Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen

durch selektive Extraktion in einem Mikrofließsystem und Bestimmung mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) und Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS)

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Lars Füchtjohann
aus Nachrodt-Wiblingwerde

Referent: Prof. Dr. J. A. C. Broekaert
Korreferent: Prof. Dr. M. Spiteller
Tag der mündlichen Prüfung: 08. Dezember 2000

Universität Dortmund
2000

Wer nur Chemie kann,

kann auch die nicht richtig.

GEORG CHRISTOPH LICHTENBERG

(1742-1799)

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis Dezember 2000 im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert durchgeführt, dem ich hiermit für die interessante Aufgabenstellung und die gute Betreuung danken möchte.

Herrn Prof. Dr. M. Spiteller danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Norbert Jakubowski vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS) gilt mein besonderer Dank für seine ständige Diskussionsbereitschaft, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie die freundliche Unterstützung bei allen auftretenden Problemen und Fragen, die maßgeblich zum Gelingen der Arbeit geführt haben.

Dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA-NRW) danke ich für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit, sowie Herrn Dr. Dieter Glatdke für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der durchgeführten Projekte.

Bei der Firma Shimadzu, Duisburg (Deutschland) bedanke ich mich für die freundliche Überlassung eines GF-AAS-Gerätes, sowie Herrn Dr. Uwe Oppermann für die Kooperation.

Herrn Carsten Barnowski danke ich für die gute Zusammenarbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Bei Frau Johanna Roponen, die im Rahmen eines IAESTE-Aufenthaltes ein Ferienpraktikum an der Universität Dortmund durchführte, bedanke ich mich für Ihr großes Interesse und den Einsatz, die Sie in diese Arbeit hat einfließen lassen.

Frau Bianca Van den Bergh und den Auszubildenden Frau Daniela Dammer und Frau Katja Weber möchte ich ebenfalls für die durchgeführten Arbeiten danken.

Herrn Rolf Brand (ISAS-Dortmund) gilt mein Dank für die geleistete Unterstützung bei den durchgeführten ICP-MS-Messungen.

Frau Charlotte Zweig und Frau Britta Knie danke ich für die von Ihnen durchgeführten REM-Aufnahmen und EDX-Messungen.

Bei Frau Monika Meuris vom Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund möchte ich mich für die Hilfestellung bei der Anfertigung der Partikelgrößenverteilungen bedanken.

Bei der Elektrotechnischen Werkstatt und der Glasbläserei der Universität Dortmund möchte ich mich für die jederzeit freundliche Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Broekaert an der Universität Dortmund sowie bei der Arbeitsgruppe „Massenspektrometrie“ am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie möchte ich mich für die Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft aller Themen recht herzlich bedanken.

Bei Frau Sabine Willekes sowie den Herren Thorsten Ebbinghaus, Ulrich Engel, Nils Füchtjohann, Dr. Norbert Jakubowski und Martin C. Wende möchte ich mich für die kritische Revision der vorliegenden Arbeit ganz herzlich bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern für deren Unterstützung im Laufe des gesamten Studiums bedanken. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht entstanden.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AFM	„Atomic force microscopy“, Rasterkraftmikroskopie
amu	„Atomic mass unit“, atomare Masseneinheit
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
DOHO	Dortmund-Hörde
ECDRG	„European contact dermatitis research group“
EDL	elektrodenlose Entladungslampe
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	„Energy dispersive X-ray fluorescence“, Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
EMPA	„Electron microprobe analysis“, Elektronen Mikrosondenanalyse
ETV-ICP-MS	Elektrothermische Verdampfung in Verbindung mit der ICP-MS
FAAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
FIA	Fließinjektionsanalyse
FT	Fouriertransformation
GC	Gas-Chromatographie
GD	„Glow discharge“, Glimmentladung
GD-MS	Glimmentladungsmassenspektrometrie
GF-AAS	„Graphite furnace atomic absorption spectrometry“, Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie
HKL	Hohlkathodenlampe
HPLC	„High performance liquid chromatography“, Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HR-ICP-MS	„High resolution-ICP-MS“, Hochauflösende ICP-MS
IC	Ionenchromatographie
ICP	„Inductively coupled plasma“, Induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-MS	„ICP-mass spectrometry“, Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma
ICP-TOF-MS	„ICP-time-of-flight-MS“, Flugzeitmassenspektrometer mit dem induktiv gekoppelten Plasma

ICP-OES	„ICP-optical emission spectrometry“, Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma
ID	„Isotope dilution“, Isotopenverdünnung
INAA	„Instrumental neutron activation analysis“, Neutronenaktivierungsanalyse
IR	Infrarot
ISAS	Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
LAI	Länderausschuß für Immissionsschutz
LA-ICP-MS	„Laser ablation-ICP-MS“, Laserablation in Verbindung mit der ICP-MS
LAMMA	„Laser microprobe mass analysis“, Laser-Mikrosonden Massenanalyse
LC	„Liquid chromatography“, Flüssigchromatographie
LIB	Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz
LIDAR	„Light in detection and ranging“
LIPS	„Laser-induced plasma spectroscopy“, Laserinduzierte Plasmaspektroskopie
LUA	Landesumweltamt
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MIP	Mikrowelleninduziertes Plasma
MS	Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PC	Polycarbonat
PIXE	„Proton induced X-ray emission“, Protoneninduzierte Röntgenemission
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Raster Elektronen Mikroskop
RSD	„Relative standard deviation“, Relative Standardabweichung
RT	Raumtemperatur
SIGH	Siegen/Haardter Berg
TFM	Tetrafluoro-methaxil
TRIS	Tris(hydroxylmethyl)-aminomethan
TRK	Technische Richtkonzentration
TXRF	„Total reflection X-ray fluorescence“, Totalreflektionsröntgenfluoreszenz
UV	Ultraviolett
WHO	„World Health Organization“, Weltgesundheitsorganisation
XRF	„X-ray fluorescence“, Röntgenfluoreszenz

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

2 THEORETISCHER TEIL 4

2.1 Nickel 4
2.1.1 Vorkommen und Bedeutung 4
2.1.2 Anwendung 5
2.1.3 Nickel in der Umwelt 6
2.1.4 Biologische und toxische Wirkung 8
2.1.5 Grenzwerte für Nickel und seine Verbindungen 11
2.1.6 Bestimmung und Speziation von Nickel 13

2.2 Aerosole 19
2.2.1 Erzeugung von Aerosolen 19
2.2.2 Wege zur Probennahme und Charakterisierung von Aerosolen 20
2.2.3 Arbeitsplatz- und Umgebungsaerosole 23

2.3 Mikrowellenassistierter Druckaufschluß 24

2.4 Atomabsorptionsspektrometrie 28
2.4.1 Interferenzen bei der AAS 30

2.5 Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma 32
2.5.1 Interferenzen in der ICP-MS 35

3 EXPERIMENTELLER TEIL 37

3.1 Erzeugung von Testaerosolen 39
3.1.1 Herstellung von Aerosolen verschiedener Nickelverbindungen 42
3.1.1.1 Lösliche Nickelsalze 42
3.1.1.2 Nickeloxid und metallisches Nickel 43
3.1.1.3 Nickelsulfid 44
3.1.2 Modifizierung und Optimierung des Aerosolgenerators 45
3.1.3 Charakterisierung der erzeugten Aerosole und eingesetzten Pulver 47

3.1.3.1 Aufnahmen mit der REM 47
3.1.3.2 Partikelgrößenverteilungen 50
3.1.4 Auswahl geeigneter Filtermaterialien 52
3.1.4.1 Blindwertuntersuchungen 53
3.1.4.2 Beständigkeiten der eingesetzten Filter gegenüber den Extraktionsmitteln 54

3.2 Optimierung der einzelnen Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden 55
3.2.1 Aufschlußprogramm des mikrowellenassistierten Druckaufschlusses 55
3.2.1.1 Untersuchungen am Standardreferenzmaterial NIST 1648 57
3.2.1.1.1 Vergleich des Aufschlußverfahrens mit dem LUA-Standardaufschluß 58
3.2.1.1.2 Bestimmung von Wiederfindungsraten 60
3.2.2 Betriebsparameter der AAS 62
3.2.2.1 Untersuchungen zum Einsatz von Modifiern 63
3.2.2.1.1 Einsatz von Einzellösungen 63
3.2.2.1.2 Modifiergemische 66
3.2.2.2 Optimierung des Ofenprogrammes 67
3.2.2.2.1 Veraschungskurven zur Ermittlung der optimalen Veraschungstemperatur 67
3.2.2.2.2 Einfluß der Atomisierungstemperatur 71
3.2.2.3 Analytische Güteziffern 73
3.2.3 Betriebsparameter der ICP-MS 74
3.2.3.1 Univariante Optimierung 75
3.2.3.2 Auswahl des geeigneten internen Standards 76

3.3 Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils auf aerosolbeladenen Filterproben 78
3.3.1 Experimenteller Aufbau 78
3.3.2 Extraktion von wasserlöslichen Nickelverbindungen 79
3.3.2.1 Optimierung der Lösungsmittelmenge 79
3.3.2.2 Optimierung der Exktraktionszeit 81
3.3.3 Extraktion von schwerlöslichem Nickelcarbonat 82
3.3.3.1 Erzeugung von mit Nickelcarbonat belegten Filtern 82
3.3.3.2 Analyse der Partikel mit Hilfe der EDX 83
3.3.3.3 Diskontinuierliche Extraktion 83
3.3.3.3.1 Einsatz von Wasser als Extraktionsmittel 83
3.3.3.3.2 Einsatz einer Lösung von 0,01 M an EDTA als Extraktionsmittel 84

3.3.3.4 Vergleich der Extraktion von $NiCl_2$ mit Wasser und mit 0,01 M an EDTA ... 85
3.3.4 Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils und der Gesamtkonzentration in realen Proben ... 87
3.3.4.1 Probennahme von realen Proben ... 87
3.3.4.2 Charakterisierung der realen Proben mit Hilfe von Aufnahmen der REM ... 89
3.3.4.3 Sammelstelle SIGH ... 91
3.3.4.4 Sammelstelle DOHO ... 94
3.3.4.5 Sammelstelle ISAS ... 96
3.3.4.6 Vergleich mit Ergebnissen des Landesumweltamtes ... 98
3.3.4.7 Analysen ausgewählter Proben mit der ICP-MS ... 100
3.3.4.7.1 Validierung der Messungen der GF-AAS ... 101
3.3.4.7.2 Multielementanalysen der mit EDTA löslichen und unlöslichen Fraktionen ... 101
3.3.4.8 Korrelation des mit EDTA löslichen Anteils an Nickel mit meteorologischen Daten ... 103

3.4 Entwicklung eines Fließsystems zur Speziation von Nickel auf aerosolbeladenen Filterproben ... 105
3.4.1 Experimenteller Aufbau ... 105
3.4.2 Untersuchungen der Eigenschaften des Filterhalters ... 109
3.4.2.1 Dichtigkeit des Filterhalters ... 110
3.4.2.2 Totvolumen des Filterhalters ... 111
3.4.2.3 Optimierung von Spülzeiten ... 111
3.4.2.4 Ermittlung des Strömungswiderstandes ... 113
3.4.2.4.1 Einsatzmöglichkeiten von Tensiden ... 114
3.4.3 Verfahren zur Speziation von Nickel ... 116
3.4.3.1 Bestimmung der Extraktionszeiten ... 116
3.4.3.1.1 Extraktion von wasserlöslichen Nickelverbindungen ... 117
3.4.3.1.2 Extraktion von Nickelsulfid ... 118
3.4.3.1.2.1 Optimierung der Extraktionstemperatur ... 118
3.4.3.1.3 Extraktion von metallischem Nickel ... 119
3.4.3.1.3.1 Ermittlung der optimalen Salzkonzentration im Lösungsmittel ... 120
3.4.3.2 Analysenstörungen bei der Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmitteln ... 121
3.4.4 Extraktionsprogramm ... 122

3.4.5 Speziesverteilung bei realen Proben 124
3.4.5.1 Sammelstelle DOHO 124
3.4.5.2 Sammelstelle ISAS 127

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 129

5 ANHANG 134

5.1 Zeitungsberichte 134
5.2 Chemikalien 135
5.3 Geräte 136
5.4 Meßwerte für reale Proben 139

6 LITERATURVERZEICHNIS 144

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

In der modernen Industriegesellschaft zählt die Belastung der verschiedenen Umweltkompartimente zu einem der dringensten Probleme der heutigen Zeit. Die konzeptionelle Umweltanalytik hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Teilbereich der analytischen Chemie entwickelt. Diese umfaßt die Bearbeitung und Beantwortung sowohl der problemorientierten als auch der methodischen Fragestellungen der analytischen Herausforderung. Die Teilschritte leistungsfähiger und aussagekräftiger umweltanalytischer Gesamtverfahren bestehen aus der Abtrennung, Anreicherung und Bestimmung der Analyten durch geeignete Anwendungen von Verbundverfahren und Kopplungstechniken (*Abb. 1*).

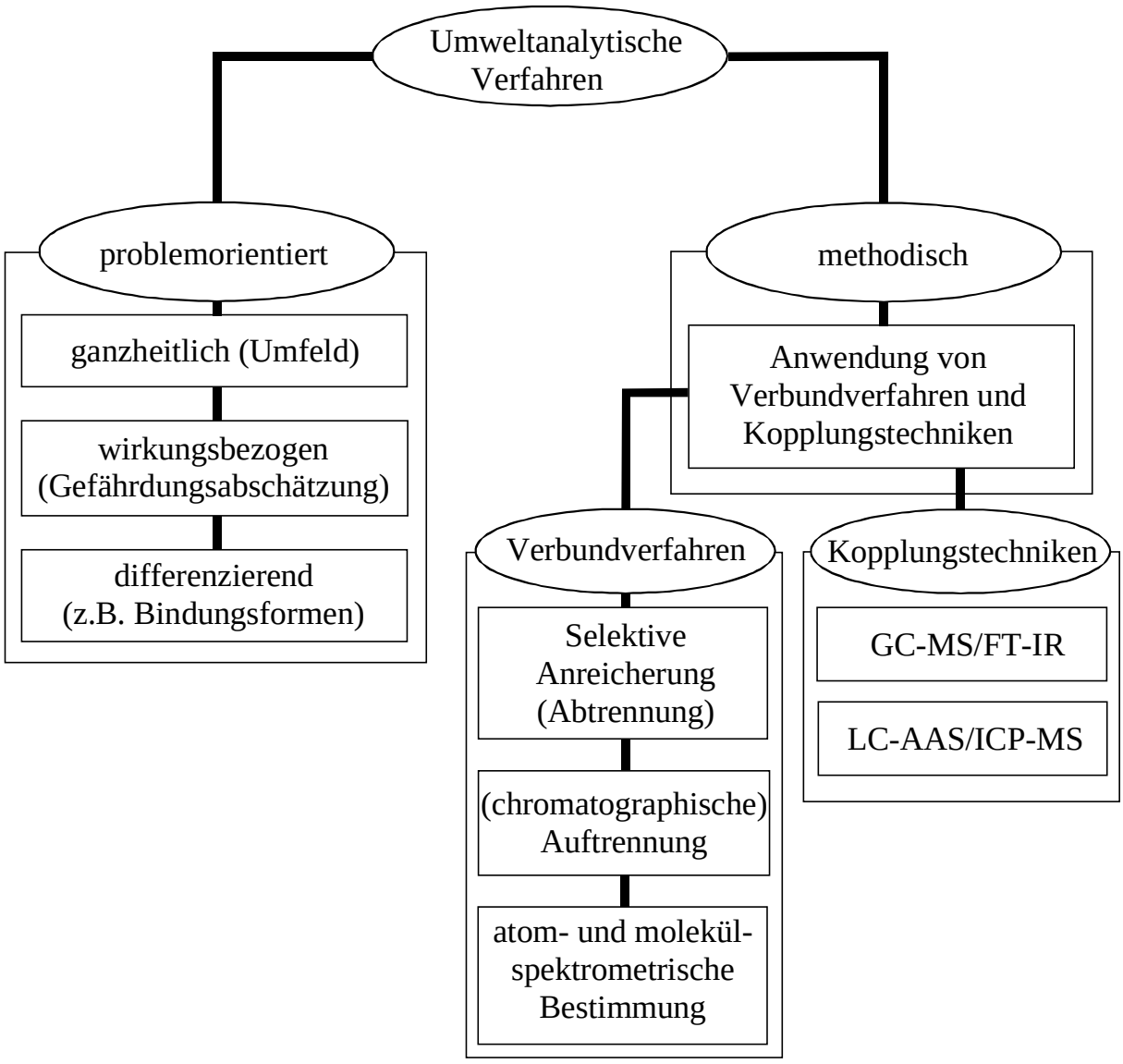


Abb. 1: Aufbau umweltanalytischer Verfahren nach [1].

Die Luft zählt zwar rechtlich nicht zu den Lebensmitteln, sie ist jedoch das wichtigste Mittel zum Leben für den Menschen. Im Ruhezustand atmet ein Mensch ca. 0,5 m^3 Luft pro Stunde, unter Belastung können es sogar 1,2 m^3/h sein. Daraus resultiert ein durchschnittlich eingeatmetes Volumen von 11,5 m^3 (ca. 13,5 kg) pro Tag [2]. Diese Menge übertrifft bei weitem die Tagesdosis des aufgenommenen Wassers oder der aufgenommenen Nahrung. Veränderungen innerhalb der Atmosphäre können für die Umwelt und den Menschen von größerer Bedeutung sein als Veränderungen des Wassers und Bodens. Die Masse der Atmosphäre ist um ein Vielfaches kleiner als die der anderen Kompartimente, so daß sich kleinere Substanzmengen, die z.B. durch Aktivitäten des Menschen eingetragen werden können, empfindlicher auswirken können. Die Untersuchung der Luft stellt somit aus gesundheitlicher, rechtlicher und gesellschaftspolitischer Sicht eine wichtige Aufgabe für die analytische Chemie dar. Luftverunreinigungen durch Aerosole sind aus mehreren Gründen von Bedeutung. Sie verstärken die Trübung der Atmosphäre und reduzieren die Sicht. Weiterhin sind Aerosole Träger für weniger flüchtige umweltschädliche, giftige Verbindungen wie z.B. Schwermetalle.

Bei vielen metallurgischen und metallerzeugenden Prozessen können Metalle und insbesondere Nickel in metallischer Form oder als Verbindung partikelförmig freigesetzt werden. Desweiteren können bei Verbrennungsprozessen oder in der Metallurgie nickelhaltige Dämpfe entstehen, die sich an bereits in der Luft vorhandenen Partikeln anlagern. Sofern der Größenbereich dieser Partikel um und unterhalb von 4 µm Durchmesser liegt, werden sie leicht über die Lunge aufgenommen. Nickel gehört zwar zu den essentiellen Spurenelementen, jedoch können sowohl das Metall als auch einige seiner Verbindungen, zumindest in höheren Konzentrationen, toxische und vor allem allergene Wirkungen haben. Besondere Beachtung muß den wasserunlöslichen Verbindungen, dem Nickelsulfid (speziell dem Ni_3S_2), dem –oxid und dem feinverteilten Metall geschenkt werden. Nickeloxid und –sulfid gelten als cancerogen [3], wenn sie über die Atemwege in die Lunge gelangen. Die Wirkung des metallischen Nickels ist noch nicht geklärt und wird derzeit noch diskutiert. Es ist daher erforderlich, nicht nur die Gesamtkonzentration von Nickel in Aerosolen, sondern auch die Anteile der einzelnen Spezies am Entstehungsort und in der Umgebungsluft zu kennen. Die Belastung durch nickelhaltige Aerosole, die auf anthropogenen Eintrag zurückgehen, wie z.B. an Industriestandorten, stellen in der heutigen Zeit ein ernsthaftes Problem für den Menschen und seine Umwelt dar. Beispielhaft lassen sich hierbei die Immissionsbelastungen durch Stahlwerke im Dortmunder Raum nennen, die auch in der breiten Öffentlichkeit durch die Presse (*Zeitungsberichte im Anhang*) oder andere Medien [4] diskutiert werden.

Nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz sind die Bundesländer in Deutschland in Ballungsgebieten zur Überwachung der Luftverunreinigungen verpflichtet. Die Bestimmung der Gesamtkonzentrationen verschiedener umweltrelevanter Metalle in Umgebungsaerosolen, wie auch die des Nickels, wird durch das Landesumweltamt routinemäßig durchgeführt. Bei der Analyse der Bindungszustände lassen direkte Methoden selten qualitative Aussagen zu, weitere Unsicherheiten resultieren aus fehlenden oder fehlerhaften Expositionsangaben bzw. hinsichtlich der Zusammensetzung der Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen.

Zur Bewertung eines möglichen Gefährdungspotentiales und zur Abschätzung gesundheitlicher Risiken ist somit eine nachweisstarke Speziesanalytik gefragt. Ziel dieser Arbeit ist es im Rahmen einer Kooperation mit dem Landesumweltamt des Landes Nordrhein-Westfalens (LUA) ein Verbundverfahren für die Speziation von Ni zu entwickeln. Dieses sollte es ermöglichen, die verschiedenen Nickelverbindungen, unter Berücksichtigung der zu erwartenden niedrigen Gesamtkonzentrationen von wenigen ng/m^3, zu bestimmen. Ein Langzeitwert der Gesamtnickelkonzentration sollte in Anlehnung an den Unterausschuß „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz einen Wert von 10 ng/m^3 nicht überschreiten [5]. Die Speziesanalytik sollte deshalb für ng-Mengen ausgearbeitet werden, unter Beachtung eines erheblichen Überschusses einer oft sehr stark variierenden Matrix. Die Einzelschritte des Verbundverfahrens, bestehend aus Probennahme, Auftrennung und Bestimmung, sollten so optimiert werden, um eine ausreichende Selektivität und ein dem Problem angepaßtes Nachweisvermögen zu erzielen. Für die Probennahme sollte auf ein vom LUA eingesetztes Verfahren zurückgegriffen werden.

Als zu entwickelndes Verfahren bietet sich für eine Verwendung, in Verbindung mit der Sammeltechnik des Landesumweltamtes, der Einsatz der Fließanalyse sowie die Verwendung nachweisstarker Bestimmungsmethoden, wie z.B. der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie und der Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma, an. Neben der Verfahrensentwicklung sollten zur Validierung der zu optimierenden Teilschritte Testaerosole mit den einzelnen Verbindungen hergestellt, sowie die einzelnen verwendeten Probenvorbereitungs- und Bestimmungsmethoden optimiert werden. In einem ersten Teilschritt sollen Aussagen über die Zusammensetzung des wasserlöslichen und –unlöslichen Anteils von Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen getroffen werden. Die Praxistauglichkeit sowie die Leistungsfähigkeit des Speziationsverfahrens sollen an Umgebungsaerosolen aus stark belasteten industrienahen und unbelasteteren Gebieten überprüft werden.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 NICKEL

Der Name des Elementes Nickel leitet sich ursprünglich von durch Berggeister („Nickeln“) verhextem Erz ab, aus dem man trotz seiner kupfernen Farbe kein Kupfer gewinnen konnte. Nickel gehört als chemisches Element zur achten Nebengruppe des Periodensystems ([Ar]$3d^8 4s^2$) und hat ausgeprägte metallische Eigenschaften. Reines Nickel ist ein silberglänzendes Metall, das sich ähnlich wie Eisen polieren, schmieden, schweißen und weiterverarbeiten läßt. Es ist in massiver Form sehr widerstandsfähig gegen Luft, Wasser, Alkalien und viele organische Stoffe, dagegen wird es von anorganischen Säuren wie Salz-, Schwefel- und Salpetersäure bei höheren Temperaturen angegriffen. Feinstverteiltes Nickel hat pyrophore Eigenschaften und kann in dieser Form bei höheren Temperaturen große Mengen an Wasserstoff aufnehmen. Diese Eigenschaft wird beim Einsatz von Nickel als Hydrierungskatalysator (Raney-Nickel) ausgenutzt. Bei natürlichem Nickel findet man die fünf Isotope ^{58}Ni (68,3 % relative Häufigkeit), ^{60}Ni (26,1 %), ^{61}Ni (1,1 %), ^{62}Ni (3,6 %) und ^{64}Ni (0,9 %) [6].

2.1.1 Vorkommen und Bedeutung

Der Anteil von Nickel an der Erdkruste wird auf 0,015 % geschätzt. Damit steht es in der Häufigkeitsliste an 24. Stelle zwischen Chrom und Strontium. Größere Mengen an Nickel werden zusätzlich im Erdinneren und mit einem Anteil von ca. einem Prozent in den sogenannten Manganknollen auf dem Boden der Ozeane vermutet. Auf der Erdoberfläche kommt Nickel fast immer mit Schwefel, Kieselsäure, Arsen oder Antimon vergesellschaftet vor. Wichtige Nickelmineralien sind z.B. der Garnierit $(Mg,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$, der Pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$, der Laterit, das Nickelit sowie der Cobalt-Antimon- und Weißnickelkies. Für die technische Nickelgewinnung sind vor allem der Garnierit mit einem Nickelanteil von bis zu 47 % und der Pentlandit (34 % Nickelanteil) von Bedeutung [7-10]. Die größten Lagerstätten an Nickelerzen liegen in Neukaledonien (25 %), Kanada (14 %), Kuba (6 %) sowie in weiteren westlichen (40 %) und östlichen Ländern (14 %). Die Produktion von Nickel und die damit zusammenhängenden Emissionen in die Atmosphäre stiegen im Laufe des letzten Jahrhunderts stetig an (*Abb. 2*). Die Produktion liegt heute in einem Bereich von ca. 800.000 Tonnen pro Jahr [11, 12].

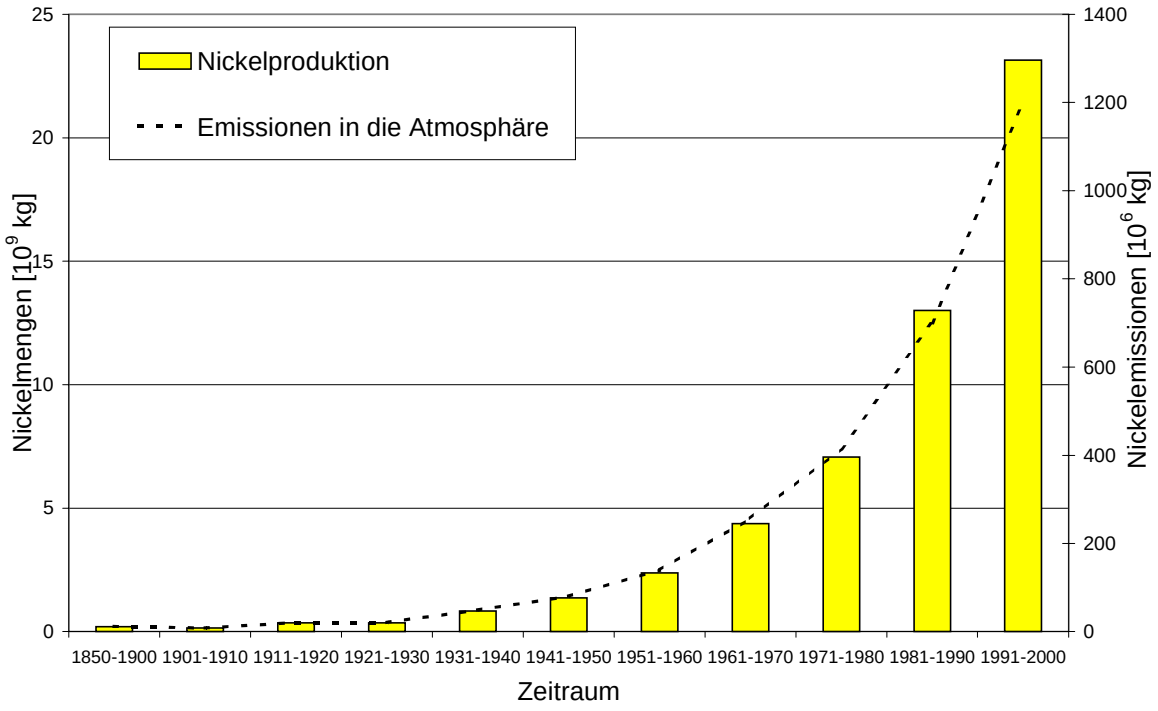


Abb. 2: Produzierte Nickelmengen und Nickelemissionen in die Atmosphäre im Laufe der letzten 150 Jahre [10, 11].

Die Darstellungsmethoden für Nickel sind je nach Art der Erze verschieden. In der westlichen Welt wird Nickel zu etwa 45 % aus den oxidischen Erzen Nickeleisenstein und Laterit, der Rest aus sulfidischen Erzen (Pentlandit) gewonnen. In der ersten Phase des Raffinationsprozesses erfolgt mit Hilfe physikalischer Methoden eine Aufkonzentrierung der metallhaltigen Erze. Nach dem Abrösten verbleibt ein oxidisches Erz, das dann entweder auf elektrolytischem Wege zu mindestens 99,5 % reinem Elektrolytnickel (Hybinette-Verfahren) oder nach dem Mond-Verfahren über das Nickeltetracarbonyl aufgereinigt wird. Bei dem zuletzt genannten Darstellungsverfahren wird die Temperaturabhängigkeit der Bildung bzw. des Zerfalls von $Ni(CO)_4$ zur Anreicherung auf 99,9 %-iges Nickel ausgenutzt:

$$Ni + 4\,CO \overset{50\text{-}80\ °C}{\rightleftharpoons} Ni(CO)_4 \overset{> 200\ °C}{\rightleftharpoons} Ni + 4\,CO \qquad \text{Gl. 1}$$

2.1.2 Anwendung

Insgesamt finden heute über 3000 verschiedene Nickellegierungen industriell und im privaten Bereich Verwendung. Der größte Teil der Nickelproduktion (ca. 60 %) wird zur Stahlverede-

lung und Herstellung von Nickelbasislegierungen verwendet; sowie zur Erhöhung der Härte, Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Stahls. Wegen seiner guten Korrosions- und Wärmebeständigkeit findet Nickel auch in Widerstandslegierungen im Schiffs-, Apparate- und Maschinenbau, für Prothesen, magnetische Werkstoffe, chirurgische Instrumente sowie auch für Gegenstände des täglichen Gebrauchs (Besteck, Kunstgegenstände, Modeschmuck, Münzen und Töpfe) Verwendung. Große Mengen werden im Bereich der Erdöl- und chemischen Industrie für die heterogene Katalyse, insbesondere für Hydrierungsreaktionen verwendet. Weiterhin wird Nickel bei der galvanischen Veredelung von Metalloberflächen und bei der Herstellung von Nickel-Cadmium-Akkumulatoren verwendet.

2.1.3 Nickel in der Umwelt

Nickel und seine Verbindungen gelangen über eine Vielzahl von Prozessen, wie z.B. der Verarbeitung von Nickelerzen, dem elektrolytischen Abscheiden, bei der Herstellung von Nickelakkumulatoren und –legierungen sowie beim Lichtbogenschweißen, Plasmaschneiden und thermischen Spritzen als Aerosole in die Umwelt bzw. Atmosphäre (*Abb. 3*). Dabei können die vorhandenen Nickelkonzentrationen erheblich variieren. Für unbelastete Reinluftgebiete werden Werte unterhalb 4 ng/m^3, für städtische Gebiete im Bereich von 5 – 20 ng/m^3 und im Bereich von Industriegebieten von teilweise über 100 ng/m^3 angegeben.

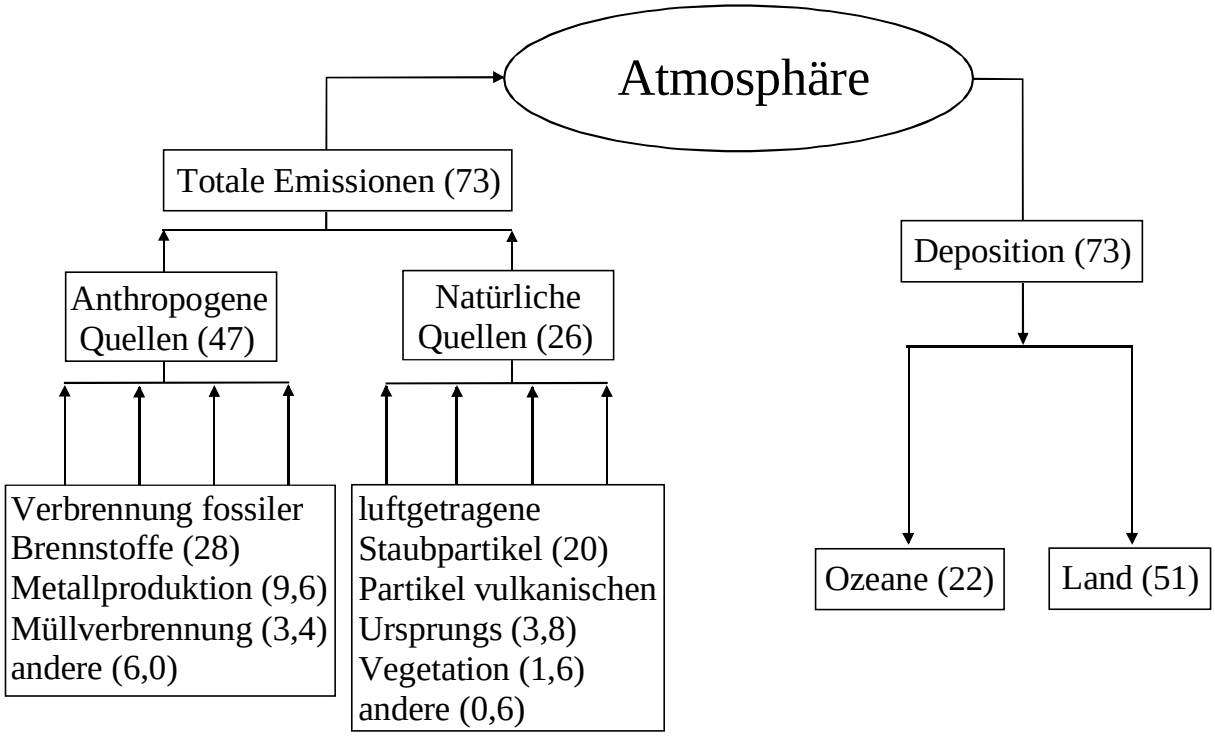


Abb. 3: Atmosphärischer Anteil am globalen Nickelzyklus pro Jahr in 10^3 t/Jahr [10].

Eine Übersicht von Nickelkonzentrationen in unterschiedlichen biologischen und umweltrelevanten Matrizes gibt *Tab. 1*.

Tab. 1: Typische Nickelkonzentrationen in biologischen und Umweltmatrizes [13].

Matrix	Nickelkonzentration	Einheit
Luft (unbelastet)	0,5 - 4	ng/m^3
Luft (belastet)	5 - 20	ng/m^3
Staub (unbelastete Gebiete)	125	mg/kg
Staub (Großstädte)	< 225	mg/kg
Flugasche	2 - 115	mg/kg
Flußwasser	< 1 - 60	µg/L
Seewasser (offene See)	< 0,2 - 0,8	µg/L
Sedimente	< 100	mg/kg
Muscheln	< 15	mg/kg
Böden (unbelastet)	< 70	mg/kg
Böden (belastet)	bis zu 2000 oder höher	mg/kg
Abwasserschlämme	< 300	mg/kg
Fichtennadeln	< 10	mg/kg
Laub	< 5	mg/kg
Kartoffeln	< 4	mg/kg
Karotten	< 10	mg/kg
Kaffee	< 0,5	mg/kg
Teeblätter	< 10	mg/kg
Reis	< 0,3	mg/kg
Wein	< 0,2	mg/kg
Leber	< 0,02	mg/kg
Menschliches Blut (unbelastet)	< 1	µg/kg
Menschliches Blut (belastet)	bis zu 10 oder höher	µg/kg
Menschliches Urin	< 1	µg/L
Menschliches Lungengewebe (unbelastet)	< 0,2	mg/kg
Menschliches Lungengewebe (belastet)	< 1	mg/kg

2.1.4 Biologische und toxische Wirkung

Nickel zählt aus physiologisch-chemischer Sicht zu den Spurenelementen. Im menschlichen Körper sind ca. 7 µg/kg enthalten [14]. Nickel wird über die Nahrung, Wasser und die Luft in Größenordnungen von 150 - 170 µg/Tag bzw. 2,2 - 2,4 µg/(kg · Tag) aufgenommen [15, 16]. Eindeutige Hinweise, daß Nickel für den Menschen essentiell ist, haben sich bisher nicht ergeben [17]; jedoch wird eine Beteiligung am Kohlehydratstoffwechsel vermutet. In Mikroorganismen und Pflanzen konnten nickelhaltige Komplexe und Hydrogenase, sowie eine Urease als Nickelenzym identifiziert werden [18]. Im menschlichen und tierischen Blut ist Nickel hauptsächlich an Proteine, Albumin und L-Histidin gebunden [19, 20].

Im einzelnen muß zwischen folgenden Gesundheitsstörungen und Krankheitserscheinungen durch Nickel und/oder seinen Verbindungen unterschieden werden [21-23]:

- Allergisierende Wirkungen
- Toxische Wirkungen
- Krebserzeugende Wirkungen

Allergisierende Wirkungen

Die älteste gewebetoxische bekannte Erkrankung durch Nickel und seine anorganischen Verbindungen ist die allergische Kontaktdermatitis [24]. Diese sogenannte „Nickelkrätze“ wird vor allem durch Nickelsulfat hervorgerufen und wurde zuerst bei Arbeitern in Galvanisierbetrieben beobachtet. Aufgrund dessen wird Nickelsulfat im Standardblock nach der „European Contact Dermatitis Research Group“ (ECDRG) zum Nachweis auf Nickelallergien eingesetzt [25, 26]. Der Sensibilisierungsvorgang wird häufig durch den direkten Kontakt von nickelhaltigen Gegenständen mit der Haut verursacht. In zahlreichen Veröffentlichungen wurden Kinetik, Einfluß des menschlichen Geschlechtes auf die Wirkung von Nickel sowie Sensibilisierungsmöglichkeiten und Konzentrationen in unterschiedlichen menschlichen Geweben untersucht [27-29].
Während allergische Hauterkrankungen häufig als Nickel-induziertes Krankheitsgeschehen angesehen werden, stellen asthmatische Erkrankungen durch Nickelexpositionen ein seltenes Krankheitsbild dar.

Toxische Wirkungen

Akut toxikologische Wirkungen werden praktisch ausschließlich durch Nickeltetracarbonyl ($Ni(CO)_4$) hervorgerufen, das besondere toxikologisch-chemische Eigenarten aufweist. Nickeltetracarbonyl ist eine hochtoxische Verbindung, die im wesentlichen bei der Darstellung von reinem Nickel als Zwischenprodukt auftritt. Es wird wegen seiner hohen Flüchtigkeit vor allem über die Atemwege aufgenommen, kann jedoch aufgrund seiner lipidlösenden Eigenschaften in flüssiger Form auch über die Haut aufgenommen werden. Nickeltetracarbonyl wird im Körper zu metallischem Nickel und Kohlenmonoxid abgebaut, welches sich an das Hämoglobin bindet und die Sauerstoffaufnahme blockiert. Das metallische Nickel hingegen kann im Körper zu Nickel(II)-Ionen oxidiert werden und somit akuttoxisch wirken [30, 31]. Typische Krankheitserscheinungen von $Ni(CO)_4$-Vergiftungen sind schwere Schädigungen der Bronchialschleimhaut und Alveolen sowie die Bildung von Lungenödemen [24].

Krebserzeugende Wirkungen

Die ersten toxikologischen Untersuchungen gehen auf Arbeiten von Stuart in den Jahren 1880-1883 am pharmakologischen Institut in Straßburg zurück [32]. Die ersten Hinweise auf ein vermehrtes Vorkommen von bösartigen Erkrankungen im Bereich des Atemtraktes ergaben sich im Jahre 1932 aus einem Report des „Chief inspector of factories“ [33], der über zehn Fälle von Nasen- bzw. Nasennebenhölenkarzinome bei Beschäftigten einer Nickelraffinerie in Clydach (South Wales) berichtete [34]. In den Jahren zwischen 1900 und 1950 sind bis zu 1000 Todesfälle durch Krebserkrankungen bei Arbeitern einer Nickelraffinerie beobachtet worden [35]. Auch in jüngerer Zeit wurden eine Vielzahl von Untersuchungen von Arbeitsplatzbelastungen in unterschiedlichen Industriezweigen [36-40] vorgenommen.
Auf der Basis mehrerer Untersuchungen konnte für die verschiedenen Nickelverbindungen ein unterschiedliches kanzerogenes Potential festgestellt werden. Diese Erkenntnisse basieren hauptsächlich auf Arbeiten von Sunderman [41, 42] und Costa [43, 44] zu Beginn der 80er Jahre. Gesundheitsschädliche Effekte von Nickel hängen, im Gegensatz zu denen der meisten anderen Metallen, von der vorliegenden Verbindung ab und nicht von der Oxidationsstufe, wie z.B. beim Chrom. Die verschiedenartige Wirkung von Nickelverbindungen steht in einem engen Zusammenhang zu deren Bioverfügbarkeit. Unter Berücksichtigung der Expositionsbedingungen muß davon ausgegangen werden, daß vor allem schwerwasserlösliche sulfidische und oxidische Nickelverbindungen, metallisches Nickel als auch Nickeltetracarbonyl ein hohes Potential haben, um karzinogene Wirkungen hervorzurufen. Die kanzerogene Wirkung

hängt jedoch nicht nur von der Zusammensetzung ab, sondern kann auch mit der vorliegenden Kristallstruktur der Verbindung variieren. So wurde beispielsweise für Nickelsulfide beobachtet, daß sie in kristalliner Form besser in die Zelle aufgenommen werden als die amorphe Modifikation [45, 46]. Eine anschauliche Hypothese über den Zusammenhang der Kanzerogenität und Toxizität und der Wasserlöslichkeit einzelner Nickelspezies ist in *Abb. 4* dargestellt.

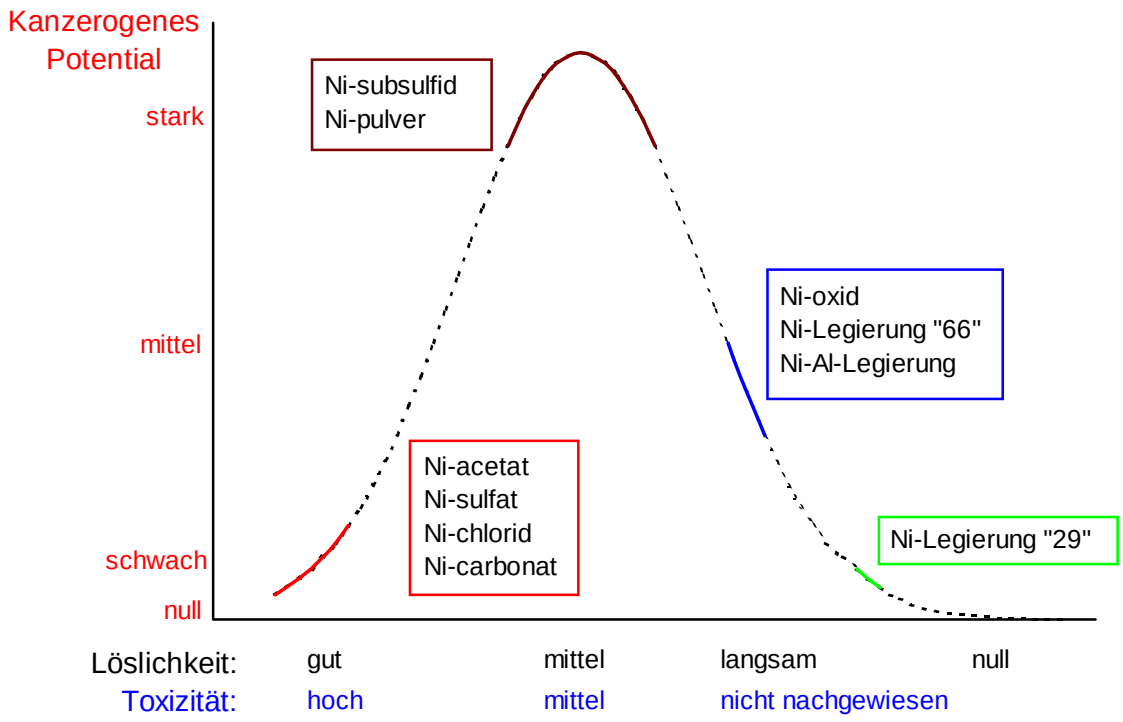


Abb. 4: Zusammenhang zwischen kanzerogenem Potential und Toxizität verschiedener Nickelverbindungen und –legierungen (Zahl in Anführungsstrichen = relativer Ni-Anteil) und ihrer Löslichkeit im Körper [47].

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der in *Abb. 4* dargestellten Hypothese liegt der Schluß nahe, daß leicht lösliche Nickelverbindungen gut in die Zelle eindringen können und dort schnell zu hohen akuttoxischen Nickelkonzentrationen führen. Diese werden jedoch ebenso schnell wieder ausgeschieden. Werden jedoch weniger gut lösliche Partikel in die Zelle eingeschleust, steigt die Möglichkeit einer mäßigen, aber längerfristig erhöhten Nickelkonzentration im Zellinneren, die mutagen sein kann [47]. Vermutlich liegt aber bei vielen „schwerlöslichen“ Verbindungen eine bessere Löslichkeit in Körperflüssigkeiten vor, als es aufgrund der Wasserlöslichkeit vermutet werden kann. So kann neben der Diffusion von Ni^{2+} durch

Ionenkanäle oder in komplexierter Form bei partikulären Nickelverbindungen der Eintritt in die Zelle über einen Mechanismus der Phagozytose geschehen.
In zahlreichen Publikationen wird über Untersuchungen von krebserzeugenden Wirkungen bei Tierversuchen für unterschiedliche Gewebebereiche, wie der Lunge [48-50] bzw. Herz und Leber [51], sowie über die Korrelation von Nickelkonzentrationen in Körperflüssigkeiten [52, 53] berichtet. Für den Wirkungsmechanismus der Nickel-induzierten Karzerogenese sind in den letzten zwanzig Jahren eine Vielzahl von Vorschlägen veröffentlicht worden, die im folgenden kurz zusammengefaßt werden [41, 43, 45, 54-59]:

- Anreicherung des aufgenommenen Nickels innerhalb der Zelle speziell im Kern nach Oxidation zu Ni^{2+}
- Hemmung der RNA-Polymeraseaktivität
- Komplexbildung mit der DNA, RNA und anderen Nukleoproteinen
- Nickelinduzierte Hemmung der Synthese von antiviralen Proteinen
- Beeinflussung der Zellteilung
- Eingriffe in den intrazellulären Energiestoffwechsel
- Wirkung von Ni^{2+} als Tumorpromotor
- Steigerung der Tumorbildung durch Hemmung der Aktivität der natürlichen Killerzellen
- Unterstützung der Bildung von Sauerstoffradikalen, die zu oxidativem Streß in der Zelle und zu Chromosomenveränderungen führen

2.1.5 Grenzwerte für Nickel und seine Verbindungen

Für Nickel und seine Verbindungen gelten je nach Expositionsart, Emissions- oder Immissionsverhalten unterschiedliche gesetzliche Richtlinien [60, 61].

Berufliche Exposition und Emissionen

Aufgrund der Vielzahl von technischen Anwendungen unterscheidet man zwischen den leicht- und schwerlöslichen Verbindungen und legt das Risiko der stärksten toxikologisch wirkenden Verbindung als Grenzwert zugrunde. Ausgangspunkt gesetzlicher Regelungen sind eine Vielzahl von arbeitsmedizinischen Untersuchungen bzw. toxikologischen und krebserzeugenden Studien nationaler und internationaler Organisationen, wie der WHO [62], dem „US Department of health and human services“ [63-65] oder anderen [66, 67].

In der Bundesrepublik Deutschland wird der Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen durch das Chemikaliengesetz, die Gefahrstoffverordnung sowie durch Technische Regeln zur Gefahrstoffverordnung festgelegt [68, 69]. Die Liste der maximalen Arbeitsplatz-Konzentrationen (MAK-Liste) stuft „Nickel in Form atembarer Stäube/Aerosole von Nickelmetall, Nickelsulfid und sulfidischen Erzen, Nickeloxid und Nickelcarbonat“ in die Gruppe IIIA1 der krebserzeugenden Arbeitsstoffe ein, wohingegen Nickeltetracarbonyl der Gruppe IIIA2 zugeordnet wird. Für beide Klassen kann jedoch kein MAK-Wert angegeben werden [70]. Für den Umgang mit Nickel wurde eine technische Richtkonzentration (TRK-Wert) festgelegt, die bei Konzentrationen von 0,05 mg/m^3 für atembare Tröpfchen bzw. bei 0,5 mg/m^3 für Nickel im Gesamtstaub liegt [71].

Immissionen

Immissionen sind im Sinne des Bundes-Immissionsschutzgesetzes „auf Menschen, Tiere und Pflanzen, den Boden, das Wasser, die Atmosphäre sowie Kultur- und sonstige Sachgüter einwirkende Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen, Licht, Wärme, Strahlen und ähnliche Umwelteinwirkungen“ (§3(2) BImSchG) [2]. Für den Bereich der Immissionen sind nach der TA Luft für Schwebstaub (ohne Berücksichtigung der Inhaltsstoffe) Grenzwerte mit 0,15 bzw. 0,30 mg/m^3 (lang- bzw. kurzfristige Exposition) festgelegt worden [1]. Da jedoch in der Studie des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) über das „Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen“ [72] kein Grenzwert für Nickel vorhanden war, wurde der Unterausschuß „Wirkungsfragen“ des LAI mit der Ableitung eines Beurteilungswertes für luftverunreinigende Immissionen im Falle des Nickels beauftragt [5, 73]. Bei der Ableitung wurde zum einen von den nicht-krebserzeugenden Wirkungen ausgegangen, zum anderen auch der Ableitungsweg beschritten, dem die Vorgehensweise des Berichtes „Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen“ zugrundegelegt wurde. Er basiert auf Risikoabschätzungen und Extrapolationen von verschiedenen Tierversuchen auf den Menschen [5]. Diese Überlegungen führten zum Vorschlag eines Langzeitwertes von 10 ng/m^3 für Nickel. Bei der Einhaltung dieses Wertes, der auf den nicht-krebserzeugenden Wirkungen von Nickel basiert, ist ein unzumutbar hohes Risiko für Krebserkrankungen nicht zu erwarten. Ein Kurzzeitwert wurde wegen der prinzipiell auf eine lebenslange Exposition bezogenen Risikoberechnungen und unbekannter Auswirkungen kurzfristiger Expositionen nicht angegeben [73].

2.1.6 Bestimmung und Speziation von Nickel

Neben der Bestimmung der Gesamtkonzentration kommt der Speziation von Nickel in der analytischen Chemie eine wichtige Rolle zu. Gegenstand zahlreicher Publikationen ist die Bestimmung mittels AAS (*Tab. 2*) sowie mit anderen analytischen Methoden, die in *Tab. 3* aufgelistet sind.

Tab. 2: Bestimmung von Nickel in unterschiedlichen Probenarten mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie.

Methode	Matrix	Literatur
Feststoff-AAS		[74]
Voranreicherung durch Mitfällung		[75, 76]
Voranreicherung über $Ni(CO)_4$		[77, 78]
Voranreicherung im Graphitrohr		[79]
Slurry-GF-AAS	Pflanzliche Proben	[80-82]
Slurry-GF-AAS	Haare	[83]
GF-AAS	Wasser	[84-86]
GF-AAS	Stahl	[87]
GF-AAS	Kohle	[88]

Tab. 3: Ausgewählte Methoden für die Bestimmung der Gesamtkonzentration an Ni.

Bestimmungsmethode	Matrix	Literatur
MIP-OES (Voranreicherung über $Ni(CO)_4$)		[89, 90]
ICP-MS	Blut / Seewasser	[91] / [92]
ID-ICP-MS	Biologische Proben / Wasser	[93] / [94]
ICP-OES	Salze	[95]
Voltammetrische Methoden	Stahl / Böden / Wasser	[96] / [97] / [98, 99]
Spektralphotometrie / Fluoreszenz	Stahl / Umweltproben	[100, 101] / [102]
Gravimetrie	Nickelerze	[103]
GD-OES	Wasser	[104]
IC / GC	Urin	[105] / [106]
Potentiometrie	Stahl	[107]
XRF	Fischleber	[108]

Die Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen in Aerosolproben wird in einem weiteren Kapitel diskutiert. Auf die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Speziation von Nickel soll im folgenden näher eingegangen werden.

Unter Speziation versteht man sowohl die Bestimmung der Elemente in Verbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des Elementes als auch die Untersuchung der Art der Bindung eines Elementes an anorganische oder organische Bindungspartner [109, 110]. Die wichtigsten Arten der Elementspeziation sind die Bestimmung von Spezies mit unterschiedlichen Oxidationsstufen sowie die Bestimmung von nieder- und höhermolekularen Spezies.
Die Speziation ist heute eine wichtige Thematik in der analytischen Chemie. Sie kommt bei der Klärung wichtiger Fragestellungen des täglichen Lebens zum Einsatz [111-114]. Ein klassisches Beispiel zur Oxidationsstufenspeziation ist die Unterscheidung von Fe(II) und Fe(III)-Verbindungen. Man weiß heute, daß nur lösliche Fe(II)-Verbindungen gegen Eisenmangel beim Menschen wirken. Wichtige niedermolekulare Spezies in Umweltproben sind z.B. die Alkylverbindungen der Elemente Arsen und Quecksilber, die andere Toxizitäten aufweisen als ihre ionogenen Verbindungen.
Bis auf wenige Ausnahmefälle muß in Proben mit komplexen Matrizes der Bestimmung einzelner Spezies eine Trennung vorausgehen. In Abhängigkeit von der Aufgabenstellung und der Probenmatrix können dabei verschiedene Methoden verwendet werden (*Tab. 4*). Zur Trennung werden sowohl physikalische und chemische Eigenschaften als auch die biologischen Beschaffenheiten der Probe ausgenutzt.

