des benutzten Zerstäubers sind in Tabelle 19 im Anhang zusammengefasst.

Zur Bestimmung der Elementgesamtkonzentrationen einer Probe muss diese i.d.R. aufgeschlossen werden, um schwerlösliche Probenbestandteile in Lösung zu bringen und sie damit einer Messung mittels ICP-MS zugänglich zu machen. Dazu wurde ein Mikrowellen-Aufschlusssystem eingesetzt (Microwave, Fa. *Perkin Elmer*, Überlingen). Hiermit lässt sich ein hoher Probendurchsatz erreichen. Als Aufschlussreagens wurden 5 mL halbkonzentrierte HNO₃ eingesetzt. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 20 Minuten bei einem Druck

von maximal 30 bar und einer Temperatur von maximal 200 °C in TFM[®]-Gefäßen aufgeschlossen. Begrenzt werden diese Betriebsparameter durch den maximal zulässigen Arbeitsbereich der verwendeten Gefäßmaterialien. Die technischen Daten des eingesetzten Aufschlussystems sind in Tabelle 21 im Anhang zusammengefasst.

Zur Durchführung der Chromspeziation wurden verschiedene chromatographische Techniken untersucht. Die hierzu jeweils eingesetzten apparativen Aufbauten unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander und werden durch Abbildung 6 wiedergegeben. Das Trennsystem besteht aus mehreren Eluentenreservoirs, einer HPLC-Pumpe, einer Probenaufgabeeinheit, einer chromatographischen Trennsäule, einem Zerstäubersystem sowie einem ICP-MS-Gerät als Detektor. Abweichungen hiervon werden an den gegebenen Stellen hervorgehoben.

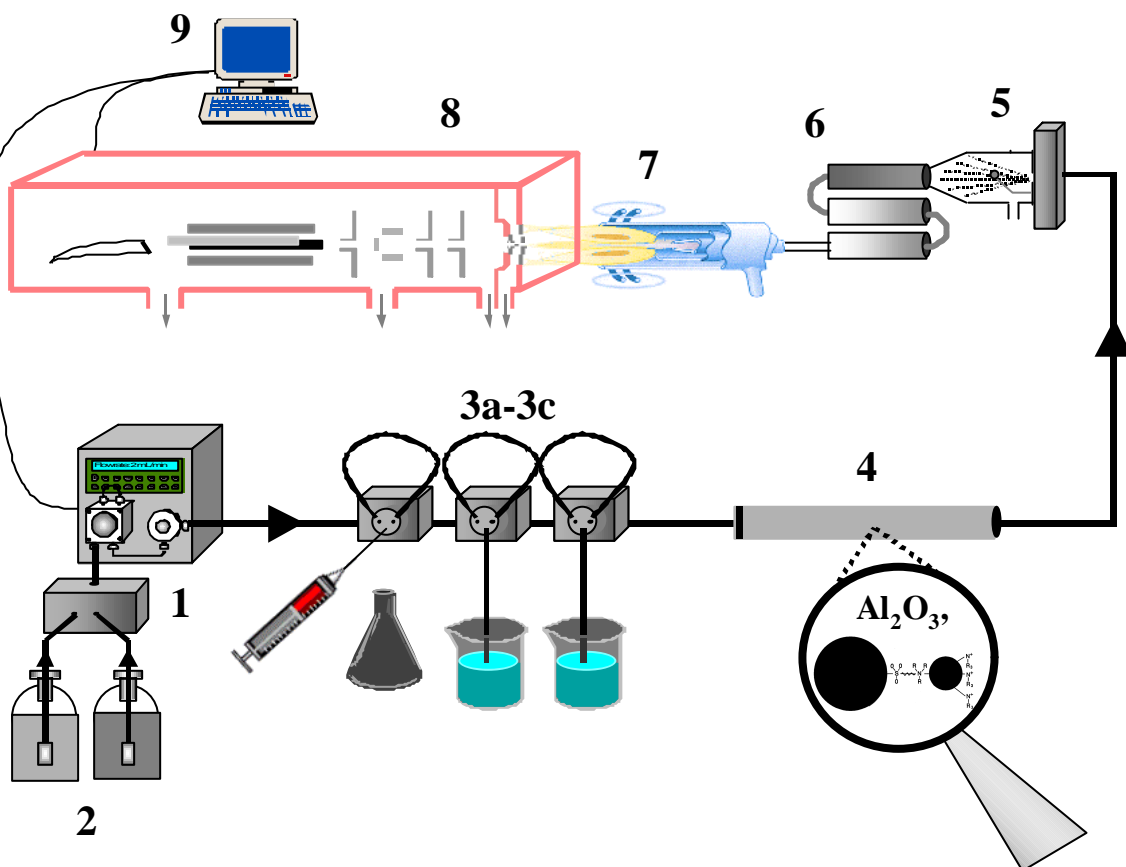


Abbildung 6: Chromatographischer Aufbau zur Cr(III)/Cr(VI)-Trennung und -Detektion.
1: HPLC-Pumpe; 2: Eluenten; 3a-3c: Injektionsventile mit Probenschleifen;
4: Trennsäule; 5: Zerstäuber; 6: Desolvatisierung; 7: ICP; 8: MS;
9: Gerätsteuerung und Datenauswertung.

Die mobile Phase wird mit Hilfe der HPLC-Pumpe (1) aus einem Eluentenreservoir (2) durch das HPLC-System gepumpt. Die Zugabe der Probe erfolgt über eine Probenschleife (3a), die über ein Ventil mit dem kontinuierlichen Fließsystem verbunden ist. Weitere Probenschleifen (3b u. 3c) sind ebenfalls über Ventile in das System integriert, wodurch bei Bedarf Eluenten eingebracht werden können, die nicht direkt die Pumpe durchlaufen sollen. Daran schließt sich die Trennsäule (4) an. Alle Verbindungen im HPLC-System und der Säulenkorpus bestehen aus lösungsmittelinertem und druckbeständigem PEEK. Das Elutionsmittel gelangt nach Durchlaufen der Säule zum Zerstäuber (HHPN, 5). Das dort gebildete Aerosol wird dann, nach einer Desolvatisierung (6), über einen Tygon[®]-Schlauch zum ICP-MS (7, 8) geleitet, hier als Quadrupol-Gerät dargestellt. Die Gerätesteuerung und Datenauswertung erfolgt über einen Computer (9).

3.2 Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen

Zur Erzeugung und Charakterisierung von Testaerosolen musste zunächst eine geeignete Apparatur aufgebaut und hinsichtlich ihrer Leistungsdaten charakterisiert werden. Die Erzeugung der Testaerosole erfolgte mit Hilfe einer pneumatischen Zerstäubung von Metallsalzlösungen. Die Aerosole wurden auf Polycarbonat-Filtern gesammelt und anschließend untersucht. Der schematische Aufbau des eingesetzten Aerosolgenerators ist in Abbildung 7 dargestellt.

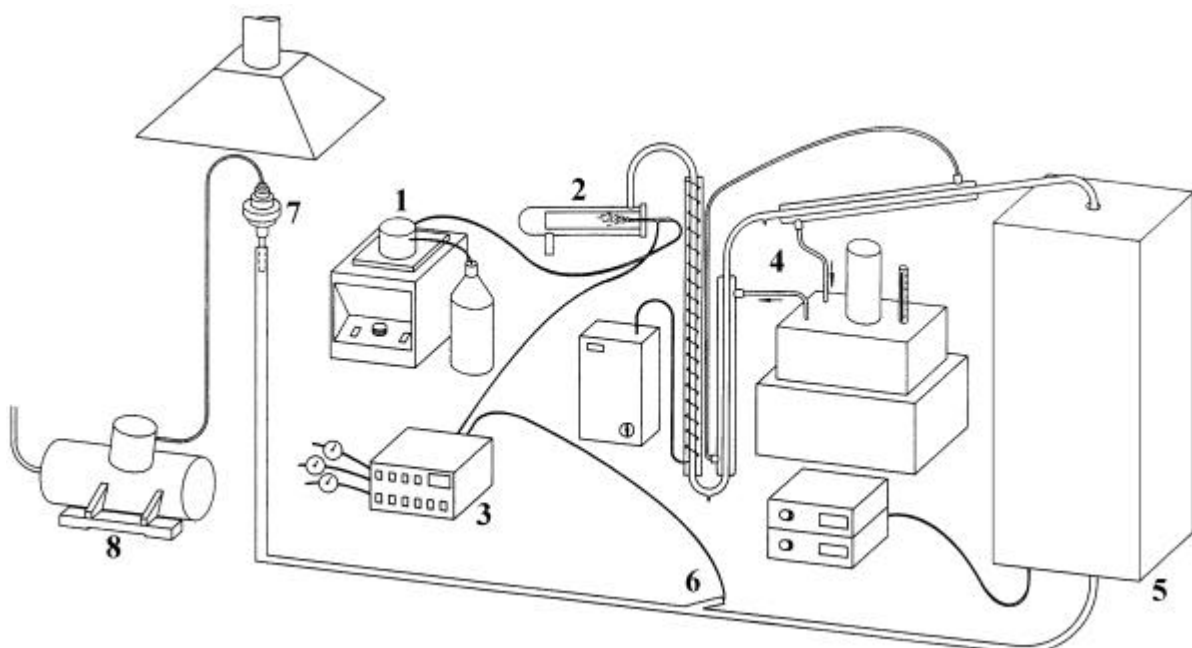
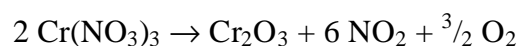
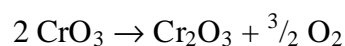


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Aerosolgenerators.

1: peristaltische Pumpe; 2: Zerstäuber; 3: Massendurchflussregler; 4: Desolvatisierung; 5: Ofen; 6: Gasverdünnungsstation; 7: Aerosolauslass und Filterhalter zur isokinetischen Probenahme; 8: Pumpe.

Zunächst wurde eine wässrige Lösung eines Metallsalzes kontinuierlich mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe (1) in den Zerstäuber (2) überführt. Zur Erzeugung eines feindispersen Aerosols (Teilchengröße im 10 µm-Bereich) kam ein *Meinhard*-Zerstäuber in einer *Scott*-Kammer zum Einsatz. Die Zerstäubungseffizienz ist hierbei nebensächlich, da die Konzentration der zerstäubten Lösung ausreichend hoch gewählt werden kann. Um eine Gesundheitsgefährdung durch die erzeugten Aerosole zu vermeiden, wurde die gesamte Apparatur in Laborabzügen aufgebaut. Als Zerstäubergas wurde gefilterte Luft eingesetzt, um realen Bedingungen zu entsprechen. Sämtliche Gasströme können mit Hilfe von Massenflussreglern (3) präzise eingestellt werden. Das erzeugte, noch nasse Aerosol wurde mit dem Trägergasstrom in eine Desolvatisierungseinheit (4) abtransportiert und in dieser getrocknet. Die Desolvatisierungseinheit bestand aus einer Heizstrecke, die eine konstante Temperatur von 130 °C aufwies. Hierin wurde das Wasser verdampft und danach durch zwei Liebigkühler auskondensiert und entfernt.

Mit diesem Generator war auch die Herstellung von wasserunlöslichen Aerosolpartikeln möglich. Zu diesem Zweck wurde eine wasserlösliche Primärschubstanz versprüht und dann durch thermische Behandlung des erhaltenen Aerosols in einem Ofen (5) zersetzt. Zur Herstellung von z.B. nur gering wasserlöslichem Cr₂O₃ eignen sich sämtliche sauerstoffhaltigen und thermisch zersetzbaren Chromsalze, wie CrO₃ oder auch Cr(NO₃)₃, welche oberhalb von 250 °C über verschiedene Zwischenstufen (Cr₃O₈, Cr₂O₅, CrO₂) gemäß den Reaktionsgleichungen¹⁹



in Cr₂O₃ und Sauerstoff zerlegt werden; durch geschickte Wahl der Betriebsparameter ist eine vollständige Umsetzung möglich.¹⁹

Der Gasstrom wurde an einer Verdünnungsstation (6) auf 5 L min⁻¹ eingestellt. Die Probenahme der erzeugten Aerosole erfolgte isokinetisch. Hierunter versteht man eine Probenahme unter gleichen Partikelgeschwindigkeiten in der Probenahmesonde (7) sowie um diese herum, so dass ein repräsentativer Querschnitt aller Partikelgrößen abgesaugt wird. In

der Probenahmesonde befand sich ein Filterhalter mit einem Filter, auf dem das zu sammelnde Aerosol abgeschieden wurde. Die Sonde wurde hierzu in den Aerosolstrom am Generatorauslass gebracht und der Gasfluss durch Verwendung einer kritischen Düse und mit Hilfe einer Pumpe (8) konstant auf 1 L min^{-1} gehalten. Die Betriebsparameter des Aerosolgenerators und der Probenahme sind im Anhang in Tabelle 22 aufgelistet.

Mittels des beschriebenen Aerosolgenerators konnten alle für diese Untersuchungen notwendigen Chromverbindungen hergestellt werden. Hierzu wurden Aerosole der einzelnen Cr-Verbindungen Cr_2O_3 , CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ herangezogen. Weiterhin wurden Misch-aerosole, d.h. Aerosole aus verschiedenen Chromsalzen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen, hergestellt.

Zur Messung des Massenausstoßes des Generators wurde sowohl bei der Aerosol-Erzeugung von löslichen dreiwertigen und sechswertigen Chromspezies als auch bei der Misch-Aerosol-Erzeugung jeweils eine Gesamtchrombestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AA-6701, Fa. *Shimadzu*, Duisburg) durchgeführt. Hierzu wurden die auf dem Filter gesammelten Partikel mit 10 mL 1%iger HNO_3 ausgelaut. Die selektive Erfassung von Cr(III) und Cr(VI) erfolgte über das DPC-Verfahren. Zur Ermittlung der Cr(VI)-Menge wurde eine Teilprobe (5 mL) mit je 200 μL H_3PO_4 und 200 μL DPC-Lösung versetzt, mit Wasser auf 10 mL aufgefüllt und die Extinktion des sich bildenden tiefroten Komplexes nach 20 Minuten Wartezeit bei einer Wellenlänge von 540 nm mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrometers (Lambda 15 UV/VIS Spectrophotometer, Fa. *Perkin Elmer*, Überlingen) gemessen. Da die mittels AAS und DPC-Verfahren erhaltenen Messwerte für Cr(VI) stets gut übereinstimmten und für Cr(III) nach der DPC-Methode nie ein vom Blindwert unterscheidbares Signal gemessen werden konnte, werden im folgenden nur die AAS-Ergebnisse dargestellt.

Von sämtlichen zur Zerstäubung eingesetzten Lösungen wurden ebenfalls Gesamt-Cr-Bestimmungen durchgeführt, um mögliche Einwaagefehler aufzudecken. Zur Überprüfung der erzeugten Partikel bezüglich ihrer Kristallstruktur und damit der Identifizierung einzelner Verbindungen wurde die Röntgendiffraktometrie in Form der Pulvermethode (XRD) eingesetzt. Diese Untersuchungen wurden mit freundlicher Unterstützung des Arbeitskreises Prof. Dr. Keller an der Universität Dortmund durchgeführt. Die Untersuchungen wurden bei allen als Aerosol hergestellten Verbindungen durchgeführt. Ergebnisse werden jedoch nur für Cr_2O_3 -Aerosolen gezeigt, da hier aufgrund der thermochemischen Reaktion bei der Erzeugung mit den größten Abweichungen von der erwarteten Zusammensetzung zu rechnen

war. Bei allen anderen Chromspezies-aerosolen sollten derartige Probleme nicht auftreten, was durch die XRD-Messungen auch bestätigt wurde.

Zunächst musste die Stabilität der Testaerosolerzeugung untersucht werden. Hierzu wurden, wie beschrieben, aus Chromsalzlösungen Aerosole erzeugt und diese physikochemisch charakterisiert. Die Charakterisierung bezog auch Eigenschaften wie Größenverteilung, Massenkonzentration sowie Aerosolgeneratorausstoß und dessen zeitliche Konstanz mit ein.

Zur Überprüfung der Kurzzeitkonstanz des Generatorausstoßes, bei festgelegter Konzentration einer nur ein einziges Metallsalz enthaltenden Zerstäubungslösung, wurden an verschiedenen Tagen mehrere Filter jeweils über den Tag verteilt mit dem betreffenden Aerosol belegt und anschließend Bestimmungen der Gesamtchromkonzentration und der Speziesmengen durchgeführt. Die Probenahmezeit von 30 Minuten wurde dabei so gewählt, dass bei möglichst geringer Konzentration der zerstäubten Lösung eine ausreichend große Menge an Cr-Partikeln auf jedem Filter gesammelt werden konnte. Hierdurch ließen sich auch Fehler in der Zeitnahme klein halten. Zur Überprüfung der Abscheidung unterschiedlicher Partikelmengen mit der Probenahmezeit wurde letztere entsprechend variiert. Um Absorptionseffekte an den Glasrohren zu einem Gleichgewichtszustand zu führen, wurde vor der Probenahme jede Lösung mindestens zwei Stunden zerstäubt und das Aerosol durch die Rohre geleitet. Nach jeder Versuchsreihe mit einer bestimmten Verbindung oder einem Spezies-Gemisch wurde der Aerosolgenerator vollständig zerlegt und gereinigt. Die Filter wurden bis zur weiteren Verwendung in geschlossenen Gefäßen trocken gelagert, um sie gegen äußere Einflüsse zu schützen.

I Dreiwertiges schwerlösliches Chrom: Cr₂O₃

Zur Herstellung von Cr₂O₃ wurde von Cr(NO₃)₃ ausgegangen, welches als Primäraerosol zerstäubt und zum Oxid umgewandelt wurde. Die Zersetzungstemperatur von 550 °C wurde bereits in früheren Arbeiten angewendet,¹⁹ die Betriebsparameter der Aerosolerzeugung sind dem Anhang (Tabelle 22) zu entnehmen. Vor der Analyse durch AAS wurden die Polycarbonat-Filter und das darauf abgeschiedene Cr₂O₃-Aerosol mittels Mikrowellenaufschluss vollständig aufgeschlossen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Generatorausstoß und dessen Reproduzierbarkeit sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Standardabweichung der Aerosolerzeugung, d.h. der gesammelten Chrommenge, lag zwischen 2,6 - 7 % und kann damit als ausreichend gering bezeichnet werden. Die Linearität

und Reproduzierbarkeit des Generatorsstoßes als Funktion unterschiedlicher Probenahmezeiten sind in Abbildung 8 dargestellt.

Tabelle 3: Reproduzierbarkeit des Generatorsstoßes bei der Cr_2O_3 -Erzeugung. Probenahmezeit 30 Minuten, Gasfluss = 1 L min^{-1} , abgeschieden auf Polycarbonatfiltern.

	Konzentration der zerstäubten Lösungen				
	2 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}	160 mg L^{-1}
Cr-Mittelwert nach Filteraufschluss (N = 10) [ng mL^{-1}]	105,47	212,13	434,03	875,34	1784,07
rel. Standardabweichung [%]	6,89	6,73	5,90	2,99	2,67

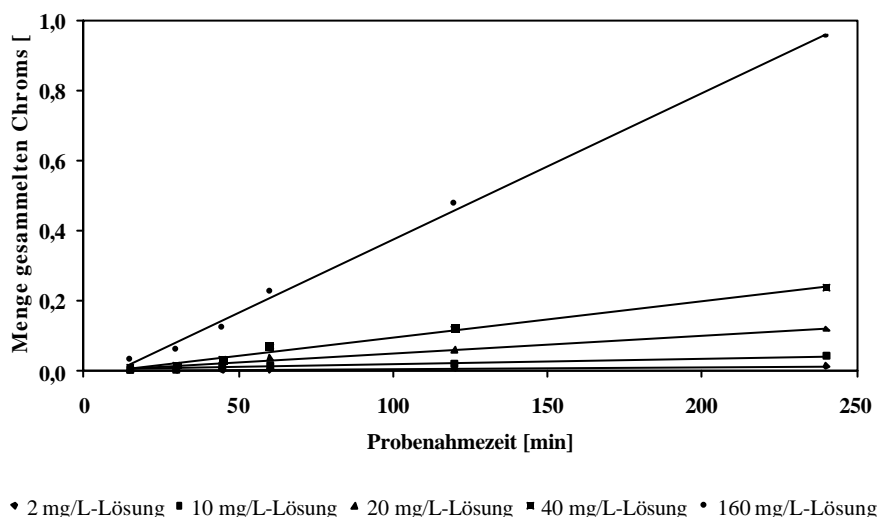


Abbildung 8: Linearität des Generatorsstoßes bei der Cr_2O_3 -Erzeugung unter Verwendung verschieden konzentrierter Zerstäubungslösungen und verschiedener Probenahmezeiten.

Zur Kontrolle einer korrekten Umwandlung der Primäraerosole wurden die beaufschlagten Filter mittels XRD untersucht. Der Vergleich mit Literaturwerten (Tabelle 4) erlaubte eine eindeutige Charakterisierung der erhaltenen Partikel. Die abgeschiedenen Partikel hatten teilweise eine dunkle bis schwarze Farbe. Im Gegensatz dazu ist kommerziell erhältliches Cr_2O_3 -Pulver grün. Da mittels XRD eine bestimmte Phase nur dann identifiziert werden kann, wenn sie mit einem Gewichtsanteil von mindestens 5 % in einem Gemisch

vorliegt, war nicht auszuschließen, dass auch Nebenprodukte entstanden sein könnten. Da jedoch die mittels XRD erhaltenen Kristalldaten mit Literaturwerten gut übereinstimmten, konnte davon ausgegangen werden, dass innerhalb der Fehlertoleranz eine den Erwartungen entsprechende Erzeugung dieser Spezies möglich ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Cr_2O_3 -Aerosolerzeugung relativ reproduzierbar durchgeführt werden konnte und die abgeschiedenen Partikel in reiner Form vorlagen.

Tabelle 4: Vergleich der gemessenen XRD-Daten mit Literaturangaben zur Charakterisierung von Cr_2O_3 -Partikeln.

Gemessene Winkel und Intensität	Berechnete d-Werte	JCPDS-Kartei ¹⁶⁷	
		d-Werte (Å)	Intensität
48,5 °, stark	3,667	3,633	75
66,5 °, stark	2,692	2,666	100
72,5 °, stark	2,476	2,480	95
82,5 °, mittel	2,187	2,176	40
100,0 °, mittel	1,823	1,813	40
130,0 °, mittel	1,434	1,431	40
146,6 °, schwach	1,295	1,296	20

II Dreiwertiges lösliches Chrom: CrCl_3 und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

Durch Zerstäuben von wässrigen Cr(III)-Chlorid- bzw. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen lassen sich problemlos entsprechende Aerosole erzeugen. Die Kurzzeitstabilität des Generatorsausstoßes ist in Tabelle 5 und 6 bzw. graphisch in Abbildung 9 und 10 zusammengefasst.

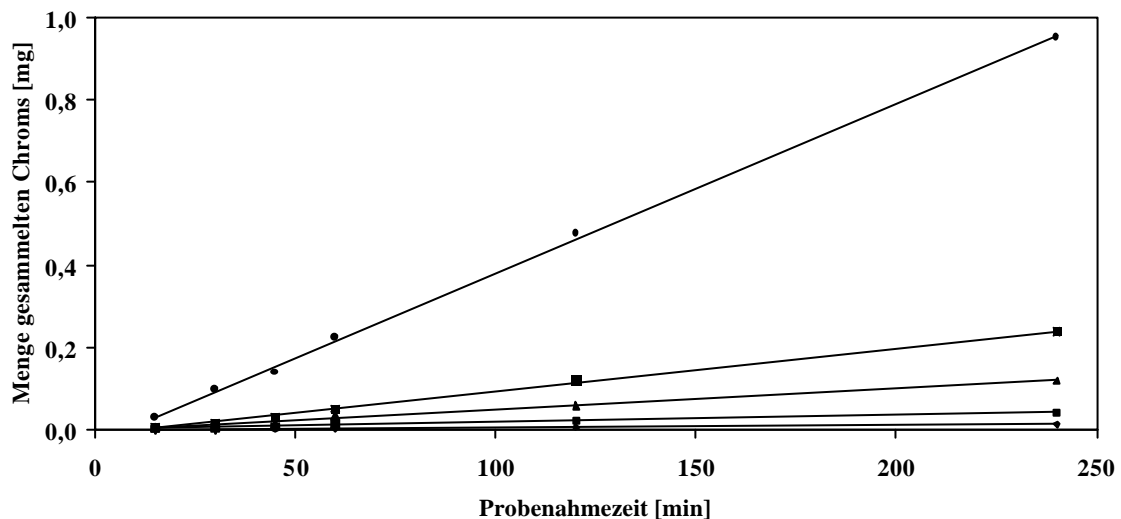
Tabelle 5: Reproduzierbarkeit des Generatorsausstoßes bei der CrCl_3 -Erzeugung. Probenahmezeit 30 Minuten, Gasfluss = 1 L min^{-1} , abgeschieden auf Polycarbonatfiltern.

	Konzentration der zerstäubten CrCl_3 -Lösungen				
	2 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}	160 mg L^{-1}
Cr-Mittelwert im Filterextrakt (N = 10) [ng mL^{-1}]	105,47	212,13	434,03	875,34	1784,07

rel. Standard- abweichung [%]	7,00	5,98	5,89	3,36	3,15
----------------------------------	------	------	------	------	------

Tabelle 6: Reproduzierbarkeit des Generatorsausstoßes bei der $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Erzeugung. Probenahmezeit 30 Minuten, Gasfluss = 1 L min^{-1} , abgeschieden auf Polycarbonatfiltern.

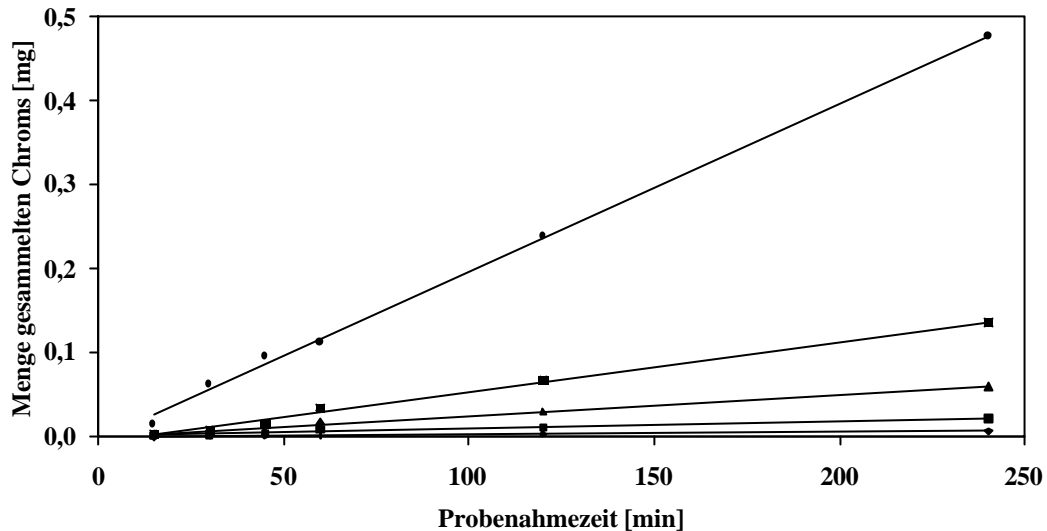
	Konzentration der zerstäubten $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen				
	2 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}	160 mg L^{-1}
Cr-Mittelwert im Filterextrakt (N = 10) [ng mL^{-1}]	88,56	199,24	395,88	856,59	1653,98
rel. Standard- abweichung [%]	5,88	5,37	4,58	2,46	1,99



• 2 mg/L-Lösung ■ 10 mg/L-Lösung ▲ 20 mg/L-Lösung ■ 40 mg/L-Lösung • 160 mg/L-Lösung

Abbildung 9: Linearität des Generatorsausstoßes bei der Erzeugung von CrCl_3 unter Verwendung verschieden konzentrierter Zerstäubungslösungen und verschiedener Probenahmezeiten. Gasfluss = 1 L min^{-1} .

Da CrCl_3 zur Hydratationsisomerie neigt, festzustellen durch einen allmählichen Farbwechsel der Lösung von tiefgrün nach graublau, wurden ausschließlich frisch hergestellte Lösungen verwendet.



• 2 mg/L-Lösung ■ 10 mg/L-Lösung ▲ 20 mg/L-Lösung ■ 40 mg/L-Lösung • 160 mg/L-Lösung

Abbildung 10: Linearität des Generatorsausstoßes bei der Erzeugung von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ unter Verwendung verschieden konzentrierter Zerstäubungslösungen und verschiedener Probenahmezeiten. Gasfluss = 1 L min^{-1} .

Auch hier lässt sich sagen, dass die Erzeugung von Aerosolen aus CrCl_3 und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ bezüglich abgeschiedener Mengen, in Abhängigkeit von der Konzentration der zerstäubten Lösung und der Probenahmezeit, reproduzierbar durchgeführt und die abgeschiedenen Partikel einwandfrei charakterisiert werden können.

III Sechswertiges Chrom: CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$

Aerosole des sechswertigen Chromoxids können z.B. durch Zerstäubung von in Wasser gelöstem CrO_3 , welches Chromsäure H_2CrO_4 bildet, erzeugt werden. Die vollständige Trocknung des Aerosols gestaltet sich schwierig, kann jedoch durch visuelle Kontrolle überprüft werden (trockenes CrO_3 ist rot-braun, nasses gelb). Weiterhin wurde zur Cr(VI)-Aerosolerzeugung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ausgegangen, welches sich gut zerstäuben und auch desolvatisieren lässt. Ferner wurden $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Aerosole erzeugt.

Eine Bestimmung des Generatorsausstoßes erfolgte in der bereits für die Cr(III)-Spezies beschriebenen Weise durch wässrige Extraktion der beaufschlagten Filter (Gesamtchrombestimmung mittels AAS und Speziation mittels DPC-Verfahren). Von der Erzeugung eines schwerlöslichen Cr(VI)-Aerosols (z.B. PbCrO_4 oder BaCrO_4) wurde Abstand genommen, da dieses bezüglich einer biologisch-medizinischen Diskussion

zumindest z.Zt. keine Beachtung findet. Die Kurzzeitstabilität des Generatorsausstoßes ist in Tabelle 7, 8 und 9 sowie in Abbildung 11, 12 und 13 zusammengefasst.

Tabelle 7: Reproduzierbarkeit des Generatorsausstoßes bei der CrO_3 -Erzeugung. Probenahmezeit 30 Minuten, Gasfluss = 1 L min^{-1} , abgeschieden auf Polycarbonatfiltern.

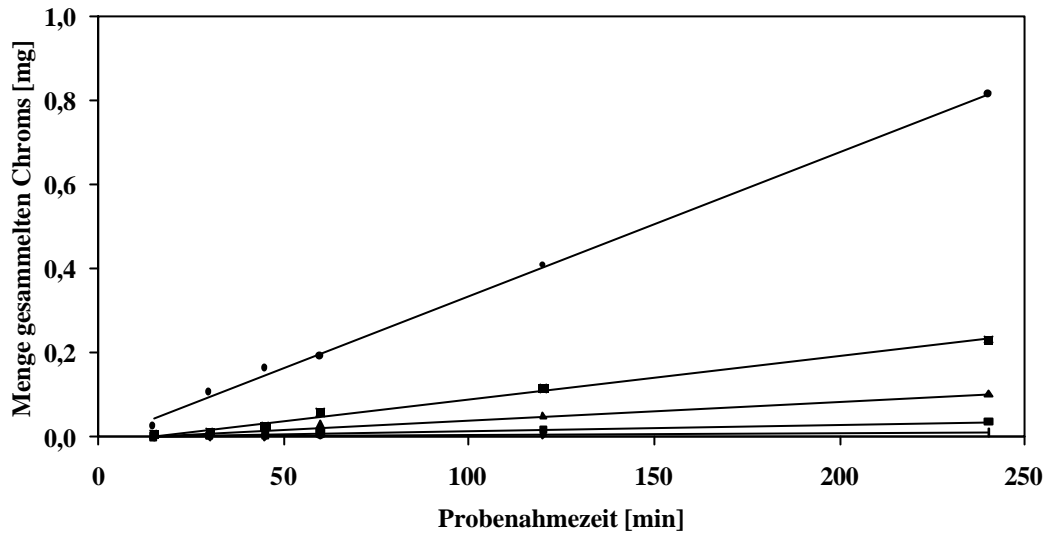
	Konzentration der zerstäubten CrO_3 -Lösungen				
	5 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}	160 mg L^{-1}
Cr-Mittelwert im Filterextrakt (N = 10) [ng mL^{-1}]	75,36	199,24	395,88	856,59	3435,98
rel. Standardabweichung [%]	5,88	5,37	4,58	2,46	1,99

Tabelle 8: Reproduzierbarkeit des Generatorsausstoßes bei der $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Erzeugung. Probenahmezeit 30 Minuten, Gasfluss = 1 L min^{-1} , abgeschieden auf Polycarbonatfiltern.

	Konzentration der zerstäubten $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen				
	5 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}	160 mg L^{-1}
Cr-Mittelwert im Filterextrakt (N = 10) [ng mL^{-1}]	100,66	180,69	402,78	779,23	3358,31
rel. Standardabweichung [%]	5,21	5,37	3,99	3,04	2,81

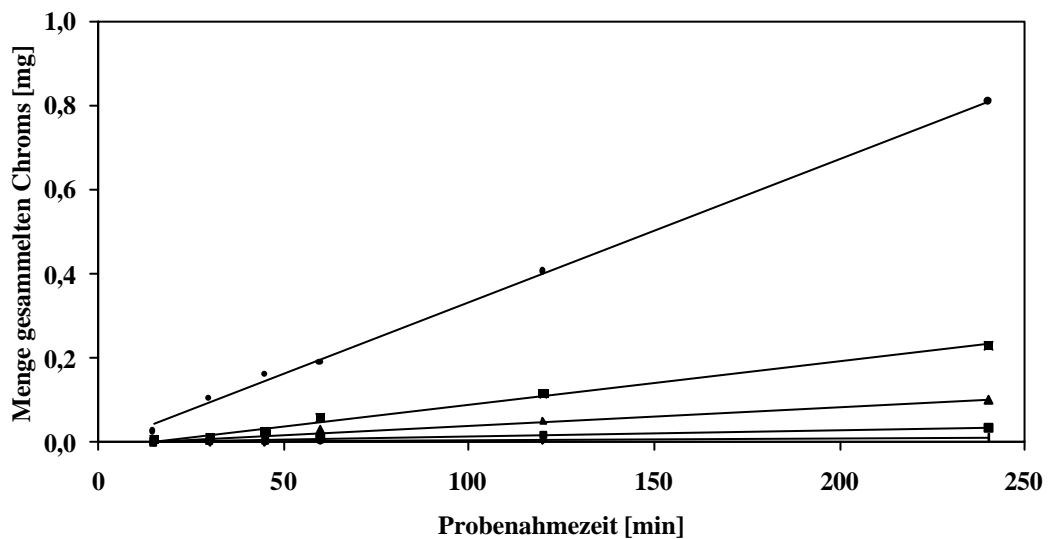
Tabelle 9: Reproduzierbarkeit des Generatorsausstoßes bei der $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Erzeugung. Probenahmezeit 30 Minuten, Gasfluss = 1 L min^{-1} , abgeschieden auf Polycarbonatfiltern.

	Konzentration der zerstäubten $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösungen				
	5 mg L^{-1}	10 mg L^{-1}	20 mg L^{-1}	40 mg L^{-1}	160 mg L^{-1}
Cr-Mittelwert im Filterextrakt (N = 10) [ng mL^{-1}]	60,25	130,69	175,89	361,25	1563,15
rel. Standardabweichung [%]	5,21	5,37	3,99	3,04	2,81



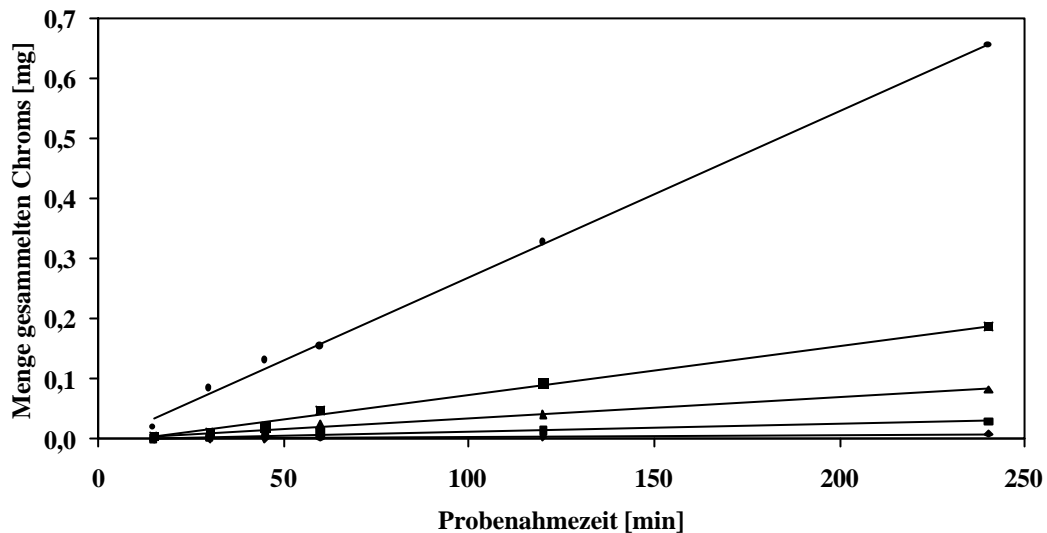
♦ 2 mg/L-Lösung ■ 10 mg/L-Lösung ▲ 20 mg/L-Lösung ■ 40 mg/L-Lösung • 160 mg/L-Lösung

Abbildung 11: Linearität des Generatorsausstoßes bei der Cr(VI)-Erzeugung aus CrO_3 unter Verwendung verschieden konzentrierter Zerstäubungslösungen und verschiedener Probenahmezeiten. Gasfluss = 1 L min^{-1} .



♦ 2 mg/L-Lösung ■ 10 mg/L-Lösung ▲ 20 mg/L-Lösung ■ 40 mg/L-Lösung • 160 mg/L-Lösung

Abbildung 12: Linearität des Generatorsausstoßes bei der Cr(VI)-Erzeugung aus $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ unter Verwendung verschieden konzentrierter Zerstäubungslösungen und verschiedener Probenahmezeiten. Gasfluss = 1 L min^{-1} .



♦ 2 mg/L-Lösung ■ 10 mg/L-Lösung ▲ 20 mg/L-Lösung ■ 40 mg/L-Lösung • 160 mg/L-Lösung

Abbildung 13: Linearität des Generatorsausstoßes bei der Cr(VI)-Erzeugung aus $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ unter Verwendung verschieden konzentrierter Zerstäubungslösungen und verschiedener Probenahmezeiten. Gasfluss = 1 L min^{-1} .

IV Cr(III)/Cr(VI)-Misch aerosole

Aufbauend auf der Erzeugung von Monoelementaerosolen sollten weiterhin auch Aerosole erzeugt werden, welche verschiedene Chromspezies enthielten. Die Herstellung eines Misch aerosols aus Cr(III) und Cr(VI) lässt sich auf zwei verschiedene Arten realisieren. Es besteht die Möglichkeit, verschiedene Chromsalze gemeinsam zu lösen, das Gemisch zu zerstäuben und in ein trockenes Aerosol zu überführen. Aus unterschiedlichen Lösungen könnten aber auch Aerosole separat hergestellt werden, welche entweder direkt nach der Zerstäubung oder erst im Anschluss an die Desolvatisierung in einer Mischkammer zusammengeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die einfachere erste Möglichkeit zurückgegriffen. In die Untersuchungen wurden die Cr-Spezies CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und CrO_3 einbezogen. Bei diesen Untersuchungen wurden wässrige Lösungen der Verbindung in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen (10:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:10) zerstäubt. Um Hydrationsisomerie oder Transformationsprozesse zu vermeiden, wurden sämtliche Lösungen frisch angesetzt. Die Betriebsparameter und das Verfahren zur Speziation entsprachen der weiter vorn angegebenen Vorgehensweise (Seite 34).

Beispielhaft für die Cr(III)-Verbindungen CrCl_3 und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ sowie für die Cr(VI)-Spezies $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ sind die Ergebnisse für die Bestimmung des Gesamtchromgehaltes und

für die Speziation in Abbildung 14 wiedergegeben. Es sind die Mengenverhältnisse Cr(III) zu Cr(VI) in den Lösungen (Soll-Verhältnisse) sowie im Aerosol (Ist-Verhältnis) aufgetragen. Jeder einzelne Punkt entspricht einer zerstäubten Lösung mit einem bestimmten Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnis.

Die Ergebnisse sollten über den gesamten betrachteten Bereich entlang der Winkelhalbierenden angeordnet sein, da die Zerstäubung von Lösungen mit einer einzelnen Spezies keine Veränderung derselben hinsichtlich ihrer Wertigkeit ergab, und daher das gleiche Verhalten für ein aus einer wässrigen Cr(III)/Cr(VI)-Lösung erzeugtes Aerosol erwartet wurde. Wie aus Abbildung 14 zu erkennen ist, wird ein solches Verhalten auch für Cr(III)/Cr(VI)-Mischerosole festgestellt. Sämtliche Messpunkte sind entlang der Winkelhalbierenden angeordnet, und die für das Aerosol ermittelten Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnisse korrespondieren mit denen in den zerstäubten Lösungen. Somit können mit der aufgebauten Apparatur auch Mischerosole erzeugt werden.

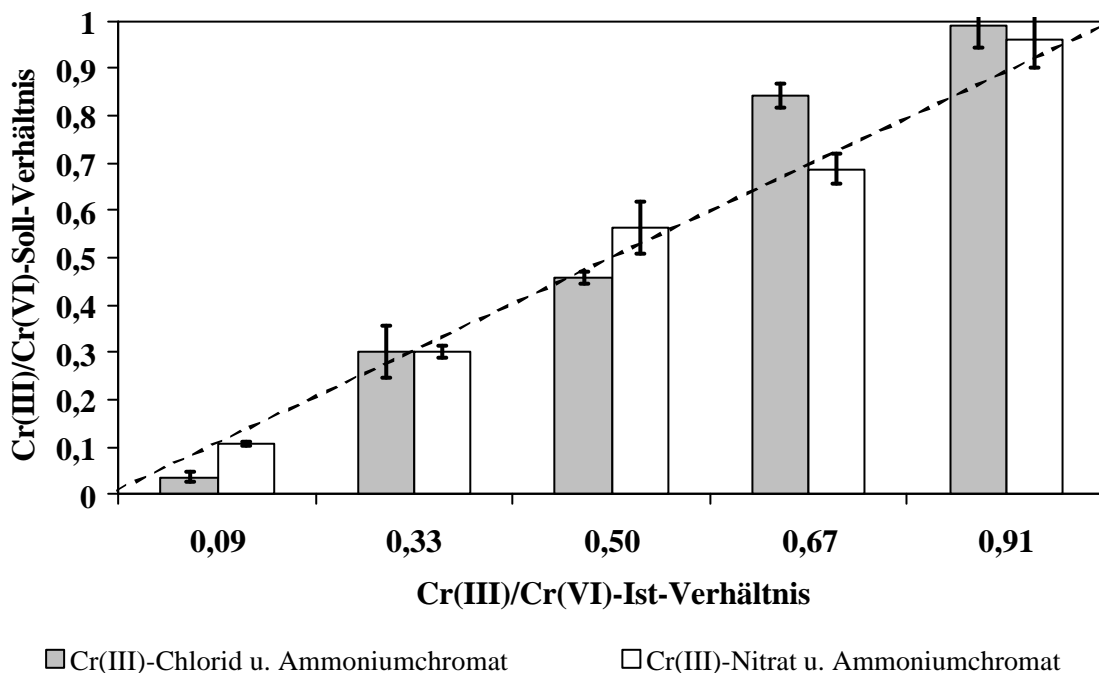
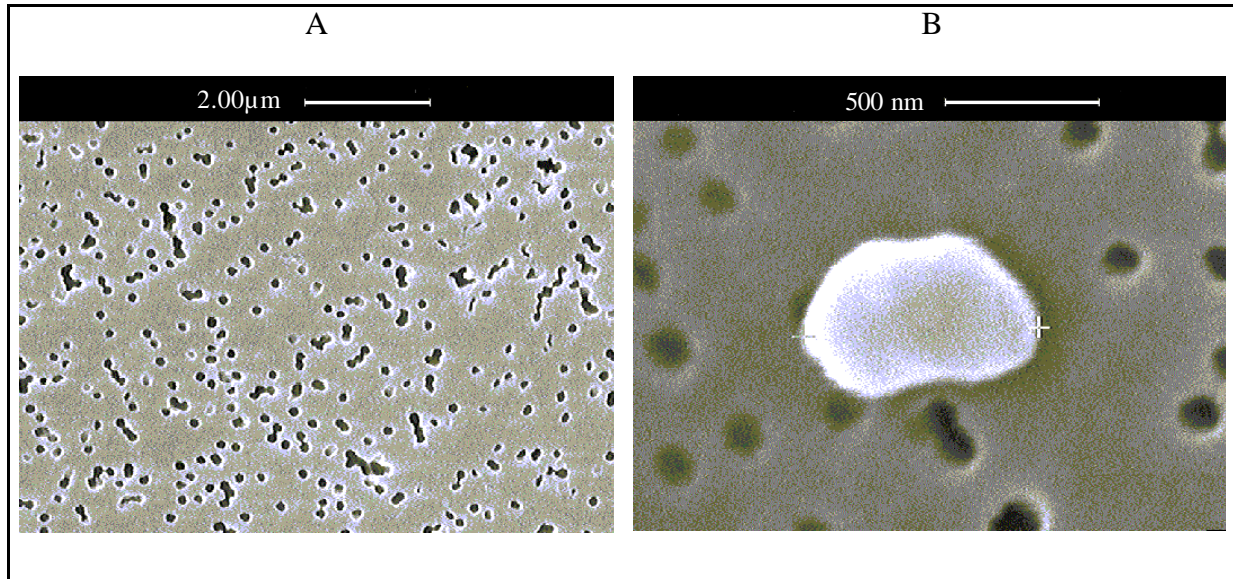


Abbildung 14: Verhältnis der Mengen von Cr(III) zu der an Cr(VI) für eine Lösung mit $\text{CrCl}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ bzw. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (Soll-Verhältnis) und dem gleichen Verhältnis im daraus erzeugten Aerosol (Ist-Verhältnis).