Tab. 4: Beispiele von klassischen Trenn- und Bestimmungsmethoden bei der Elementspeziation [110].

Trennung	Bestimmung
Extraktion	Atomspektrometrische Methoden
Sequentielle Extraktion	Voltammetrische Detektoren
Filtration	UV, UV/Vis-Spektralphotometrie
GC	Fluoreszenzspektrometrie
HPLC	Leitfähigkeits- und elektrochemische Detektoren
LC	Schwingungsspektroskopie (IR, Raman)
Elektrophorese	Massenspektrometrie

Eine sinnvolle Nickelspeziation muß vor dem Hintergrund der toxikologischen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen erfolgen. Im Gegensatz zur Oxidationsstufenbestimmung z.B. bei den Elementen Eisen oder Chrom, liegt Nickel, mit Ausnahme des metallischen Nickels, in der Oxidationsstufe +2 vor. Es müssen daher Methoden eingesetzt werden, die eine direkte oder indirekte Identifizierung der jeweiligen Nickelverbindungen ermöglichen.

Chemische Trennverfahren

Durch Einsatz von chemischen Trennmethoden wird eine Trennung der in der Probe vorliegenden Spezies angestrebt. Um die einzelnen Probenbestandteile zu isolieren wird die Probe mit selektiv wirkenden Reagenzien behandelt. Die selektive Extraktion wurde bereits im letzten Jahrhundert zur Trennung einzelner Spezies in metallurgischen Proben erfolgreich eingesetzt [115].
Bei der Trennung mehrerer Spezies in den Proben müssen die Löseschritte in einer festgelegten Reihenfolge durchgeführt werden, da die Selektivität von der Reihenfolge der Löseschritte beeinflußt wird. Die Speziesidentifizierung erfolgt somit, unabhängig von der elementspezifischen Bestimmungsmethode, nur auf der Basis der Selektivität der eingesetzten Extraktionsmittel. Eine Übersicht über teilweise bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannte Reagenzien zur chemischen Phasenanalyse von Nickel wird in *Tab. 5* wiedergegeben.

Tab. 5: Übersicht über verschiedene Reagenzien zur chemischen Phasenanalyse von Nickel.

Reagenzien	Lösliche Phasen	Unlösliche Phasen	Literatur
Cl_2 / Methanol	Metall, Sulfid	Oxid	[116]
Br_2 / Methanol	Metall, Sulfid	Oxid	[117]
I_2 / Methanol	Metall, Sulfid	Oxid	[118]
$HgCl_2$	Metall	Oxid	[119]
$KCuCl_3$	Metall	Oxid, Sulfid	[120-123]
$NH_4Fe(SO_4)_2$	Metall	Oxid	[124]
AgSCN / $(NH_4)SCN$	Metall	Oxid	[125]
CO über die Gasphase	Metall	Oxid, Sulfid	[77, 89, 90]
$(NH_4)_2$H-Citrat / H_2O_2	Sulfid	Metall, Oxid	[126]
Essigsäure / H_2O_2	Sulfid	Oxid	[127]

Die chemischen Trennverfahren wurden in Kombinationen mit einer Vielzahl von elementspezifischen Bestimmungsmethoden für unterschiedliche Fragestellungen eingesetzt. Erst in

den letzten Jahren sind verschiedene Verfahren zur Nickelspeziesbestimmung veröffentlicht worden, die auf Kombinationen von Reaktionen mit den in *Tab. 5* genannten Reagenzien aufbauen. Das Extraktionsschema nach *Zatka* [128] (*Tab. 6*), das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden soll, wurde bereits für die Speziesbestimmung bei Arbeitsplatzaerosolen für Nickel erfolgreich eingesetzt [8, 129, 130].

Tab. 6: Sequentielle Extraktion von Schwermetallen nach *Zatka* [128].

Stufe	Extraktionsmittel	Fraktion	Gelöste Verbindungen
1	Ammoniumcitrat	Löslich	z.B. $NiSO_4$, $NiCl_2$
2	H_2O_2 / Ammoniumcitrat	Sulfidisch	Sulfide (Ni_3S_2, NiS)
			Arsenide u.a. (NiAs, NiSe, NiTe)
3	Br_2 / Methanol	Metallisch	Ni^0
4	HNO_3 / $HClO_4$	Oxidisch	Oxide (NiO), Silikate (Ni_2SiO_4)

Weitere Extraktionsschemata gehen auf Arbeiten von *Tessier* [131] (*Tab. 7*), *Hlavay* [132] (*Tab. 8*) und *Campanella* [133] (*Tab. 9*) sowie auf deren Kombination [134] oder andere [135] zurück, die bereits zur Bestimmung der Speziesverteilung von Nickel in Sedimenten [136-139], Umgebungsaerosolen [132, 140] und Flugasche [141] eingesetzt wurden.

Tab. 7: Sequentielle Extraktion von Schwermetallen nach *Tessier* [131].

Stufe	Extraktionsmittel	Fraktion
1	$MgCl_2$ (pH 7)	Austauschbar
2	NaOAc / HOAc (pH 5)	Gebunden an Carbonaten
3	NH_2OH_2Cl / HOAc	Gebunden an Eisen- / Manganoxiden
4	H_2O_2 / HNO_3 (pH 2)	Gebunden an organische Bestandteilen
5	HF / $HClO_4$	

Tab. 8: Sequentielle Extraktion von Schwermetallen nach *Hlavay* [132].

Stufe	Extraktionsmittel	Fraktion
1	NH_4OAc (pH 7)	Umweltrelevante mobile Fraktion
2	NH_2OH_2Cl / HOAc	An Carbonaten und Oxiden gebundene Fraktion
3	HNO_3 / HF	An Silikaten und organischen Bestandteilen gebundene Fraktion

Tab. 9: Sequentielle Extraktion von Schwermetallen nach *Campanella* [133].

Stufe	Extraktionsmittel	Fraktion
1	NH_4OAc	An Carbonaten gebunden und austauschbar
2	NH_2OH_2Cl / HOAc	Gebunden an Eisen- / Manganoxide
3	HCl	Gebunden an organische Bestandteilen
4	NaOH	Gebunden an Huminstoffen
5	HNO_3	Sulfidisch gebunden

Weitere chemische Trennverfahren nutzen die unterschiedliche Wasser- [142-144] oder Säurelöslichkeiten [143] der verschiedenen Nickelverbindungen zur Speziation aus. Andere Methoden zur Nickelspeziesbestimmung machen von der Massenspektrometrie (LAMMA, „Laser microprobe mass analysis“ [34, 145]), der Röntgenphotonenelektronenspektroskopie [146] oder Methoden der optischen Molekülspektroskopie, wie der FT-IR-Spektrometrie [147] Gebrauch.

Physikalische Trennverfahren

Bei den physikalischen Trennverfahren wird von den magnetischen Eigenschaften der Proben Gebrauch gemacht oder es werden röntgenographische Methoden eingesetzt. Einzelne Spezies können hierbei ohne Stoffumwandlung isoliert werden, so daß die Verbindungen in ihren ursprünglichen Formen bestimmt werden können. So wurde die magnetische Trennung zwischen dem metallischen, dem löslichen und dem oxidischen Nickel in Verbindung mit voltammetrischen Methoden zur Untersuchung von Arbeitsplatzaerosolen eingesetzt [148, 149]. Bei einer weiteren neuen voltammetrischen Methode werden Unterschiede der magnetischen Eigenschaften von Ni_3S_2, NiS und NiS_2 zur Speziation von sulfidischen Nickelverbindungen ausgenutzt [150, 151], da diese Verbindungen durch den Einsatz von Extraktionsmitteln nicht voneinander getrennt werden können.
Durch den Einsatz der Röntgendiffraktion, die auf die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den Elektronen der Atome beruht, lassen sich Bestimmungen der Kristallstrukturen und damit qualitative Identifizierungen einzelner Verbindungen durchführen. Beim Debye-Scherer-Verfahren entstehen charakteristische Beugungsbilder, die durch Vergleich mit Referenzspektren (Fingerprintspektren) zur Spezieserkennung herangezogen werden können. Die Röntgenbeugung wurde zur Nickelspeziation bei Test- und Arbeitsplatzaerosolen eingesetzt [34, 152].

2.2 AEROSOLE

Die Ergebnisse chemischer Analysen können nie besser sein als die vorangegangenen Schritte der Probennahme und –vorbereitung. Beide Schritte müssen daher bei der Entwicklung eines Analyseverfahrens angemessen optimiert und mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden, da sich Fehler innerhalb der beiden Schritte auch durch ein optimales Analyseverfahren nicht korrigieren lassen. Auf die Probennahme von Aerosolen bzw. deren Probenvorbereitung soll in diesem bzw. dem folgenden Kapitel eingegangen werden.

Ein Aerosol (aus dem griechischen: *aer* = „Luft“ bzw. *solutio* = „die Auflösung“) ist ein System aus zwei oder mehr Phasen, wobei die dichtere Phase(n) in Form von flüssigen Tröpfchen oder festen Partikeln bestimmter Größe in einem Trägergas suspendiert vorliegt. Seit einiger Zeit sind Untersuchungen von umweltrelevanten Aerosolen Grundlage vieler Arbeiten [153-157].

2.2.1 Erzeugung von Aerosolen

Die Analysen von Arbeitsplatz- und Umgebungsaerosolen macht es notwendig, unter definierten Bedingungen Testaerosole mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen, um die Einzelschritte eines Verfahrens zu optimieren [158]. Hierfür eignen sich zwei unterschiedliche Methoden, nämlich die Erzeugung von Dispersionsaerosolen (aus Flüssigkeiten oder festen Materialien), und die Herstellung von Kondensationsaerosolen aus der Gasphase.
Zur Herstellung von Dispersionsaerosolen kann von der Zerstäubung von Flüssigkeiten Gebrauch gemacht werden. Diese kann z.B. mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers, wie dem nach Meinhard, durchgeführt werden, der mit einem Trägergas hoher Ausströmungsgeschwindigkeit arbeitet. Durch den am Ringspalt erzeugten Unterdruck wird die Flüssigkeit durch eine Kapillare angesaugt und mit Hilfe des Gasstroms zu Tröpfchen zerstäubt. Von einem anderen Prinzip um Dispersionsaerosole herzustellen, wird beim sogenannten „Spinning-Disc“-Generator Gebrauch gemacht. Hierbei trifft die Flüssigkeit auf die Mitte einer sich schnell drehenden Scheibe (bis zu 70.000 U/min). Die Flüssigkeit wird am Rand der Scheibe in Form von Tröpfchen weggeschleudert und mit dem von unten herausströmenden Trägergas mitgerissen. Zur Herstellung von monodispersiven Aerosolen mit definierten Teilchendurchmessern ist auch der „Vibrating-Orifice“-Generator geeignet. Hier wird die Flüssigkeit durch eine schwingende Düse mit kleinem Durchmesser gedrückt. Die Größe der Tröpfchen wird

hierbei durch die Schwingungsfrequenz bestimmt [159]. Bei dieser Art der Aerosolherstellung wird von der mehrmaligen Verdampfung und Rekondensation der entsprechenden Substanzen Gebrauch gemacht. Dabei wird eine Flüssigkeit verdampft und durch Abkühlen übersättigt, und die Substanz rekondensiert in kleinen Tröpfchen bzw. festen Partikeln.

2.2.2 Wege zur Probennahme und Charakterisierung von Aerosolen

Zur Charakterisierung von Aerosolen kann von der Spektroskopie an offenen Lichtwegen und der Aerosolmeßtechnik mit Trägheits- oder Diffusionsabscheidung [160] Gebrauch gemacht werden. Bei den optischen Methoden wird ohne Probennahme gearbeitet und somit nicht in das Luft-Partikel-System eingegriffen. Hierzu gehört die Bestimmung von Größe und Konzentration von Partikeln mittels Lichtstreuverfahren. Besonders das sogenannte LIDAR („Light in detection and ranging“) [161] eignet sich zu Messungen von Umgebungsaerosolen, wie z.B. am Schornstein einer Fabrik. Die Probennahme [162, 163] bei einem Verbundverfahren spielt eine sehr komplexe und kritische Rolle. In den nächsten Abschnitten soll besonders auf die klassischen Probennahmeverfahren der Aerosolmeßtechnik eingegangen werden [164].

Trägheitsabscheidung bei Impaktoren

Die Aerosol-Klassifizierung mittels sogenannter Impaktoren ist weit verbreitet und kombiniert eine Probennahme und eine Messung der Massendichteverteilung. Das Prinzip eines Impaktors wird in *Abb. 5* wiedergegeben. Das Aerosol wird in einer Düse zunächst beschleunigt und dann in einer Staupunktströmung, hervorgerufen durch eine hinter der Düse angeordneten Prallplatte, scharf umgelenkt. Dabei folgen die im Gas enthaltenen Partikel entweder der Strömung oder sie werden aufgrund ihrer Trägheit auf der Impaktorplatte abgeschieden. Die Prallplatten werden üblicherweise mit einem adhäsiven Material beschichtet, um die Haftung der abgeschiedenen Aerosolpartikel zu erhöhen. In der Praxis verwendet man häufig mehrstufige Impaktoren unterschiedlicher Bauart [165, 166], wobei die einzelnen Impaktorstufen das Aerosol nach den jeweiligen Partikelgrößenklassen separieren. Bei jeden der in Reihe geschalteten Impaktorstufen haben die Aerosoljets einen definierten Durchmesser *d* und eine vom Trägergasstrom abhängige Strömungsgeschwindigkeit. Die zweite charakteristische Größe ist der Abstand *A* zwischen Düsenaustritt und Impaktorplatte. Die Partikeldurchmesser der abgeschiedenen Fraktionen nehmen mit dem Quotient *A/d* von Trennstufe zu Trennstufe ab.

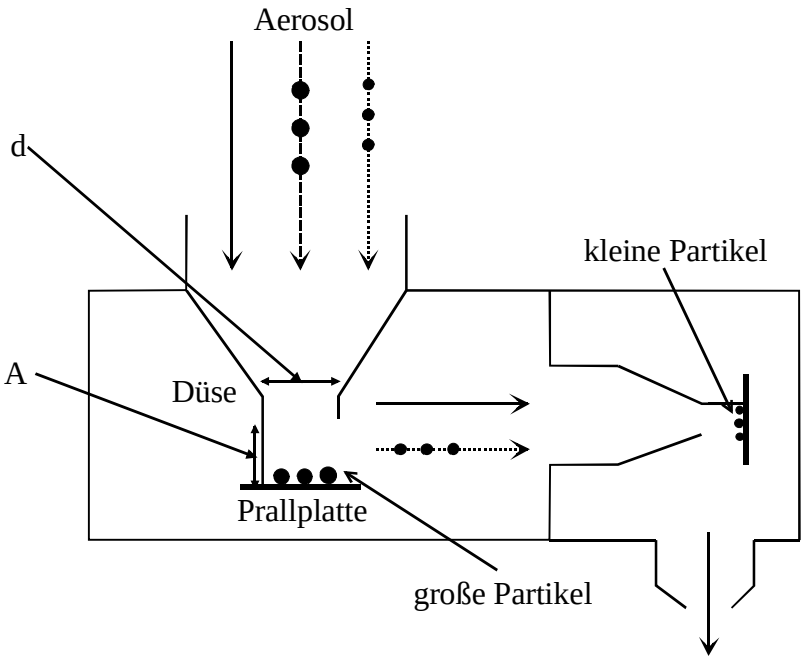


Abb. 5: Prinzip eines Impaktors.

Ein Vorteil der Impaktoren liegt in der Möglichkeit der Bestimmung der Massendichteverteilung in einem Aerosol durch geeignete Kombination verschiedener Impaktorstufen [167]. Zur Ermittlung von Abscheidekurven ist jedoch eine Kalibrierung notwendig.

Diffusions- und Sedimentationsabscheidung

Zur Bestimmung der Teilchendichtenverteilung bei Aerosolen werden insbesondere bei kleinen Partikeln Diffusions- bzw. Sedimentationsverfahren eingesetzt. In diesen Diffusionstrennrohren, sogenannten „Denudern“ (*Abb. 6*), werden die Partikel entsprechend ihrer Diffusionsbeweglichkeit abgeschieden.

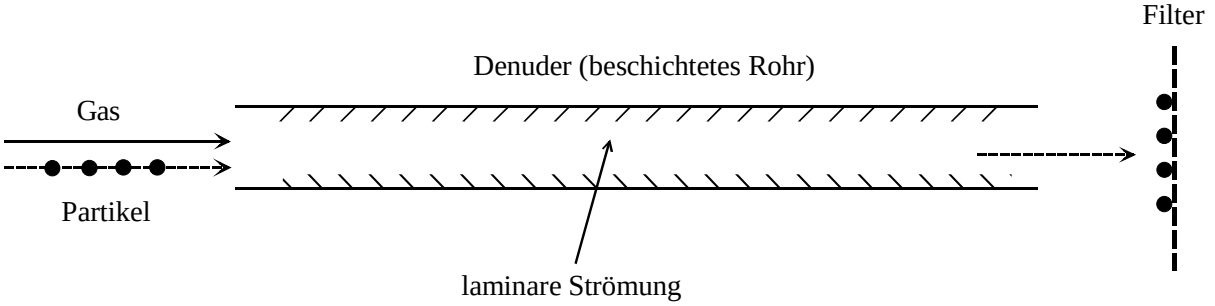


Abb. 6: Prinzip eines Denuders.

Denuder (aus dem engl.: t*o denude* = „entblößen“) können vielfältig eingesetzt werden. Außer zur Anreicherung und Trennung gasförmiger Spurenstoffe, können sie ebenfalls zur Entfer-

nung partikelförmiger Materialien verwendet werden. Hierzu müssen diese thermisch in gasförmige Fragmente zerlegt (z.B. $NH_4Cl_{(f)} \rightarrow NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)}$) und anschließend auf der beschichteten Oberfläche des Rohres absorbiert werden. Bei Partikeln, die sich in einer laminaren Strömung in einem waagerecht angeordneten Rohr bewegen, beruht die Abscheidung an der Rohrwand im wesentlichen auf zwei Transportvorgängen: Diffusion und Sedimentation. Bei sehr kleinen Partikeldurchmessern kann der Einfluß der Schwerkraft vernachlässigt werden. Das Transportverhalten der Teilchen wird dann durch die Brown'sche Diffusionsbewegung bestimmt. Erst bei größeren Durchmessern der Partikel wird die Sedimentation maßgeblich. Durch Diffusionsverluste im Rohr lassen sich Partikel mit Durchmessern von 10^{-3} - 10^{-2} µm abscheiden. Durch Einbeziehung der Sedimentation als weiteren Abscheidemechanismus ist es möglich, den Partikelgrößenbereich auf etwa 2 µm nach oben zu erweitern.

Abscheidung auf Filtern

Die einfachste Methode zur Partikelabscheidung aus einem Aerosol stellt das Sammeln auf Filtern dar. Hiervon wird auch in dieser Arbeit Gebrauch gemacht. Beim Sammeln auf Filtern ist darauf zu achten, daß die verwendeten Filtermaterialien über den gesamten Partikelgrößenbereich eine genügend hohe Abscheideeffizienz besitzen. So können z.B. sehr kleine Partikel mittels Diffusion durch den Filter hindurchtreten und somit die Messung verfälschen. Ein weiterer Nachteil der Probennahme mittels Filtern stellt die Gefahr von Reaktionen auf der Filteroberfläche dar. Diese können jedoch auch bei der Probennahme mit Impaktoren oder Denudern auftreten. Ferner können Filterblindwerte die Nachweisgrenzen des gesamten Verbundverfahrens verschlechtern [168-170]. Häufig werden Glasfaser- und Membranfilter auf Cellulosebasis verwendet, die jeweils unterschiedliche Sammeleigenschaften aufweisen. Bei Glasfaserfiltern handelt es sich um sogenannte Tiefenfilter, die eine hohe Beladungskapazität haben. Bei diesen Filtertypen treten relativ hohe Blindwerte auf. Bei den Membranfiltern handelt es sich um Oberflächenfiltern mit geringerer Beladungskapazität. Sie sind in unterschiedlichen Porengrößen erhältlich. Zur Bestimmung des Schwebstaubes in der Luft wird häufig das LIB-Verfahren (nach der „Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz") eingesetzt [171, 172]. Dieses Verfahren wird auch vom Landesumweltamt NRW zur routinemäßigen Immissionsüberwachung eingesetzt. Hier wird die partikelhaltige Luft in einer Höhe von 3,5 m über dem Boden über einen Zeitraum von 24 h angesaugt und die Partikel werden auf Filtern abgeschieden.

2.2.3 Arbeitsplatz- und Umgebungsaerosole

In den letzten Jahren wurde in zahlreichen Publikationen über Aerosole in verschiedenen Umweltkompartimenten [173-177] sowie über die Bestimmung von Metallen in Aerosolen berichtet, wie es in *Tab. 10* aufgelistet ist.

Tab. 10: Ausgewählte Publikationen zur Bestimmung von Metallen in Aerosolproben.

Bestimmungsmethode	Probenart	Literatur
AFM	Atmosphärische Proben	[178, 179]
ICP-OES	Abgase	[180]
ICP-MS	Umgebungsaerosole	[181]
EMPA	Umgebungsaerosole	[182]
ETV-ICP-MS	Umgebungsaerosole	[183-185]
GD-MS	Umgebungsaerosole	[186]
GF-AAS	Umgebungsaerosole	[187-189]
	Flugasche	[190]
Anreicherung im Graphitrohr + AAS	Umgebungsaerosole	[191, 192]
	Industrieabgase	[193]
HPLC	Industrieabgase	[194]
LA-ICP-MS	Umgebungsaerosole	[195, 196]
ID-ICP-MS	Atmosphärische Proben	[197]
ICP-TOF-MS	Umgebungsaerosole	[198]
INAA	Hintergrundbelastungen	[199]
LIPS	Umgebungsaerosole	[200]
PIXE	Umgebungsaerosole	[201, 202]
TXRF	Umgebungsaerosole	[203-205]
	Reinraumaerosole	[206]
Voltammetrie	Atmosphärische Proben	[207]

Nickel wird in der Umwelt und insbesondere an Arbeitsplätzen in Form von Aerosolen emittiert. Für eine wirkungsbezogene Beurteilung von Aerosolen sind die Wirkung des Schadstoffes selbst sowie dessen Konzentration, Partikelgröße und Expositionszeit zu beachten [208-210]. Hierzu lassen sich die Partikel nach Kriterien, wie Inhalationstiefe und Depositionsort (*Abb. 7*) einordnen.

Für ein sphärisches Teilchen wird sich der aerodynamische Durchmesser bei isokinetischen Verhältnissen so auswirken, daß bei Teilchendurchmessern unter 100 µm bis zu 80 % der Teilchen eingeatmet werden. Partikel kleiner als 20 µm sind in der Lage in den Brustkorb zu gelangen. Bei einem Durchmesser von 10 µm können 50 % der gesamten luftgetragenen Partikel der Konvektion in den Thorax eindringen. Für 50 % der Partikel, die einen aerodynamischen Durchmesser von weniger als 4 µm aufweisen tritt eine alveolengängige Konvektion auf (*Abb. 7*) [211, 212].

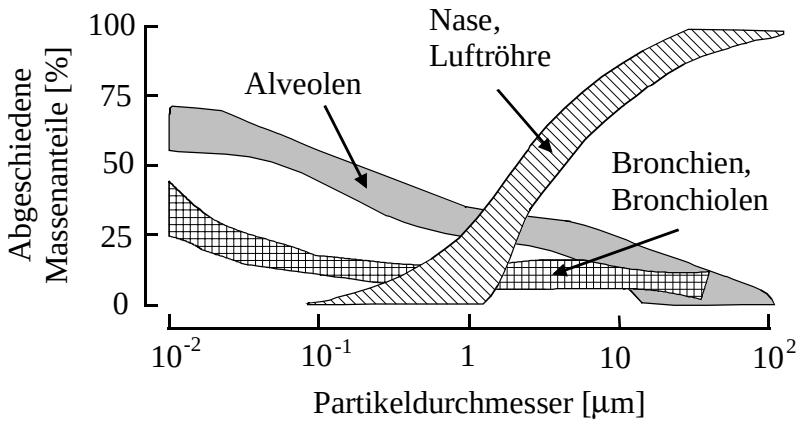


Abb. 7: Einfluß des Teilchendurchmessers auf die Abscheidung von Aerosolpartikeln im Atemtrakt des Menschen [2].

Partikel mit Durchmessern von 4 µm und weniger, werden somit leicht über die Lunge aufgenommen und stehen dort, besonders im Falle der wasserunlöslichen Nickelverbindungen, unter Verdacht Krebserkrankungen hervorzurufen.

2.3 MIKROWELLENASSISTIERTER DRUCKAUFSCHLUß

Der Aufschluß ist nach der Probennahme und der chemischen Vorbereitung einer Probe der nächste Schritt in einem naßchemischen Verbundverfahren. Hierbei werden die interessierenden Elemente oder Verbindungen in einem möglichst geringen Lösungsmittelvolumen mineralisiert und dem eigentlichen Bestimmungsverfahren zugeführt.

Ziel des Aufschlusses ist immer ein vollständiges Lösen der Probe. Dazu sollen organische Stoffe vollständig mineralisiert und anorganische Substanzen vollständig in lösliche Komponenten überführt werden. Dabei tritt allerdings ein vollständiger Verlust der Speziesinformation der Probe ein, so daß Totalaufschlüsse prinzipiell nur Informationen über die Gesamt-

konzentration eines Analyten liefern. Bei der Elementspeziation kommen daher die Aufschlüsse nur zur subtraktiven Bestimmung einer der zu untersuchenden Spezies zum Einsatz.
Infolge der großen Vielfalt an Probenmaterialien werden oft sehr unterschiedliche Anforderungen an das Aufschlußverfahren gestellt. Daher müssen verschiedene Methoden und Techniken zur Verfügung stehen. In *Abb. 8* wird eine Übersicht der Aufschlußmethoden wiedergegeben.

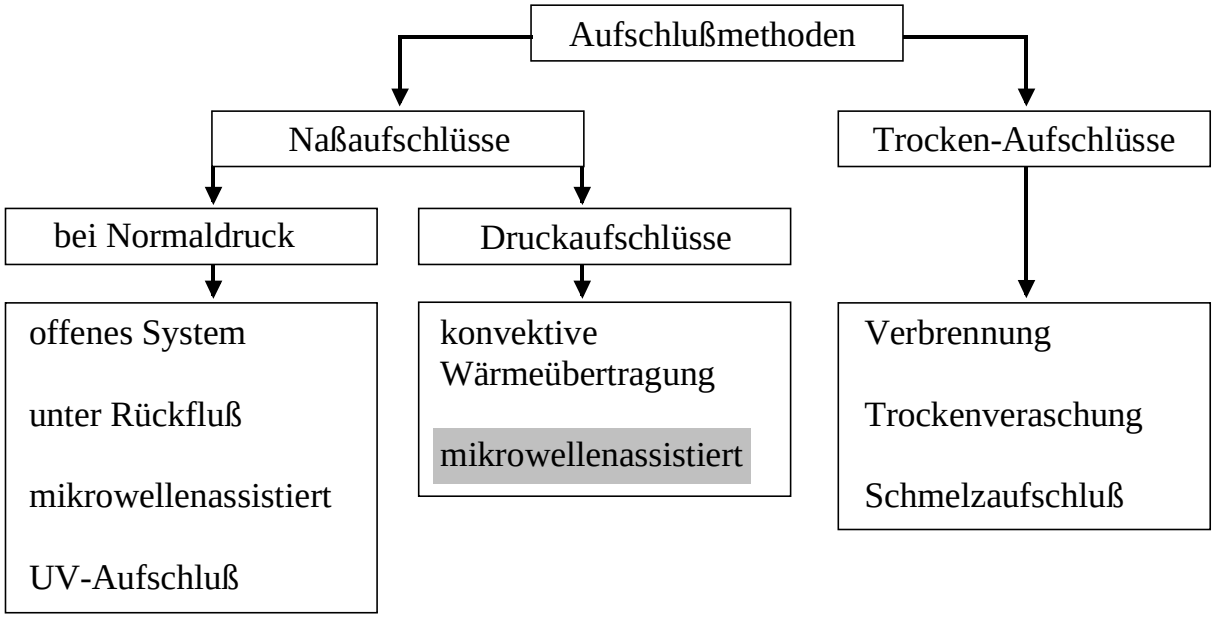


Abb. 8: Übersicht der Aufschlußmethoden nach [213].

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete mikrowellenassistierte Druckaufschluß weist dabei eine Reihe von Vorteilen auf. Dazu gehören der geringe Zeitaufwand und der damit verbundene hohe Probendurchsatz, ein geringer Säureverbrauch sowie ein moderater Temperatur- und Druckgradient. Die heutigen kommerziellen Mikrowellenöfen arbeiten bei einer Frequenz von 2,45 GHz (λ = 12 cm). Die Energieeinkopplung in die aufzuschließende Reaktionslösung erfolgt vorwiegend über die Rotationsanregung von Dipolen und aufgrund der Molekularbewegung durch Wanderung von Ionen [214].
Die Absorptionsrate (tan δ) in mikrowellenabsorbierenden Materialien (Wasser und anderen polaren Substanzen) kann errechnet werden als [215]:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad \text{Gl. 2}$$

ε': Dielektrizitätskonstante, ε'': dielektrischer Verlust.

Mit tan δ nimmt also bei gegebener Frequenz die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung zu. Durch einen großen dielektrischen Verlust wird somit eine schnelle und effektive Aufheizung des Materials erreicht. Bei mikrowellentransparenten Werkstoffen, wie z.B. Glas oder PTFE ist die Durchdringung unendlich groß, und bei mikrowellenreflektierenden Materialien (Metalle) ist sie hingegen Null.

Bei einer Frequenz von 2,45 GHz erfolgt das oszillierende Ausrichten und die darauf folgende Relaxation der Dipole etwa $5 \cdot 10^9$ mal pro Sekunde und dieses bewirkt so die rasche Aufheizung der Probe, was sich in verkürzten Aufschlußzeiten gegenüber der konventionellen Energieübertragung auswirkt.

Die Mikrowellenstrahlung wird mit Hilfe eines Magnetrons erzeugt und über einen Wellenleiter in den Ofeninnenraum geleitet. Durch den Einsatz von Reflektoren im Ofen wird eine gute Aufheizung der Probe realisiert (*Abb. 9*).

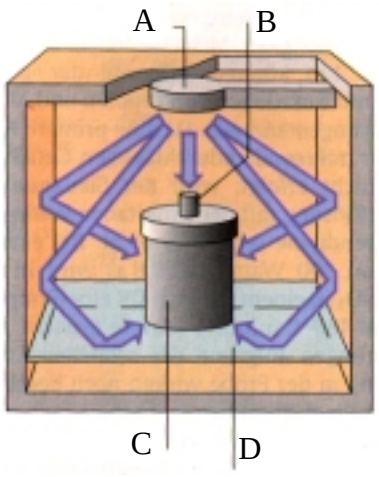


Abb. 9: Mikrowellenassistierter Aufschluß [216] (A: Wellenreflektoren, B: Ablaßventil, C: Aufschlußgefäß, D: Keramik-Bodenplatte).

Die Aufschlüsse werden heute in Mehrschichtbehältern mit Einsätzen aus PTFE oder Quarzglas durchgeführt. Beim Einsatz dieses mikrowellendurchlässigen Polymers können Drücke und Temperaturen von bis zu 110 bar bzw. 240 °C erreicht werden [217]. Der maximale Druck beim Einsatz von Quarzglas als Gefäßmaterial liegt bei 75 bar, jedoch können hierbei Temperaturen von bis zu 300 °C erreicht werden.

Über die Weiterentwicklung [218] und Anwendung von mikrowellenassistierten Druckaufschlüssen [219] für die Veraschung verschiedener Probenarten, wie z.B. biologische [220, 221] und umweltrelevante Proben [222] oder Aerosolproben [223, 224] wird in der Literatur rege berichtet.

2.4 ATOMABSORPTIONSSPEKTROMETRIE

In der vorliegenden Arbeit wird für die Bestimmung von Nickel von der Atomabsorptionsspektrometrie Gebrauch gemacht. Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine der meist verwendeten instrumentellen Elementbestimmungsmethoden. Die Methode zeichnet sich durch große Selektivität sowie durch ein hohes Nachweisvermögen aus. Bei der AAS wird von der Absorption von Resonanzstrahlung nach dem Kirchhoff'schen Gesetz Gebrauch gemacht. Die Wellenlänge elementspezifischer Linienstrahlung hängt nach dem Planck'schen Gesetz mit dem Termschema des Elementes zusammen. Die Intensitätsschwächung (Absorption) der Resonanzlinien hängt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz unmittelbar mit der Zahl an absorbierenden Atomen, Molekülen oder Radikalen zusammen:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad \text{Gl. 3}$$

A : Extinktion, I_0 : Intensität der Primärstrahlung, I : Intensität der Ausgangsstrahlung, ε : molarer Extinktionskoeffizient, c : Konzentration, d : Schichtdicke.

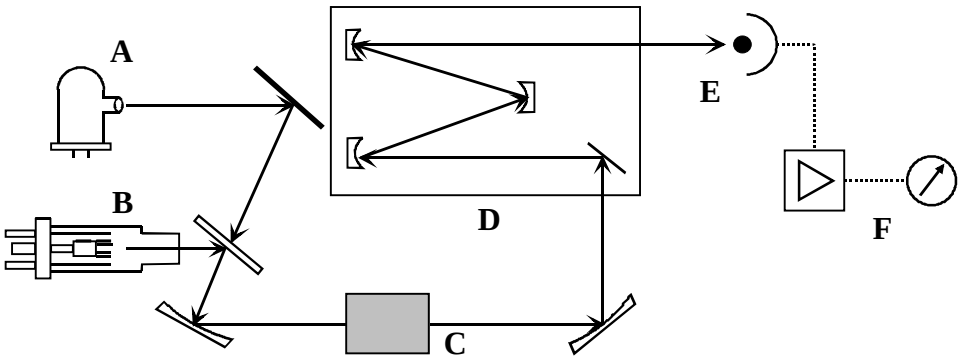


Abb. 10: Aufbau eines AAS-Gerätes (A: Deuteriumlampe, B: Hohlkathodenlampe C: Atomisierungseinheit, D: Monochromator, E: Strahlungsempfänger, F: Anzeigegerät).

Bei einem Atomabsorptionsspektrometer (*Abb. 10*) wird die elementcharakteristische Strahlung des zu bestimmenden Elementes von einem Linienstrahler, z.B. einer Hohlkathodenlampe emittiert. Die zu untersuchende Probe wird in eine Atomisierungseinheit eingebracht und dort in einen atomaren Dampf überführt. Dann wird einer der Konzentration des zu bestimmenden Elementes entsprechender Anteil der Resonanzstrahlung absorbiert. Mit Hilfe des Monochromators wird die Strahlung spektral zerlegt, so daß am Austrittsspalt die ver-

wendete Resonanzlinie isoliert wird. Die Intensität wird mit Hilfe eines Strahlungsempfängers erfaßt und über einen Verstärker und ein Anzeigegerät gemessen. Oft wird zur Untergrundkorrektur der nicht-elementspezifischen Absorption der Strahlung von einer Deuteriumlampe Gebrauch gemacht. Die hohe Selektivität der AAS ist auf die geringen Halbwertsbreiten der Resonanzlinien zurückzuführen. Weiter emittieren die Primärstrahlungsquellen eine intensive spezifische Linienstrahlung für das zu bestimmende Element bei hoher Zeitkonstanz. In der Praxis werden dazu Niederdruckentladungen in Hohlkathodenlampen (HKL) oder elektrodenlosen Entladungslampen (EDL) verwendet. In neuerer Zeit kommen auch durchstimmbare Laserdioden als Primärquellen zum Einsatz [225-227], die den Vorteil haben, daß zur spektralen Aussonderung der Analysenlinie kein Monochromator mehr erforderlich ist.
Die Überführung des Analyten in den atomaren Zustand wird als Atomisierung bezeichnet, und ist einer der wichtigsten und zugleich komplexesten Vorgänge in der AAS. Zur Atomisierung werden neben Flammen und Graphitrohröfen spezielle Techniken wie die Hydrid- und Kaltdampftechnik verwendet. Die Empfindlichkeit für das zu bestimmende Element hängt wesentlich von der Effektivität der Atomisierung ab, da die Absorption der Dichte an Atomen im Atomreservoir proportional ist.

Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (FAAS)

Bei der FAAS wird von einer Flamme Gebrauch gemacht, um die Probensubstanz in Atome im Grundzustand zu überführen. Man versprüht die Probenlösung mit geeigneten Zerstäubern und überführt das Aerosol mit dem Brenngasgemisch in die Brennkammer. Der oft eingesetzte Schlitzbrenner hat eine Länge von 5 - 10 cm, so daß das Absorptionsvolumen eine hinreichend große Schichtdicke hat. Die Flammen werden mit Hilfe eines Brenngases und eines zugemischten Oxidans erzeugt (*Tab. 11*).

Tab. 11: Temperaturen verschiedener Flammen für die FAAS.

Brenngas	Oxidans	Temperatur [°C]
Propan	Luft	1930
Wasserstoff	Luft	2045
Acetylen	Luft	2300
Acetylen	Lachgas	2750
Acetylen	Sauerstoff	3100

Die in der AAS am häufigsten verwendete Flamme ist die Luft-Acetylen-Flamme. Sie gestattet eine effiziente Atomisierung bei zahlreichen Elementen. Im Fall der Alkali- und Erdalkalimetalle tritt zusätzlich eine merkbare Ionisation auf. Aufgrund ihrer niedrigen Temperatur ist die Luf-Acetylen-Flamme nicht in der Lage, oxidische Bindungen zu disoziieren bzw. deren Bildung in der Flamme zu verhindern. Für die Bestimmung dieser Elemente (z.B. V, Ti, Zr, Ta) ist die Lachgas-Acetylen-Flamme besser geeignet.

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)

Der Einsatz von Graphitrohren als Atomisierungsquelle geht auf Arbeiten von L'vov [228] aus dem Jahre 1960 zurück. Durch diese und weitere Arbeiten von Massmann [229] wurde die Grundlage der heutigen GF-AAS gelegt.
Als Atomisierungseinheit wird ein zylindrisches Graphitrohr verwendet, welches von zwei gekühlten Graphitkontakten gehalten wird, durch welche auch die Stromzuführung erfolgt. So lassen sich über Widerstandsheizung bei einer Spannung von 8 V und einer Stromstärke von 400 A Temperaturen von 3000 °C erreichen. Mit Hilfe einer Schutzgasatmosphäre aus Argon wird ein Verbrennen des Graphitrohres verhindert. Ein kleines Volumen (10 - 20 µL) an Probenlösung wird mittels eines Probengebers durch ein kleines Loch in das Graphitrohr eingebracht. Über ein vorgewähltes Temperaturprogramm wird die Probenlösung bei Temperaturen von 90 - 130 °C getrocknet. Dann wird weiter erhitzt, um vor der eigentlichen Atomisierung störende Begleitsubstanzen auf thermischem Wege zu entfernen. Die Temperatur dieses sogenannten Veraschungsschrittes hängt von der Flüchtigkeit der Matrix ab und beträgt in der Regel 500 - 1400 °C. Bei Temperaturen von bis zu 2800 °C wird die Atomisierung durchgeführt und anschließend wird das Rohr vor der nächsten Analyse ausgeheizt. Während der Atomisierung entsteht ein transientes Signal, wobei sowohl die Peakhöhe als auch die Peakfläche der Analytkonzentration proportional ist [230]. Vorteile der GF-AAS sind hier die Möglichkeiten zur Entfernung störender Matrixbestandteile im Verlauf des Temperaturprogrammes, die hohe Konzentration des atomaren Dampfes im Ofen und der geringe Probenverbrauch.

2.4.1 Interferenzen bei der AAS

In der AAS können spektrale, chemische, physikalische und Ionisations-Interferenzen auftreten. Bei spektralen Interferenzen tritt ein unspezifischer spektraler Untergrund auf, der durch die Absorption von Strahlung durch Moleküle gasförmiger Stoffe oder durch Strahlungsstreu-

ung an Partikeln verursacht wird. Chemische Interferenzen beruhen auf der Bildung von Verbindungen, wodurch eine quantitative Atomisierung eines Analyten verhindert wird. Sie können durch Erhöhung der Temperaturen oder durch Zusätze, die die störende Substanz chemisch binden, vermieden werden. In der GF-AAS beruhen chemische Interferenzen somit auf Verlusten oder Verflüchtigungen des Analyten oder auf der Bildung stabiler Carbide bzw. Oxide. Eine weitere Möglichkeit zur Umgehung von Störungen geht auf Arbeiten von Ediger [231, 232] zurück und macht von der Modifikation der Matrix Gebrauch [233]. Damit kann die Flüchtigkeit der störenden Begleitsubstanz erhöht oder die thermische Stabilität des zu bestimmenden Elementes verbessert werden [234]. Eine Auflistung verschiedener Matrixmodifier ist in *Tab. 12* wiedergegeben. Als klassisches Beispiel kann hierfür die Entfernung von NaCl unter Einsatz von NH_4NO_3 als Modifier genannt werden [231, 235]:

$$NaCl + NH_4NO_3 \longrightarrow NaNO_3 + NH_4Cl \qquad \text{Gl. 4}$$

Tab. 12: In der GF-AAS verwendete Matrixmodifier.

Modifier	Literatur
Ammoniumflourid NH_4F	[236]
Ammoniumdihydrogenphosphat $NH_4H_2PO_4$	[237]
Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2$	[238-240]
Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2$	[239]
Palladium Pd	[241]
Palladiumnitrat $Pd(NO_3)_2$	[240, 241]

Physikalische Interferenzen treten bei der GF-AAS vor allem bei der Trocknung und Veraschung im Graphitrohr und in der FAAS bei der pneumatischen Zerstäubung auf. Sie hängen mit Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften von Probenlösungen wie der Dichte, Viskosität oder Oberflächenspannung zusammen. Ionisationsstörungen treten in der Gasphase auf. Hier werden bei hohen Temperaturen Elemente mit niedrigen Ionisationstemperaturen, wie z.B. Natrium oder Rubidium, ionisiert. Diese Ionisation beeinflußt die Gesamtzahl an Atome im Grundzustand, die pro Volumeneinheit für die Absorption zur Verfügung stehen. Um Ionisationsinterferenzen zu beseitigen kann man Ionisationspuffer verwenden, womit ein hoher Elektronenüberschuß in der Flamme erzeugt wird. Dazu werden Probenlösungen mit einem großen Überschuß eines besonders leicht ionisierbaren Elementes (z.B. K, La oder Cs) verwendet. Die hohe Konzentration der gebildeten Elektronen drängt dann aufgrund des Massenwirkungsgesetzes die Ionisation des zu bestimmenden Elementes zurück.

2.5 MASSENSPEKTROMETRIE MIT DEM INDUKTIV GEKOPPELTEN PLASMA

Die ICP-MS hat als eine der nachweisstärksten Methoden für die Elementspurenanalyse eine große Bedeutung erlangt. Die Massenspektrometrie macht von ionenoptischen Methoden Gebrauch, um Atom- bzw. Molekülmassen sowie die relative Häufigkeit von Ionen zu bestimmen. Bei der ICP-MS werden die im Plasma erzeugten Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt und detektiert [242].

Da im induktiv gekoppelten Plasma die für die Massenspektrometrie benötigten Ionen mit einem hohen Wirkungsgrad erzeugt werden können, gewann die MS in Verbindung mit dem ICP als Ionenquelle in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung.

Das ICP arbeitet bei normalem atmosphärischen Druck und es werden aufgrund der hohen Temperaturen Ionen erzeugt. Dem Interface zwischen Ionenquelle und Detektor kommt somit eine entscheidende Rolle zu, da im Massenspektrometer Hochvakuum und Raumtemperatur herrschen.

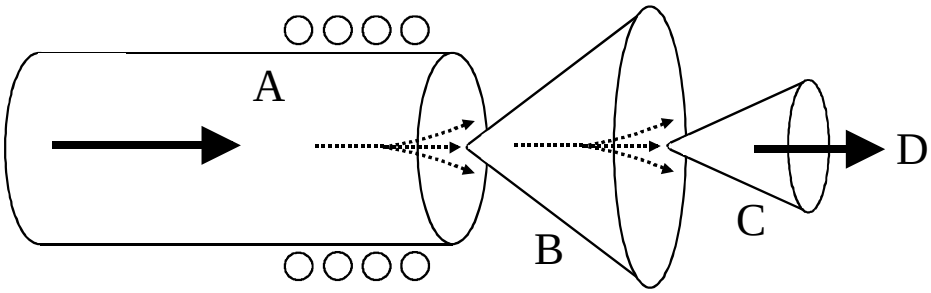


Abb. 11: Prinzip des Interface in einem ICP-MS (A: ICP, B: sampler, C: skimmer, D: Massenspektrometer).

Aus der analytischen Beobachtungszone des horizontal betriebenen ICP‘s wird mit Hilfe einer aus Metall gefertigten konusförmigen Lochblende, dem „sampler“, ein repräsentatives Ionenpaket in das Interface hineingeschleußt (*Abb. 11*). Der durchgelassene Plasmastrahl expandiert in den Zwischenraum, der kontinuierlich auf einem Druck von wenigen mbar gehalten wird. Mit Hilfe einer zweiten Lochblende, dem „skimmer“, leitet man einen weiteren Anteil des verdünnten und abgekühlten Plasmas aus dem Zwischenraum in das Massenspektrometer, in dem ein Vakuum von $< 10^{-5}$ mbar aufrecht erhalten wird. Dabei wird der Skimmer unmittelbar am Ende der sich ausbildenden Schockwellenfront („Mach-Kegel“) positioniert, um ein Auffächern des Ionenstromes zu minimieren. Der Sampler und der Skimmer werden meist aus Nickel gefertigt und weisen einen Lochdurchmesser von ca. 1 mm auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Vermeidung von Blindwerten Sampler und Skimmer, die aus Pt gefertigt

waren, eingesetzt, da dieses Metall, genau wie Nickel, eine gute thermische Leitfähigkeit und Resistenz gegenüber den bei der Probenvorbereitung eingesetzten Säuren aufweist [91, 94, 243]. Der Abstand zwischen dem Sampler und dem Skimmer beträgt in der Praxis meist weniger als 10 mm. Da die Flugzeit der Ionen einige µs beträgt, können so Gasphasenreaktionen im Interface minimiert werden. In der Ionenoptik werden die aus dem Interface austretenden Ionen mit Hilfe elektrostatischer Linsen gebündelt und in das Massenspektrometer geleitet. Die Massenspektrometrie bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Emissionsspektrometrie. Optische Atomspektren sind oft sehr linienreich. So treten durch Linienüberlagerungen häufig Probleme bei der qualitativen und quantitativen Analyse auf. Demgegenüber sind die Massenspektren weitaus weniger linienreich, da jedes Element über seine Atommasse und sein spezifisches Isotopenmuster identifiziert werden kann. Weiterhin kann die ICP-MS als quasisimultane Multielementbestimmungsmethode zur Analyse verschiedenster Probenarten aus Bereichen der Medizin, Umwelt, Prozeßanalytik u.ä. [244] und über einen großen dynamischen Bereich von drei bis fünf Zehnerpotenzen eingesetzt werden. In kommerziell erhältlichen Geräten für die ICP-MS werden drei Prinzipien der Massenauftrennung verwendet. Die betreffenden Quadrupolmassenspektrometer, Sektorfeldspektrometer und Flugzeitmassenspektrometer, unterscheiden sich teilweise drastisch bezüglich der Massenauflösung. Zwei Signale können als aufgelöst, d.h. voneinander getrennt, bezeichnet werden, wenn sie sich in 10 % oder weniger ihrer Höhe überlagern [216]. Das Auflösungsvermögen *R* wird dabei als Quotient aus Massenzahl *m* und der Differenz zu der gerade noch aufgelösten Massenzahl (bei gleicher Ordnungszahl) Δm_{min} definiert:

$$R = \frac{m}{\Delta m_{min}} \qquad \text{Gl. 5}$$

Quadrupolmassenspektrometer

Die am weitesten verbreiteten Geräte zur Trennung der Ionen bezüglich ihres Masse/Ladungsverhältnis machen von Quadrupolfiltern Gebrauch. Diese beruhen auf dem Prinzip einer Massentrennung durch Schwingungen der Ionen in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld. Der Ionenstrahl wird in Längsrichtung zwischen vier konzentrisch angeordneten parallelen Metallstäben geführt. An den gegenüberliegenden Stäben liegt eine Gleichspannung an, deren Phasen um 180° verschoben sind und denen weiterhin ein Hochfrequenzfeld überlagert ist. Bei jedem Spannungsverhältnis, das frei gewählt werden kann, gelangen nur Teilchen einer bestimmten Masse auf einer spiralförmigen Bahn in der Längsrichtung zwischen den

Stäben zum Austrittsspalt (*Abb. 12*). Bei Quadrupolmassenspektrometern beträgt die Auflösung über den gesamten Massenbereich praktisch eine atomare Masseneinheit (amu).

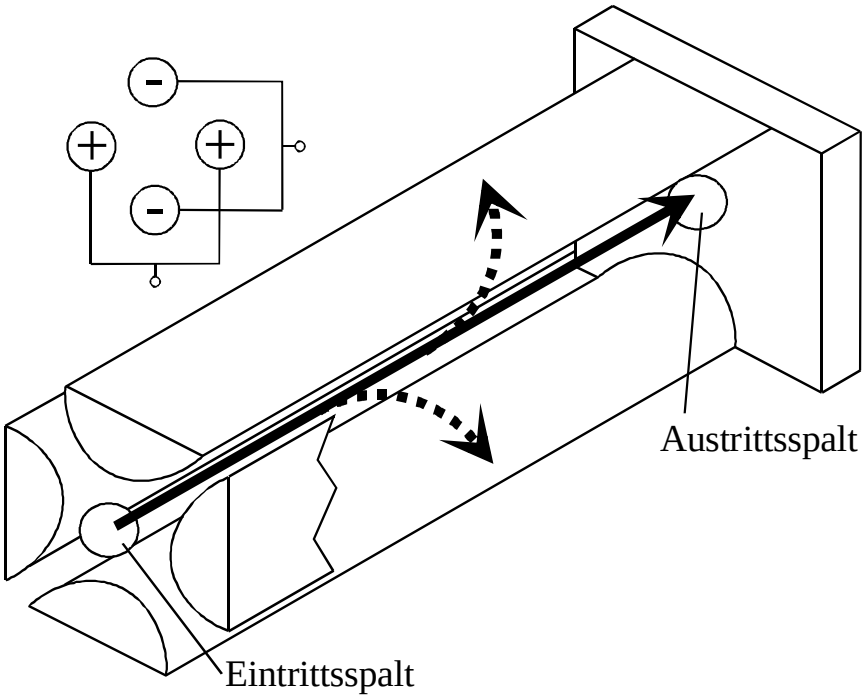


Abb. 12: Prinzip eines Quadrupol-Massenfilters.

Sektorfeldmassenspektrometer

Bei Sektorfeldmassenspektrometern findet eine Doppelfokussierung der Ionen statt. Durch Kombination eines elektrostatischen und magnetischen Feldes kann ein theoretisches Auflösungsvermögen von mehr als 50.000 erreicht werden [245]. Im elektrostatischen Feld werden die Ionen bezüglich ihrer Energie fokussiert, die Trennung im magnetischen Massenanalysator beruht auf dem Gleichgewicht zwischen Zentrifugal- und Lorenzkraft.

Flugzeitmassenspektrometer

Seit einigen Monaten sind auch ICP-TOF-MS-Geräte kommerziell erhältlich, mit denen sich ein Auflösungsvermögen von bis zu 5.000 [245] erreichen läßt. Der große Vorteil von Flugzeitmassenspektrometern liegt in der quasisimultanen Bestimmung durch Verwendung diskreter Ionenpakete [198, 246, 247].
Das Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie beruht auf der Messung der Flugzeiten der Ionen in einem feldfreien Analysatorrohr. Nach Durchlaufen eines Spannungsgefälles haben die

elektrisch geladenen Teilchen die gleiche kinetische Energie, so daß sich die Laufzeiten für Ionen mit verschiedenen Massen berechnen lassen als:

$$\frac{m}{z} = \frac{2 \cdot U}{s^2} \cdot t^2 \qquad \text{Gl. 6}$$

m/z: Verhältnis von Masse zu Ladung, U: Beschleunigungsspannung, s: Flugstrecke, t: Flugzeit.

2.5.1 Interferenzen in der ICP-MS

Die in der ICP-Massenspektrometrie auftretenden Interferenzen können bei der Analyse realer Proben die Richtigkeit im Spurenbereich erheblich einschränken [248]. Interferenzen in der ICP-MS lassen sich in spektrale und nicht-spektrale Interferenzen unterteilen. Nicht-spektrale Interferenzen werden durch Unterschiede in den Konzentrationen der Matrixelemente oder durch Memoryeffekte verursacht und führen zu Signaldepressionen oder -erhöhungen [249]. Diese Effekte lassen sich mit Hilfe von Standardaddition korrigieren [250].
Aufgrund der geringen Massenauflösung treten spektrale Interferenzen besonders beim Einsatz von Quadrupolmassenspektrometern auf. Hier lassen Signale von zwei oder mehreren Atom- oder Molekülionen sich nicht mehr voneinander trennen, wenn ihre Masse sich weniger als eine Masseneinheit voneinander unterscheiden. Dabei muß zwischen Störungen durch isobare Interferenzen, mehrfach geladenen Spezies sowie durch sogenannte Clusterionen unterschieden werden.

Isobare Interferenzen treten öfters aufgrund der Anwesenheit mehrerer Isotopen eines Elementes auf. So wird das Signal eines Isotops durch das eines anderen Elementes gleicher Masse überlagert. Da die Isotopenverteilungen der Elemente bekannt sind lassen sich diese Interferenzen jedoch gut erkennen und rechnerisch korrigieren.