Zur qualitativen Charakterisierung der gebildeten Aerosole wurden von den Partikeln Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) angefertigt. Beispielfhaft sind in

Abbildung 15 Aufnahmen für Partikel dargestellt, die CrCl_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ enthalten. Die Partikel anderer Cr-Spezies haben ähnliche Formen.



**Abbildung 15: REM-Aufnahme von Partikeln, die CrCl_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ enthalten.
Filtermaterial: Millipore, $0,2 \mu\text{m}$; A: Vergrößerung 1:12000;
B: Vergrößerung 1:60000.**

Aus den REM-Aufnahmen ist zu ersehen, dass die Partikel bei sehr unterschiedlicher Form ein Größenspektrum von 500 - 1000 nm abdecken. Mit gewissen Variationen gilt dieses für alle hergestellten Aerosole.

3.3 Speziation mittels aktiviertem Aluminiumoxid als Trennmedium

Zur Speziation von Chrom sollten verschiedene Verfahren ausgearbeitet und bezüglich ihrer Einsatzfähigkeit verglichen werden. Dazu sollte die Ionenaustauschchromatographie einerseits mittels aktiviertem Aluminiumoxid und andererseits mittels einer kommerziell erhältlichen HPLC-Säule mit organischem Material auf PS/DVB-Basis eingesetzt werden.

Die chromatographische Trennung von Cr(III)/Cr(VI) mittels aktiviertem Al_2O_3 , in der Literatur bereits als Niederdruckverfahren beschrieben, sollte hier erstmalig als HPLC-Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der Erfordernisse der ICP-MS ausgearbeitet werden. Wichtige Ergebnisse wurden bereits im Rahmen einer Diplomarbeit¹⁶⁸ beschrieben und werden an dieser Stelle nur noch zusammengefasst.

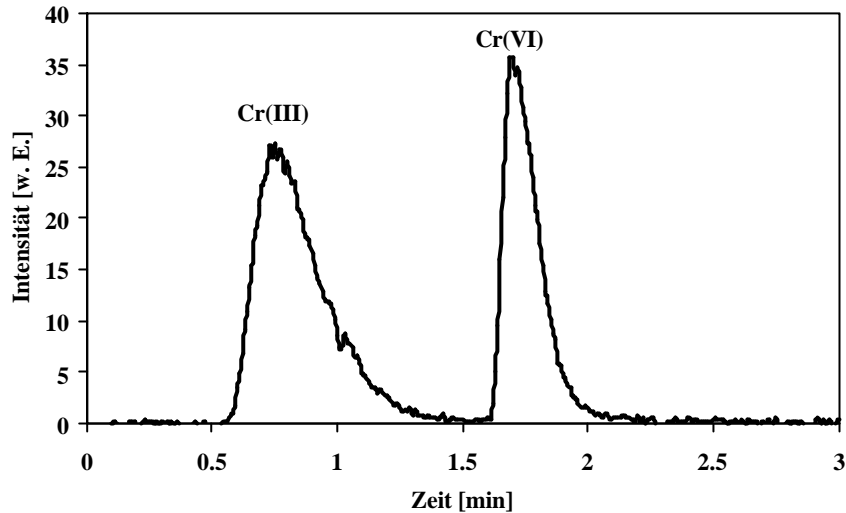
Mangels kommerziell erhältlicher, mit Al_2O_3 gepackter Säulen wurden zunächst HPLC-Vorsäulenkartuschenhalter mit eingebauter Kartusche selbst mit Al_2O_3 befüllt. Bei dem verwendeten Al_2O_3 handelte es sich um die saure Form. Die Trennung von Cr(III) und Cr(VI) in wässrigen Lösungen wurde nach dem Ansatz von Hammann und Fichtner entwickelt,¹³⁸ wobei die Säule mit HNO_3 sauer konditioniert wurde. Nach der Probenezuführung durchlief das Cr(III)-Kation die Säule ungehindert, während das Chromat retardiert wurde. Letzteres wurde anschließend mit NH_3 von der Säule eluiert. Nach der Elution erfolgte eine erneute Konditionierung der Säule mit HNO_3 .

Es wurde der Versuchsaufbau nach Abbildung 6 eingesetzt. Als mobile Phase wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Da zu diesem Zeitpunkt der Arbeit nur eine HPLC-Pumpe mit Edelstahlkopf zur Verfügung stand und erhöhte Blindwertbeiträge vermieden werden sollten, wurde weder HNO_3 noch NH_3 direkt mit der Pumpe gefördert, sondern jeweils über Probenschleifen (Abbildung 6, 3b - 3c) in das chromatographische System eingebracht. Durch den Einsatz eines HHPN-Düsenhalters aus Edelstahl war jedoch immer ein geringfügig erhöhter Cr-Blindwert bei der Cr(VI)-Elution mit NH_3 zu beobachten. Da es keinen alternativen preisgünstigen Düsenkörper gab, konnte diese Störung nicht beseitigt werden. Die optimierten Betriebsparameter der Chromatographie mittels Al_2O_3 sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Optimierte Betriebsparameter zur Cr(III)/Cr(VI)-Trennung an Al_2O_3 und Detektion mittels ICP-MS.

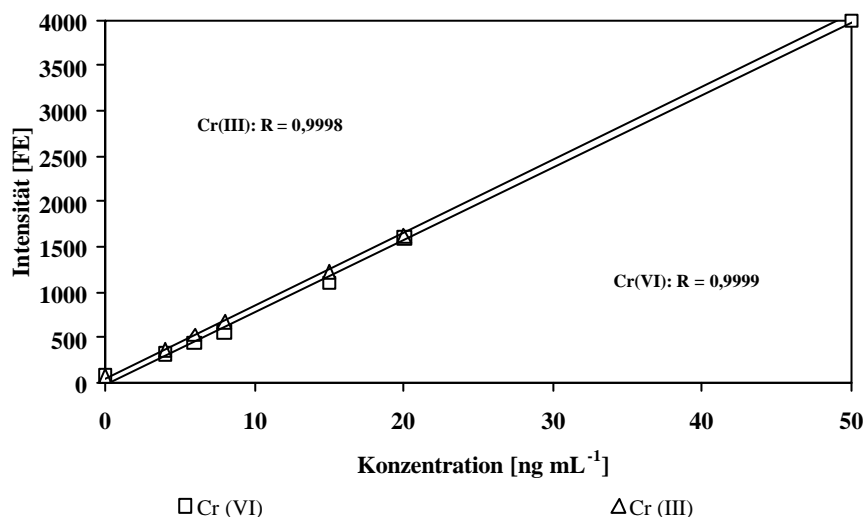
Parameter	Optimierter Betriebspunkt
pH-Wert der Probe	< 4, eingestellt mit HNO_3 auf 3
Regenerierung der Säule	2 mL 0,05 M HNO_3
Cr(VI)-Elutionsmittel	2 mL 0,5 M NH_3
Probenvolumen	100 μL
Förderrate der HPLC-Pumpe	1,2 mL min^{-1}

Unter diesen Bedingungen konnte eine Chromspeziation durchgeführt werden. In Abbildung 16 ist die Trennung eines Cr(III)/Cr(VI)-Gemisches dargestellt.



**Abbildung 16: Chromatogramm der Trennung eines Gemisches von Cr(III) und Cr(VI).
Trennung an Al_2O_3 , Konzentration je Spezies: 10 ng mL^{-1} .**

Anschließend wurde das Verfahren bezüglich seiner analytischen Kenngrößen charakterisiert. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde eine externe Kalibrierung verwendet, indem Kalibrierlösungen mit Konzentrationen zwischen 1 und $100 \mu\text{g L}^{-1}$ angesetzt und mehrfach ($3 \times$) analysiert wurden. In Abbildung 17 ist die daraus resultierende Kalibriergerade, in Tabelle 11 sind die analytischen Kenngrößen zusammenfassend wiedergegeben.



**Abbildung 17: Kalibrierkurven für die Cr(III)/Cr(VI)-Trennung
an Al_2O_3 und Detektion mittels ICP-MS.**

Tabelle 11: Verfahrenskenngrößen der Trennung von Cr(III)/Cr(VI) an Al₂O₃ und Detektion mittels ICP-MS.

Kurzzeitreproduzierbarkeit (N = 3, t = 60 min)	5 % für beide Spezies
Langzeitreproduzierbarkeit (N = 19, t = 9 h)	Cr(III): 2,9 % Cr(VI): 3,2 %
Nachweisgrenze (Probenvolumina 100 µL, 3σ-Definition ¹⁶⁹)	Cr(III): 0,1 ng mL ⁻¹ Cr(VI): 0,7 ng mL ⁻¹
Dynamischer Bereich	3 Dekaden

Die niedrigere Nachweisgrenze für Cr(III) resultiert aus der Tatsache, dass hier kein erhöhter Blindwertbeitrag durch das Elutionsmittel auftritt. Zu Vergleichszwecken wurde die Cr-Speziation unter den optimierten Betriebsparametern auch im Niederdruckverfahren durchgeführt (selbstgepackte LC-Chromatographiesäule).¹³⁹ Die Nachweisgrenze ist hier um den Faktor 40 niedriger.

Den in dieser Arbeit gestellten Anforderungen an ein leistungsstarkes Cr(III)/Cr(VI)-Trennsystem für die Bestimmung sehr niedriger Chromspezieskonzentrationen entspricht das hier vorgestellte Verfahren jedoch nicht. Es können zufriedenstellende und sichere Ergebnisse für eine Chromspeziation nur oberhalb des Spurenbereiches erhalten werden. Zudem kann eine gleichbleibende Trennleistung über einen längeren Zeitraum nicht gewährleistet werden. Ein gravierender Nachteil besteht weiterhin in der Tatsache, dass der für das Verfahren optimale pH-Wert der Probe in einem Bereich liegt, in dem Speziestransformationen möglich sind. Eine Erprobung des Verfahrens bezüglich der Analyse von Außenluftaerosolen erscheint unter diesen Gesichtspunkten nicht opportun.

3.4 Speziation mittels Ionenaustauschchromatographie

Die bei der Chromspeziation mittels Al₂O₃ aufgezeigten Schwierigkeiten machten die Entwicklung einer alternativen, wertigkeitsselektiven Bestimmung von Chrom notwendig. Daher wurden weitere Möglichkeiten zur Cr(III)/Cr(VI)-Trennung untersucht; der Schwerpunkt lag dabei auf der simultanen Detektion beider Spezies mit einem hohen Nachweisvermögen auch in Umweltproben. Aufbauend auf frühere Arbeiten kam hierfür die Ionenaustauschchromatographie in Betracht.²² Säulen auf PS/DVB-Basis erwiesen sich als besonders vorteilhaft, da sich durch die Mischbetteigenschaften dieser Säulen sowohl Kationen als auch Anionen chromatographisch trennen lassen. Derartige Austauschersäulen

haben sich bezüglich ihrer Trennkapazität bisher schon erfolgreich bewährt, so dass weitere Säulen dieses Typs, die nach demselben Grundprinzip aufgebaut sind, erprobt wurden. Die eingesetzten Säulen unterscheiden sich hinsichtlich Partikeldurchmesser und Vernetzungsgrad und daher auch im Elutionsverhalten für Ionen, so dass verschiedene Trennprobleme hiermit gelöst werden können.

Eingesetzt wurden die Säulen HPIC-AG5 (Vorsäule), HPIC-AS5 und HPIC-AS7 (beides Haupttrennsäulen) der Fa. *Dionex* (Idstein). Die erstgenannten beiden Säulen besitzen identisches Austauschermaterial und unterscheiden sich nur in ihrer Länge und, damit verbunden, in ihrer Austauschkapazität. Die Säule HPIC-AS7 zeichnet sich im Gegensatz zur HPIC-AG5 und HPIC-AS5 durch einen deutlich höheren Vernetzungsgrad von 5 % (statt 0,5 %) und kleinere Partikeldurchmesser von 10 μm (statt 15 μm) aus. Als Eluent bei der chromatographischen Trennung von Cr(III)/Cr(VI) und der anschließenden Detektion mittels ICP-MS sollte HNO_3 eingesetzt werden, da hiermit die durch Bestandteile der mobilen Phase hervorgerufenen Interferenzen deutlich gesenkt werden können. Dass diese Säulen bei Einsatz von HNO_3 als Eluenten stabil sind, hatte sich bereits früher gezeigt. Bei der zuvor entwickelten Methode²² wurden die beiden Cr-Spezies diskontinuierlich durch Einsatz verschieden konzentrierter HNO_3 eluiert. Eine darauf basierende Trennung eines Cr(III)/Cr(VI)-Gemisches ist Abbildung 18 in gezeigt.

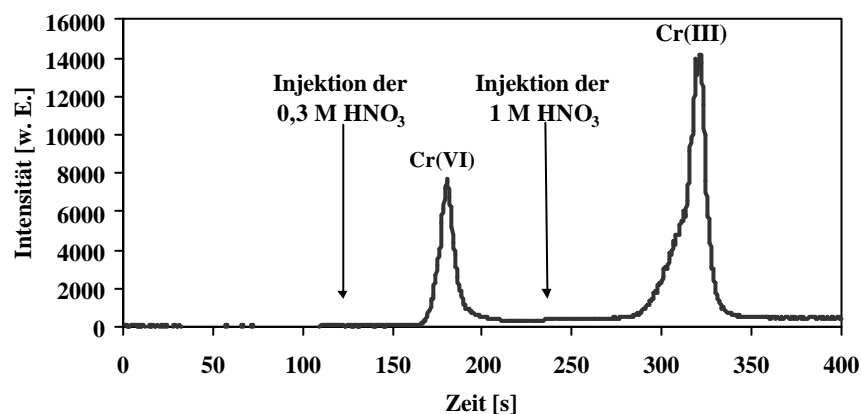


Abbildung 18: Chromatogramm einer Cr(III)/Cr(VI)-Trennung mittels der Vorsäule HPIC-AG5 bei diskontinuierlicher Elution mit verschieden konzentrierter HNO_3 . Konzentrationen der Spezies: Cr(III) = 10 ng mL^{-1} , Cr(VI) = 5 ng mL^{-1} .

Der apparative Aufbau besteht aus der bereits in Abbildung 6 dargestellten Kopplung einer Ionenaustauschersäule mit einem ICP-MS-Gerät. Der durch den Einsatz von konzentrierter HNO_3 als Elutionsmittel gebildete Signal-Untergrund ist hierbei durch interferierende Moleküle wie $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ nur leicht erhöht. In den ersten Experimenten wurde zunächst die Vorsäule HPIC-AG5 zur Trennung eingesetzt. Als Grundeluent kam Wasser zum Einsatz, als günstigste Säurekonzentration zur Elution erwies sich für Cr(VI) 0,3 M HNO_3 , wobei diese zur Elution von Cr(III), welches eine größere Affinität zum Kationentauschermaterial aufweist, nicht ausreichte. Erst nach der vollständigen Elution von Cr(VI) wurde Cr(III) mit einer 1 M HNO_3 von der Säule eluiert.

Im Hinblick auf Cr(III)/Cr(VI)-Bestimmungen in Luft oberhalb des ng m^{-3} -Bereiches waren die hiermit erzielten analytischen Güteziffern des Verfahrens zufriedenstellend. Die Nachweisgrenzen lagen im pg mL^{-1} -Bereich bzw., bezogen auf das verwendete Probenvolumen, im unteren pg-Bereich.

Die Richtigkeit des Verfahrens wurde an Standardreferenzmaterial überprüft. Um einen ersten Anhaltspunkt für die Richtigkeit zu bekommen, wurde eine zertifizierte Wasserprobe des *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 1643c) untersucht, welche in ihrer Zusammensetzung einer Frischwasserprobe gleicht. Der Chromgesamtgehalt war mit $19,0 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ angegeben, ohne nähere Angaben über die Spezieszusammensetzung; der pH-Wert der Lösung betrug 0,3. Die Probe ($100 \mu\text{L}$) wurde direkt injiziert und auf die Spezieszusammensetzung hin untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass, wie aufgrund des niedrigen pH-Wertes zu erwarten, nur Cr(III) in dem Referenzmaterial vorlag. Mittels Standardaddition wurde eine Cr(III)-Konzentration von $16,7 \pm 2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ermittelt, was innerhalb der Fehlertoleranz ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis ist.

Eine weitere Überprüfung der Richtigkeit wurde anhand eines von der Europäischen Union (*Community Bureau of References*) erhältlichen Cr(III)/Cr(VI)-Standards (CRM 544) durchgeführt. Hierbei wurde das gefriergetrocknete Material nach vorgegebener Verfahrensvorschrift in einem $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer angesetzt und analysiert. Innerhalb der Analysenpräzision war die Übereinstimmung der erhaltenen Konzentrationen mit den zertifizierten Werten sehr gut (Tabelle 12).

Tabelle 12: Überprüfung der Richtigkeit des entwickelten Speziationsverfahrens anhand eines Standardreferenzmaterials (CRM 544).

	Zertifizierter Wert ¹²¹	Ermittelter Wert	Wiederfindungsrate	Zahl der Messwerte
Cr(III)	16,1 ± 3,1 µg L ⁻¹	14,0 ± 2,5 µg L ⁻¹	87,0 %	5
Cr(VI)	24,4 ± 2,1 µg L ⁻¹	24,2 ± 2,8 µg L ⁻¹	100,8 %	5

Die geschilderte Kopplung der Ionenaustauschchromatographie mit der ICP-MS ist sehr vielversprechend in Bezug auf die Speziationsanalytik, jedoch waren für Untersuchungen an Umgebungsaerosolen noch deutliche Verbesserungen bezüglich der analytischen Güteziffern notwendig. So musste die Nachweisgrenze weiter gesenkt werden, um bei durch das LUA vorgegebener Filtertechnik die Probenahmezeiten möglichst kurz zu halten. Das zu entwickelnde Verfahren sollte auch im Routinebetrieb von Umweltüberwachungsanstalten eingesetzt werden können, so dass eine einfache und schnelle Handhabung Voraussetzung war. Hierzu sollte versucht werden, insbesondere die Messzeit zu verkürzen und das gesamte Verfahren weiter zu vereinfachen bzw. zu automatisieren.

Aufgrund der zu erwartenden hohen Matrixbelastung von Umweltproben und der Tatsache, dass z.B. der auf Filtern abgeschiedene Luftstaub mit hochsalzhaltigen Puffersystemen extrahiert und diese Extrakte untersucht werden sollten, konnte die in dem beschriebenen Verfahren eingesetzte Vorsäule HPIC-AG5 mit einer nur geringen Austauschkapazität nicht weiter in Betracht kommen. Deshalb wurde als Alternative die Haupttrennsäule HPIC-AS5 mit höherer Austauschkapazität erprobt. Ein mit dieser Säule erhaltenes Chromatogramm der Cr(III)/Cr(VI)-Trennung ist im Vergleich zu einem HPIC-AG5-Chromatogramm in Abbildung 19 dargestellt. Wegen des deutlich längeren Säulenbettes ist bei diskontinuierlicher Elution die Analysenzeit mit der Vorsäule HPIC-AS5 bei sonst gleichen Versuchsbedingungen um den Faktor drei verlängert. Die Trennung ist beim Einsatz beider Säulen sehr gut, und es lassen sich identische analytische Güteziffern erzielen.

In den weiteren Versuchen stand eine HPLC-Pumpe mit einem säureinerten Pumpenkopf (PEEK) zur Verfügung, so dass der Eluent HNO₃ auch kontinuierlich durch das chromatographische System gefördert werden konnte. Der Vergleich der Trennung bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen ist in Abbildung 20 dargestellt.

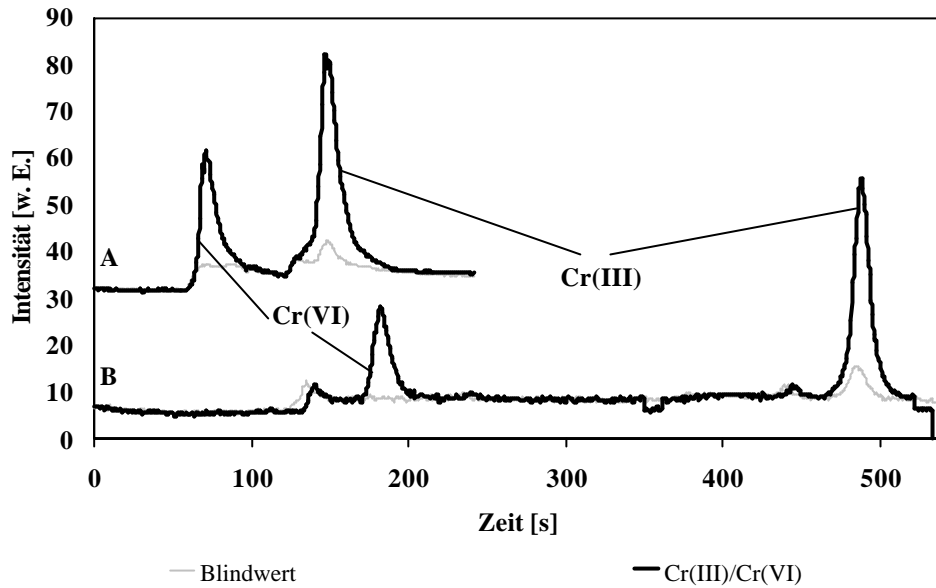


Abbildung 19: Chromatogramme der Cr(III)/Cr(VI)-Trennung bei diskontinuierlicher Elution und Einsatz von Säulen unterschiedlicher Länge und Kapazität. A: HPIC-AG5; B: HPIC-AS5; Konzentrationen der Spezies: Cr(III) = 10 ng mL^{-1} , Cr(VI) = 5 ng mL^{-1} ; die Basislinie ist zur deutlichen Darstellung verschoben.

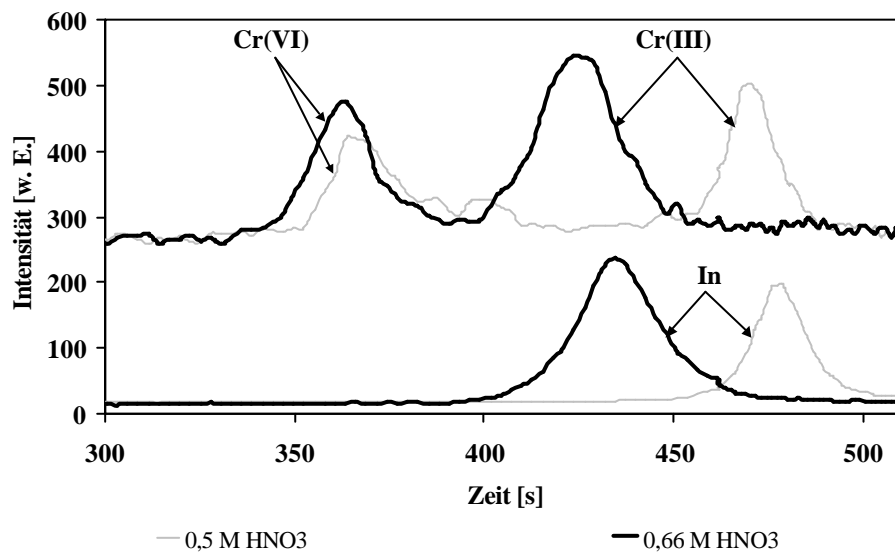


Abbildung 20: Isokratische Elution der Cr(III)/Cr(VI)-Spezies mit 0,5 bzw. 0,66 M HNO_3 . Trennsäule: HPIC-AS5; Konzentration je Spezies: 10 ng mL^{-1} ; schwarze Linien: 0,66 M HNO_3 als Eluent; graue Linien: 0,5 M HNO_3 als Eluent.

Aus Abbildung 20 ist zu erkennen, dass insbesondere die Kationen durch eine höhere Säurekonzentration des Eluenten schneller eluiert werden. Die Cr(VI)-Spezies hingegen wird

nur geringfügig in der Retentionszeit verschoben. Die Dotierung von In dient als Kontrollmaß, um die Verschiebung der Retentionszeit bewerten zu können.

Der Einsatz einer Säule höherer Kapazität und Länge wirkt allerdings einer Verkürzung der Analysendauer entgegen. Jedoch lassen die hervorragenden Trenneigenschaften der Säulen wiederum eine schnellere Elution der Spezies von der Säule zu. Um in den Ablauf eines Chromatogramms einzugreifen, gibt es in der HPLC grundsätzlich drei Möglichkeiten: durch Fluss-, Temperatur- und Eluensgradienten. In allen drei Fällen wird der jeweilige Versuchsparameter während des chromatographischen Laufes so verändert, dass sich die Retentionszeiten stärker retardierter Analyte zunehmend verkürzen, so dass eine frühere Elution erfolgt. Fluss- und Temperaturgradienten sind aufgrund technischer Gegebenheiten, z.B. Vermeidung eines zu hohen Säulenrückdruckes, nur in begrenztem Maße zu realisieren. Daher ist die zeitliche Änderung der Eluentenzusammensetzung der gebräuchlichste Weg zur Beeinflussung der Retentionszeiten in der HPLC. In den hier beschriebenen Versuchen wurde mittels einer HPLC-Gradientenpumpe von einem wässrigen HNO_3 -Grundeluenten ausgegangen und der Säureanteil darin schrittweise erhöht. Anhand dreier Beispiele ist in Abbildung 21 der Einfluss der Geschwindigkeit der Erhöhung der Säurekonzentration im Eluenten auf die Elution der Cr-Spezies gezeigt.

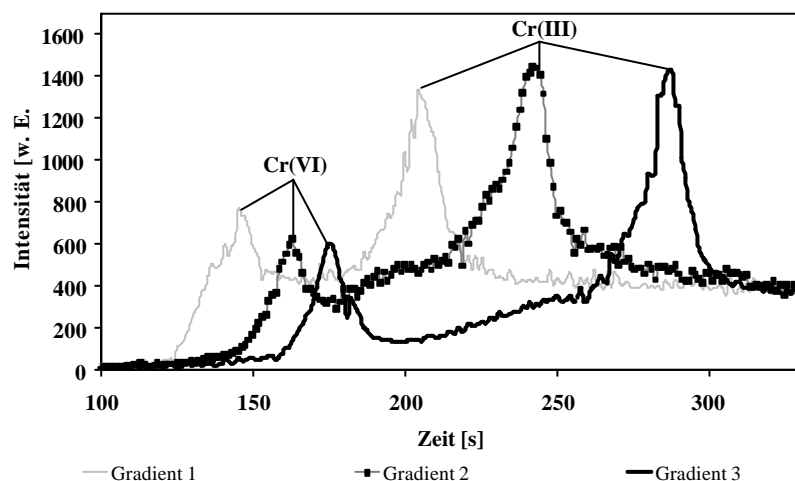


Abbildung 21: Einfluss der Gradientenführung auf die Cr(III)/Cr(VI)-Trennung. Innerhalb vier (Gradient 1), fünf (Gradient 2) und sechs (Gradient 3) Minuten wird linear

die Säurekonzentration von 0,1 auf 1 M HNO₃ erhöht. Konzentrationen der Spezies: Cr(III) = 10 ng mL⁻¹, Cr(VI) = 5 ng mL⁻¹.

Als besonders günstig für eine gute Trennung der Spezies hat sich bei diesen Untersuchungen 0,1 M HNO₃ als Grundeluent erwiesen, da hierdurch der Signaluntergrund durch Interferenzen nicht wesentlich erhöht wird. Nach Optimierung des Gradientenverlaufes wurde nach Aufgabe der Probe die Säurekonzentration in der mobilen Phase innerhalb von drei Minuten von 0,1 M HNO₃ auf 1 M HNO₃ gesteigert, da unter diesen Voraussetzungen eine gute Trennung beider Cr-Spezies in kurzer Zeit durchführbar ist. Abbildung 22 zeigt das Beispiel einer Standard-Lösung mit einer Konzentration von 1 ng mL⁻¹ Cr(III) und 0,5 ng mL⁻¹ Cr(VI). Aus diesem Chromatogramm lassen sich Nachweisgrenzen für die Cr-Spezies von deutlich unter 0,1 ng mL⁻¹ abschätzen.

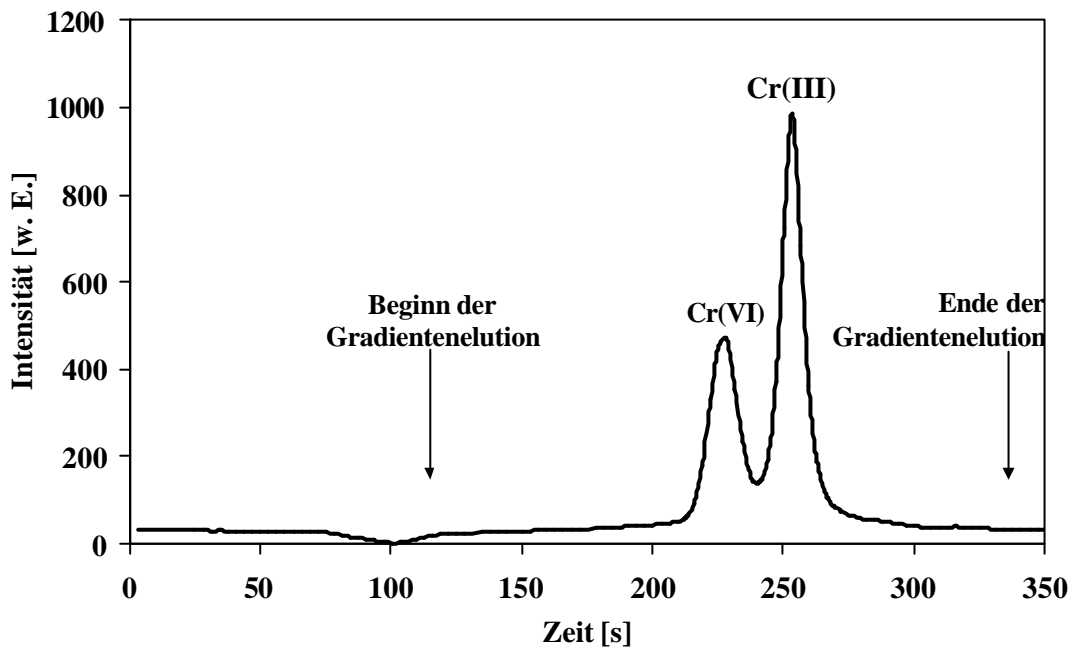


Abbildung 22: Chromatogramme einer Cr(III)/Cr(VI)-Trennung mittels Gradientenelution. Konzentrationen der Spezies: Cr(III) = 10 ng mL⁻¹, Cr(VI) = 5 ng mL⁻¹.

Problematisch für Trennung und Detektion in der oben gezeigten Weise erschien zunächst das Vorhandensein kohlenstoffhaltiger Probenbestandteile, wie sie insbesondere durch Extraktionsmittel häufig eingebracht werden. Wurden die Cr(III)/Cr(VI)-Standards in Extraktionsmitteln wie den Puffersystemen Na₂CO₃/NaHCO₃, CO₂/NaOH oder NaHCO₃/CO₂ angesetzt, so kam es bei der verwendeten Säule HPIC-AS5 während der Detektion zu spektralen Interferenzen durch die Bildung von ⁴⁰Ar¹²C⁺-Molekülen aus den zur Herstellung

des Puffers eingesetzten Chemikalien. Auch durch Variation der chromatographischen Bedingungen konnten die Cr-Signale nicht zeitlich von Interferenzsignalen separiert werden. Bei Verwendung der HPIC-AS5-Säule werden Pufferbestandteile gleichzeitig mit den Cr-Spezies mit Retentionszeiten zwischen 250 - 350 Sekunden eluiert, und durch die überlagerten spektralen Interferenzen können die Chromspezies nicht mehr bestimmt werden (siehe Abbildung 23).

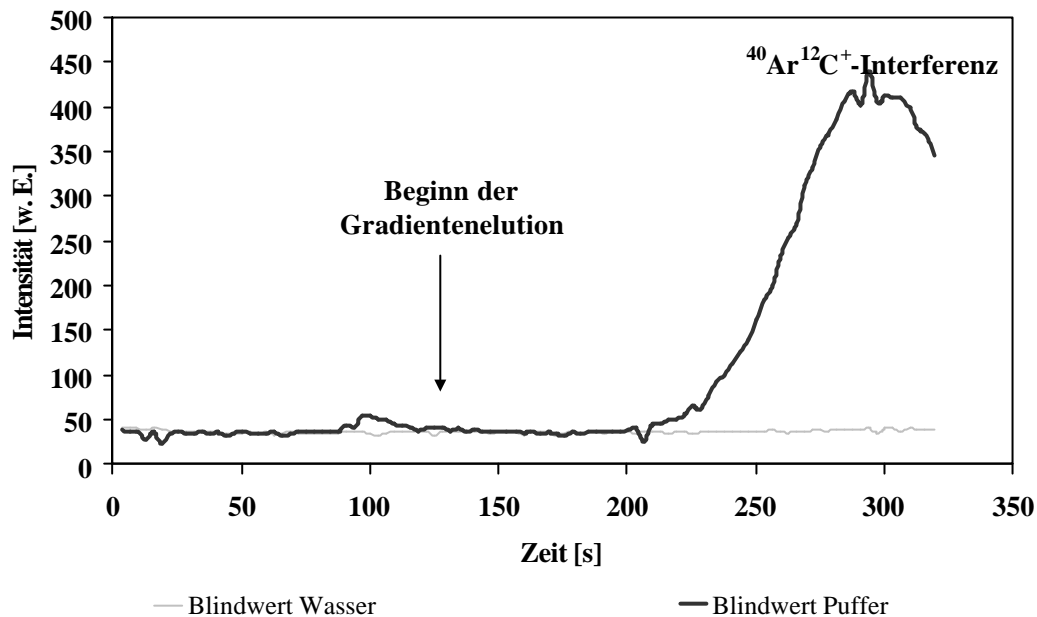


Abbildung 23: Trennung von Cr(III)/Cr(VI), angesetzt in einem $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer; Trennung durch Gradientenelution mit der Säule HPIC-AS5. Konzentration je Spezies: 5 ng mL^{-1} ; die Trennung eines Cr(III)/Cr(VI)-Gemisches in rein wässriger Lösung ist in Abbildung 22 dargestellt.

Daher sollte eine weitere Säule (HPIC-AS7) erprobt werden, die nach dem gleichen Grundprinzip aufgebaut ist wie die bisher getesteten, jedoch unterschiedliche Retentionszeiten für die zu untersuchenden Ionen aufweisen sollte. Die erwähnte Bildung von $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ tritt bei den eingesetzten Puffern zwar immer auf, jedoch sollte bei Wahl einer geeigneten Säule bzw. einer geeigneten HPLC-Gradientenführung eine Trennung zwischen Analytsignal und dem $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ -Peak und damit eine störungsfreie Detektion möglich sein. Es konnte gezeigt werden (Abbildung 24), dass mit der Säule HPIC-AS7 z.B. Hydrogencarbonat zeitlich von den für diese Untersuchung wichtigen Cr(III)/Cr(VI)-Spezies getrennt wird. Für alle weiteren Untersuchungen, wenn nicht anders erwähnt, wurde deshalb diese Säule zur Cr(III)/Cr(VI)-Trennung eingesetzt. Es ist hier anzumerken, dass bei dem gewählten Puffer bei pH 6,4

Cr(III) im wesentlichen als $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ vorliegt. Im Laufe der Elution mit einem HNO_3 -haltigen Eluenten jedoch wird das Dissoziationsgleichgewicht zum hydatisierten Cr^{3+} verschoben.⁵⁴

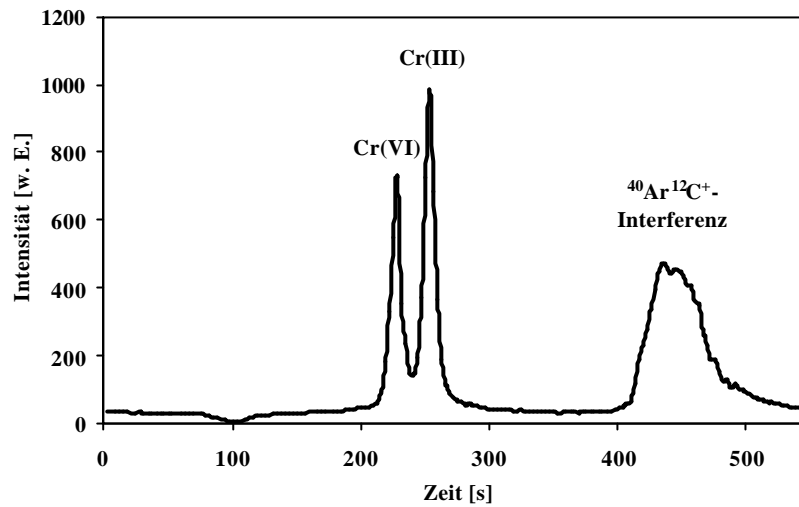


Abbildung 24: Elution einer Cr(III)/Cr(VI)-Standard-Lösung unter Verwendung der Säule HPIC-AS7 und beschriebener HNO_3 -Gradientenelution. Konzentrationen der Spezies: $\text{Cr(III)} = 10 \text{ ng mL}^{-1}$, $\text{Cr(VI)} = 7,5 \text{ ng mL}^{-1}$, hier im $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer.

Die Signale der aus dem Puffer im Plasma gebildeten $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ -Interferenzmoleküle traten im Spektrum erst mit hohen Retentionszeiten nach über 400 s und damit nach den Analytsignalen auf. In Abbildung 25 ist der Vergleich zwischen einer durch Interferenzen gestörten, niederaufgelösten und einer interferenzfreien, hochaufgelösten Messung beispielhaft an der Chromspeziation dargestellt.

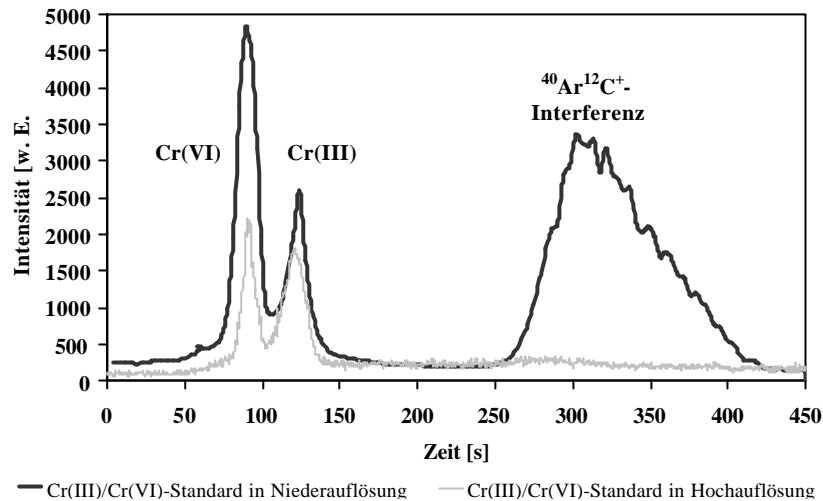


Abbildung 25: Vergleichende Messungen bei Niederauflösung und Hochauflösung der MS. Elution einer Cr(III)/Cr(VI)-Standard-Lösung unter Verwendung der Säule HPIC-AS7 und beschriebener HNO₃-Gradientenelution. Konzentrationen der Spezies: Cr(III) = 5 ng mL⁻¹, Cr(VI) = 15 ng mL⁻¹, hier im NaHCO₃/CO₂-Puffer.

Trotz der bei beiden Messungen gleich gewählten Cr-Konzentration trat ein Intensitätsunterschied auf, was durch die geringere Ionentransmission bei höherer Auflösung gerätetechnisch bedingt ist. Da bei der Hochauflösung das Cr-Signal nicht vom ⁴⁰Ar¹²C⁺-Signal überlagert wird, trat im Chromatogramm auch keine Störung auf. Da bei höherer Auflösung jedoch schlechtere Nachweisgrenzen erzielt werden, ist diese Analysetechnik hier nur als diagnostisches Hilfsmittel zur Aufklärung spektraler Interferenzen geeignet. Abbildung 26 zeigt eine Kalibrierung mit Standards im Bereich von 0,5 bis 10 ng mL⁻¹ im NaHCO₃/CO₂-Puffer (5 mM). Der optimierte Grundeluent ist 0,1 M HNO₃, und der Gradient verläuft in 180 Sekunden von 0,1 M nach 1 M HNO₃. Cr(III) und Cr(VI) sind hiermit ausreichend voneinander getrennt.

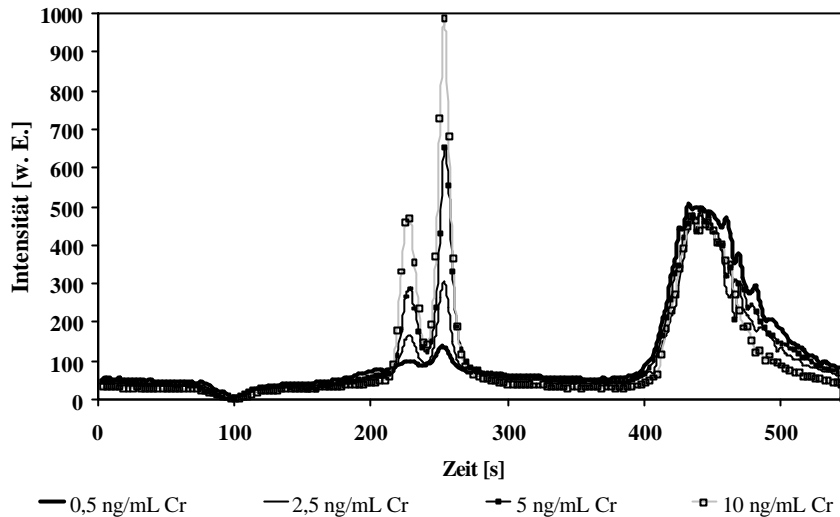


Abbildung 26: Kalibrierung der Chromspeziation. Elution von Cr(III)/Cr(VI)-Standard-Lösungen im $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer, Trennung durch Verwendung der Säule HPIC-AS7 und beschriebener HNO_3 -Gradientenelution.

Aus der Kalibrierung konnte eine Nachweisgrenze von unter $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die Reproduzierbarkeit erwies sich bei vier Wiederholungsinjektionen einer Cr(III)/Cr(VI)-Standardlösung der Konzentration 5 ng mL^{-1} je Spezies im niederaufgelösten Modus bzw. 50 ng mL^{-1} je Spezies im hochaufgelösten Modus mit einer relativen Standardabweichung von $< 2 \%$ für beide Wertigkeitsstufen als sehr gut. Die analytischen Kenngrößen sind zusammenfassend in Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13: Verfahrenskenngrößen der Trennung von Cr(III)/Cr(VI) mittels Ionenaustauschchromatographie (Säule: HPIC-AS7) und Detektion mittels ICP-MS.