Die Interferenzen durch mehrfach geladene Spezies lassen sich durch die Wahl der Betriebsparameter des ICP-MS oft deutlich verringern. Nach einer erfolgreichen Optimierung liegt für praktisch alle Elemente das Verhältnis von M^{2+}zu M^{+} unter 2 %.
Interferenzen durch Molekülionen können vor allem im Massenbereich unterhalb von 80 amu die Bestimmung der Analytionen erschweren. Infolge von Stößen der Teilchen untereinander finden z.B. folgende Reaktionen statt [251, 252]:

$MeO \longrightarrow MeO^+ + e^-$ Gl. 7

$Me + X \longrightarrow MeX^-$ (X = Cl, N, S, ...) Gl. 8

Der aus dem Arbeitsgas des ICP‘s stammende hohe Anteil an Argon bildet u.a. Verbindungen der folgenden Art:

$Ar + H_2O \longrightarrow ArO^+,\ ArH^+,\ ArOH_2^+$ Gl. 9

$Ar + X \longrightarrow ArX^+$ (X = Cl, N, S, ...) Gl. 10

$2\ Ar \longrightarrow Ar_2^+ + e^-$ Gl. 11

Die Signale dieser Clusterionen können durch Überlagerungen mit den Signalen des Analyten zu Interferenzen führen. Durch Verwendung von HNO_3 anstatt von HCl, H_3PO_4 und H_2SO_4 als Lösungsmittel bei der Probenvorbereitung lassen sich diese Einflüsse verringern.
Bei der Bestimmung von Nickel in dieser Arbeit können für die beiden Hauptisotope somit die in *Tab. 13* wiedergegebenen Überlagerungen durch Molekülionen auftreten.

Tab. 13: Spektrale Interferenzen bei der Bestimmung von Ni mit der ICP-MS [110, 197, 253].

Nickelisotop	Überlagernde Molekülionen
^{58}Ni	$^{42}Ca^{16}O^+$ / $^{40}Ca^{18}O^+$
	$^{40}Ar^{18}O^+$ / $^{40}Ar^{17}OH^+$ / ^{58}Fe (0,28% relative Häufigkeit)
^{60}Ni	$^{44}Ca^{16}O^+$ / $^{43}Ca^{16}OH^+$

Spektrale Interferenzen durch die in *Tab. 13* aufgelisteten Molekülionen wären mit der HR-ICP-MS im hochauflösenden Modus bei einem Auflösungsvermögen von 3.000 vermeidbar, eine Auftrennung der Signale von ^{58}Ni und ^{58}Fe ist aufgrund des erforderlichen Mindestauflösungsvermögen von 28.000 nicht möglich. In diesem Fall stellt eine rechnerische Abschätzung über die ungestörten Eisenisotope die einzige Möglichkeit zur Korrektur dar.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

Bei der Ausarbeitung und Überprüfung der Praxistauglichkeit eines Verbundverfahrens zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen wurden als Teilbereiche die Erzeugung von Testaerosolen, die Optimierung der einzelnen Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden, die Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils auf aerosolbeladenen Filterproben und die Entwicklung eines Fließsystems zur Speziation von Nickel auf aerosolbeladenen Filtern behandelt. Diese vier Bereiche sollen im folgenden kurz vorgestellt und anschließend ausführlich beschrieben werden.

Erzeugung von Testaerosolen

Zur Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung von Nickelspezies in Umgebungsaerosolen war es erforderlich Testaerosole einzelner Verbindungen unter stabilen und reproduzierbaren Bedingungen zu erzeugen. Mit Hilfe dieser Testaerosole, die, angelehnt an die später verwendete Probennahmetechnik, auf Filtern gesammelt wurden, war es möglich die einzelnen Schritte für das zu entwickelnde Verbundverfahren zu optimieren. Zur Charakterisierung der Testaerosole, mit deren Hilfe sich alle Teilschritte des Verfahrens validieren lassen, wurde die Massenbeladung sowie die Morphologie und Partikelgrößenverteilung bestimmt. Zur Erzeugung von Aerosolen wurde ein Aerosolgenerators aufgebaut. Anschließend wurden zur Auswahl eines geeigneten Filtermaterials Blindwertuntersuchungen durchgeführt und die Filterbeständigkeit gegenüber den verwendeten Extraktionsmitteln untersucht.

Optimierung der einzelnen Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden

In einem zweiten Teilbereich der Arbeit stand die Optimierung der Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden zentral. Hierzu zählen die Erarbeitung eines Aufschlußprogrammes für den mikrowellenassistierten Druckaufschluß sowie dessen Validierung mit Hilfe von Untersuchungen an einem zertifizierten Standardreferenzmaterial. Weiter wurden die einzelnen Betriebsparameter der bei dieser Arbeit verwendeten Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) und der Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) für die Bestimmung von Nickel und seinen Verbindungen in Aerosolproben optimiert.

Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils auf aerosolbeladenen Filterproben

Bei den Untersuchungen zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen wurden zuerst Experimente zur Ermittlung des wasserlöslichen Anteils von Nickelverbindungen in Staubproben durchgeführt. Hierzu wurde ein Aufbau zur kontinuierlichen Extraktion der Testaerosole und von realen Proben realisiert und hinsichtlich der Lösungsmittelmengen und Extraktionzeiten optimiert. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei der Extraktion des schwerlöslichen Nickelcarbonats gewidmet. Diese Nickelverbindung muß aufgrund ihrer biologisch-toxikologischen Eigenschaften den löslichen Verbindungen zugeordnet werden und sollte somit in einem gemeinsamen Schritt erfaßt werden. Zur Überprüfung der Praxistauglichkeit sollten mit dem entwickelten Verfahren reale Proben analysiert werden, die in der Nähe von zwei stahlverarbeitenden Standorten gesammelt wurden. Mit Hilfe der ICP-MS wurden Multielementbestimmungen in Aerosol- und Regenproben durchgeführt sowie die Ergebnisse der GF-AAS abgesichert.

Entwicklung eines Fließsystems zur Speziation von Nickel auf aerosolbeladenen Filterproben

Nachdem die Trennung und Bestimmung der löslichen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen erfolgreich entwickelt worden war, sollten in einem weiteren Schritt Untersuchungen der Speziesverteilung in der wasserunlöslichen Fraktion durchgeführt werden. Dazu wurde ein Fließsystem entwickelt und charakterisiert. Es ist ein geschlossenes System im Mikromaßstab, mit dem Kontaminationsquellen, wie sie im offenen Aufbau auftreten können, minimiert und „Memory“-Effekte gering gehalten wurden. Durch den Einsatz eines Fließsystems konnten ferner die einzelnen Extraktionsmittelvolumina herabgesetzt werden, was zur Verbesserung des Nachweisvermögens führte. Abschließend sollte das optimierte Extraktionsprogramm zur Trennung der umweltrelevanten Nickelspezies validiert und bei der Analyse realer Proben eingesetzt werden.

3.1 ERZEUGUNG VON TESTAEROSOLEN

Der Erzeugung von Testaerosolen kommt eine entscheidende Rolle bei der Verfahrensentwicklung zur Speziation von Nickel und insbesondere bei seiner Validierung zu. Um Rückschlüsse zu der Durchführbarkeit der einzelnen Analyseschritte im Falle realer Aerosolproben sowie deren Optimierung ziehen zu können, ist es notwendig reine Testaerosole unter stabilen und reproduzierbaren Bedingungen zu erzeugen. Hierzu wurde von der pneumatischen Zerstäubung von Metallsalzlösungen Gebrauch gemacht. In *Abb. 13* ist der Aufbau des verwendeten Aerosolgenerators wiedergegeben.

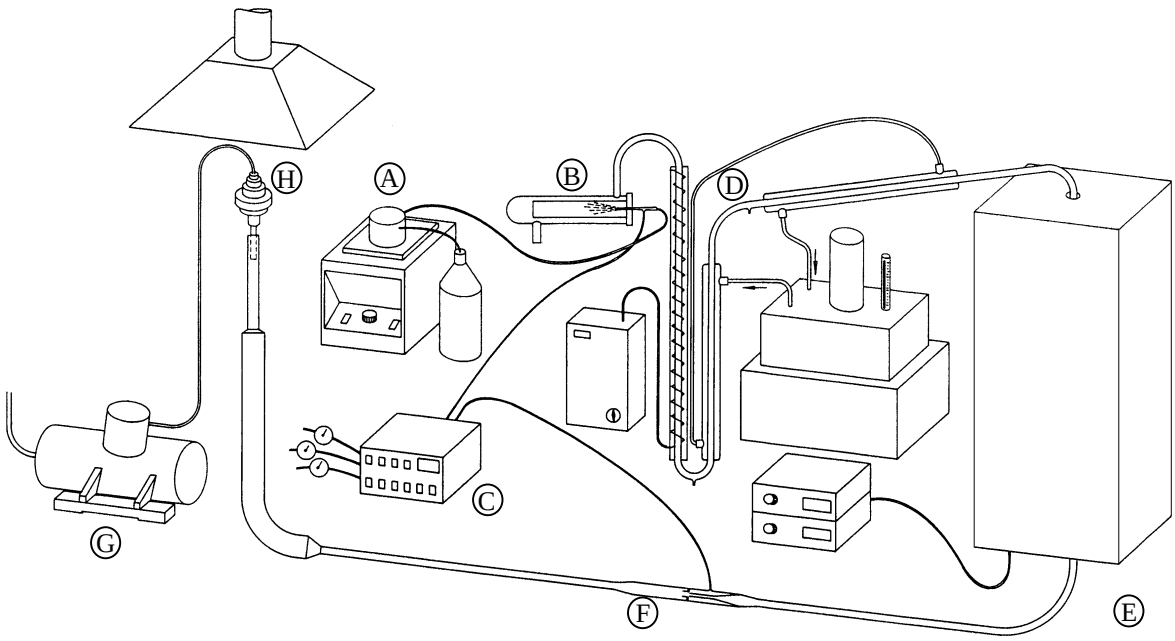


Abb. 13: Aufbau des Aerosolgenerators (A: peristaltische Pumpe, B: Zerstäuber, C: Massenflußregler, D: Desolvatisierungseinheit, E: Ofen, F: Verdünnungsstation, G: Pumpe, H: Probennahmesonde).

Die wäßrige Lösungen der Nickelsalze wurden kontinuierlich mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in den Zerstäuber überführt. Bei der pneumatischen Zerstäubung wurde ein konzentrischer Glaszerstäuber nach Meinhard und eine Kammer nach Scott verwendet. Dem Vorteil der Herstellung eines feindispersiven Aerosols (Teilchengrößen um 10 µm) bei relativ niedrigen Gasflüssen stand allerdings die geringe Zerstäubereffizienz von nur 1 - 2 % gegenüber. Da die Konzentration in der Lösung jedoch hoch sein kann, konnte somit eine Anzahl an Nickelpartikeln im Aerosol erreicht werden, die groß genug ist, um eine ausreichende Menge

Nickel sammeln bzw. das Aerosol hinsichtlich seiner Partikeleigenschaften charakterisieren zu können. Als Zerstäubergas wurde gefilterte Luft verwendet, um die Bedingungen bei Umweltproben zu simulieren.
Um die Bildung von großen Mengen an nickelhaltigen Abfällen zu vermeiden, wurde der in der Zerstäuberkammer abfließende Anteil der Nickellösung im Kreislauf gepumpt. Der feindispersive Anteil des erzeugten Aerosols wurde mit Hilfe des Zerstäubergasstromes in die Desolvatisierungseinheit transportiert und dort getrocknet. Der erste Teil der Desolvatisierungseinheit besteht aus einer Heizstrecke mit einer konstanten Temperatur von 130 °C. Hier wurde der größte Teil des Wassers verdampft und im zweiten Teil der Desolvatisierungseinheit durch zwei Liebigkühler auskondensiert und so entfernt.

Ein wichtiger Vorteil des verwendeten Aerosolgenerators liegt in der Möglichkeit auch für wasserunlösliche Verbindungen Aerosole herstellen zu können. Zu diesem Zweck wurde eine wasserlösliche Primärsubstanz versprüht und diese durch thermische Behandlung des Aerosols in einem Ofen zersetzt. Zur Herstellung von rein metallischen Nickelaerosolen wurde ein Nickelacetataerosol bei Temperaturen von 500 °C thermisch umgewandelt. Für die Erzeugung von Nickeloxid wurden Nickelnitrat als Primärsubstanz und eine Ofentemperatur von 600 °C verwendet [152]. Die Betriebsparameter des Aerosolgenerators sind in der *Tab. 14* aufgelistet.

Tab. 14: Betriebsparameter des Aerosolgenerators.

Parameter		Größe
Förderrate der peristaltischen Pumpe		1,2 mL/min
Temperatur der Heizstrecke		130 °C
Kühlwassertemperatur		0,5 °C
Ofentemperatur [152]	bei der Herstellung von Ni	500 °C
	bei der Herstellung von NiO	600 °C
Gesamtgasfluß		5 L/min
Zerstäubergasfluß		1,25 L/min
Verdünnungsgasstrom		3,75 L/min
Filtermaterial		Polycarbonat bzw. Cellulosenitrat
Filterdurchmesser		37 mm
Porendurchmesser des Filters		0,2 µm bzw. 0,45 µm

Die Probennahme erfolgte isokinetisch, so daß ein repräsentativer Anteil des Probenaerosols gesammelt wird. Hierunter versteht man eine Probennahme bei gleichen Partikelgeschwindigkeiten in der Probennahmesonde sowie um diese herum. Die Probennahmesonde wurde mit dem Ansaugstutzen in den Aerosolstrom am Generatorauslaß gebracht. Durch Verwendung einer kritischen Düse wurde der Druck im Innern der Probennahmesonde, unabhängig vom gewählten Vordruck p_v, konstant gehalten. Dieser sogenannte kritische Druck p_k läßt sich berechnen mit Hilfe der Gleichung:

$$p_k \leq ½\ p_v \qquad \text{Gl. 12}$$

Ab einem definierten Vordruck, die mit Hilfe geeigneter Pumpen erzeugt wird, ist der Druck und infolgedessen der Gasfluß konstant. Durch die Wahl einer geeigneten kritischen Düse kann, bei bekannten Gasflüssen am Probennahmeort, eine isokinetische Probennahme gewährleistet werden. Um eine isokinetische Probennahme zu ermöglichen, wurde in der Praxis der Aerosolstrom auf einen definierten Gasfluß von 5 L/min gebracht. Hierzu wurde in einer Verdünnungsstation zusätzlich Luft zugeleitet. Sämtliche Gasströme wurden mit Hilfe von Massenflußreglern eingestellt. Die Betriebsparameter bei der Probennahme sind in *Tab. 15* aufgelistet.

Tab. 15: Betriebsparameter der isokinetischen Probennahme.

Sondendurchmesser	6 mm
Flußrate	0,78 L/min
Durchmesser der kritischen Düse	0,3 mm
Gasgeschwindigkeit in der Probennahmesonde	0,46 m/s
Durchmesser des Quarzrohres am Probennahmeort	15,2 mm
Flußrate	5 L/min
Gasgeschwindigkeit im Glasrohr am Probennahmeort	0,46 m/s

Mit Hilfe des vorgestellten Aerosolgenerators können alle für die Untersuchungen zur Ausarbeitung eines Verbundverfahrens zur Speziation von Nickel notwendigen Aerosole von Nickelverbindungen hergestellt werden.

3.1.1 Herstellung von Aerosolen verschiedener Nickelverbindungen

Um die Möglichkeiten der Speziation verschiedener partikelförmiger Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen untersuchen zu können, müssen zeitlich konstante und in der Zusammensetzung eindeutig definierte Testaerosole erzeugt werden.

3.1.1.1 Lösliche Nickelsalze

Zur Herstellung von Aerosolen löslicher Nickelsalze wurde stets von der Modellsubstanz $NiCl_2$ ausgegangen. Zunächst mußte die Stabilität des Aerosolgenerators bei der Testaerosolherstellung aus der Nickelsalzlösung untersucht werden. Hierzu wurden aus einer Lösung von $NiCl_2$ Aerosole erzeugt und die Massenkonzentration nach Vollaufschluß der Aerosolmengen auf den Filtern bestimmt. Dabei wurde die Konzentration des Salzes in der Zerstäuberlösung in einem Bereich zwischen 0,05 Gewichts-% und 0,225 Gewichts-% variiert. Jede einzelne Lösung wurde an einem Tag untersucht, um mögliche Schwankungen der Temperatur des Kühlmediums oder des Gasflusses im Aerosolgenerator niedrig zu halten. In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die optimale Probennahmezeit bei 30 Minuten liegt. Somit kann einerseits eine ausreichende Menge Nickel auf den Filtern gesammelt und andererseits der Fehler der Probennahmezeit minimal gehalten werden. Die erste Probennahme wurde frühestens nach zwei Stunden der Aerosolerzeugung durchgeführt, um Absorptionseffekte an den Glasrohren des Generators vernachlässigen und eine Gleichgewichtseinstellung beim erzeugten Aerosolstrom gewährleisten zu können. Anschließend wurden unter isokinetischen Bedingungen mindestens zehn Probenfilter mit dem Aerosol belegt und eine Bestimmung der Nickelgesamtkonzentration durchgeführt. Die Filter wurden in geschlossenen Gefäßen gelagert, um diese gegen Einflüsse von außen schützen zu können.
Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Erzeugung eines stabilen Nickelchloridaerosols bei unterschiedlichen Konzentrationen in der zerstäubten Lösung sowie dessen Reproduzierbarkeit sind in *Abb. 14* wiedergegeben.

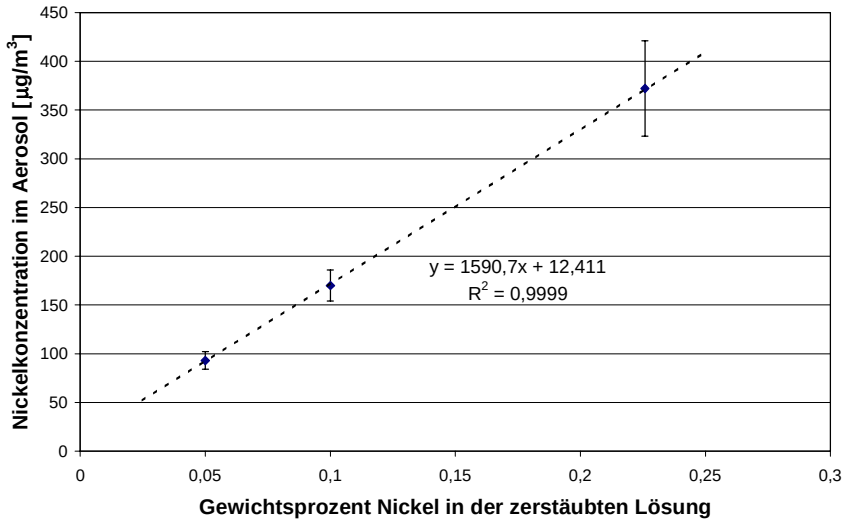


Abb. 14: Linearität bei der Generierung eines Aerosols von $NiCl_2$ durch Zerstäubung von Lösungen verschiedener Konzentrationen an $NiCl_2$ bei einer Probennahmezeit von 30 Minuten.

Man erkennt deutlich, daß mit Hilfe des verwendeten Aerosolgenerators eine stabile Erzeugung eines Nickelchloridaerosols gewährleistet werden kann. Die Standardabweichung der Aerosolerzeugung aus Nickelsalzlösungen mit verschiedenen Konzentrationen lag dabei zwischen 4 und 9 %.

3.1.1.2 Nickeloxid und metallisches Nickel

Zur Herstellung der wasserunlöslichen Nickelverbindungen Ni^0 und NiO wurde, wie bereits beschrieben, ein Primäraerosols im Ofen thermisch zersetzt.

In *Abb. 15* sind die unterschiedlichen Massenbeladungen der auf Membranfiltern gesammelten Aerosole dargestellt. Bei der Erzeugung eines Aerosols von Ni^0 bzw. NiO wurde eine Lösung von $C_4H_6NiO_4$ bzw. $Ni(NO_3)_2$ mit einer Gewichtskonzentration von 0,1 % zerstäubt und eine Ofentemperatur von 500 °C bzw. 600 °C gewählt. Man erkennt, daß die erhaltenen Gesamtmassen pro Filter sich deutlich unterscheiden. Bei der Probennahme eines Aerosols von Nickel werden nach 30 Minuten durchschnittlich 24,4 ± 2,0 µg wiedergefunden, während die durchschnittlich deponierte Masse im Falle von NiO bei 16,4 ± 1,2 µg lag. Die Unterschiede lassen sich durch die verschiedenen Ofentemperaturen und Differenzen in den Partikelgrößenverteilungen der generierten Aerosole erklären, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Die Standardabweichungen des Aerosolausstoßes waren für beide Aerosole jedoch vergleichbar und lagen bei 7 - 8 %.

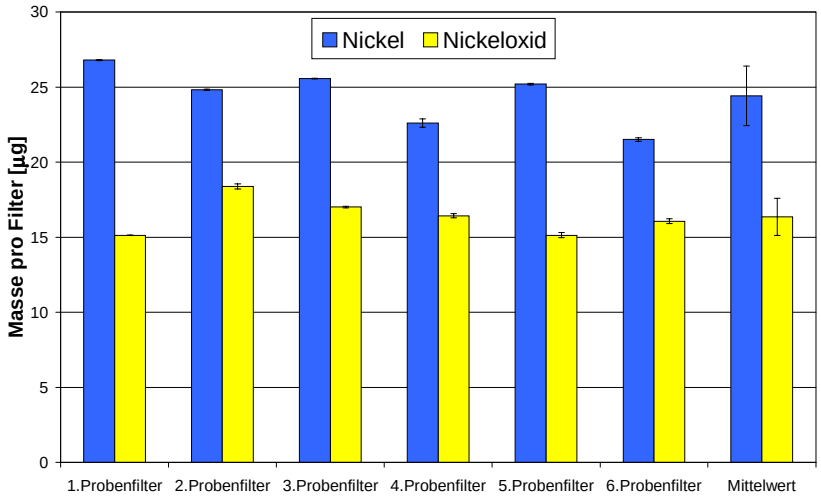


Abb. 15: Massenbeladung ausgewählter Filterproben bei der Herstellung von Aerosolen von Nickel bzw. Nickeloxid unter Verwendung einer Nickelsalzlösung mit 0,1 % (Gewicht) an $C_4H_6NiO_4$ bzw. $Ni(NO_3)_2$ und einer Probennahmezeit von 30 min.

3.1.1.3 Nickelsulfid

Die Erzeugung von Aerosolen von NiS ist durch thermische Umwandlung eines Primäraerosols nicht möglich, so daß hier nach alternativen Wegen gesucht werden mußte. Ein Aerosol von NiS kann über eine Suspension des entsprechenden Pulvers hergestellt werden, wenn diese mit Hilfe eines geeigneten Zerstäubers in den Aerosolgenerator eingebracht wird. Als Alternative bietet sich die Umsetzung eines Nickelsalzes in der Aerosolphase mit Hilfe von Thioacetamid an.

Kaiser [152] zeigte in seiner Arbeit zwei Varianten zur Generierung eines Aerosol von NiS mit Hilfe von Thioacetamid auf. Bei Reaktion einer homogenen Lösung von $[Ni(NH_3)_6)]Cl_2$ mit Thioacetamid war die Reaktion auch bei höheren Temperaturen von bis zu 100 °C und Reaktionsstrecken bis zu einem Meter nur unvollständig, wobei ein Gemisch von $NiCl_2$ und NiS entstand. Erfolgreicher war die Generierung einer Nickelsulfidsuspension aus einer bei 90 °C temperierten $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$-Salzlösung und einem 10-fachen Überschuß an Thioacedamid. Da hier aufgrund der Bildung von größeren Nickelsulfidagglomeraten der Einsatz eines alternativen Zerstäubers notwendig war und auch die Minimierung von Blindwerteinflüssen bei Nickelsulfidpulvern untersucht werden mußte, wurde die Zerstäubung einer Suspension von reinem NiS mit Hilfe eines Babbington-Zerstäubers zur Herstellung eines Aerosols von NiS verwendet. Die Stabilität und die Reproduzierbarkeit der Aerosolerzeugung lagen mit Standardabweichung von 8 - 10 % im Bereich der zuvor gezeigten Leistungsdaten des Aerosolgenerators.

3.1.2 Modifizierung und Optimierung des Aerosolgenerators

Es konnte gezeigt werden, daß es mit Hilfe des beschriebenen Aerosolgenerators möglich ist, verschiedene Testaerosole einzelner Nickelverbindungen stabil und reproduzierbar zu erzeugen. Der Aufbau wies jedoch einige Nachteile auf, die durch geringfügige Modifikationen an vier Stellen vermieden werden konnten. In einem ersten Schritt wurde der Winkel zwischen dem ersten und zweiten Liebigkühler von ca. 95° auf ca. 135° erhöht, um ein optimales Abfließen bzw. -pumpen des auskondensierten Wassers zu ermöglichen. Hierdurch konnte der Anteil des Partikelstromes reduziert werden, der sich erneut in den vorhandenen großen Wassertropfen im Kühlerrohr löst. Weiterhin führte die Vergrößerung des Winkels dazu, daß das Partikelaerosol innerhalb des Generators keinem großen Knick mehr folgen mußte. Im bereits vorgestellten Aufbau des Aerosolgenerators befanden sich an vier verschiedenen Stellen (s. *Abb. 16*; grau hinterlegt) sog. virtuelle Impaktoren, die zum Abscheiden großer Partikel an den Glaswänden führten. Nach längerem Betrieb des Generator konnte hier die Bildung eines Niederschlags an den Glasrohren beobachtet werden.

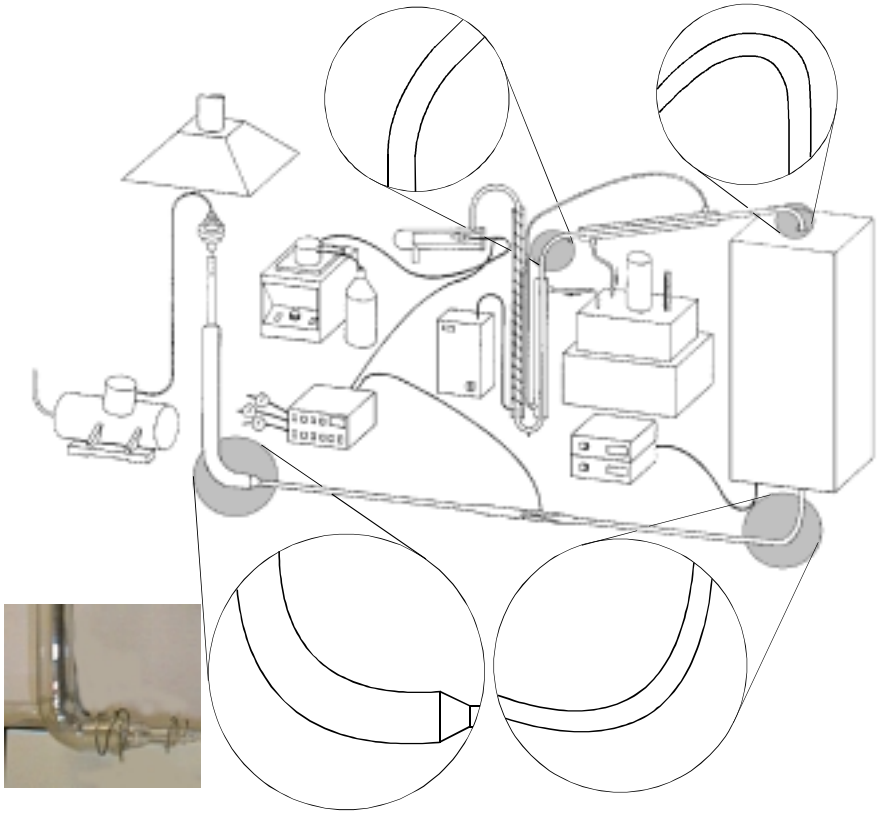


Abb. 16: Modifikationen zur Minimierung der Impaktion großer Partikel an den Glasrohrwänden und Aufnahme eines Bauteils des ursprünglichen Aufbaus des Aerosolgenerators.

Durch die Ersetzung der teilweise rechtwinkligen Verbindungsstücke (siehe Bildausschnitt *Abb. 16*) durch rundere Glasrohre konnten die Leistungsdaten des Aerosolgenerators eindeutig verbessert werden. Die auf den Filtern gesammelten Massen konnten um bis zu 60 % erhöht werden, die beispielhaft für die Erzeugung eines Nickelchloridaerosols im alten und neuen Aufbau in *Abb. 17* dargestellt ist. Auch konnte aufgrund des nahezu unveränderten absoluten Fehlers sowie der Erhöhung der absolut deponierten Masse eine Verbesserung der relativen Standardabweichungen erreicht werden. So lag die relative Standardabweichung bei der Erzeugung eines Aerosols von $NiCl_2$ bei der alten Bauweise bei 9,6 %, hingegen konnten mit dem neuen Aufbau Werte von unterhalb 5 % erhalten werden.

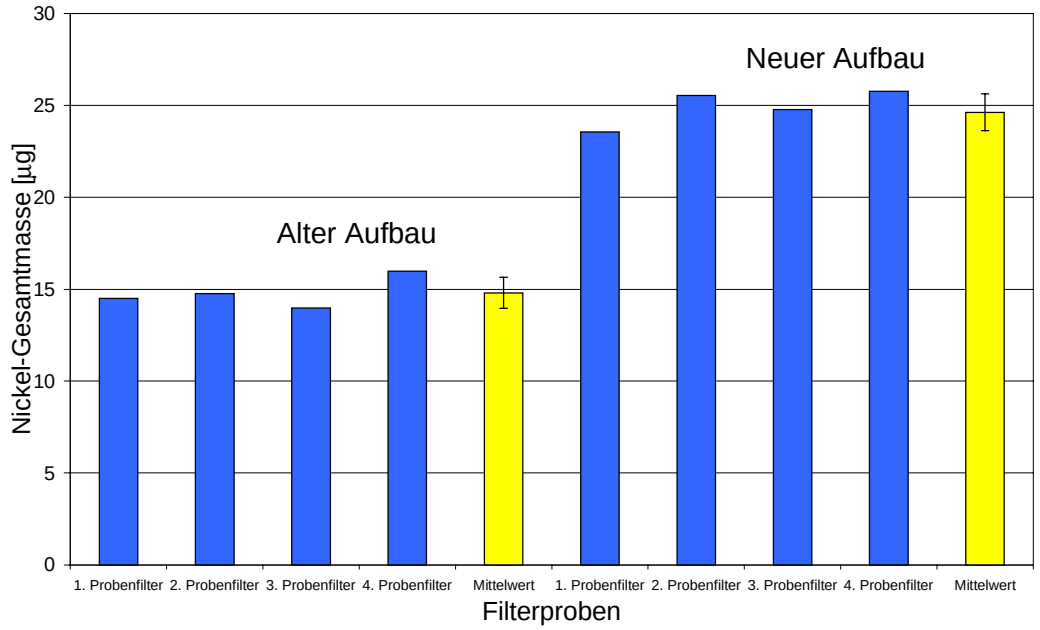


Abb. 17: Änderung der auf Filtern gesammelten Massen eines Aerosols von $NiCl_2$ infolge der Modifikationen des Aufbaus des Aerosolgenerators und identischen Betriebsbedingungen (Lösung mit 0,1 % (Gewicht) an $NiCl_2$; 30 min Probennahmezeit).

Die Verbesserung der abgeschiedenen Massen und relativen Standardabweichungen bei der Erzeugung der unlöslichen Nickelaerosole lag in ähnlichen Bereichen, wie in Falle der vorgestellte Erzeugung von $NiCl_2$ (*Abb. 17*), so daß ausschließlich der modifizierte Aufbau des Aerosolgenerators im weiteren Verlauf der Arbeit zur Erzeugung der Testaerosole verwendet wurde.

3.1.3 Charakterisierung der erzeugten Aerosole und eingesetzten Pulver

Von den erzeugten Testaerosolen und eingesetzten Pulvern wurden die Morphologie sowie die Partikelgrößenverteilungen bestimmt. Die Morphologie der Partikel und die Partikelgrößenverteilung der Aerosolproben können mit Hilfe von Aufnahmen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) untersucht werden. Im Falle einer geeigneten Probenvorbereitung sowie bei der Verwendung einer automatisierten Vorrichtung zur Zählung und Größenklassifizierung von Partikeln lassen sich auf diese Weise auch quantitative Partikelgrößenverteilungen ermitteln.

3.1.3.1 Aufnahmen mit der REM

Anhand von Aufnahmen mit dem REM kann die Morphologie der Partikel in den Testaerosolen und bei den Pulvern untersucht werden. Darüber hinaus läßt sich auch ein erster Eindruck von der Größe der Partikel gewinnen. Für die Untersuchungen wurde durch Zerstäubung einer Lösung mit 0,1 Gewichts-% an Analyt ein Testaerosol hergestellt und 30 Minuten gesammelt. Das resultierende Aerosol wurde dann auf einem Probenfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm aufgebracht und die Probe anschließend mit Gold bedampft.
In *Abb. 18* sind Aufnahmen mit dem REM von einem Testaerosol von $NiCl_2$ wiedergegeben. Hierbei erwies sich eine Goldbedampfung als unumgänglich, da somit die Probe elektrisch leitend ist und die Partikel nach längerer Lagerung durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit erneut angelöst wurden. Aus den Aufnahmen wurde ersichtlich, daß Partikel mit teilweise scharfkantigen Oberflächen und eine breite Größenverteilung auftreten.

(a) (b)

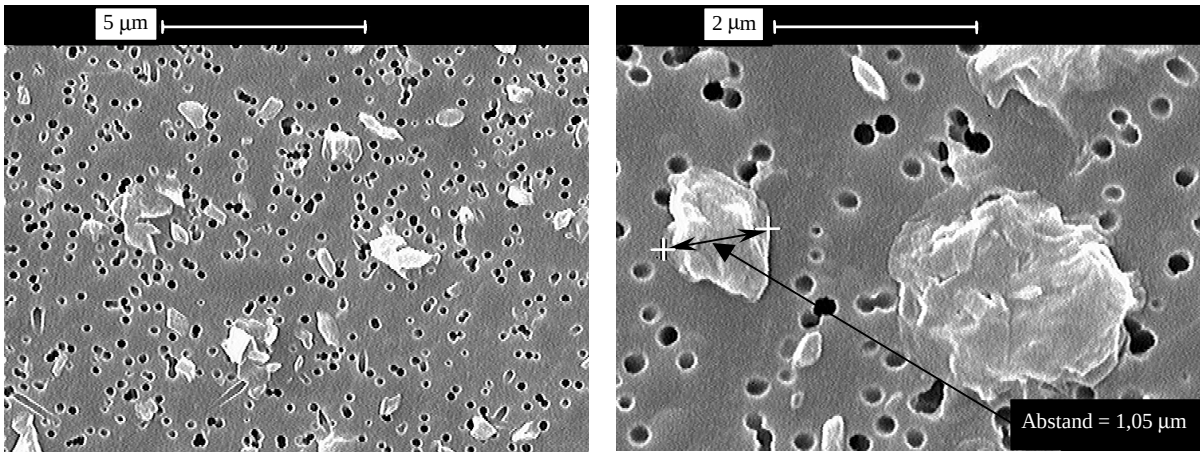


Abb. 18: Aufnahmen der REM bei einem mit einem Testaerosol von $NiCl_2$ belegten Filter (Porengröße: 0,2 µm); Vergrößerungen: 8.000-fach (a), 20.000-fach (b).

Die Partikel eines Nickelaerosols (s. *Abb. 19*) weisen eine symmetrische runde Form auf, die auf den Herstellungsprozess durch thermische Umwandlung im Ofen verursacht werden könnte. Dabei treten Agglomerate auf, worin sich die Einzelpartikel jedoch optisch noch deutlich voneinander unterscheiden lassen.

(a) (b)

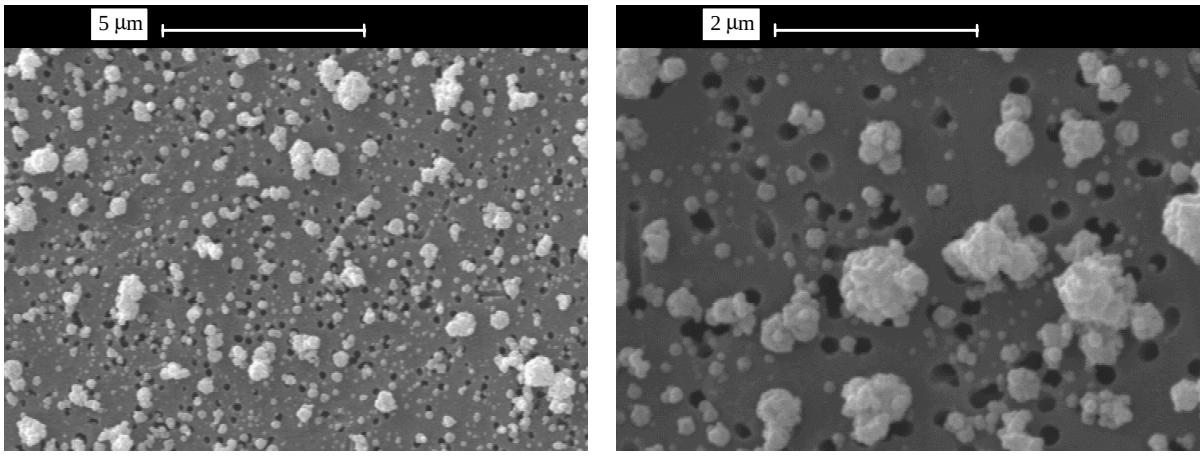


Abb. 19: Aufnahmen der REM bei einem mit einem Testaerosol von Ni belegten Filter (Porengröße: 0,2 µm); Vergrößerungen: 8.000-fach (a), 20.000-fach (b).

Im Gegensatz zum Nickelaerosol erkennt man bei einem Testaerosol aus Partikeln von NiO, bei vergleichbaren Massenbeladungen, nur noch netzartige Strukturen. Diese setzen sich aus einer Vielzahl von kleinen runden Partikeln zusammen (*Abb. 20*). Dieses könnte durch die höhere Umwandlungstemperatur bei der Herstellung eines Aerosols von NiO erklärt werden. Aus der Aufnahme der REM bei einem Aerosol von $NiNO_3$ in *Abb. 21*, erkennt man deutlich, daß die Partikel des zur Herstellung eines Aerosols von NiO notwendige Primäraerosols, deutliche Größenunterschiede aufweisen.

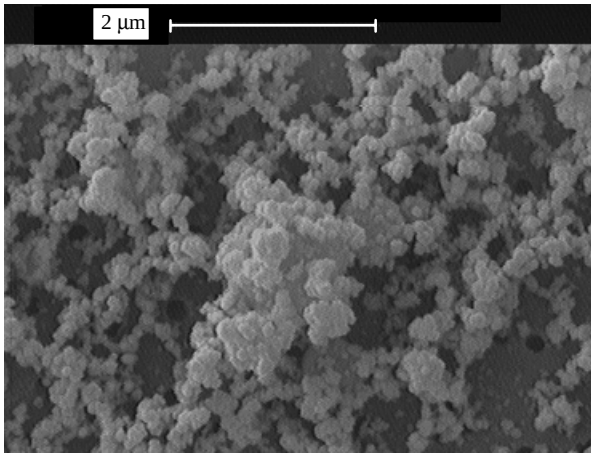


Abb. 20: Aufnahmen der REM bei einem mit einem Testaerosol von NiO belegten Filter (Porengröße: 0,2 µm); Vergrößerung: 20.000-fach.

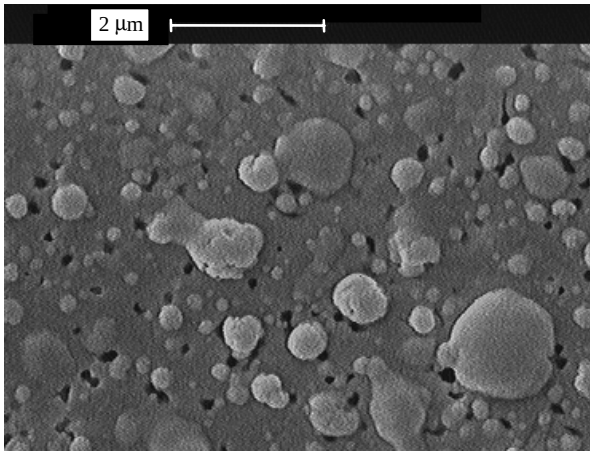


Abb. 21: Aufnahmen der REM bei einem mit einem Testaerosol von $NiNO_3$ belegten Filter (Porengröße: 0,2 µm); Vergrößerung: 15.000-fach.

In den folgenden Abbildungen sind Aufnahmen der REM von Partikeln eines Testaerosol aus NiS (*Abb. 22*) sowie das zur seiner Herstellung notwendige Primärpulver von NiS (*Abb. 23*) wiedergegeben. In beiden Abbildungen erkennt man teilweise sehr große und scharfkantige Partikel. Dabei wird deutlich, daß sich keine Unterschiede in der Form der Partikel erkennen lassen, was mit der Herstellung des Aerosols von NiS einhergeht. Da bei der Herstellung des Aerosols keine thermischen Prozesse notwendig waren, traten keine Änderungen in der Form der eingesetzten Partikel auf. Drastische Unterschiede gibt es jedoch bei der Größe der einzelnen Partikel, was sich in den unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen bemerkbar macht, auf die im folgenden Kapitel eingegangen wird.

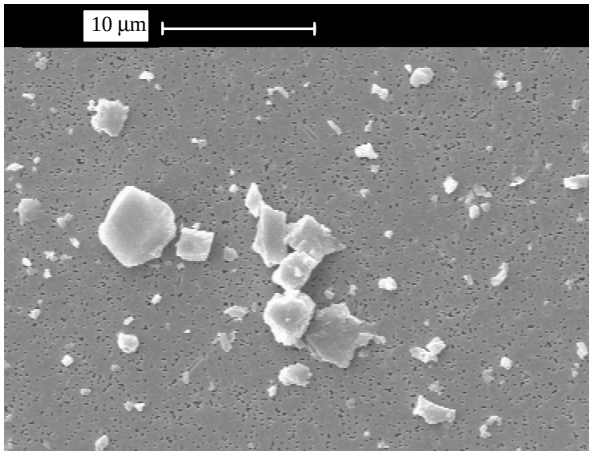


Abb. 22: Aufnahmen der REM bei einem mit einem Testaerosol von NiS belegten Filter (Porengröße: 0,2 µm); Vergrößerung: 3.000-fach.

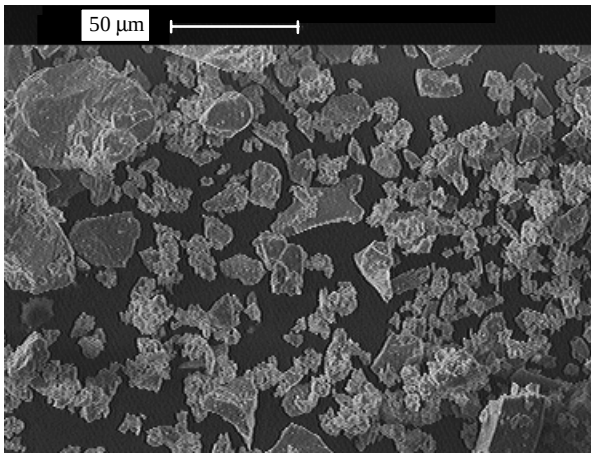


Abb. 23: Aufnahmen der REM bei einem mit einem Pulver von NiS belegten Filter (Porengröße: 0,2 µm); Vergrößerung: 500-fach.

3.1.3.2 Partikelgrößenverteilungen

Aus den Aufnahmen der REM ist es auch möglich quantitative Partikelgrößenverteilungen zu ermitteln. Unter der Voraussetzung, daß eine Agglomeration der Partikel so gut wie vermieden werden kann und es möglich ist, die Beladung auf dem Filtermaterial so einzustellen, daß einerseits eine hohe Dichte von Partikeln vorliegt, andererseits jedoch keine Überlagerung von einzelnen Partikeln auftritt, kann eine automatisierte Auszählung und Größenklassifizierung der Partikel durchgeführt werden. Hierzu wurde ein im Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund vorhandener experimenteller Aufbau verwendet. Mit Hilfe einer speziellen Kamera war es möglich bei Aufnahmen der REM den kleinsten und größten Durchmesser sowie den Umfang und die Fläche jedes Partikels zu bestimmen. Anhand dieser Daten kann der Partikeldurchmesser eines idealen kreisförmigen Partikels errechnet und somit eine Größenklassifizierung der gesammelten Partikel ermittelt werden.

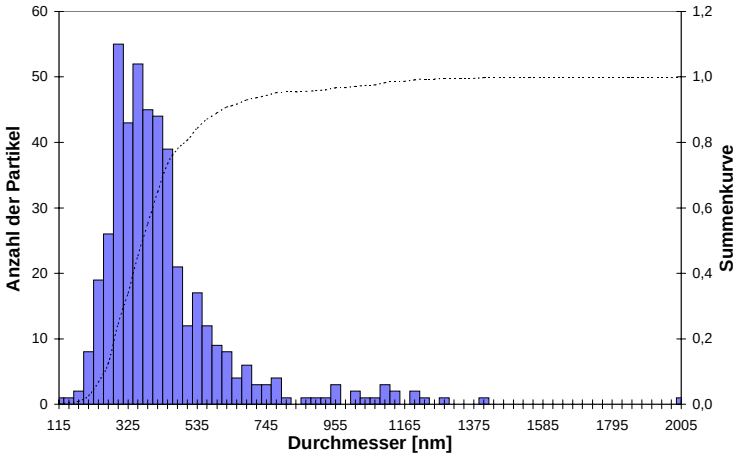


Abb. 24: Partikelgrößenverteilung bei einem Testaerosol aus $NiCl_2$.

In *Abb. 24* ist exemplarisch die Partikelgrößenverteilung für ein Aerosol aus $NiCl_2$ wiedergegeben. In *Abb. 25* wird der bereits zuvor festgestellte Unterschied in den Partikelverteilungen für ein Aerosol von NiS sowie für das zur seiner Herstellung eingesetzten Pulvers aufgezeigt. Man erkennt, daß die Partikelgrößen beim Aerosol in einem Bereich zwischen 200 nm und maximal 2 µm liegen. Beim eingesetzten Pulver sind neben der im Aerosol wiedergefundenen Fraktion ein Hauptanteil an Partikel zu finden, der Größen in Bereichen zwischen 3 µm und 15 µm aufweist.

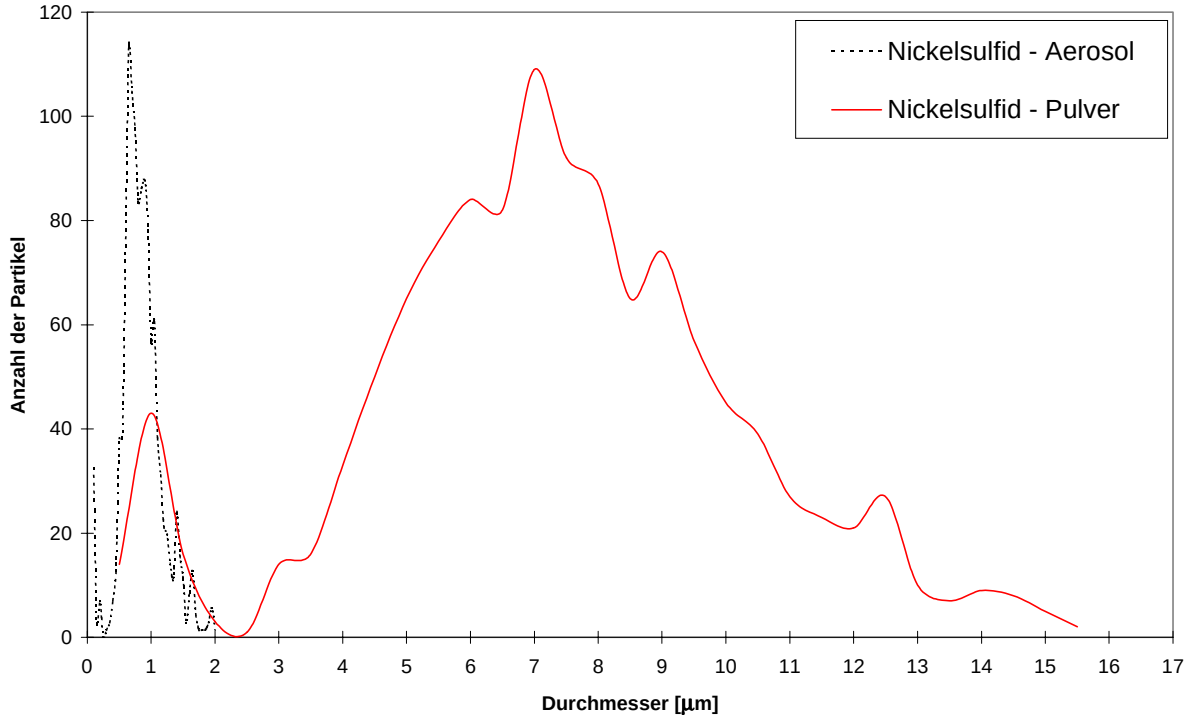


Abb. 25: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen bei einem Testaerosol aus NiS sowie bei dem zur Herstellung eingesetzten Pulver.

Da in sämtlichen hergestellten Testaerosolen keine Partikel mit Größen von mehr als 2 µm gefunden wurden, liegt der Schluß nahe, daß beim neuen experimentellen Aufbau des Aerosolgenerators alle Partikel, die eine Größe von mehr als 2 µm aufweisen, an den Glaswänden impaktierten. Eine Übersicht der ermittelten Partikelgrößenverteilungen wird in *Abb. 26* wiedergegeben. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurden alle Partikelgrößenverteilungen auf eine feste Anzahl von 2000 Partikeln normiert. Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung beim Testaerosol aus NiO war aufgrund der Agglomeration der kleinen Partikel, deren Durchmesser im unteren nm-Bereich lagen (s. *Abb. 20*), nicht möglich. Ein Vergleich der Aufnahmen der REM, sowie der Partikelgrößenverteilung eines Aerosols von Ni bzw. NiO

zeigt, daß eine unterschiedliche Massenbeladung der hergestellten Filter (*Abb. 15*) auftrat. Die unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen bei der Probennahme des Aerosols von Ni größere deponierte Masse läßt sich auf den erhöhten Anteil von größeren und somit auch schwereren Nickelpartikel zurückführen.

Weiterhin wird deutlich, daß das für $NiCl_2$ hergestellte Aerosol die breiteste Partikelgrößenverteilung besitzt, und daß das durch thermische Umwandlung erzeugte Aerosol von Ni die geringste mittlere Partikelgröße aufweist. Die Hauptfraktion der Partikel des Aerosols von $NiNO_3$ hat Größen zwischen 100 nm und 200 nm und hat somit, wie bereits an Hand der Aufnahmen der REM (s. *Abb. 20* bzw. *Abb. 21*) nachgewiesen wurde, in der Größe einen deutlichen Unterschied zum daraus erzeugten Aerosol von NiO.

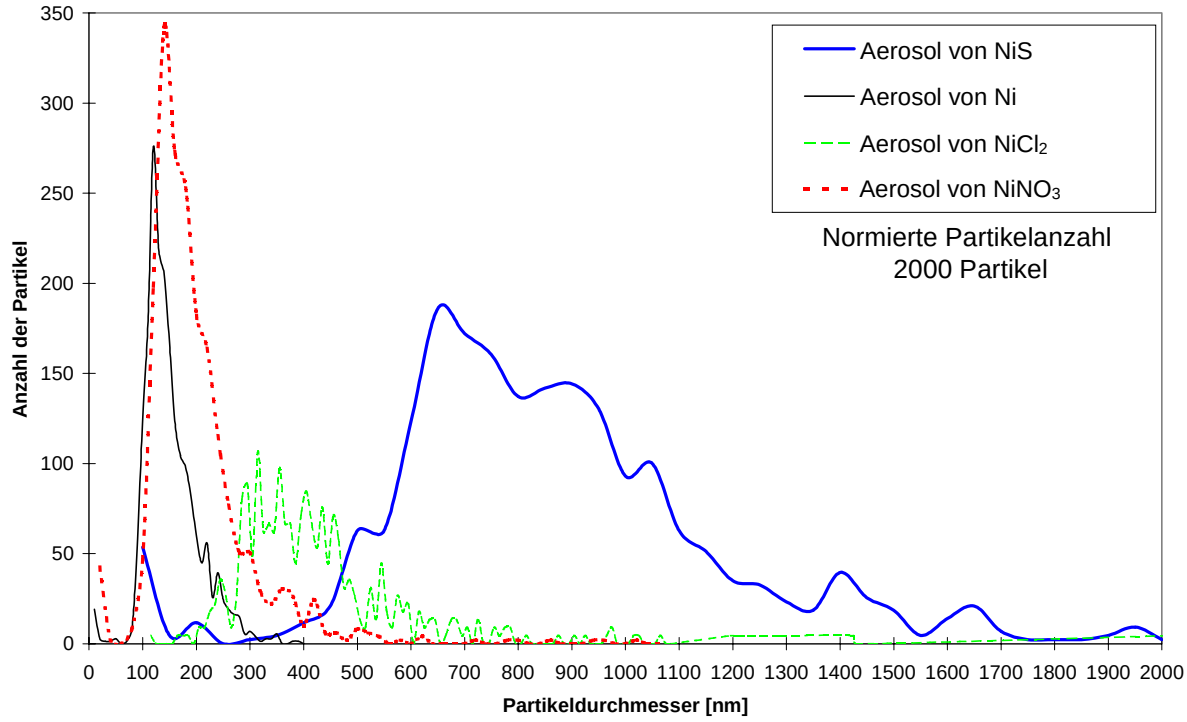


Abb. 26: Übersicht der Partikelgrößenverteilungen bei verschiedenen erzeugten Aerosolen.

3.1.4 Auswahl geeigneter Filtermaterialien

Analysenverfahren müssen sorgfältig auf systematische Fehler hin untersucht werden, da diese besonders bei Spurenbestimmungen gravierend sein können [254]. Die häufigsten Ursachen von systematischen Fehlern werden durch eine inkorrekte Probennahme und -lagerung, dem Eintrag von Kontaminationen aus Gefäßen, Reagenzien und der Laborluft [255], sowie durch Verluste von leichtflüchtigen Elementen oder Verbindungen verursacht.

Besonders bei Bestimmungen im Spurenbereich sind daher eine Reihe von Vorkehrungen zu treffen, um systematische Fehler durch Kontaminationen und Verluste zu minimieren. Dazu gehört auch die Auswahl von geeigneten Filtermaterialien.

3.1.4.1 Blindwertuntersuchungen

Blindwerte haben einen entscheidenen Einfluß auf die Leistungsdaten eines Verbundverfahrens, wie z.B. das Nachweisvermögen. Bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen durch Abscheiden aus der Luft können sowohl Chemikalien und Extraktionsmitteln aber auch die Geräte und Filter Blindwerte hervorrufen.
Die größten Blindwerte stammen meist von den benutzten Filtern, da die eingesetzten Geräte meist aus sauberen bzw. inerten Materialien, wie z.B. PTFE, gefertigt sind. Zur Auswahl von geeigneten Filtermaterialien wurden mindestens vier Filter verschiedener Art sowohl durch einen mikrowellenassistierten Druckaufschluß mineralisiert als auch 24 Stunden in 10 mL 0,14 M HNO_3 ausgelaugt. Die erhaltenen Nickelkonzentrationen beim Aufschluß bzw. bei der Auslaugung im Falle von Messungen mit der ICP-MS (detektierte Masse: ^{60}Ni) sind in *Tab. 16* wiedergegeben.

Tab. 16: Blindwerte für Nickel nach Auslaugung oder mikrowellenassistierten Druckaufschluß verschiedener Filtermaterialien und Trennblätter.

Filtermaterial (Hersteller)	Durchmesser [mm]	Porengröße [µm]	Probenvorbereitung	Konzentration [ng/cm^2]
Cellulosenitrat	120	3,0	Vollaufschluß	5,6 ± 1,6
(Fa. Sartorius, Göttingen)			Auslaugung	1,1 ± 0,5
Dazugehöriges Trennblatt	120		Vollaufschluß	0,6 ± 0,1
Cellulosenitrat	37	0,45	Vollaufschluß	5,3 ± 1,1
(Fa. Sartorius, Göttingen)			Auslaugung	2,3 ± 1,0
Dazugehöriges Trennblatt	37		Vollaufschluß	1,5 ± 0,2
Polycarbonat	37	0,2	Vollaufschluß	0,7 ± 0,4
(Fa. Millipore, Eschborn)			Auslaugung	0,5 ± 0,2
Dazugehöriges Trennblatt	37		Vollaufschluß	123 ± 21

Besonders auffällig ist der hohe Blindwert für Nickel beim zwischen den Polycarbonatfiltern eingelegten Trennblatt (*Tab. 16*). Ein Grund hierfür könnte in den zur Färbung der blauen Trennblätter verwendeten Substanzen liegen. Hierdurch könnte sich besonders bei feuchter Lagerung oder hoher Luftfeuchtigkeit ein hoher und wenig reproduzierbarer Blindwert ergeben. Maßnahmen zur Reduzierung bzw. Vermeidung dieses Blindwertes können in der sorgfältigen und trockenen Lagerung der Filter oder im Verzicht der Trennblätter liegen. Ferner kann man feststellen, daß die Cellulosenitratfilter mit ca. 5 ng/cm^2 einen höheren Blindwert als die Polycarbonatfilter haben. Besondere Aufmerksamkeit sollte den Blindwerten infolge der Extraktion von Ni aus den Filtern geschenkt werden, da im weiteren Verlauf der Untersuchungen verschiedene Extraktionsmittel zur Bestimmung der unterschiedlichen Nickelspezies eingesetzt werden müssen. Die hierbei ermittelten Konzentrationen für Nickel in den Auslaugungslösungen waren um bis zu einen Faktor fünf kleiner als der Gesamtblindwert der Cellulosenitratfilter, wohingegen die Nickelkonzentration bei den Auslaugungslösung des Polycarbonatfilters in der gleichen Größenordnung liegt wie der Filterblindwert. Wegen verschieden langer Probenvorbereitungs- und Lagerzeiten der verwendeten Filter wurden bei jeder Analyse Blindwertbestimmungen durchgeführt.

3.1.4.2 Beständigkeiten der eingesetzten Filter gegenüber den Extraktionsmitteln

Ein weiteres Auswahlkriterium bei der Ermittlung des geeigneten Filtermaterials ist die Beständigkeit der Filter gegenüber den bei der Bestimmung der einzelnen Nickelspezies verwendeten Extraktionsmittel. Hierzu wurden jeweils mindestens vier der zuvor als geeignet ermittelten Cellulosenitratfilter 24 Stunden in 10 mL der folgenden Extraktionsmitteln sowie in deren Mischungen gelagert:

- 0,01 M EDTA
- 0,1 M Ammoniumcitrat / 30% H_2O_2 (2:1; V:V)
- 0,01 M $KCuCl_3$

Der Mittelwert der Blindwerte für Nickel bei den nach Vollaufschluß erhaltenen Lösungen lag bei allen Extraktionslösungen mit 5,7 ± 2,8 ng/cm^2 in der gleichen Größenordnung, wie der zuvor ermittelte Filterblindwert des Cellulosenitratfilters mit einem Durchmesser von 37 mm (5,3 ± 1,1 ng/cm^2; s. *Tab. 16*). Somit konnte ein signifikanter Einfluß der verschiedenen Extraktionsmittel auf den Verfahrensblindwert ausgeschlossen werden. Cellulosenitrat erwies sich aufgrund seiner Beständigkeit gegenüber den Extraktionsmitteln als geeignetes

Filtermaterial, da auch visuell keine Auflösung der Filter in den unterschiedlichen Extraktionslösungen zu erkennen war.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Cellulosenitratfilter für die Bestimmungen von Nickel in Umgebungsaerosolen in unbelasteten Regionen nur bedingt einsatzfähig ist, da der hohe Blindwert sich negativ auf die Nachweisgrenze des Gesamtverfahren auswirken kann. Für die Bestimmungen von Nickelspezies aus belasteten Regionen und gesammelten Nickelmassen im µg-Bereich spielt der Blindwert jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden daher die bereits vom Landesumweltamt eingesetzten Cellulosenitratfilter verwendet, um eine Vergleichbarkeit zwischen den Werten des LUA und den mit dem neu entwickelten Verfahren erhaltenen Daten zu gewährleisten.

3.2 OPTIMIERUNG DER EINZELNEN PROBENVORBEREITUNGS- UND ANALYSENMETHODEN

Der Optimierung der einzelnen Probenvorbereitungsschritten kommt eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Speziation von Nickel in mit Umgebungsaerosolen belegten Filterproben zu. Hierzu zählt die Optimierung des Aufschlußprogrammes des mikrowellenassistierten Druckaufschlusses und der einzelnen Betriebsparameter der eingesetzten Analysenmethoden, der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie sowie der Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma, auf die in den folgenden Kapiteln eingegangen werden soll.

3.2.1 Aufschlußprogramm des mikrowellenassistierten Druckaufschlusses

Ziel eines Aufschlusses ist die vollständige Auflösung des festen Probenmaterials, sowie die Oxidation und Mineralisierung der organischen Matrixbestandteilen. Um die Elementkonzentrationen in den Aerosolproben zu ermitteln, wurde ein Aufschlußverfahren entwickelt. Hierbei sollte in einem Minimum an Aufschlußmitteln eine optimaler und schneller Aufschluß und eine nachgeschaltete Bestimmung ermöglicht werden.
Dazu ist es erforderlich, die maximal aufschließbare Probenmenge, die optimale Säurezusammensetzung, das Gesamtsäurevolumen, sowie die benötigte Aufschlußtemperatur bzw. die optimale einzukoppelnde Mikrowellenleistung zu bestimmen. Um einen hohen Probendurch-

satz zu erreichen sollte die Aufschlußzeit möglichst kurz sein. Der Auswahl der zu verwendenden Säuremischungen kommt eine große Bedeutung zu. Auf eine Verwendung von HF sollte dabei möglichst verzichtet werden, da hierbei die Entstehung schwerlöslicher Fluoride nicht ausgeschlossen werden kann. Auch müßte bei der Bestimmung mit der ICP-MS dann auf spezielle HF-resistente Zerstäubersysteme zurückgegriffen werden.

Für die Untersuchungen wurde das ‘Multiwave’ Druckaufschlußsystem der Fa. Perkin Elmer eingesetzt. Es wurde eine maximale Mikrowellenleistung von 1000 W verwendet, die von einem ungepulst betriebenen Mikrowellengenerator erzeugt wird. Die verwendete Mikrowellenleistung wird über die Aufschlußtemperatur und den Reaktionsdruck gesteuert, so daß eine effiziente Kontrolle der Aufschlußbedingungen möglich ist. In *Abb. 27* ist eine Detailansicht des Rotors des Multiwave Aufschlußsystems dargestellt. Dieser ermöglicht einen gleichzeitigen Aufschluß von sechs unabhängigen Proben unter Kontrolle des Druckes und der Temperatur in jedem einzelnen Behälter.

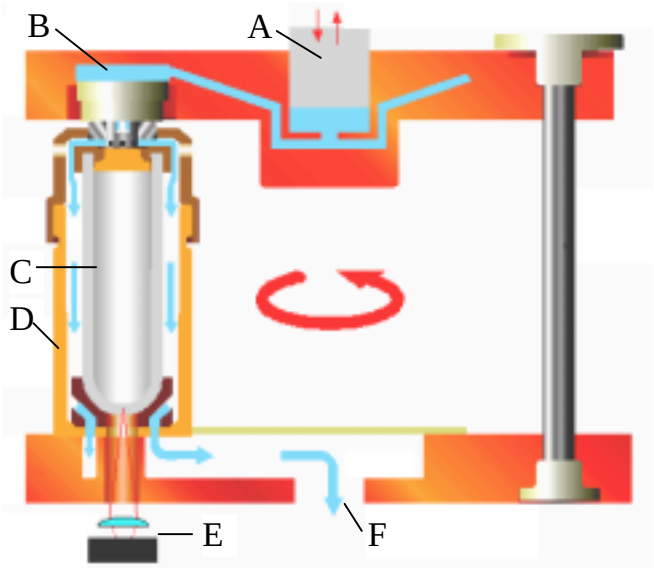


Abb. 27: Rotor des ‘Multiwave’-Druckaufschlußsystems (A: Druckmeßeinheit, B: Hydrauliksystem, C: Aufschlußgefäß, D: Druckmantel, E: IR-Temperaturmeßeinheit, F: Kühlluftkanal).

Mit dem ‘Multiwave’-System ist wegen der kurzen Aufschlußzeiten im Vergleich zu konventionellen Druckaufschlüssen ein hoher Probendurchsatz möglich. Für den Aufschluß der Filterproben wurden Aufschlußgefäße aus TFM mit einem Volumen von 100 mL verwendet, die bei Temperaturen von bis zu 260 °C und einem maximalen Reaktionsdruck von 30 bar betrieben werden können.

Es wurde auf das Erhalten einer klaren Aufschlußlösung als Kriterium für einen vollständigen Aufschluß hin optimiert. Ausgangspunkt bei der Optimierung des Aufschlußprogramms war das in *Tab. 17* wiedergegebene, bereits in vorangegangenen Arbeiten optimierte Programm. Im folgenden sollte die Leistungsfähigkeit des Aufschlusses überprüft werden. Als Säuregemisch wurden hierbei 2,5 mL HNO_3 (subboiled) und 2,5 mL H_2O eingesetzt. Die erhaltenen Aufschlußlösungen wurden anschließend mit bidestilliertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 25 mL aufgefüllt und mit der ICP-MS analysiert.

Tab. 17: Optimiertes Aufschlußprogramm zum Aufschluß von Cellulosenitrat- und Polycarbonatfiltern.

Schritt	Anfangsleistung [W]	Endleistung [W]	Zeit [min]	Ventilatorstufe
1	300	1000	10	1
2	1000	1000	15	1
3	0	0	20	3

Es zeigte sich, daß die untersuchten, mit Aerosolproben belegten Filter mit dem verwendeten Aufschlußprogramm vollständig in Lösung gebracht werden konnten. Dabei konnten in einem Aufschlußgefäß maximal zwei Cellulosenitrat- bzw. Polycarbonatfilter in Lösung gebracht werden. Bei der Mineralisierung von Polycarbonatfiltern trat jedoch schnell die Bildung von nitrosen Gasen auf. Dies ist ein weiteres Auswahlkriterium für die Verwendung von Cellulosenitratfiltern, da durch das unkontrollierte Austreiben der Gase möglicherweise ein Verlust an Probenmaterial auftritt. Eine weitere Verringerung des Gesamtsäurevolumens war nicht möglich, da sonst keine vollständige Benetzung des Filters gewährleistet werden konnte. Die als optimal ermittelten Aufschlußtemperaturen lagen für alle aufgeschlossenen Filtermaterialien in einem Bereich von 170 – 200 °C. Im Hinblick auf den Probendurchsatz hat der mikrowellenassisterte Druckaufschluß deutliche Vorteile, da mit dem ‘Multiwave’-System insgesamt sechs Proben in ca. 60 min incl. Probenvorbereitung aufgeschlossen werden können.

3.2.1.1 Untersuchungen am Standardreferenzmaterial NIST 1648

Um die systematischen Fehler beim Aufschluß zu ermitteln, wurde ein zertifizierter Referenzstandard (NIST SRM 1648, Urban particulate matter), dessen Zusammensetzung der von Flugstaubproben ähnlich ist, aufgeschlossen und die zertifizierten Elementkonzentrationen bestimmt.

3.2.1.1.1 Vergleich des Aufschlußverfahrens mit dem LUA-Standardaufschluß

Im Rahmen dieser Untersuchungen sollten mögliche Fehlerquellen bzw. Differenzen zwischen den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsmethoden und denen des Landesumweltamtes untersucht werden. Um eine Unterscheidung zwischen den im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Elementkonzentrationen und den vom LUA bestimmten Werten zu ermöglichen sollte ein Vergleich am Standardreferenzmaterials NIST 1648 durchgeführt werden.

Hierzu wurde eine Aufschlußlösung, die mit Hilfe des vom LUA verwendeten Aufschlusses erhalten und zur Verfügung gestellt wurde, mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsmethoden, der GF-AAS bzw. ICP-MS analysiert. Die Nickelkonzentration wurde mit Hilfe der beiden optimierten Verfahren bestimmt, während die restlichen zertifizierten Elemente mit Hilfe der ICP-MS bestimmt wurden.

Das Landesumweltamt wendet im Rahmen der routinemäßigen Bestimmungen der Elemente in Umgebungsaerosolen zwei unterschiedliche Aufschlußverfahren an.

Wenn keine Chrombestimmung durchgeführt werden muß, wird ein offener Aufschluß der Filterproben verwendet, ansonsten wird zur Mineralisierung der Filter ein Druckaufschluß durchgeführt. Beim offenen Aufschluß wird ein Säuregemisch aus 10 mL HNO_3 und je 2 mL HF und H_2O_2 verwendet. Die Filter werden zunächst auf einer Heizplatte bei 130 °C in HNO_3 ca. 30 min in einem Becher aus PTFE erhitzt bis die Filter aufgelöst sind. Nachdem die Lösung nach ca. 15 min erkaltet ist, werden 2 mL H_2O_2 hinzugegeben und diese zunächst bei Raumtemperatur und dann bei 30 min auf der Heizplatte zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von 2 mL HF wird bei 130 °C bis zur Trockene eingeengt und dann mit 1 %-iger HNO_3 auf ein Volumen von 50 mL aufgefüllt. Beim Druckaufschluß werden die Filterproben in 5 mL HNO_3 zuerst über Nacht offen in einer kontaminationsarmen Schale aus TFM und danach bei 80 °C zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe der HF und von H_2O_2 werden die Filter zunächst 1 h bei ca. 130 °C und anschließend 9 h bei 170 °C aufgeschlossen. Die Aufschlußlösungen werden danach erneut mit 1 %-iger HNO_3 auf ein Gesamtvolumen von 50 mL aufgefüllt.

Zur Bestimmung von Nickel mit Hilfe der GF-AAS wurden 200 µL der ursprünglichen, vom LUA zur Verfügung gestellten Aufschlußlösung in Gefäßen aus PE mit 1 %iger HNO_3 auf 2 mL verdünnt. Zur Analyse wurden mindestens fünf und maximal acht Einzelmessungen bei einer maximalen Standardabweichung von 5 % durchgeführt und es wurde mit externer Kalibrierung sowie mit Standardaddition (*Abb. 28*) gearbeitet.

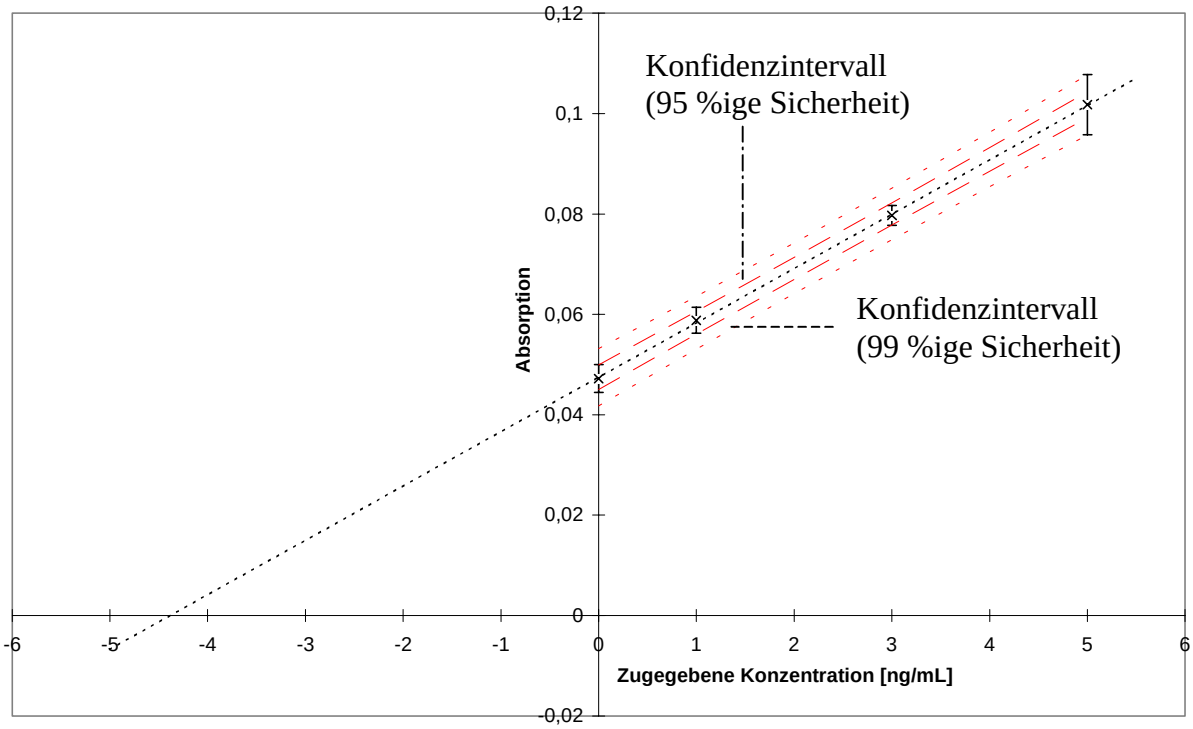


Abb. 28: Bestimmung von Nickel in einer vom LUA zur Verfügung gestellten Aufschlußlösung des SRM‘s (NIST 1648) mit Hilfe der Standardaddition.

Die ermittelte Konzentration von Nickel in der ursprünglichen Lösung lag bei 95 %-iger Sicherheit bei 43,9 ± 2,3 ng/mL und somit im Rahmen des zertifizierten Wertes (s. *Tab. 18*).

Zur Multielementbestimmung mittels ICP-MS wurde die Aufschlußlösung vor den Messungen verdünnt. Dabei wurde in Abhängigkeit der jeweiligen Elemente und der zu erwartenden Konzentrationen Verdünnungen von 1:100 (Mn, Fe, Zn, Pb) und 1:10 (V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Cd) hergestellt. Es wurden jeweils 10 mL an Meßlösung mit einer Säurekonzentration von 0,14 M HNO_3 und unter Zugabe von In als internem Standard (20 µg/mL) in Gefäßen aus PE angesetzt. Zur Analyse wurden Standardadditionen mit vier aufgestockten Meßlösungen und jeweils sechs Einzelmessungen durchgeführt. Die erhaltenen und zertifizierten Konzentrationen sind in *Tab. 18* aufgelistet.

Man erkennt deutlich, daß die ermittelten Ergebnisse mit den zertifizierten Werten übereinstimmen, so daß die Richtigkeit der durchgeführten Analysen nachgewiesen wurde. Für das Hauptbestandteil Pb, sowie für die Nebenbestandteile V, Ni, As und Cd des SRM‘s traten leichte Mehrbefunde auf. Ursachen hierfür könnten Kontaminationen beim im Landesumweltamt durchgeführten Aufschluß sein. Aussagen über eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen des LUA konnten nicht getroffen werden, da die Daten des LUA nicht zur Verfügung standen.

Tab. 18: Analyse einer vom Landesumweltamt zur Verfügung gestellten Aufschlußlösung eines zertifizierten Referenzstandards (NIST SRM 1648).

Element	Konzentration in der Aufschlußlösung [ng/mL]	RSD [%]	Zertifizierte Konzentration [ng/mL]*
Mn	407 ± 2	0,4	410 ± 9
Fe	20500 ± 200	1,0	20410 ± 522
Zn	2542 ± 14	0,6	2485 ± 73
Pb	3696 ± 45	1,2	3419 ± 42
V	73,1 ± 0,2	0,3	66,3 ± 3,7
Cr	205,8 ± 0,9	0,4	210,4 ± 6,3
Co	10,4 ± 0,1	0,9	9,4 **
Ni	52,7 ± 0,8	1,4	42,8 ± 1,6
Cu	319,2 ± 0,9	0,3	317,9 ± 14,1
As	73,8 ± 1,0	1,4	60,0 ± 5,2
Cd	43,7 ± 0,3	0,8	39,2 ± 3,7

* = Konzentration nach Umrechnung auf die Verdünnung ** = nicht zertifiziert

Die mit Hilfe der GF-AAS ermittelte Nickelkonzentration lag mit 43,9 ± 2,3 ng/mL jedoch exakt bei der zertifizierten Konzentration in der Lösung (ursprüngliche Einwaage: 104,4 mg in 200 mL). Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß bei der realen Probe die teilweise vorhandenen Unterschiede in den ermittelten Elementkonzentration und den zertifizierten Werten, im Bereich der Unterschiede zwischen den im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Werten und den Werten durch das Landesumweltamt ermittelten Ergebnissen liegen und somit nicht auf die unterschiedlichen Aufschlußmethoden oder Bestimmungsverfahren zurückzuführen sind. Auf mögliche Fehlerquellen, die die Richtigkeit der Bestimmung in den realen Proben einschränken können wird in einem späteren Kapitel eingegangen.

3.2.1.1.2 Bestimmung von Wiederfindungsraten

Um festzustellen, ob beim mikrowellenassistierten Druckaufschluß der Filterproben Kontaminationen oder Verluste auftreten, wurden unter Verwendung des optimierten Aufschlußprogrammes die Wiederfindungsraten bestimmt. Dazu wurden 50 mg des Standardreferenz-

materials unter den optimierten Bedingungen aufgeschlossen. Als Säuregemische wurde dabei sowohl das zuvor genannte Gemisch aus HNO_3 und H_2O als auch eine Säurekombination von 2,5 mL HF und 2,5 mL HNO_3 verwendet.

Nachdem die Lösungen aller Proben auf ein Nennvolumen von 25 mL aufgefüllt wurden, wurden sie mit der ICP-MS analysiert und die Wiederfindungsraten ermittelt. Die Analysenfehler wurden unter Berücksichtigung verschiedener Aufschlüsse und mit je sechs Einzelmessungen ermittelt. Die Ergebnisse bei den genannten Aufschlußbedingungen sind für die beiden Säuregemische in *Abb. 29* wiedergegeben.

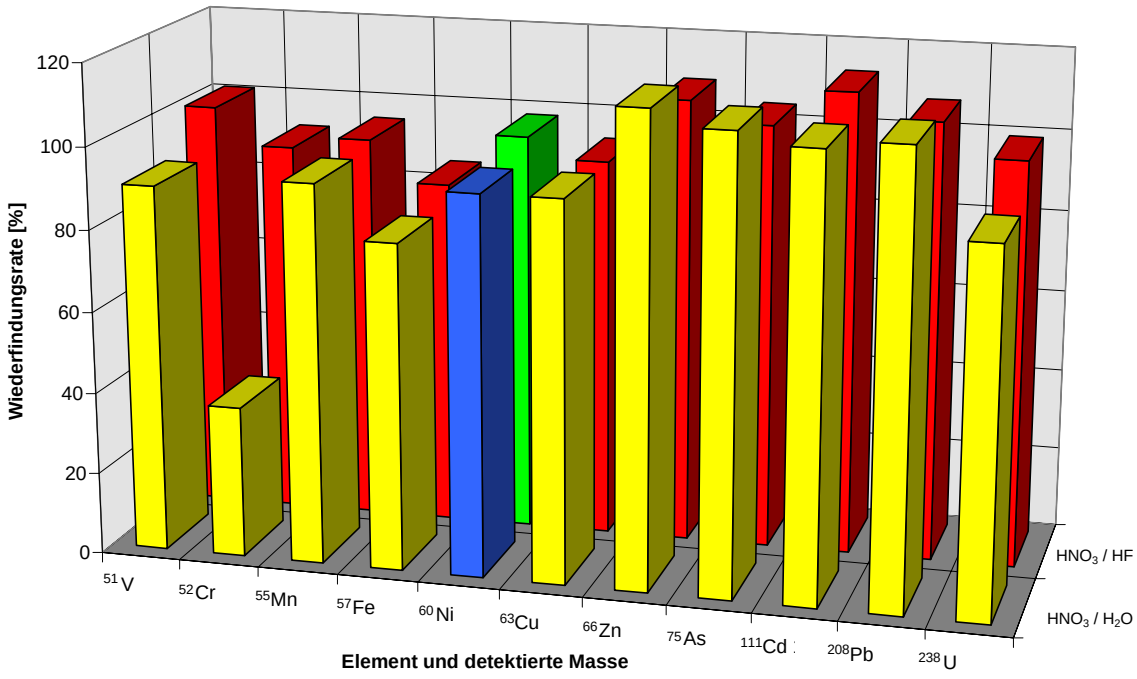


Abb. 29: Bestimmung von Wiederfindungsraten nach einem mikrowellenassistierten Aufschluß des Standardreferenzmaterials NIST 1648 mit Hilfe von zwei verschiedenen Säuregemischen bei identischen Aufschlußbedingungen.

Man erkennt deutlich, daß bei beiden Säuregemischen eine Wiederfindungsrate für Nickel von mehr als 90 % erreicht werden konnte. Somit kann bei der Bestimmung von Nickel in Umgebungsaerosolen auf den Einsatz von HF als Aufschlußsäure verzichtet werden, da durch Verwendung von HF nur eine geringfügige Verbesserung der Wiederfindungsrate erzielt werden konnte. Unumgänglich erwies sich der Einsatz von HF jedoch für die vollständige Mineralisierung von Chrom. Ferner wurde durch den Einsatz von HF eine signifikante Verbesserung der Wiederfindungsrate bei den Elementen Vanadium und Eisen erreicht.

3.2.2 Betriebsparameter der AAS

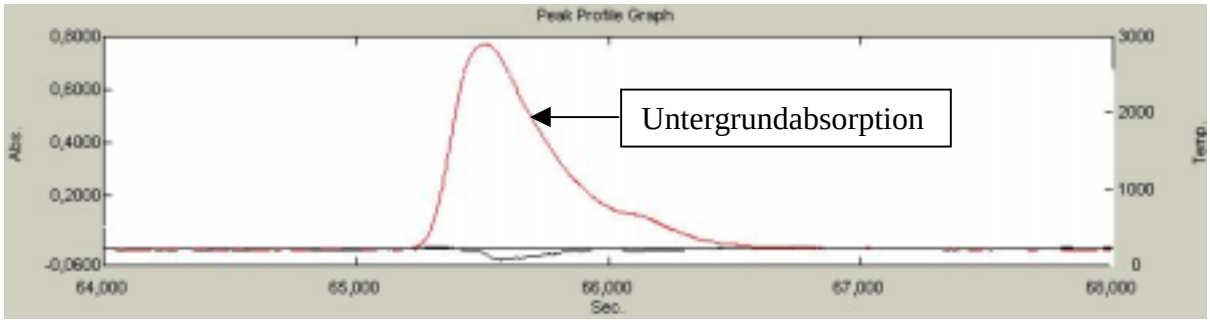
Die Atomabsorptionsspektrometrie sollte in Anlehnung an das vom Landesumweltamt verwendete Bestimmungsverfahren als Hauptmethode zur Bestimmung von Nickel in den unterschiedlichen Extraktionslösungen eingesetzt werden. Hierzu wurde ein Flammen- / Ofengerät der Fa. Shimadzu verwendet und bei den in *Tab. 19* aufgelisteten werksseitig optimierten Betriebsparametern betrieben.

Tab. 19: Instrumentelle Betriebsparameter des Atomabsorptionsspektrometers AA-6701 (Fa. Shimadzu) für die Bestimmung von Nickel.

Analysenlinie	Ni 232,0 nm
spektrale Bandbreite	0,2 nm
Lampenstrom	12 mA
Hohlkathodenlampe	Ni (Fa. Hamamatsu Photonics)
Untergrundkorrektur	D_2-Lampe
Probenvolumen	20 µL
Graphitrohre	Pyrolytisch beschichtet (Fa. Shimadzu)
Signalauswertung	Peakfläche

Für jede Probe wurden mindestens drei Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Stabilitätskriterien wurden mit Hilfe der Software vorgegeben. Wenn die relative Abweichung in der Absorption größer als 5 % war, wurden maximal zwei weitere Messungen durchgeführt. Die Mittelwertbildung erfolgte jedoch nur über die Ergebnisse von drei Einzelmessungen. Die Stabilität der Signale wurde ebenfalls mit Hilfe der Software überprüft, und möglichst groß gehalten. Zur Auswertung über die Software des AAS-Gerätes [256] wurde ausschließlich mit Peakflächen gearbeitet. Die Stabilität und Form der Signale für die spezifische und für die Untergrundabsorption ließen sich mit Hilfe der Option „Peak Profile“ beobachten, so daß Meßfehler infolge einer unvollständigen Atomisierung erkannt werden konnten. Im Laufe der ersten Untersuchungen zeigte sich, daß bei einigen Extraktionsmitteln ein strukturierter spektraler Untergrund auftritt. Dieser ist auf eine unvollständige Veraschung der Matrix zurückzuführen, wie es beispielhaft für eine Lösung von 0,1 M an EDTA bzw. $KCuCl_3$ in *Abb. 30* dargestellt ist.

(a)



(b)

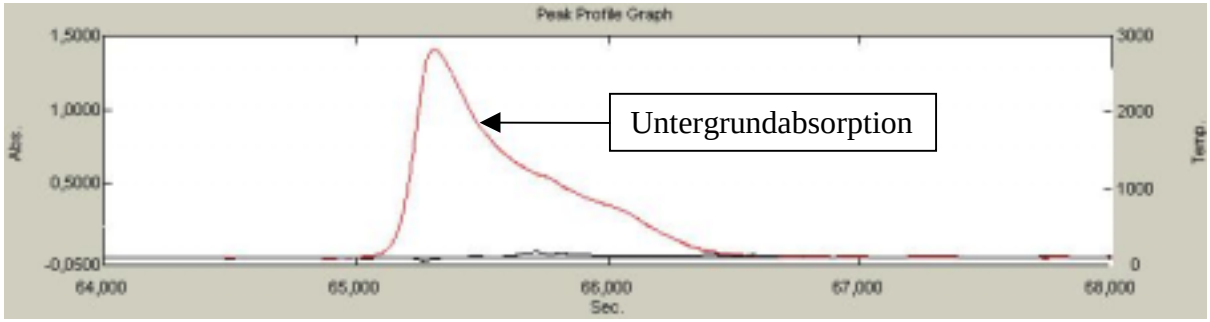


Abb. 30: Durch eine Lösung von 0,1 M an EDTA (a) bzw. $KCuCl_3$ (b) hervorgerufene Untergrundabsorption bei einer Veraschungstemperatur von 500 °C.

Eine selektive Entfernung der Probenmatrix kann über den Einsatz von Modifierlösungen oder durch eine Variation des Temperaturprogrammes erreicht werden, worauf im folgenden näher eingegangen wird.

3.2.2.1 Untersuchungen zum Einsatz von Modifiern

Wie schon in Kapitel 2.4.1 beschrieben, kann durch den Einsatz von Modifiern die Flüchtigkeit störender Begleitsubstanzen erhöht oder die thermische Stabilität für das zu bestimmenden Element verbessert werden. Verbesserungen in der Atomisierung bei der Bestimmung von Nickel konnten durch den Einsatz von Modifiern wie $Mg(NO_3)_2$ [238, 239], $Pd(NO_3)_2$ [240, 241], NH_4NO_3 [231] und $NH_4H_2PO_4$ [237] erreicht werden.

3.2.2.1.1 Einsatz von Einzellösungen

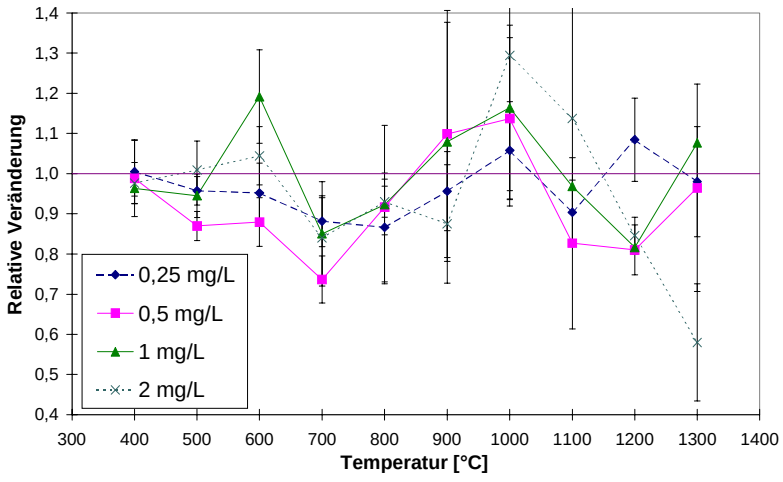
Zur Untersuchung des Einsatzes von Modifiern zur Verflüchtigung der Matrix wurden drei unterschiedliche Nickellösungen in einem Konzentrationsbereich zwischen 1 und 10 ng/mL verwendet.

Tab. 20: Untersuchte Substanzen und deren Konzentrationen bei der Ermittlung eines geeigneten Modifiers für die Bestimmung von Nickel mit Hilfe der GF-AAS.

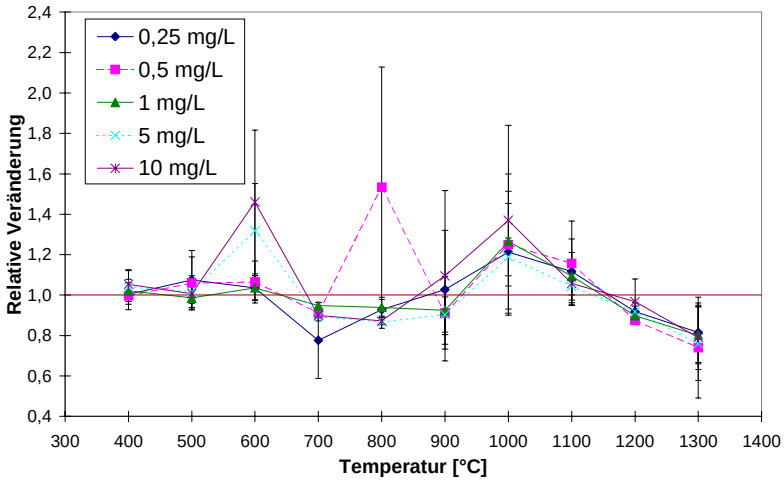
Modifier	Konzentration [mg/L]
$Pd(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$	0,25
$Pd(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$	0,5
$Pd(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$	1,0
$Pd(NO_3)_2$	2,0
$NH_4H_2PO_4$, NH_4NO_3	2,5
$Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, NH_4NO_3	5,0
$Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$, NH_4NO_3	10,0

Für alle in *Tab. 20* aufgelisteten Lösungen, wurden die Konzentrationen in Anlehnung an verschiedene Publikationen ausgewählt (s. *Tab. 12*). Bei der Ermittlung eines geeigneten Modifiers wurde je 10 µL einer Nickellösung und 10 µL der Modifierlösung in das Graphitrohr eingebracht. Um die Matrix beim Atomisierungsschritt zu simulieren wurden 5 µg/mL NaCl, 5 µg/mL $CaCl_2$, 2 µg/mL K_2SO_4 und 1 µg/mL SiO_2 den Nickellösungen zugegeben. In der *Abb. 31* sind die relativen Veränderungen der Absorptionssignale für Nickel beim Einsatz verschiedener Modifier dargestellt. Hierbei wurde die Veraschungstemperatur in Schritten von 100 °C erhöht und eine konstante Atomisierungstemperatur von 2500 °C gewählt.

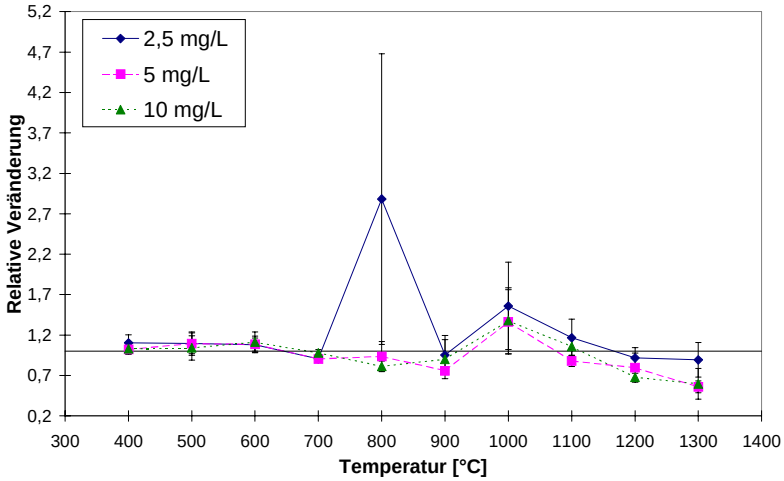
(a)



(b)



(c)



(d)

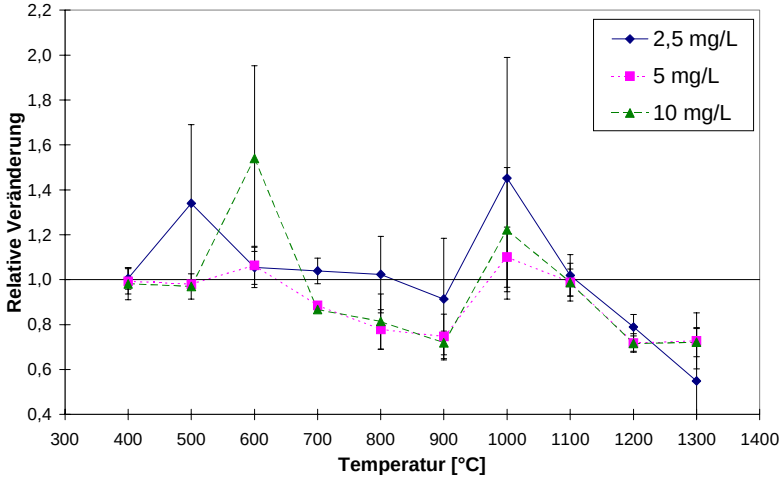


Abb. 31: Relative Veränderung der Absorptionssignale für verschiedene Lösungen von Nickel unter Einsatz unterschiedlich konzentrierter Lösungen von $Pd(NO_3)_2$ (a), $Mg(NO_3)_2$ (b), $NH_4H_2PO_4$ (c) bzw. NH_4NO_3 (d) in Abhängigkeit von der Veraschungstemperatur (Atomisierungstemperatur = 2500 °C, Mittelwerte von 7 Messungen).

Zur Normierung der ermittelten Ergebnisse wurden die beim Einsatz des Modifiers erhaltenen Absorptionssignale durch die der Lösung ohne Modifier dividiert, da im Laufe der Lebensdauer eines Graphitrohres die Absorptionssignale einer Kontrollprobe kontinuierlich abnahmen. Aus den Ergebnissen in *Abb. 31 (a)* erkennt man, daß beim Einsatz von $Pd(NO_3)_2$ über den gesamten Konzentrations- und Temperaturbereich kein signifikanter Einfluß des Modifiers auf das Absorptionsverhalten zu erkennen ist. Für weitere Modifierlösungen wie $Mg(NO_3)_2$ (*Abb. 31 (b)*), $NH_4H_2PO_4$ (*Abb. 31 (c)*) und NH_4NO_3 (*Abb. 31 (d)*) wurde festgestellt, daß für die einzelnen Modifierkonzentrationen und die verschiedenen Veraschungstemperaturen der Einsatz des Modifiers zu einer Erhöhung des Absorptionssignales führte. Als Beispiel läßt sich hierfür der Einsatz einer Lösung von 2,5 mg/L an $NH_4H_2PO_4$ bei einer Veraschungstemperatur von 800 °C anführen. Aufgrund der hohen Werte der RSD ist jedoch auch hier die Beeinflussung des Absorptionssignales nicht signifikant. Eine eindeutige und signifikante Erhöhung des Absorptionssignales für Nickel konnte durch den Einsatz von einzelnen Modifiern nicht erreicht werden.

3.2.2.1.2 Modifiergemische

Desweiteren sollte untersucht werden, ob mit Hilfe von geeigneten Kombinationen von einzelnen Modifiersubstanzen eine Verbesserung der Atomisierung erreicht werden kann. Als Ausgangspunkt dienten dabei die Ergebnisse für die zuvor diskutierten Einzelsubstanzen. Hierzu wurden jeweils 10 µL einer Zweikomponentenlösung der in *Tab. 21* aufgelisteten Modifier und 10 µL einer Nickellösung in das Graphitrohr eingebracht.

Tab. 21: Untersuchte Substanzen und Konzentrationen bei der Ermittlung eines geeigneten Zweikomponenten-Modifiers für die Bestimmung von Nickel mit der GF-AAS.

Bezeichnung	Modifier	Konzentration [mg/L]
Modifier I	$Mg(NO_3)_2$	1
Modifier II	$Mg(NO_3)_2$	5
Modifier III	$Mg(NO_3)_2$	10
Modifier IV	$NH_4H_2PO_4$	2,5
Modifier V	NH_4NO_3	2,5
Modifier VI	NH_4NO_3	10

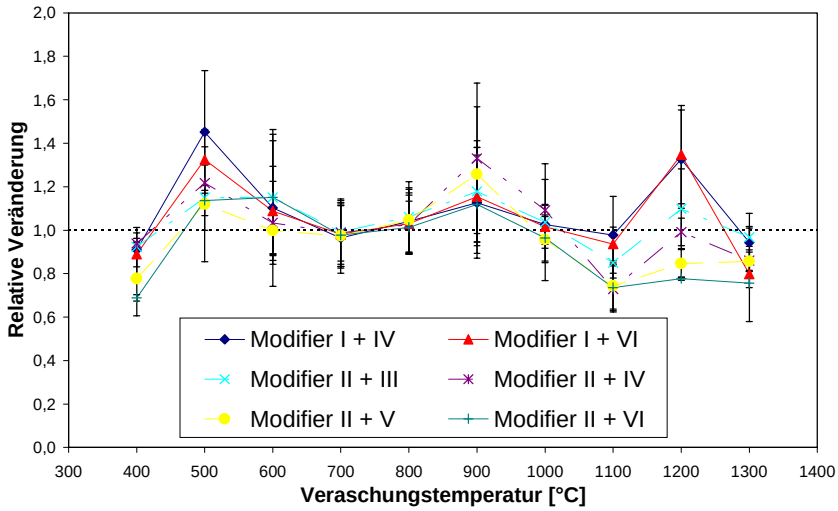


Abb. 32: Relative Veränderung der Absorptionssignale für verschiedene Nickellösungen unter Einsatz unterschiedlicher Modifiergemische in Abhängigkeit von der Veraschungstemperatur (Atomisierungstemperatur = 2500 °C, Mittelwerte von 7 Messungen).

In *Abb. 32* sind die Ergebnisse für sechs verschiedene Zweikomponentengemische beispielhaft dargestellt. Man erkennt auch hier, daß im Rahmen der Fehlergrenzen keine signifikante Beeinflussung der Atomisierung erreicht werden konnte.

3.2.2.2 Optimierung des Ofenprogrammes

Zur Verflüchtigung der Probenmatrix und zur Verbesserung des Atomisierungsverhaltens wurde auch eine Optimierung des Temperaturprogrammes durchgeführt. Hierzu wurden sowohl die Veraschungstemperatur bei konstanter Atomisierungstemperatur, als auch die Temperatur der Atomisierung optimiert.

3.2.2.2.1 Veraschungskurven zur Ermittlung der optimalen Veraschungstemperatur

Zur Ermittlung der Veraschungskurven [257] wurden für jedes Extraktionsmittel Nickellösungen mit Konzentrationen zwischen 1 und 10 ng/mL in das Graphitrohr eingebracht und die Kalibrierkurven für die unterschiedlichen Veraschungstemperaturen ermittelt. In *Abb. 33* wird die Kalibrierkurve für eine Lösung von 0,1 M an EDTA beispielhaft dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Steigung der Kalibrierkurve für Veraschungstemperaturen oberhalb von 1300 °C deutlich abnimmt. Nach einem Veraschungsschritt von 1400 °C konnte während der

Atomisierung keine spezifische Absorption mehr beobachtet werden, so daß für die Optimierung der Veraschung die Temperatur zwischen 500 und 1300 °C in Schritten von 100 °C variiert wurde.

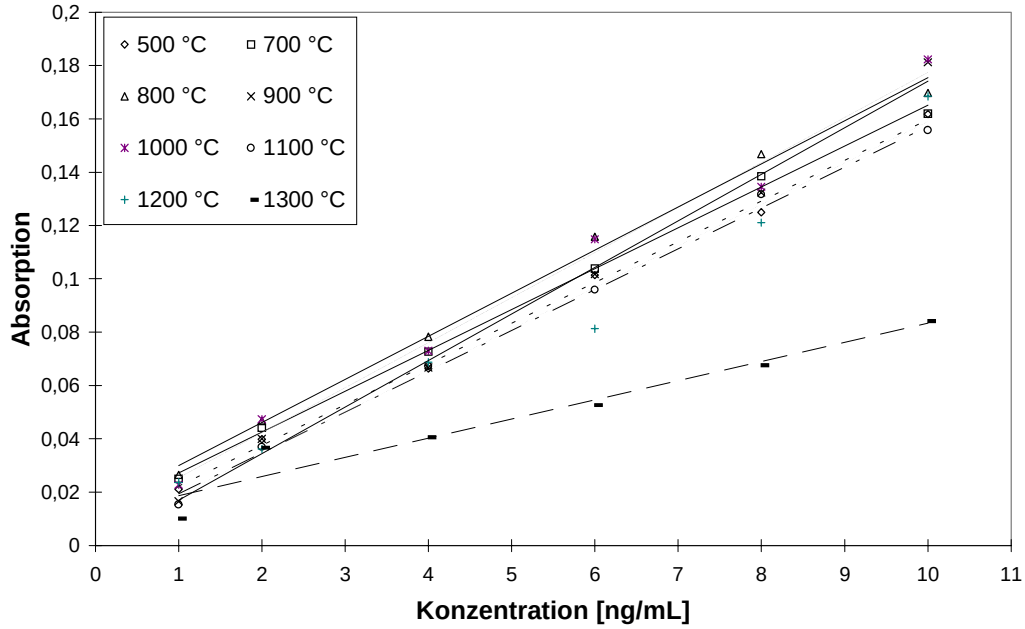


Abb. 33: Kalibrierkurve für die Bestimmung von Nickel in einer Lösung mit 0,1 M an EDTA in Abhängigkeit von der Veraschungstemperatur (Atomisierungstemperatur = 2500 °C).

Hierzu wurde über die Software [256] sowohl die spezifische, als auch die durch den spektralen Untergrund verursachte Absorption in Abhängigkeit von den Begleitsubstanzen und der Veraschungstemperatur gemessen. In *Abb. 34* sind für unterschiedliche Konzentrationen an Nickel die Mittelwerte der Untergrundabsorptionen sowie die jeweilige spezifische Absorption aufgetragen. Aus den Ergebnissen in *Abb. 34* wird ersichtlich, daß die Untergrundabsorption, die durch EDTA hervorgerufen wurde, für die untersuchten Nickellösungen ab einer Veraschungstemperatur von 900 °C vernachlässigbar klein wird. Weiterhin erkennt man, daß die spezifische Absorption für Veraschungstemperaturen zwischen 500 und 1200 °C nahezu konstant bleibt. Wie bereits an Hand der Kalibrierkurven verdeutlicht wurde, tritt ab einer Veraschungstemperatur von 1300 °C ein deutlicher Verlust an Analyten bei der Veraschung auf, was sich in einem Rückgang der Absorption während der Atomisierung bemerkbar macht.

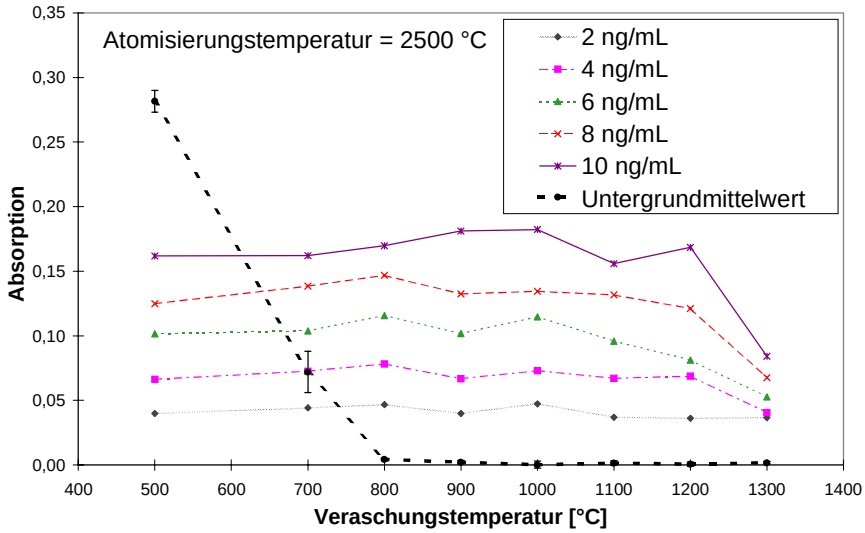


Abb. 34: Einfluß der Veraschungstemperatur auf die spezifische bzw. die Untergrundabsorption bei verschieden konzentrierten Nickellösungen mit 0,1 M an EDTA (Atomisierungstemperatur = 2500 °C).

Anschließend wurden für alle im Rahmen des Speziationsverfahrens verwendeten Extraktionsmitteln die Veraschungskurven ermittelt. Als Kriterium für die Auswahl der optimalen Veraschungstemperatur wurde für die jeweilige Begleitsubstanz das Signal zu Untergrund-Verhältnis (*Abb. 35*) gewählt. Um eine hohe Lebensdauer der Graphitrohre zu erreichen, wurde in allen Fällen die minimale Veraschungstemperatur gewählt, ab der eine vollständige Veraschung der Begleitsubstanz beobachtet werden konnte.

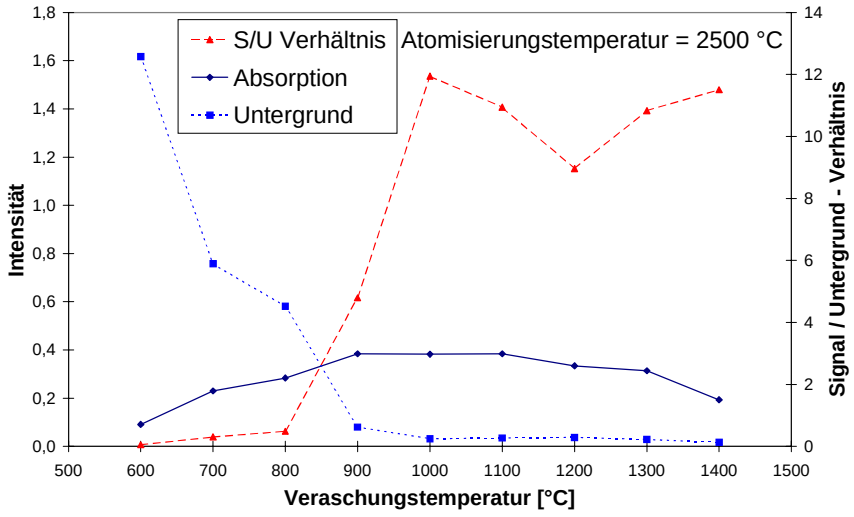


Abb. 35: Einfluß der Veraschungstemperatur auf die spezifische bzw. die Untergrundabsorption, sowie auf das Signal/Untergrund-Verhältnis bei der Analyse einer Lösung mit 10 ng/mL an Ni und 0,01 M an $KCuCl_3$ (Atomisierungstemperatur = 2500 °C).