Kurzzeitreproduzierbarkeit (N = 3, t = 60 min)	$< 2 \%$ für beide Spezies
Langzeitreproduzierbarkeit (N = 19, t = 9 h)	Cr(III): 2,2 % Cr(VI): 2,5 %
Nachweisgrenze (Probenvolumina $100 \mu\text{L}$, 3σ -Definition ¹⁶⁹)	Cr(III): $< 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ Cr(VI): $< 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$
Dynamischer Bereich	3 Dekaden

Die Temperatur im Trennsystem kann eine entscheidende Bedeutung für die erfolgreiche Separation verschiedener Spezies haben. Um auch diesen Einfluss zu untersuchen und weitere mögliche Parameter zu ermitteln, mit denen bei einem vorliegenden

Trennproblem geeignete Mittel zur Verbesserung einer Trennung zur Verfügung stehen, wurde die Trennsäule des chromatographischen Systems zur Temperierung in einen Säulenofen eingebaut. Mit diesem Ofen kann die Säule prinzipiell von -30 °C bis $+85\text{ °C}$ beheizt werden. Da jedoch Temperaturen von $<0\text{ °C}$ bei wässrigen Elutionssystemen nicht anwendbar sind und besonders in sauren Medien Transformationsprozesse bei Temperaturen $>65\text{ °C}$ zu erwarten sind, wurden die Untersuchungen in dem Temperaturintervall $5\text{ °C} - 60\text{ °C}$ durchgeführt. Der Einfluss der Temperatur auf die Cr(III)/Cr(VI)-Trennung unter den beschriebenen optimierten Bedingungen der Gradientenelution ist in Abbildung 27 dargestellt.

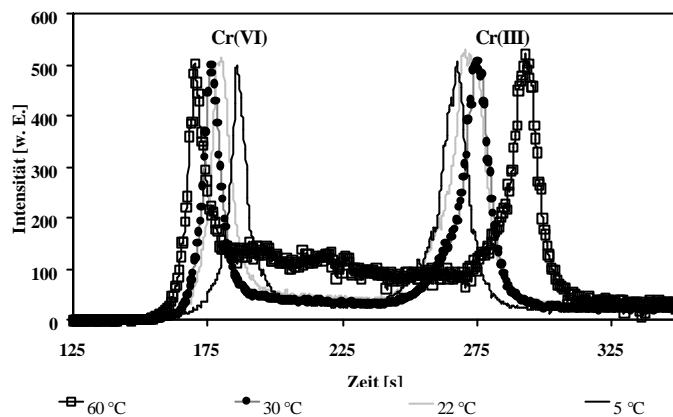


Abbildung 27: Temperatureinfluss auf die Trenneigenschaften. Säule: HPIC-AS7, Konzentrationen der Spezies im $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer: $\text{Cr(III)} = 10\text{ ng mL}^{-1}$, $\text{Cr(VI)} = 15\text{ ng mL}^{-1}$.

Es ist zu erkennen, dass die Retention der beiden Chromspezies bei Änderung der Temperatur unterschiedlich ausfällt. Das zuerst eluierte Cr(VI) wird bei einer Erhöhung der Temperatur im chromatographischen System zunehmend schneller von der Säule entfernt, während Cr(III) bei steigender Temperatur stärker auf der Säule zurückgehalten und dementsprechend später eluiert wird.

Mit Hilfe dieser Beeinflussung des Retentionsverhaltens ist es nun möglich, das Retentionsverhalten einer Spezies zu verändern, was gerade bei komplexen Trennproblemen von Bedeutung sein kann. Fallen die Signale einer Spezies mit interferierenden Signalen von Probenbestandteilen zusammen, so kann kontrolliert in den chromatographischen Lauf eingegriffen werden. Da jedoch im Falle von Cr(III)/Cr(VI) die Trennung bei

Raumtemperatur und unter den gewählten optimierten Bedingungen gut möglich ist, wurde in den weiteren Untersuchungen auf eine Temperierung der Säule verzichtet.

Die Vorteile, die bereits in den Voruntersuchungen zum Einsatz der ICP-MS als Detektor führten, gelten in gleicher Weise für das Trennsystem, so insbesondere die Multielement- und Multispeziesfähigkeit. Dies ist insofern von Bedeutung, als in Umweltproben stets eine ganze Reihe von Spezies verschiedener Elemente zu erwarten und zu untersuchen ist und die Multielementfähigkeit eine wichtige Rolle für die Quantifizierung mit Hilfe innerer Standards spielt. Diese Quantifizierungsart wird z.B. dann benutzt, wenn in einem Probengemisch nur von wenigen Komponenten die Konzentration bestimmt werden soll, auf eine externe Kalibrierung wegen zu erwartender Matrixeinflüsse jedoch nicht zurückgegriffen werden kann oder die Technik der Standardaddition zu aufwendig ist.

Matrixeffekte bei der Detektion können Signaldepressionen hervorrufen, die auch mit Hilfe eines internen Standards nicht mehr ausgeglichen werden können. Dies gilt umso mehr bei einer Gradientenelution, da durch die Variation des Eluenten drastisch in das Detektionssystem eingegriffen wird. Eine Variation des Eluenten von 0,1 M HNO₃ auf 1 M HNO₃ bewirkt z.B. beim Einsatz der HHPN als Probeneintragssystem aufgrund unterschiedlicher Aerosolbildung deutliche Signalbeeinflussungen, was am Beispiel der Cr-Detektion gezeigt werden soll. In Abbildung 28 sind die Signalintensitäten bei der Zerstäubung einer Cr-Lösung dargestellt. Als interner Standard wurde Indium eingesetzt, als Bezug diente das System mit 0,014 M HNO₃ als Eluent. Es ist zu erkennen, dass sowohl das Cr- als auch das In-Signal oberhalb einer Säurekonzentration von 0,1 M HNO₃ einer deutlichen Depression unterliegen, jedoch nicht im gleichen Maße. Deshalb ist eine richtige Korrektur nur bis zu einer Säurekonzentration von ca. 0,3 M HNO₃ möglich. Dies schließt den Einsatz eines im Eluenten befindlichen internen Standards zur Quantifizierung aus, und es muss ein chromatographischer innerer Standard eingesetzt werden.

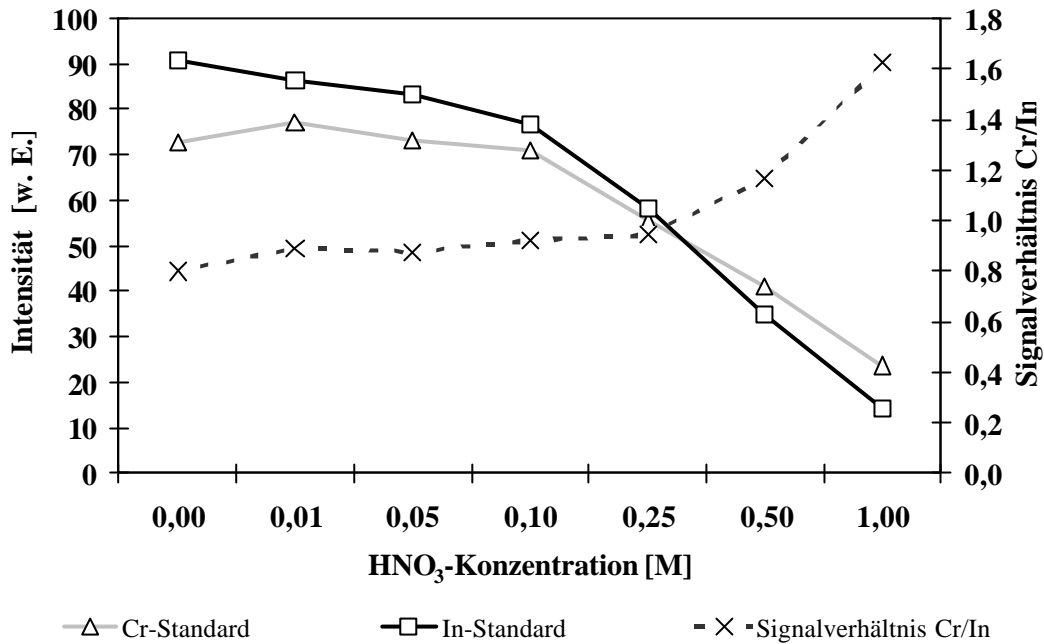


Abbildung 28: Einfluss der HNO₃-Konzentration auf die Signalintensitäten bei der Chromdetektion mittels HHPN und ICP-MS.

Diese Methode wird in der Routineanalytik bereits sehr häufig angewendet und liefert dort gute Ergebnisse. Wichtiger Teilschritt einer derartigen Maßnahme ist jedoch immer die Suche nach einer geeigneten Standardsubstanz. An eine solche werden folgende Anforderungen gestellt: sie

- darf in der Probe nicht vorhanden sein,
- muss im Chromatogramm nahe am zu quantifizierenden Analyten eluiert werden,
- muss ausreichend nachweisstark detektierbar sein.

Die mit der Auswahl solcher Standardsubstanzen verbundenen Untersuchungen werden anhand von Abbildung 29 bis Abbildung 32 für einige Elemente bzw. Elementspezies dargestellt.

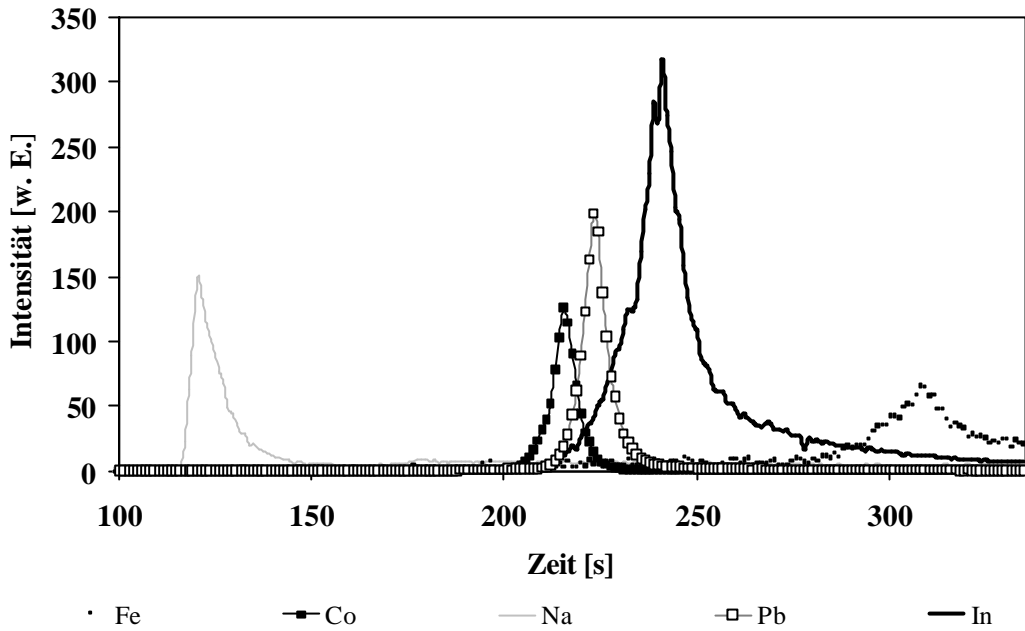


Abbildung 29: Chromatogramme einer Multielementlösung. Säule: HPIC-AS7, 10 mM NaHCO₃/CO₂-Puffer, Konzentration je Element: 100 ng mL⁻¹.

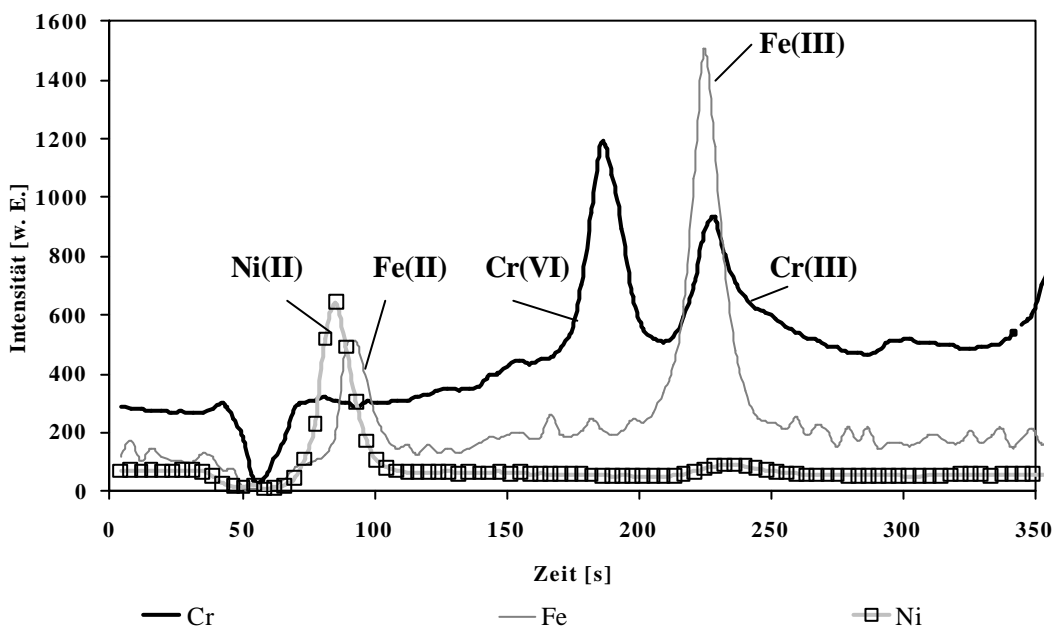


Abbildung 30: Chromatogramme einer Multielementlösung. Säule: HPIC-AS7, 10 mM NaHCO₃/CO₂-Puffer, Konzentrationen der Spezies: Cr(III) = Cr(VI) = Ni(II) = 25 ng mL⁻¹, Fe(II) = Fe(III) = 100 ng mL⁻¹.

Aus Abbildung 29 und 30 ist zu erkennen, dass mit dem eingesetzten Trennsystem verschiedene Metalle und deren Spezies getrennt werden können. Es wird nach Ladung bzw. effektiver Ladungsdichte der Ionen unterschieden.

Die Gruppe der einwertigen Ionen wird kaum zurückgehalten und kurz nach dem Totvolumen eluiert, zweiwertige Kationen werden stärker zurückgehalten und deutlich von den einwertigen getrennt eluiert, und dreiwertigen Ionen verlassen die Säule mit einer nochmals erhöhten Retentionszeit. Bei gleichwertigen Ionen kommt es nur zu einer geringen Verschiebung der Retentionszeiten, hervorgerufen z.B. durch Ladung abschirmende Effekte der die Ionen umgebenden Hydrathüllen. Somit können verschieden geladene Kationen sowie Anionen voneinander getrennt werden.

Durch diese Eingruppierung verschiedener Ionen nach ihrer Ladung kann als innerer Standard i.d.R. ein Ion aus der entsprechenden Gruppe gewählt werden. Unter Berücksichtigung aller angegebenen Voraussetzungen an einen solchen Standard kann z.B. für Cr(III) sehr gut In herangezogen werden, da dieses Element in Umweltproben üblicherweise nicht nachweisbar ist.

Für Cr(VI) als Oxo-Anion, welches nicht in das allgemeine Retentionsschema nach Ionenwertigkeit eingegliedert werden kann, ist die entsprechende Zuordnung eines inneren Standards nicht einfach möglich. Hier könnte aber z.B. ein stark retardiertes zweiwertiges Kation herangezogen werden, welches eine ähnliche Retentionszeit aufweist wie Cr(VI). Hierbei ist jedoch der pH-Wert der Probe und, damit verbunden, die Ladung des Cr(VI)-Oxo-Anions von besonderer Bedeutung für die Zuordnung.

Es konnte gezeigt werden, dass das entwickelte Verfahren zur Cr-Speziation auch durch einen Überschuss von Begleitelementen nicht in seiner Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Kationen oder Anionen (z.B. K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) im bis zu tausendfachen Überschuss haben keinen Einfluss auf die Trennung oder die Bestimmung der Cr-Spezies.

Weiterhin können mit der eingesetzten Trenntechnik neben Cr(III)/Cr(VI) auch weitere Spezies getrennt werden. Exemplarisch sind die erfolgreichen Trennungen der Redox-Paare Fe(II)/Fe(III) in Abbildung 31 und Se(IV)/Se(VI) - zusammen mit einer organischen Se-Verbindung - in Abbildung 32 dargestellt. Anhand dieser Beispiele sollen mögliche Einsatzgebiete bei der wertigkeitsselektiven Bestimmung weiterer Elemente aufgezeigt werden.

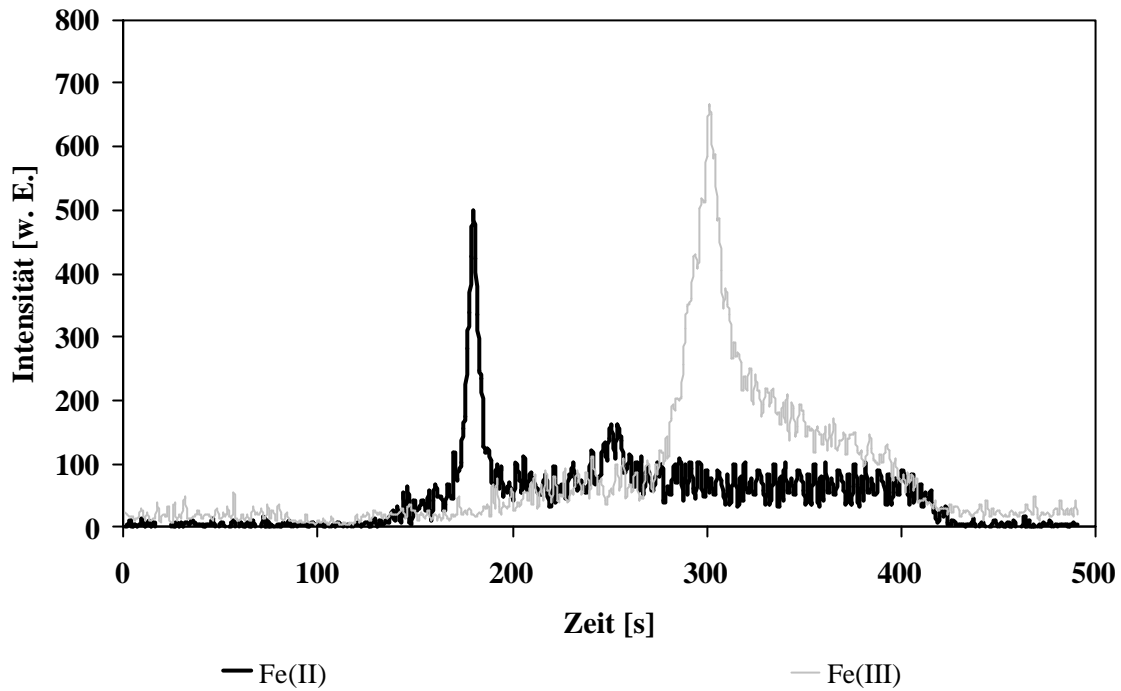
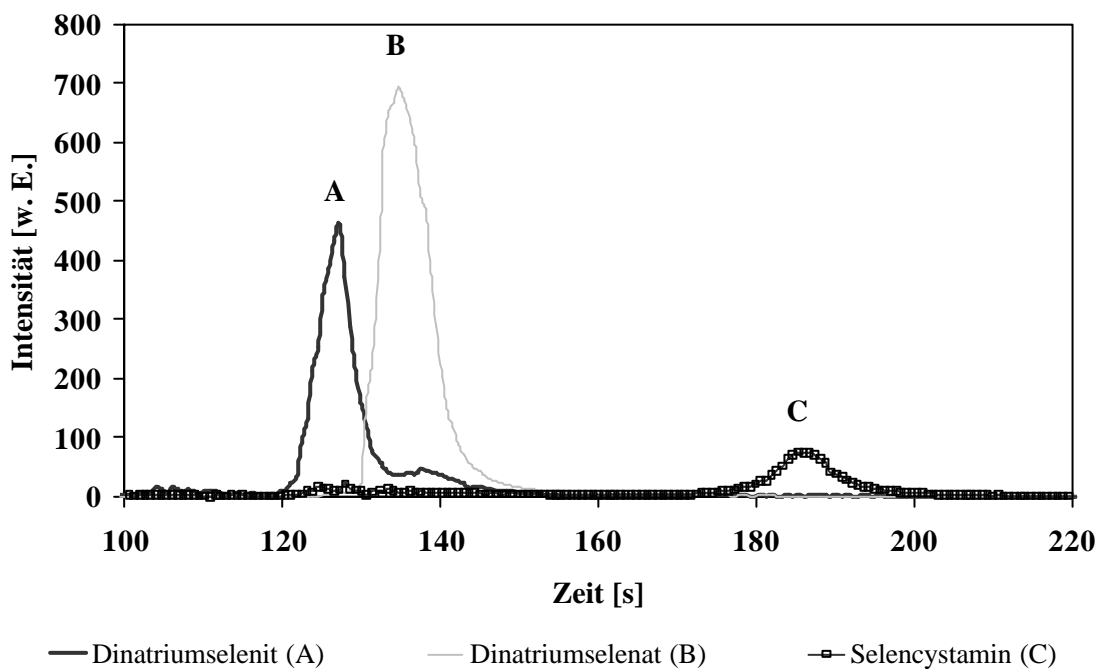


Abbildung 31: Fe(II)/Fe(III)-Trennung; Konzentration je Spezies: 100 ng mL^{-1} .

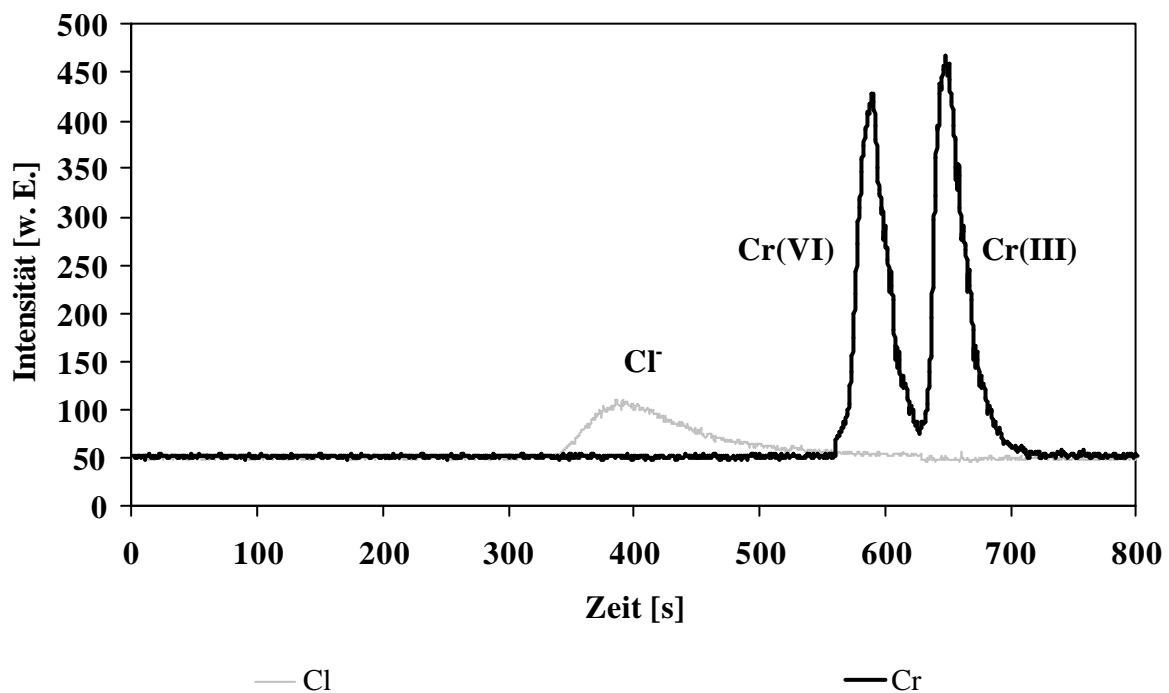


Säule: HPIC-AS7, 10 mM NaHCO₃/CO₂-Puffer.

Abbildung 32: Selenspezies-trennung; Konzentration je Spezies: 200 ng mL^{-1} .
Säule: HPIC-AS7, 10 mM NaHCO₃/CO₂-Puffer.

Auch hier werden die Spezies ihrer Wertigkeit entsprechend eluiert, und zwar sowohl als Kationen wie auch als Oxo-Anionen. Letztere weisen allerdings eine deutlich größere Variation in ihrer effektiven Ladungsdichte und somit auch in der Retentionszeit auf. Werden z.B. Selenit und Selenat mit nur geringem Unterschied in der Retention zwischen den zweiwertigen und dreiwertigen Kationen eluiert, so verlassen Carbonat-Ionen (im sauren CO_2 aq.) die Säule erst deutlich nach den höherwertigen Kationen. Insgesamt zeigen die Versuche, dass unterschiedlich geladene Ionen - Anionen und Kationen - voneinander getrennt werden.

Diese Trennleistung bekommt Bedeutung bei der Cr(III)/Cr(VI)-Speziation stark chloridhaltiger Proben. Die durch Chlorid hervorgerufene Molekülinterferenz durch ClOH^+ könnte die Chromdetektion mittels ICP-MS stören. Da einwertige Anionen jedoch vor den höherwertigen Anionen bzw. Kationen eluiert werden, kann eine Trennung der Chloridinterferenz mit den Cr-Signalen herbeigeführt werden (Abbildung 33). Hierbei wird zunächst die vollständige Elution der Chlorid-Ionen abgewartet, bis daran anschließend das Gradientenprogramm gestartet und die Cr-Speziation durchgeführt wird.



**Abbildung 33: Trennung von Cl^- und Cr(III)/Cr(VI); Konzentrationen der Spezies:
 $\text{Cr(III)} = \text{Cr(VI)} = 10 \text{ ng mL}^{-1}$, $\text{Cl}^- = 1000 \text{ ng mL}^{-1}$;
 chromatographische Bedingungen siehe Tabelle 14.**

Somit lässt sich feststellen, dass mittels der eingesetzten Säule sowohl eine Multielement- als auch eine Multispeziesanalyse bezüglich Anionen und Kationen durchgeführt werden kann. Die endgültigen chromatographischen Bedingungen und wichtige Betriebsparameter sind noch einmal in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Zusammenfassung der chromatographischen Betriebsparameter zur Cr(III)/Cr(VI)-Speziation.

HPLC-System	K1000, Fa. Knauer, Berlin
HPLC-Säule	HPIC-AS7, Fa. Dionex, Idstein
Grundeluent	0,1 M HNO ₃
Gradient	linear von 0,1 M HNO ₃ bis 1 M HNO ₃ in 180 Sekunden
Puffer (Analytlösung)	NaHCO ₃ /CO ₂ -Puffer, pH = 6,4
HPLC-Föderrate	1,2 mL min ⁻¹
Probenaufgabevolumen	0,1 mL

Zur Speziation von Chrom wurden zwei voneinander unabhängige Verfahren beschrieben, von denen allerdings im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur noch eines eingesetzt wurde. Die Chromspeziation mittels Al₂O₃ als Trennphase konnte zwar erfolgreich durchgeführt werden, jedoch sind die analytischen Güteziiffern zur Lösung umweltrelevanter Problemstellungen nicht ausreichend.

Hingegen konnten mit der Ionenaustauschchromatographie auf Basis von PS/DVB-Austauscherharzen Speziestrennungen und -bestimmungen mit hohem Multielement-Nachweisvermögen ausgearbeitet und für eine Cr(III)/Cr(VI)-Speziation genutzt werden. Nur hiermit können angesichts der zu erwartenden geringen Konzentrationen die für Cr-Bestimmungen in Außenluftaerosolen notwendigen Untersuchungen realisiert werden.

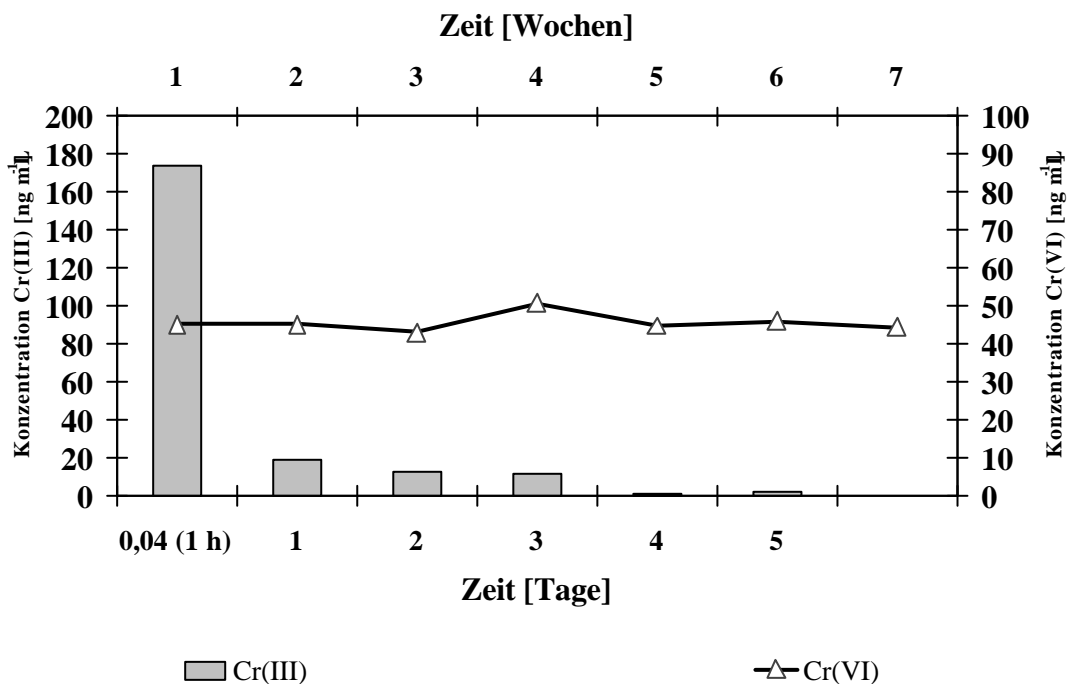
3.5 Untersuchungen und Maßnahmen zum Erhalt von Speziesinformationen

Für die quantitative Erfassung veränderlicher Spezies wie z.B. Cr(III)/Cr(VI) muss gewährleistet sein, dass sich diese während der einzelnen Verfahrensschritte nicht verändern. Die Richtigkeit der Analysenergebnisse hängt maßgeblich von der Stabilität der zu betrachtenden Spezies in einem gewählten Medium sowie von einer artefaktfreien

Probenbehandlung ab. Hierunter werden Probenahme, Probenkonservierung, –lagerung und -aufbereitung verstanden. Stets ist bezüglich der zu bestimmenden Analyten eine möglichst schonende Vorgehensweise notwendig, insbesondere bei der erforderlichen Überführung der Spezies in ein zur Analyse geeignetes Medium. Zudem sind Blindwerte zu vermeiden oder möglichst gering zu halten, da andernfalls eine Spezieszuordnung nur schwer und nicht reproduzierbar möglich ist.

Probenlagerung

Erste Untersuchungen zeigten, dass die mittels des Aerosolgenerators erzeugten und auf den verwendeten Sammelfiltern (Materialien: Polycarbonat und Cellulosenitrat) abgeschiedenen Cr(VI)-Aerosole bis zu zwei Monate stabil blieben (Abbildung 34, rechte Ordinate/obere Abszisse). Selbst in einer gesättigten Wasserdampfatmosfera im Exsikkator konnten keinerlei Umwandlungen beobachtet werden. Somit kann das verwendete Filtermaterial als eine mögliche wichtige Quelle für eine Cr(VI)-Reduktion ausgeschlossen



werden.

Abbildung 34: Ablöseverhalten von Cr(III) vom Polycarbonatfilter über einen Lagerungszeitraum von fünf Tagen (linke Ordinate/untere Abszisse) sowie von Cr(VI) vom Polycarbonatfilter über einen Lagerungszeitraum von acht Wochen (rechte Ordinate/obere Abszisse); Extraktion über 30 Minuten, hier mittels H_2O , und Detektion mittels ICP-MS.

Es zeigte sich jedoch auch, dass Cr(III) als frisch auf einem Filter gesammeltes Aerosol leicht, nach etwa einem Messtag (> zwölf Stunden) jedoch nur noch zu ca. 10 % in Wasser oder einer neutralen Pufferlösung löslich ist (Abbildung 34, linke Ordinate/untere Abszisse). Hier ist von der Bildung schwerlöslicher Hydroxide bzw. Oxidhydrate auszugehen, so dass Cr(III) nur durch eine saure Extraktionslösung oder vollständigen Aufschluss der Filter wieder in Lösung zu bringen ist. Dies muss jedoch wegen der Gefahr der Cr(VI)-Transformation vermieden werden. Die Trennung mit Wasser als Extraktionsmittel eignet sich daher bestenfalls als operationelle Speziation im Sinne eines vereinfachten Screeningverfahrens zur Bestimmung wasserlöslicher Cr(VI)- und schwer löslicher Cr(III)-Spezies, womit erste Erkenntnisse über die Beschaffenheit einer Probe gewonnen werden könnten.

Problematisch ist eine längere Aufbewahrung der Filter. Dies zeigt Abbildung 35 an Hand der Umwandlung von Cr(VI)-Partikeln, welche über einen Zeitraum von vier Monaten auf zwei verschiedenen Filtern trocken gelagert wurden. Auf Cellulosenitrat wurden nach dieser Zeit etwa 30 % des Cr(VI) reduziert. Umgekehrt kann Cr(III) durch Lagerung auf Polycarbonatfiltern oxidiert werden (s. Abbildung 36).

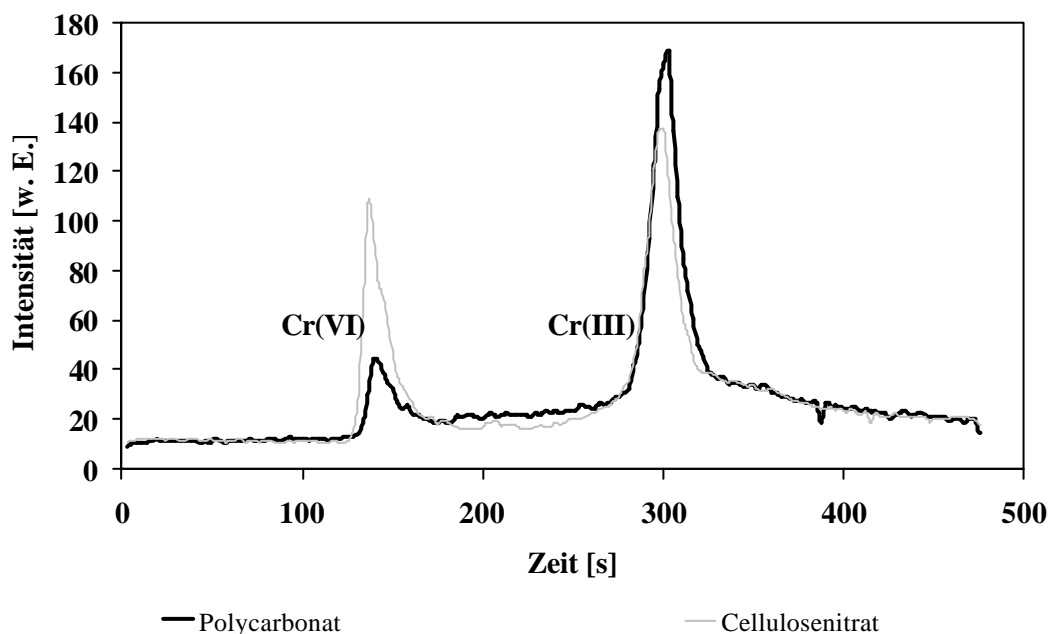
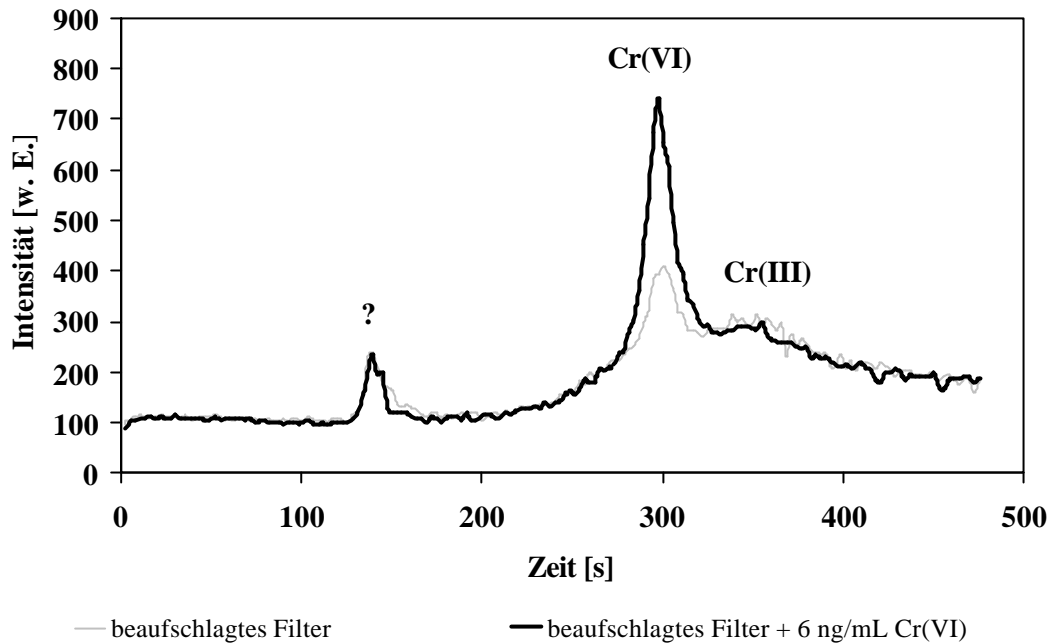


Abbildung 35: Reduktion von Cr(VI) nach 4 Monaten Lagerung auf verschiedenen Filtermaterialien. Chromatogramm nach Extraktion der Filter mittels H_2O .



**Abbildung 36: Oxidation von Cr(III) nach Lagerung auf Polycarbonatfiltern.
Chromatogramm nach Extraktion der Filter mittels H_2O .**

Abbildung 36 zeigt die Umwandlung von Cr(III)-Partikeln, welche vier Monate trocken auf Polycarbonatfiltern aufbewahrt wurden. Zwar ließ sich nur noch ein geringer Anteil des aufgebrachten Cr(III) in Lösung bringen, jedoch war deutlich Cr(VI) detektierbar, welches auch durch Standardzugabe eindeutig charakterisiert werden konnte. Unter den gewählten Bedingungen hatten sich ca. 20 % des Cr(III) zu Cr(VI) umgewandelt. Ein Signal am Anfang des Chromatogramms konnte keiner Spezies zugeordnet werden.

Weitere Einflußfaktoren für die Speziesstabilität bei der Lagerung, wie die Temperatur und die umgebende Atmosphäre, wurden untersucht. Hierzu wurden jeweils mit Cr(III) bzw. Cr(VI) beaufschlagte Filter unter Lichtausschluss im Labor bei Raumtemperatur sowie im Gefrierschrank bei -18 °C gelagert. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Transformationsprozesse sowohl in der Kälte als auch unter Lichtausschluss etwa um den Faktor zwei langsamer ablaufen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die Filter kühl und unter Lichtausschluss gelagert werden sollten. Außerdem sollte die Dauer der Lagerung möglichst gering gehalten werden. Zwischen dem Abscheiden der Aerosole und der Analyse sollten nicht mehr als vier Wochen liegen, da innerhalb dieses Zeitraumes noch keine Umwandlungen festzustellen waren.

An den Testaerosolen wurden weitere Untersuchungen zur Stabilität der einzelnen Spezies bei der Probenahme unter besonderer Berücksichtigung von Begleitsubstanzen

durchgeführt. Da Dieselruß stark reduzierend wirkt, sollte dessen Einfluss auf Cr(VI) untersucht werden. Die Ergebnisse entsprachen jedoch nicht generell den Erwartungen (Abbildung 37).

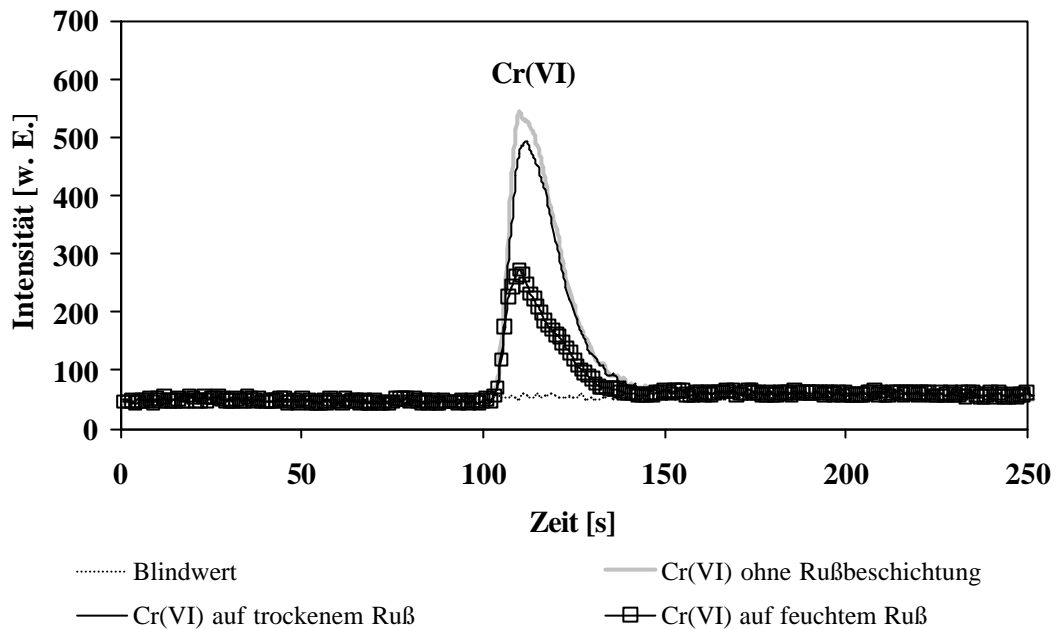


Abbildung 37: Stabilitätsuntersuchungen an Cr(VI) auf mit Dieselruß beschichteten Polycarbonatfiltern bei unterschiedlicher Feuchte. Chromatogramm nach Extraktion der Filter mittels H_2O .

In Abbildung 37 ist zu erkennen, dass unter trockenen Bedingungen im Exsikkator Cr(VI) sowohl auf reinen Filtern als auch auf rußbeschichteten Filtern ohne deutliche Speziesverluste gelagert werden kann. Gleiches gilt auch für eine Lagerung von reinen Cr(VI)-Filtern unter feuchten Bedingungen. Unter diesen Lagerungsbedingungen wurde nach einem Zeitraum von einer Woche nur eine geringe Abnahme an Cr(VI) von ca. 2 - 3 % beobachtet. Währenddessen hatte in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre in diesem Zeitraum etwa die Hälfte des auf Dieselruß abgeschiedenen Cr(VI) reagiert. Es konnte jedoch nicht ermittelt werden, ob die andere Hälfte als Cr(III) vorlag, da dieses unter den gewählten Extraktionsbedingungen nicht in Lösung geht. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass abgeschiedene Aerosole trocken aufbewahrt werden sollten.