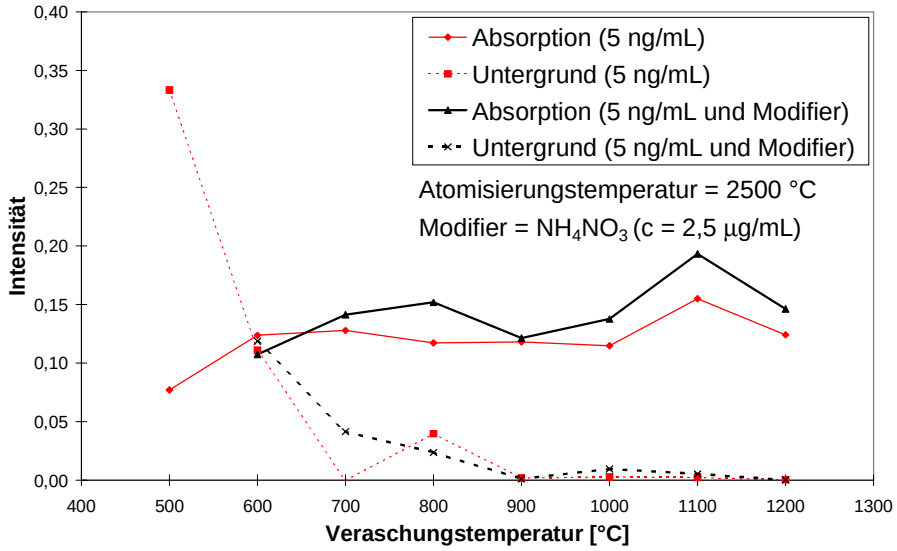


Abb. 36: Einfluß der Veraschungstemperatur und von NH_4NO_3 als Modifier (c = 2,5 mg/L) auf die spezifische bzw. Untergrundabsorption bei der Analyse einer Lösung mit 10 ng/mL an Ni und 0,01 M an $KCuCl_3$ (Atomisierungstemperatur = 2500 °C).

Weiterhin wurden erneut die Einsatzmöglichkeiten von Modifiern untersucht. Wie jedoch in *Abb. 36* beispielhaft für die Injektion von 10 µL einer Lösung von NH_4NO_3 (c = 2,5 mg/L) ersichtlich wird, konnte auch durch Verwendung verschiedener Modifier keine Verringerung der Veraschungstemperaturen erreicht werden. Somit wurde das in *Tab. 22* aufgelistete Temperaturprogramm für die Bestimmung von Ni verwendet. Die unterschiedlichen optimalen Temperaturen und Zeiten der Veraschung für unterschiedliche Begleitsubstanzen werden in *Tab. 23* aufgelistet.

Tab. 22: Optimiertes Temperaturprogramm für die Bestimmung von Nickel.

Schritt	Temperatur [°C]	Zeit [s]	Heizmodus	Empfindlichkeit
1	120	30	Ramp	normal
2	$\mathbf{T_{Veraschung}}$ - 100	$t_{2.\ Schritt}$	Ramp	normal
3	$\mathbf{T_{Veraschung}}$	20	Step	normal
4	$\mathbf{T_{Veraschung}}$	5	Step	hoch
5	2500	3	Step	hoch
6	2600	2	Step	normal

Tab. 23: Veraschungstemperaturen und –zeiten für die Bestimmung von Nickel in verschiedenen Lösungen zur Extraktion.

Extraktionsmittel	0,01 M EDTA	0,1 M $(NH_4)_2$-Citrat / 30% H_2O_2 (2:1; V:V)	0,01 M $KCuCl_3$	1 % HNO_3
$\mathbf{T_{Veraschung}}$ [°C]	900	600	1000	500
$t_{2.\,Schritt}$ [s]	15	10	15	10

3.2.2.2.2 Einfluß der Atomisierungstemperatur

Nach Optimierung der Veraschungstemperatur für unterschiedliche Lösungen zur Extraktion sollte nun festgestellt werden, ob durch Variation der Atomisierungstemperatur eine bessere Bestimmung des Analyten erreicht werden konnte. Hierzu wurden erneut Kalibrierkurven bei Atomisierungstemperaturen zwischen 2000 °C und 2800 °C für unterschiedlich konzentrierte Nickellösungen ermittelt. Als Veraschungstemperatur wurde hierbei 900 °C gewählt, damit eine vollständige Veraschung der Begleitsubstanz und somit eine störungsfreie Atomisierung des Nickels gewährleistet werden konnte.

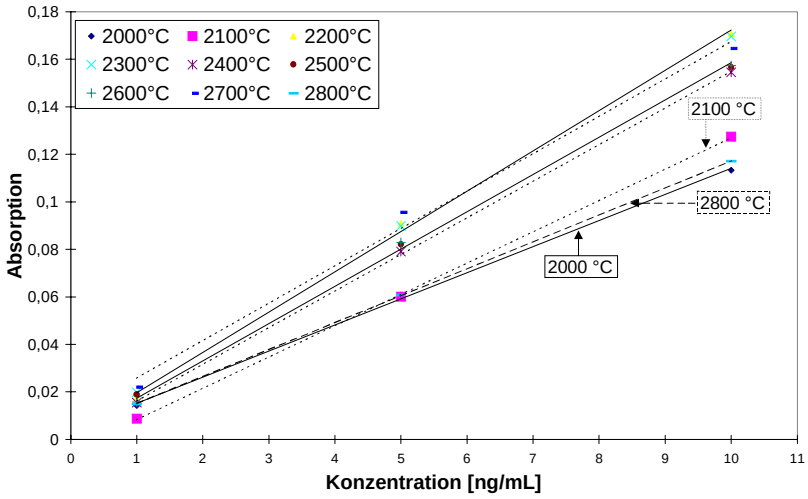


Abb. 37: Kalibrierkurven für die Bestimmung von Nickel in Abhängigkeit von der Atomisierungstemperatur.

Aus den Ergebnissen in *Abb. 37* erkennt man, daß sich die Empfindlichkeit mit der Atomisierungstemperatur ändert. Bei einer Atomisierungstemperatur zwischen 2200 °C und 2700 °C tritt keine signifikante Beeinflussung der Empfindlichkeit auf. Ein merklicher Empfindlichkeitsverlust tritt jedoch für Temperaturen auf, die unterhalb 2200 °C und oberhalb 2700 °C

liegen. Weiterhin konnte man feststellen, daß bei Temperaturen von mehr als 2700 °C die Lebensdauer der Graphitrohre drastisch herabgesetzt wurde. Auch kam es teilweise zum Bruch des Graphitofens aufgrund der während des Reinigungsschrittes um 100 °C erhöhten Temperatur. Die Atomisierungstemperatur sollte somit unterhalb von 2700 °C gehalten werden, um eine lange Lebensdauer der Graphitrohre zu gewährleisten.

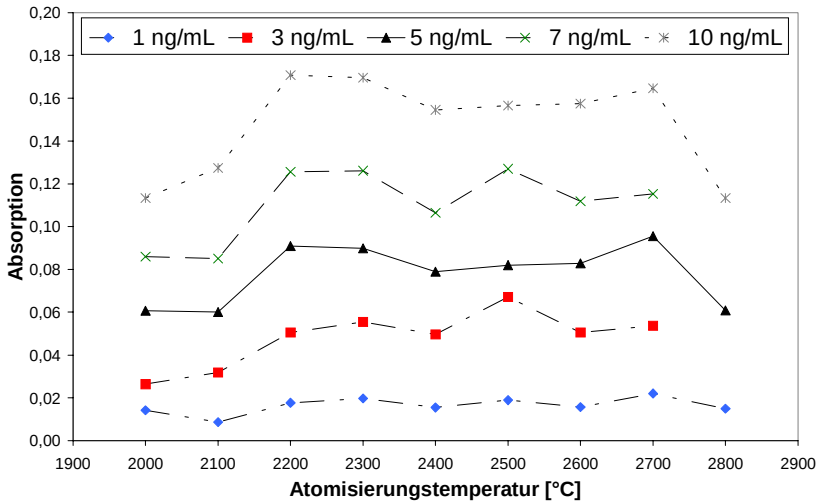


Abb. 38: Einfluß der Atomisierungstemperatur auf die Absorption bei Nickellösungen verschiedener Konzentrationen.

Auch aus den Ergebnissen in *Abb. 38* erkennt man, daß ein Plateau mit optimalen Atomisierungstemperaturen auftritt. Da in einem Bereich zwischen 2200 °C und 2700 °C keine signifikanten Unterschiede auftreten, ist es somit nicht möglich, die Atomisierungstemperatur weiter zu optimieren.

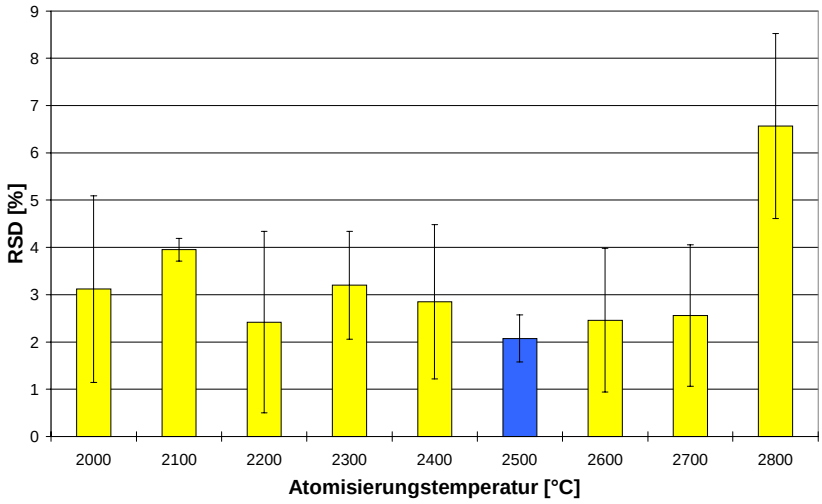


Abb. 39: Einfluß der Atomisierungstemperatur auf den Mittelwert und die RSD bei Nickellösungen verschiedener Konzentrationen.

Zieht man jedoch die relative Standardabweichung als Optimierungskriterium für die Atomisierungstemperatur heran, so liegt die optimale Atomisierungstemperatur bei 2500 °C (*Abb. 39*). Die zuvor durchgeführten Messungen wurden bereits bei dieser Atomisierungstemperatur durchgeführt.

3.2.2.3 Analytische Güteziffern

Nach Optimierung der Betriebsparameter der Atomabsorptionsspektrometrie wurden als analytische Güteziffern der lineare dynamische Bereich, die Präzision und die Nachweisgrenze (NWG) ermittelt.

Der lineare dynamische Bereich beschreibt, innerhalb welchen Konzentrationsbereiches ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Absorption und der Konzentration gegeben ist. Im Falle eines großen linearen dynamischen Bereichs können Elemente, die in sehr stark unterschiedlicher Konzentration in einer Probe vorhanden sind, unter Verwendung der gleichen Geräteparameter bestimmt werden. Besonders bei der Analyse von realen Proben ist der lineare dynamische Bereich von großer Bedeutung, da hier häufig Proben analysiert werden, bei denen naturgemäß keine Informationen über die Analytkonzentrationen vorliegen. Aus *Abb. 40* wird jedoch deutlich, daß bereits ab einer Konzentration von mehr als 10 ng/mL an Ni ein deutlicher, jedoch reproduzierbarer Empfindlichkeitsverlust auftritt. Eine fehlerfreie Bestimmung läßt sich somit nur nach Verdünnung der Probe oder durch Verwendung von mehreren Kalibrierproben erreichen.

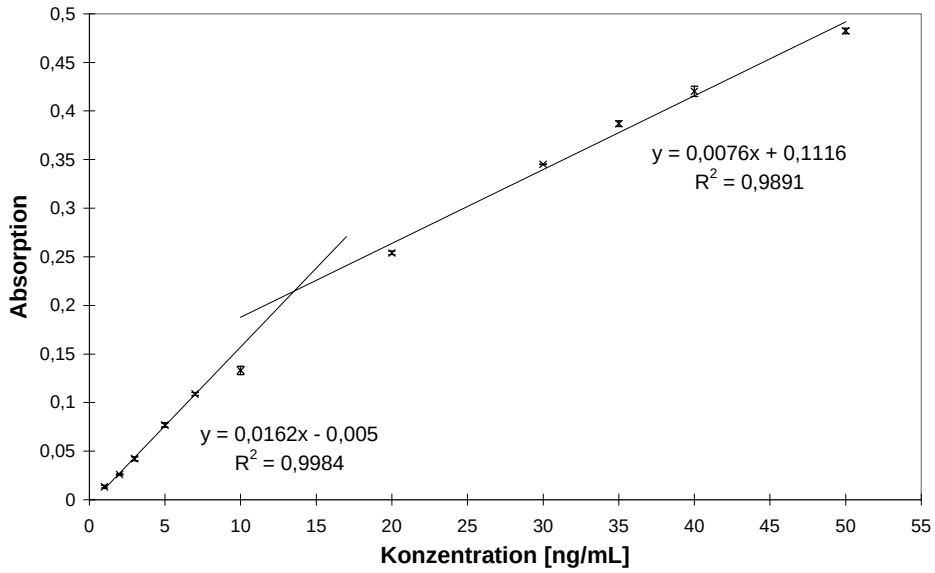


Abb. 40: Kalibrierkurven für die Bestimmung von Nickel mit Hilfe der GF-AAS.

Bei der Bestimmung der Nachweisgrenze wurde nach dem 3σ-Kriterium vorgegangen:

$$NWG = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{dc}{dA} \cdot \sigma_{Untergrund} \qquad \text{Gl. 13}$$

$\frac{dc}{dA}$: Steigung der Kalibrierkurve, $\sigma_{Untergrund}$: Standardabweichung des Blindwertes.

Bei der Graphitrohr-AAS wurden für die Bestimmung der Nachweisgrenze Lösungen mit Konzentrationen von 0, 1, 2, 5, 7 und 10 ng/mL an Ni verwendet, während bei der Flammen-AAS mit Konzentrationen von 0, 20, 50, 100 und 200 ng/mL gearbeitet wurde. Es wurden jeweils drei Wiederholungsmessungen unter den in *Tab. 19* angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in *Tab. 24* wiedergegeben.

Tab. 24: Nachweisgrenzen für Nickel bei der Atomabsorptionsspektrometrie mit Flamme bzw. Ofen.

Methode	FAAS	GF-AAS
Kalibrierfunktion	$y = 9{,}45 \cdot 10^{-5}\ x - 0{,}00256$	$y = 1{,}62 \cdot 10^{-2}\ x - 0{,}005$
Empfindlichkeit [ng/mL]	10582	61,7
$\sigma_{Untergrund}$	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$
NWG [ng/mL]	22,4	0,28

Die Ergebnisse zeigen, daß es nur mit Hilfe der Graphitrohrtechnik möglich ist, Präzisionsbestimmungen, in Extraktionslösungen realer Proben, im unteren Spurenbereich durchzuführen. Die RSD‘s lagen für alle Bestimmungen unterhalb von 5 %.

3.2.3 Betriebsparameter der ICP-MS

Eine Bestimmung von Ni in der Aufschlußlösungen war mit Hilfe der GF-AAS aufgrund der hohen Konzentration an HNO_3 nicht möglich, da eine unverdünnte Lösung die Lebensdauer der Graphitrohre stark herabsetzte und eine Verdünnung zu einem Unterschreiten der Nachweisgrenze hätte führen können. Somit wurde die ICP-MS für die Bestimmung von Ni in den Aufschlußlösungen verwendet. Weiterhin wurde die ICP-MS zur Validierung der Ergebnisse der AAS und zur Multielementbestimmung in den unterschiedlichen Lösungen eingesetzt.

3.2.3.1 Univariante Optimierung

Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes für die ICP-MS wurden zu Beginn jeder Meßreihe ausgehend von den in *Tab. 25* aufgelisteten Werten optimiert. Die Optimierung wurde mit Hilfe der sogenannten ‘tune-solution‘ durchgeführt. Um eine Abdeckung eines großen Massenbereiches zu gewährleisten, enthielten die Optimierungslösungen die Elemente Be, Mg, Co, In, Ce, Pb und U in einer Konzentration von 20 ng/mL. Zur Ermittlung der idealen Betriebsparameter wurden die einzelnen Gasflüsse, Zerstäuberparameter, Linsen- und Multipliereinstellungen in Hinblick auf die Auflösung und die Massenkalibrierung sowie auf geringe Anteile an Oxiden (^{156}CeO / ^{140}Ce) und doppelt geladenen Spezies ($^{70}Ce^{2+}$ / ^{140}Ce) (< 5 %) optimiert.

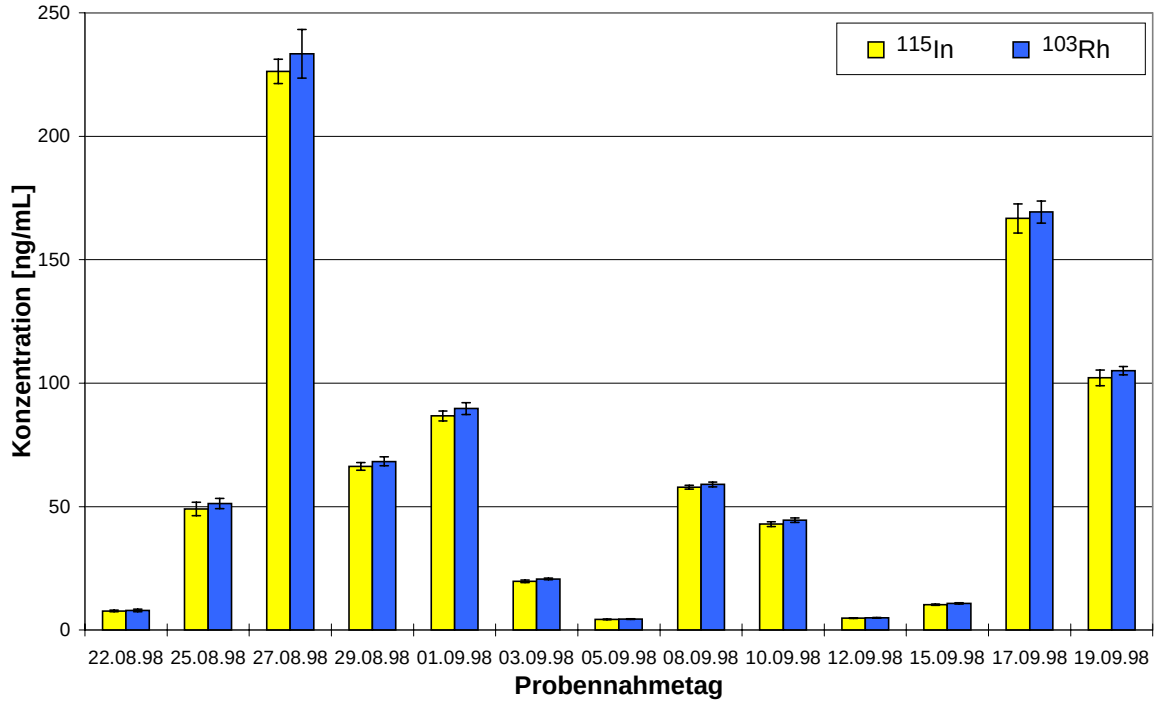
Tab. 25: Betriebsbedingungen der ICP-MS (PlasmaQuad PQ2 Turbo Plus, Fa. Fisons Instruments, VG Elemental).

Generator		Henry, 2,0 kW, 27,12 MHz
Leistung		1400 W
Reflektierte Leistung		8 W
Zerstäuber		Konzentrischer Glaszerstäuber in Scott-Kammer
Förderrate der peristaltischen Pumpe		0,75 mL/min
Zerstäubergasfluß		0,88 L/min
Hilfsgasfluß		1,6 L/min
Arbeitsgasfluß		14 L/min
Interface	Sampler	Pt, Durchmesser 1,0 mm
	Skimmer	Pt, Durchmesser 0,7 mm
Probennahmetiefe		13 mm
Vakuum	„Expansion“	2,6 mbar
	„Intermediate“	$< 10^{-4}$ mbar
	„Analyser“	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$ mbar
Massenbereich		25 - 120 u
Dwell time		„Duale mode“: 640 µs, „pulse counting mode“: 320 µs
Detektor		Analog – „pulse counting“

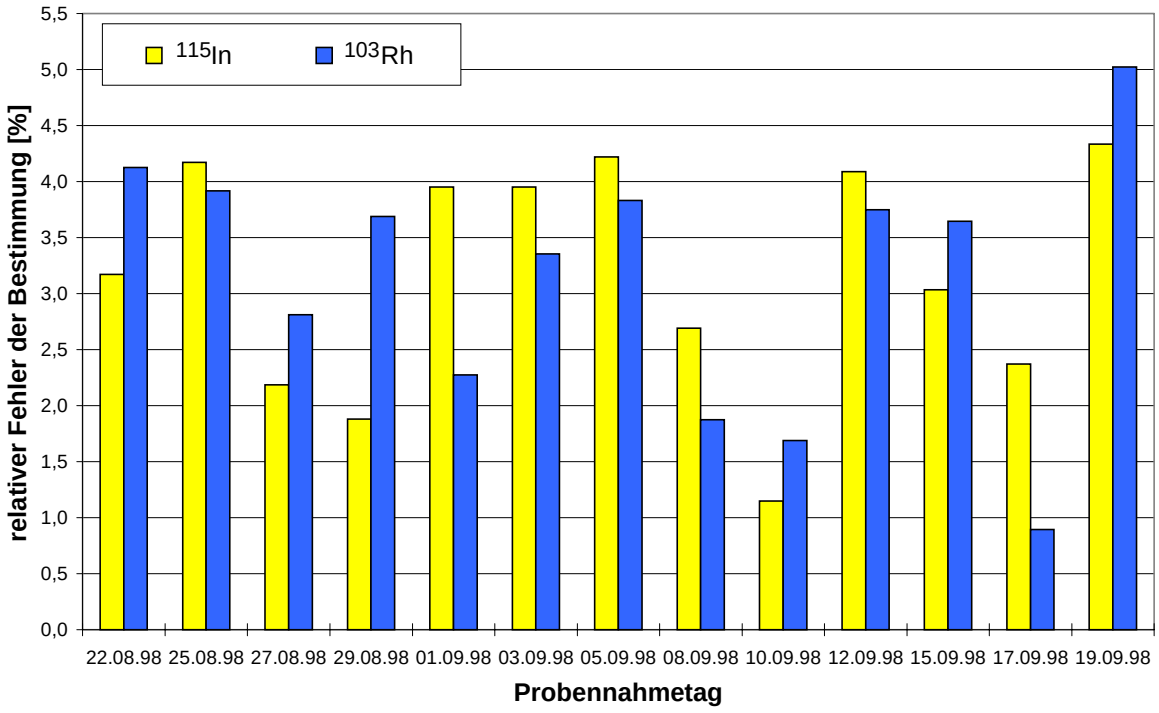
3.2.3.2 Auswahl des geeigneten internen Standards

Im Falle der ICP-MS treten bei hoher Konzentration an Matrixelementen Ablagerungen an Sampler und Skimmer auf. Aufgrund dieser Ablagerungen kommt es zu Änderungen des Drucks im Massenspektrometer und zu Signaldriften. Diese Effekte können durch die Verwendung eines internen Standards bis zu einer gewissen Größe korrigiert werden. Somit wurde ein geeigneter interner Standard zur Korrektur von Signaldriften ermittelt. Hierfür eignen sich besonders die Elemente Rhodium und Indium. Zur Ermittlung des am besten geeigneten internen Standards wurde bei einer Analyse der Aufschlußlösungen von realen Proben jeweils eine Konzentration von 20 ng/mL an Indium bzw. Rhodium in der Lösung vorgelegt und die Richtigkeit (*Abb. 41 (a)*), Präzision (*Abb. 41 (b)*) und Drift (*Abb. 41 (c)*) bei der Verhältnisbildung bei der Bestimmung untersucht. Während in der Richtigkeit und Präzision kaum Unterschiede auftraten, sieht man deutlich, daß bei der Verwendung von Rhodium als interner Standard eine Drift von bis zu maximal 20 % Signalabweichung auftrat. Indium war als interner Standard somit besser geeignet. Dieses beruhte zusätzlich darauf, daß Rhodium nur als Chlorid zugegeben werden konnte und es somit zu einer spektralen Interferenz bei der Nickelbestimmung kam, während Indium als Nitratsalz zur Verfügung stand.

(a)



(b)



(c)

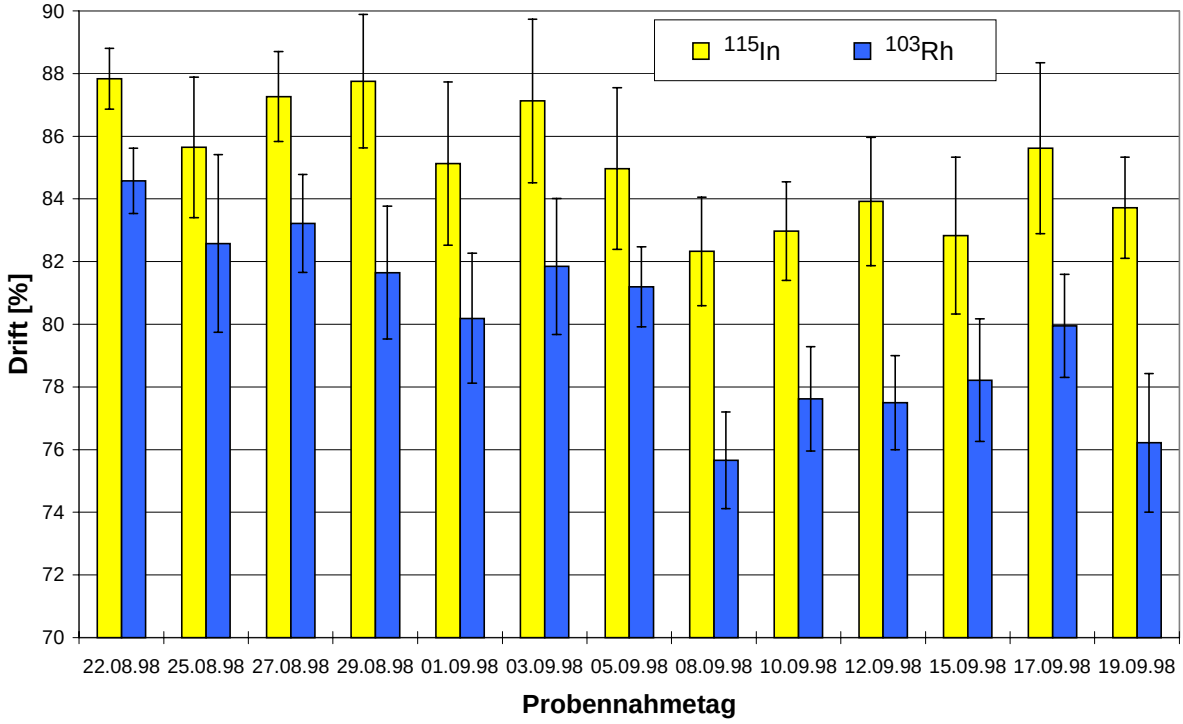


Abb. 41: Einfluß bei der Verwendung von In bzw. Rh als interner Standard auf die Analysenwerte (a), die Präzision (b) bzw. die Drift (c) bei der Bestimmung von Nickel in den Aufschlußlösungen realer Proben.

3.3 BESTIMMUNG DES WASSERLÖSLICHEN NICKELANTEILS AUF AEROSOLBELADENEN FILTERPROBEN

Beim Verfahren zur Speziation von Nickel wurde zuerst der wasserlösliche Anteil an Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen bestimmt. Eine weitere Auftrennung der unlöslichen Spezies sollte nur dann durchgeführt werden, wenn die Ergebnisse zeigen, daß ein großer Anteil des Nickels als unlösliche und krebserregende Verbindungen vorkommt.
Besondere Aufmerksamkeit sollte einer verlustfreien Erfassung des schwerwasserlöslichen Nickelcarbonats geschenkt werden, da $NiCO_3$ aufgrund seiner toxikologischen Eigenschaften in die Verbindungsklasse der löslichen und gering toxischen Nickelspezies eingeordnet werden muß (*Abb. 4*). Nach der Ausarbeitung der Extraktionsvorschriften an Hand von Testaerosolen wurde das Verfahren auf möglicher Störungen untersucht und hinsichtlich seiner Praxistauglichkeit bei realen Proben überprüft.

3.3.1 Experimenteller Aufbau

Zur Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils wurde der in *Abb. 42* wiedergegebene Aufbau verwendet. Hierbei wurde ein einfach aufzubauendes „Batch“-Verfahren eingesetzt. Mit Hilfe der gewählten Apparatur war es möglich gleichzeitig fünf Filterproben zu extrahieren.

(a) (b)

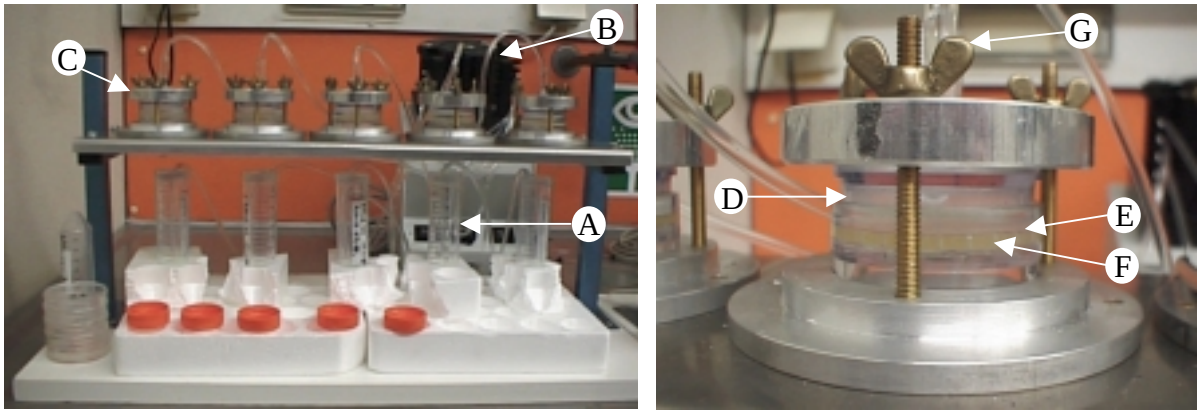


Abb. 42: Gesamtansicht des Aufbaus (a) bzw. Detailansicht eines Filterhalters (b) zur Extraktion des wasserlöslichen Nickelanteils aus aerosolbeladenen Filterproben (A: Probengefäß mit Extraktionsmittel, B: peristaltische Pumpe, C: Filterhalter, D: Gasmaus, E: Probenfilter, F: Lochblende, G: Flügelschraube).

Hierbei wurde das verwendete Lösungsmittel mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe in die Richtung des Filterhalters gepumpt, der direkt über dem PE-Gefäß mit dem Extraktionsmittel positioniert war. Zur Vermeidung von großen Lösungsmittelmengen bzw. einer Verdünnung wurde ein Volumen von 20 mL verwendet, das kontinuierlich im Kreis gefördert wurde. Als Filterhalter für die mit Test- oder Umgebungsaerosolen belegten Cellulosenitratfiltern mit einem Durchmesser von 37 mm wurden Gasmäuse (Fa. Millipore) verwendet. Zur Vermeidung eines Filterdurchbruches sowie zur Sicherstellung einer guten Positionierung des Probenfilters wurde eine Lochblende im unteren Teil des Halters eingelegt. Zur Fixierung des Filterhalters wurden drei Flügelschrauben verwendet. Hierdurch konnte zusätzlich ein unkontrolliertes Auslaufen des Lösungsmittels an der Seite des Halters, aufgrund des sich aufbauenden Strömungswiderstandes und des daraus resultierenden Druckes verhindert werden.

3.3.2 Extraktion von wasserlöslichen Nickelverbindungen

Zu den gut wasserlöslichen Nickelverbindungen gehören das Acetat, Nitrat, Sulfat und die Halogenide mit Ausnahme des Fluorids. Zur Ausarbeitung einer Vorschrift zur Extraktion von wasserlöslichen Nickelverbindungen aus den mit Aerosolen beladenen Filtern wurde $NiCl_2$ als Modellsubstanz verwendet. Im Laufe der Untersuchungen sollten das Lösungsmittelvolumen und die Extraktionszeit als Parameter optimiert werden.

3.3.2.1 Optimierung der Lösungsmittelmenge

Zur Bestimmung des optimalen Extraktionsvolumens wurde das Eluat in verschiedenen Fraktionen gesammelt und die Verteilung des Nickels über die einzelnen Fraktionen mit Hilfe der Graphitofen-AAS bestimmt. Die Vollständigkeit der Extraktion wurde über eine Bestimmung der Nickelkonzentration in der Lösung des nach der Extraktion aufgeschlossenen Filters überprüft. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine schnelle und einfache Kontrolle der Extraktion. Aus der erhaltenen Summenkurve wurde das optimale Lösungsmittelvolumen bestimmt. Ab einer Wiedergewinnungsrate von 95 % wurde die Extraktion als vollständig betrachtet.

Zur Optimierung des Volumens wurden bei einem Volumenfluß von 5 mL/min für zehn Probenfilter jeweils fünf Fraktionen von 10 mL gesammelt und die resultierenden Nickelkonzentrationen in diesen Lösungen bestimmt. Ebenso wurde die Nickelkonzentration der in der Filtriervorrichtung zurückgebliebene Fraktion bestimmt, diese war aber vernachlässigbar klein.

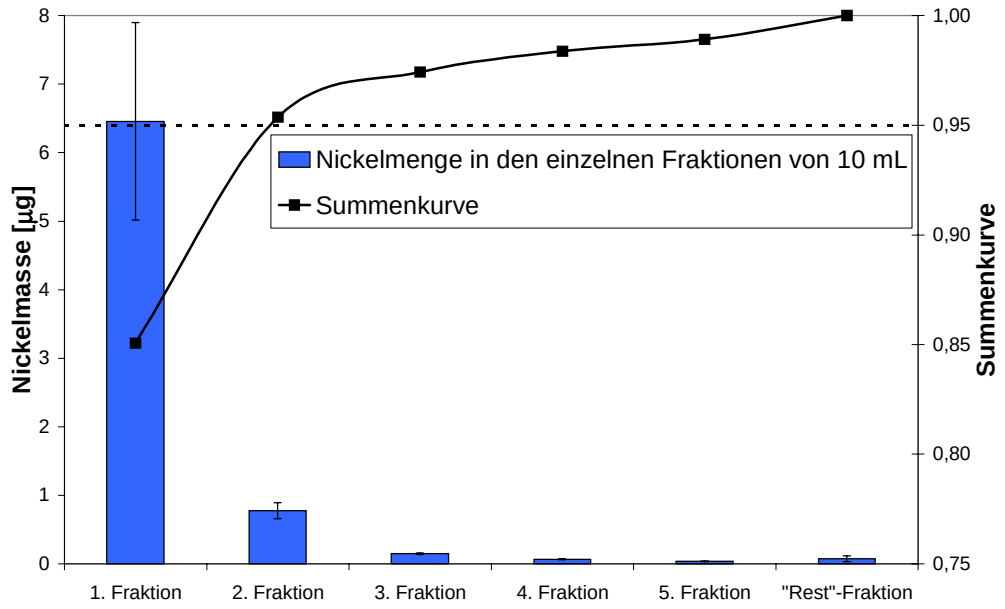


Abb. 43: Ermittlung des Extraktionsverhaltens und Optimierung des Lösungsmittelvolumens für $NiCl_2$ bei der diskontinuierliche Extraktion von mit Testaerosolen belegten Probenfiltern (1 Fraktion = 10 mL, Mittelwerte für 10 Filter).

In *Abb. 43* sind für 10 Filter die Mittelwerte der einzelnen Fraktionen sowie die resultierende Summenkurve dargestellt. Alle Ergebnisse wurden um die Filter- bzw. Filtratblindwerte korrigiert. Man erkennt, daß bereits ca. 85 % des Nickels in der ersten Fraktion gefunden wurden. Eine Extraktionsausbeute von 95 % für Nickel ließ sich mit einem Volumen von 20 mL realisieren, so daß im weiteren Verlauf der Untersuchungen mit diesem Lösungsmittelvolumen gearbeitet wurde.

Nur bei einem trockenen Filter konnte eine vollständige Benetzung des Cellulosenitratfilters erreicht werden, da sich aufgrund des Strömungswiderstandes zuerst ein Flüssigkeitsfilm über dem Filter aufbaute, bevor die Flüssigkeit, aufgrund des sich aufbauenden Druckes, das Filtermaterial durchdrang. Bei einem teilweise oder vollständig nassen Probenfilter bildete sich oberhalb des Filters kein Flüssigkeitsfilm aus. In diesem Fall trat eine Extraktion nur an der Stelle auf, an der der Lösungsmitteltropfen auf den Filter auftraf. Eine weitere Verringerung des Volumens des Extraktionsmittels war aufgrund des Totvolumens des experimentellen Aufbaus von 10 mL nicht möglich. Unterhalb von 20 mL könnte der Filterhalter leerlaufen und eine unvollständige Extraktion des Filters auftreten.

3.3.2.2 Optimierung der Exktraktionszeit

Zur Optimierung der Extraktionszeit wurden insgesamt zehn Filterproben über einen Zeitraum von sieben Stunden extrahiert, und die zu einer vollständigen Extraktion von $NiCl_2$ notwendige Zeit ermittelt. Dabei wurden bei einem Volumenfluß von 5 mL/min pro Filter 20 mL Wasser als Extraktionsmittel eingesetzt. Nach jeweils 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 und 420 min wurde der Extraktionslösung 100 µL entnommen und die Nickelkonzentration im Filtrat mit Hilfe der GF-AAS bestimmt. Zur Bestimmung der Gesamtmenge an extrahiertem Nickel wurde die Elementkonzentration in der Aufschlußlösung nach siebenstündiger Extraktion der Filter bestimmt.

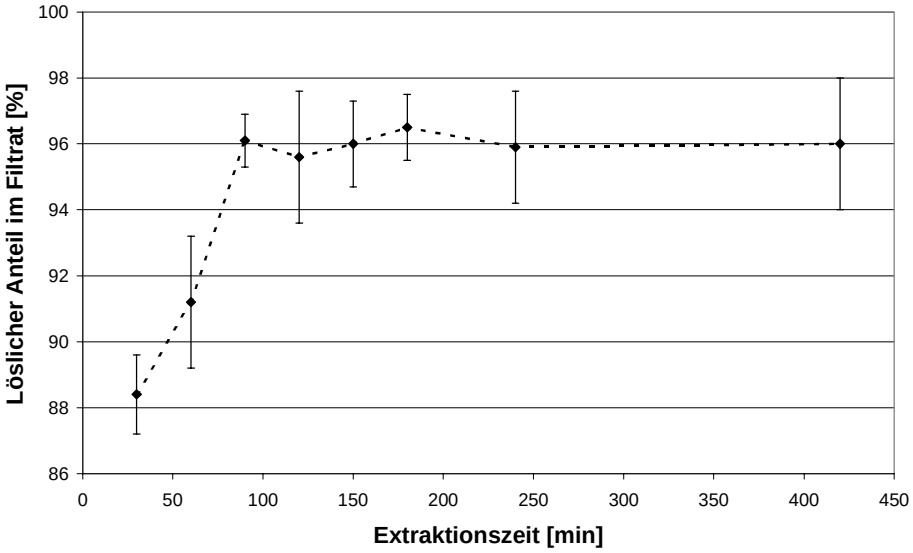


Abb. 44: Optimierung der Extraktionszeit für die kontinuierliche Extraktion von $NiCl_2$ mit Wasser (Mittelwerte von 4 Einzelmessungen).

In *Abb. 44* sind die Mittelwerte für die relativen Anteile an Nickel in den Filtraten bei der zeitabhängigen kontinuierlichen Extraktion von $NiCl_2$ mit Wasser dargestellt. Man erkennt, daß nach Extraktionszeiten von 30 und 60 min 88 bzw. 91 % des Nickels extrahiert wurden. Nach einer Extraktionszeit von 90 min wurden insgesamt 95 % des Nickels im Filtrat wiedergefunden. Eine weitere Erhöhung der Extraktionszeit führte jedoch zu keiner signifikanten Erhöhung der Wiederfindungsrate. Um eine maximale Wiederfindungsrate bei minimaler effektiver Extraktionszeit zu erreichen, wurden bei der Extraktion von wasserlöslichen Nickelspezies die in *Tab. 26* aufgelisteten Parameter verwendet.

Tab. 26: Optimierte Parameter für die Extraktion wasserlöslicher Nickelspezies.

Extraktionsmittel	Wasser
Volumen	20 mL
Dauer	90 min
Volumenfluß	5 mL/min

3.3.3 Extraktion von schwerlöslichem Nickelcarbonat

Nickelcarbonat besitzt im Vergleich zu den gut wasserlöslichen Verbindungen nur eine geringe Löslichkeit (0,093 g/L in Wasser bei 25 °C [258]), sollte jedoch aufgrund seiner toxikologischen Eigenschaften in einem gemeinsamen Teilschritt mit den gut wasserlöslichen Verbindungen erfaßt und bestimmt werden. Über die Isolierung von Nickelcarbonat als einzelne Fraktion bei einem Trennverfahren ist bislang in der Literatur noch nicht berichtet worden.

3.3.3.1 Erzeugung von mit Nickelcarbonat belegten Filtern

Zur Ausarbeitung der Extraktionsvorschrift war es somit notwendig, Filterproben mit einem Testaerosol von $NiCO_3$ herzustellen. Da sich $NiCO_3$ nur in Säuren gut lösen läßt, wurde die Suspensionsmethode eingesetzt, wie es bereits am Beispiel der Erzeugung von Nickelsulfidaerosolen beschrieben wurde. Das $NiCO_3$ wurde durch die homogene Fällung aus einer Lösung von $NiCl_2$ durch Zugabe einer Lösung an Na_2CO_3 hergestellt:

$$NiCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow NiCO_3 + 2\,NaCl \qquad \text{Gl. 14}$$

Anschließend wurde die erhaltene Suspension abfiltriert und der Niederschlag mit warmem und kaltem Wasser gewaschen. Aus diesem erzeugtem $NiCO_3$-Pulver wurde eine Suspension mit einer Konzentration von 0,01 M hergestellt. Aus dieser wurde mit Hilfe eines Babbingtonzerstäubers im Aerosolgenerator ein Testaerosol von $NiCO_3$ erzeugt.

3.3.3.2 Analyse der Partikel mit Hilfe der EDX

Zur Überprüfung der Vollständigkeit bei der Herstellung des $NiCO_3$ bzw. zur Überprüfung auf Einschlüsse von Nickelchloridpartikel infolge von Mitfällung wurden die mit dem Testaerosol belegten Filterproben mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz (EDX) untersucht.
Die erhaltenen Ergebnisse der Analyse mit der EDX zeigten, daß in den analysierten Proben nur 0,4 ± 0,3 % an Chlor anwesend war, so daß rückgeschlossen werden kann, daß der Anteil an $NiCl_2$ in den untersuchten Partikel vernachlässigbar klein war. So konnte sichergestellt werden, daß ein Aerosol aus $NiCO_3$ über den oben beschriebenen Weg hergestellt werden konnte. Eine Bestimmung des Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffanteils in den Partikeln war nicht möglich, da ohne den Cellulosenitrat-Filter eine Elementbestimmung nicht durchgeführt werden konnte. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Erzeugung eines Aerosols von $NiCO_3$ reproduzierbar durchgeführt werden konnte und in den abgeschiedenen Partikeln reines $NiCO_3$ vorlag.

3.3.3.3 Diskontinuierliche Extraktion

Zur Optimierung der Erfassung des Anteils an schwerlöslichem Nickelcarbonat wurden erneut diskontinuierliche Extraktionen zur Bestimmung der optimalen Lösungsmittelmenge und Extraktionszeit durchgeführt.

3.3.3.3.1 Einsatz von Wasser als Extraktionsmittel

Bei einem ersten Versuch sollte überprüft werden, ob durch eine ausreichend lange Extraktion mit Wasser als Lösungsmittel eine vollständige Erfassung des $NiCO_3$ erreicht werden kann. Hierbei wurde aufgrund der bereits genannten Gründe erneut eine Lösungsmittelmenge von 20 mL verwendet. Das Extraktionsvolumen sollte jedoch nicht erhöht werden, um eine Verschlechterung des Nachweisvermögens zu verhindern. Der Volumenfluß von 5 mL/min wurde nicht geändert, da in Voruntersuchungen gezeigt werden konnte, daß das Extraktionsverhalten nahezu unabhängig vom Volumenfluß ist. Aus *Abb. 45* wird ersichtlich, daß beim Einsatz von Wasser als Lösungsmittel nach Extraktionszeiten von 60 min erst 40 % des $NiCO_3$ gelöst werden konnte.

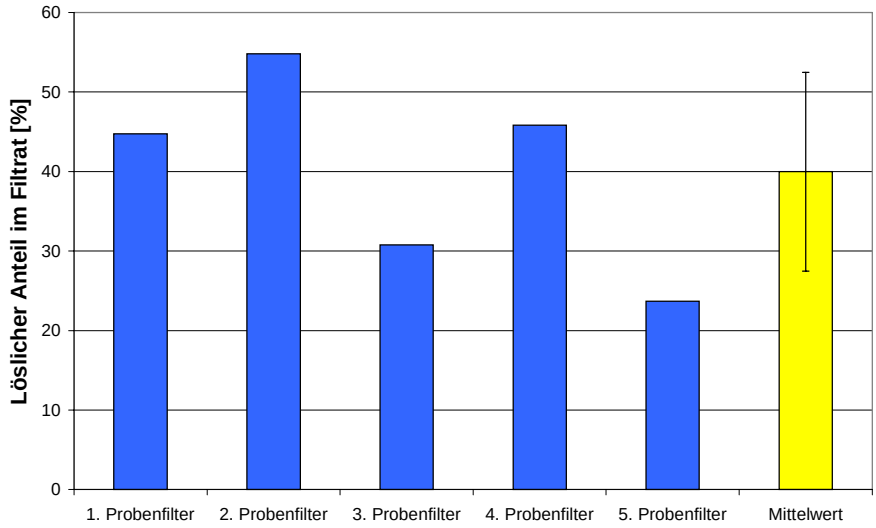


Abb. 45: Ermittlung des löslichen Anteils bei der Extraktion eines mit $NiCO_3$ belegten Filters mit 20 mL Wasser bei einem Volumenfluß von 5 mL/min und einer Extraktionszeit von 60 min.

Auch nach Extraktionszeiten von mehreren Stunden war es nicht möglich, das Nickelcarbonat vollständig vom Filter zu extrahieren. Somit zeigte sich, daß Wasser als Extraktionsmittel nicht geeignet ist, um eine vollständige Erfassung des $NiCO_3$ zu gewährleisten.

3.3.3.3.2 Einsatz einer Lösung von 0,01 M an EDTA als Extraktionsmittel

Zur Erfassung der löslichen Spezies zusammen mit der schwerwasserlöslichen Verbindung $NiCO_3$ sollte einer wäßrigen Pufferlösung EDTA als Komplexbildner zugesetzt werden. Hierfür wurde eine Konzentration von 0,01 M an EDTA verwendet und damit wurden insgesamt acht mit $NiCO_3$ belegte Probenfilter extrahiert. Dabei wurde ein Volumen von 20 mL bei einem Volumenfluß von 5 mL/min im geschlossenen Kreislauf kontinuierlich durch die Filter gepumpt. Nach Extraktionszeiten von 30, 60, 90 und 120 min wurde die Nickelkonzentration in einem Volumen von 100 µL an Eluat bestimmt und nach Beendigung der Extraktion der gelöste Anteil durch Bestimmung der nach Vollaufschluß des Probenfilters erhaltenen Lösung ermittelt. Es stellte sich heraus, daß bereits nach Extraktionszeiten von 30 bzw. 60 min 99,1 ± 0,6 % bzw. 99,6 ± 0,2 % des Nickels mit der Lösung von EDTA extrahiert werden konnte (*Abb. 46*).

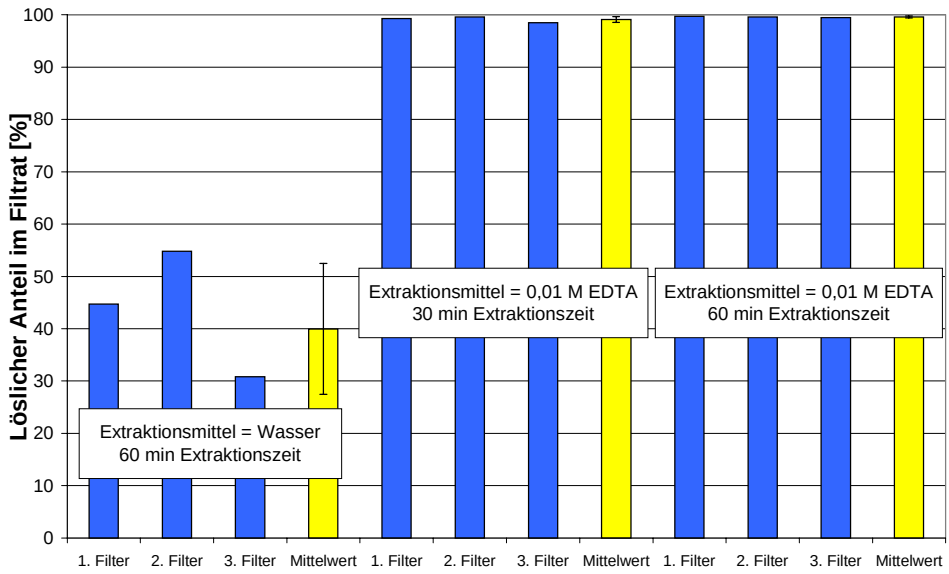


Abb. 46: Extraktion eines mit $NiCO_3$ belegten Filters unter Verwendung von 20 mL Wasser bzw. einer Lösung von 0,01 M an EDTA bei einem Volumenfluß von 5 mL/min und Extraktionszeiten von 30 bzw. 60 min.

Eine Verringerung der Konzentration an EDTA führte zu schlechteren Extraktionsausbeuten nach 60 min, so daß für die weiteren Untersuchungen eine Lösung von 0,01 M an EDTA zur Erfassung des schwerlöslichen Nickelcarbonats verwendet wurde.

3.3.3.4 Vergleich der Extraktion von $NiCl_2$ mit Wasser und mit 0,01 M an EDTA

Abschließend sollte untersucht werden, ob die Extraktion von $NiCl_2$ durch den Einsatz von EDTA als Komplexbildner verbessert werden konnte. Hierfür wurde eine diskontinuierliche Extraktion von insgesamt sechs Probenfiltern durchgeführt und die Nickelkonzentration in insgesamt fünf Fraktionen mit einem Volumen von je 10 mL mit Hilfe der GF-AAS bestimmt. Bei der Extraktion von $NiCl_2$ mit EDTA konnte bereits in der ersten Fraktion 91 ± 4 % des Nickels wiedergefunden werden, während beim Einsatz von Wasser in den ersten 10 mL nur 85 ± 2 % des Nickels wiedergefunden werden konnten. Mit 20 bzw. 30 mL konnte beim Einsatz von EDTA bzw. Wasser eine 97-%ige Extraktion des $NiCl_2$ erreicht werden (*Tab. 27*). Die vergleichenden Untersuchungen mit Wasser und einer Lösung von 0,01 M an EDTA konnten somit zeigen, daß durch Einsatz von EDTA als Komplexbildner auch die Extraktion des wasserlöslichen $NiCl_2$ verbessert werden konnte.

Tab. 27: Anteil an Nickel in den unterschiedlichen Fraktionen bei der diskontinuierlichen Extraktion von mit $NiCl_2$ belegten Filtern bei einem Volumenfluß von 5 mL/min und der Verwendung von Wasser bzw. einer Lösung von 0,01 M an EDTA als Extraktionsmittel (1 Fraktion = 10 mL).

Fraktion	Extraktionsmittel			
	Wasser		Lösung von 0,01 M an EDTA	
	Anteil [%]	Summenkurve [%]	Anteil [%]	Summenkurve [%]
1	85 ± 2	85,1	91 ± 4	90,6
2	10,3 ± 0,5	95,4	7,0 ± 3,3	97,6
3	2,1± 0,6	97,5	1,4 ± 0,5	99,0
4	0,9 ± 0,3	98,4	0,5 ± 0,1	99,5
5	0,5 ± 0,2	98,9	0,2 ± 0,1	99,8
Filterrückstand	1,1 ± 0,7	100,0	0,3 ± 0,1	100,0

Die Löslichkeit der mit EDTA unlöslichen Nickelverbindungen in der Fraktion, die das $NiCO_3$ enthält, lag für alle untersuchten Verbindungen (NiS, Ni und NiO) unterhalb von 2 %. Zur Gewährleistung einer vollständigen und reproduzierbaren Erfassung der mit EDTA löslichen Nickelverbindungen in mit Umgebungsaerosolen belegten Probenfiltern, wurde die Extraktionszeit auf 120 min erhöht. Hierdurch konnte gleichzeitig eine Beeinflussung der Extraktion durch Begleitsubstanzen auf den Probenfiltern, wie z.B. durch Rußpartikel oder organische Verbindungen, minimiert werden (*Tab. 28*).

Tab. 28: Optimierte Parameter der Extraktion der mit EDTA löslichen Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen.

Extraktionsmittel	Lösung von 0,01 M an EDTA
Volumen	20 mL
Dauer	120 min (im geschlossenen Kreislauf)
Volumenfluß	5 mL/min

3.3.4 Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils und der Gesamtkonzentration in realen Proben

Nach der Entwicklung eines Verfahrens zur Ermittlung der löslichen Nickelanteile und den Untersuchungen möglicher Störungen sollte das anhand von Testaerosolen entwickelte Verfahren auf seine Praxistauglichkeit untersucht werden. Hierfür wurden sowohl Außenluftproben gesammelt, als auch Filterproben von Sammelstellen des LUA zur Verfügung gestellt und das entwickelte Trennschema eingesetzt.