Extraktionsmedium

Die auf Filtern abgeschiedenen Aerosole müssen vor der Detektion von den Filtern extrahiert werden. Dem hierzu verwendeten Puffersystem kommt dabei eine entscheidende Bedeutung bezüglich der Zuverlässigkeit der Analysenresultate zu: einerseits müssen stets gleich bleibende, reproduzierbare Arbeitsbedingungen gewährleistet sein, andererseits darf es während der Extraktion zu keiner Transformation der Spezies kommen. Insgesamt werden daher folgende Anforderungen an das Puffersystem gestellt:

- Konservierung der Spezies, d.h. keine Transformationsprozesse während der Lagerung, der Extraktion von Umgebungsaerosolproben, der Trennoperationen sowie der Detektion,
- Möglichkeit zur Variation des pH-Bereiches von 6 - 10 (dieser pH-Bereich wurde ausgewählt, da zur Stabilisierung der Chromspezies in der Literatur ein Puffer aus diesem Bereich empfohlen wird^{69, 117, 118, 119, 121, 122}),
- gute Kompatibilität mit der ICP-MS, d.h. möglichst geringe Störung bei der Zerstäubung und Abwesenheit spektraler und nicht-spektraler Interferenzen während der Detektion,
- ausreichende Pufferkapazität, um die auf Filtern abgeschiedenen Aerosole zu extrahieren und dabei einen konstanten pH-Wert zu garantieren.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden verschiedene Puffersysteme zur Extraktion der Aerosolproben untersucht und auf ihre Anwendbarkeit bezüglich der Cr(III)/Cr(VI)-Trennung und -Lagerung überprüft. Erprobt wurden folgende acht Puffersysteme, die sich bereits in anderen Arbeiten zur Extraktion von Umweltproben als geeignet erwiesen hatten, und zwar jeweils in verschiedenen Pufferkonzentrationen und teilweise bei verschiedenen pH-Werten:

- | | |
|---|--|
| 1.) Na(CH ₃ COO)/CH ₃ COOH | 5.) Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ |
| 2.) H ₃ BO ₃ /NaOH/HCl | 6.) CO ₂ /NaOH |
| 3.) KH ₂ PO ₄ /Na ₂ HPO ₄ | 7.) NaOH/Citronensäure/H ₃ PO ₄ /H ₃ BO ₃ /HCl |
| 4.) Imidazol/HCl | 8.) NaHCO ₃ /CO ₂ |

Prinzipiell ist eine chromatographische Trennung mit mehreren der angegebenen Puffer möglich, jedoch haben sich im Rahmen der gestellten Anforderungen aus den unten genannten Gründen nicht alle bewährt. Die Kennzeichnung von Signalen in den Chromatogrammen mit einem „!“ bedeutet, dass für die beiden Cr-Spezies mehr als zwei

Signale erhalten wurden. Die mit einem bzw. „!“ gekennzeichneten Signale in den Chromatogrammen konnten, auch durch Vergleich mit Cr-Speziesstandards, nicht eindeutig identifiziert werden.

Für den $\text{NaCH}_3(\text{COO})/\text{CH}_3\text{COOH}$ -Puffer ergeben sich bei höheren Konzentrationen (ab 2,4 mM) Störungen und deutliche Signalschwankungen während des chromatographischen Laufes (Abbildung 38). Bei geringer Pufferkonzentration ist zwar eine Trennung der Cr-Spezies möglich, die Pufferkapazität reicht dann jedoch nicht mehr aus, um Umweltproben, wie auf Filtern abgeschiedene Aerosole, bei einem konstanten pH-Wert zu halten, so dass dieses Puffersystem nicht weiter eingesetzt wurde.

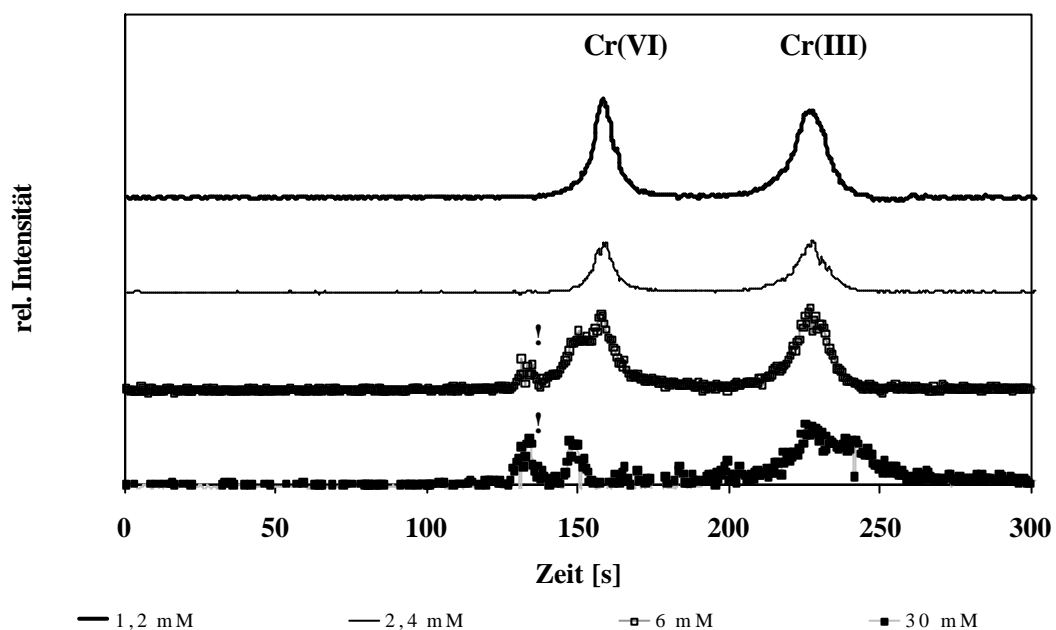


Abbildung 38: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})/\text{CH}_3\text{COOH}$ -Puffers in unterschiedlicher Konzentration als Extraktionsmittel, hier $\text{pH} = 5,8$. Trennsäule: HPIC-AS7, HNO_3 -Gradientenelution, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

Auch der $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}/\text{HCl}$ -Puffer scheint für die Trennung von Cr(III)/Cr(VI) ungeeignet zu sein. Oberhalb einer H_3BO_3 -Pufferkonzentration von 2 mM wird Cr(III) nicht mehr erkennbar retardiert (s. Abbildung 39). Nur bei geringeren Pufferkonzentrationen kommt es bei der chromatographischen Trennung zu keinen Störungen, jedoch ist dann auch hier keine ausreichende Pufferkapazität für die Extraktion mehr vorhanden.

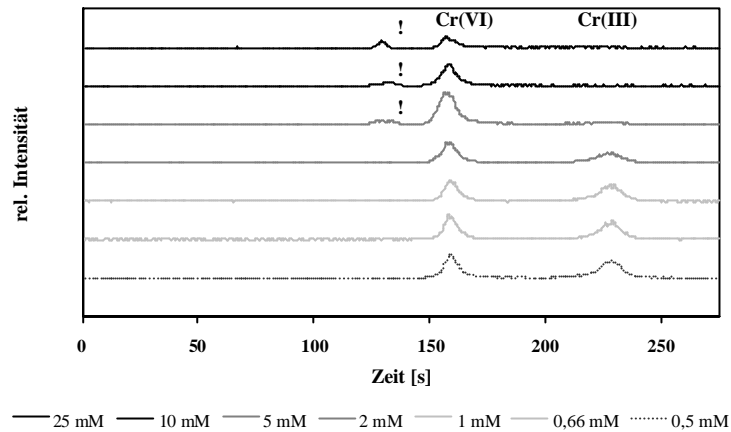


Abbildung 39: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des $H_3BO_3/NaOH/HCl$ -Puffers in unterschiedlicher Konzentration als Extraktionsmitte, hier $pH = 7,8$. Chromatogramme angeordnet von oben nach unten in abnehmender Konzentration des Puffers. Trennsäule: HPIC-AS7, HNO_3 -Gradientenelution, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

Der Phosphat-Puffer KH_2PO_4/Na_2HPO_4 bewirkt oberhalb einer Konzentration von 12 mM bei der Detektion mittels ICP-MS einen deutlichen Empfindlichkeitsverlust (Abbildung 40). Prinzipiell wäre dieser Puffer bis zu der angegebenen Konzentration geeignet, für Außenluft-Filterproben würde jedoch das Nachweisvermögen nicht mehr ausreichen.

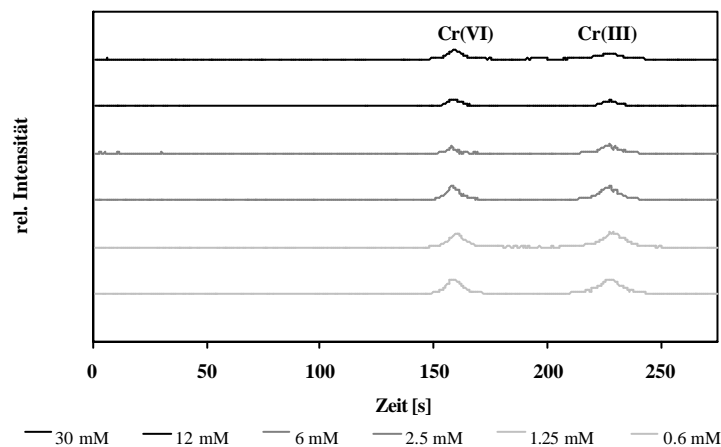


Abbildung 40: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des Phosphat-Puffers KH_2PO_4/Na_2HPO_4 in unterschiedlicher Konzentration als Extraktionsmittel, hier $pH = 6,4$. Chromatogramme angeordnet von oben nach unten in abnehmender Konzentration des Puffers. Trennsäule: HPIC-AS7, HNO_3 -Gradientenelution, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

Weiterhin können die Cr-Spezies in diesem Puffer nur über einen sehr kurzen Zeitraum stabilisiert werden, bereits nach 2 Stunden treten Verschiebungen von Retentionszeiten (Abbildung 41) und eine Auftrennung der Cr(III)/Cr(VI)-Signale in mehrere Fraktionen auf, möglicherweise durch sich einstellende Dissoziationsgleichgewichte.

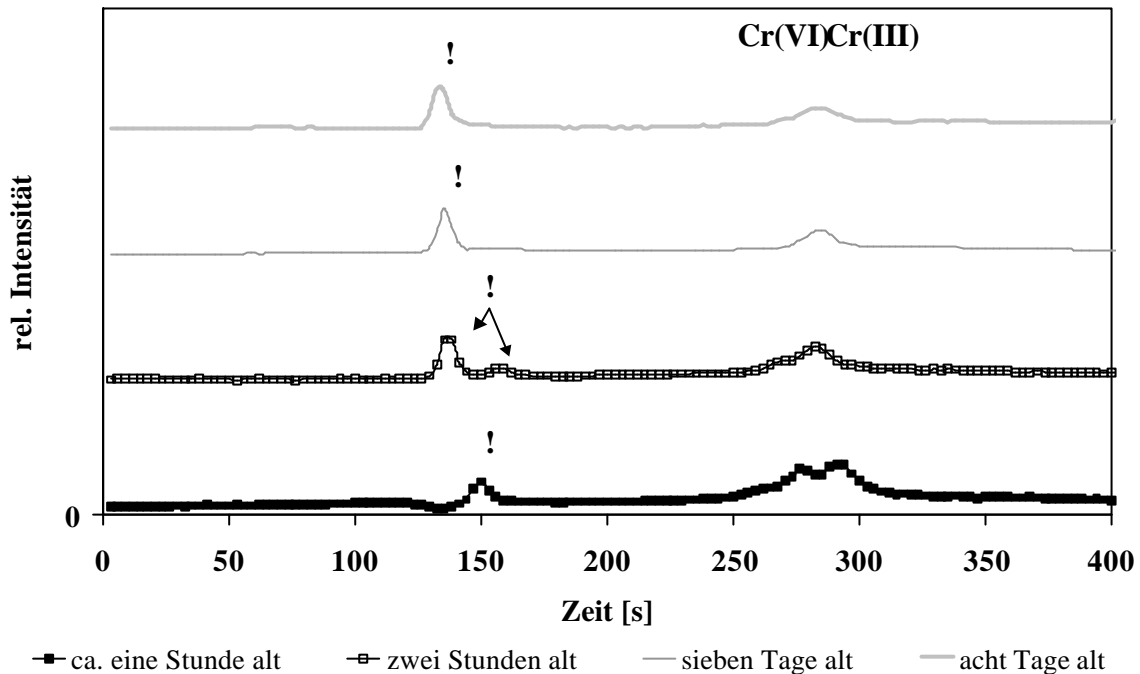


Abbildung 41: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) als Funktion der Zeit beim Einsatz des Phosphat-Puffers $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ als Extraktionsmittel, hier $\text{pH} = 6,4$. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 5 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

Das gleiche Verhalten, jedoch in noch deutlicher ausgeprägter Form, wurde bei der Verwendung des Puffersystems Imidazol/HCl festgestellt (Abbildung 42). Bereits in einer frisch hergestellten Cr(III)/Cr(VI)-Lösung wurden mehrere Cr-Signale detektiert, die sich in kurzer Zeit in ihrer Retentionszeit veränderten. Eine einwandfreie Zuordnung und Bestimmung war nicht mehr möglich.

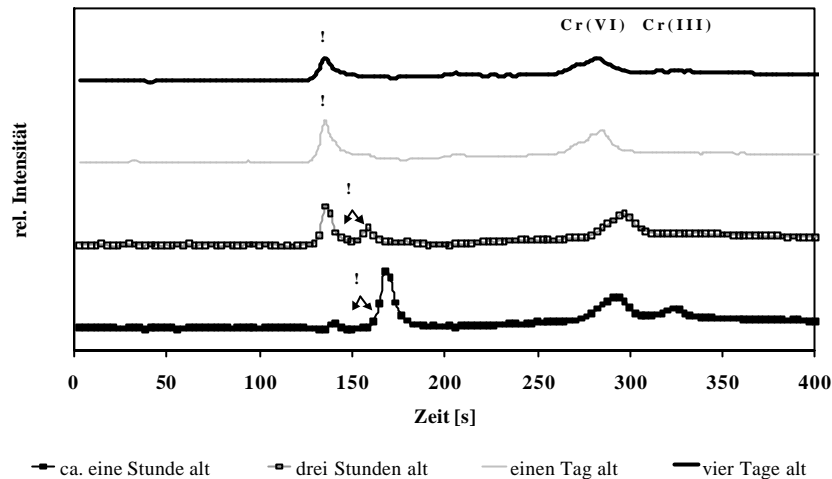


Abbildung 42: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des Puffersystems Imidazol/HCl als Extraktionsmittel, hier pH = 6,4. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 50 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL⁻¹.

Das Na₂CO₃/NaHCO₃-Puffersystem von pH 9,6 wurde in der Literatur⁶⁹ bereits als besonders geeignet für eine Cr(III)/Cr(VI)-Extraktion angegeben. Stabilitätsuntersuchungen in der vorliegenden Arbeit ergaben jedoch, dass im Na₂CO₃/NaHCO₃-Puffer bereits nach wenigen Stunden deutliche Verluste an Cr(III) auftraten und nach einem Tag ein Verlust von ca. 80 % des Cr(III) festzustellen war (Abbildung 43).

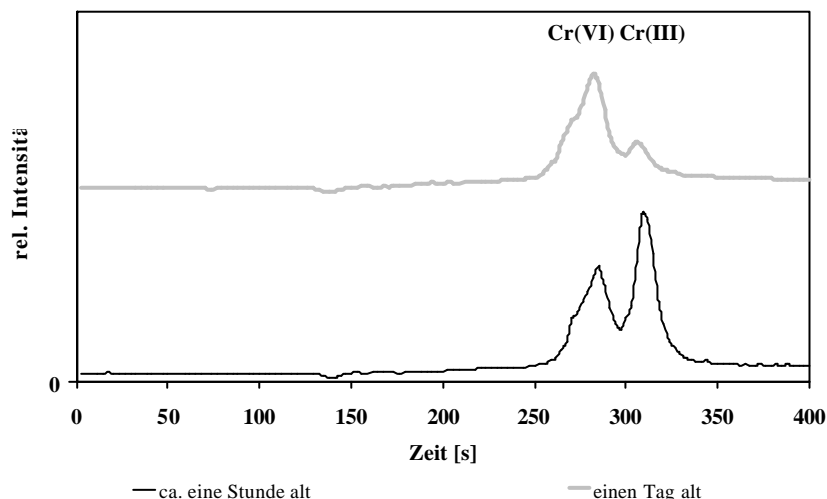


Abbildung 43: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des Na₂CO₃/NaHCO₃-Puffers als Extraktionsmittel, hier pH = 9,6. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 5 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL⁻¹.

Bei der Verwendung eines CO_2/NaOH -Puffers ist zu erkennen (Abbildung 44), dass innerhalb eines Messtages die Spezies in ihrem Retentionsverhalten unverändert bleiben.

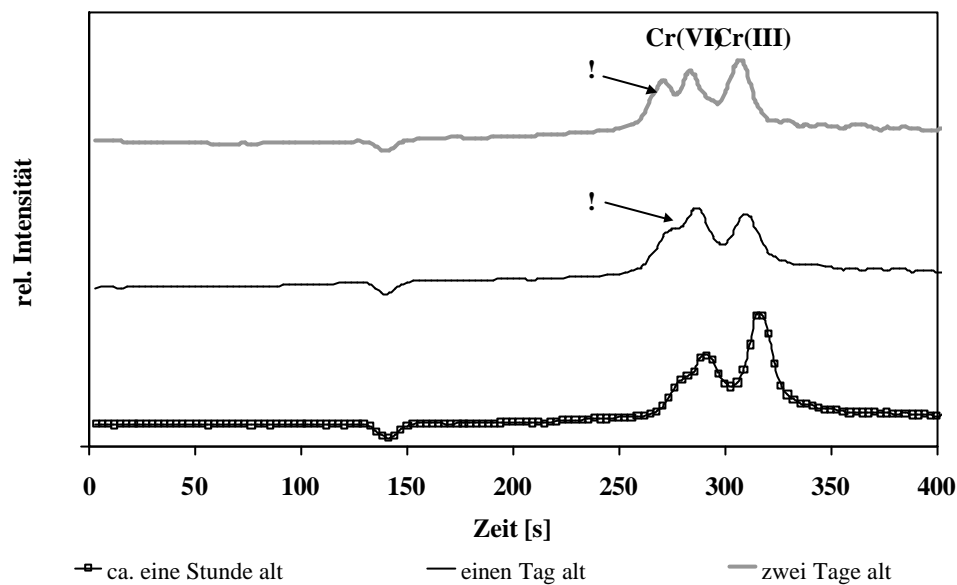


Abbildung 44: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des CO_2/NaOH -Puffers als Extraktionsmittel. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 50 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

In diesem Zeitraum lässt sich mit hohem Nachweisvermögen bei ausreichender Pufferkapazität eine Cr-Speziation durchführen. Nach einem Tag kommt es jedoch auch beim Einsatz dieses Puffers zu Verschiebungen der Retentionszeiten für Cr(III) und zu Schwierigkeiten bei der Auswertung der Signale.

Als viel versprechend erschien auch das $\text{NaOH/Citronensäure}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HCl}$ -Puffersystem, da hiermit der von allen erprobten Puffern größte pH-Bereich eingestellt werden könnte, und so große Variationsmöglichkeiten bezüglich des pH-Wertes des Extraktionsmittels bestehen würden. Wie Abbildung 45 zeigt, werden jedoch bereits in frisch hergestellten Cr(III)/Cr(VI)-Lösungen mehrere Signale bei sich schnell verändernden Retentionszeiten für die beiden Chromspezies erhalten, und große Teile der Cr(III)-Spezies durchlaufen die Säule unretardiert. Weiterhin kam es bei dem Einsatz dieses Puffersystems bereits nach weniger als 60 Minuten Betriebszeit zu Problemen bei der Detektion, hervorgerufen durch Auskristallisieren von Pufferbestandteilen im ICP-Plasmabrenner. Das damit verbundene Verstopfen der Injektorkapillare macht den Einsatz dieses Puffers unmöglich.

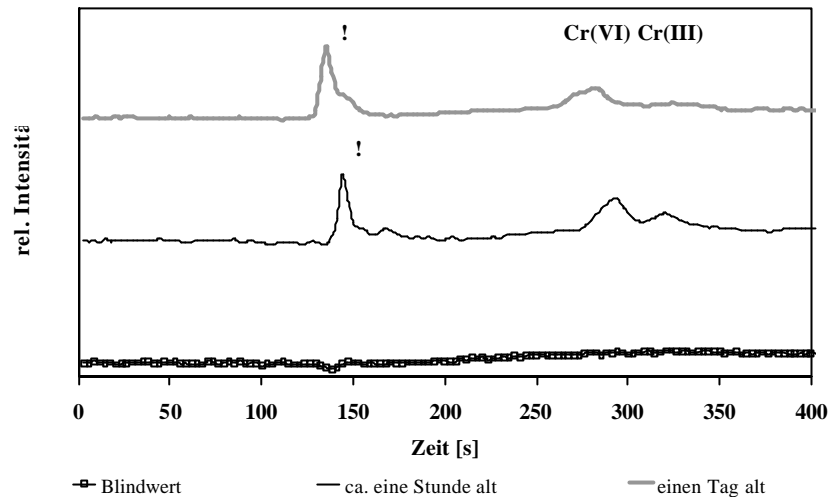


Abbildung 45: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des NaOH/Citronensäure/H₃PO₄/H₃BO₃/HCl -Puffers als Extraktionsmittel, hier pH = 6,4. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 1 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL⁻¹.

Besonders intensiv wurde der NaHCO₃/CO₂-Puffer untersucht, da dieser bereits in verschiedenen Arbeiten als ideal für eine spezieskonservierende Lagerung von Cr-Verbindungen angegeben wurde.^{117,121} In Abbildung 46, 47 und 48 sind die erhaltenen Chromatogramme für eine Cr(III)/Cr(VI)-Trennung bei verschiedenen Pufferkonzentrationen in der Extraktionslösung dargestellt.

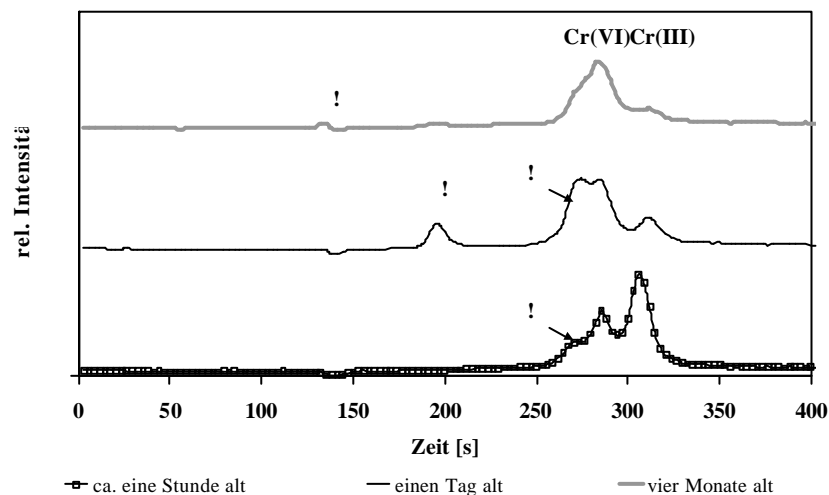


Abbildung 46: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des NaHCO₃/CO₂-Puffers als Extraktionsmittel, hier pH = 6,4. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 50 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL⁻¹.

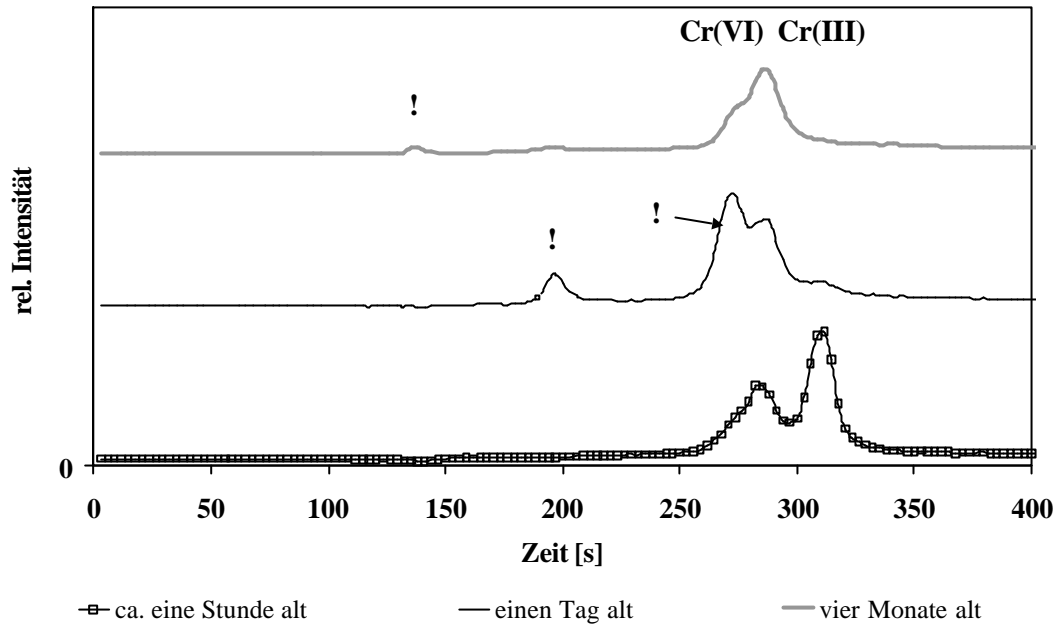


Abbildung 47: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffers als Extraktionsmittel, hier $\text{pH} = 6,4$. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 5 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

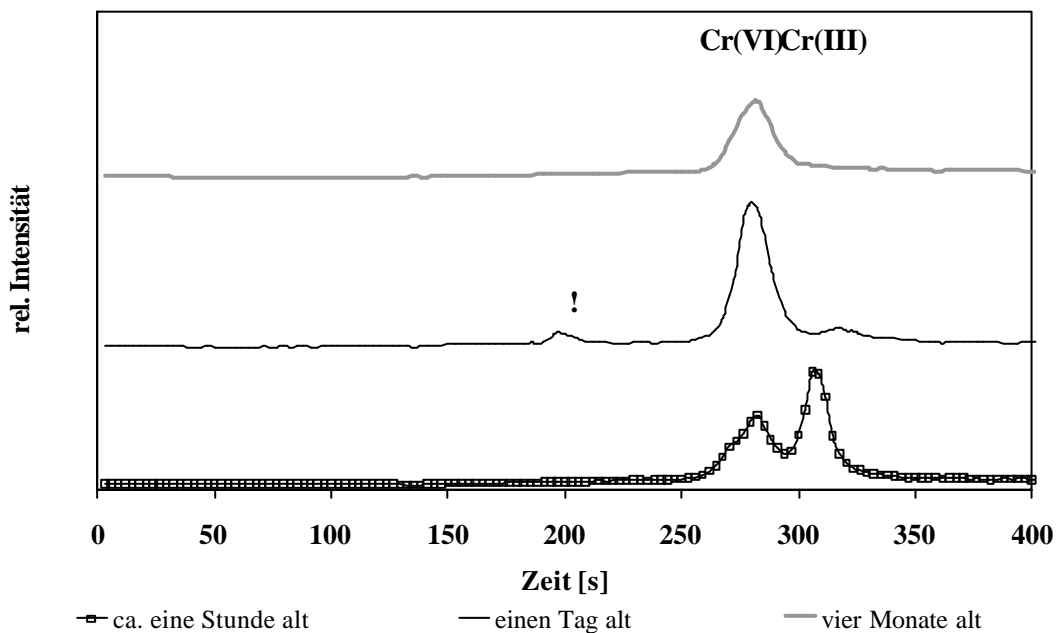


Abbildung 48: Chromatographisches Verhalten von Cr(III)/Cr(VI) beim Einsatz des $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffers als Extraktionsmittel, hier $\text{pH} = 6,4$. Trennsäule: HPIC-AS7, Gradientenelution, Pufferkonzentration 2 mM, Konzentration je Spezies: 20 ng mL^{-1} .

Es war zu erkennen, dass sich in diesem Puffer die Spezies über einen Messtag lang ohne Schwierigkeiten bei der Chromatographie detektieren lassen; nach 24 Stunden ist allerdings auch hier eine Veränderung der Cr(III)-Spezies und ihres Retentionsverhaltens festzustellen, jedoch läßt sich insbesondere die Cr(VI)-Spezies auch über einen längeren Zeitraum ohne Transformation lagern. Innerhalb des Messtages blieben beide Spezies in ihrem Retentionsverhalten unverändert, und eine Cr-Speziation ließ sich bei einer Pufferkonzentration von 10 mM mit ausreichender Pufferkapazität und hohem Nachweisvermögen durchführen. Die Pufferkonzentration wurde hier so gewählt, dass der HNO₃-Gradient nicht beeinflusst wird. Der NaHCO₃/CO₂-Puffer von pH 6,4 verursachte zudem keine Störungen im ICP-MS-Betrieb und wurde deshalb für alle weiteren Experimente verwendet.

Weiterhin wurden Langzeituntersuchungen zur Stabilität der interessierenden Spezies in dem ausgewählten Puffersystem NaHCO₃/CO₂ durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden (Abbildung 49), dass beide Cr-Spezies im Hydrogencarbonat-Puffer von pH 6,4 über einen Zeitraum von 90 Tagen stabil blieben. Sie unterlagen in dieser Zeit keiner Transformation, und es waren keine Verluste durch Adsorption oder Ausfällung festzustellen.

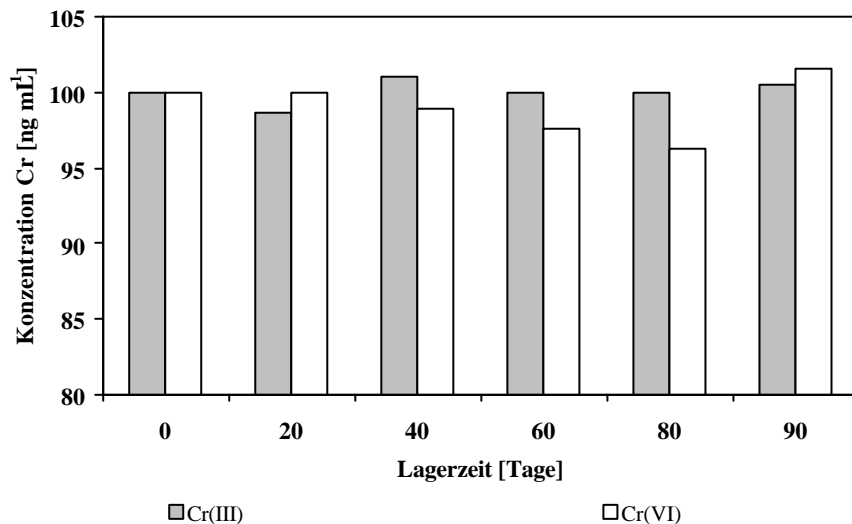


Abbildung 49: Cr(III)/Cr(VI)-Speziesstabilität im NaHCO₃/CO₂-Puffer von pH 6,4 (Pufferkonzentration 10 mM) über einen Lagerzeitraum von 90 Tagen. Konzentration je Spezies: 100 ng mL⁻¹.

Außer im ausgewählten Puffersystem wurden auch Untersuchungen zur Stabilität von Cr(III)/Cr(VI) in weiteren Medien durchgeführt. Hierzu wurde Cr(III)/Cr(VI) in Wasser (bidestilliert) und in einer Regenwasserprobe (Mischung aus Proben von 50 Regentagen) gelöst. Zusätzlich wurden 50 mit Umgebungsaerosol belegte Filter mit einer NaHCO₃/CO₂-Pufferlösung über einen Zeitraum von einer Woche zusammen extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde anschließend gefiltert und als Modellmatrix bezüglich Filter eingesetzt. Die Analyse der reinen Modellmatrix ergab bei der Speziation nur einen Wert für Cr(III), welcher jeweils als Blindwert bei den übrigen Messungen subtrahiert wurde. Auch zu dieser Modellmatrix wurde anschließend Cr(III)/Cr(VI) gegeben. Diese drei verschiedenen Lösungen wurden in mehreren Zeitabständen auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. In Abbildung 50 sind die erhaltenen Chromatogramme für die rein wässrige Cr(III)/Cr(VI)-Lösung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Chromspezies über einen Zeitraum von sieben Tagen ohne jegliche Veränderung gelagert werden konnten. Bei einer längeren Lagerung fiel Cr(VI) allmählich aus oder wurde an den Gefäßwänden adsorbiert, so dass es zu Verlusten bei dieser Spezies kam. Cr(III) war hingegen auch nach 14 Tagen noch ohne Verluste zu detektieren.

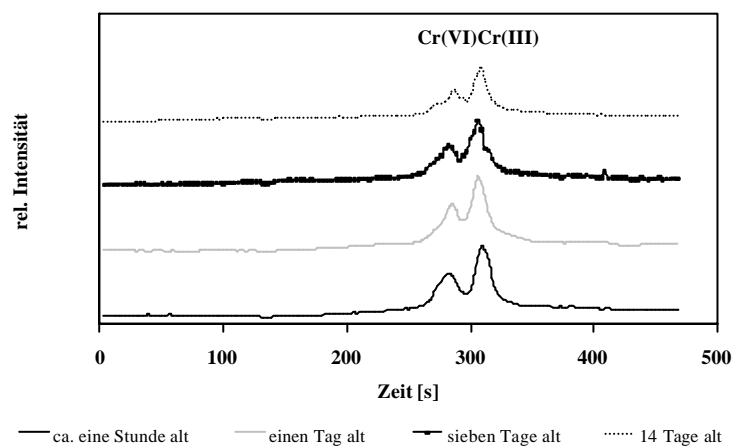
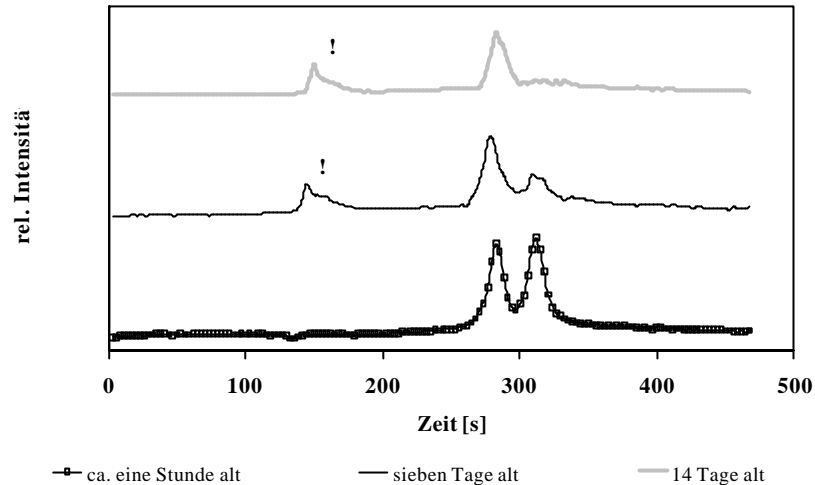


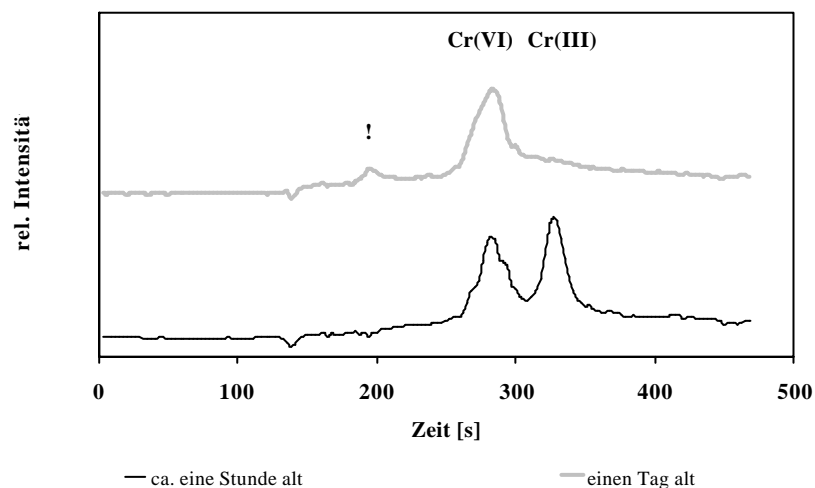
Abbildung 50: Stabilität von Cr(III)/Cr(VI) in Wasser (bidestilliert) über einen Zeitraum von 14 Tagen. Konzentration je Spezies: 50 ng mL⁻¹.

In Abbildung 51 sind die erhaltenen Chromatogramme für Cr(III)/Cr(VI) in der Regenwassermatrix dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Chromspezies über einen Zeitraum von sieben Tagen nicht ohne deutliche Veränderungen gelagert werden konnten.

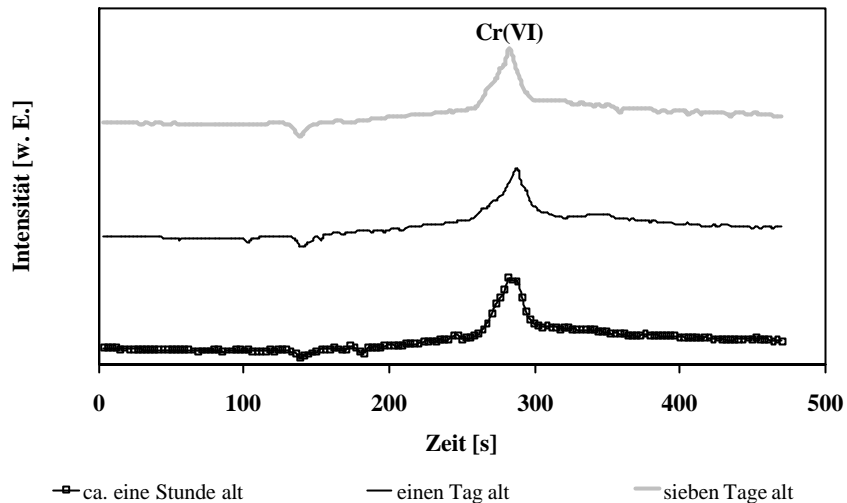


**Abbildung 51: Stabilität von Cr(III)/Cr(VI) in einer Regenwassermatrix ($pH \sim 5$).
Nach 14 Tagen war keine weitere Veränderung mehr festzustellen.
Konzentration je Spezies: 50 ng mL^{-1} .**

Es zeigte sich, dass es bei Cr(III) nach sieben Tagen Lagerung zu erheblichen Verlusten und einem veränderten chromatographischen Verhalten gekommen war. Cr(VI) war hingegen nach 14 Tagen noch ohne Verluste nachzuweisen. In Abbildung 52 und 53 sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Filterextrakt zusammengefasst. In der ersten Abbildung sind die erhaltenen Chromatogramme für ein Cr(III)/Cr(VI)-Gemisch und in der zweiten Abbildung nur für Cr(VI) dargestellt.



**Abbildung 52: Stabilität von Cr(III)/Cr(VI) in einem Filterextrakt.
Konzentration je Spezies: 50 ng mL^{-1} .**



**Abbildung 53: Stabilität von Cr(VI) in einem Filterextrakt.
Cr(VI)-Konzentration: 50 ng mL^{-1} .**

Es ist zu erkennen, dass die dreiwertige Chromspezies bereits nach einem Tag nicht mehr zu detektieren war. Die Cr(VI)-Konzentration hingegen blieb über diesen Zeitraum unverändert und war in dem Filterextrakt auch nach sieben Tagen noch ohne Verluste zu ermitteln.

Festzustellen ist daher, dass Cr(VI) in den untersuchten Medien auch bei längerer Lagerung stabil bleibt und störungsfrei detektierbar ist. Cr(III) hingegen unterliegt Verlustmechanismen bei der Lagerung und zeigt ein Medium abhängiges Retentionsverhalten.

Blindwertbeiträge

Blindwerte haben einen erheblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens. Bei der Analyse von auf Filtern abgeschiedenen Aerosolpartikeln sind neben Chemikalien und Extraktionsmitteln vor allem die eingesetzten Geräte und Materialien relevant.

Üblicherweise sind alle Geräte aus sauberen und inerten Kunststoffen gefertigt. Die benutzten Filter verursachen dann i.d.R. den größten Blindwertbeitrag. Zum Vergleich ist in Tabelle 15 eine Übersicht über Chromblindwerte verschiedener Filtermaterialien wiedergegeben, wie sie nach einem vollständigen Mikrowellenaufschluss erhalten wurden und somit die maximal extrahierbaren Cr-Menge wiedergeben. Bei den durchgeführten

Extraktionen für Blindwertmessungen konnte ausschließlich Cr(III) und kein Cr(VI) detektiert werden.

Tabelle 15: Cr-Blindwertmessungen nach vollständigem Mikrowellenaufschluss von verschiedenen Filtermaterialien.

Hersteller, Material	Filterdurchmesser [mm]	Porengröße [μm]	Cr-Gehalt [ng cm^{-2}]
<i>Millipore</i> (Eschborn), Polycarbonat	37	0,2	0,56
zugehöriges Trennblatt	-	-	208,15
<i>Schleicher&Schuell</i> (Dassel), Polycarbonat	37	0,4	1,21
zugehöriges Trennblatt	-	-	260,51
<i>Sartorius</i> (Göttingen), Cellulosenitrat	37	0,8	0,72
zugehöriges Trennblatt	-	-	2,05
<i>Schleicher&Schuell</i> (Dassel), Cellulosenitrat	50	0,1	8,45
zugehöriges Trennblatt	-	-	4,48
<i>Sartorius</i> (Göttingen), Cellulosenitrat	120	3,0	0,47
zugehöriges Trennblatt	-	-	3,15

Besonders auffällig bei den in Tabelle 15 dargestellten Ergebnissen ist, dass die zwischen die Filter eingelegten Trennblätter, die lediglich für eine saubere Lagerung sorgen sollten, teilweise extrem hohe Cr-Gehalte aufwiesen, welche sich durchaus auf die Filter, besonders bei hoher Luftfeuchtigkeit, übertragen können. Daher wurden die Filter mit großer Sorgfalt behandelt und trocken gelagert. Wegen verschieden langer Lagerzeiten wurden jedoch bei jeder Analyse von Aerosolproben auch Blindwertmessungen durchgeführt. In den weiteren Untersuchungen wurden kostengünstige Cellulosenitratfilter der Fa. *Sartorius* (Filterdurchmesser 37 mm) eingesetzt, da diese bezüglich der Cr-Blindwerte von ca. $0,72 \text{ ng cm}^{-2}$ für die Messungen von Chrom in Außenluft noch geeignet sind.

3.6 Untersuchung des Einflusses von Luftbegleitstoffen auf die Cr(III)/Cr(VI)-Spezies

Probenahmeartefakte sind in der Luftanalytik häufig beobachtet worden,⁶⁵ wobei insbesondere Einflüsse von Begleitstoffen auf die zu messenden Gehalte bestimmter Komponenten eine Rolle spielten. Dieser Frage musste auch im Zusammenhang mit der Cr-Speziation in Umgebungsaerosolen nachgegangen werden. Es konnte davon ausgegangen werden, dass überwiegend Cr(III) im Aerosol vorlag. Sollte in späteren Messungen dennoch Cr(VI) gefunden werden, so war zu klären, welche Bildungsmechanismen von Cr(VI) bzw. welche Oxidationsmittel für Cr(III) hierfür verantwortlich sein könnten. Durch diesbezügliche Untersuchungen sollten Rückschlüsse auf für die Chromspezies relevante Redox-Prozesse in der Atmosphäre möglich sein. Für die hierzu geplanten Experimente wurde der Aerosolgenerator so modifiziert, dass eine Zumischung von sowohl gas- als auch partikelförmigen Luftbegleitstoffen möglich war. In Frage kamen in erster Linie solche Redoxpartner, die teilweise in sehr variablen Konzentrationen in der Umgebungsluft vorkommen und zu Störungen der Chromspeziesanalytik sowohl bei der Sammlung der Aerosole als auch bei der anschließenden Aufarbeitung führen können. Von besonderer Bedeutung war die Untersuchung des Einflusses von O₃ als reaktivem Spurengas. Weitere wichtige Redoxpartner in der atmosphärischen Mehrphasenchemie von Cr(III) und Cr(VI) sind H₂O₂ und Fe(II)-haltige Aerosole.

Einfluss von Ozon

Zunächst sollte der Einfluss von O₃ untersucht werden, um Aufschluss über die Wirkungsweise von O₃ auf Cr(III) zu bekommen. Das Ozon wurde mittels einer UV-Lampe in Luft photochemisch erzeugt und dem Test-Aerosol während der Probenahme als Testgas zugemischt. Bei diesen Untersuchungen wurde Cr(III) über 30 Minuten als Aerosol auf Filtern abgeschieden. Als Trägergas diente Luft mit einer O₃-Konzentration von 200 µg m⁻³, 300 µg m⁻³ bzw. 400 µg m⁻³.

Die beaufschlagten Filter wurden nach der Probenahme über einen längeren Zeitraum (3 - 36 Stunden) von dem Luft/Ozon-Gemisch durchströmt, d.h. nach Abscheidung der Chromspezies wurden diese weiter dem Ozon ausgesetzt. Die Extraktion der Filter mit dem beschriebenen Puffersystem sowie die folgenden Analysen fanden im Anschluss statt. Der Einfluss von O₃ auf Cr(III) in Aerosolen ist in Abbildung 54 und 55 dargestellt.