3.3.4.1 Probennahme von realen Proben

Zur Probennahme wurde das vom Landesumweltamt verwendete Verfahren mit dem LIB-Probennahmegerät verwendet (*Abb. 47*). Der Probensammler ist nach der früheren Bezeichnung des LUA, der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz, benannt und wird im Routinebetrieb seit mehr als 30 Jahren zur gesetzlichen Immissionsüberwachung eingesetzt [171, 172]. Bei dem LIB-Sammler werden Cellulosenitratfilter (Fa. Sartorius) mit einem Gesamtdurchmesser von 120 mm eingesetzt. Die effektiv beladene Fläche hat jedoch nur einen Durchmesser von 100 mm.

(a) (b)

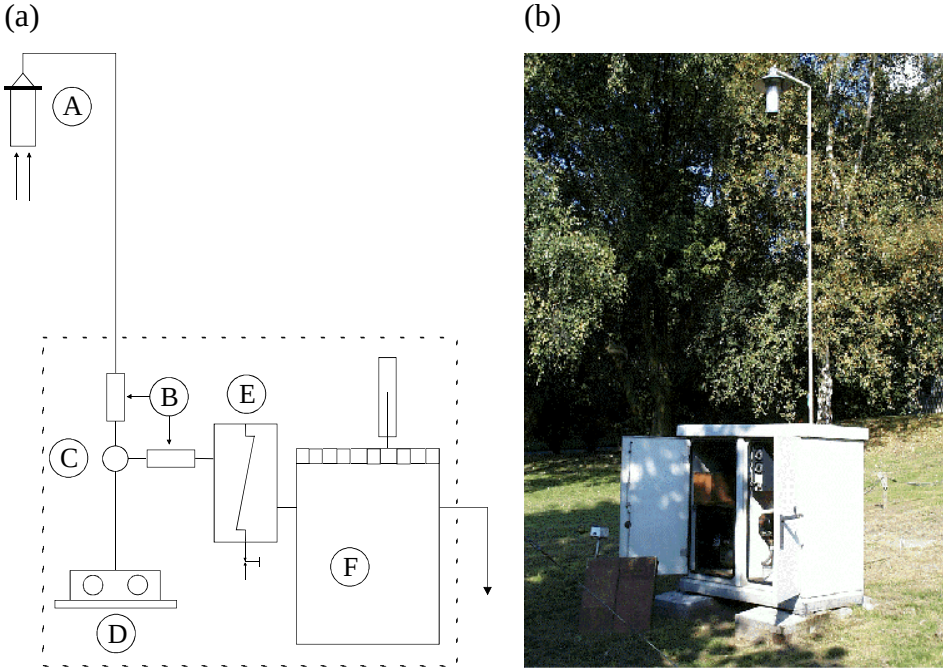


Abb. 47: Prinzip (a) und Foto (b) des LIB-Probensammlers für Umgebungsaerosole (A: Probennahmekopf, B: Schalldämpfer, C: Pumpe, D: Steuereinheit, E: Kühler, F: Massenflußmeßgerät).

Die luftgängigen Partikel wurden im Probennahmekopf über einen Zeitraum von 24 Stunden auf den Filtern abgeschieden. Es wurde in einer Höhe von 3,5 m über dem Boden gesammelt, um keine Staubbestandteile aus Bodennähe zu sammeln. Insgesamt wurden im Probennahmezeitraum Luftvolumina von ca. 300 m^3 mit Hilfe einer Pumpe durch den Filter gesaugt. Die in der Pumpe auf 60 °C erwärmte Probenluft wird in einem nachgeschalteten Kühler auf 24 °C abgekühlt und strömt dann durch ein Massenflußmeßgerät. Nach Ablauf eines Meßzeitintervalls, das mit Hilfe von Zeitschaltuhren und der Steuereinheit kontrolliert wird, schaltete sich die Pumpe, deren Geräuschpegel durch zwei Schalldämpfern minimiert wird, automatisch ab. Da mehrere Untersuchungen an einem, mit einem vom LUA zur Verfügung gestellten Probennahmegerät, gesammelten Filter, bzw. an einer vom Landesumweltamt zur Verfügung gestellten Filterhälfte durchgeführt werden mußten, wurden die Probenfilter mit speziellen Werkzeugen aufgeteilt. Zur Bestimmung des wasserlöslichen Nickelanteils wurde ein Teilstück mit einem Durchmesser von 37 mm verwendet, da das mit Testaerosolen ausgearbeitete Verfahren bereits mit Filtern des gleichen Durchmessers optimiert wurde. Somit wurden insgesamt 13,6 % der effektiv beladenen Fläche zur Nickelspeziation verwendet. Dies bedeutete zwar eine entsprechende Verschlechterung der relativen Nachweisgrenze stellte jedoch die Möglichkeit der Absicherung von Ergebnissen durch eine Doppelbestimmungen an der gleichen Probe sicher. Insgesamt wurden an den drei folgenden Probennahmeorten Außenluftproben untersucht:

- Probennahmestelle am Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (Bezeichnung = **ISAS**)
- Probennahmestelle des Landesumweltamtes in Dortmund-Hörde (**DOHO**)
- Probennahmestelle des Landesumweltamtes am Haardter Berg in Siegen (**SIGH**)

Außer am ISAS wurden Umgebungsaerosolen aus der Nähe von zwei stahlverarbeitenden Industriebetrieben (DOHO und SIGH) untersucht. Die Probennahmestelle des ISAS liegt südwestlich des aktiven Stahlwerkes „Phoenix“, wo sich die Probennahmestelle DOHO befindet. Die Sammelstelle läßt sich trotz der regionalen Nähe zu stark besiedelten Industriegebieten des Ruhrgebietes als städtisch weniger belastetet einordnen, da der vorherrschende Wind am ISAS aus dem Südwesten kommt. Der Zustrom unbelasteter Luft führt somit zu einer Verdünnung der lokalen Konzentrationen, die durch übliche Immissionsquellen, wie z.B. den Industrieanlagen oder dem Kraftverkehr, hervorgerufen werden können. Die Sammelstellen in Siegen und Dortmund-Hörde vertreten im Gegensatz zu der des ISAS Expositionen unterschiedlich stark belasteter Orte.

3.3.4.2 Charakterisierung der realen Proben mit Hilfe von Aufnahmen der REM

Zur ersten Charakterisierung der gesammelten Umgebungsaerosole wurden erneut Aufnahmen mit der REM angefertigt. Hierzu wurden Probenfilter, die sowohl an der Probennahmestelle des ISAS (*Abb. 48*), als auch an der Probennahmestelle des LUA (DOHO) (*Abb. 49*) gesammelt wurden, untersucht. Die Umgebungsaerosole an beiden Sammelstellen, wovon Aufnahmen der REM angefertigt wurden, sind zur besseren Vergleichbarkeit am gleichen Probennahmetag (26.02.2000) gesammelt worden.

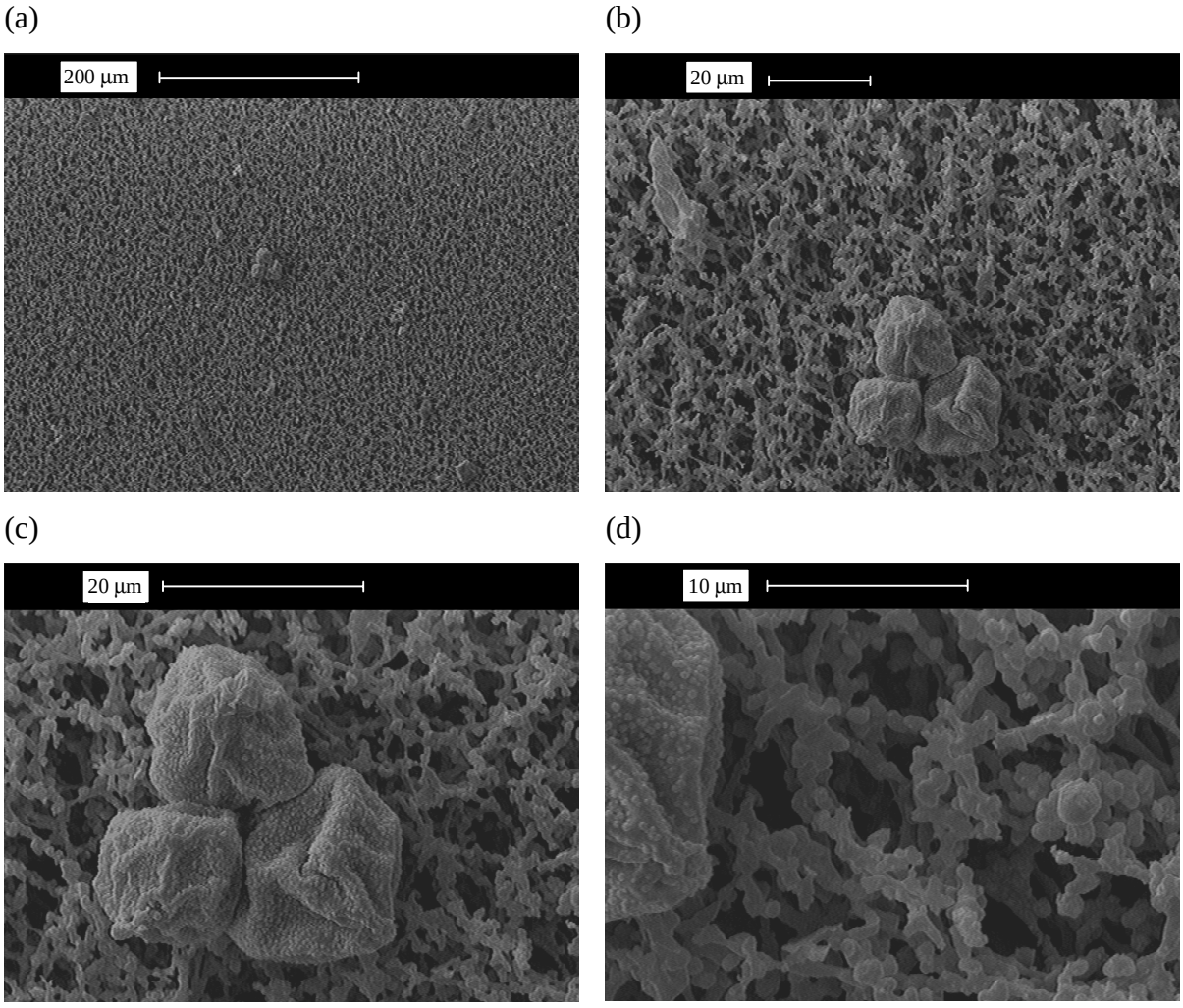
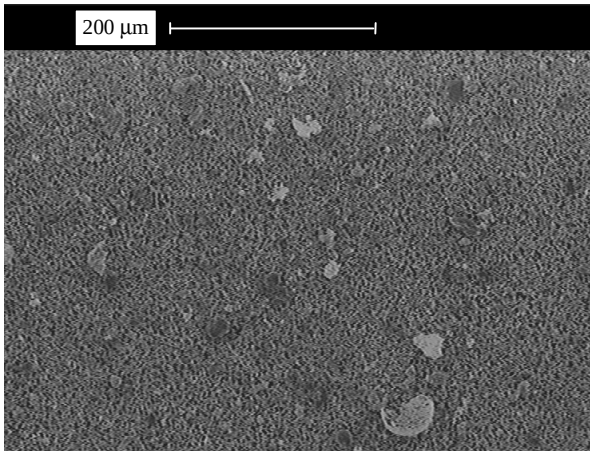
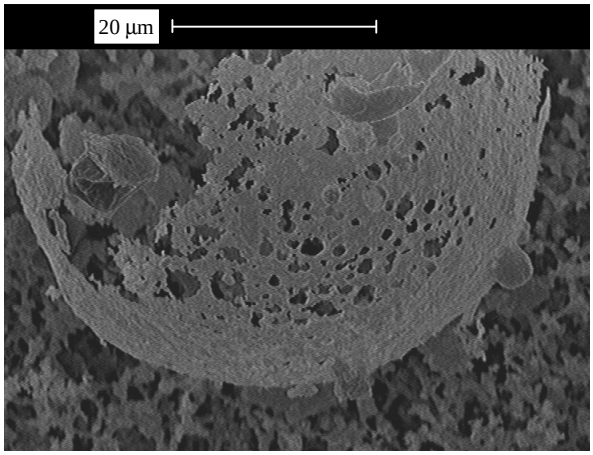


Abb. 48: Aufnahmen mit der REM für mit Umgebungsaerosolen belegte Filterproben im Falle der Probennahmestelle am ISAS; Vergrößerung: 200-fach (a), 1.000-fach (b), 2.000-fach (c), 4.000-fach (d).

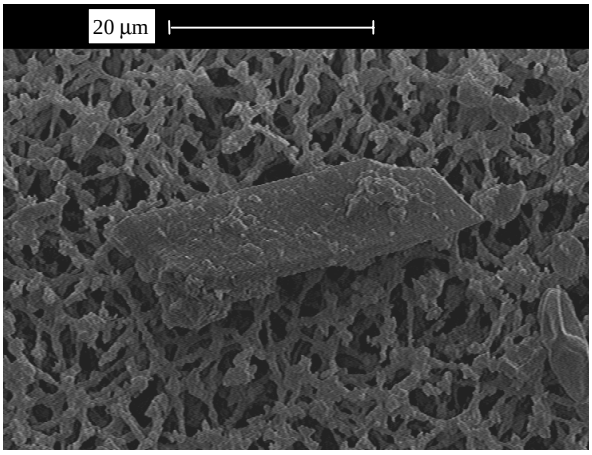
(a)



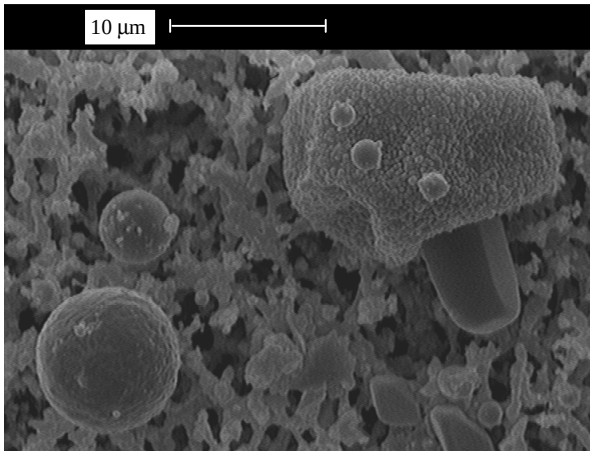
(b)



(c)



(d)



(e)

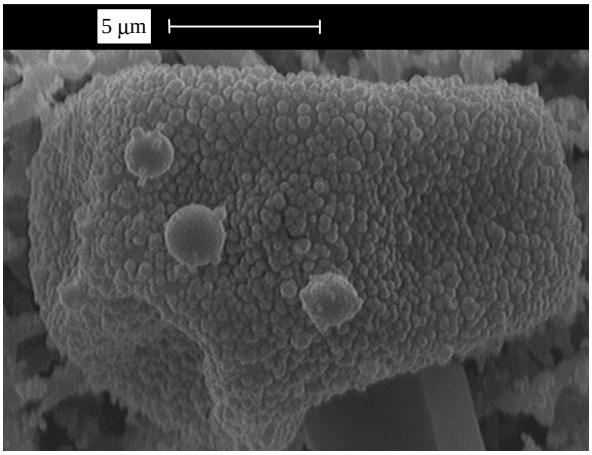


Abb. 49: Aufnahmen mit der REM für mit Umgebungsaerosolen belegte Filterproben im Falle der Probennahmestelle DOHO; Vergrößerung: 200-fach (a), 2.000-fach (b), 2.000-fach (c), 3.000-fach (d), 6.000-fach (e).

Die mit Umgebungsaerosolen belegten Filterproben unterscheiden sich deutlich bezüglich der Partikelanzahl (*Abb. 48 (a)* bzw. *Abb. 49 (a)*) sowie der Morphologie. Trotz der Nähe der

Probennahmeorte ISAS und DOHO konnte man visuell bei den Filterproben eine geringere Belegung auf den Filtern der Sammelstelle am ISAS beobachten. Bei Filterproben der beiden Sammelstellen lassen sich Partikel mit stark unterschiedlichen Formen erkennen. Die Partikel können aufgrund ihres charakteristischen Aussehens mit hoher Wahrscheinlichkeit als Pollen, Blütenstaub (*Abb. 48 (c)*) oder Rußteilchen identifiziert werden. Bei den Aufnahmen der Aerosolproben, die in der Nähe eines stahlverarbeitenden Betriebes gesammelt wurden, lassen sich ebenfalls solche zurückfinden (*Abb. 49 (d)* bzw. *(e)*). Weiterhin treten einige sehr symmetrisch runde Partikel (*Abb. 49 (d)*) auf, die wahrscheinlich auf Schmelzprozesse aus der Stahlproduktion zurückgehen. Aber auch scharfkantige (*Abb. 49 (c)*) oder abgeplatzte (*Abb. 49 (b)*) Partikel treten auf, die wahrscheinlich industriellen Ursprungs sind.

3.3.4.3 Sammelstelle SIGH

Die ausgestanzten Filterproben wurden mit einer Lösung von 0,01 M an EDTA unter den in *Tab. 28* aufgelisteten Parametern extrahiert und der mit EDTA lösliche Anteil mit Hilfe der GF-AAS ermittelt. Jeder Bestimmung lagen vier Einzelmessungen zu Grunde. Für die Untersuchungen mit der ICP-MS wurden die Filterproben mit Hilfe eines mikrowellenassistierten Vollaufschlusses in Lösung gebracht. Eine Bestimmung von Nickel mit Hilfe der GF-AAS war aufgrund der hohen Säurekonzentration nicht möglich. Die zur Durchführbarkeit der AAS notwendige Verdünnung konnte aufgrund der Gefahr des Unterschreitens der Nachweisgrenze nicht durchgeführt werden. Zur Analyse wurden die klaren Aufschlußlösungen auf ein Volumen von 25 mL gebracht und mit In (c = 20 ng/mL) als internem Standard versetzt. In den Aufschlußlösungen wurden zur Bestimmung von Nickel sechs Einzelmessungen durchgeführt. Die analytischen Parameter bei der Ermittlung des wasserlöslichen und -unlöslichen Anteils von Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen sind in der *Tab. 29* aufgelistet.

Tab. 29: Analytische Parameter bei der Ermittlung des wasserlöslichen bzw. -unlöslichen Anteils an Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen.

Ausgestochener Filterausschnitt	10,6 cm^2
Anteil des Filterauschnittes an der Gesamtfläche	13,6 %
NWG für wasserlösliche Nickelverbindungen	0,2 ng/m^3
NWG für wasserunlösliche Nickelverbindungen nach Vollaufschluß	0,1 ng/m^3

Für insgesamt 66 Filterproben der Probennahmestelle SIGH wurden über den Zeitraum vom 02.07.98 – 24.12.98 der wasserlösliche und der wasserunlösliche Anteil an Nickel untersucht. Der wasserlösliche und -unlösliche Anteil des Nickels sowie die Gesamtkonzentrationen an Nickel, sind in *Tab. 38* (Anhang) aufgelistet.

In *Abb. 50* sind exemplarisch für zehn Filterproben die Konzentrationen des mit EDTA löslichen Anteils, der Gesamtnickelkonzentration, sowie der relative Anteil an mit EDTA löslichen Verbindungen dargestellt. Hieraus wird deutlich, daß die Ergebnisse starken Schwankungen unterliegen. So variiert die Gesamtkonzentration für den Zeitraum vom 27.08.98 – 17.09.98 zwischen 2 und 150 ng/m^3, der mit EDTA lösliche Anteil weist Werte zwischen 3 und 30 % auf.

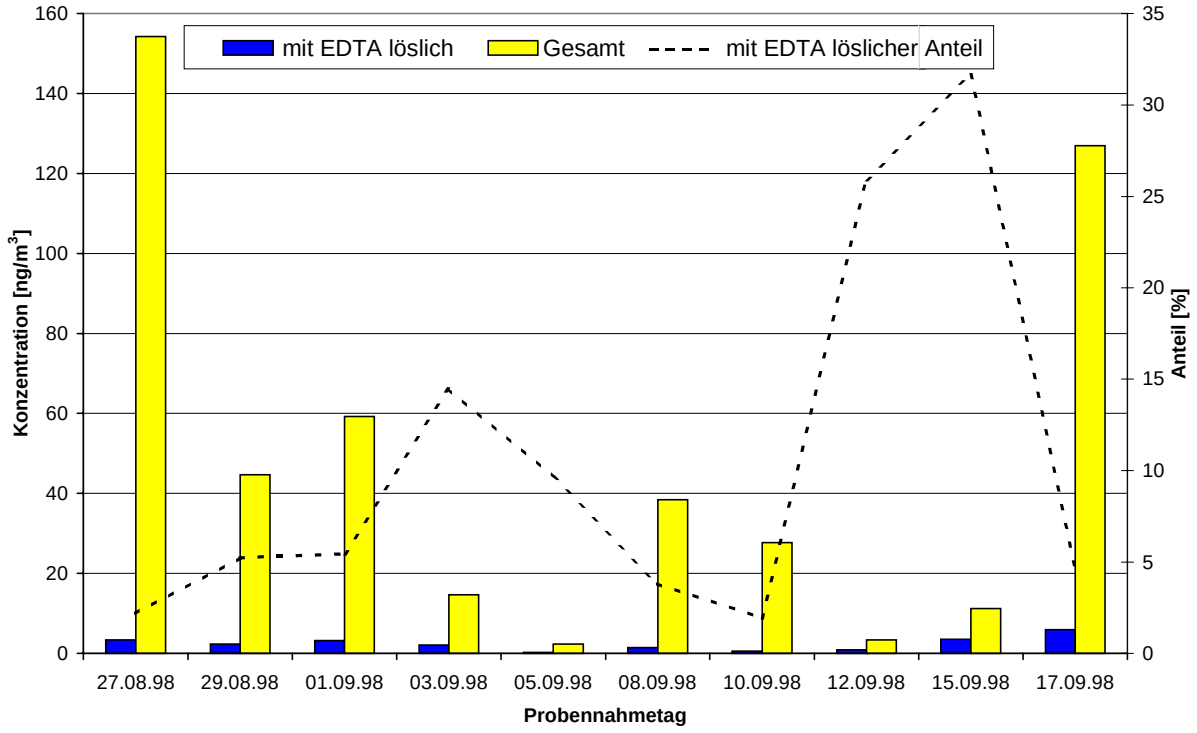


Abb. 50: Konzentrationen des mit EDTA löslichen Anteils an Nickel und des Gesamtnickels sowie der Anteil der mit EDTA löslichen Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen für die Probennahmestelle SIGH im Zeitraum vom 27.08.98 – 17.09.98 (n = 10).

In *Abb. 51* bzw. *Abb. 52* sind für alle untersuchten Filterproben der Probennahmestelle SIGH die Konzentrationen des Gesamtnickels und der mit EDTA löslichen Nickelverbindungen sowie deren Anteil an dem gesamten Nickel in den Umgebungsaerosolen wiedergegeben.

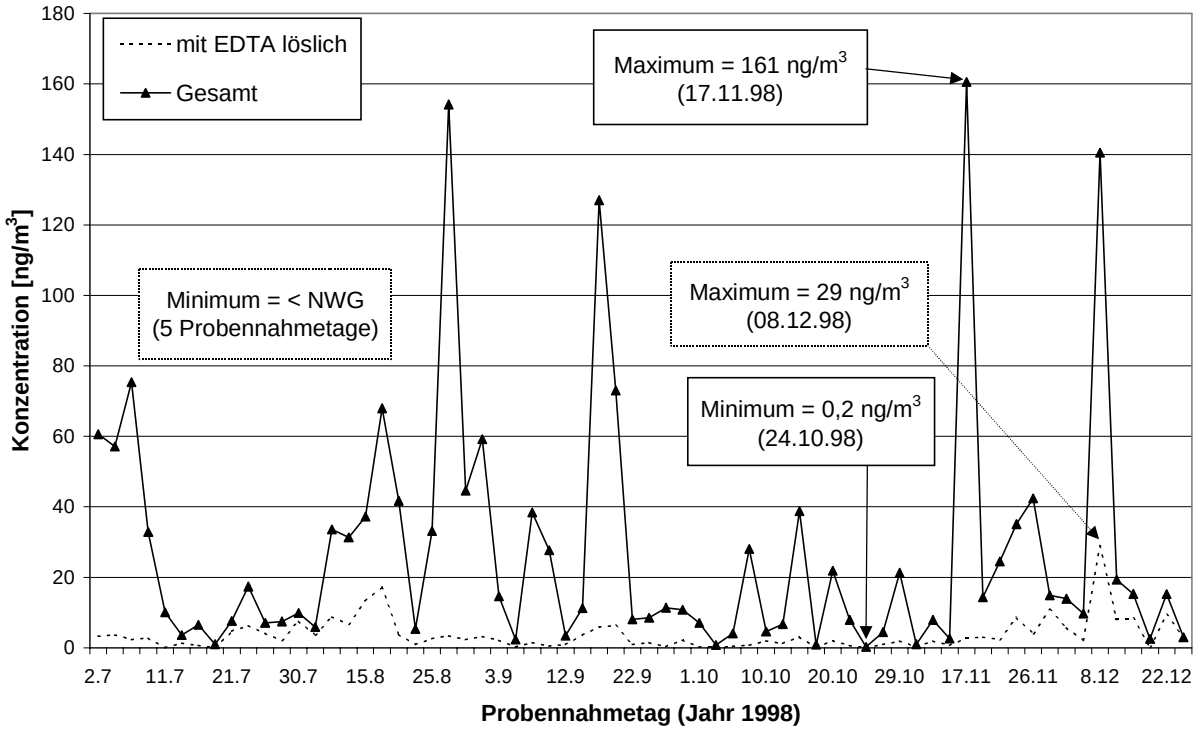


Abb. 51: Konzentrationen des mit EDTA löslichen Anteils an Nickel bzw. die nach Vollaufschluß ermittelten Gesamtnickelkonzentrationen in Umgebungsaerosolen für die Probennahmestelle SIGH im Zeitraum vom 02.07.98 – 24.12.98 (n = 66).

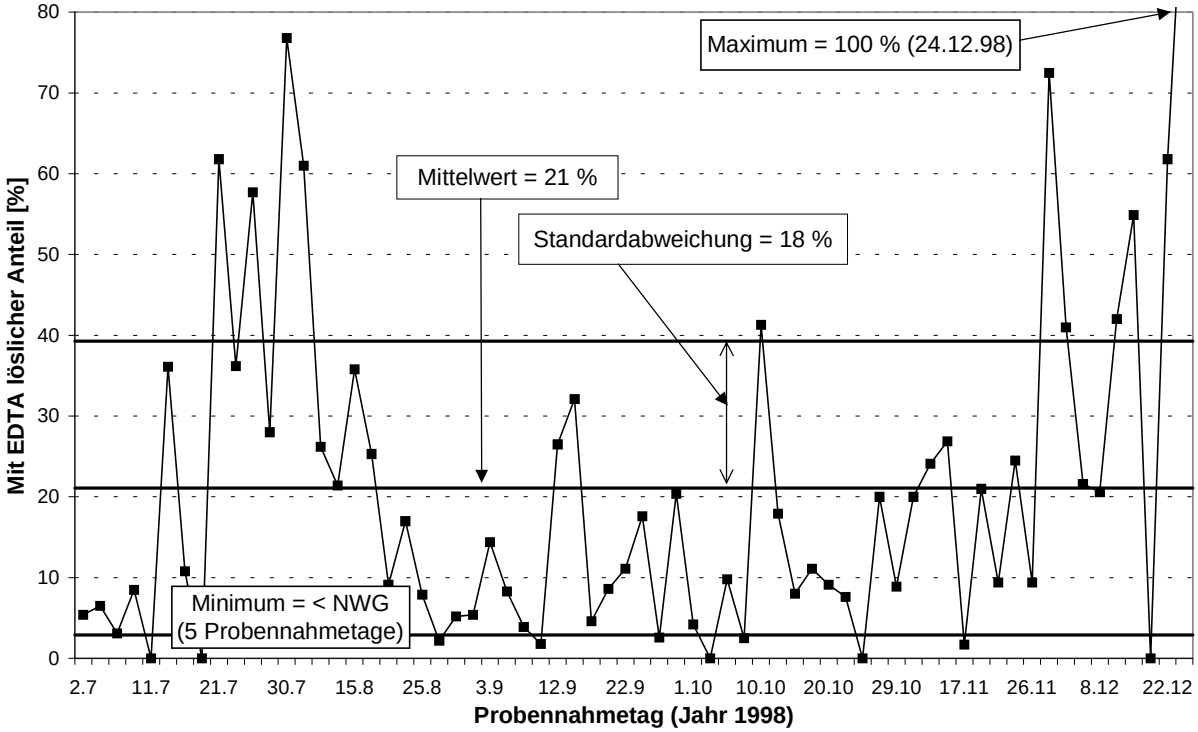


Abb. 52: Mit EDTA löslicher Anteil der Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen für die Probennahmestelle SIGH im Zeitraum 02.07.98 – 24.12.98 (n = 66).

Die größte ermittelte Gesamtkonzentration für Nickel betrug am 17.11.98 161 ng/m^3, der Minimalwert für das Gesamtnickel wurde am 24.10.98 gefunden und betrug 0,2 ng/m^3. Der erhaltene Mittelwert von 28 ± 36 ng/m^3 bzw. Median von 14 ng/m^3 weist darauf hin, daß eine starke Belastung der Luft in der Nähe des untersuchten Stahlwerkes auftritt. Es fällt auf, daß an vier untersuchten Probennahmetagen Gesamtnickelkonzentrationen von mehr als 100 ng/m^3 gefunden wurden. Diese könnten z.B. auf ein unsachgemäßes Entlüften durch den Schornstein verursacht worden sein. Die Konzentration des mit EDTA löslichen Anteils wies über den gesamten untersuchten Zeitraum einen Mittelwert von 3,7 ± 4,6 ng/m^3 bzw. einen Median von 2,3 ng/m^3 auf. Dabei lag an fünf Probennahmetagen die untersuchte Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze (*Tab. 29*), der Maximalwert wurde am 08.12.98 erhalten und betrug 29 ng/m^3.

Hinsichtlich der Zusammensetzung fällt auf, daß der Anteil an den mit EDTA löslichen Spezies bei den gesammelten Filterproben starken Schwankungen unterliegt, was vermutlich auf Änderungen im Produktionsablauf im Stahlwerk zurückgeführt werden kann. Der niedrigste Anteil des mit EDTA löslichen Nickels lag an fünf Probennahmetagen unterhalb der Nachweisgrenze. Am 24.12.98 entsprach der Anteil der mit EDTA löslichen Nickelspezies an der Gesamtkonzentration 100 %. Zwar erscheinen einige Werte extrem hoch, jedoch kann der Mittelwert von 21 ± 18 % als moderat angesehen werden. Auffällig ist, daß hohe Spitzenwerte für den löslichen Anteil immer dann gemessen wurden, wenn die Gesamtnickelkonzentration niedrig war und umgekehrt. Hieraus lassen sich jedoch noch keine Schlußfolgerungen ableiten, da die niedrigsten Werte in der Größenordnung des Filterblindwertes und damit unter der Nachweisgrenze des Gesamtverfahrens lagen.

3.3.4.4 Sammelstelle DOHO

Für die Probennahmestelle DOHO, bei der ebenfalls die Luftqualität in der Nähe eines stahlverarbeitenden Betriebes untersucht werden sollte, wurden insgesamt 60 Filterproben über den Zeitraum vom 02.07.98 – 17.11.98 hinsichtlich der wasserlöslichen und –unlöslichen Nickelanteile untersucht. Die Ergebnisse für die Konzentration des löslichen und unlöslichen Nickels sowie des Gesamtnickels, sind in *Tab. 39* (Anhang) aufgelistet bzw. in *Abb. 53* dargestellt. Der relative Anteil an mit EDTA löslichen Nickelverbindungen wird für den untersuchten Zeitraum in *Abb. 54* wiedergegeben.

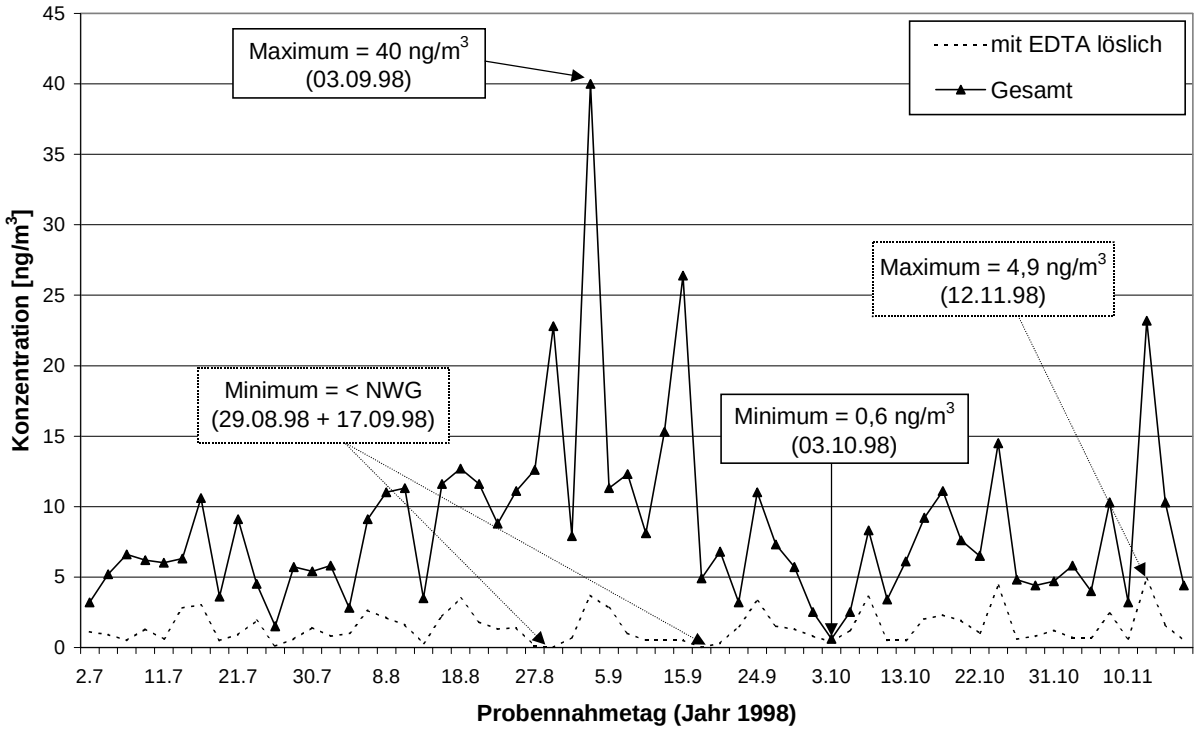


Abb. 53: Konzentrationen des mit EDTA löslichen Anteils an Nickel bzw. die nach Vollaufschluß ermittelten Gesamtnickelkonzentrationen in Umgebungsaerosolen für die Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 02.07.98 – 17.11.98 (n = 60).

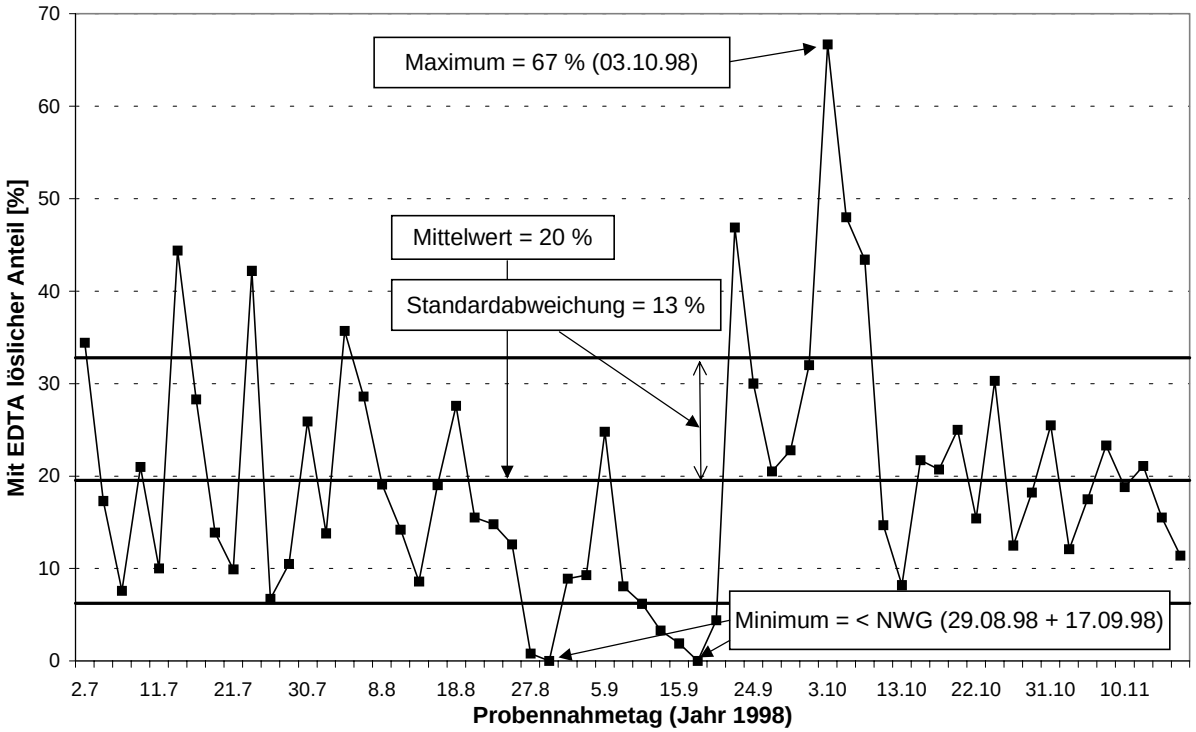


Abb. 54: Mit EDTA löslicher Anteil der Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen für die Probennahmestelle DOHO im Zeitraum 02.07.98 – 17.11.98 (n = 60).

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß die Maximalwerte aus dem Dortmunder Raum um bis zu einen Faktor 4 niedriger sind als die Siegener Werte. So wurde am 03.09.98 eine maximale Gesamtnickelkonzentration von 40 ng/m^3 gemessen. Ein Wert von mehr als 15 ng/m^3, der somit bereits deutlich unterhalb des Mittelwertes der Probennahmestelle SIGH lag, trat nur an vier Probennahmetagen auf. Der Mittelwert bzw. Median der Gesamtnickelkonzentration liegt mit 8,6 ± 6,5 ng/m^3 bzw. 6,7 ng/m^3 um einen Faktor drei niedriger als die zuvor diskutierten Ergebnisse für Umgebungsaerosole aus der Nähe des Siegener Stahlwerkes. Der kleinste Wert der Gesamtnickelkonzentration wurde am 03.10.98 erhalten und lag bei 0,6 ng/m^3. Der ermittelte Mittelwert bzw. Median der mit EDTA löslichen Spezies bei den untersuchten Filterproben war 1,4 ± 1,1 ng/m^3 bzw. 1,1 ng/m^3 und lag damit um einen Faktor drei niedriger als bei der Probennahmestelle SIGH. Die Konzentrationen der mit EDTA löslichen Verbindungen lagen im untersuchten Zeitraum nur an zwei Meßtagen unterhalb der Nachweisgrenze; der maximale Wert von 4,9 ng/m^3 wurde am 12.11.98 gefunden und war ebenfalls deutlich niedriger als in der Nähe des Siegener Werkes.

In *Abb. 54* fällt auf, daß die Zusammensetzung der Umgebungsaerosole ebenfalls großen Schwankungen unterliegt. Diese fallen zwar nicht so extrem aus, wie die am Siegener Standort erhaltenen Schwankungen, jedoch liegt der Mittelwert des Anteils an löslichen Spezies von 20 ± 13 % in der gleichen Größenordnung wie der am anderen Probennahmeort gefundene Wert von 21 ± 18 %. Der Median lag auch beim Standort in Dortmund mit 17 % deutlich unterhalb von 20 % für den Anteil der mit EDTA löslichen Verbindungen. Der minimale und maximale Anteil an löslichen Spezies war an zwei Meßtagen unterhalb der Nachweisgrenze bzw. am 03.10.98 67 %.

Es läßt sich somit sagen, daß unabhängig von den unterschiedlichen Gesamtnickelkonzentrationen an beiden untersuchten Probennahmenstellen ähnliche Anteile an mit EDTA löslichen Nickelspezies gefunden wurden. Das wichtigste Ergebnis vom Standpunkt der Umwelthygiene aus ist, daß ca. 80 % des gesamten Nickels in der unlöslichen Fraktion vorliegen.

3.3.4.5 Sammelstelle ISAS

Es galt somit zu klären, ob auch in Umgebungsaerosolen aus weiter vom Emittenten entfernteren Standorten ähnliche Anteile an den verschiedenen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen gefunden werden. Hierfür wurden im Zeitraum vom 10.07.99 – 07.09.99 insgesamt zehn Filterproben der Sammelstelle ISAS hinsichtlich des Anteils an löslichen und unlöslichen Nickelspezies untersucht.

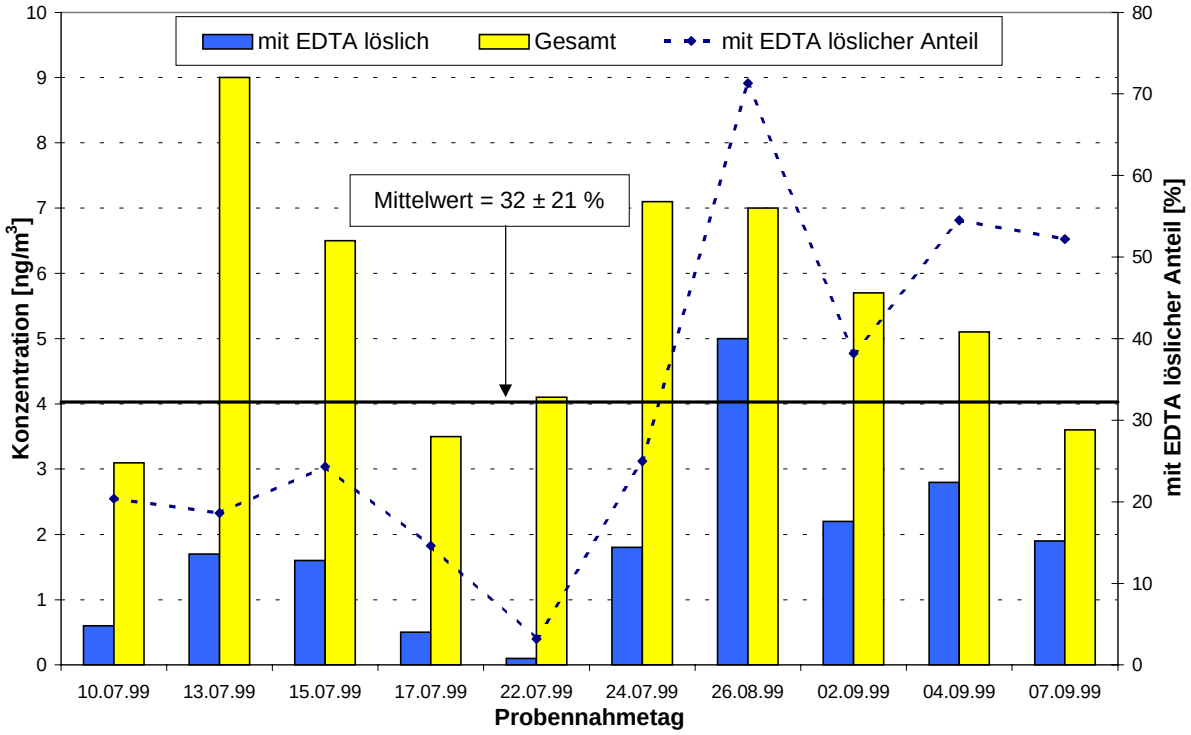


Abb. 55: Konzentrationen des mit EDTA löslichen Anteils an Nickel bzw. die nach Vollaufschluß ermittelten Gesamtnickelkonzentrationen sowie des Anteils der mit EDTA löslichen Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen für die Probennahmestelle am ISAS im Zeitraum vom 10.07.99 – 07.09.99 (n = 10).

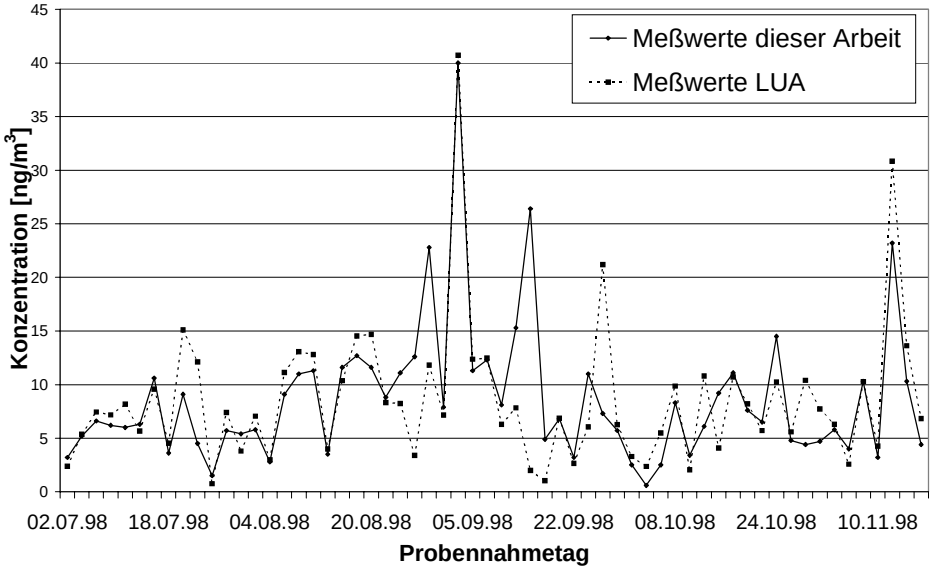
Auch hier wird deutlich, daß die Konzentrationen an Gesamtnickel und an der mit EDTA löslichen Spezies starken Schwankungen unterliegen (*Abb. 55*). So wurden für die Gesamtnickelkonzentration Werte zwischen 3,0 und 9,1 ng/m^3 und für die Konzentration der mit EDTA löslichen Verbindungen Werte von 0,1 bis 5,0 ng/m^3 erhalten (*Tab. 40* (Anhang)). Die Mittelwerte von 5,5 ± 1,9 ng/m^3 bzw. 1,8 ± 1,4 ng/m^3 liegen jedoch um Faktoren von zwei bzw. fünf niedriger als die der Aerosole aus der Nähe der Stahlwerke in Dortmund bzw. Siegen. Der Anteil an den mit EDTA löslichen Verbindungen schwankt zwischen 3,2 und 71 %. Es läßt sich jedoch auch bei den vom Emittenten weiter entfernteren Probennahmestelle des ISAS feststellen, daß der größere Anteil der Nickelspezies in der unlöslichen Fraktion auftritt. Der lösliche Anteil lag mit 32 ± 21 % zwar höher als in der Nähe der Stahlwerke, jedoch immer noch deutlich unterhalb von 50 %.

Eine weitere Auftrennung der unlöslichen Spezies ist somit schon deshalb notwendig, weil es die Frage zu beantworten gilt, wie hoch der Anteil des besonders cancerogenen sulfidischen Nickels am unlöslichen Nickel ist.

3.3.4.6 Vergleich mit Ergebnissen des Landesumweltamtes

Zur Überprüfung der Richtigkeit der durchgeführten Bestimmungen von Nickel in auf Filtern gesammelten Umgebungsaerosolen wurden die Ergebnisse des Landesumweltamtes mit den in dieser Arbeit ermittelten Gesamtnickelkonzentrationen für die Probennahmenstellen DOHO (*Abb. 56*) und SIGH (*Abb. 57*) verglichen.

(a)



(b)

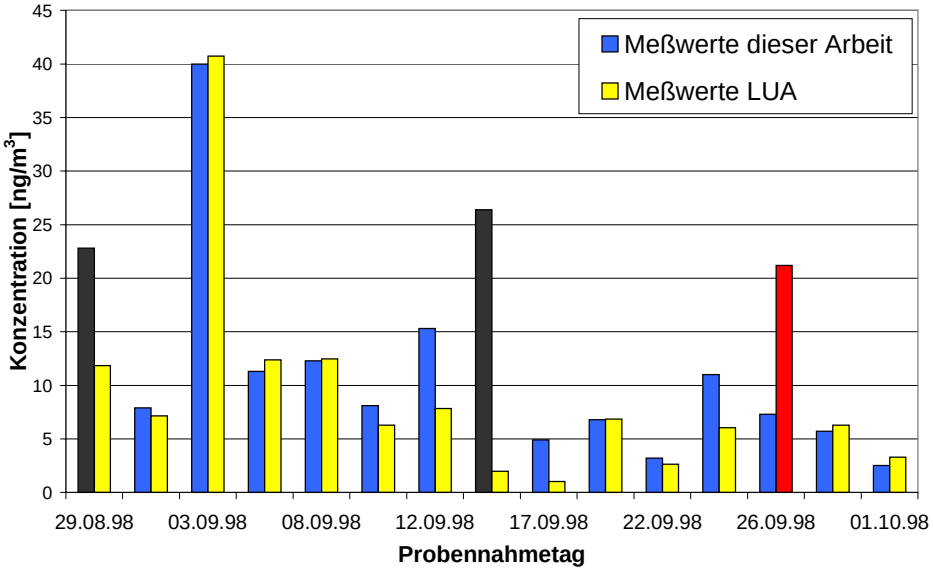
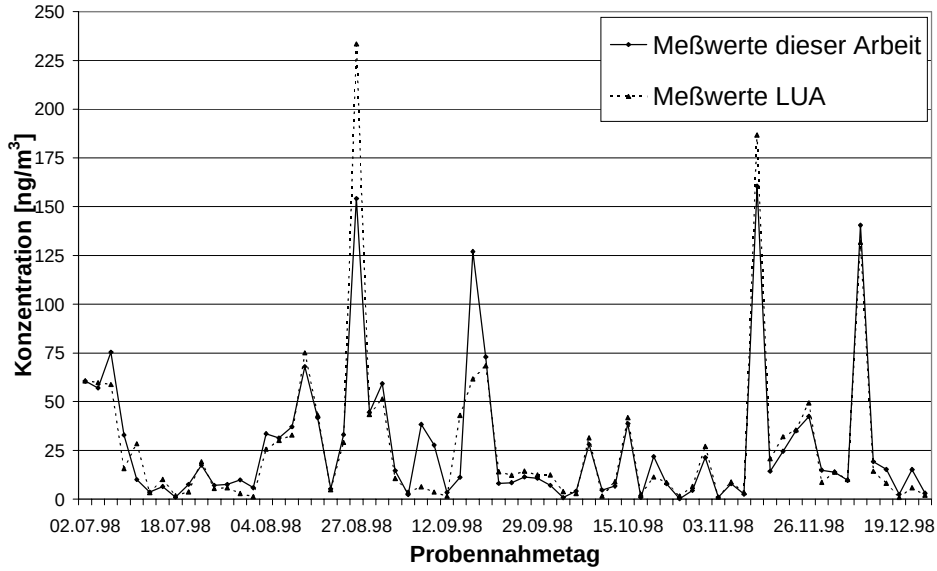


Abb. 56: Meßwerte des Landesumweltamtes bzw. dieser Arbeit für die Gesamtnickelkonzentration in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 02.07.98 – 17.11.98 (n = 60) (a) bzw. 29.08.98 – 01.10.98 (n = 15) (b).

(a)



(b)

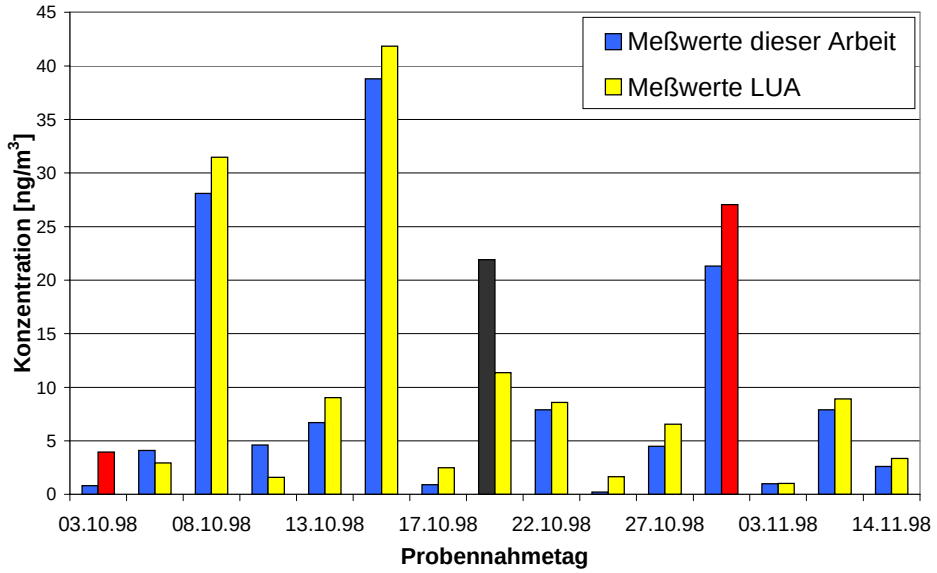


Abb. 57: Meßwerte des Landesumweltamtes bzw. dieser Arbeit für die Gesamtnickelkonzentration in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle SIGH im Zeitraum vom 02.07.98 – 24.12.98 (n = 66) (a) bzw. 30.10.98 – 14.11.98 (n = 15) (b).