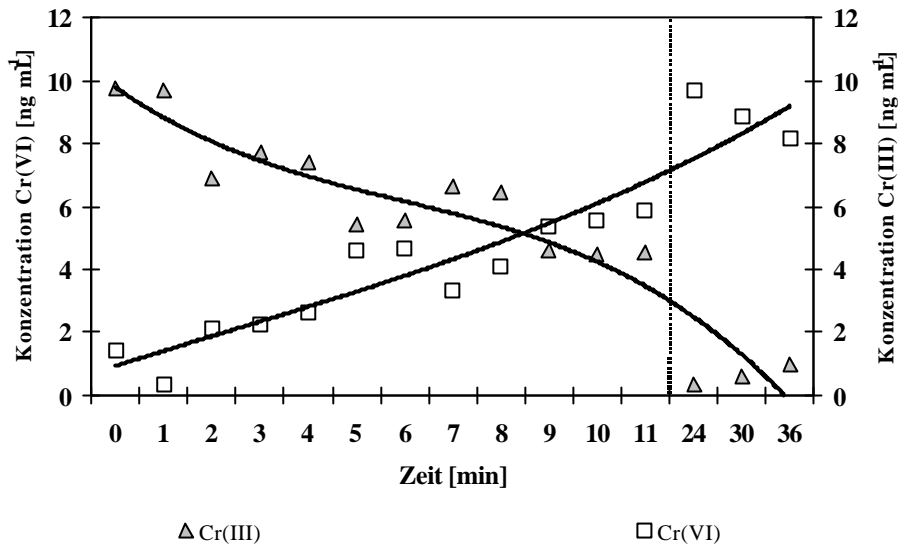


Abbildung 54: Konversion von Cr(III) zu Cr(VI) in Aerosolen bei einer O₃-Konzentration von 300 µg m⁻³. Filtermaterial: Cellulosenitrat. Dreiecke: Reaktion von Cr(III) mit O₃;

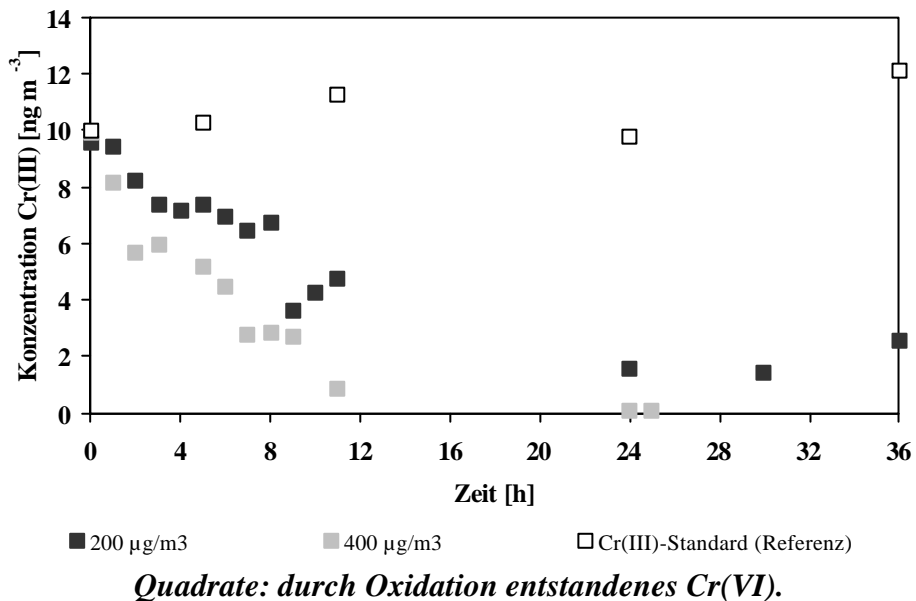


Abbildung 55: Konversion von Cr(III) zu Cr(VI) in Aerosolen bei unterschiedlichen O₃-Konzentrationen. Filtermaterial: Cellulosenitrat. Graue und schwarze Punkte: Reaktion von Cr(III) mit O₃; weiße Punkte: Cr(III)-Referenzfilter; zur deutlichen Darstellung ist entstandenes Cr(VI) nicht eingezeichnet.

Es ist zu sehen, dass mit der Versuchsdauer immer weniger Cr(III) und ständig mehr Cr(VI) detektiert wurde (Abbildung 54). Kontrollmessungen mittels eines reinen Cr(III)-

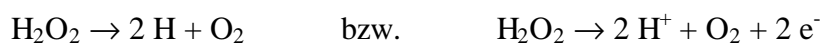
Standards ohne Ozon ergaben unter diesen Versuchsbedingungen keine Umwandlungen oder Verluste während der Dauer des Experimentes, so dass von einem oxidativen Transformationsprozess ausgegangen werden kann, was in der Literatur so noch nicht beschrieben worden ist. Mit steigender Ozonkonzentration findet die Umwandlung zunehmend schneller statt (Abbildung 55). Da die Untersuchungen nur mit einem Filtermaterial durchgeführt wurden, kann allerdings keine Aussage dahingehend gemacht werden, ob Cr(III) direkt durch Ozon in einer Primärreaktion oxidiert wird oder ob zunächst Reaktionen des Filtermaterials mit Ozon und daran anschließend Folgereaktionen ablaufen. Diese Ergebnisse sind hinsichtlich der Atmosphärenchemie des Elementes Chrom von Bedeutung, da insbesondere im Lee von Ballungsgebieten in den Sommermonaten Ozonkonzentrationen von $100 - 200 \mu\text{g m}^{-3}$ recht häufig vorkommen. Bei einer Übertragung der Laborbefunde auf Atmosphärenverhältnisse wäre bei O_3 -Konzentrationen von $400 \mu\text{g m}^{-3}$ eine nahezu vollständige Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) in Luft in nur 24 Stunden möglich, wenn andere Redoxpartner außer Betracht gelassen werden. Bereits bei O_3 -Konzentrationen von $200 \mu\text{g m}^{-3}$ wären in dieser Zeit ca. 80 % des Cr(III) in Cr(VI) umgewandelt. Ozon könnte, entgegen der Ansicht anderer Autoren,⁸⁷ einen wichtigen Beitrag zur Bildung hoher Cr(VI)-Konzentrationen in Umgebungsaerosolen urbaner Gebiete leisten. Hinsichtlich einer artefaktfreien Probenahme ist jedoch besonders darauf hinzuweisen, dass schon beim Abscheiden aus Außenluft darauf zu achten ist, dass es zu keiner Reaktion auf oder in dem Sammelmedium kommt.

Einfluss von H_2O_2

Eine weitere wichtige Komponente, die in das Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnis im atmosphärischen Mehrphasensystem eingreifen kann, ist Wasserstoffperoxid (H_2O_2), welches, abhängig vom pH-Wert, sowohl oxidierend als auch reduzierend wirken kann:⁵⁰



(ϵ_0 in saurer Lösung +1,776 V, in alkalischer +0,878 V)



(ϵ_0 in saurer Lösung +0,682 V, in alkalischer -0,076 V)

Die maximalen H_2O_2 -Konzentrationen in der atmosphärischen Gasphase liegen bei $5 \mu\text{g m}^{-3}$.¹⁷⁰ Wichtiger ist die Flüssigphasenkonzentration (Wolken- bzw. Regenwasser), die im Sommer bis zu $250 \mu\text{M}$ betragen kann¹⁷⁰ und in Flüssigkeitsfilmen auf dem luftgetragenen Aerosol auch bei geringen relativen Feuchten Einfluss auf die Cr-Redox-Chemie nehmen

kann. Da die pH-Werte solcher Flüssigkeitsfilme zwischen 1 (H_2SO_4 -haltige Aerosole in belasteter Atmosphäre) und > 8 (Seesalzaerosole) variieren können, sind Redox-Potentiale und Reaktionsabläufe ebenso variabel. Um den möglichen Einfluss von H_2O_2 auf die Cr-Speziation zu untersuchen, wurden zur einfacheren experimentellen Durchführung zunächst wässrige $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cr(III)}$ -Lösungen angesetzt und in verschiedenen Zeitintervallen analysiert. (Abbildung 56 und 57).

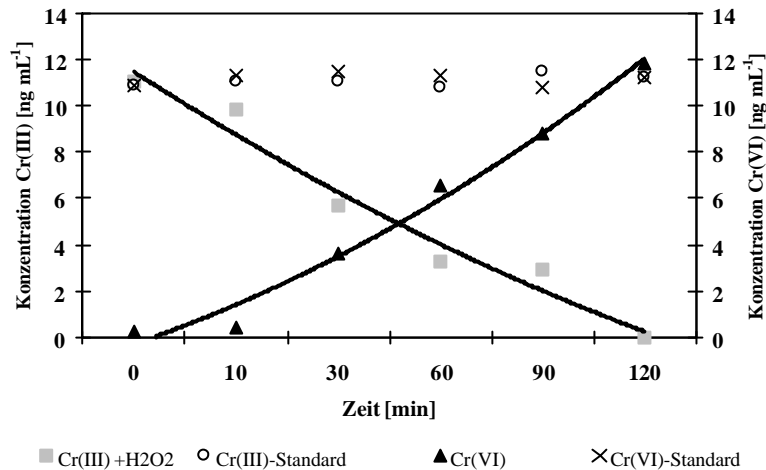


Abbildung 56: Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) mittels H_2O_2 (150 ng mL^{-1}) im $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer ($\text{pH} = 6,4$). Cr(III)-Konzentration: 10 ng mL^{-1} , Raumtemperatur.

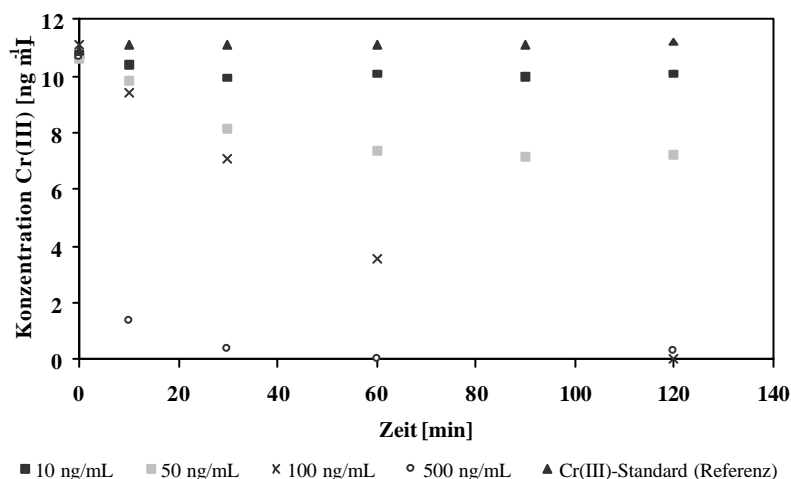


Abbildung 57: Transformation von Cr(III) (Konzentration: 10 ng mL^{-1} , Raumtemperatur) in Gegenwart unterschiedlicher H_2O_2 -Konzentrationen ($10, 50, 100$ und 500 ng mL^{-1}) im $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer ($\text{pH} = 6,4$). Zur deutlichen Darstellung ist entstandenes Cr(VI) nicht eingezeichnet.

Bei diesen Experimenten lagen die H_2O_2 -Konzentrationen in einem Bereich zwischen 10 ng mL^{-1} und 500 ng mL^{-1} ($\sim 0,3 - 15 \text{ }\mu\text{M}$) neben einer Cr(III)-Konzentration von 10 ng mL^{-1} . Man sieht in Abbildung 56, dass es im Verlauf von 2 Stunden zu einer praktisch vollständigen Oxidation von Cr(III) kam. In Gegenwart von 500 ng mL^{-1} (Abbildung 57, höchste eingesetzte H_2O_2 -Konzentration ca. $15 \text{ }\mu\text{M}$) konnte bereits nach ca. 60 Minuten kein Cr(III) mehr detektiert werden. Da mittels der entwickelten Analysenmethode beide Cr-Spezies gleichzeitig detektiert werden können, ließ sich mit sinkender Cr(III)-Konzentration eine steigende Cr(VI)-Konzentration feststellen, welche zu ersterer annähernd stöchiometrisch verlief. Als Kontrolle wurden auch hier jeweils Cr(III) und Cr(VI)-Lösungen analysiert, um Umwandlungen während der Probenvorbereitung zu erkennen, welche in diesen Experimenten aber nicht auftraten. Aufgrund der gezeigten Ergebnisse muss damit gerechnet werden, dass eine Cr(III)-Oxidation durch H_2O_2 auch in feuchten Umgebungsaerosolen ablaufen kann.

Um den Oxidationsprozess auch an Partikeln zu simulieren, wurde in weiteren Untersuchungen ein Cr(III)-Aerosol erzeugt und innerhalb von 30 Minuten auf Filtern abgeschieden. Anschließend wurde eine H_2O_2 -Lösung über definierte Zeitabstände zerstäubt und dieses Tröpfchen-Aerosol auf den mit Cr(III)-beschichteten Filtern gesammelt, so dass die deponierte H_2O_2 -Menge der Zerstäubungszeit proportional war. Die Filter wurden anschließend sofort mit dem Puffer extrahiert und die Lösungen der Speziation zugeführt.

Auch hier konnte die Oxidation von Cr(III) beobachtet werden, jedoch war nicht zu entscheiden, wie vollständig die Umsetzung bereits auf den Filtern oder erst in der Extraktionslösung stattgefunden hatte. Aus dem Konzentrations/Zeit-Verlauf konnte jedoch geschlossen werden, dass bereits wesentliche Teile des Cr(III) auf dem Filter oxidiert worden waren. Ähnliches ist auch bei Umgebungsaerosolen zu erwarten, da H_2O_2 aus der Luft in dem sich um feste Partikel befindlichen Flüssigkeitsfilm gelöst wird und dort entsprechende Reaktionen auslösen kann. Eine Simulation dieser heterogenen Reaktionen ist nur eingeschränkt möglich, da in Umgebungsluft ein komplexes System mehrerer Phasen und miteinander konkurrierender Reaktionen berücksichtigt werden muss.

Einfluss von Fe(II)

Ein weiterer wichtiger Transformationsmechanismus ist die Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II). Fe(II) tritt in Schwebstaub in messbaren und saisonal stark schwankenden Konzentrationen auf und ist damit immer als ein reduzierendes Agens für Cr(VI) in der

Umgebungsluft zu erwarten. Quellen für Fe(II) sind z.B. die Photoreduktion von Fe(III) oder dessen Reduktion durch SO₂. So sind im Winter durch erhöhte SO₂-Konzentrationen aus Verbrennungsprozessen die höchsten Fe(II)-Konzentrationen zu erwarten.¹⁷¹

Im Hinblick auf die Verweildauer von Aerosolpartikeln in Umgebungsluft ist nicht davon auszugehen, dass es zu Festphasenreaktionen zwischen Aerosolpartikeln untereinander kommt. Mögliche Umsetzungen sind nur in flüssiger Phase zu erwarten, so dass auch nur diese für Simulationsversuche herangezogen wurde. Für die Probenahme heißt das: sobald die Filter mit einem wässrigen Medium in Kontakt kommen, bei der Sammlung z.B. mit Nebeltröpfchen oder bei der Extraktion mit einer Lösung, kann dies zu einer Cr(VI)-Reduktion und damit zu Artefakt-Cr(III) führen. Um eine derartige Situation zu simulieren, wurde zu einer Cr(VI)-Lösung, die mit HNO₃/NaOH auf unterschiedliche pH-Werte eingestellt war, Fe(II) zugegeben und mittels der erarbeiteten Methode der Konzentrations/Zeit-Verlauf der Cr(VI)-Spezies ermittelt. In Abbildung 58 und 60 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

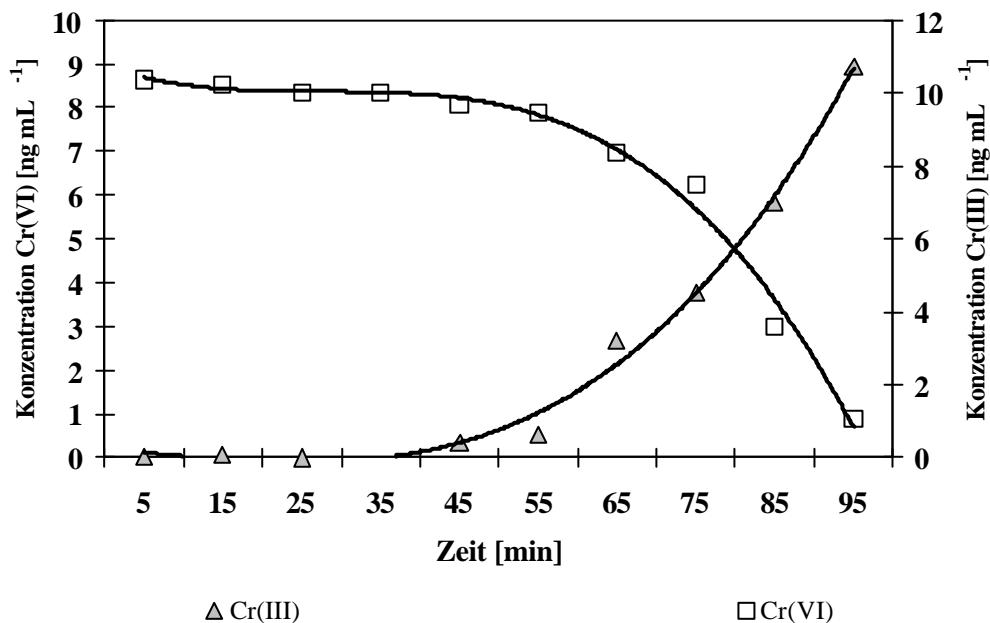


Abbildung 58: Transformation von Cr(VI) zu Cr(III) durch Fe(II) in wässriger Lösung (pH = 7,2). Cr(VI)-Konzentration = 10 ng mL⁻¹; Fe(II)-Konzentration = 500 ng mL⁻¹; Raumtemperatur.

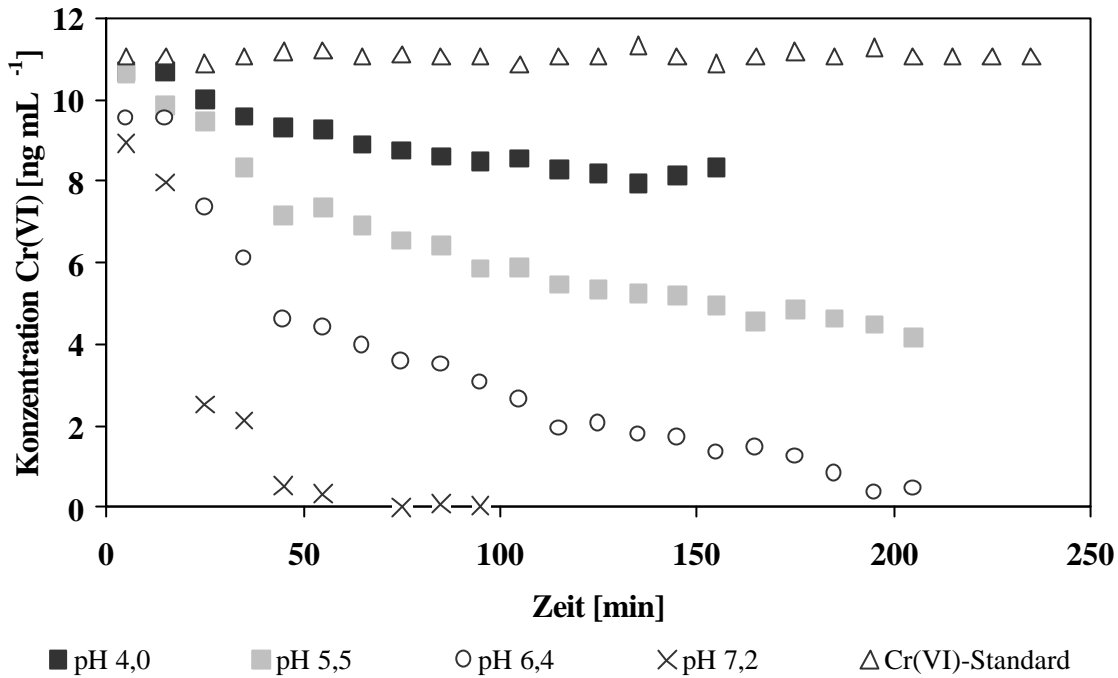


Abbildung 59: Transformation von Cr(VI) zu Cr(III) durch Fe(II) in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten. Cr(VI)-Konzentration = 10 ng mL⁻¹; Fe(II)-Konzentration = 500 ng mL⁻¹; Dreiecke: Cr(VI)-Bestimmungen in Referenzproben; zur deutlichen Darstellung ist entstandenes Cr(VI) nicht eingezeichnet; Raumtemperatur.

Der pH-Werte-Bereich wurde von 4 bis 7,2 durch Zugabe von HNO₃/NaOH variiert. Kleinere oder höhere pH-Werte erschienen nicht sinnvoll, da dann entweder die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr hoch sind oder Cr(III) ausfällt.⁵⁶ Es wurde jeweils die ca. fünfzigfache molare Menge Fe(II) gegenüber Cr(VI) eingesetzt. Direkt nach dem Zusammengeben wurde die erste Probe entnommen, danach alle 10 Minuten eine weitere; dies ist die minimale Zeit zwischen zwei Analysen. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren pH-Werten die Reduktion schneller verlief. Im leicht sauren Bereich, wie er sich bei der Extraktion vom Filter einstellt, lag die Halbwertszeit der Umwandlung im Bereich einer Stunde, im schwach basischen jedoch nur bei wenigen Minuten. Bei einem pH-Wert von 7,2 war nach ca. 75 Minuten Cr(VI) vollständig reduziert. Bei niedrigeren pH-Werten (5,5-4,0) verlief die Umwandlung langsamer und nicht vollständig. Hier war eine merkliche Reduktion erst nach über 30 Minuten feststellbar. Daher wurde die Extraktionszeit auf maximal 30 Minuten eingestellt.

Weiterhin wurden getrennt erzeugte Cr(VI)- und Fe(II)-Aerosole (Verhältnis Fe(II)/Cr(VI) siehe Abszisse in Abbildung 60) zusammen auf Filtern gesammelt. Sowohl die Cr(VI)- als auch die Fe(II)-Aerosole wurden nach der Erzeugung desolvatisiert, so dass nur

trockene Aerosole gesammelt und Reaktionen auf den Filtern mit großer Wahrscheinlichkeit vermieden wurden. Die Filter wurden mit Wasser 30 Minuten lang extrahiert. Im Extrakt stellte sich ein pH-Wert von ca. fünf ein. Anschließend wurde die Speziesanalyse durchgeführt (Abbildung 60).

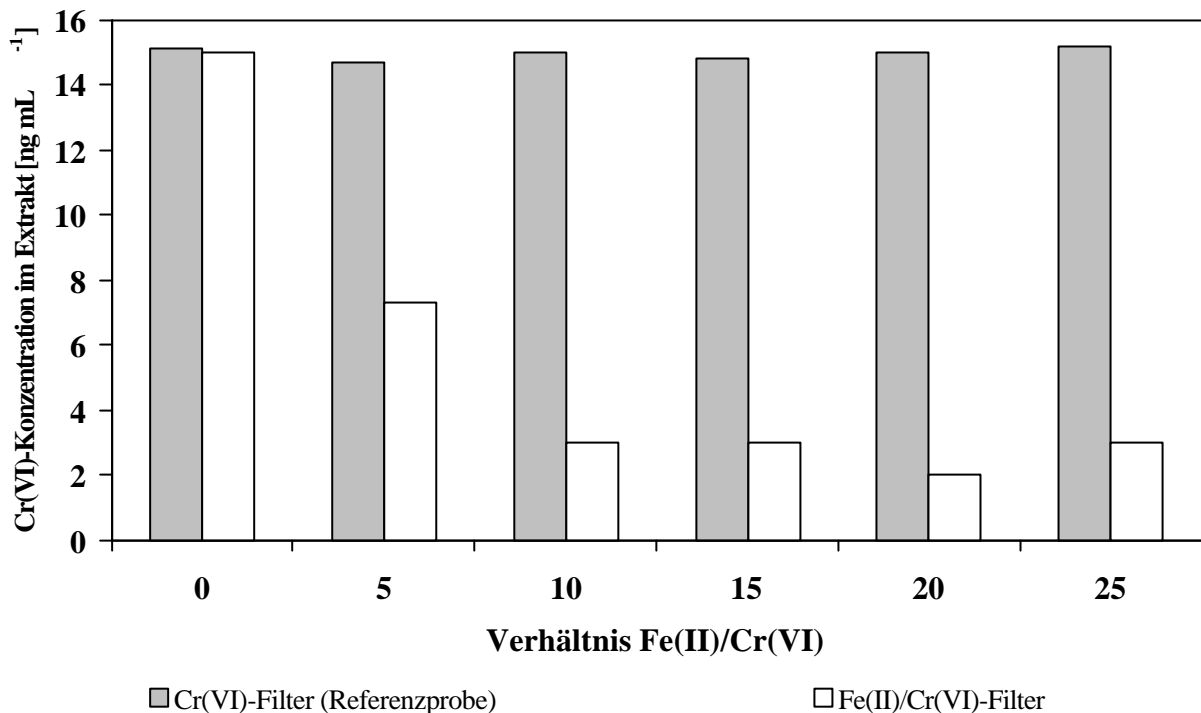


Abbildung 60: Einfluss von Fe(II) auf den Cr(VI)-Gehalt in wässrigen Extrakten von Cr(VI)/Fe(II)-Aerosolproben. pH ~ 5; Extraktionszeit 30 Minuten; Ausgangskonzentration an Cr(VI) im Extrakt = 15 ng mL⁻¹.

Abbildung 60 zeigt, dass die Transformation relativ schnell ablief, wenn ein deutlicher Überschuss (mindestens fünffach) von Fe(II) vorhanden war, wie er in Umgebungsaerosolen durchaus auftreten kann.¹⁷¹ Es ist aber auch zu erkennen, dass ab einem zehnfachen Überschuss an Fe(II) die Cr(VI)-Konzentration in der Extraktionslösung nicht weiter abnahm. Im Vergleich ist die Analyse eines mit reinem Cr(VI)-Aerosol belegten Filters dargestellt, bei der Querstörungen auszuschließen sind.

Besonders wichtig ist hierbei, dass die beschriebenen Phänomene nur in ungepufferten Systemen zu beobachten waren. Im üblicherweise benutzten NaHCO₃/CO₂-Puffersystem und innerhalb der gewählten Extraktionszeit konnte keine Reaktion festgestellt werden, auch nicht

bei Vorliegen erhöhter Fe(II)-Konzentrationen. Offensichtlich unterdrückt bzw. hemmt der Puffer die Reduktion von Cr(VI).¹⁷² Dies bedeutet, dass die in Abbildung 59 dargestellte Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II) zwar z.B. an feuchten Partikeln vor und während der Probenahme stattfinden kann, jedoch nicht mehr während der Extraktion. Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Cr(VI)-Extraktion von Filterproben auch bei hohen Fe(II)-Konzentrationen im Umgebungsaerosol durch den gewählten Puffer möglich ist. Die Fehler durch eine Speziestransformation bei der Extraktion sind daher zu vernachlässigen. In der Atmosphäre kann jedoch die Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II) ein wirksamer Konversionsmechanismus sein, sobald an Schwebstaubpartikeln ausreichend Feuchtigkeit kondensiert und Fe(II) - wie bereits nachgewiesen - in Schwebstaubproben im Vergleich zu Chrom in teilweise deutlich höheren Konzentrationen vorliegt.

Einfluss organischer Luftbestandteile

Für Modelluntersuchungen zur Bestimmung des Einflusses organischer Verbindungen auf Cr(III)/Cr(VI) wurde beispielhaft aus einer Fülle denkbarer Verbindungen Formaldehyd als reduzierendes Agens ausgewählt. Zunächst wurde $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ in Formaldehydlösung verschiedener Konzentration gelöst. Es zeigte sich schon in verdünnten Formaldehydlösungen (1,9 %, w:v) eine deutliche Abnahme der Cr(VI)-Konzentration innerhalb einer Stunde, und nach einem Tag Standzeit waren nur noch ca. 25 % des anfangs eingesetzten Cr(VI) wiederzufinden.

Um den Einfluss von Formaldehyd auf Cr(VI) zu untersuchen, wurde ein Luftstrom durch eine mit einer Formaldehydlösung gefüllten Gaswaschflasche geleitet, um eine Sättigung dieses Gasstromes mit Formaldehyd zu erreichen. Hierbei erzeugte eine Fritte kleinste Gasbläschen; ein scharfer Abknick in der Zuleitung verhinderte das Mitreißen von zu großen Flüssigkeitströpfchen bis in die Mischkammer. In letzterer wurde der mit Formaldehyd gesättigte Gasstrom mit dem Cr(VI)-Aerosol, erzeugt im Aerosolgenerator, zusammengeführt. Diese Aerosole wurden auf Filtern über 30 Minuten abgeschieden und sofort analysiert.

Es war auch hier zu erkennen, dass eine Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) stattfand. Der durchschnittliche Anteil der Cr(VI)-Spezies, bezogen auf den Gesamtchromgehalt im Aerosol, betrug nur noch ca. 50 %. Die Reduktion musste zu einem erheblichen Teil bereits im Aerosolstrom stattgefunden haben, da die auf den Filtern gesammelten Partikel direkt im Anschluss an die Probenahme analysiert wurden. Die Reduktion verlief aufgrund der

geringeren Formaldehyd-Konzentration in der Gasphase deutlich langsamer als bei den Versuchen in wässriger Lösung. Ein Geschwindigkeitsfaktor kann aufgrund der unbekanntes Formaldehyd-Konzentration in der Gasphase nicht angegeben werden. Die ermittelten Gehalte für die Chromspezies waren reproduzierbar und schwankten über einen Sammelzeitraum von mehr als drei Stunden nur um 3,5 %. Somit wird deutlich, dass eine zeitliche Konstanz der Formaldehyd-Konzentration in der Mischkammer mit Hilfe des gewählten Aufbaus realisiert werden kann.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen, dass es sich beim Übergang von Cr(III) in Cr(VI) und umgekehrt um dynamische Redox-Vorgänge handelt, die in Umgebungsluft unter Beteiligung einer ganzen Reihe atmosphärischer Komponenten ablaufen könnten.

3.7 Speziation von Chrom in Umgebungsaerosolen

Nach der Entwicklung eines Verfahrens zur Cr(III)/Cr(VI)-Speziation und den Untersuchungen möglicher Störungen wurde Umgebungsaerosol gesammelt und die entwickelte Analytik an den Schwebstaubproben eingesetzt.

Durchführung der Probenahme und angewandtes Analysenschema

Bei dem verwendeten LIB-Sammler kamen Filter aus Cellulosenitrat der Fa. *Sartorius* (Göttingen) mit einem Gesamtdurchmesser von 120 mm zum Einsatz. Die effektive Abscheidefläche betrug 79,3 cm². Bezüglich der Blindwerte schneiden zwar einige andere Filter besser ab, diese sind jedoch in der entsprechenden Größe für den LIB-Sammler entweder nicht oder nur sehr kostenintensiv zu beziehen. Zudem sollten die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten über Cr(III)/Cr(VI)-Gehalte in Außenluft mit Messdaten der Lufthygieneüberwachung des MURL und des LUA verglichen werden. Solche späteren Vergleiche von Ergebnissen sind jedoch nur auf Basis gleicher Sammeltechniken und -materialien durchführbar.

Da an ein und demselben Filter verschiedene Untersuchungen ausgeführt werden sollten, musste ein spezielles Analysenschema erarbeitet werden. Hierzu mussten zunächst die Sammelfilter durch Ausstanzen mit speziellen Werkzeugen aufgeteilt werden. Die Folge war, dass mit der Aufteilung der Filter auch eine entsprechende Verschlechterung der relativen

Nachweisgrenzen einherging. Um den größtmöglichen Informationsgewinn aus einer Probe zu erhalten, war dieses Verfahren jedoch unumgänglich.

Mit dem entwickelten Verfahren wurden Außenluftproben verschiedener Herkunft untersucht. Neben Proben von der Sammelstelle ISAS wurden auch solche aus der Nähe von Stahl produzierenden bzw. verarbeitenden Industriebetrieben in Dortmund-Hörde und Siegen untersucht, die durch das LUA bereitgestellt wurden. Zur Einordnung ist in Abbildung 61 die geographische Lage des ISAS (A) im Vergleich zur umliegenden Schwerindustrie dargestellt (B: Ende 1998 stillgelegter Hochofen „Hermannshütte“; C: aktives Stahlwerk „Phönix“).

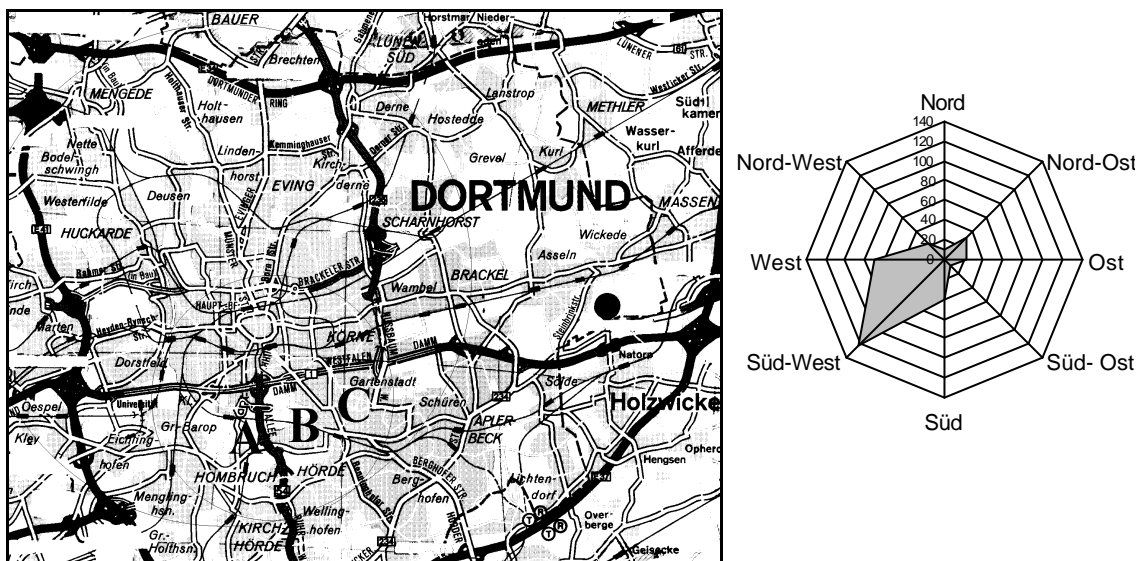


Abbildung 61: Lage des ISAS (A) im Vergleich zu umliegenden, Stahl produzierenden Industrieanlagen (B, C) und die Windrose (1998) am Messplatz Dortmund-Hörde (B).

Hieraus wird deutlich, dass sich das ISAS und damit die für diese Arbeit eingerichtete Probenahmestelle südwestlich dieser Industrieanlagen befindet. Die Gesamtmetallbelastung in der Umgebung des ISAS ist trotz Nähe zum industriell stark besiedelten Kern des Ruhrgebiets eher als gering einzustufen, da durch einen üblicherweise vorherrschenden Wind aus südwestlicher Richtung ein Zustrom unbelasteter Luft zu einer Verdünnung lokal erhöhter Konzentrationen führt, wie sie z.B. durch Industrieanlagen oder Kraftverkehr hervorgerufen werden. Somit ist der Standort ISAS als weniger belastet anzusehen als die in der Nähe und im Lee des Stahlwerkes vorhandene Sammelstelle. Die Proben aus Siegen lieferten wiederum, zusammen mit den Proben aus Dortmund-Hörde, einen Vergleich von Belastungen verschiedener Gebiete.

Um sich zunächst ein Bild über die abgeschiedenen Partikel und erste Abschätzungen über zu erwartende Metallkonzentrationen in den Proben machen zu können, wurden die gesammelten Aerosole physikalisch charakterisiert. Hierzu wurden von verschiedenen Außenluftproben REM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 62).

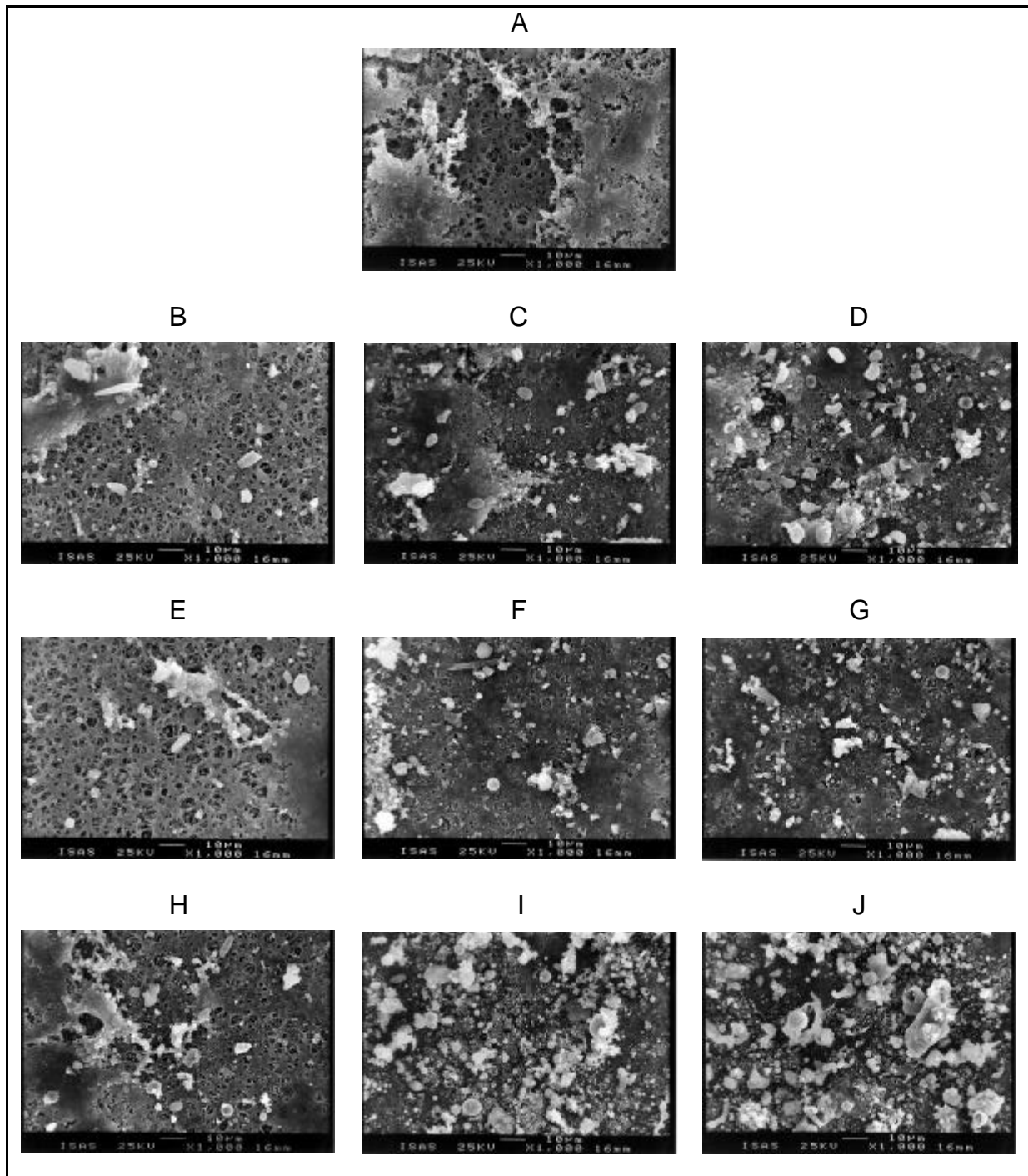


Abbildung 62: REM-Aufnahmen von mit Umgebungsaerosolen belegten Filtern.
A: unbelegtes Filter; B-D: belegte Filter, Probenahmestelle ISAS; E-G: belegte Filter, Probenahmestelle Dortmund-Hörde; H-J: belegte Filter, Probenahmestelle Siegen.

In Abbildung 62 ist in der ersten Reihe ein Ausschnitt eines unbelegten Filters dargestellt. Darunter sind mit Umgebungsaerosolen belegte Filter abgebildet. In der zweiten Reihe sind Filter vom Probenahme-Standort ISAS gezeigt, in der Reihe darunter solche aus der direkten Nähe des Stahlwerkes Dortmund-Hörde und in der letzten Reihe aus der Umgebung eines Stahlwerkes in Siegen. Es wurden jeweils ein Filter mit visuell geringer Partikel-Belegung, eines mit mittlerer Belegung und eines mit starker Belegung ausgewählt; sie sind in der Abbildung 62 von links nach rechts der Belegungsstärke nach angeordnet. Eine Zunahme der Partikeldichte, bezogen auf die visuelle Einordnung der Filterbelegung, ist deutlich zu erkennen. Die Partikel wiesen unterschiedlichste Formen auf und konnten teilweise aufgrund ihres charakteristischen Aussehens einem biologischen Ursprung (Pollen, Blüten) zugeordnet werden. Andererseits waren auch einige sphärische Partikel zu erkennen, welche wahrscheinlich aus Schmelzprozessen stammten, hier vielleicht aus der Stahlproduktion. Eine semiquantitative Analyse mittels Mikrosonde konnte dieses bestätigen, da in den als biologisch angesehenen Partikeln Ca, Si und Na die größte Häufigkeit aufwiesen, in den als industriell erzeugt eingestuft Partikeln hingegen Fe, Cu und Zn. Chrom konnte bisher aufgrund des schlechten Nachweisvermögens dieser Technik und des sehr geringen Anteils von Chrom in Umgebungsaerosolen nicht detektiert werden.

Die für Untersuchungen von Umgebungsaerosolen angewandte Analysenstrategie und deren einzelne Verfahrensschritte sind in Abbildung 63 dargestellt. Die einzelnen Arbeitsschritte sind im folgenden näher erläutert. Von den Teilfiltern wurden nach Vollaufschluss Multielementanalysen sowie Gesamtelementbestimmungen der löslichen Anteile und nach Extraktion mit einem Puffermedium Speziesanalysen ausgeführt.

Für ICP-MS-Multielementanalysen wurden Kreisflächen mit 10 mm Durchmesser ausgestanzt und mittels mikrowellenunterstütztem Vollaufschluss gelöst. Alle Aufschlüsse waren vollständig und die Aufschlusslösungen klar. Für die Analyse wurden die Aufschlusslösungen auf 25 mL verdünnt und mit In (Konzentration 10 ng mL^{-1}) als internem Standard versetzt. Anschließend wurde eine Reihe umweltrelevanter Elemente (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn) mittels ICP-MS bestimmt.

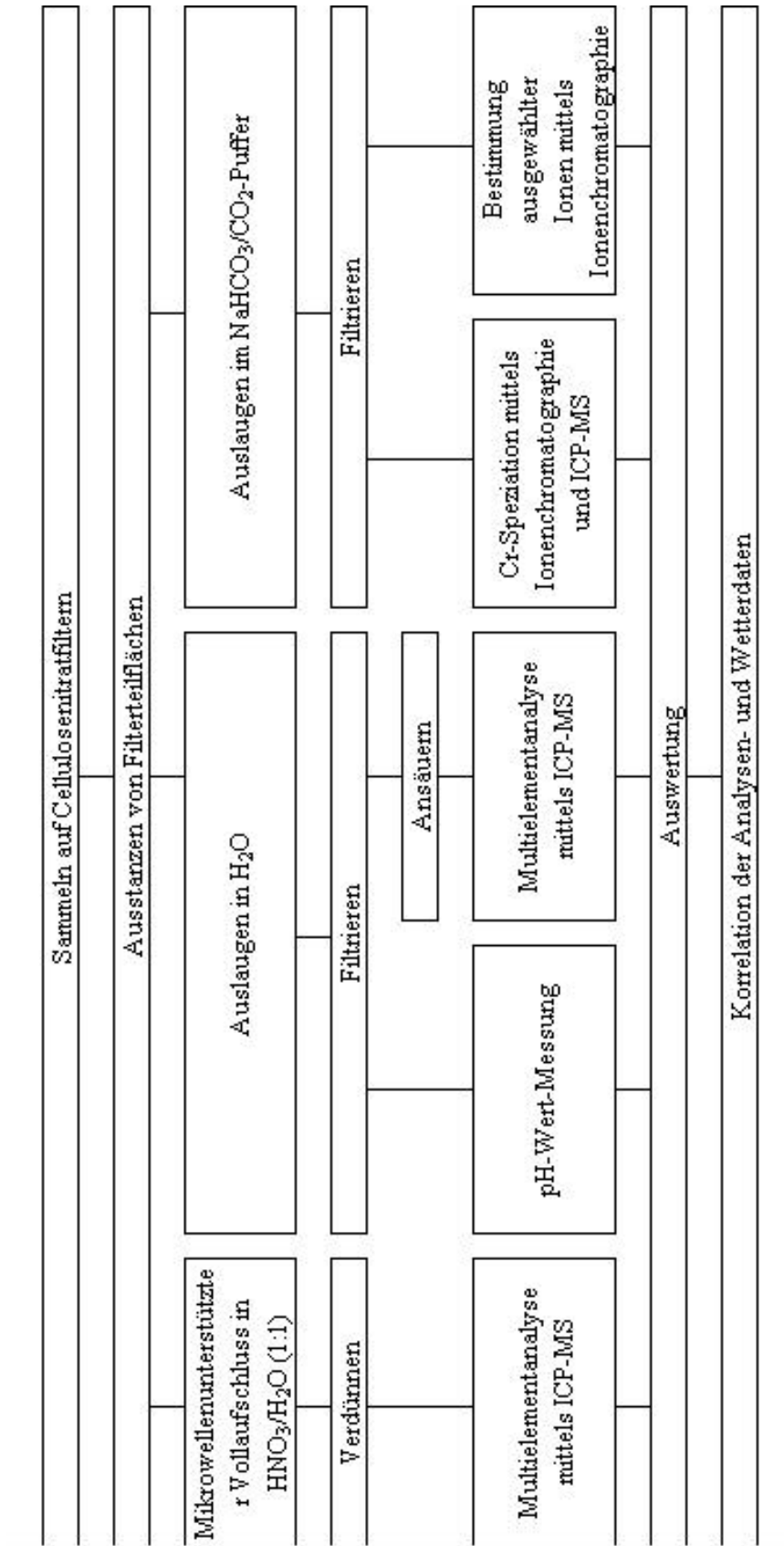


Abbildung 63: Analysenschema zur Bestimmung von Cr(III)/Cr(VI) in Umgebungs aerosolen.

Eine weitere ausgestanzte Filterkreisfläche gleichen Durchmessers wurde mit H_2O extrahiert und im Extrakt der wasserlösliche Gesamtelementanteil mittels ICP-MS quantitativ bestimmt. Parallel erfolgte eine Messung des pH-Wertes dieses Extraktes. Eine Extraktion der Filterteile mit der beschriebenen Pufferlösung und eine daran anschließende Gesamtmetallanalyse mittels ICP-MS waren nicht möglich, da der hohe Salzgehalt dieser Lösung einen stabilen Betrieb des Plasmas nicht zuließ. Eine Verdünnung der Extraktionslösung führte zu einer drastischen Verschlechterung der Nachweisgrenzen, wodurch viele Elemente nicht mehr bestimmt werden konnten.

Zur Speziesanalyse wurde ein Teil der Filter (Kreisflächen von 10 mm Durchmesser) mit 10 mL des zuvor beschriebenen $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffers von pH 6,4 über einen Zeitraum von 30 Minuten in einem PE-Gefäß unter ständigem Schütteln ausgelaugt. Untersuchungen zeigten, dass nach diesem Zeitraum keine Verbesserung der Chromausbeute mehr erreicht werden konnte (Abbildung 64). Jedes Extrakt wurde vor der Analyse filtriert ($0,45\ \mu\text{m}$ -PTFE-Filter).

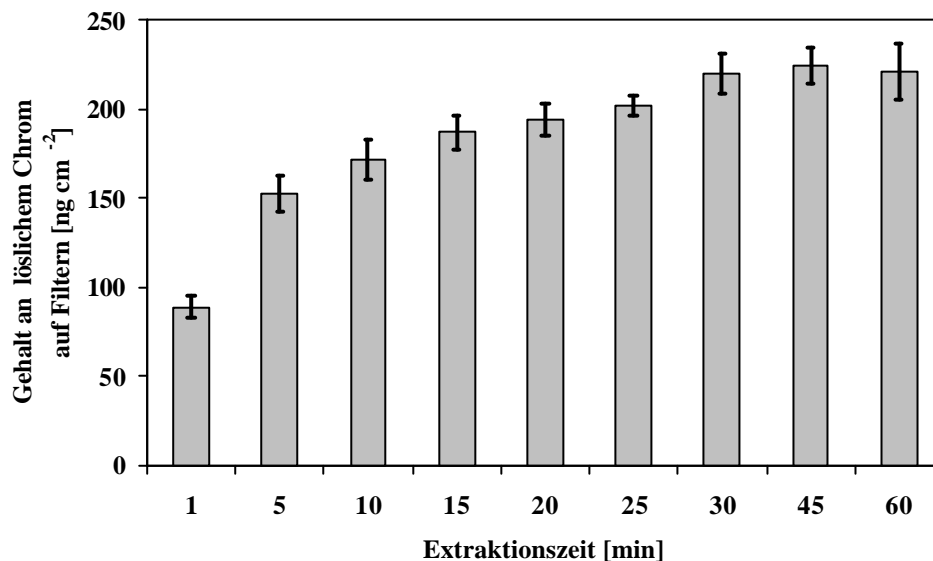


Abbildung 64: Einfluss der Extraktionszeit auf den löslichen Anteil des Elements Chrom bei der Extraktion von Filtern mittels des $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer (10 mM, pH = 6,4).

Für die HPLC-ICP-MS-Analyse wurden 100 μL des Extraktes eingesetzt und mittels des beschriebenen chromatographischen Trennverfahrens analysiert. Als interne Standards dienten In und Rh. Bei jeder chromatographischen Trennung wurden die Spezies Cr(III), Cr(VI), Fe(II), Fe(III), Mn(II) und Ni(II) berücksichtigt. Je nach den Ergebnissen der

Gesamtelementanalysen wurden weitere Spezies in das Messprogramm mit aufgenommen. Wichtige analytische Parameter sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: Parameter bei der Speziation von Cr(III)/Cr(VI) in Umgebungsaerosolen.

Parameter	Wert
Filterausschnitt zur Speziation	7,07 cm ²
Filterausschnitt zur Gesamtchrombestimmung (wäss. Extrakt)	0,79 cm ²
Filterausschnitt zur Gesamtchrombestimmung (Aufschluss)	0,79 cm ²
rel. NWG der HPLC/ICP-MS-Kopplung für lösliches Cr(III)/Cr(VI)	0,1 ng m ⁻³ je Spezies
rel. NWG für lösliches Cr	0,6 ng m ⁻³
rel. NWG für Gesamt-Cr nach Aufschluss	0,6 ng m ⁻³
Extraktions-, Lösungs- und Aufschlussvolumen	10 mL
Extraktionsmedium	NaHCO ₃ /CO ₂ -Puffer, pH=6,4
Extraktionszeit	30 Minuten

Mittels eines bereits etablierten Verfahrens der Anionenchromatographie (Säule: AS4A-SC, Fa. *Dionex*, Idstein) wurden Chlorid, Sulfat und Nitrat als lösliche Anionen sowie, durch die modifizierte Indophenolblau-Methode¹⁷³ („*Berthelot-Reaktion*“), der Ammonium-Gehalt im gesammelten Schwebstaub photometrisch ermittelt.

Speziation von Cr(III)/Cr(VI) in Umgebungsaerosolen

Mit diesem Analysenschema ließ sich an einer einzigen Filterprobe eine Vielzahl von Informationen gewinnen, um Fragestellungen über Belastungen durch Metalle und vor allem ihre Spezies zu beantworten. Dazu zeigt Abbildung 65 Chromatogramme mit Peaks von Cr(III), Cr(VI), Fe(II) und Fe(III) im Extrakt einer Filterprobe. Die mittels synthetischer Standards bestimmten Nachweisgrenzen von 0,1 ng mL⁻¹ je Chromspezies gelten auch für die Extrakte von Schwebstaubproben, wie aus Abbildung 65 hervorgeht (Konzentrationen von Cr(III)/Cr(VI) ~ 0,5 ng mL⁻¹). Abbildung 66 zeigt die Chromatogramme des Filterblindwertes, einer Probe und zweier Standards zur Quantifizierung der Cr(III)/Cr(VI)-Spezies.

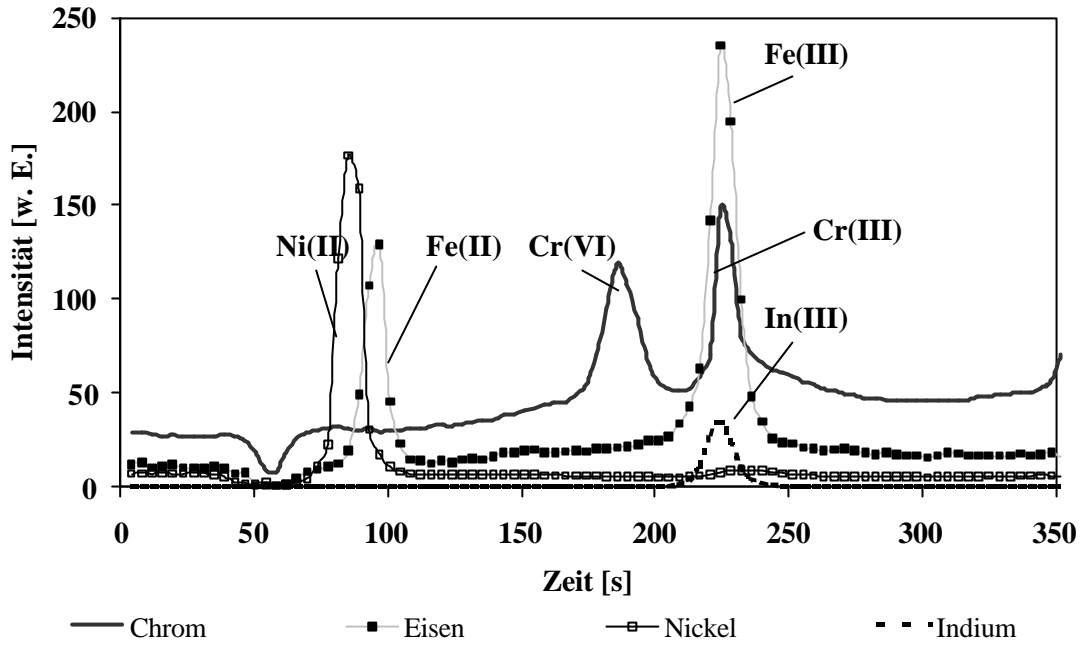


Abbildung 65: Chromatogramme des Extraktes ($\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer)

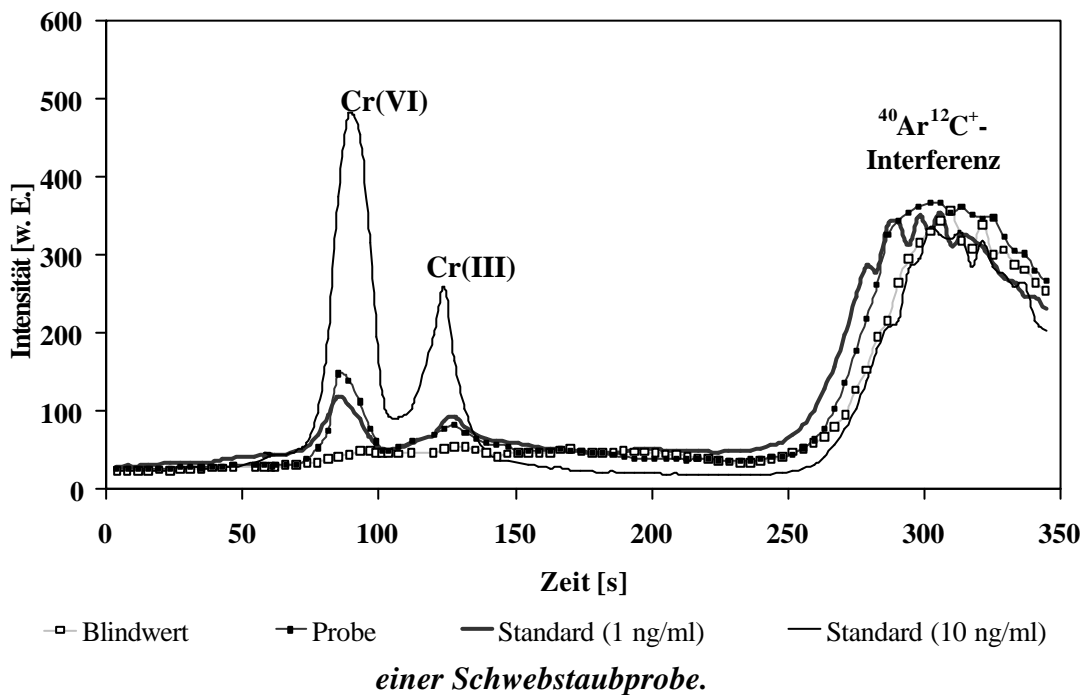


Abbildung 66: Chromatogramme zur Cr(III)/Cr(VI) -Quantifizierung in einer Außenluft-Filterprobe nach Extraktion durch $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ -Puffer.

Aus dieser Messung ergibt sich die Schlussfolgerung, dass Cr(VI) unter den gewählten Bedingungen in der Extraktionslösung oberhalb von 1 ng m^{-3} nachgewiesen werden kann. Neben dem bereits in der Literatur beschriebenen Auftreten von Cr(VI) im Umgebungsaerosol¹⁷ (in festen Cr(III)/Cr(VI)-Verhältnissen) konnte somit auch durch diese Messungen Cr(VI) nachgewiesen werden, was aus atmosphärenchemischer Sicht und unter Berücksichtigung von wichtigen Cr-Emissionsquellen zunächst nicht erwartet wurde, aufgrund der in Abschnitt 3.6 erläuterten Untersuchungsergebnisse jedoch als möglich erscheint.

Bei der Extraktion geht nur ein geringer Anteil ($< 10 \%$) des gesamten Chroms (hauptsächlich Cr(III)) in Lösung; der Rest ist nur nach Vollaufschluss der Filterprobe und anschließender Detektion durch ICP-MS nachweisbar. Eine Speziesanalyse der Aufschlusslösung ist jedoch nicht möglich, da sämtliche Informationen über Wertigkeitsstufen während des Aufschlusses verloren gehen. Das hier beschriebene Verfahren gibt daher nur Auskunft über den wasserlöslichen Anteil von Cr(VI) am Gesamtaerosol. Fe(II) und Fe(III), welche beide auch in anderen Arbeiten in Schwebstaubproben nachgewiesen werden konnten,^{174,175} sind für die Cr-Chemie in der Atmosphäre besonders relevant, da Fe(II) unter bestimmten Bedingungen zu einer Reduktion von Cr(VI) führen kann. Bei der Extraktion verhindert die Wahl des Puffers offensichtlich eine Speziesumwandlung, da innerhalb eines Messtages stets gleiche Chromspezies-Messwerte für eine bestimmte Extraktlösung erhalten wurden. Die Bildung von Eisenhydrogencarbonat-Komplexen scheint die Reaktivität von Fe(II) vollständig abzuschirmen.

An diese Untersuchungen schlossen sich weitere umfangreiche Analysen gemäß Untersuchungsschema an. Die Ergebnisse der Chrombestimmungen in Außenluft-Aerosolproben mittels Ionenchromatographie und ICP-MS sind in Abbildung 67 dargestellt; sie wurden an Filtern erzielt, die mit dem LIB-Sammler am ISAS beaufschlagt wurden. Einige Ergebnisse aus der Umgebung der genannten Industrieanlagen schließen sich daran an. Es wurden bei den Analysen Filter berücksichtigt, welche schon visuell eine vermehrte Partikelbelastung erwarten ließen. Repräsentative Aussagen über durchschnittliche Belastungen oder Hintergrundkonzentrationen waren daher nicht möglich. Wegen anhaltender Niederschläge während der gesamten Messzeit war zudem in verstärktem Maße von atmosphärischen Auswascheffekten auszugehen. Dennoch konnten erste Anhaltspunkte über Belastungen gewonnen werden.

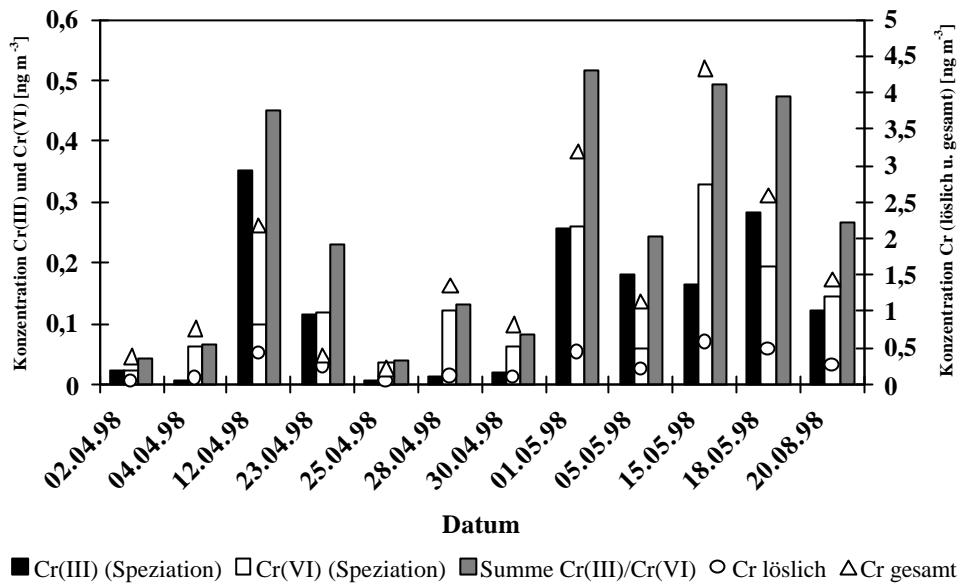


Abbildung 67: Vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse von Speziationsanalysen und den Bestimmungen des wasserlöslichen Cr-Anteils bzw. des nach Vollaufschluss ermittelten Gesamtchromgehaltes, Station ISAS.

Die Daten der wertigkeitsselektiven Chromspeziesgehalte können einerseits mit den Messergebnissen des wasserlöslichen Chromgesamtanteils verglichen werden. Andererseits ist ein abschätzender Vergleich des durch Extraktion insgesamt in Lösung gebrachten Chroms mit dem nach Vollaufschluss ermittelten Gesamtchromgehalt in den Staubproben möglich.

Aus Abbildung 67 ist zu entnehmen, dass immer nur ein kleiner Teil (im Mittel ca. 10 %) des Gesamtchroms löslich war. Obwohl dieser Anteil von Tag zu Tag stark schwankte, ließ sich feststellen, dass mit zunehmender Gesamtchrommenge auch mehr lösliches Chrom detektiert wurde. Das Verhältnis der löslichen Spezies schwankte, anders als in der Literatur bisher diskutiert,¹⁷ von Tag zu Tag, und eine Dominanz einer Wertigkeitsstufe war bisher nicht festzustellen. Durch die Teilung der Filter und die damit verbundene Verringerung des für die Analyse zur Verfügung stehenden Materials waren Cr(VI)-Bestimmungen nicht bei allen Schwebstaubproben möglich, so dass z.Zt. kein weiter zusammenhängendes Datenmaterial zur Verfügung steht.

In der angegebenen Messperiode konnten Cr(VI)-Konzentrationen zwischen $0,1 - 0,5 \text{ ng m}^{-3}$ gefunden werden, wobei diese Gehalte im Vergleich zum Gesamtchromgehalt selten einen Anteil von 10 % überstiegen. Aus den Daten lassen sich bisher keine Korrelationen mit weiteren Parametern, wie z.B. mit anderen Luftbestandteilen (O_3 -Konzentration) oder mit meteorologischen Größen (Strahlung, Luftfeuchte), ableiten. Die

Daten zu Luftqualität und Meteorologie für die angegebenen Messtage sind in Abbildung 68 und 69 dargestellt.

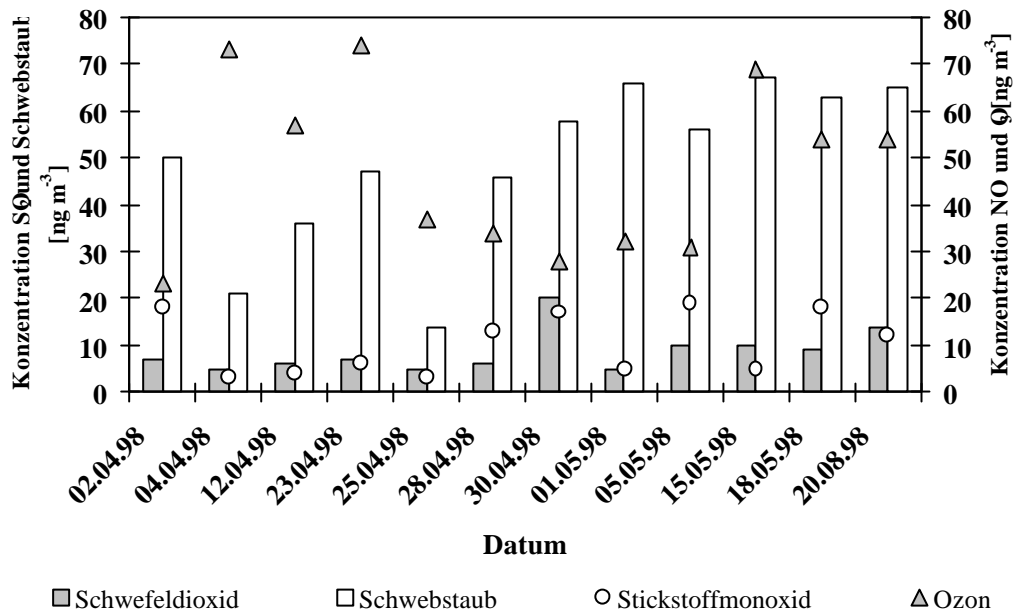
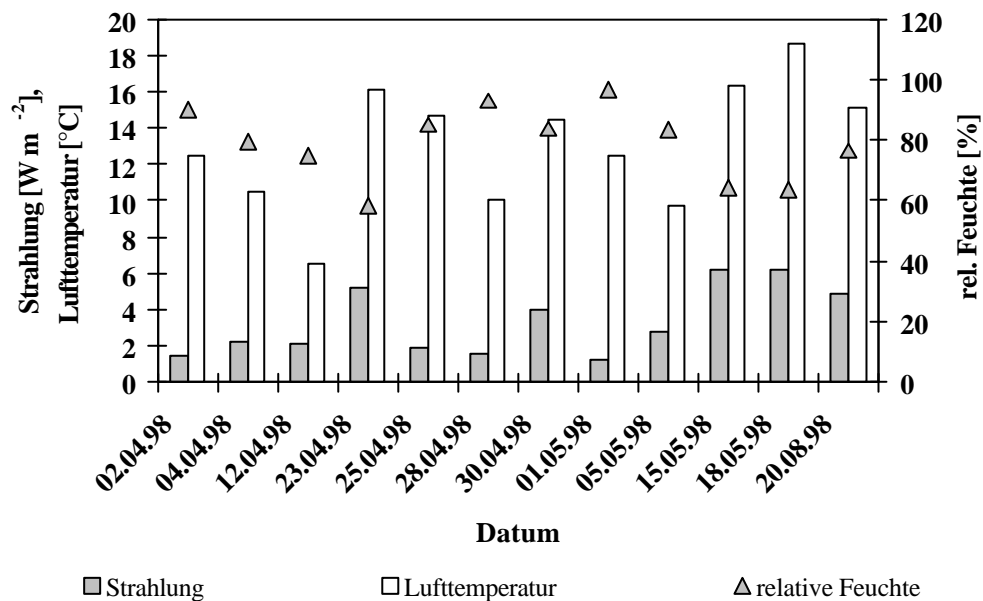


Abbildung 68: Atmosphärische Spurenstoffgehalte während des Messzeitraumes.

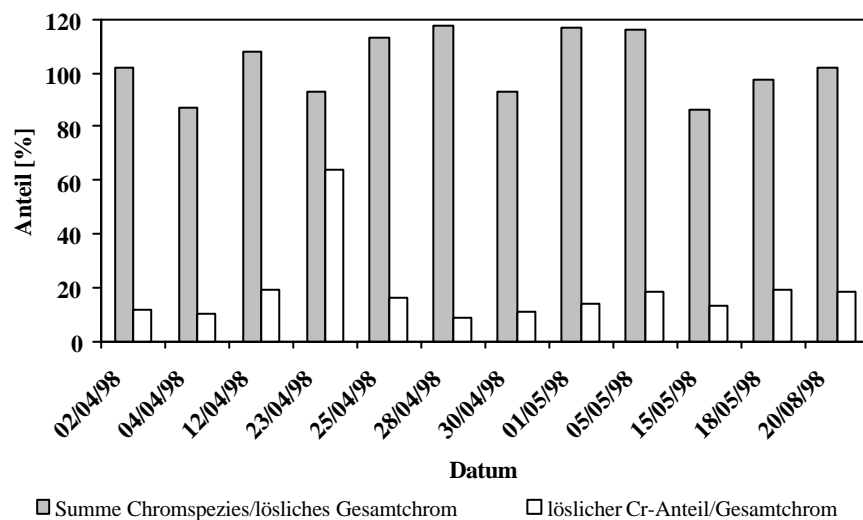


Station Dortmund-Hörde, Quelle: LUA.

Abbildung 69: Meteorologische Daten während des Messzeitraumes.
Station Dortmund-Hörde, Quelle: LUA.

Im untersuchten Zeitraum variiert die Cr-Gesamtkonzentration – ermittelt nach Vollaufschluss - zwischen $0,5$ und 5 ng m^{-3} , d.h. um den Faktor zehn; der Gesamtschwebstaubanteil in der Luft ist allerdings deutlich geringeren Schwankungen unterworfen. In diesem Zeitraum war keine erhöhte Ozonexposition gegeben ($[\text{O}_3] < 30 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ als Tagesmittelwert), so dass keine Rückschlüsse auf den Einfluss dieser Luftkomponente auf die Cr(VI)-Konzentration gezogen werden können.

Der Summenwert von Cr(III) und Cr(VI) aus der Chromatographie nach Auslaugen der Filterteile mit Pufferlösung kann durch den Vergleich mit dem in Wasser löslichen Gesamtchrom als Kriterium für eine Qualitätssicherung des Verfahrens angesehen werden. In Abbildung 70 ist ein solcher Vergleich dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Summen aus den Cr(III)/Cr(VI)-Gehalten mit den in Wasser löslichen Gesamtchrom-Anteilen gut übereinstimmen. Die Summen-Werte schwanken um den Mittelwert $106 \pm 11 \%$, bezogen auf das lösliche Gesamtchrom. Weiterhin ist in Abbildung 70 das Verhältnis der Ergebnisse für Cr(III) + Cr(VI) aus Speziationsanalysen zu den nach Vollaufschluss ermittelten Gesamtchromgehalten dargestellt. Diese Werte unterliegen größeren Schwankungen; zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann der lösliche Anteil im Mittel mit 10% angegeben werden.



Werte bis fast 60% sind aber durchaus möglich.

Abbildung 70: Vergleich des bei Speziesanalysen bestimmten Gehaltes an Cr(III)+Cr(VI) mit dem wasserlöslichen Anteil von Chrom in Schwebstaubproben. Vergleich des löslichen Anteils Cr(III) +Cr(VI) mit dem nach Vollaufschluss bestimmten Gesamtchromgehalt in Schwebstaubproben.

In Abbildung 71 und 72 sind die zu den Chrommessungen korrespondierenden Konzentrationen einiger anderer im Schwebstaub vorkommender Metalle im wässrigen Anteil dargestellt.

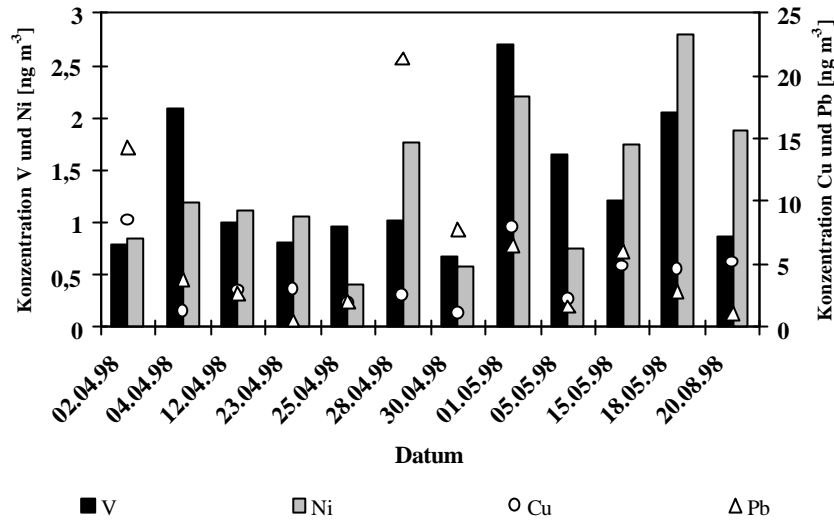


Abbildung 71: Bestimmung einiger Spurenelemente aus dem wässrigen Anteil der Filterproben.

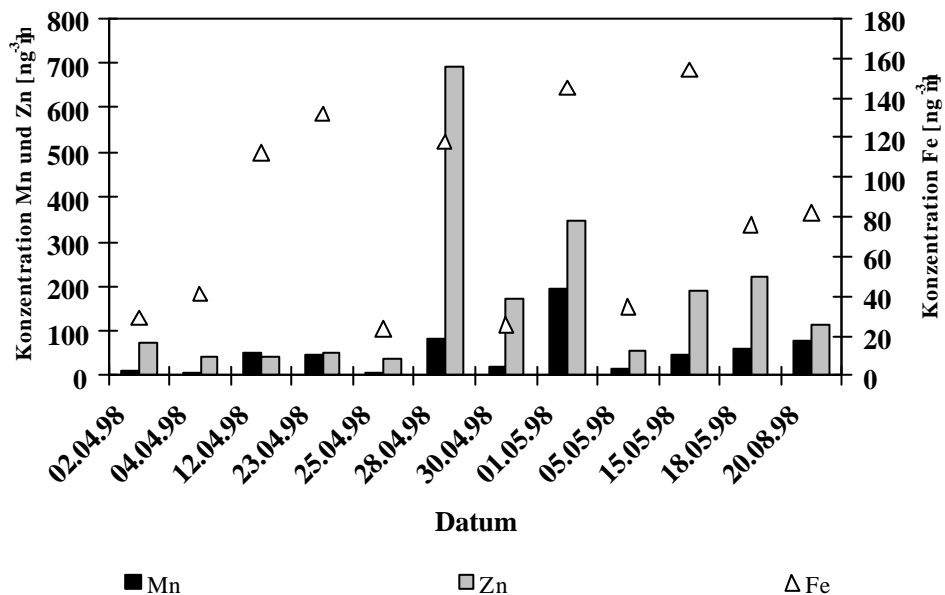


Abbildung 72: Bestimmung metallischer Hauptkomponenten im wässrigen Anteil der Filterproben.

In Abbildung 73 und 74 sind die zu den Chrommessungen korrespondierenden Konzentrationen einiger im Schwebstaub vorkommender Spurenmetalle nach einem Vollaufschluss der Proben dargestellt.

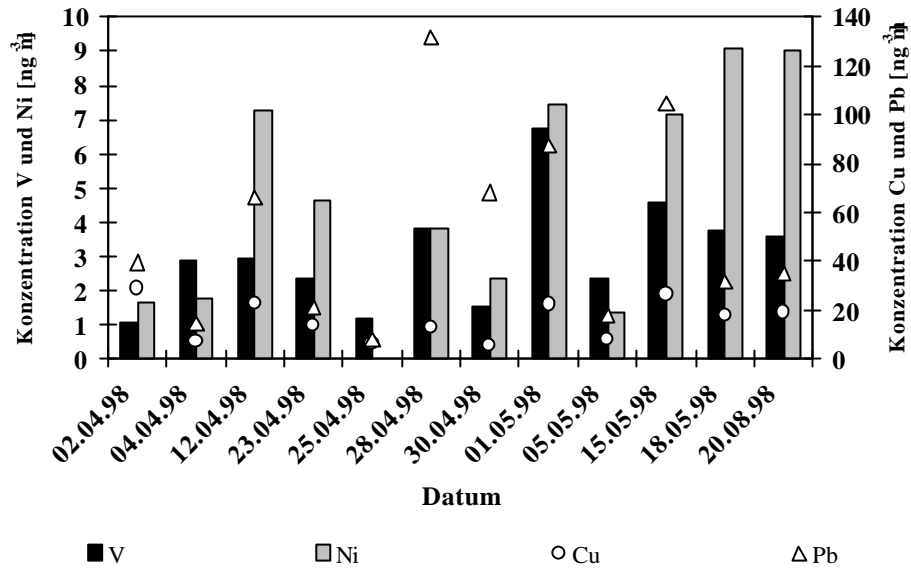
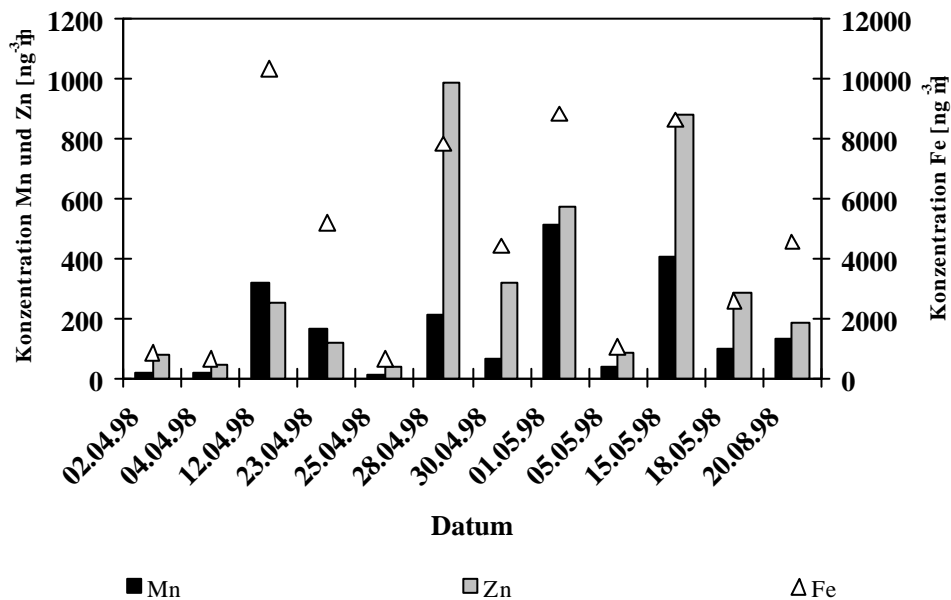


Abbildung 73: Gesamtgehalte einiger Spurenmetalle in



Filterproben, ermittelt nach Vollaufschluss.

Abbildung 74: Gesamtgehalte metallischer Hauptkomponenten der Filterproben, ermittelt nach Vollaufschluss.

Eine Korrelation zwischen den aus anthropogenen Quellen stammenden und daher in Außenluftproben zu erwartenden Metallen, wie beispielsweise Cr, Fe und Ni, ist durch die Schwankungsbreiten der Bestimmungswerte kaum festzustellen. Bei den Schwermetallspuren sind nach diesen Abbildungen im Untersuchungszeitraum Pb und, etwas geringer, Cu die dominierenden Komponenten sowohl im löslichen Filterextrakt als auch bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen nach Vollaufschluss. Die Vanadium-Gesamtkonzentrationen erreichten an einigen Tagen 5-6 ng m^{-3} , die von Nickel ca. 9 ng m^{-3} . Bei den Hauptkomponenten liegt der lösliche Fe-Anteil mit bis zu 150 ng m^{-3} im Rahmen bisheriger Erfahrungen. Unerwartet hoch sind zum Teil die Zn- und Mn-Konzentrationen (lösliche Anteile), die als Spitzenwerte 700 ng m^{-3} für Zn und 200 ng m^{-3} für Mn erreichen. Diese Mn-Konzentrationen sind weniger beachtenswert im Hinblick auf eine Gesundheitsgefährdung^{176,177} als vielmehr wegen der Redoxvariabilität des Mangans (Mn II, III, IV, VI und VII) und seines damit verbundenen möglichen Einflusses auf die Cr-Redox-Chemie in der Atmosphäre.¹⁷⁸ Es kam an den Messtagen teilweise zu Regenepisoden, so dass hierbei die interessierenden Komponenten durch nasse Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen wurden. Unter den wichtigsten Begleitungen (s. Abbildung 75) ist die Dominanz von Ammonium an einzelnen Tagen bemerkenswert und nicht allein durch Emissionen aus der Landwirtschaft zu erklären.

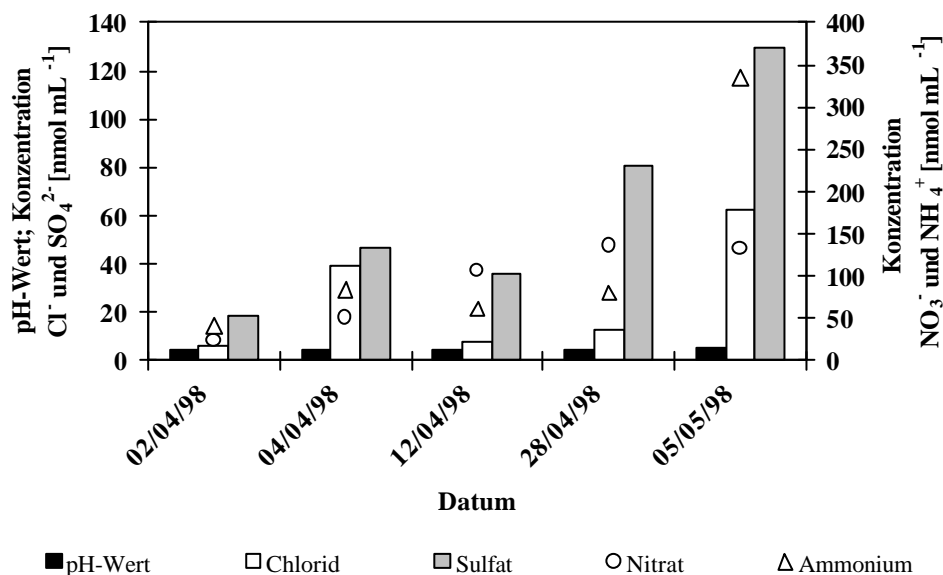


Abbildung 75: Ionenkonzentrationen in Regenwasser während der Messkampagne.

Schwankungen von bis zu einer Größenordnung sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass nach längeren Trockenperioden größere Mengen akkumulierter Luftinhaltsstoffe mit dem Niederschlag deponiert werden.

Während des hier diskutierten Messzeitraumes waren Bedingungen vorherrschend, die vermutlich eine Cr(VI)-Belastung nicht begünstigten. Dies dürfte durch die Lage der Messstation und den sonnenarmen, nassen Sommer bedingt gewesen sein. Unter Photosmogbedingungen mit erhöhten Oxidantienkonzentrationen (O_3 , H_2O_2) ist aller Voraussicht nach mit deutlich höheren Cr(VI)-Konzentrationen zu rechnen.

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse einer Messkampagne in der Nähe des genannten Industriestandortes in Dortmund zusammengefasst. Die Schadstoffbelastung der Luft war dort deutlich höher. Dieses äußerte sich u.a. in den Chromgesamtkonzentrationen, die deutlich höhere Werte erreichen als in der Nähe des ISAS. In Abbildung 76 sind die Gesamtchromkonzentrationen in Umgebungsluft in Dortmund-Hörde („Industriestandort“) aus einer Messkampagne in dem Zeitraum August 1998 bis April 1999 dargestellt. Der Mittelwert beträgt $54,6 \text{ ng m}^{-3}$, wobei der Maximalwert mit $1361,1 \text{ ng m}^{-3}$ um den Faktor 25 höher liegt.

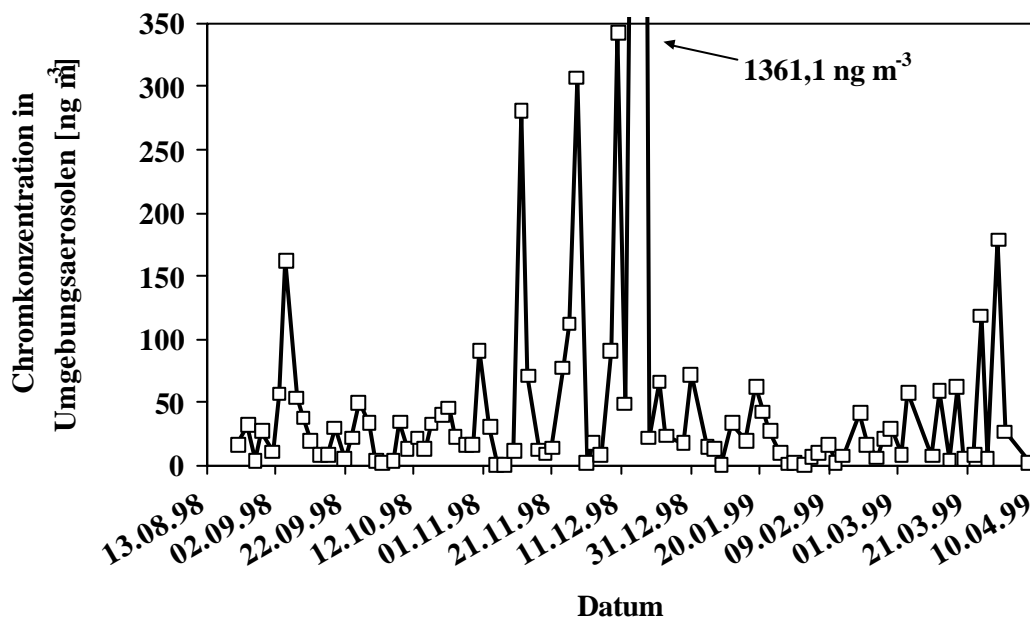


Abbildung 76: Gesamtchromgehalte in Umgebungsaerosolen in Dortmund-Hörde („Industriestandort“).

Bei diesen Proben lag der in Wasser lösliche Anteil an der Gesamtchromkonzentration zwischen 0,2 und 7,8 %. Es konnte bisher bei der Speziation nur Cr(III) detektiert werden. Seit Anfang 1999 ist eine deutliche Abnahme der maximalen Chromkonzentrationen zu beobachten. Dies könnte auf abnehmende Produktionskapazitäten und auf Stilllegungen von Hochöfen im Raum Dortmund zurückgeführt werden. Da in dem genannten Probenahmezeitraum die Oxidantienkonzentration der Luft eher gering war, ließe sich daraus folgern, dass nur in Sommermonaten mit hohen Ozonkonzentrationen mit Cr(VI) zu rechnen ist.

Zum Verständnis atmosphärischer Zusammenhänge ist die Betrachtung meteorologischer Gesichtspunkte besonders wichtig.¹⁷⁹ Neben den Analysen von Schwebstaub wurden daher ständig auch alle für den Untersuchungszeitraum verfügbaren Wetterdaten ausgewertet, um mögliche Korrelationen zwischen Speziesverhältnissen und Gesamtkonzentrationen einerseits sowie meteorologischen Einflüssen andererseits ableiten und Rückschlüsse auf eventuelle Belastungen ziehen zu können. Verschiedene Variable wie Windrichtung, Globalstrahlung, Luftdruck und relative Feuchte wurden täglich vom Meteorologen des Flughafens Dortmund zur Verfügung gestellt. Die Lufttemperatur und die täglichen Niederschlagswerte wurden am ISAS ermittelt. Da neben Strahlung auch gasförmige Luftbegleitstoffe wesentlich an Transformationen bestimmter Spezies in der Luft direkt beteiligt sein können, wurden die entsprechenden Daten für NO, NO₂, SO₂, CO und Ozon sowie für Schwebstaub für den Ballungsraum Dortmund vom LUA zur Verfügung gestellt; diese können lokal allerdings Schwankungen unterliegen.

In Abbildung 77 sind entsprechende Daten für den Zeitraum von Oktober 1997 bis September 1999 dargestellt, in welchem die in dieser Arbeit dargestellten Messkampagnen durchgeführt wurden. Klar erkennbar sind der periodische Verlauf und die Korrelationen von Lufttemperatur, Strahlungsintensität und Ozonkonzentration. Bezüglich der gasförmigen Luftbegleitstoffe ist für NO und SO₂, von einigen Maxima in den Wintermonaten abgesehen, im Mittel eine Konstanz in den Konzentrationen festzustellen. Der Schwebstaubanteil, in Ballungsgebieten durchaus ein Maß für die Luftqualität, zeigt ein relativ konstantes Verhalten und liegt im Mittel über der angegebenen Zeitspanne von fast zwei Jahren bei $45,2 \pm 24,4 \mu\text{g m}^{-3}$.