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Gesamtnickelkonzentrationen für die meisten Filterproben mit denen des LUA gut übereinstimmen.
Bei den untersuchten Aerosolen für die Probennahmestelle in Dortmund traten die größten Abweichungen auf. Hierbei wurden für die Probennahmestelle DOHO jedoch sowohl Minder- als auch Mehrbefunde ermittelt (*Abb. 56 (b)*). Mögliche Ursachen könnten in der Probenlagerung bzw. -transport gelegen haben. So wurden die zur Verfügung gestellten Filter-

hälften z.B. nicht durch Filtertrennblätter sondern nur durch normales Papier voneinander getrennt, an deren Unterseite bei einigen Proben ein deutlicher Abrieb der gesammelten Staubproben zu erkennen war. Ferner könnten eine inhomogene Verteilung des Probenmaterials auf den Filtern oder das Anlösen von Nickelverbindungen an Probennahmentagen mit hoher Luftfeuchtigkeit oder Niederschlag eine Rolle gespielt haben.

Für die Gesamtnickelkonzentrationen im Falle der Sammelstelle SIGH war eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Ergebnisse mit denen des LUA gegeben. Doch traten auch hier für einige Proben Abweichungen in den Konzentrationen von bis zu 10 ng/m^3 auf (*Abb. 57 (b)*). Dieses könnte auf eventuelle Filterinhomogenitäten zurückzuführen sein, da im LUA zur Bestimmung der Nickelkonzentration 50 % des Probenfilters aufgeschlossen wurden und im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der zuvor genannten Gründe nur ein Ausschnitt von 13 % des gesamten Filters untersucht werden konnte.

Insgesamt ist die Richtigkeit der durchgeführten Untersuchungen als gut zu betrachten, da die Mittelwerte der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Gesamtnickelkonzentration in guter Übereinstimmung mit den Werten des LUA stehen, unter der Annahme, daß die Zusammensetzung der untersuchten Umgebungsaerosole aus dem 2. Halbjahr 1998 für das gesamte Jahr als repräsentativ angesehen werden können (*Tab. 30*).

Tab. 30: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen durchschnittlichen Gesamtnickelkonzentrationen auf den untersuchten Filterproben mit denen des LUA für das 2. Halbjahres 1998.

Probennahmestelle	Gesamtnickelkonzentration [ng/m^3]	
	Diese Arbeit	LUA [259]
DOHO	8,6 ± 6,5	9,8
SIGH	28 ± 36	23,4

3.3.4.7 Analysen ausgewählter Proben mit der ICP-MS

Zur weiteren Validierung der mit der GF-AAS durchgeführten Messungen sowie für Multielementbestimmungen in den Extraktionslösungen sollten für ausgewählte Filterproben Analysen mit der ICP-MS durchgeführt werden.

3.3.4.7.1 Validierung der Messungen der GF-AAS

Zur Validierung der Bestimmungen der mit EDTA löslichen Anteile mit der GF-AAS wurden für verschiedene Extraktionslösungen ausgewählter Filterproben die Konzentrationen der löslichen Spezies auch mit Hilfe der ICP-MS bestimmt.

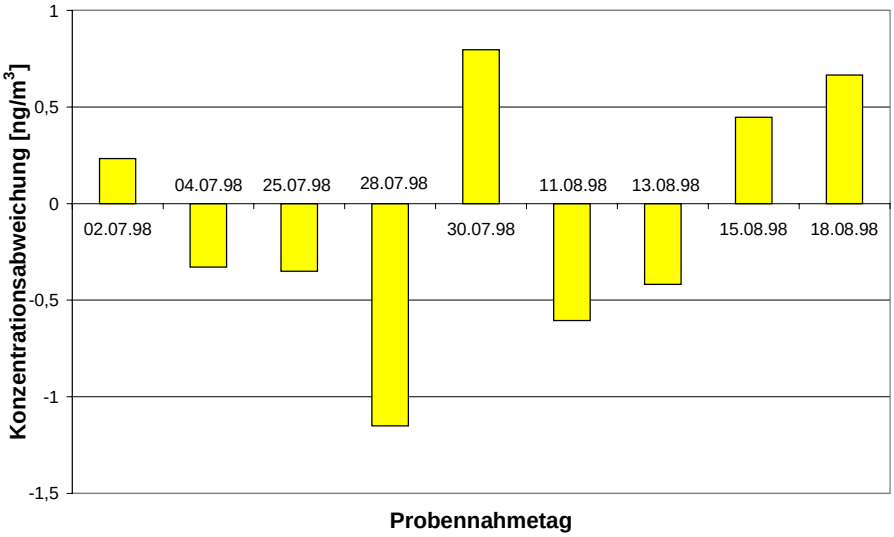


Abb. 58: Abweichungen zwischen den mit der GF-AAS bzw. mit der ICP-MS ermittelten Werten für den mit EDTA löslichen Anteil an Nickel in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 02.07.98 – 18.08.98 (n = 9).

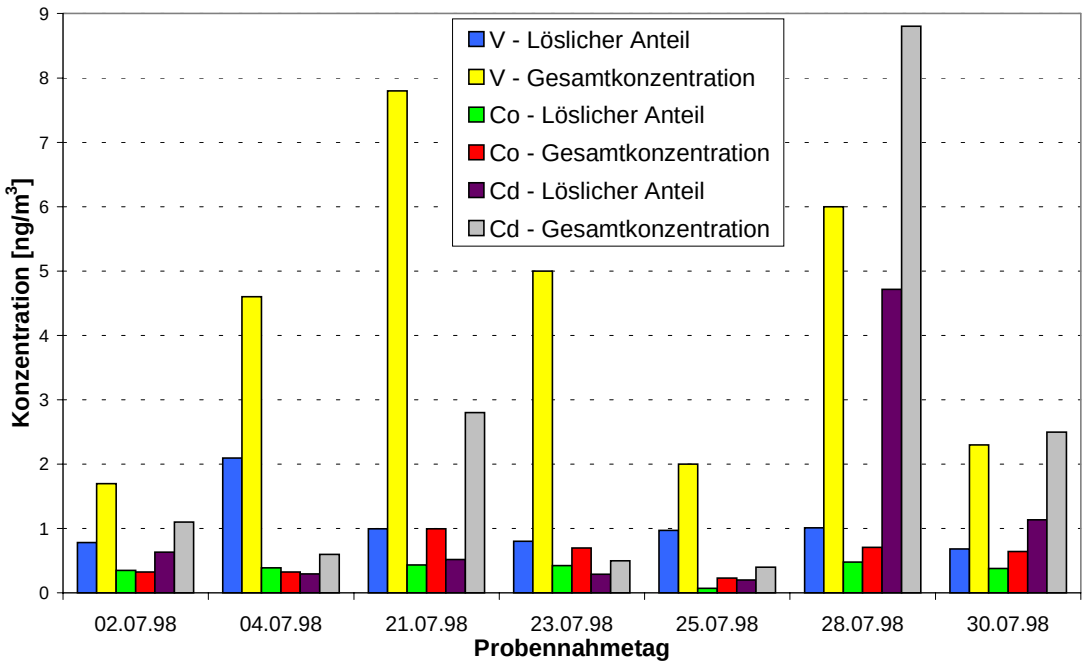
Wie aus den Ergebnissen in *Abb. 58* ersichtlich, traten zwar Abweichungen zwischen den Ergebnissen der GF-AAS und denen der ICP-MS für die löslichen Anteilen der Nickelverbindungen auf, jedoch lagen die Unterschiede in Größenordnungen von 0,2 – 1,0 ng/m^3 und sie können somit als moderat angesehen werden.

3.3.4.7.2 Multielementanalysen der mit EDTA löslichen und unlöslichen Fraktionen

Außer für eine Validierung der GF-AAS wurde die ICP-MS auch für Multielementbestimmungen in den Extraktionslösungen von auf Filtern gesammelten Umgebungsaerosolen im Falle ausgewählter Elemente eingesetzt. Bei zwölf Filterproben, die an der Probennahmestelle DOHO gesammelt wurden, wurde die Konzentration des löslichen Anteils verschiedener Elemente sowie deren Gesamtkonzentrationen nach mikrowellenassistiertem Vollaufschluß

für die im Falle der Stahlverarbeitung relevanten metallischen Spurenelemente V, Co und Cd sowie für die Hauptbestandteile Cr, Cu und Pb bestimmt. Die Ergebnisse für sieben Proben sind in *Abb. 59* wiedergegeben.

(a)



(b)

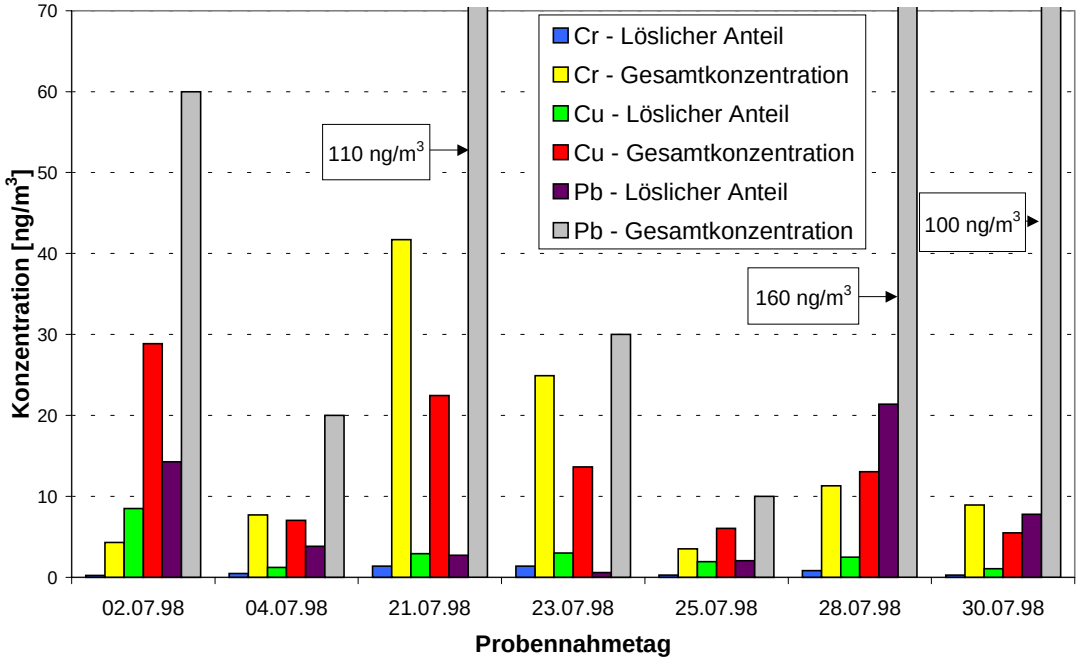


Abb. 59: Konzentrationen des löslichen Anteils und Gesamtkonzentrationen der Elemente V, Co und Cd (a) bzw. Cr, Cu und Pb (b) in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 02.07.98 – 30.07.98 (n = 7).

Von den untersuchten Schwermetallen weist im Untersuchungszeitraum Pb mit Werten von bis zu 160 ng/m^3 die höchsten Konzentrationen auf. Die Schwankungsbreiten der Gesamtkonzentrationen der untersuchten Elemente sind in *Tab. 31* aufgelistet. Ferner wird deutlich, daß die löslichen Anteile der einzelnen Verbindungen sich stark von Element zu Element voneinander unterscheiden. So wurden die Elemente Co und Cd mit ca. 60 % in der löslichen Fraktion wiedergefunden. Diese wiesen jedoch die niedrigsten Gesamtkonzentrationen auf. Für die Elemente Cr und Pb mit den größten ermittelten Gesamtkonzentrationen wurde der größte Teil (ca. 90 – 95 %) des Elementes in den mit EDTA unlöslichen Fraktionen gefunden.

Tab. 31: Konzentrationsbereich und löslicher Anteil für ausgewählte Elemente in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 02.07.98 – 20.08.98 (n = 12).

	Löslicher Anteil [%]	Konzentrationsbereich [ng/m^3]
V	26 ± 14	1,7 – 12
Cr	4 ± 2	3,5 – 57
Co	68 ± 34	0,2 – 2,0
Ni	21 ± 12	0,8 – 15
Cu	24 ± 7	5,5 – 29
Cd	59 ± 36	0,3 – 8,8
Pb	9 ± 8	10 – 160

3.3.4.8 Korrelation des mit EDTA löslichen Anteils an Nickel mit meteorologischen Daten

Zum Verständnis der allgemeinen Vorgänge bei der Probennahme und der Bestimmung sowie spezieller atmosphärischer Zusammenhänge ist neben der Betrachtung chemischer auch die der meteorologischen Gesichtspunkte notwendig. Hierzu gehört das Erfassen und Bewerten von meteorologischen Daten sowie der Versuch einer Korrelation der ermittelten Konzentrationen an Schwermetallen in den Umgebungsaerosole mit meteorologischen Größen. Hierfür müssen verschiedene Wetterdaten, wie z.B. die Windrichtung, der Luftdruck oder die Niederschlagsmenge herangezogen werden. Aus deren Zusammenhängen mit den Analysenergebnissen lassen sich Aufschlüsse über Emission, Transport und Bildung der untersuchten Spezies ableiten. Es ist denkbar, daß die Niederschlagsmenge einen wichtigen Einfluß auf die

Konzentration der zu untersuchenden Spezies sowie deren Verteilung in der Luft hat. Da Regentropfen die Partikel und deren Inhaltsstoffe lösen und somit für den Boden aufgrund nasser Deposition eine Belastung bedeuten können und es ferner zum Stoffaustrag aus der Atmosphäre kommen kann, sollte hier ein erster Versuch zur Ermittlung eines Zusammenhangs durchgeführt werden. In der *Abb. 60* sind die Niederschlagsmenge sowie der mit EDTA lösliche Anteil an Ni in den Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO für den Oktober 1998 wiedergegeben.

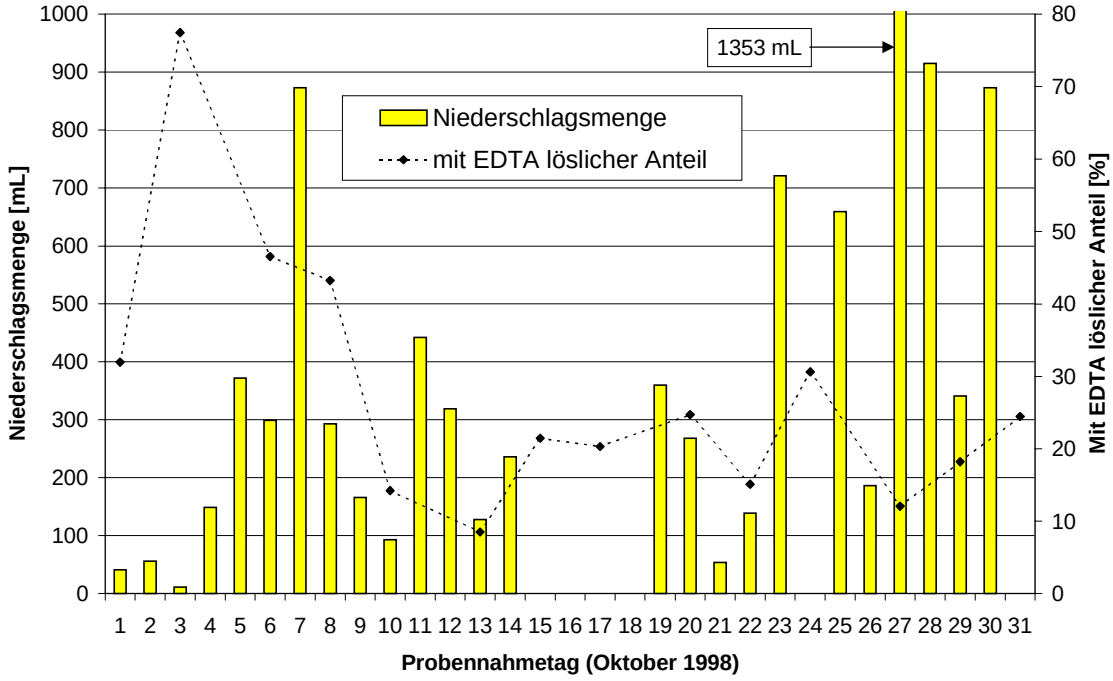


Abb. 60: Mit EDTA löslicher Anteil der Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen und Niederschlagsmenge an der Probennahmestelle DOHO im Oktober 1998.

Es zeigt sich jedoch, daß zwischen der Niederschlagsmenge und dem mit EDTA löslichen Anteil keine eindeutige Korrelation gegeben ist. So traten z.B., bei vergleichbaren Nickelgesamtkonzentrationen von ca. 5 ng/m^3 und einem mit EDTA löslichen Anteil von ungefähr 10 %, am 13.10.98 bzw. 27.10.98, mit ca. 100 mL bzw. 1350 mL deutliche Unterschiede in den Niederschlagsmengen an der Meßstation auf. Ein eindeutiger Einfluß der Niederschlagsmenge auf den löslichen Anteil ist somit aufgrund der komplexen Vorgänge in der Atmosphäre nicht möglich. Hier leisten sicherlich andere meteorologische Einflüssen, wie z.B. die Windrichtung und –stärke, auch einen Beitrag. Weiterhin sollte zur Korrelation der Niederschlagsmenge mit den Konzentrationen an löslichen Nickelspezies die Nickelkonzentration in der nassen Deposition bestimmt werden.

3.4 ENTWICKLUNG EINES FLIEßSYSTEMS ZUR SPEZIATION VON NICKEL AUF AEROSOLBELADENEN FILTERPROBEN

Nachdem die Bestimmungen des wasserlöslichen und –unlöslichen Anteils von Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen zeigte, daß nahezu unabhängig von der Gesamtnickelbelastung ca. 80 % der Nickelverbindungen unlöslich waren, sollte nun eine weitere Auftrennung der unlöslichen Spezies in die einzelnen Verbindungsklassen realisiert werden. Bei der Entwicklung eines routinetauglichen Analysenverfahrens sollte dabei vor allem einer Reduzierung des instrumentellen Aufwandes sowie der Lösungsmittelvolumina Beachtung geschenkt werden. Zur Minimierung von systematischen Fehlern und Memoryeffekten sollte ein geschlossenes und automatisierbares System entwickelt werden. Aufgrund der vielen Kopplungsmöglichkeiten mit verschiedenen Analysenmethoden kommen hierfür vor allem Fließsysteme in Frage. In den letzten Jahren wurden bereits viele Anwendungsbeispiele der Fließinjektionsanalyse (FIA) veröffentlicht [260-263]. Für die Metallspeziation wurden bereits einige automatische Probenaufarbeitungssysteme, wie z.B. für die Speziation von Chrom [264], beschrieben. Für die Speziation von Nickel in auf Filtermaterialien gesammelten Umgebungs- und Testaerosolen sollte ein Verfahren auf der Basis eines Fließsystems aufgebaut werden.

3.4.1 Experimenteller Aufbau

Zur Entwicklung eines Verfahrens zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen wurde der in *Abb. 61* dargestellte experimentelle Aufbau verwendet.

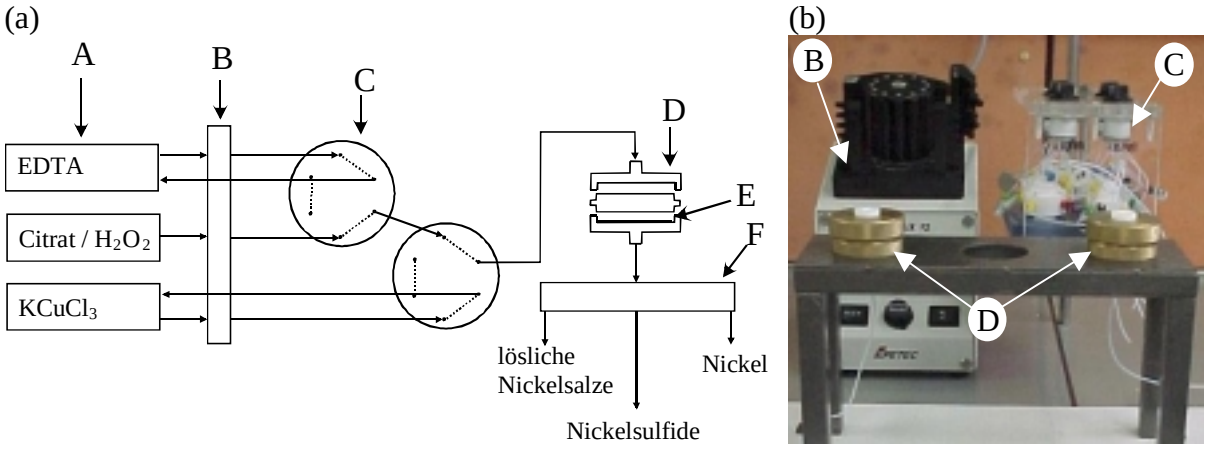


Abb. 61: Prinzip (a) und Foto (b) des experimentellen Aufbaus zur Speziation von Nickel mit Hilfe der Fließinjektionsanalyse (A: Extraktionsmittel, B: peristaltische Pumpe, C: Drei-Wege-Hähne, D: Filterhalter, E: Probenfilter, F: Fraktionssammler).

Zur Schaffung der apparativen Voraussetzungen wurde somit zunächst ein Aufbau entwickelt, der kontinuierlich mit mehreren Extraktionsmitteln betrieben werden konnte. Grundlage des Speziationsverfahrens war dabei das Verfahren nach *Zatka* [128] (s. *Tab. 6*) zur sequentiellen Extraktion von Schwermetallen. In Kombination mit dem wechselweisen Einsatz von selektiv wirkenden Reagenzien, sollten die durch das Filtermaterial zurückgehaltenen Aerosolpartikel entsprechend ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften gelöst und die unterschiedlichen Fraktionen gesammelt werden. Hierfür wurde das jeweilige selektive Extraktionsmittel mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe gefördert. Hierzu wurde eine Lösung von 0,01 M an EDTA zur Erfassung der löslichen Nickelverbindungen, ein Gemisch aus Ammoniumcitrat und 30 % H_2O_2 zum Lösen der sulfidischen bzw. eine Lösung von $KCuCl_3$ zur Extraktion der metallischen Nickelspezies verwendet. Zur kontaminationsfreien Förderung des Lösungsmittels in die Richtung des Filterhalters, der Probenfilter mit Durchmessern von 37 mm aufnehmen konnte, wurden zwei Mikroventile mit Drei-Wege-Hähne kombiniert. Die Schaltungen der Mikrokanalventile und Drei-Wege-Hähne sollte die Förderung des jeweiligen Extraktionsmittel in Richtung des Probenfilters gewährleisten. Weiterhin sollte durch die Rückführung der nicht benötigten Extraktionsmittel die Vermeidung großer Lösungsmittelabfälle sichergestellt werden (*Abb. 62*). Die Einstellungen der Ventilpositionen bzw. der Drei-Wege-Hähne sind in *Tab. 32* aufgelistet. Eine verlustfreie Sammlung der Extraktionslösungen konnte mit Hilfe eines Fraktionssammlers erzielt werden. Zur Gewährleistung eines hohen Probendurchsatzes wurden gleichzeitig zwei Filterproben in zwei voneinander unabhängigen Systemen extrahiert.

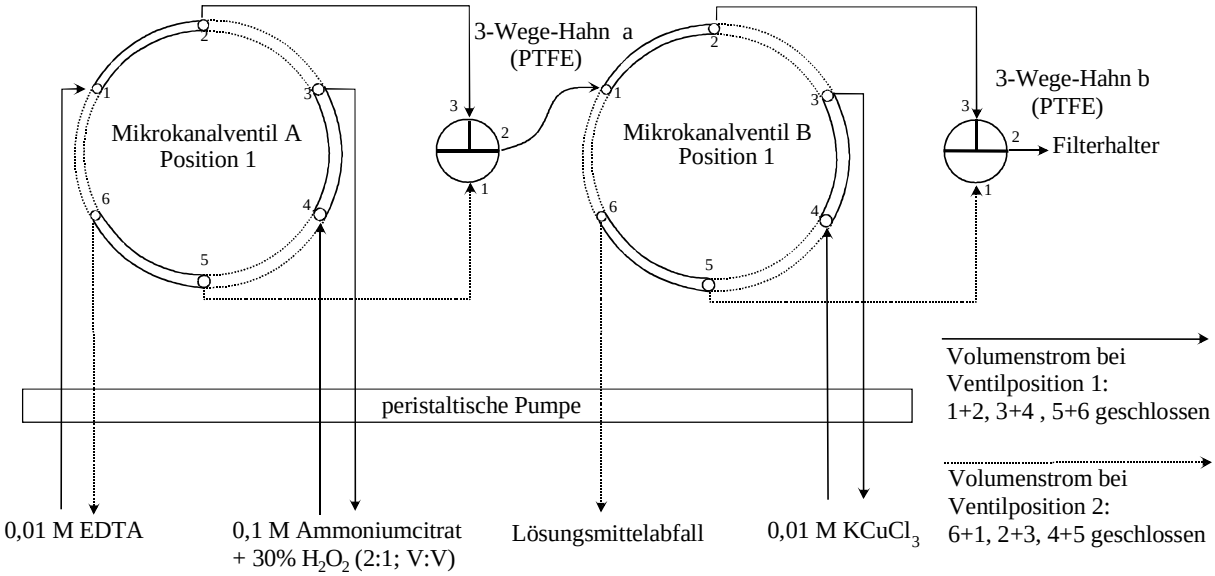


Abb. 62: Schaltung der Mikrokanalventile und der Drei-Wege-Hähne zur kontaminationsarmen Förderung der Extraktionsmittel.

Tab. 32: Schaltung der Mikrokanalventile und der Drei-Wege-Hähne zur Förderung des Extraktionsmittels in Richtung des Filterhalters.

Ventil A	Hahn a	Ventil B	Hahn b	Lösungsmittel im Filterhalter
Position 1	3-2	Position 1	3-2	0,01 M EDTA
Position 2	1-2	Position 1	3-2	0,1 M Ammoniumcitrat + 30 % H_2O_2
Position 1 oder 2	3-2 oder 1-2	Position 2	1-2	0,01 M $KCuCl_3$

Um eine niedrige Nachweisgrenze zu erhalten, sollten die gelösten Probenbestandteile in ein möglichst kleines Volumen überführt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Filterhalter entwickelt (*Abb. 63*), für den kleine Lösungsmittelmengen ausreichen. Die Dimensionen sollten so klein sein, um Rückvermischungseffekte zu minimieren und somit gute Voraussetzungen für einen geringen Reagenzien- und Zeitbedarf zu schaffen. Als Baustoff für den Filterhalter wurde PTFE als weitestgehend inertes und blindwertarmes Material verwendet.

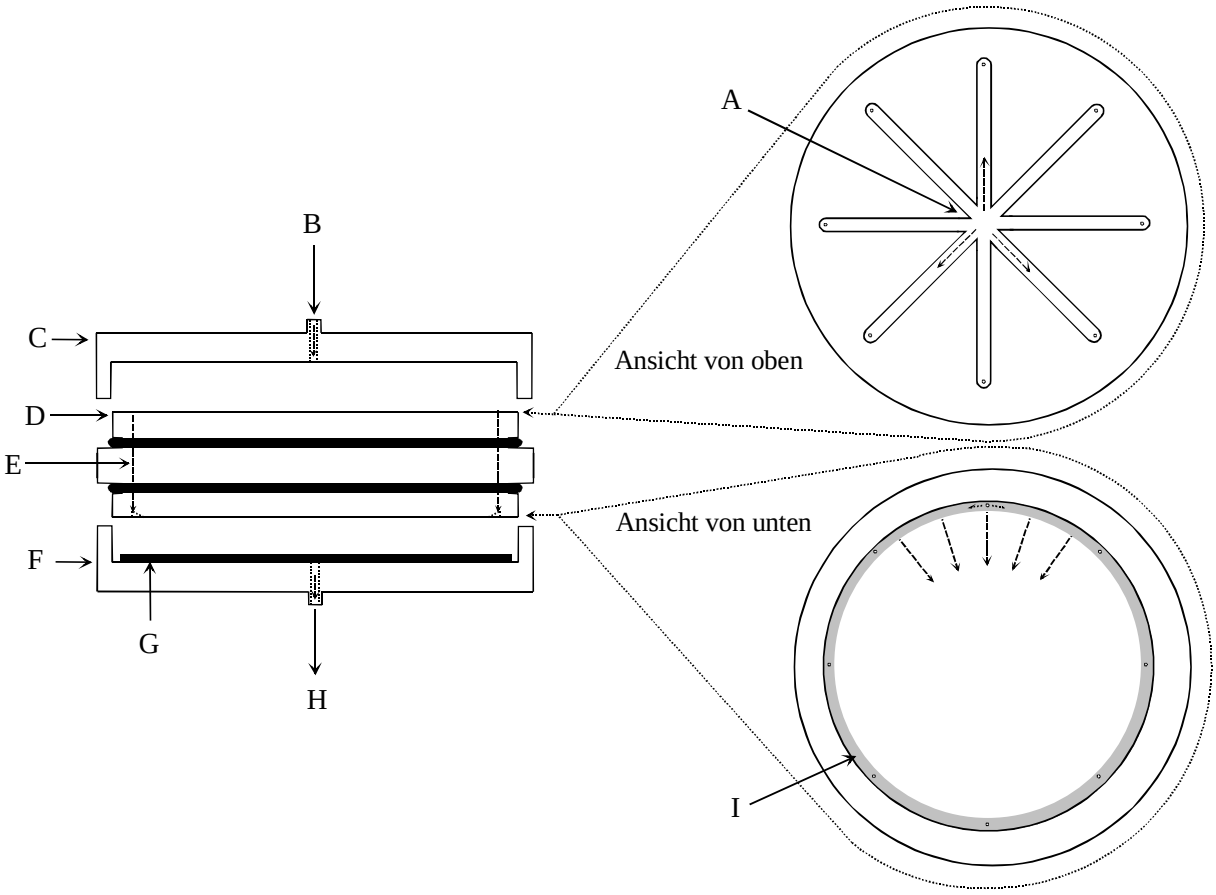


Abb. 63: Filterhalter für die Extraktion von aerosolbeladenen Filtern zur Speziation von Nickel (A: sternförmige Bohrungen, B: Extraktionsmitteleinlaß, C: oberes Bauteil, D: mittleres Bauteil, E: Bohrung, F: unteres Bauteil, G: Probenfilter, H: Extraktionsmittelauslaß, I: kreisförmige schräge Bohrung).

Das Lösungsmittel wurde durch einen Zulauf im oberen Bauteil des Filterhalters auf das Mittelstück aufgegeben. Mit Hilfe der sternförmigen Aufteilung konnte ein möglichst kleines Innenvolumen erzielt werden. Durch acht kleine Bohrungen wurde das Extraktionsmittel auf die untere Seite des Mittelstückes gefördert und dort kreisförmig durch eine schräge Bohrung verteilt. Somit konnte eine vollständige und von außen nach innen laufende Extraktion des Probenfilters, der im unteren Teil des Filterhalters eingelegt werden konnte, erzielt werden. Durch die Extraktion eines Probenfilters von außen nach innen konnte eine schnellere Extraktion erzielt werden, als in umgekehrter Richtung. Bei einem konstanten Volumenfluß konnte somit das Gesamtvolumen klein gehalten werden, was zu einer Verbesserung des Nachweisvermögens führte. Der vereinte Volumenstrom konnte anschließend durch die Öffnung im unteren Bauteil austreten. Die aerosolbeladenen Filterproben wurden stets mit einem Cellulosenitratfilter abgedeckt, um einen Abrieb des Probenmaterials an der Unterseite des Mittelstückes und mögliche Verluste beim Vollaufschluß zu verhindern. Zum Anschluß des Filterhalters an die Mikrokanalventile sowie der Ventile bzw. Drei-Wege-Hähne an die Pumpe wurden Verschraubungen für PTFE-Kapillaren mit druckfesten Verbindungen verwendet.

3.4.2 Untersuchungen der Eigenschaften des Filterhalters

Die Extraktionseigenschaften des Fließsystemes wurden zunächst unabhängig vom Trennverfahren untersucht. Die Effektivität der Extraktion wird in starken Maße durch die Strömungsverhältnisse im Filterhalter begrenzt. Die Güte der Trennung hängt weiter mit Rückvermischungseffekten, Toträumen und Strömungskanälen zusammen, die zu Verschleppungen oder unvollständigen Extraktionen führen können. Hierdurch können Verluste und Minderbefunde bei der Bestimmung einzelner Spezies auftreten, die die Richtigkeit der Analyse verfälschen. Ferner könnten sie zu Vergrößerungen des Extraktionsvolumens und somit zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze führen. Bei ersten Untersuchungen zur Charakterisierung des Filterhalters sowie zur Ermittlung der technischen Randbedingungen des Fließsystemes sollten somit als Eigenschaften des Filterhalters die Dichtigkeit, das Totvolumen, die Spülzeiten und der Strömungswiderstand untersucht werden.

3.4.2.1 Dichtigkeit des Filterhalters

Neben der Vermeidung von Blindwerteinflüssen durch die verwendeten Materialien und Chemikalien ist die Dichtigkeit des Filterhalters eine wichtige Voraussetzung für die Richtigkeit der Analysenergebnisse. Eine Verfälschung des Ergebnisses durch Analytverluste durch mögliche Lecks mußte somit ausgeschlossen werden. Zur Überprüfung der Dichtigkeit des Filterhalters wurde mit einer HPLC-Pumpe Wasser in den Filterhalter mit einem eingelegtem unbelegten Probenfilter gepumpt. Der sich aufbauende dynamische Druck wurde als Funktion des Volumenflusses, der über die Pumpe in einem Bereich von 0,1 bis 0,9 mL/min variiert wurde, gemessen. Die Überprüfung der Dichtigkeit erfolgte dabei über die Konstanz des sich aufbauenden Druckes sowie durch eine visuelle Überprüfung des Filterhalters auf mögliche Lecks. Auf eine Messung des statischen Druckes, der durch das Verschließen der Auslaßöffnung des Filterhalters gemessen werden konnte, wurde verzichtet, da nur der sich aufbauende dynamische Druck im weiteren Verlauf der Untersuchungen und Messungen als relevantes Kriterium für die Dichtigkeit herangezogen werden konnte.

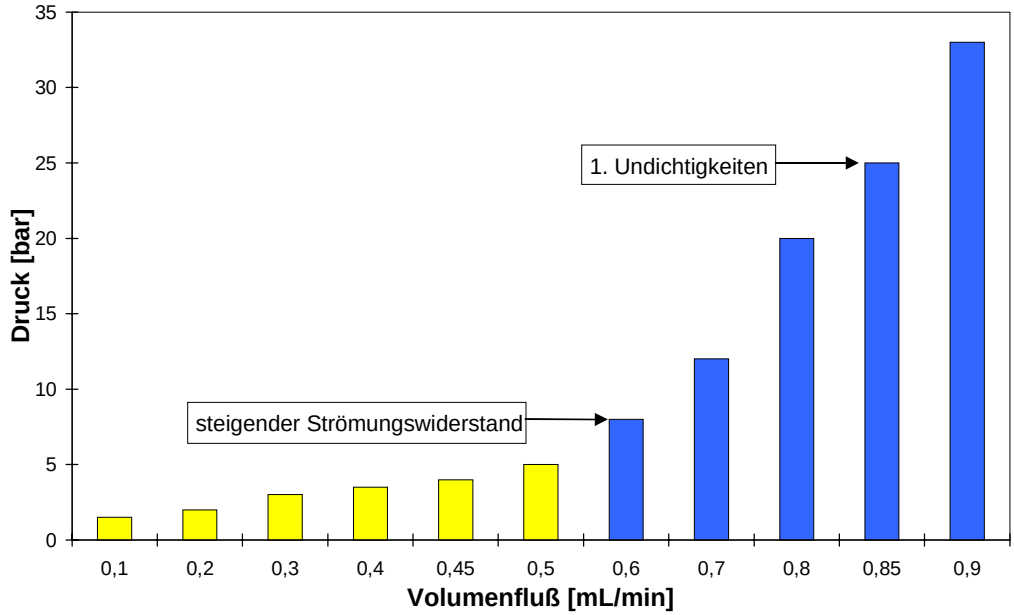


Abb. 64: Dynamischer Druck im Filterhalter bei einer Variation des Volumenflusses im Filterhalter.

Bei diesem durchgeführten Versuch erwies sich der Filterhalter bis zu Volumenflüssen bzw. Drücken von maximal 0,85 mL/min bzw. 25 bar als dicht. Die Volumenfluß-Druck-Kurve zeigte jedoch einen exponentiellen Verlauf (*Abb. 64*) aus dem deutlich wird, daß der Strö-

mungswiderstand und der daraus resultierende Druck ab Volumenflüssen von bereits mehr als 0,5 mL/min stark ansteigt. Zur Vermeidung von Drücken von mehr als 5 bar sowie zur Verhinderung hoher Strömungswiderstände bei der Untersuchung der Speziesverteilung bei aerosolbeladenen Filterproben wurde somit im weiteren Verlauf der Untersuchungen mit einem maximalen Volumenfluß von 0,5 mL/min gearbeitet.

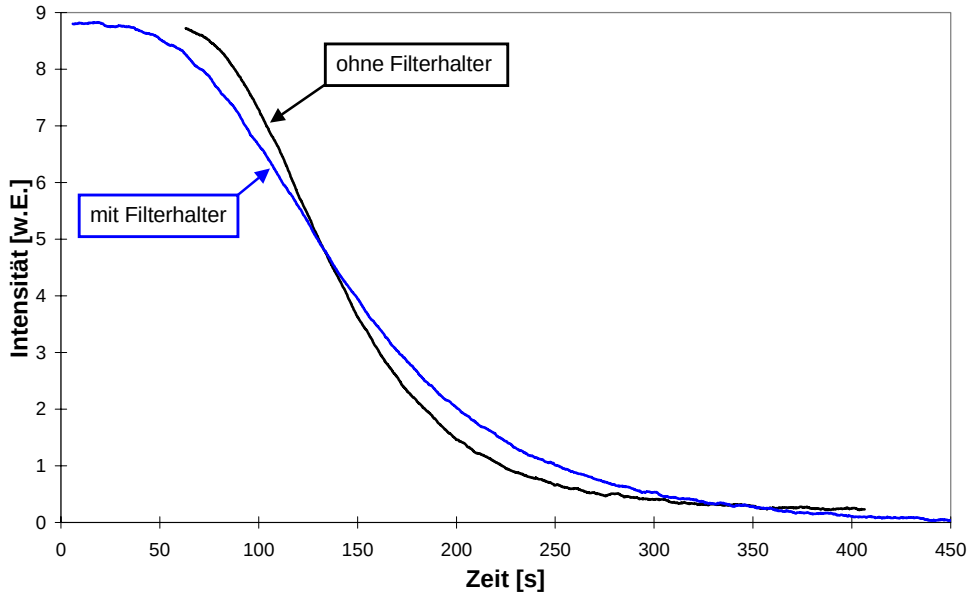
3.4.2.2 Totvolumen des Filterhalters

Durch den Einsatz des Fließsystemes sollte besonders eine Verringerung des Totvolumens des Filterhalters angestrebt werden. Während beim experimentellen Aufbau zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteils an Nickelverbindungen in Aerosolproben sich oberhalb des Filters ein Flüssigkeitsfilm ausbildete, was zu Volumina von bis zu 5 mL führte, sollte dieses Volumen mit der Bauweise des Filterhalters drastisch reduziert werden. Nachdem die Dichtigkeit des Extraktionssystemes erfolgreich nachgewiesen werden konnte, wurde das Totvolumen durch die Bestimmung der Zeit für den Durchlauf einer Luftblase durch den Filterhalter bestimmt. Hierfür wurden für die Volumenflüsse 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 mL/min die Durchlaufzeiten von je zehn Luftblasen bestimmt. Dieses Experimentes ergab für den Filterhalter ein Totvolumen von 0,67 ± 0,09 mL.

3.4.2.3 Optimierung von Spülzeiten

Zur Charakterisierung des Flüssigkeitsaustausches bei einem Reagenzienwechsel, sowie zur Ermittlung von Strömungswiderständen innerhalb des Filterhalters, wurden Stufensignale registriert. Die Verweilzeiten von Flüssigkeiten haben je nach verwendeten Reaktortyp, hier Filterhalter, einen charakteristischen Verlauf und dieser läßt sich durch die Anwendung einer „Störungs-Antwort“-Funktion bestimmen. Dabei wird am Eingang des Filterhalters eine Störung ausgelöst und die Antwort am Ausgang registriert. Aus analytischer Sicht sollten die Strömungsverhältnisse im Filterhalter dem eines Rohrreaktors nahekommen, um dann aufgrund der geringen Rückvermischung eine gute Extraktionseffektivität zu erreichen. Zur Aufnahme der Stufensignale wurde der Filterhalter wechselweise mit Wasser und einer Phenolphthaleinlösung extrahiert und die UV-Absorption mit Hilfe des UV-Detektors eines HPLC-Systems gemessen. Dabei wurde der Flüssigkeitsaustausch im Extraktionssystem sowohl mit als auch ohne Filterhalter, und dies sowohl ohne eingelegtem Filter als auch mit eingelegtem Filter, untersucht (*Abb. 65*).

(a)



(b)

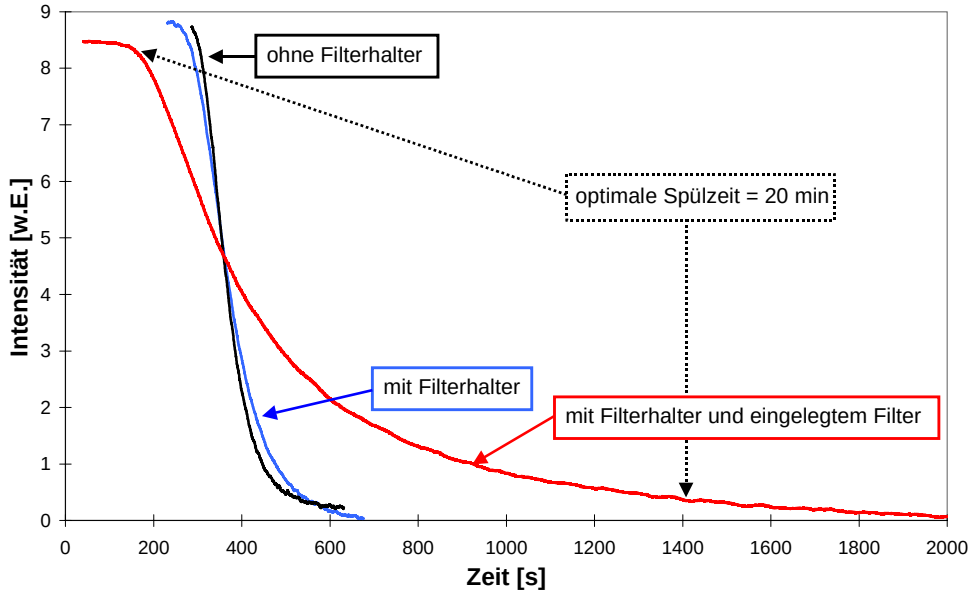


Abb. 65: Ermittlung der Spülzeiten sowie des Flüssigkeitsaustausches des Extraktionssystems mit und ohne Filterhalter (a) bzw. mit und ohne eingelegtem Probenfilter (b) bei einem Volumenfluß von 0,5 mL/min durch Bestimmung der UV-Absorption beim Wechsel des Extraktionsmittels von Phenolphthalein nach Wasser.

Die aufgezeichneten Stufensignale zeigten, daß die Strömungseigenschaften durch den Einbau des Filterhalters in das Extraktionssystem kaum verändert wurden und daß die Strömung nahezu der eines Rohrrektors gleichkommt. Durch das Einlegen eines Probenfilters hingegen wurden die Strömungseigenschaften des Extraktionssystemes stark verändert. Diese Ände-

rung könnte durch Rückvermischungseffekte auf dem Filtermaterial verursacht werden. Eine Erhöhung des Volumenflusses über Werte von mehr als 0,5 mL/min, der zur Annäherung des Stufensignales an das eines idealen Rohrreaktors geführt hätte, ist aufgrund des sich, zuvor diskutierten, aufbauenden Druckes nicht möglich. Zur Sicherstellung einer optimalen Extraktion mußten somit Spülzeiten von 20 min eingehalten werden.

3.4.2.4 Ermittlung des Strömungswiderstandes

Voraussetzung für eine effektive Trennung durch Extraktion ist ein intensiver Kontakt der Probe mit dem Reagenz bzw. Extraktionsmittel. Die Auswertung der Stufensignale bzw. die Überprüfung der Dichtigkeit des Filterhalters deuteten ab gewissen Volumenflüssen auf einen nicht zu vernachlässigenden Anteil von Strömungswiderständen im Filterhalter hin. Der Strömungswiderstand soll im optimalen Fall nahezu vernachlässigt werden können, um eine gute Extraktion des Probenmaterials zu gewährleisten. Zu seiner genauen Studie wurden mit jedem Lösungsmittel Untersuchungen durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, daß der Strömungswiderstand vorwiegend vom Filtermaterial vorgegeben wird (s. *Abb. 65*).

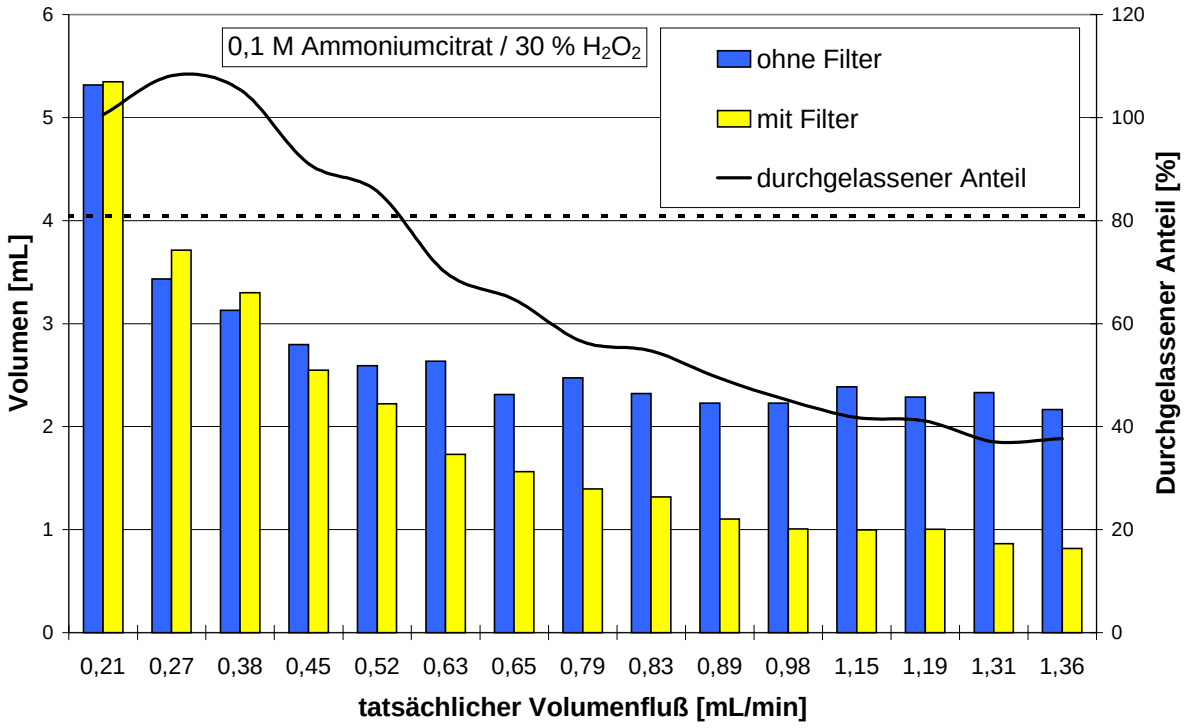


Abb. 66: Einfluß des Probenfilters im Filterhalter auf den Strömungswiderstand bei der Extraktion mit einem Gemisch aus 0,1 M an Ammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 bei Volumenflüssen von 0,21 bis 1,36 mL/min.

Zur Untersuchung des Strömungswiderstandes wurden für Volumenflüsse zwischen 0,1 und 1,5 mL die durch den Filterhalter durchgelassenen Volumina bestimmt (*Abb. 66*). Hierfür wurden die Extraktionszeiten so variiert, daß die durchgelassenen Volumina ca. 2,5 mL betrugen. Aus dem somit bei Abwesenheit eines Filter erhaltenen Volumens und den vorgegebenen Zeiten konnte anschließend der tatsächliche Volumenfluß errechnet werden. Zur Ermittlung des Einflusses des Probenfilters wurden die durch den Filterhalter durchgelassenen Volumina mit und ohne eingelegtem Filter bestimmt und einander gegenübergestellt. Wie der Strömungswiderstand durch einen Filter für eine Lösung mit 0,1 M an Ammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 zeigt (*Abb. 66*), wurde das bereits zuvor diskutierte Ergebnis bestätigt. Ab einem Volumenfluß von mehr als 0,5 mL/min betrug der durchgelassene Volumenanteil weniger als 80 %. Eine weitere Erhöhung des Durchflusses führt zu einer Drucksteigerung und auch zu einer Erhöhung des Strömungswiderstandes im Filterhalter. Der bereits zuvor als optimal ermittelte Volumenfluß von 0,5 mL/min konnte somit durch das durchgeführte Experiment zur Untersuchung des Strömungswiderstandes bestätigt werden.

3.4.2.4.1 Einsatzmöglichkeiten von Tensiden

Im weiteren Verlauf sollte nun untersucht werden, ob durch die Zugabe eines Tensides zur mobilen Phase eine Verbesserung des Strömungsverhaltens erzielt werden konnte. Durch den Einsatz eines Tensides sollte der Strömungswiderstand deutlich gesenkt werden können und somit einerseits eine bessere Extraktion erzielt und andererseits infolge höherer Volumenflüsse eine schnellere und mit geringeren Volumina arbeitende Extraktion durchgeführt werden können. Zur Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten von Tensiden wurde der mobilen Phase Tris(hydroxylmethyl)-aminomethan (TRIS) in Konzentrationen von 0,001 bzw. 0,01 mol/L zugesetzt und, wie bereits beschrieben, erneut der Einfluß auf den Strömungswiderstand bestimmt. In *Abb. 67* werden für alle verwendeten Lösungsmittel, sowie für die TRIS-Lösungen der Konzentrationen 0,001 und 0,01 mol/L die durch den Filter durchgelassenen Anteile bei eingelegtem Probenfilter in Abhängigkeit des Volumenstromes wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß der zuvor diskutierte Einfluß des Strömungswiderstandes lösungsmittelunabhängig ist. Der Einsatz einer Lösung von 0,001 M an TRIS brachte keine Verbesserung der Extraktion. Durch die Verwendung des Tensids konnte jedoch ab einer Konzentration von 0,01 mol/L eine deutliche Verbesserung des Strömungsverhaltens erzielt werden. So konnten Volumenflüsse von bis zu 1,3 mL/min verwendet werden, ohne daß eine merklicher Änderung des Strömungswiderstandes beobachtet werden konnte. Durch die Ver-

wendung des Tensides sollte auch die Benetzung der Partikel verbessert werden können, so daß eine schnellere Extraktion erzielt wird. Eine weitere Konzentrationserhöhung des Tensids wurde nicht durchgeführt, da höhere Konzentrationen zu einem alkalischen pH geführt hätten und somit mögliche Reaktionen mit dem Filtermaterial nicht verhindert werden konnten.

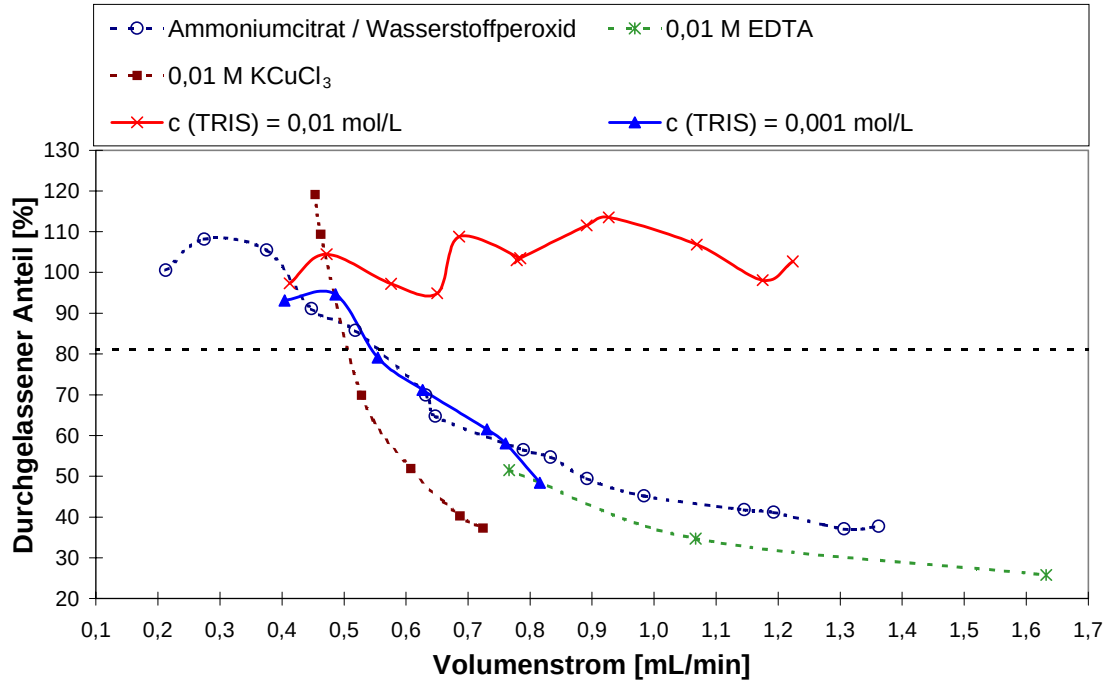


Abb. 67: Einfluß einer Lösung von 0,01 bzw. 0,001 M an TRIS auf das Strömungsverhalten im Filterhalter.