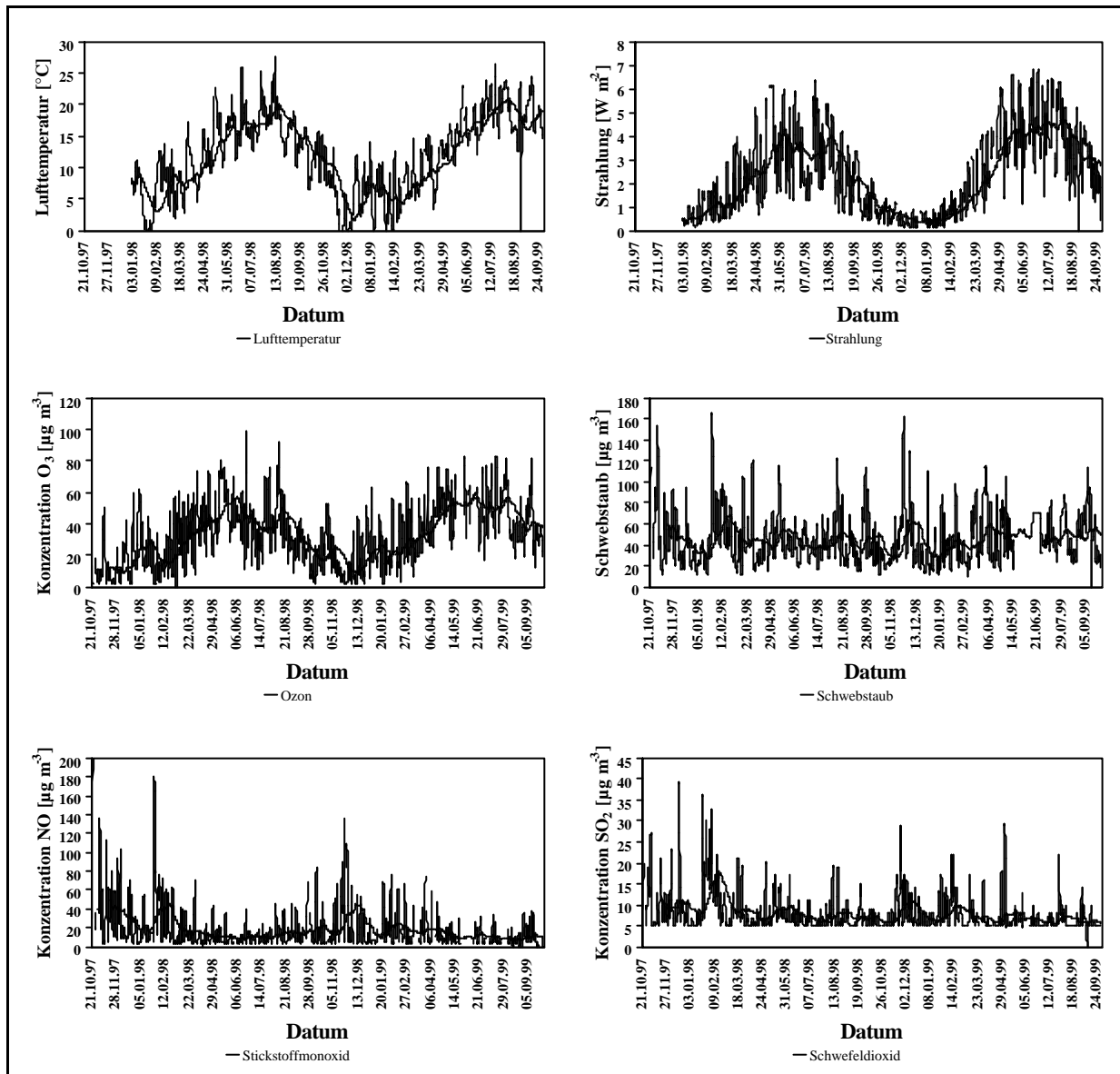


Abbildung 77: Meteorologische und Luftqualitäts-Daten von Oktober 1997 bis September 1999.

In bisherigen Arbeiten konnten keine Zusammenhänge zwischen den Chromspezieskonzentrationen und derartigen Daten sowie den Gehalten an weiteren Bestandteilen in Umgebungsaerosolen deutlich gemacht werden, u.a. mangels geeignetem Datenmaterials und wegen fehlender Messtechnik. Wenn die vorliegende Doktorarbeit hierzu auch keine schlüssigen Aussagen liefern kann, bilden jedoch die durchgeführten Entwicklungen und Untersuchungen zur Kopplung der Ionenaustausch-Chromatographie mit der ICP-MS eine solide Grundlage für weiterführende Untersuchungen. Die nach Abbildung 63 ausgeführten Analysen zeigen an jeder Filterprobe ein umfassendes Bild vieler im Umgebungsaerosol vorkommender Schwermetalle inklusive einiger ihrer Spezies. Damit

können in Zukunft weitere Daten über die Bedeutung luftchemischer Prozesse für die Transformation metallischer Aerosolkomponenten erarbeitet werden.

3.8 Chromspeziesuntersuchungen aquatischer Systeme

Zur Verdeutlichung der Leistungsfähigkeit der entwickelten Methode zur Speziation von Chrom wurden auch aquatische Proben wie Trink-, Regen- und Flusswasser analysiert.

3.8.1 Trinkwasser

Als erste Anwendung wurde die Bestimmung von Chromspezies in Trinkwasser durchgeführt. Dazu ist als Beispiel in Abbildung 78 die Analyse einer im ISAS entnommenen Trinkwasserprobe gezeigt. Darin konnte Cr(VI), aber kaum Cr(III) nachgewiesen werden. Für Cr(VI) wurde nach Standardaddition eine Konzentration von ca. 8 ng mL^{-1} ermittelt.

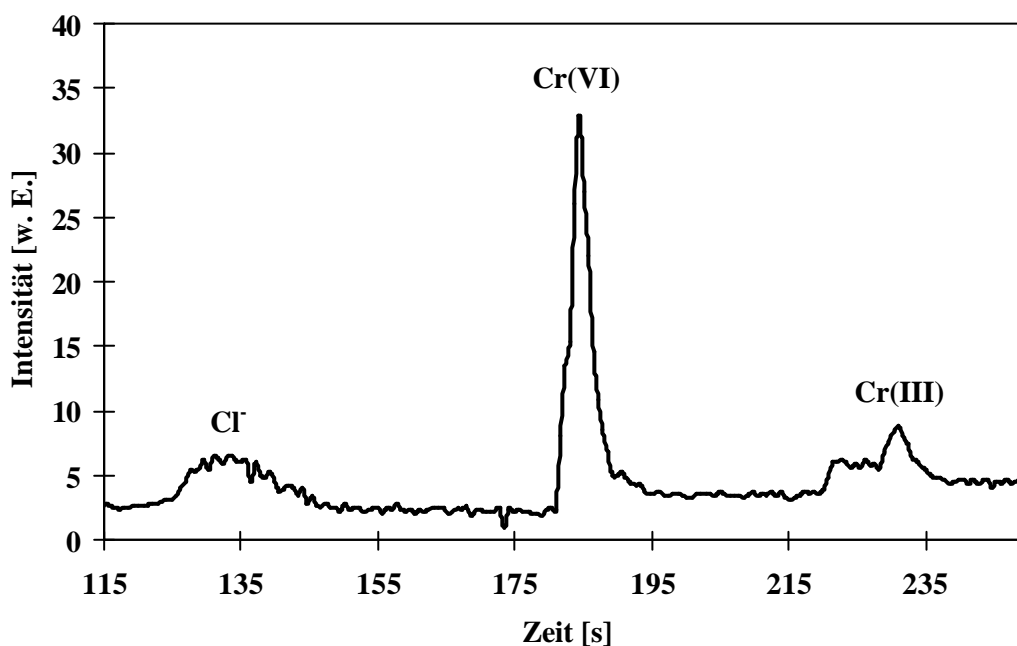


Abbildung 78: Cr(III)/Cr(VI)-Analyse einer Trinkwasserprobe: Trennung mittels Ionenaustauschchromatographie, Detektion mittels ICP-MS.

In mehrfachen Wiederholungsmessungen konnte gezeigt werden, dass Cr im Trinkwasser in Konzentrationen oberhalb von 1 ng mL^{-1} und vorwiegend als Cr(VI) vorlag. Dies könnte durch die bei der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Chemikalien erklärt werden. Hierbei dienen zur Entkeimung Oxidantien, wie beispielsweise Cl_2 und O_3 , von

denen Reste im Trinkwasser verbleiben und gegebenenfalls Cr(III) oxidieren. Auch könnte H_2O_2 als Produkt des Oxidantienabbaus im Wasser eine Rolle spielen. Unerwartet war, dass Cr(VI) nicht durch z.B. organische Wasserinhaltsstoffe wieder vollständig abgebaut wurde. Insgesamt war der gemessene Cr(VI)-Wert starken Schwankungen unterworfen, als Maximalwert wurden 10 ng mL^{-1} bestimmt.

3.8.2 Regenwasser

Ein Einflussparameter auf Konzentrationen der zu untersuchenden Spezies in Außenluft ist die Niederschlagstätigkeit und der damit verbundene Austrag aus der Atmosphäre. Da über sogenannte nasse Deposition indirekt Aussagen über die Belastung der Umgebungsluft gemacht werden können, wurden parallel zu den Außenluftproben auch Regenwasserproben mittels eines automatischen Regensammlers („wet-only“-Sammler) genommen. Hiermit wurde jeweils über 24 Stunden Regenwasser gesammelt (Sammelfläche: $572,3 \text{ cm}^2$, Sammelhöhe: 2 m über dem Boden). Die Untersuchung von Regenwasser beinhaltete Analysen auf Gesamt- und Speziesgehalte. Vor jeder Analyse wurden die Proben durch ein $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ -PTFE-Filter filtriert.

Zum Messprogramm für die Regenwasseranalysen gehörte die Erfassung der Niederschlagsmenge, der Gesamtkonzentrationen aller mit der ICP-MS bestimmbaren Elemente sowie der selektiv messbaren Spezies von Cr, Ni und Fe. Zusätzlich wurden der pH-Wert und die Anionen Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} im Regenwasser bestimmt.

Die Ergebnisse einer Messkampagne in 1998, die parallel zu den Filteruntersuchungen stattfand, sind für das Element Chrom in Abbildung 79 dargestellt. Es kam während der Messkampagne nahezu täglich zu Niederschlägen. Chrom konnte dabei im Regenwasser, wenn überhaupt, praktisch nur als Gesamtchrom und dann auch nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden, wodurch Ergebnisse anderer Autoren bestätigt wurden.^{180,125} Meistens lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze, und eine Speziation wurde daher nur in wenigen Fällen durchgeführt, wobei bisher nur Cr(III) detektiert werden konnte. Es ist anzunehmen, dass Chrom überwiegend in suspendierten Teilchen und nicht gelöst vorlag.¹⁸⁰

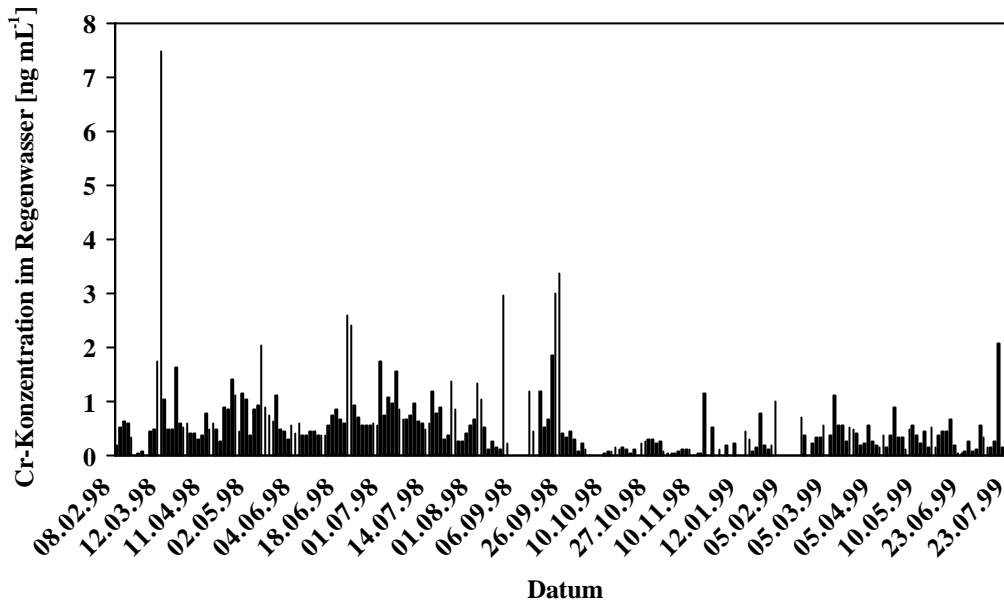


Abbildung 79: Chromkonzentrationen in Regenwasser.

Insgesamt lässt sich nur feststellen, dass die nasse Deposition zwar eine Senke für Chrom darstellt, aber allein nicht die starken Schwankungen der Schwebstaubzusammensetzung erklärt. Hier leisten sicherlich andere meteorologische Einflüsse, wie beispielsweise die Windrichtung und -stärke, einen höheren Beitrag.

Bezüglich der Begleitelemente war in den Regenwasserproben, anders als bei den Filterproben, unter den Spurenelementen Cu mit Konzentrationen von bis zu 5 ng mL^{-1} das dominierende Element, gefolgt von Pb und Ni. Wie bei den Filterproben konnten auch hier Mn, Fe und Zn zu den metallischen Hauptkomponenten gezählt werden, mit Konzentrationen von bis zu 50 ng mL^{-1} . Überraschend war das gegenläufige Verhalten von Fe und Zn. An Tagen mit hoher Fe-Konzentration von fast 50 ng mL^{-1} war die Zn-Konzentration besonders niedrig und vice versa. Die Konzentrationen beider Elemente schwankten dabei um fast eine Größenordnung. Dagegen blieb Mn mit einer Schwankung von ca. 30 % um einen Mittelwert auf einem relativ konstanten Niveau. Die Zn/Fe-Schwankungen lassen auf unterschiedliche Herkunft der Regenereignisse bzw. der ihnen zu Grunde liegenden Luftmassen schließen.

Grundsätzlich waren die Relationen der Elementanteile in Schwebstaubpartikeln vergleichbar zu denen im Regenwasser. Im Detail sind die Verhältnisse jedoch sicherlich komplexer, da einerseits die in Regenwasser gelösten Stoffe aus höheren Luftschichten stammen und somit Informationen über aus Fernbereichen herantransportierte Aerosole tragen, andererseits die Regeninhaltsstoffe aber auch durch Auswaschungen von bodennahen

Partikeln die lokale Umgebung repräsentieren können. Hier wird besonders die Notwendigkeit einer Multielementanalytik deutlich, da z.B. ein hoher Na- oder Cl-Gehalt darauf schließen lässt, dass der gesammelte Regen bzw. das abgeschiedene Aerosol mariner Herkunft ist, eine hohe Ammoniumkonzentration hingegen eher auf ländliche Quellen hindeutet. Bei den mittels Ionenchromatographie bestimmten Anionen liefen, wie zu erwarten, die Konzentrationen parallel zur Gesamtmetallbelastung. Hinsichtlich ihrer Konzentrationsmittelwerte (ca. $25 \mu\text{g mL}^{-1}$) unterschieden sich Nitrat, Sulfat und Chlorid, im Gegensatz zu den Gehalten in den Schwebstaubproben, kaum voneinander. Besonders auffällig war eine Korrelation zwischen Zink und Chlorid.

3.8.3 Flusswasser

Bei dem in dieser Arbeit analysierten Flusswasser handelte es sich ausschließlich um Wasserproben der Ruhr aus der unmittelbaren Umgebung von Mülheim an der Ruhr. Hintergrund der Analysen war die Tatsache, dass Mülheim eine intensive Gerberei-Industrie besitzt und daher die Möglichkeit in Betracht gezogen werden musste, dass durch chromhaltige Prozessabwässer ein erhöhter Chromgehalt im Flusswasser vorliegt. Durch nur wenige Analysen konnte natürlich kein vollständiges Bild über die Wasserqualität, sondern nur ein erster Anhaltspunkt über Belastungen gewonnen werden.

Proben wurden im Sommer 1998 ufernah sowohl flussauf- als auch flussabwärts zum Stadt- und Industriekern entnommen; es herrschte normaler Wasserstand. Alle Flusswasserproben wurden sofort nach der Probenahme durch ein $0,45 \mu\text{m}$ -PTFE-Filter filtriert und mit einem internen Standard versetzt. Die Aufbewahrung der Proben geschah in Quarzkolben. Bei jeder Beprobung wurden drei Proben entnommen, welche jeweils am folgenden Tag mittels der beschriebenen Methode analysiert wurden. Die bestimmten Gehalte sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

Tabelle 17: Ergebnisse der Cr(III)/Cr(VI)-Bestimmung im Flusswasser.

Datum	Flussaufwärts, [ng mL^{-1}]		Flussabwärts, [ng mL^{-1}]	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
16.06.1998	0,3	< NWG	0,4	0,2
17.06.1998	0,5	0,2	< NWG	0,5
11.07.1998	< NWG	0,2	0,3	< NWG
12.07.1998	0,5	0,4	0,3	< NWG

Die Proben mussten vor jeder Analyse filtriert werden, um Verstopfungen des HPLC-Systems durch Partikel zu vermeiden. Hierdurch ist mit einer Entfernung Cr(III)-haltiger Partikel aus den Proben und dadurch mit einer deutlichen Reduzierung des gesamten Cr(III)-Gehaltes zu rechnen. Allerdings ist bekannt, dass komplexbildende Huminstoffe Cr(III) auch bis weit über die Löslichkeitsgrenze des Cr(OH)₃ hinaus zu stabilisieren vermögen.¹⁸¹ Eine korrekte Bestandsaufnahme vorliegender Konzentrationen kann daher nur nach Vorliegen von Informationen über den Partikel- und Huminstoffgehalt des Ruhrwassers gemacht werden.

Die vorliegenden Analysenergebnisse zeigen ein heterogenes Bild der Chromspeziesgehalte bei sehr geringen Konzentrationen, die ohne weiteres Datenmaterial nur spekulativ bewertet werden können. Die Konzentrationen beider Spezies liegen im untersten ng mL⁻¹-Bereich und daher nur geringfügig über der Nachweisgrenze, teils auch darunter. Eine ortsabhängige Tendenz ist nicht festzustellen, was jedoch an der Wahl der Probenahmestellen liegen kann.

Ziel dieser Untersuchungen war das Aufzeigen der mit der entwickelten Methode möglichen vielseitigen Analysen. Das sichere Erfassen und Quantifizieren in verschiedenen Matrices konnte so auch für Flusswasser bewiesen werden, da in mit Cr(III)/Cr(VI) nachträglich versetztem Flusswasser die richtigen Konzentrationen wieder gefunden wurden. Eine matrixbedingte Störung wurde nicht festgestellt.

3.9 Kopplung mit einem alternativen Detektionsverfahren

Für die Anwendung in der Routineüberwachung der Spezies nur eines Elements in Schwebstäuben ist ein Multielementverfahren wie die ICP-MS aufgrund der hohen Betriebskosten nicht zweckmäßig. Daher sollte das entwickelte praxistaugliche HPLC-Verfahren versuchsweise mit einem weniger kostenintensiven atomspektrometrischen Verfahren gekoppelt werden.

Hierfür stand ein im ISAS entwickeltes Flammen-Atomabsorptionsspektrometer zur Verfügung, das sich von einem konventionellen Spektrometer nur durch den verwendeten Linienstrahler, eine in der Frequenz modulierte Laserdiode, unterscheidet. In Abbildung 80 ist das Schema eines solchen Gerätes gezeigt; eine ausführliche Beschreibung und erste Anwendungsbeispiele auch bezüglich der Element-Speziesdetektion sind in der Fachliteratur

zu finden,^{182,183} die wichtigsten Betriebsparameter sind im Anhang (Tabelle 23) zusammengestellt.

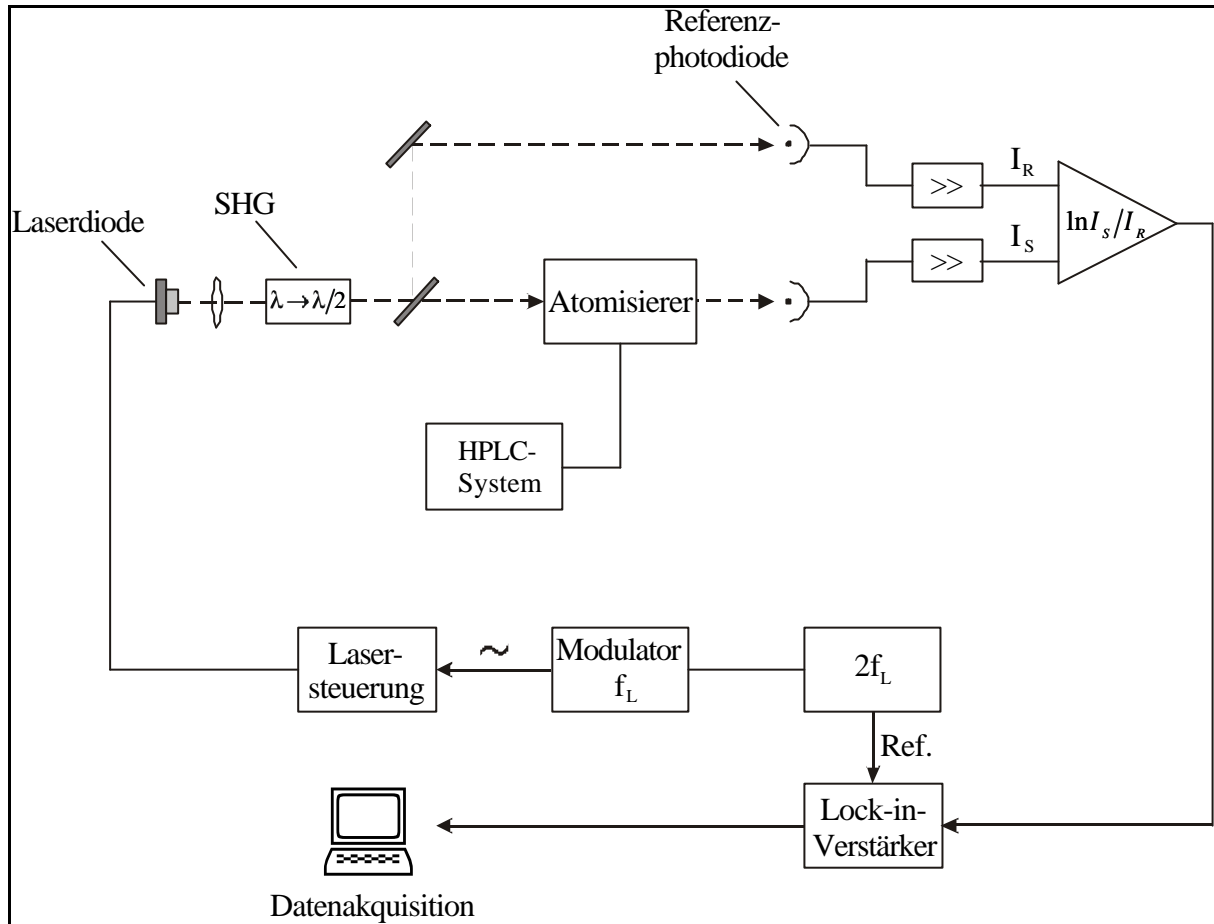


Abbildung 80: Schema der Diodenlaser-AAS (DLAAS).

Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der schmalbandigen modulierten Lichtquelle mit hoher Lichtausbeute. Durch eine spezielle phasensynchrone Detektion kann das Signal-Rauschverhältnis als limitierender Faktor der AAS um Größenordnungen verbessert werden. Das entwickelte HPLC-Verfahren wurde an einem solchen Versuchsaufbau im Labor erprobt.

Abbildung 81 und 82 zeigen Chromatogramme verschiedener Konzentrationsbereiche, wie sie aus einer Messserie zur Kalibrierung mit Cr(III) und Cr(VI) im Bereich von 1 bis 1000 ng mL^{-1} resultierten. In Abbildung 83 sind für die Chromspezies die zugehörigen Kalibrierkurven dargestellt.

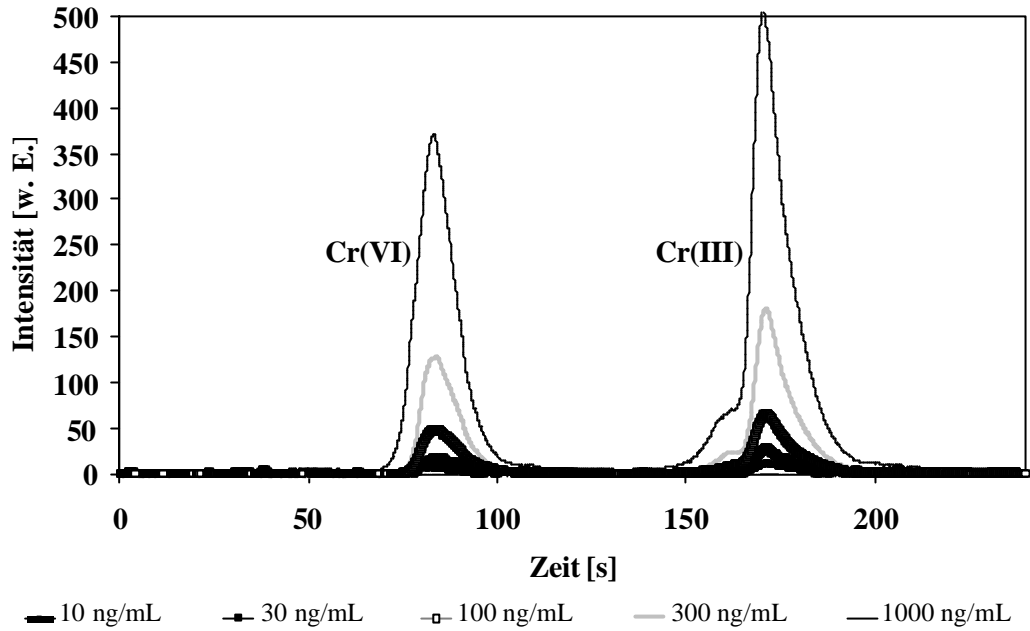


Abbildung 81: Cr(III)/Cr(VI)- Kalibrierung mittels Diodenlaser-AAS, Bereich 10-1000 ng mL⁻¹.

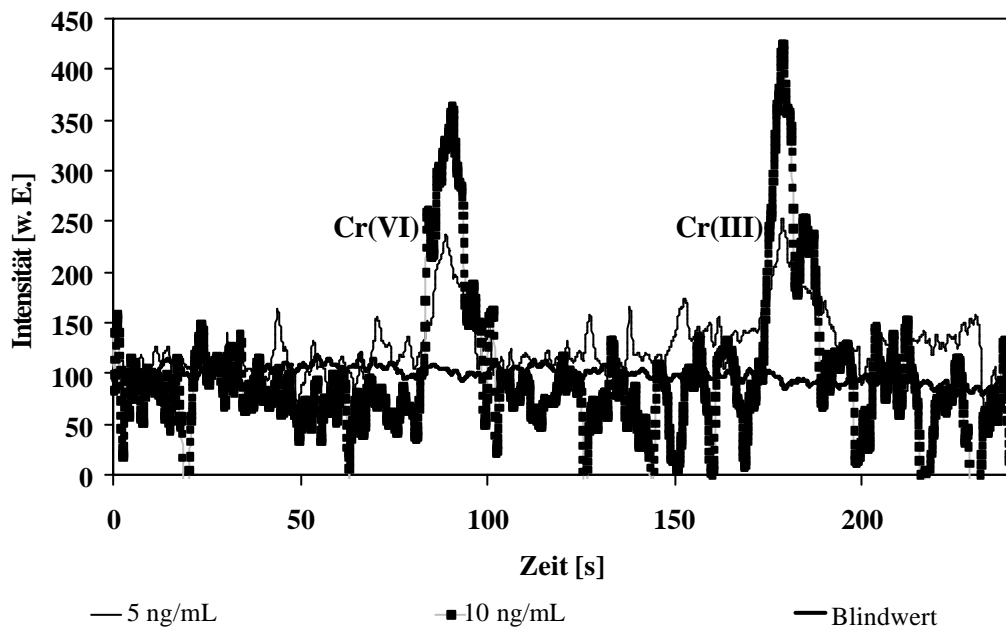


Abbildung 82: Cr(III)/Cr(VI)- Kalibrierung mittels Diodenlaser-AAS, Bereich < 10 ng mL⁻¹.

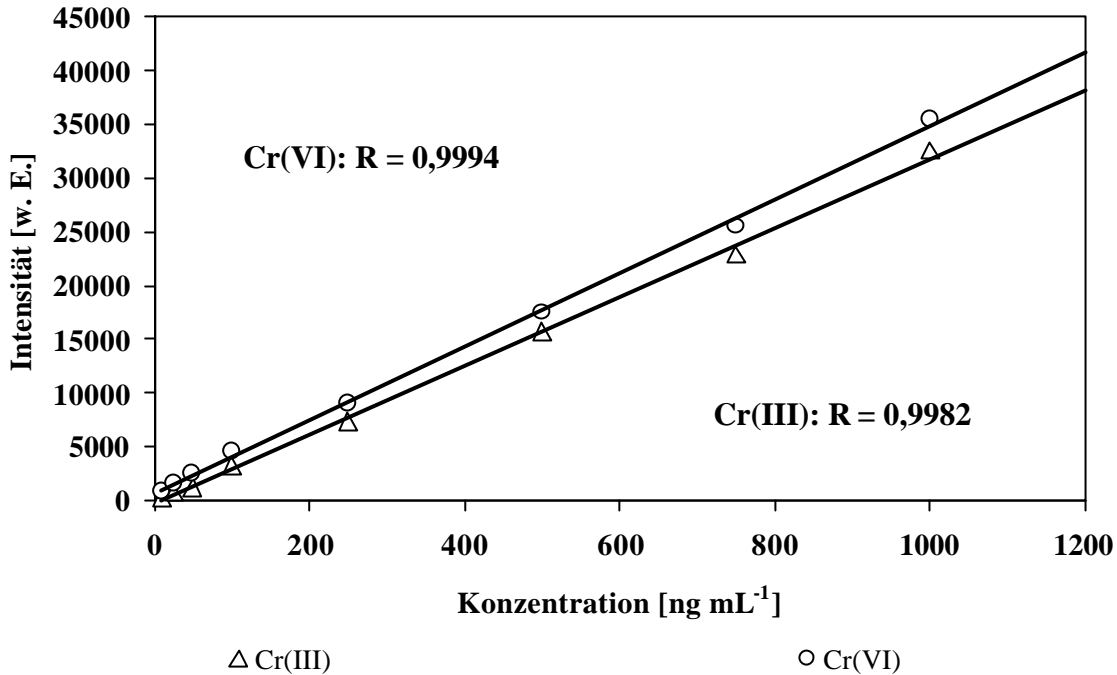


Abbildung 83: Kalibrierkurven für die Cr(III)/Cr(VI)-Trennung durch Ionenaustauschchromatographie und Detektion mittels Diodenlaser-AAS.

Die analytischen Kenngrößen sind zusammenfassend in Tabelle 18 wiedergegeben.

Tabelle 18: Verfahrenskenngrößen der Trennung von Cr(III)/Cr(VI) mittels Ionenaustauschchromatographie an PS/DVB und Detektion mittels DLAAS.

Kurzzeitreproduzierbarkeit (N = 3, t = 60 s)	4,8 % für beide Spezies
Langzeitreproduzierbarkeit (N = 19, t = 9 h)	Cr(III): 5,8 % Cr(VI): 5,2 %
Nachweisgrenze (Probenvolumina 100 µL, 3σ-Definition ¹⁶⁹)	Cr(III): 1 ng mL ⁻¹ Cr(VI): 1 ng mL ⁻¹
Dynamischer Bereich	4 Dekaden

Die Ergebnisse überzeugen insgesamt durch eine schnelle und flexible Kopplung der eingesetzten Geräte und den großen dynamischen Bereich. Als Anwendungsbeispiel ist in Abbildung 84 die Analyse von Trinkwasser gezeigt, bei der Cr(VI) mit einer Konzentration von etwa 1 ng mL⁻¹ noch deutlich nachweisbar war.

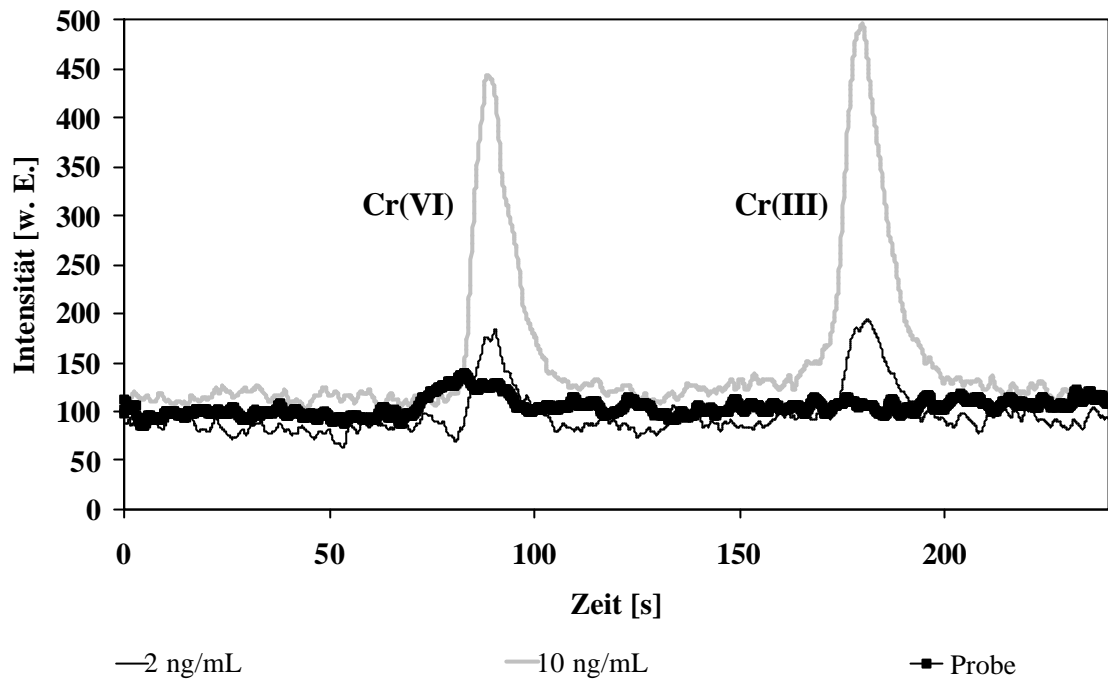


Abbildung 84: Cr(III)/Cr(VI)-Speziation in einer Trinkwasserprobe: Detektion mittels Diodenlaser-AAS.

Die Kopplung der Diodenlaser-AAS mit dem entwickelten chromatographischen System ist ein einfaches und im Vergleich zur ICP-MS auch kostengünstiges Verfahren. Für den weiteren Einsatz sind jedoch noch gerätetechnische Verbesserungen erforderlich, da nach bisherigen Erfahrungen die mit der Diodenlaser-AAS erzielten Nachweisgrenzen nur dann ausreichen, wenn Filterproben mit höheren Schwebstoffbeladungen untersucht wurden. Da Ansaugraten nur mit großem Aufwand erhöht werden können und daher nur begrenzte Schwebstaubmengen zur Verfügung stehen, müsste für den Routinebetrieb versucht werden, das Nachweisvermögen weiter zu verbessern.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein speziesspezifisches Verfahren zu erarbeiten, mit dem selektiv und empfindlich Cr(III) und Cr(VI) in luftgetragenen Aerosolen bestimmt werden können. In dieser Arbeit wurden dazu die besonderen Eigenschaften einer On-Line-Kopplung der hervorragend trennenden Ionenaustauschchromatographie mit der extrem nachweisstarken ICP-MS genutzt, um im Bereich der extremen Spurenanalyse und geringer Probenmengen Multielement-Multispezies-Informationen von luftgetragendem Schwebstaub zu gewinnen. Es sind darüber hinaus Apparaturen und Verfahren entwickelt worden, um sowohl die Stabilität verschiedener Spezies als auch deren Transformationsprozesse unter realitätsnahen Bedingungen untersuchen zu können.

Die Überprüfung der Praxistauglichkeit hat gezeigt, dass das ausgearbeitete Verfahren eine Reihe von wichtigen Anforderungen erfüllt:

- Das Verfahren ist besonders nachweisstark. Die Nachweisgrenzen für die Chromspezies liegen bei ca. $0,1 \text{ ng m}^{-3}$, somit sind Bestimmungen von Cr(III) und Cr(VI) in Außenluftproben möglich.
- Es ist hinreichend selektiv, da andere Kationen oder Anionen im bis zu tausendfachen Überschuss keinen Einfluss auf die Trennung oder die Bestimmung der Cr-Spezies zeigen.
- Es verfügt über einen großen dynamischen Bereich (je nach Detektor von mehr als vier Zehnerpotenzen).

- Es ist – Probenahme und Probenvorbereitung ausgenommen - prinzipiell automatisierbar, denn es lässt zu, dass ein Probenwechsler direkt mit dem verwendeten HPLC/ICP-MS-System gekoppelt werden kann. Somit lassen sich auch die Voraussetzungen für eine Anwendung in der Routine erfüllen.
- Das ausgearbeitete Verfahren zur Untersuchung luftgetragener Aerosole unterschiedlicher Herkunft und auch anderer Umweltproben wie Regen- oder Trinkwasser zeigt, dass es die Anforderungen an ein im Hinblick auf die Probenvielfalt sehr universell einsetzbares Analysenverfahren erfüllt.
- Mit der Kopplung von Ionenaustausch-Chromatographie und ICP-MS lassen sich so alle wichtigen löslichen Schwermetalle und z.T. auch deren Bindungsformen direkt nachweisen. Nach Aufschluss sind auch alle unlöslichen Bestandteile einfach und schnell zu quantifizieren.

Die Praxistauglichkeit wurde insbesondere dadurch bestätigt, dass sich das erarbeitete chromatographische Verfahren durch die Analyse von Standardreferenzmaterialien in seiner Richtigkeit bewährt hat. Das nach Abbildung 63 durchgeführte Analysenprogramm liefert mit jeder Filterprobe ein umfassendes Bild der in luftgetragenen Aerosolen vorkommenden Metalle und ihrer löslichen Anteile. Damit können deutlich mehr Luftkomponenten in einem Analysengang simultan erfasst und bewertet werden als mit anderen sequentiellen Methoden (z.B. der AAS). Durch Wahl eines geeigneten Puffers zur Extraktion der Filterproben lassen sich auch Speziestransformationen während des Extrahierens von Filterproben fast vollständig unterdrücken. Die Spezies-Bestimmung schwer löslicher Cr-Verbindungen ist hiervon allerdings ausgeschlossen.

Durch Anwendung dieses Verfahrens wurden wichtige Untersuchungen durchgeführt, die mögliche Bildungsprozesse für Cr(VI) durch Oxidation von Cr(III) mittels Ozon und H_2O_2 aufzeigen konnten. Diese Prozesse laufen bei realen Konzentrationsverhältnissen mit Oxidationsraten im Bereich weniger Stunden ab, was auch für die Reduktion von Cr(VI) durch Fe(II) gilt. Hier liegt ein Ausgangspunkt für Untersuchungen von komplexen Mehrkomponenten-Mehrphasen-Redox-Systemen, die mögliche in der Atmosphäre ablaufende Prozesse simulieren könnten. Weitere Elementspezies wie beispielsweise Mn(II) konnten bestimmt werden. Ob Mangan jedoch ein zusätzlicher Einflussfaktor für die atmosphärische Cr-Redox-Chemie ist, bedarf noch der Klärung.

Cr(VI) konnte in Umgebungsaerosolen nachgewiesen werden, allerdings bisher im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Autoren in moderaten Konzentrationen. Durch die nur sehr geringen O₃-Konzentrationsschwankungen im Vergleich zum Jahresmittel konnten allerdings keine Messungen der Spezies bei Ozon-reichen bzw. Ozon-armen Wetterlagen durchgeführt werden.

Von den äußerst komplexen Einflüssen, denen Umgebungsaerosole unterworfen sind, konnten nur einige untersucht werden. Eine Fortführung dieser Forschungen im Sinne einer breiten Anwendung des Verfahrens erscheint daher auf jeden Fall notwendig. Dazu müssten jedoch breit angelegte Messungen von weiteren Luftinhaltsstoffen durchgeführt werden, um qualifiziertere Aussagen zur Spezieszusammensetzung machen zu können. Größenklassierende Messungen an Aerosolpartikeln müssten ebenso in das Versuchsprogramm mit aufgenommen werden, wie auch die Untersuchungen von Tagesgängen und von damit teilweise verbundenen Einflüssen der Strahlung (photochemisch induzierte Reaktionen). Bisher ist über tages- bzw. jahreszeitliche Schwankungen des Cr(VI)-Gehaltes im Umgebungsluftaerosol kaum etwas bekannt. Daher sind die vorgeschlagenen weiterführenden Untersuchungen aus wissenschaftlicher und umwelthygienischer Sicht von besonderer Relevanz. Der wesentliche Erfolg der vorliegenden Arbeit ist, dass nun ein Instrumentarium zur Verfügung steht, mit dem diesen Fragen intensiv nachgegangen werden kann.

5 Anhang

5.1 Geräte und Chemikalien

Nachfolgend sind zunächst alle verwendeten Chemikalien und eingesetzten Geräte sowie weitere Hilfsmittel und die Betriebsparameter der eingesetzten ICP-MS aufgelistet.

5.1.1 Geräte

- AAS, AA-6701, Fa. *Shimadzu*, Duisburg
- Eppendorf-Pipetten, 200 - 1000 μL , 20 - 200 μL und 10 - 100 μL , Fa. *Eppendorf*, Hamburg
- HPLC-Pumpe, K1000 und 64, Fa. *Knauer*, Berlin
- Massendurchflussregler mit verschiedenen Regel-Bereichen, Fa. *MKS*, München
- Mikrowellenaufschlusssystem, Multiwave, Fa. *Perkin Elmer*, Überlingen
- PEEK-Kapillaren, Fa. *ERC*, Alteglofsheim b. Regensburg
- Peristaltische Pumpe, Minipuls 2, Fa. *Gilson*, Villiers le Bel (Frankreich)
- Polyethylenröhrchen, 12 mL, Fa. *Knauer*, Berlin
- Polypropylenröhrchen, 50 mL, Fa. *Fisher*, Berlin
- Quarzkolben, diverse Größen, Fa. *Becher*, Mainz
- Transferpette, 50 - 200 μL , Fa. *Brand*, Wertheim/Main
- Transferpette, 2 - 10 mL, Fa. *Brand*, Wertheim/Main
- Trennsäule HPIC-AG5 (Vorsäule), Latex-Anionenaustauschersäule auf Polystyrol/Divinylbenzol-Basis, Abmessungen: 40 mm, Partikelgröße: 15 μm , Vernetzungsgrad: 0,5 %, Größe der Latex-Teilchen: 180 nm, Fa. *Dionex*, Idstein
- Trennsäule HPIC-AS5, Latex-Anionenaustauschersäule auf Polystyrol/Divinylbenzol-Basis, Abmessungen: 200 mm, Partikelgröße: 15 μm , Vernetzungsgrad: 0,5 %, Größe der Latex-Teilchen: 180 nm, Fa. *Dionex*, Idstein
- Trennsäule HPIC-AS7, Latex-Anionenaustauschersäule auf Polystyrol/Divinylbenzol-

Basis, Abmessungen: 200 mm, Partikelgröße: 10 µm, Vernetzungsgrad: 5 %, Größe der Latex-Teilchen: 350 nm, Fa. *Dionex*, Idstein

- Tygenschlauch, R-3603, Fa. *Norton Performance Plastic Corporation*, Akron (USA)
- Umlaufkühlung, UC F10 (1,2 kW), Fa. *Julabo*, Seelbach
- UV/VIS-Spektrometer, Lambda 15 UV/VIS, Fa. *Perkin Elmer*, Überlingen

Tabelle 19: Technische Daten der eingesetzten Zerstäuber

<i>Meinhard</i> -Zerstäuber	
Typ	K (für salzhaltige Proben)
Temperatur der Sprühkammer	5 °C
Hydraulische Hochdruckzerstäubung (HHPN)	
Förderrate	1,2 mL min ⁻¹
Düsendurchmesser	15 µm
Temperatur der Heiz- bzw. Kühlstrecke	120 °C bzw. 0 °C

Tabelle 20: Technische Daten der eingesetzten ICP-MS-Geräte

ICP-MS I: Eigenbaugerät, <i>ISAS</i> , Dortmund	
Generator	Henry, Fa. <i>Labtest</i> , Düsseldorf
Frequenz	40 MHz
Leistung	1,0 kW
Interface	Ni-Sampler (1,0 mm), Ni-Skimmer (1,0 mm)
Gasströme (<i>Meinhard</i>)	25 L min ⁻¹ äußeres Gas 0,7 - 1,0 L min ⁻¹ Aerosolgas kein Hilfsgas
Auflösung	Einheitsauflösung
Probenaufnahmerate (<i>Meinhard</i>)	1,0 mL min ⁻¹
ICP-MS II: PQ ²⁺ , Fa. <i>VG/Fisons</i> , Wiesbaden	
Generator	Henry 3000D, Fa. <i>Labtest</i> , Düsseldorf
Frequenz	27 MHz
Leistung	1350 W
Interface	Ni-Sampler (1,0 mm), Ni-Skimmer (0,7 mm)
Gasströme (<i>Meinhard</i>)	14 L min ⁻¹ äußeres Gas 0,9 L min ⁻¹ Aerosolgas 1,1 L min ⁻¹ Hilfsgas
Auflösung	Einheitsauflösung von 1 Masseneinheit
Probenaufnahmerate (<i>Meinhard</i>)	0,7 mL min ⁻¹

ICP-MS III: ELEMENT, Fa. *Finnigan/MAT*, Bremen

Generator	ICP-20, Fa. <i>RFPP</i> , Marlton (USA)
Frequenz	27 MHz
Leistung	1400 W
Interface	Ni-Sampler (0,8 mm), Ni-Skimmer (0,8 mm)
Gasströme (<i>Meinhard</i>)	13 L min ⁻¹ äußeres Gas 0,9 - 1,2 L min ⁻¹ Aerosolgas 1,1 - 1,6 L min ⁻¹ Hilfgas
Auflösung	Variabel (300 - 7000)
Probenaufnahmerate (<i>Meinhard</i>)	0,4 - 0,6 mL min ⁻¹

Tabelle 21: Technische Daten des eingesetzten Aufschlusssystems

Mikrowellenassistiertes Aufschlusssystem	
Leistung	Max. 1000 W
Temperaturprogramm	in fünf Minuten von 300 W auf 1000W, anschließend 20 Minuten bei 1000 W
Zeit pro Aufschluss	45 Minuten
Proben pro Aufschluss	sechs

Tabelle 22: Betriebsparameter des Aerosolgenerators und der Probenahme

Parameter	Größe
Förderrate der peristaltischen Pumpe	1,2 mL min ⁻¹
Temperatur der Heiz- bzw. Kühlstrecke	130 °C bzw. 0 °C
Ofentemperatur ¹⁹ zur Herstellung von Cr ₂ O ₃	550 °C
Gesamtdurchfluss	5 L min ⁻¹
Gasfluss im Zerstäuber	1,25 L min ⁻¹
Verdünnungsgasstrom	3,75 L min ⁻¹
Durchmesser der kritischen Düse	0,3 mm
Sondendurchmesser	6 mm
Flussrate	1 L min ⁻¹
Gasgeschwindigkeit am Probenahmeort	0,456 m s ⁻¹
Rohrdurchmesser	15,2 mm
Filterdurchmesser (Polycarbonat & Cellulosenitrat)	37 mm
Porendurchmesser der Filter	0,2 µm

Tabelle 23: Betriebsparameter der Diodenlaser-AAS

Parameter	Größe
Diodenlaser-Leistung und -Wellenlänge	80 mW (1. Harm.), 425,44 nm
AAS-Betriebsparameter	ca. 12 L min ⁻¹ Luft/Acetylen (~ 2:1)
Zerstäuber	HHPN

5.1.2 Chemikalien

- 1,5-Diphenylcarbazon (DPC), reinst, Fa. *ICN*, Meckenheim
- Aluminiumoxid, sauer aktiviert, Aktivitätsstufe 1, 63 - 200 μm , Fa. *Merck*, Darmstadt
- Ammoniak, 25 %, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Ammoniak, 25 %, suprapur, Fa. *Merck*, Darmstadt
- Ammoniumbicarbonat, Fa. *Sigma-Aldrich*, Deisenhofen
- Argon, 4.8-Qualität, Fa. *Messer Griesheim*, Frankfurt am Main
- CO_2 (technisch), 9.7-Qualität, Fa. *Messer Griesheim*, Frankfurt am Main
- Cr(III)-Standardlösung (1000 mg mL^{-1}), Fa. *Merck*, Darmstadt
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, p.a., Fa. *Fluka*, Neu-Ulm
- CrO_3 , p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- CrO_4 -Standardlösung (1000 mg mL^{-1}), Fa. *Merck*, Darmstadt
- Cr_2O_3 , rein, Fa. *Riedel-de Haën*, Seelze
- H_2O , bidestilliert in einer Quarzglasapparatur
- H_2O , deionisiert mittels Ionentauscher Seradest S 1500, Fa. *Seral*, Ransbach-Baumbach
- ICP-Mehrelement-Standardlösung Merck IV (23 Elemente in verd. HNO_3), Elemente 1000 mg kg^{-1} , Fa. *Merck*, Darmstadt
- ICP-Mehrelement-Standardlösung Merck VI (30 Elemente in verd. HNO_3), Elemente 1000 mg kg^{-1} , Fa. *Merck*, Darmstadt
- Indium-Standard für die Atomspektroskopie, vorliegend als Nitrat in verd. HNO_3 , 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Fa. *Riedel-de Haën*, Seelze
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Kaliumdihydrogenphosphat, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Kaliumhydrogenphosphat, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Natriumcarbonat, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Natriumhydrogencarbonat, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Natriumhydrogenphosphat, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- ortho-Phosphorsäure, 85 %, suprapur, Fa. *Merck*, Darmstadt
- Rhodium-Standard für die Atomspektroskopie, vorliegend als Chlorid in verd. HNO_3 , 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Fa. *Riedel-de Haën*, Seelze
- Salpetersäure, 65 %, suprapur, Fa. *Merck*, Darmstadt
- Salzsäure, 37 %, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- Schwefelsäure, 95 - 97 %, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- subboiled ortho-Phosphorsäure, hergestellt aus Phosphorsäure, 85 %, suprapur, Fa. *Merck*, Darmstadt
- subboiled Salpetersäure, hergestellt aus Salpetersäure, 65 %, suprapur, Fa. *Merck*, Darmstadt
- subboiled Salzsäure, hergestellt aus Salzsäure, 37 %, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt
- subboiled Schwefelsäure, hergestellt aus Schwefelsäure, 95 - 97 %, p.a., Fa. *Merck*, Darmstadt

5.2 Literaturverzeichnis

- ¹ Heintz, A., Reinhardt, G.
Chemie und Umwelt
Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden (1990).
- ² Silbernagl, S., Despopoulos, A.
Taschenatlas der Physiologie
4. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
- ³ Tölg, G.
Zur Analytik von Spurenelementen in biologischem Material
Z. Anal. Chem. **283**, 257-267 (1977).
- ⁴ Bartlett, R.J.
Chromium cycling in soils and water: links, gaps and methods
Environ. Health Perspect. **92**, 17-24 (1991).
- ⁵ Forth, W. (Hrsg.)
Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie
Brockhaus, 5. Aufl., Mannheim, 465 (1985).
- ⁶ Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Hrsg.)
Chromium in the natural and human environments
Wiley&Sons, New York (1988).
- ⁷ Yassi, A., Nieboer, E.
Carcinogenicity of chromium compounds
in: Chromium in the natural and human environments
Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Hrsg.), Wiley&Sons, New York, 443-498 (1988).
- ⁸ Wiegand, H.J., Ottenwälder, H., Bolt, H.M.
The reduction of chromium(VI) to chromium(III) by glutathione: an intracellular redox pathway in the metabolism of the carcinogen chromate
Toxicology **33**, 341-348 (1984).
- ⁹ Freeman, N.C.G., Stern, A.H., Liroy, P.J.
Exposure to chromium dust from homes in a chromium surveillance project
Archives of Environmental Health **52**, 213-219 (1997).
- ¹⁰ Tanaka, S., Yasushi, N., Sato, N., Fukasawa, T., Santosa, S.J., Yamanaka, K., Ootoshi, T.
Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction
J. Anal. At. Spectrom. **13**, 135-140 (1998).
- ¹¹ Krivan, V., Egger, K.P.
Multielementanalyse von Schwebstäuben der Stadt Ulm und Vergleich der Luftbelastung mit anderen Regionen
Fresenius Z. Anal. Chem. **325**, 41-49 (1986).
- ¹² DFG
Biologische Arbeitsstoff-Toleranz-Werte (BAT-Werte), Arbeits-medizinisch-Toxikologische Begründungen
VCh-Verlag, Weinheim (1993).
- ¹³ Bundesminister für Arbeit und Sozialordnung
Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 910)
Fassung September 1987, Bundesarbeitsblatt 9/87.
- ¹⁴ Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI)
Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen von anorganischen Verbindungen

- ¹⁵ Environmental Protection Agency (EPA)
Noncarcinogenic effects of chromium – uptake to health assessment document
EPA Office of Research and Development Washington, DC (1990).
- ¹⁶ Environmental Health Criteria 61
Chromium
World Health Organisation, Genf (1988).
- ¹⁷ Nusko, R., Heumann, K.G.
Cr(III)/Cr(VI) speciation in aerosol particles by extractive separation and thermal ionization isotope dilution mass spectrometry
Fresenius J. Anal. Chem. **357**, 1050-1055 (1997).
- ¹⁸ Bell, R.W., Hipfner, J.C.
Airborne hexavalent chromium in Southwestern Ontario
J. Air&Waste Manage. Assoc. **47**, 905-910 (1997).
- ¹⁹ Reith, J.
Beiträge zur Speziation von Kobalt und Chrom in Arbeitsplatz-Aerosolen
Dissertation, Universität Dortmund (1990).
- ²⁰ Klockow, D., Kaiser, D., Kossowski, R.D., Larjava, K., Reith, J., Siemens, V.
Metal speciation in flue gases, work place atmospheres and precipitation
in: Metal speciation in the environment
Broekaert, J.A.C., Gücer, S., Adams, F. (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1990).
- ²¹ Posta, J., Berndt, H., Luo, S.-K., Schaldach, G.
High-performance flow flame atomic-absorption spectrometry for automated online separation and determination of chromium(III)/chromium(VI) and pre-concentration of chromium(VI)
Anal. Chem. **65**, 2590-2595 (1993).
- ²² Barnowski, C., Jakubowski, N., Stuewer, D., Broekaert, J.A.C.
Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. **12**, 1155-1158 (1997).
- ²³ Harzdorf, C.
Spurenanalytik des Chroms
G. Thieme Verlag, Stuttgart (1990).
- ²⁴ Chang, L.W. (Hrsg.), Magos, L., Suzuki, T. (Assz. Hrsg.)
Toxicology of metals
CRC Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo (1996).
- ²⁵ Giesy, J.R., Leverage, G.J., Williams, D.R.
Effects of naturally occurring aquatic organic fraction on cadmium toxicity to simocephalus serralatus (Daphnidae) and gambusia affinis (Poeceliidae)
Water Res. **11**, 1013-1019 (1977).
- ²⁶ Turner, J.E., Williams, M.W., Jacobson, K.B., Hingerly, B.E.
Correlations of acute toxicity of metal ions and the covalent/ionic character of their bonds
Pharmacochem. Lib. **8**, 171-178 (1985).
- ²⁷ Hamilton, J.W., Wetterhahn, K.E.
Chromium
in: Handbook on the toxicity of inorganic compounds
Seiler, H.-G., Sigel, H., Sigel, A. (Hrsg.), Marcel Dekker Inc., New York, 239-250 (1988).
- ²⁸ Kortenkamp, A.
Problems in the biological monitoring of chromium(VI) exposed individuals
Biomarkers **2**, 73-80 (1997).

- ²⁹ Stern, R.M.
Chromium compounds: Production and occupational exposure
in: Biological and environmental aspects of chromium
Langard, S. (Hrsg.), Topics in Environmental Health, 5, Biomedical Press, Amsterdam, 5-47 (1982).
- ³⁰ Nieboer, E., Jusys, A.A.
Biological chemistry of chromium
in: Chromium in the natural and human environments
Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Hrsg.), Wiley&Sons, New York (1988).
- ³¹ Korallus, U., Harzdorf, C., Lewalter, J.
Experimental bases of ascorbinic acid therapy of poisoning by hexavalent chromium compounds
Int. Arch. Occup. Environ. Health **53**, 247-256 (1984).
- ³² De Flora, S., Camoirano, A., Bagnasco, M., Bennicelli, C., Corbett, G.E., Kerger, B.D.
Estimates of the chromium(VI) reducing capacity in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity
Carcinogenesis **18**, 531-537 (1997).
- ³³ Lytle, C.M., Lytle, F.W., Yang, N., Qian, J.-H., Hansen, D., Zayes, A., Terry, N.
Reduction of Cr(VI) to Cr(III) by wetland plants: potential for in situ heavy metal detoxification
Environ. Sci. Technol. **32**, 3087-3093 (1998).
- ³⁴ Wittbrodt, P.R., Palmer, C.D.
Effect of temperature, ionic strength, background electrolytes, and Fe(III) on the reduction of hexavalent chromium by soil humic substances
Environ. Sci. Technol. **30**, 2470-2477 (1996).
- ³⁵ Wiegand, H.J., Ottenwalder, H., Bolt, H.M.
Die Chrombestimmung in Humanerythrozyten. Neue Grundlagen fur die biologische Uberwachung Chromatexponierter
Arbeitsmed. Sozialmed. Praventivmed. **20**, 1-4 (1985).
- ³⁶ Farrell, R.P., Judd, R.J., Lay, P.A., Dixon, N.E., Baker, R.S.U., Bonin, A.M.
Cr(VI)-induced cleavage of DNA: are Cr(V) complexes the active carcinogens in the Cr(VI) induced cancers?
Chem. Res. Toxicol. **2**, 227-229 (1989).
- ³⁷ Perez-Benito, J.F., Arias C., Lamrhari, D.
Cr(II) as an intermediate in the reduction of carcinogenic chromate with biological thiols
New J. Chem. **18**, 663-666 (1994).
- ³⁸ Knudsen, L.E., Boisen, T., Christensen, J.M., Jelnes, J.E., Jensen, G.E., Jensen, J.C., Lundgreen, K., Lundsteen, C., Petersen, B., Wassermann, K., Wilhardt, P., Wulf, H.C., Zebitz, U.
Biomonitoring of genotoxic exposure among stainless steel welders
Mutat. Res. **279**, 129-143 (1992).
- ³⁹ Stern, R.M., Berlin, A., Fletcher, A., Hemminki, K., Jarvisalo, J., Peto, J.
International meetings and activities: international conference on health hazards and biological effects of welding fumes and gases
Copenhagen, 18-21 Feb. 1985, Int. Arch. Occup. Environ. Health **57**, 237-246 (1986).
- ⁴⁰ Sugor, C., Gaspar, A., Posta, J.
Flame atomic absorption spectrometric determination of total chromium and Cr(VI) in cigarette ash and smoke using flow injection/hydraulic high-pressure sample introduction
Microchem. J. **58**, 251-255 (1998).
- ⁴¹ Stridsklev, I., Hemmingsen, B., Karlsen, J.T., Schaller, K.H., Raitchel, H.J., Langarg, S.
Biologic monitoring of chromium and nickel among stainless steel welders using the manual metal arc method
Int. Arch. Occ. Environ. Health **65**, 209-219 (1993).

- 42 Kitagawa, S., Seki, H., Kametami, F., Sakurai, H.
Uptake of hexavalent chromium by bovine erythrocytes and its interaction with cytoplasmic components: the role of glutathione
Chem. Biol. Interact. **40**, 265-274 (1982).
- 43 Bianchi, V., Levis, A.G.
Mechanisms of chromium genotoxicity
Toxicol. Environ. Chem. **9**, 1-24 (1984).
- 44 Gebhart, E.
Mutagenität, Karzinogenität, Teratogenität
in: Metalle in der Umwelt
Merian, E., Geldmacher, M., Mallickrodt, V., Machata, G., Nürnberg, H.W., Schlipkötter, H.W., Stumm, W. (Hrsg.), VCh-Verlag, Weinheim, 237-247 (1984).
- 45 Scheuer, B.
Häufige Kontaktallergene
Der Deutsche Dermatologe **9**, 1341-1342 (1992).
- 46 Haines, A.T., Nieboer, E.
Chromium hypersensitivity
in: Chromium in the natural and human environments
Nriagu, J.O., Nieboer, E. (Hrsg.), Wiley&Sons, New York (1988).
- 47 Polak, L.
Immunology of chromium
in: Chromium: metabolism and toxicity
Burrows, D. (Hrsg.), CRC Press Inc., Boca Raton, 51-136 (1983).
- 48 Wirth, W., Gloxhuber, C.
Toxikologie für Ärzte, Naturwissenschaftler und Apotheker
3. Auflage, G. Thieme-Verlag, Stuttgart (1981)
- 49 Moeschlin, S.
Klinik und Therapie der Vergiftungen
5. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1975).
- 50 Hollemann, A.F., Wiberg, E. (Hrsg.)
Lehrbuch der Anorganischen Chemie
91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1985).
- 51 World Health Organization (WHO)
Air quality guidelines for Europe
WHO Regional publications Europe series, **No. 23**, Kopenhagen (1987).
- 52 Royle, H.
Toxicity of chromium acid in the chromium plating industry
Environ. Res. **10**, 39-53 u. 141-163 (1975).
- 53 Tandon, R.K., Crisp, P.T., Ellis, J., Baker, R.S.
Effect of pH on chromium(VI) species in solution
Talanta **31**, 227-228 (1984).
- 54 Drljaca, A., Spiccia, L.
Early stages of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution - XI. Kinetics of formation of hexamer from trimer and tetramer from monomer and trimer
Polyhedron **15**, 2875-2886 (1996).
- 55 Shen-Yang, T., Ke-an, L.
The distribution of chromium(VI) species in solution as a function of pH and concentration
Talanta **33**, 775-777 (1986).

- ⁵⁶ Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A.
Cr(III) hydrolysis constants and solubility of Cr(III) hydroxide
Inorg. Chem. **26**, 345-349 (1987).
- ⁵⁷ Fa. DIONEX
Determination of Cr(VI) in water, wastewater, and solid waste extracts
Technical Note **26**, 1-7 (1990).
- ⁵⁸ Collins, C.H., Pezzin, S.H., Rivera, J.F.L., Bonato, P.S., Windmöller, C.C., Archundia, C., Collins, K.E.
Liquid chromatographic separation of aqueous species of Cr(VI) and Cr(III)
J. Chromatogr. A **789**, 469-478 (1997).
- ⁵⁹ Drljaca, A., Spicca, L.
Early stages of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution - X. Kinetics of formation of trimer from monomer and dimer
Polyhedron **14**, 1653-1660 (1995).
- ⁶⁰ Archundia, C., Bonato, P.S., Rivera, J.F.L., Mascioli, L.C., Collins, K.E., Collins, C.H.
Reduction of low concentration Cr(VI) in acid solutions
Sci. Total Environ. **130/131**, 231-236 (1993).
- ⁶¹ Bartlett, R.J., Kimble, J.M.
Behaviour of chromium in soils: II Trivalent forms
J. Environ. Qual. **5**, 383-386 (1976).
- ⁶² Richards, F.C., Bourg, A.C.M.
Aqueous geochemistry of chromium: a review
Water Res. **25**, 807-816 (1991).
- ⁶³ Nusko, R., Heumann, K.G.
Chromium speciation with isotope dilution mass spectrometry
Anal. Chim. Acta **286**, 283-290 (1994).
- ⁶⁴ Florence, T.M.
The speciation of trace elements in waters
Talanta (Review) **29**, 345-364 (1982).
- ⁶⁵ Klockow, D.
Zum gegenwärtigen Stand der Probenahme von Spurenstoffen in der freien Atmosphäre
Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 5-24 (1987).
- ⁶⁶ Quevauviller, P., de la Calle-Guntinas, M.B., Maier, E.A., Camara, C.
A survey on stability of chemical species in solution during storage: the BCR experience
Mikrochim. Acta **118**, 131-141 (1995).
- ⁶⁷ Finlayson-Pitts, N. (jr.)
Atmospheric chemistry
Wiley&Sons, New York (1986).
- ⁶⁸ Beere, H.G., Jones, P.
Investigation of Cr(III) and Cr(VI) speciation in water by ion chromatography and chemoluminescence detection
Anal. Chim. Acta **293**, 237-243 (1994).
- ⁶⁹ Vercoutere, K., Cornelis, R.
Chromium speciation in environmental and biological samples
in: Quality assurance for environmental analysis
Quevauviller, P., Maier, E.A., Griepink, B. (Hrsg.), 195-213 (1995).
- ⁷⁰ Cox, A.G., McLeod, C.W.
Field sampling technique for speciation of inorganic chromium in rivers
Microchim. Acta **109**, 101-164 (1992).

- ⁷¹ Mugo, R.K., Orians, K.J.
Seagoing method for the determination of Cr(III) and total Cr in sea water by GC-ECD
Anal. Chim. Acta **271**, 1-9 (1993).
- ⁷² Rädlein, N., Heumann, K.G.
Size fractionated impactor sampling of aerosol particles over the atlantic ocean from Europe to Antarctica as a methodology for source identification of Cd, Pb, Tl, Ni, Cr and Fe
Fresenius J. Anal. Chem. **352**, 748-755 (1995).
- ⁷³ Neidhart, B., Backes, U., Herwald, S., Lippmann, C., Straka-Emden, B.
Chromspeciesanalyse in Schwebstaubproben
VDI-Berichte 883 / Aktuelle Aufgaben der Messtechnik in der Luftreinhaltung, VDI-Verlag, Düsseldorf (1990).
- ⁷⁴ Dyg, S., Anglov, T., Christensen, J.M.
Preparation of filters loaded with welding dust
Anal. Chim. Acta **286**, 273-283 (1994).
- ⁷⁵ Stern, R.M., Thomsen, E., Furst, A.
Cr(VI) and other metallic mutagens in fly ash and welding fumes
Toxicol. Environ. Chem. **8**, 95-108 (1984).
- ⁷⁶ Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J.
Adsorption of trivalent Cr from aqueous solution onto activated carbon
J. Chem. Tech. Biotechnol. **62**, 64-67 (1995).
- ⁷⁷ Ouki, S.K., Neufeld, R.D.
Use of activated carbon for the recovery of chromium from industrial wastewater
J. Chem. Tech. Biotechnol. **70**, 3-8 (1997).
- ⁷⁸ Sawatowi, K.
Sampling filters and dissolution methods for differential determination of water-soluble Cr(VI) and Cr(III) in particulate substances
Ind. Health **24**, 111-116 (1986).
- ⁷⁹ VDI-Richtlinie 2463, Blatt 4
Messen von Partikeln/der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft
LIB-Filter-Verfahren (1976).
- ⁸⁰ Cleven, R.F.M.J., de Boer, J.L.M., van der Meulen, A.
Characterization of the Cr(VI)/Cr(III) ratio in aerosols
in: Environmental particles
Buffle, J., Van Leuwen, H.P. (Hrsg.), CRC Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 145-168 (1992).
- ⁸¹ Hug, S.J., Buerge, I.J., Weidler, P.G.
Transformations of chromium in the environment
Analisis **25**, M12-M15 (1997).
- ⁸² Eary, L.E., Rai, D.
Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ions
Environ. Sci. Technol. **22**, 972-977 (1988).
- ⁸³ Pettine, M., Dòttone, L., Campanella, L., Millero, F.J., Passino, R.
The reduction of chromium(VI) by iron(II) in aqueous solutions
Geochim. Cosmochim. Acta **62**, 1509-1519 (1998).
- ⁸⁴ Buerge, I.J., Hug, S.J.
Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II)
Environ. Sci. Technol. **31**, 1426-1432 (1997).

- 85 Buerge, I.J., Hug, S.J.
Influence of organic ligands on chromium(VI) reduction by iron(II)
Environ. Sci. Technol. **32**, 2092-2099 (1998).
- 86 Fendorf, S.E.
Surface reactions of chromium in soils and water
Geoderma **67**, 55-71 (1995).
- 87 Brandt, C., Elding, L.I.
Role of chromium and vanadium in the atmospheric oxidation of sulfur(IV)
Atmos. Environ. **32**, 797-800 (1998).
- 88 Bartlett, R.J., James, B.R.
Behaviour of chromium in soils: III Oxidation
J. Environ. Qual. **8**, 31-35 (1979).
- 89 Eary, L.E., Rai, D.
Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide
Environ. Sci. Technol. **21**, 1187-1193 (1987).
- 90 Kieber, R., Helz, G.R.
Indirect photoreduction of aqueous chromium(VI)
Environ. Sci. Technol. **26**, 307-312 (1992).
- 91 Montaser, A. (Hrsg.)
Inductively coupled plasma mass spectrometry
Wiley&Sons, New York (1998).
- 92 DIN 51002-1
Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS). Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe
1-17 (1999).
- 93 Carey, J.M., Vela, N.P., Caruso, J.A.
Chromium speciation by supercritical fluid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric and flame ionization detection
J. Chromatogr. **A622**, 329-340 (1994).
- 94 Pretty, J.R., Blubaugh, E.A., Caruso, J.A., Davidson, T.M.
Determination of chromium(VI) and vanadium(V) using an on-line anodic stripping voltammetry flow cell with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry
Anal. Chem. **66**, 1540-1547 (1994).
- 95 Jakubowski, N., Jepkens, B., Stuewer, D., Berndt, H.
Speciation analysis of chromium by ICP-MS with hydraulic high-pressure nebulization
J. Anal. At. Spectrom. **9**, 193-198 (1994).
- 96 Violante, N., Petrucci, F., Delle Femmine, P., Caroli, S.
Study of possible polyatomic interferences in the determination of Cr in some environmental matrices by inductively coupled plasma mass spectrometry
Microchem. J. **59**, 269-277 (1998).
- 97 Fa. Finnigan/MAT
Firmeninterne Auflistung/Interferenztablelle
(1990).
- 98 May, T.W., Wiedmeyer, R.H.
A table of polyatomic interferences in ICP-MS
At. Spectrosc. **19**, 150-155 (1998).

- ⁹⁹ Meinhard, J.E.
Pneumatic nebulizers, present and future
in: Applications of plasma emission spectroscopy
Barnes R.M. (Hrsg.), Heyden, London, 1-14 (1979).
- ¹⁰⁰ Berndt, H.
High pressure nebulization: a new way of sample introduction for atomic spectroscopy
Fresenius Z. Anal. Chem. **331**, 321-323 (1988).
- ¹⁰¹ Berndt, H., Schaldach, G.
Improvement of the power of detection in ICP-OES by a new way of sample introduction (hydraulic high-pressure nebulization)
Fresenius Z. Anal. Chem. **335**, 367-369 (1989).
- ¹⁰² Luo, S.-K., Berndt, H.
Sample introduction in ICP spectrometry by hydraulic high-pressure nebulization
Spectrochim. Acta **B49**, 485-492 (1994).
- ¹⁰³ Jakubowski, N., Feldmann, I., Stuewer, D., Berndt, H.
Hydraulic high pressure nebulization – application of a new nebulization system for inductively coupled plasma mass spectrometry
Spectrochim. Acta **B47**, 119-129 (1992).
- ¹⁰⁴ Tittes, W., Jakubowski, N., Stuewer, D., Tölg, G., Broekaert, J.A.C.
Reduction of some selected spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. **9**, 1093-1098 (1994).
- ¹⁰⁵ Rüdell, H.
Modifizierte Erprobung eines Verfahrens zur Bestimmung von extrahierbarem Chrom(VI) neben Chrom(III) in Böden
Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben Nr. 107 01 016/25 (1997).
- ¹⁰⁶ DIN 38406
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Kationen (Gruppe E)
Normausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
(1985).
- ¹⁰⁷ National Institute for Occupational Safety and Health
Chromium in air
Methode P&CAM 182 (1994).
- ¹⁰⁸ Gardiner, P.H.E.
Species identification for trace inorganic elements in biological materials
Top. Curr. Chem. **141**, 145-181 (1987).
- ¹⁰⁹ Robards, K., Starr, P., Patsalides, E.
Metal determination and metal speciation by liquid chromatography
Analyst **116**, 1247-1273 (1991).
- ¹¹⁰ Dunemann, L., Begerow, J.
Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik
VCh-Verlag, Weinheim (1995).
- ¹¹¹ Griepink, B.
Trace element analysis in surface waters
Pure Appl. Chem. **56**, 1477-1498 (1984).
- ¹¹² Sperling, M., Xu, S., Welz, B.
Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection
Anal. Chem. **64**, 3101-3108 (1992).

- ¹¹³ Johnson, C.A.
Rapid ion-exchange technique for the separation and pre-concentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh water
Anal. Chim. Acta **238**, 273-278 (1990).
- ¹¹⁴ Sperling, M., Yin, X., Welz, B.
Differential determination of chromium(VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry
Analyst **117**, 629-635 (1992).
- ¹¹⁵ Lobinski, R.
Elemental speciation and coupled techniques
Appl. Spectrosc. **51**, 260A-278A (1997).
- ¹¹⁶ Sarzanini, C., Mentasti, E.
Determination and speciation of metals by liquid chromatography
J. Chromatogr. **A789**, 301-321 (1997).
- ¹¹⁷ Dyg, S., Cornelis, R., Griepink, B., Quevauviller, P.
Stability study of Cr(III) and Cr(VI) in water for production of an aqueous chromium reference material in: Metal speciation in the environment
Broekaert, J.A.C., Gücer, S., Adams, F. (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, NATO ASI Series, **23**, 361-376 (1990).
- ¹¹⁸ Dyg, S., Cornelis, R., Griepink, B., Quevauviller, P.
Development and interlaboratory testing of aqueous and lyophilized Cr(III) and Cr(VI) reference materials
Anal. Chim. Acta **286**, 297-308 (1994).
- ¹¹⁹ Vercoutere, K., Cornelis, R., Mees, L., Quevauviller, P.
Certification of the contents of the chromium(III) and chromium(VI) species and total chromium in a lyophilized solution (CRM 544)
Analyst **123**, 965-969 (1998).
- ¹²⁰ Kristiansen, J., Christensen, J.M., Byrialsen, K.
A DANREF certified reference material for chromate in cement
Analyst **122**, 1155-1159 (1997).
- ¹²¹ Vercoutere, K., Cornelis, R., Quevauviller, P.
The certification of the contents of the Cr(III), Cr(VI) species and total Cr in a lyophilized solution (CRM 544)
European Commission, BCR Information, Report EUR 17605 EN (1997).
- ¹²² Vercoutere, K., Cornelis, R., Christensen, J.M., Byrialsen, K., Quevauviller, P.
The certification of the contents of Cr(VI) and total leachable Cr in welding dust loaded on a filter (CRM 545)
European Commission, BCR Information, Report EUR 18026 EN (1997).
- ¹²³ Tomlinson, M.J., Caruso, J.A.
Speciation of chromium using thermospray nebulization as sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometry
Anal. Chim. Acta **322**, 1-9 (1996).
- ¹²⁴ Zorob, G., Tomlinson, M.J., Wang, J., Caruso, J.A.
Evaluation of the direct injection nebulizer in the coupling of high-performance liquid chromatography to inductively coupled plasma mass spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. **10**, 853-858 (1995).
- ¹²⁵ Horvath, Zs., László, A., Varga, I., Mészáros, E., Molnár, A.
Determination of trace metals and speciation of chromium ions in atmospheric precipitation by ICP-AES and GFAAS
Talanta **41**, 1165-1168 (1994).

- ¹²⁶ Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.
Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals
Anal. Chem. **51**, 844-847 (1979).
- ¹²⁷ Morabito, R.
Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples
Fresenius J. Anal. Chem. **351**, 378-385 (1995).
- ¹²⁸ Kamburova, M.
Spectrophotometric determination of chromium(VI) with methylene blue
Talanta **40**, 713-717 (1993).
- ¹²⁹ Kamburova, M.
Spectrophotometric determination of chromium with iodonitrotetrazolium chloride and tetrazolium violet
Talanta **40**, 707-711 (1993).
- ¹³⁰ LaFreniere, K.E., Fassel, V.A., Eckels, D.E.
Elemental speciation via high-performance liquid chromatography combined with inductively coupled plasma atomic emission spectroscopic detection: Application of a direct injection nebulizer
Anal. Chem. **59**, 879-887 (1987).
- ¹³¹ Krull, I.S., Panaro, K.W., Gershman, L.L.
Trace analysis and speciation for Cr(VI) and Cr(III) via HPLC-direct current plasma emission spectroscopy (HPLC-DCP)
J. Chromatogr. Sci. **21**, 460-472 (1983).
- ¹³² Welz, B.
Speciation analysis. The future of atomic absorption spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. **13**, 416-417 (1998).
- ¹³³ de Beer, H., Coetzee, P.P.
Chromium(III)/chromium(VI) speciation analysis by ion chromatographic separation and direct atomic absorption spectrometric detection
S.-Afr. Tydskr. Chem. **41**, 152-156 (1988).
- ¹³⁴ Roehl, R., Alforque, M.M.
Comparison of the determination of hexavalent chromium by ion chromatography coupled with ICP-MS or with colorimetry
At. Spectrosc. **11**, 210-215 (1990).
- ¹³⁵ Luo, H., Yao, H.
Ion-exchange separation of chromium(III) and chromium(VI): study of mixed elution system of ascorbic acid and sulfuric acid
Henliang Fenxi **9**, 99-103 (1993).
- ¹³⁶ Schwedt, G.
Chromatographische Trennmethode
2. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1986).
- ¹³⁷ Tomlinson, M.J., Wang, J., Caruso, J.A.
Speciation of toxicologically important transition metals using ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection
J. Anal. At. Spectrom. **9**, 957-964 (1994).
- ¹³⁸ Hammann, M., Fichtner, W.
Trennung von Chrom (III) und Chrom (VI) mit anschließender Detektion von Chrom (VI) im unteren ppb-Bereich
CLB Chemie in Labor und Biotechnik **11**, 560-564 (1993).
- ¹³⁹ Prokisch, J., Kovacs, B., Gyori, Z., Loch, J.
A simple and inexpensive method for chromium speciation in soil extracts
Commun. Soil Sci. Plant Anal. **26**, 2051-2065 (1995).

- ¹⁴⁰ Welz, B., Fang, Z.
On-Line Trennung und Anreicherung mit Fließinjektion in der Spurenanalytik der Elemente
in: Atomabsorptionsspektrometrie
Verlag Chemie, Weinheim (1993).
- ¹⁴¹ McLeod, C.W.
Flow injection techniques in inductively coupled plasma spectrometry
J. Anal. At. Spectrom. **2**, 549-552 (1987).
- ¹⁴² Dadfarnia, S., Green, I., McLeod, C.W.
On-line preconcentration and determination of lead by fibrous alumina and flow injection-atomic absorption spectrometry
Anal. Proceedings including Anal. Comm. **31**, 61-63 (1994).
- ¹⁴³ Ahmad, S., Murthy, R.C., Chandra, S.V.
Chromium speciation by column chromatography using a direct current plasma atomic emission spectrometer
Analyst **115**, 287-289 (1990).
- ¹⁴⁴ Liger, V., Zybin, A., Kuritsyn, Y., Niemax, K.
Diode-laser atomic-absorption spectrometry by the double-beam-double-modulation technique
Spectrochim. Acta **B52**, 1125-1138 (1997).
- ¹⁴⁵ Andrle, C.M., Jakubowski, N., Broekaert, J.A.C.
Speciation of chromium using reversed phase-high performance liquid chromatography coupled to different spectrometric detection methods
Spectrochim. Acta **B52**, 189-200 (1997).
- ¹⁴⁶ Brescianini, C., Mazzucotelli, A., Valerio, F., Frache, R., Scarponi, G.
Determination of hexavalent chromium in welding fumes by GFAAS after liquid anion-exchange separation: Investigation of interferences
Fresenius Z. Anal. Chem. **332**, 34-36 (1988).
- ¹⁴⁷ Shum, S.C.K., Houk, R.S.
Elemental speciation by anion exchange and size exclusion chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry with direct injection nebulization
Anal. Chem. **65**, 2972-2976 (1993).
- ¹⁴⁸ Arar, E.J., Long, S.E., Martin, T.D., Gold, S.
Determination of hexavalent chromium in sludge incenerator emissions using ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry
Environ. Sci. Technol. **26**, 1944-1950 (1992).
- ¹⁴⁹ McLeod, C.W., Cook, I.G., Worsfold, P.J., Davies, J.E., Queay, J.
Analyte enrichment and matrix removal in flow injection analysis-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: determination of phosphorus in steel
Spectrochim. Acta **B40**, 57-62 (1985).
- ¹⁵⁰ Cox, A.G., McLeod, C.W.
Preconcentration and determination of trace chromium(III) by flow injection/inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry
Anal. Chim. Acta **179**, 487-490 (1986).
- ¹⁵¹ Cook, I.G., McLeod, C.W.
Use of activated alumina as a column packing material for adsorption of oxyanions in flow injection analysis with ICP-AES detection
Anal. Proceedings **23**, 5-6 (1986).
- ¹⁵² Weiß, J.
Ionenchromatographie
2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1991).

- ¹⁵³ Inoue, Y., Sakai, T., Kumagai, H.
Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) by ion chromatography with ICP-MS
J. Chrom. **A706**, 127-136 (1995).
- ¹⁵⁴ Lintschinger, J., Kalcher, K., Gössler, W., Kölbl, G., Novic, M.
Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by reversed-phase ion-pair HPLC with chromium-specific detection
Fresenius J. Anal. Chem. **351**, 604-609 (1995).
- ¹⁵⁵ Urasa, I.T., Nam, S.H.
Direct determination of Cr(III) and Cr(VI) with ion chromatography using direct current plasma emission as element selective detector
J. Chrom. Sci. **27**, 30-37 (1989).
- ¹⁵⁶ Jen, J.-F., Ou-Yang, G.-L., Chen, C.-S., Yang, S.-M.
Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) with reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography
Analyst **118**, 1281-1284 (1993).
- ¹⁵⁷ Krull, I.S., Bushee, D., Savage, R.N., Schleicher, R.G., Smith jr., S.B.
Speciation of Cr(III) and Cr(VI) via reversed phase HPLC with inductively coupled plasma emission spectroscopic detection (HPLC-ICP)
Anal. Lett. **15**, 267-281 (1982).
- ¹⁵⁸ Dennis, J.H., French, M.J., Hewitt, P.J., Mortazavi, S.B., Redding, C.A.J.
Reduction of hexavalent chromium concentration in fumes from metal cored arc welding by addition of reactive metals
Ann. Occup. Hyg. **40**, 339-344 (1996).
- ¹⁵⁹ Dasmahapatra, G.P., Pal, T.K., Bhadra, A.K., Bhattacharya, B.
Studies on separation characteristics of hexavalent chromium from aqueous solution by fly ash
Separation Science and Technology **31**, 2001-2009 (1996).
- ¹⁶⁰ Polyák, K., Bódog, I., Hlavay, J.
Determination of chemical species of selected trace elements in fly ash
Talanta **41**, 1151-1159 (1994).
- ¹⁶¹ Neubauer, K.R., Johnston, M.V., Wexler, A.S.
Chromium speciation in aerosols by rapid single-particle mass spectrometry
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **51**, 77-87 (1995).
- ¹⁶² Biggins, P.D.E., Harrison, R.M.
Chemical speciation of lead compounds in street dusts
Environ. Sci. Technol. **14**, 48-51 (1980).
- ¹⁶³ Cox III, X.B., Linton, R.W., Butler, F.E.
Determination of chromium speciation in environmental particles. Multitechnique study of ferrochrome smelter dust
Environ. Sci. Technol. **19**, 345-352 (1985).
- ¹⁶⁴ Minni, E., Gustafson, T.E., Kaponen, M., Kalliomaki, P.C.
A study of the chemical structure of particles in the welding fumes of mild and stainless steel
J. Aerosol Sci. **14**, 57-65 (1984).
- ¹⁶⁵ Tschöpel, P., Kotz, L., Schulz, W., Weber, M., Tölg, G.
Zur Ursache und zur Vermeidung systematischer Fehler bei Elementbestimmungen in wässriger Lösung im ng/ml und pg/ml-Bereich
Fresenius Z. Anal. Chem. **302**, 1-14 (1980).
- ¹⁶⁶ Tschöpel, P., Tölg, G.,
Comments on the accuracy of analytical results in ng- and pg-trace analysis of the elements
J. Trace and Microprobe Techniques **1**, 1-77 (1982).

- ¹⁶⁷ Joint Committee of Powder Diffraction Standards
JCPDS Powder diffraction file
Pennsylvania, USA (1998).
- ¹⁶⁸ Bayer, C.
Speziation von Chrom mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie mit aktiviertem Lanthanoxid und ICP-MS
Diplomarbeit, Universität Dortmund (1996).
- ¹⁶⁹ Kaiser, H., Specker, H.
Bewertung und Vergleich von Analyseverfahren
Z. Anal. Chem. **149**, 46-56 (1956).
- ¹⁷⁰ Gunz, D.W., Hoffmann M.R.
Atmospheric chemistry of peroxides: A review
Atmos. Environ. **24A**, 1601-1633 (1990).
- ¹⁷¹ Graedel, T.E., Mandich, M.L., Weschler, C.J.
Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry. 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops
J. Geophys. Res. **91**, 5205-5221 (1986).
- ¹⁷² King, D.W.
Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems
Environ. Sci. Technol. **32**, 2997-3003 (1998).
- ¹⁷³ Bolleter, W.T., Bushman, C.J., Tidwell, P.W.
Spectrophotometric determination of ammonia as indophenol
Anal. Chem. **33**, 592-594 (1961).
- ¹⁷⁴ Dedik, A.N., Hoffmann, P., Enslin, J.
Chemical characterisation of iron in atmospheric aerosols
Atmospheric Environment **26A**, 2545-2548 (1992).
- ¹⁷⁵ Hoffmann, P., Dedik, A.N., Enslin, J., Weinbruch, S., Weber, S., Sinner, T., Gütlich, P., Ortner, H.M.
Speciation of iron in atmospheric aerosol samples
J. Aerosol Sci. **27**, 325-337 (1996).
- ¹⁷⁶ Inoue, N., Makita, Y.
Neurological Aspects in human exposures to manganese
in: Toxicology of metals
Chang, L.W. (Hrsg.), Magos, L., Suzuki, T. (assz. Hrsg.), CRC Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 415-421 (1996).
- ¹⁷⁷ Römpp Chemie Lexikon
9. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 2624-2627 (1993).
- ¹⁷⁸ Seigneur, Ch., Constantinou, E.
Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium
Environ. Sci. Technol. **29**, 222-231 (1995).
- ¹⁷⁹ Das, A.K., Chakraborty, R., Cervera, M.L., de la Guardia, M.
Metal speciation in biological fluids - a review
Mikrochim. Acta **122**, 209-246 (1996).
- ¹⁸⁰ Kossowski, J.
Ein neuer Weg zur Erfassung der nassen Deposition von Spurenmetallen durch Kombination von in-situ Voranreicherung und Röntgenfluoreszenz-Analyse
Dissertation, Universität Dortmund (1991).
- ¹⁸¹ Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S., Nakamura, H.
Chromium(III) binding abilities of humic acids
Anal. Chim Acta **317**, 195-206 (1995).

- ¹⁸² Koch, J., Zybin, A., Niemax, K.
Element-selective trace detection of toxic species in environmental samples using chromatographic techniques and derivative diode laser absorption spectrometry
Appl. Phys. **B67**, 475-479 (1998).
- ¹⁸³ Zybin, A., Schaldach, G., Berndt, H., Niemax, K.
Metal speciation in the ppt range by HPLC and diode laser atomic absorption spectrometry in a flame
Anal. Chem. **70**, 5093-5096 (1998).