Auf die Verwendung des Tensids wurde dennoch verzichtet, da beim Einsatz einer Lösung von 0,01 M an TRIS ein Blindwert von 14,2 ng/mL auftrat, wodurch die Richtigkeit der Analysen verfälscht wird (*Abb. 68*). Ein im Hinblick auf Nickel reines Tensid ließe sich nur durch aufwendige Reinigungsschritte erzielen, der somit den erlangten Zeitgewinn kompensieren würde.

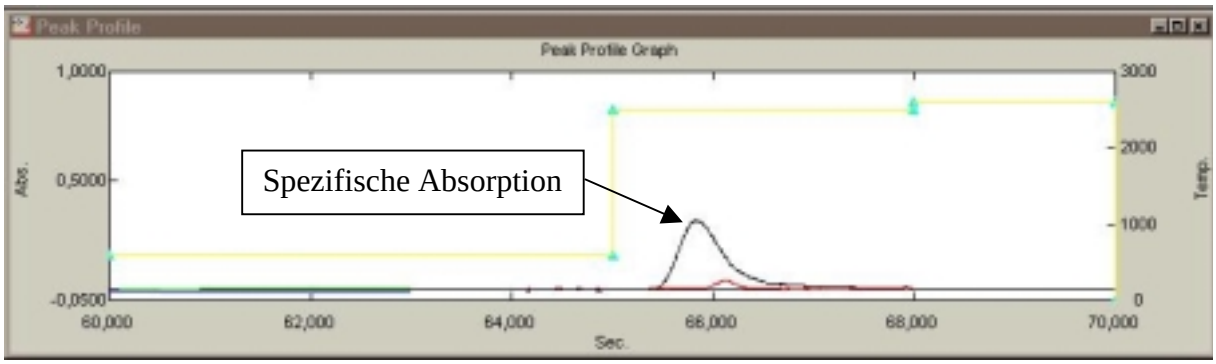


Abb. 68: Blindwertsignal für Nickel bei einer Lösung von 0,01 M an TRIS.

3.4.3 Verfahren zur Speziation von Nickel

Mit dem entwickelten Fließsystem bestand die Möglichkeit das Extraktionsverhalten der einzelnen Spezies zeitaufgelöst zu untersuchen und diese Informationen zur Optimierung eines Extraktionsprogrammes zu verwenden. Die meisten Auflösungsvorgänge sind diffusionsgesteuert, so daß sie entweder durch die Turbulenz im Lösungsmittel oder über die Temperatur verändert werden können. Der Zeitbedarf für eine vollständige Extraktion kann im weiteren von den Partikelgrößen, von dessen Größenverteilungen sowie von der Aerosolzusammensetzung abhängen.
Zur Entwicklung des Verfahrens zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen wurde, wie bereits erwähnt, das Trennverfahren nach *Zatka* (*Tab. 6*) eingesetzt bzw. leicht modifiziert. Hierfür wurde zur Erfassung der wasserlöslichen Substanzen sowie des schwerwasserlöslichen Nickelcarbonats eine Lösung von 0,01 M an EDTA eingesetzt, wie es bereits bei der Bestimmung des löslichen Anteil der Nickelverbindungen in aerosolbeladenen Filterproben verwendet wurde. Eine Optimierung des Volumenflusses war aufgrund der zuvor diskutierten Einflüsse des Strömungswiderstandes nicht möglich, so daß bei einem konstanten Fluß von 0,5 mL/min gearbeitet wurde.

3.4.3.1 Bestimmung der Extraktionszeiten

Zur Ausarbeitung eines Extraktionsprogrammes bzw. zur Bestimmung der einzelnen Extraktionszeiten zur Erfassung der einzelnen Spezies in den selektiv wirkenden Lösungsmitteln wurde das Eluat zeit- bzw. bei bekanntem Volumenfluß volumenabhängig fraktioniert. Die Nickelkonzentrationen in den jeweiligen Lösungsmitteln wurden unter den in *Tab. 19* aufgelisteten optimierten Bedingungen und unter Verwendung des jeweiligen Temperaturprogramms (*Tab. 22* bzw. *Tab. 23*) mit Hilfe der GF-AAS bestimmt. Die Vollständigkeit der Umsetzungen sollte dabei mit Hilfe der Analyse des nach der Extraktion aufgeschlossenen Filters mit der ICP-MS überprüft werden.
Dabei sollten möglichst kurze Extraktionszeiten realisiert werden, um eine schnelle Bestimmung einer Probe durchführen zu können. Zur Minimierung des experimentellen Aufwandes sollte ferner versucht werden, die Lösungsversuche bei Raumtemperatur (RT) durchzuführen.

3.4.3.1.1 Extraktion von wasserlöslichen Nickelverbindungen

Zur Extraktion der wasserlöslichen Nickelverbindungen und des schwerlöslichen Carbonats in einem Schritt wurde die bereits zuvor verwendete Lösung von 0,01 M an EDTA eingesetzt. Es wurden insgesamt fünf mit $NiCl_2$ belegte Probenfilter bei einem Volumenfluß von 0,5 mL/min extrahiert. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von 80 min in Fraktionen von jeweils 10 min Extraktionszeit bzw. 5 mL Volumen aufgeteilt und Nickel mit Hilfe der GF-AAS bestimmt.

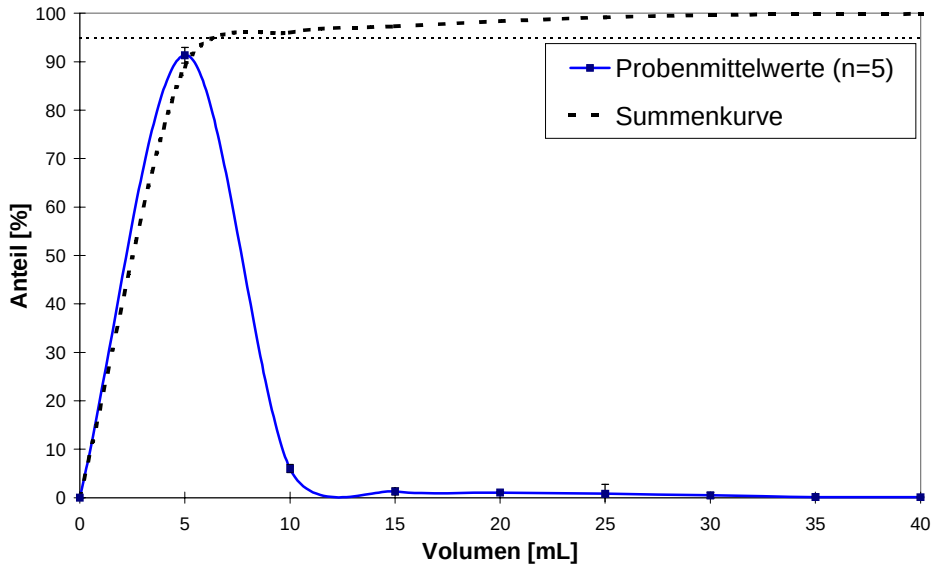


Abb. 69: Extraktion von mit einem Testaerosol an $NiCl_2$ belegten Probenfiltern mit Hilfe einer Lösung von 0,01 M an EDTA bei einem Volumenfluß von 0,5 mL/min zur Bestimmung des Extraktionsverhaltens bzw. der optimalen Lösungsmittelmenge und Extraktionszeit.

Die Bestimmung des zeitaufgelösten Extraktionsverhaltens (*Abb. 69*) zeigte, daß das $NiCl_2$ innerhalb der ersten 10 mL der Extraktion vollständig erfaßt werden konnte. Die Extraktion des schwerlöslichen $NiCO_3$ ließ sich mit Hilfe des neuen Filterhalters und unter Einsatz des Komplexbildners unter vergleichbaren Bedingungen erzielen.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich schlußfolgern, daß das Nachweisvermögen und die Extraktionszeit mit Hilfe des neuen Filterhalters deutlich verbessert werden konnten. Das Extraktionsvolumen zur Erfassung der löslichen Nickelverbindungen und somit das Nachweisvermögen für diese Spezies konnte um einen Faktor zwei verbessert werden. Ferner wurde aufgrund der kontinuierlichen Extraktion die Extraktionszeit von 120 min auf 20 min verkürzt und somit um einen Faktor sechs verbessert.

3.4.3.1.2 Extraktion von Nickelsulfid

Zur Auflösung von sulfidischen Nickelverbindungen in Gegenwart anderer Nickelspezies ist ein mildes Oxidationsmittel erforderlich. Hierfür sollte nach *Zatka* [128] Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Bei der Verwendung einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und Ammoniumcitrat beruht die Auflösung des NiS auf der Oxidation des schwerlöslichen Sulfids zum leichtlöslichen Sulfat durch die entstehende Peroxycitronensäure [265] und anschließender Komplexierung. H_2O_2 ist für die Metallanalyse ein hervorragendes Reagenz, da die entstehenden Reaktionsprodukte, Wasser und Sauerstoff, die anschließende Bestimmung von Nickel im Eluat nicht stören. Als Extraktionsmittel wurde eine Mischung aus 0,1 M an Diammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 in einem Volumenverhältnis von 2:1 verwendet, wie es bereits in vorherigen Arbeiten [152, 266] zur Erfassung von sulfidischen Nickelverbindungen erfolgreich eingesetzt wurde. Zur Ermittlung der optimalen Extraktionszeit wurden insgesamt fünf mit einem Testaerosol aus NiS belegten Probenfilter bei einem Volumenfluß von 0,5 mL/min extrahiert und Nickel in Fraktionen von 10 mL mit Hilfe der GF-AAS bestimmt.

3.4.3.1.2.1 Optimierung der Extraktionstemperatur

Die Untersuchungen der Extraktion von sulfidischen Nickelverbindungen bei Raumtemperatur zeigten, daß die Reaktion sehr langsam ablief. Auch nach Extraktionszeiten von mehr als 3 Stunden und den daraus resultierenden Volumina von 90 mL konnte keine vollständige Extraktion des NiS erzielt werden. Es wurde daher versucht, diesen Extraktionsschritt durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu verkürzen, um sowohl die Gesamtanalysendauer als auch das Nachweisvermögen zu verbessern.
Hierzu wurden der Filterhalter und das Vorratgefäß des Extraktionsmittels in einem Trockenschrank temperiert und die Zeitabhängigkeit der Extraktion ermittelt. Es wurde dabei ein Temperaturbereich zwischen 30 und 60 °C untersucht. Durch die stetige Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde dabei eine deutliche Verkürzung des Extraktionsschrittes erzielt, so daß bei der maximal verwendbaren Extraktionstemperatur von 60 °C gearbeitet wurde. Zur Verbesserung der Extraktionszeit konnte eine weitere Erhöhung der Temperatur nicht durchgeführt werden, da sich das Wasserstoffperoxid oberhalb von Temperaturen von 60 °C zersetzt.

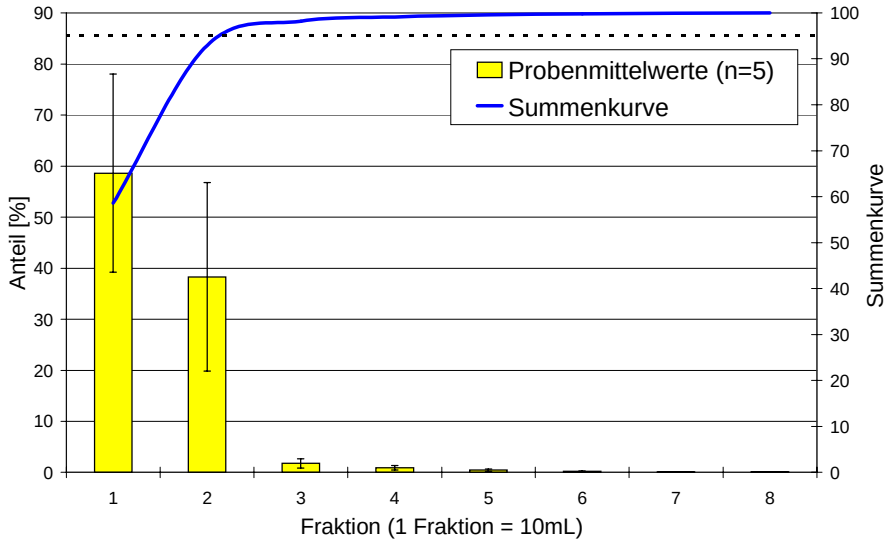


Abb. 70: Untersuchung des Extraktionsverhaltens und Bestimmung der optimalen Lösungsmittelmenge und Extraktionszeit für mit Testaerosolen von NiS belegte Probenfilter mit einem auf 60 °C temperierten Gemisch von 0,1 M an Ammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 (2:1; V:V) bei einem Volumenfluß von 0,5 mL/min.

Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C war es möglich, die sulfidischen Nickelverbindungen mit 20 mL des Gemisches aus 0,1 M an Ammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 (2:1; V:V) in 40 min vollständig zu extrahieren (*Abb. 70*).

3.4.3.1.3 Extraktion von metallischem Nickel

Zur Auflösung von metallischem Nickel sollte eine Mischung aus $CuCl_2$ und KCl eingesetzt werden. Auf den Einsatz anderer Reagenzien die, wie z.B. von *Zatka* (*Tab. 6*) verwendet, Halogene und organische Lösungsmittel enthalten (s. *Tab. 5*) sollte verzichtet werden. Durch den Einsatz von Brom oder Chlor bestand eine Gefahr der Versprödung der Pumpenschläuche oder der Dichtungsringe im Filterhalter, die zu Lecks hätten führen können. Bei der Verwendung von Methanol könnte die Bestimmung mit Hilfe der GF-AAS erschwert werden.
Das Lösen einer Mischung aus Kupfer- und Kaliumchlorid beruht auf der Redoxreaktion zwischen metallischem Nickel und dem Kupfer(II)chlorid:

$$Ni + CuCl_2 \longrightarrow NiCl_2 + Cu \qquad \text{Gl. 15}$$

In einer Folgereaktion wird das auf der Oberfläche der Nickelpartikel abgeschiedene Kupfer durch eine Komproportionierungsreaktion mit dem überschüssigen Kupfer(II) aus der Rea-

genzlösung zu Kupfer(I) reduziert, wodurch eine Abscheidung von metallischem Kupfer und damit eine Blockierung der Oxidation vermieden wird [6, 121, 122]:

$$Cu + Cu^{2+} \longrightarrow 2\,Cu^{+} \qquad \text{Gl. 16}$$

Der Einsatz von Kaliumchlorid unterstützt das Lösen des Kupfers wegen der Bildung eines Doppelsalzes [120].

3.4.3.1.3.1 Ermittlung der optimalen Salzkonzentration im Lösungsmittel

Aufgrund der in der GF-AAS auftretenden Störungen infolge hoher Salzfrachten in der Analysenlösung (s. *Abb. 30*) sollte versucht werden, die Salzkonzentration in der Lösung gering zu halten. Dazu wurde die zeitliche Änderung der Extraktion von je fünf mit einem Testaerosol von Ni belegten Probenfiltern untersucht und Nickel in Fraktionen von 2,5 mL Volumen bestimmt.

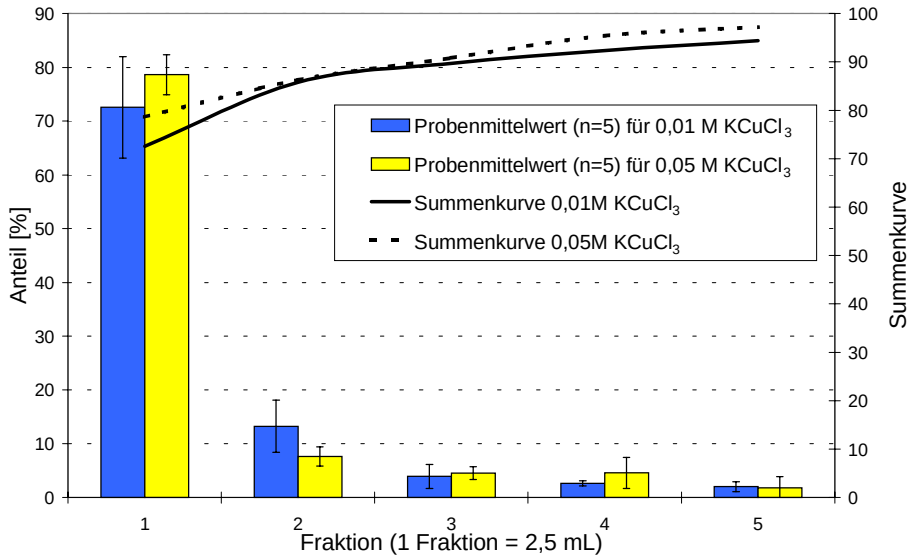


Abb. 71: Bestimmung der optimalen Lösungsmittelmenge, -konzentration und Extraktionszeit bei der Extraktion von mit einem Testaerosol von Ni belegten Probenfiltern mit Hilfe einer Lösung mit 0,05 M bzw. 0,01 M an $KCuCl_3$ bei einem Volumenfluß von 0,5 mL/min.

Bei der Verwendung einer Lösung von 0,05 M an $KCuCl_3$ konnte in der ersten Fraktion von 2,5 mL insgesamt 79 ± 4 % des Nickels wiedergefunden werden (*Abb. 71*), bei Verwendung

einer Lösung von 0,01 M an $KCuCl_3$ wurden mit 73 ± 9 % im Rahmen der Fehlertoleranz die gleichen Anteile gelöst. Eine Wiederfindungsrate von 95 % konnte sowohl bei der Verwendung einer 0,01 als auch einer 0,05 molaren Lösung in 12,5 mL $KCuCl_3$ erreicht werden. Eine deutliche Verschlechterung der Reaktionsgeschwindigkeit tritt bei Salzkonzentrationen unterhalb von 0,01 mol/L auf, so daß bei der Extraktion der metallischen Nickelverbindungen eine Mischung von 0,01 M an KCl und von 0,01 M an $CuCl_2$ als Reagenz verwendet wurde.

3.4.3.2 Analysenstörungen bei der Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmitteln

Zur Validierung eines Trennverfahrens müssen alle Schritte überprüft werden, die einen Einfluß auf die Richtigkeit der Analyse haben können. Im vorliegenden Fall können systematische Fehler in der Selektivität des Trennschemas auftreten. Da für die Speziesverteilung von Nickelverbindungen in Aerosolproben keine Standardreferenzproben zur Verfügung stehen [267, 268], sollten Ströungen der Selektivität und Mehr- und Minderbefunden in den jeweiligen Fraktionen infolge der Lösungsreaktion und der Zahl der zu trennenden Spezies ermittelt werden. Bei einem Trennverfahren mit mehreren Extraktionsschritten wird die Selektivität durch die Reihenfolge der einzelnen Lösungsvorgänge beeinflußt. Es kann aufgrund der Stoffeigenschaften in den zuerst gesammelten Fraktionen zu Mehrbefunden kommen, während beim weiteren Verlauf der Trennung Minderbefunde auftreten können. Die in der Literatur beschriebenen Verfahren sind für Analytmengen im Gramm- bis Milligrammbereich geeignet und sollen nun für die bei den Filterproben zu erwartenden µg-Mengen auf ihre Selektivität hin überprüft werden. Zur Untersuchung von möglichen Fehlern bei der Bestimmung der „unlöslichen“ Spezies in den jeweiligen Lösungsmitteln wurden die Löslichkeit der Spezies NiS, Ni und NiO in einer Lösung von 0,01 M an EDTA, die Löslichkeit von Ni und NiO im Gemisch aus 0,1 M an Ammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 (2:1; V:V) sowie von NiO in einer Lösung von 0,01 M an $KCuCl_3$ ermittelt. Zur Untersuchung der Querstörungen wurden je fünf Probenfilter der jeweiligen Nickelverbindungen mit den drei untersuchten Extraktionsmitteln unter den zuvor optimierten Parametern extrahiert. Nickel wurde mit Hilfe der GF-AAS bestimmt und der Anteil des gelösten Nickels in der nach der Extraktion erhaltenen Aufschlußlösung mit Hilfe der ICP-MS-Analyse bestimmt. Die Störungen bei den einzelnen Spezies sind für die drei Extraktionsmitteln in *Tab. 33* aufgelistet.

Tab. 33: Gelöste Anteile der Spezies NiS, Ni und NiO in den zur Bestimmung der Speziesverteilung verwendeten Extraktionsmitteln.

	Gelöster Anteil der Spezies [%]		
Extraktionsmittel	NiS	Ni	NiO
0,01 M EDTA	0,95 ± 0,41	0,21 ± 0,16	1,36 ± 0,24
0,1 M Ammoniumcitrat / 30 % H_2O_2		0,52 ± 0,26	2,42 ± 0,87
0,01 M $KCuCl_3$			0,02 ± 0,02

Man erkennt deutlich, daß pro Extraktionsmittel 2,5 % einer Spezies maximal gelöst werden. Die Löslichkeiten der Spezies NiS und Ni konnten nahezu vernachlässigt werden. NiO war in allen Extraktionsmitteln nur wenig löslich, jedoch wurden durch die drei Extraktionsmittel insgesamt maximal 4 % des oxidischen Nickels gelöst.
Eine vollständige Erfassung des NiO war mit Hilfe eines mikrowellenassistierten Aufschlusses und einer Bestimmung von Nickel mit der ICP-MS somit möglich.

3.4.4 Extraktionsprogramm

Aufgrund des Extraktionsverhaltens der verschiedenen Spezies wurde das in *Tab. 34* aufgelistete Extraktionsprogramm zur Speziation von Nickel bei aerosolbeladenen Filterproben verwendet.

Tab. 34: Optimiertes Extraktionsprogramm der Fließanalyse zur Bestimmung des löslichen, sulfidischen und metallischen Anteils von Nickelverbindungen in Aerosolproben.

Schritt	Fraktion	Extraktionsmittel	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Volumen [mL]
1	Löslich	0,01 M EDTA	RT	20	10
2		0,1 M Ammoniumcitrat / 30 % H_2O_2	60	40	
3	Sulfidisch	0,1 M Ammoniumcitrat	60	20	30
4		0,01 M $KCuCl_3$	RT	25	
5	Metallisch	0,01 M $KCuCl_3$	RT	15	20

Bei einer Kombination der Schritte zur Erfassung der sulfidischen und metallischen Fraktionen zerfällt das H_2O_2 unter heftiger Gasentwicklung. Die Zersetzung des H_2O_2 wird durch die

im nachfolgenden Gemisch enthaltenen Kupferionen katalysiert. Aus diesem Grund muß die Peroxycitronensäure durch einen Spülschritt aus dem Filterhalter entfernt werden. Hierfür wurde der Filterhalter während des zuvor als optimal ermittelten Zeitraum von 20 min mit einer Lösung von 0,1 M an Ammoniumcitrat gespült. Zur Sicherstellung der Vollständigkeit der Extraktion während des 3. Teilschrittes wurde ebenfalls ein Spülzeit von 15 min gewählt. Durch die Spülschritte und die Verlängerung der einzelnen Trennschritte, die durch Messungen an mit Testaerosolen belegten Filterproben optimiert wurden, sollte weiterhin eine vollständige Erfassung der Nickelspezies auch in mit Umgebungsaerosolen belegten Probenfiltern gewährleistet werden. Bei realen Proben sind die Partikeldurchmesser größer als bei Testaerosolen, wo die maximale Größen bis zu 2 μm betragen (s. *Abb. 26*). Bei Umgebungsaerosolen erstrecken sich die Partikelgrößen üblicherweise über den gesamten Bereich der einatembaren Partikel (0-200 μm). So ist bei Umgebungsaerosolen eine Verlängerung der Lösedauer u.U. notwendig.

Mit dem vorgestellten Extraktionsprogramm konnte somit innerhalb von 120 Minuten eine vollständige Speziation der Nickelverbindungen durchgeführt werden. Die Länge der Extraktionsschritte wurde dabei auf eine vollständige Erfassung der Spezies hin optimiert. Eine Verkürzung der Trennschritte und somit eine Verringerung der Extraktionsvolumina ist zwar denkbar, jedoch ginge die erzielte Verbesserung des Nachweisvermögens mit einem möglichen Selektivitätsverlust einher. Eine Verkürzung der Gesamtanalysendauer ließe sich nur über eine Begrenzung des Trennverfahrens auf die unbedingt erforderlichen Trennschritte erzielen. Hierfür ist jedoch eine Kenntnis der in den zu untersuchenden Aerosolen vorhandenen Spezies notwendig. Ein Verzicht auf den Trennschritt zur Erfassung der sulfidischen Nickelverbindungen würde beispielsweise eine Zeitersparnis von 60 min bringen und somit die Gesamtanalysendauer um einen Faktor zwei verkürzen. Die analytischen Güteziffern der optimierten Extraktion von löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelverbindungen in aerosolbeladenen Filterproben sind in *Tab. 35* aufgelistet.

Tab. 35: Analytische Parameter der Speziation löslicher, sulfidischer, metallischer und oxidischer Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen.

Gesamtanalysendauer	120 min
NWG löslicher Nickelverbindungen	0,1 ng/m^3
NWG sulfidischer Nickelverbindungen	0,3 ng/m^3
NWG metallischer Nickelverbindungen	0,2 ng/m^3
NWG oxidischer Nickelverbindungen nach Vollaufschluß	0,1 ng/m^3

3.4.5 Speziesverteilung bei realen Proben

In einer weiteren Untersuchungsreihe sollte nun die Speziesverteilung der löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen untersucht werden. Wie bereits zuvor beschrieben erfolgte die Probennahme an den Probennahmenstellen DOHO und ISAS mit Hilfe des LIB-Sammlers.
Die ersten drei Fraktionen eines 37-mm Ausschnitts des Probenfilters wurden gemäß des optimierten Extraktionsprogrammes (*Tab. 34*) extrahiert und der oxidische Anteil an Nickel nach einem Vollaufschluß bestimmt. Die Bestimmung der Konzentrationen an löslichen, sulfidischen und metallischen Nickelverbindungen in den einzelnen Fraktionen erfolgte mit Hilfe der GF-AAS über vier Einzelmessungen. Der oxidische Anteil in der Aufschlußlösung wurde mit Hilfe der ICP-MS und jeweils sechs Einzelmessungen bestimmt.

3.4.5.1 Sammelstelle DOHO

Bei der Probennahmestelle DOHO, wo die Luftqualität in der Nähe eines stahlverarbeitenden Betriebes untersucht wurde, wurde in insgesamt acht Filterproben über den Zeitraum vom 12.02.00 – 14.03.00 die Speziesverteilung der wasserlöslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelanteile untersucht.
Die erhaltenen Konzentrationen für die einzelnen Nickelspezies sind in *Tab. 41* (Anhang) aufgelistet bzw. in *Abb. 72* wiedergegeben. Die Anteile an den vier Fraktionen der wasserlöslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelanteile in den Umgebungsaerosolen sind für den untersuchten Zeitraum in *Abb. 73* wiedergegeben. Die Schwankungsbreiten der einzelnen ermittelten Konzentrationen sowie die relative Verteilung der Speziesanteile in den Proben der Sammelstelle DOHO sind in *Tab. 36* zusammengefaßt.

Tab. 36: Konzentrationsbereich und relative Anteile an löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO für den Zeitraum vom 12.02.00 – 14.03.00 (n = 8).

	Löslich	Sulfidisch	Metallisch	Oxidisch
Konzentration [ng/m^3]	2,1 – 18	< NWG – 0,8	< NWG – 1,7	2,3 – 7,4
Anteil [%]	42 ± 20	4,5 ± 3,2	7,4 ± 6,4	46 ± 19

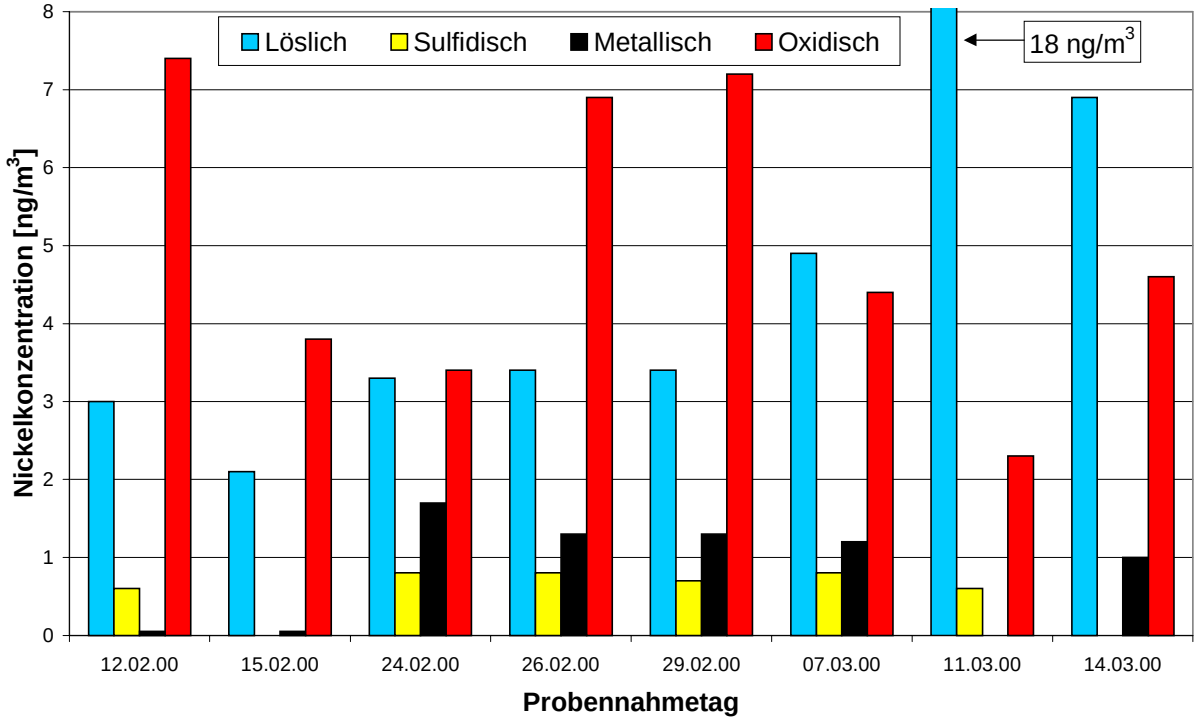


Abb. 72: Konzentrationen des löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelanteils in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 12.02.00 – 14.03.00 (n = 8).

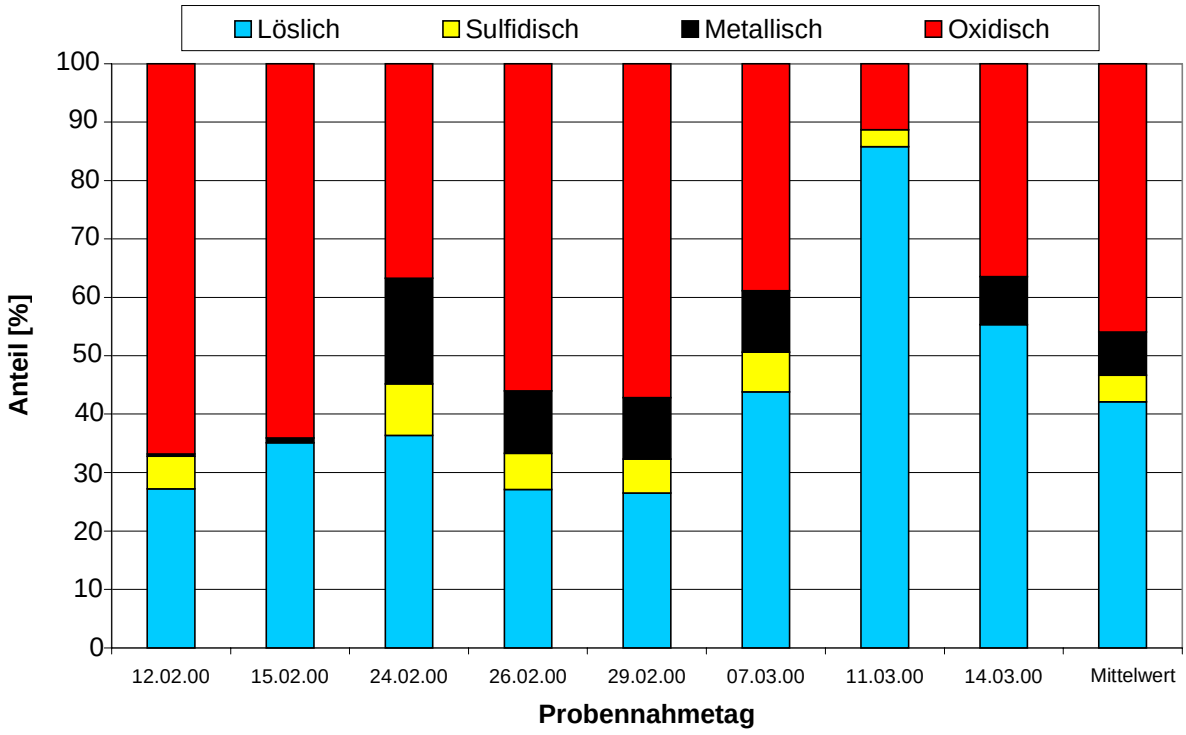


Abb. 73: Anteile der löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle DOHO im Zeitraum vom 12.02.00 – 14.03.00 (n = 8).

Der Mittelwert für die Gesamtnickelkonzentration der acht untersuchten realen Proben war 12 ± 4 ng/m^3 und somit vergleichbar mit dem der Proben des 2. Halbjahres 1998. Insgesamt lagen die Gesamtnickelkonzentrationen zwischen 6,0 ng/m^3 am 15.02.00 und 21 ng/m^3 am 11.03.00. Trotz der Tatsache, daß die acht untersuchten Proben nicht als repräsentativ angesehen werden können, sind dennoch erste Aussagen über die Verteilungen der löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelverbindungen möglich. Auffällig bei den Ergebnissen ist, daß der ermittelte Anteil der löslichen Verbindungen mit 42 ± 20 % um einen Faktor zwei höher liegt, als der bei Umgebungsaerosolen aus dem 2. Halbjahr 1998 an der gleichen Probennahmestelle. Wie jedoch aus *Abb. 73* ersichtlich, lag der lösliche Anteil am 11.03.00 mit 86 % deutlich über dem Mittelwert und führte aufgrund der geringen Anzahl an Daten zu einer drastischen Erhöhung des mittleren Anteils. Bei einer Vernachlässigung dieses Einzelwertes liegt der Anteil an unlöslichen Spezies bei 70 %. Die schwer krebserregende und somit umwelthygienisch wichtige Fraktion der sulfidischen Nickelverbindungen ist jedoch mit maximalen Konzentrationen von 0,8 ng/m^3 und einem Anteil an der Gesamtnickelbelastung von ca. 5 % nahezu vernachlässigbar. Der maximal gemessene Anteil an sulfidischen Nickelverbindungen wurde am 24.02.00 mit 8,8 % festgestellt und ist immer noch deutlich unterhalb von 10 %. Der Anteil an metallischem Nickel war in den untersuchten Proben ebenfalls bedeutungslos. So wurde zwar wieder am 24.02.00 ein maximaler Anteil von 18 % erhalten, jedoch liegt auch der metallische Anteil an der Nickelbelastung mit einem Mittelwert von $7,4 \pm 6,4$ unterhalb von 10 %. Die Hauptbelastung an Nickel geht somit auf die oxidischen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen zurück. Sie haben zwar im Vergleich zu den Spezies NiS und Ni_3S_2 ein geringeres krebserzeugendes Potential, können aber dennoch eine große Gesundheitsgefährdung darstellen. So wurden am 12.02.00 eine maximale Konzentration von 7,4 ng/m^3 und ein maximaler Anteil von 67 % ermittelt.

Aus der festgestellten Zusammensetzung der Nickelverbindungen sind jedoch nur schwer Rückschlüsse auf den Produktionsprozeß zu ziehen. Hierzu müßten weitere Informationen hinsichtlich der eingesetzten Edukte, Wetterdaten und technische Einzelheiten gesammelt und mit den ermittelten Daten korreliert werden. Es scheint dennoch denkbar, daß z.B. aufgrund des starken oxidischen Anteils in den beprobten Umgebungsaerosolen eine gute Sauerstoffzuführung vorhanden war. Aussagen über mögliche Transformationsprozesse durch Sauerstoffzufuhr und Hitze am Produktionsort, wobei z.B. eine Umwandlung vom krebserregenden NiS zum löslichen $NiSO_4$ auftreten könnte, ließen sich nur dann treffen, wenn die Spezieszusammensetzung von Arbeitsplatzaerosolen am Herstellungsort mit der von den Umgebungsaerosolen verglichen werden könnten.

3.4.5.2 Sammelstelle ISAS

Abschließend sollte festgestellt werden, ob auch in Umgebungsaerosolen aus der weiter vom Emittenten entfernteren Probennahmestelle am ISAS eine ähnliche Verteilung der Nickelspezies in Umgebungsaerosolen wie bei der Probennahmestelle DOHO gefunden wird. Hierfür wurden exemplarisch für den Zeitraum vom 26.02.00 – 14.03.00 vier Filterproben hinsichtlich der Speziesverteilung untersucht. Die ermittelten Konzentrationen der vier untersuchten Fraktionen (löslich, sulfidisch, metallisch, oxidisch) sind in *Tab. 41* (Anhang) wiedergegeben bzw. in *Abb. 74* dargestellt. Die ermittelten Konzentrationen, sowie die Einzelwerte und Mittelwerte für die Speziesverteilung sind in *Tab. 37* aufgelistet und in *Abb. 75* wiedergegeben.

Tab. 37: Konzentrationsbereich und relative Anteile an löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle ISAS für den Zeitraum vom 26.02.00 – 14.03.00 (n = 4).

	Löslich	Sulfidisch	Metallisch	Oxidisch
Konzentration [ng/m^3]	0,9 – 3,5	0,5 – 0,9	0,2 – 3,6	1,8 – 5,5
Anteil [%]	22 ± 13	8,3 ± 3,7	19 ± 24	51 ± 17

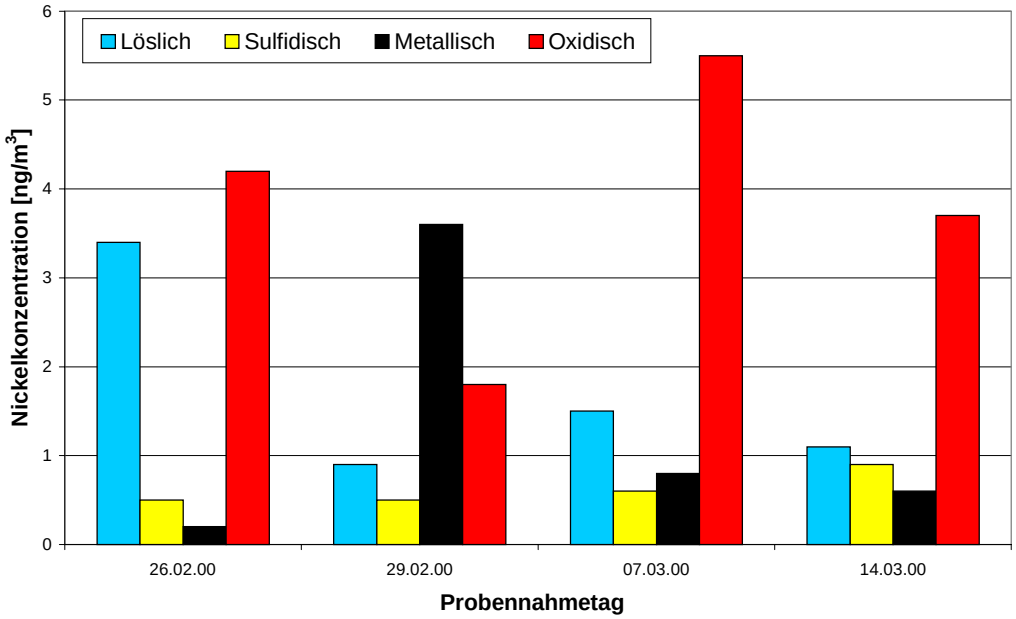


Abb. 74: Konzentrationen des löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelanteils in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle ISAS im Zeitraum vom 26.02.00 – 14.03.00 (n = 4).

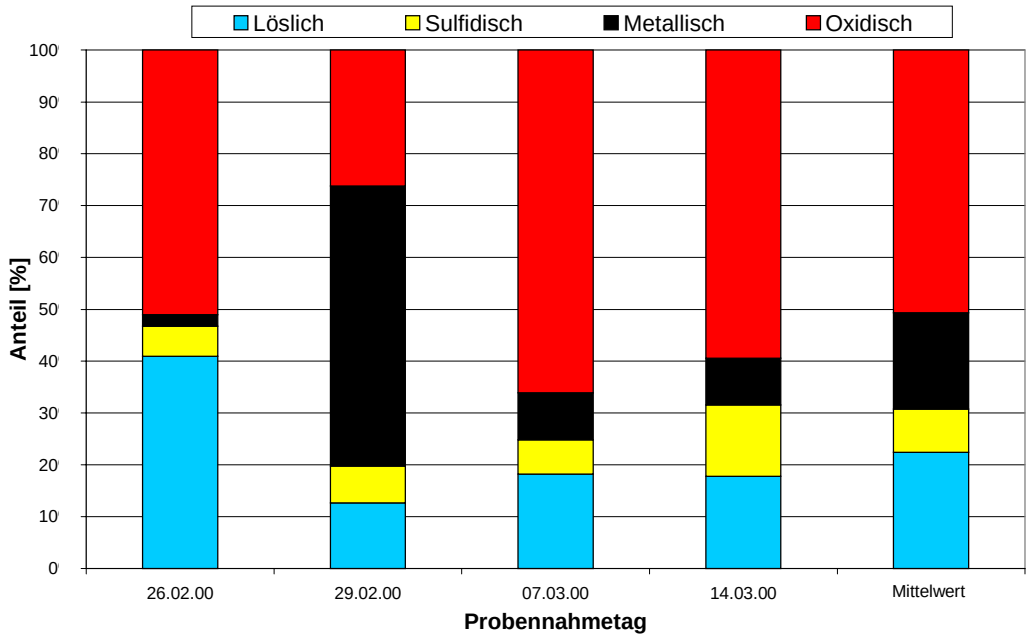


Abb. 75: Anteile der löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelspezies in Umgebungsaerosolen bei der Probennahmestelle ISAS im Zeitraum vom 26.02.00 – 14.03.00 (n = 4).

Aus den Ergebnissen der vier exemplarisch untersuchten Filterproben wird ersichtlich, daß der Anteil an den einzelnen Nickelspezies bei den verschiedenen Proben ähnlich ist. So ist der lösliche Anteil der Nickelverbindungen mit 22 ± 13 % ähnlich, wie bei den zuvor an der Probennahmestelle DOHO untersuchten Proben. Der Hauptanteil der unlöslichen Verbindungen machte auch im Fall der Umgebungsaerosole der weiter vom Emittenten entfernteren Probennahmestelle mit 50 % die oxidischen Nickelverbindungen aus. Hierfür war am 07.03.00 die Konzentration mit 5,5 ng/m^3 maximal. Der Anteil an metallischen Spezies liegt zwar mit 18 % höher als bei der Probennahmestelle DOHO, jedoch wird der hohe Gesamtmittelwert durch den hohen Analysenwert vom 29.02.00 (3,6 ng/m^3) verursacht. Die Belastung durch sulfidische Spezies ist auch für die Sammelstelle am ISAS mit Maximalkonzentrationen von 0,9 ng/m^3 vernachlässigbar.

Die wichtigste Erkenntnis der Untersuchungen zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen vom toxikologischen Standpunkt aus ist somit, daß weitestgehend unabhängig vom Probennahmeort nicht die sulfidischen Nickelverbindungen, sondern die oxidischen Spezies den Hauptanteil darstellen.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Verbundverfahren, bestehend aus Probennahme, Trennung und Detektion, zur Speziation von Nickel in Umgebungsaerosolen erarbeitet.

Vor der Entwicklung des Trennverfahrens wurde ein bereits in früheren Arbeiten beschriebener Aerosolgenerator weiterentwickelt und aufgebaut mit dem es möglich war, Testaerosole der verschiedenen Nickelverbindungen stabil und reproduzierbar herzustellen. Dieser verbesserte Versuchsaufbau ermöglichte die Herstellung von aerosolbeladenen Filterproben, die zur Optimierung der Teilschritte des Verbundverfahrens herangezogen wurden. Mit Hilfe des Testaerosolgenerators konnten somit neben den Aerosolen von wasserlöslichen Nickelverbindungen, wie z.B. dem $NiCl_2$, auch die Aerosole wasserunlöslicher Nickelverbindungen erzeugt werden. Die Aerosole von oxidischen und metallischen Nickelverbindungen wurden durch thermische Transformation von Aerosolen geeigneter wasserlöslicher Primärsubstanzen hergestellt. Aerosole der sulfidischen Nickelspezies sowie des Nickelcarbonats wurden durch die Zerstäubung der entsprechenden Suspensionen erzeugt. Eine Verbesserung des Aerosolgenerators konnte durch die Entfernung mehrerer virtueller Impaktoren realisiert werden. Dadurch konnte die Massenbeladung für einzelne Nickelverbindungen auf den Filtermaterialien um bis zu 60 % erhöht werden. Die Massenbeladung für die unterschiedlichen Spezies bei der Zerstäubung der entsprechenden Lösung mit einer Konzentration von 0,1 % (m/m) und einer Probennahmedauer von 30 min variierte dabei zwischen 15 und 25 µg pro Filter. Neben einer Erhöhung der Massenbeladung verbesserten sich wegen der nahezu konstanten absoluten Fehlern die RSD der Aerosolerzeugung um einen Faktor zwei. Zur Charakterisierung der hergestellten Testaerosole wurden Aufnahmen der REM angefertigt und Partikelgrößenverteilungen bestimmt. Es stellte sich heraus, daß die einzelnen Aerosole sich stark hinsichtlich der Morphologie der Teilchen unterscheiden. Die kleinsten Partikel bzw. die niedrigste Streuung in der Partikelgrößenverteilung wurde bei den metallischen und oxidischen Nickeltestaerosolen gefunden, was sich aus der thermischen Umwandlung der Primäraerosole im Ofen erklären lies. Für die mit dem Aerosolgenerator hergestellten und auf den Filtern gesammelten Partikel lag die maximale Größe bei 2 µm, so daß davon ausgegangen werden kann, daß im gewählten Aufbau die größeren Partikel impaktiert wurden. Mit dem Aerosolgenerator konnte

somit unter den optimierten Betriebsbedingungen Aerosole mit alveolargängigen Teilchen hergestellt werden.
Zur Ermittlung des zur Beprobung der Aerosole geeigneten Filtermaterials wurden die Blindwerte der einzelnen Filtermaterialien bestimmt, sowie die Beständigkeit des Filtermaterials gegenüber den verwendeten Extraktionsmitteln ermittelt. Trotz des relativ hohen Blindwertes für Nickel von 5,6 ± 1,6 ng/m^2 wurden zur Probennahme der Testaerosole Cellulosenitratfilter verwendet, für die keine Beeinflussung durch die Extraktionsmittel gefunden werden konnte. Nur hierdurch konnte eine gute Vergleichbarkeit zum Blindwerteinfluß bei der Probennahme von Umgebungsaerosolen durch das Landesumweltamt erzielt werden, die auf denselben Filtermaterialien durchgeführt wurde.

Neben der Entwicklung des Trennverfahrens für die Speziation wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die verwendeten Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden optimiert. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration an Nickel sowie zur Ermittlung der Wiederfindungsraten der einzelnen Extraktionsschritte wurde der mikrowellenassistierte Druckaufschluß verwendet. Mit Hilfe eines Gemisches aus 2,5 mL HNO_3 und 2,5 mL H_2O konnten die Filterproben bei einer Aufschlußdauer von 45 min vollständig mineralisiert werden. Die Vollständigkeit des Aufschlusses und die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse mit denen beim Standardaufschluß des Landesumweltamtes wurden mit Hilfe des zertifizierten Standardreferenzmaterials NIST 1648 untersucht.
Die Bestimmung der Nickelspezies sollte aufgrund der zu erwartenden niedrigen Nickelkonzentrationen im unteren ng/m^3-Bereich mit Hilfe von elementspezifischen und nachweisstarken Methoden, wie der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie und der Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma, durchgeführt werden. Die Betriebsparameter der Bestimmungsmethoden wurden dabei univariant optimiert. Zur Abtrennung der Probenmatrixbestandteile und der Reagenzien des Extraktionsverfahrens, wurden bei der GF-AAS der Einsatz von Matrixmodifier untersucht und das Temperaturprogramm in Abhängigkeit der einzelnen Lösungsmittel optimiert. Hierbei zeigte sich, daß durch die Verwendung von Einzellösungen bzw. Gemischen von $Pd(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$ und NH_4NO_3 als Matrixmodifier kein signifikanter Einfluß auf das Veraschungsverhalten erzielt werden konnte. Durch die Variation der Veraschungstemperatur in einem Bereich zwischen 500 und 1000 °C konnte eine vollständige Veraschung des jeweiligen Extraktionsmittels erreicht werden. Durch die Variation der Atomisierungstemperatur konnte keine Verbesserung des Signal zu Untergrund-Verhältnisses erreicht werden.

Da mit Indium eine bessere Driftkorrektur in der ICP-MS durchgeführt werden konnte als mit Rhodium, wurde Indium als interner Standard verwendet.

Weiterhin wurde im Rahmen der Arbeit eine Trennung der wasserlöslichen und unlöslichen Nickelspezies auf dem Probenfilter realisiert. Innerhalb dieses Teilschritts des Gesamtverfahrens wurden erste Ergebnisse über den Anteil wasserlöslicher Nickelverbindungen in Umgebungsaerosolen erzielt. Dabei konnte das schwerwasserlösliche $NiCO_3$ gemeinsam mit den toxikologisch vergleichbaren löslichen Spezies erfaßt werden. Durch die Zugabe von EDTA als Komplexbildner konnte ab einer Konzentration von 0,01 mol/L bereits nach 30 min eine vollständige Extraktion der löslichen Spezies sowie des $NiCO_3$ realisiert werden. Die Optimierung der Extraktionszeiten sowie der Lösungsmittelvolumina wurde mit Hilfe einer diskontinuierlichen Extraktion von mit Testaerosolen belegten Filterproben durchgeführt. Zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteils an Nickelverbindungen in realen Proben wurde somit eine Extraktion mit 20 mL einer Lösung von 0,01 M an EDTA bei einem Volumenfluß von 5 mL/min über einen Zeitraum von 120 min durchgeführt.
Zur Überprüfung der Praxistauglichkeit wurden durch das Landesumweltamt auf Filtermaterialien gesammelte Außenluftproben zur Verfügung gestellt. Insgesamt wurden 126 Filterproben, die in der Nähe zweier stahlverarbeitenden Betrieben gesammelt wurden, untersucht. Dabei wurden für 60 Proben von der Sammelstelle des Landesumweltamtes in Dortmund-Hörde, bzw. für 66 Filter der Sammelstelle am Haardter Berg in Siegen für den Zeitraum des 2. Halbjahres 1998 die Anteile an löslichen und unlöslichen Nickelverbindungen sowie deren Konzentrationen ermittelt. Die Untersuchungen zeigten, daß für den Gesamtnickel Maximalkonzentrationen von 40 ng/m^3 bzw. von 161 ng/m^3 auftraten. Die Mittelwerte lagen mit 8,6 ± 6,5 ng/m^3 bzw. 28 ± 36 ng/m^3 zwar deutlich unter den Maximalwerten, weisen jedoch auf eine deutlich erhöhte Nickelbelastung in der Nähe der stahlverarbeitenden Betriebe hin. Für den mit EDTA löslichen Anteil der Nickelverbindungen wurden in den untersuchten Filterproben teilweise stark erhöhte Einzelwerte gefunden, jedoch waren die Mittelwerte mit 20 ± 13 % bzw. 21 ± 18 % ähnlich und moderat. Der mit EDTA lösliche Anteil war ähnlich wie bei zehn Aerosolproben, die an der Probennahmestelle am ISAS in Dortmund gesammelt wurden und die somit Proben aus städtischem Hintergrund darstellen. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung war der Befund, daß ca. 80 % des gesamten Nickels als unlösliche Fraktion vorliegen.

Zur weiteren Auftrennung der unlöslichen Nickelspezies wurde das von *Zatka* [128] beschriebene Verfahren der sequentiellen Extraktion eingesetzt. Hierdurch wird eine Differenzierung zwischen den wasserlöslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Nickelanteilen auf aerosolbeladenen Filterproben möglich. Zur Minimierung von Kontaminations- und Memoryeffekten bei der Extraktion der Filterproben wurde ein neuer Filterhalter im Mikromaßstab entwickelt, der in ein geschlossenes Fließsystem integriert wurde. Bei der Entwicklung des Filterhalters wurden die Abmessungen des mit Flüssigkeiten durchströmenden Teils verkleinert. Hierdurch konnte das Extraktionsvolumen verkleinert und somit eine Verbesserung des Nachweisvermögens erzielt werden. Für den neu konstruierten Extraktionsfilterhalter wurde das Totvolumen, die Dichtigkeit sowie der Strömungswiderstand innerhalb des Filterhalters untersucht. Bei einem Volumenfluß von bis zu 0,5 mL/min konnte die Dichtigkeit des Filterhalters gewährleistet werden. Weiterhin hatte der Strömungswiderstand dann keinen großen Einfluß mehr auf die Extraktion.

Für das Fließsystem wurden geeignete Extraktionsmittel ermittelt und an Hand von Testaerosolen die Extraktionsvolumina und –zeiten optimiert. Mit Hilfe einer Lösung von 0,1 M an EDTA konnten wasserlösliche Spezies sowie das $NiCO_3$ extrahiert werden. Die sulfidischen bzw. metallischen Anteile konnten mit einem auf 60 °C temperierten Gemisch von 0,1 M an Ammoniumcitrat und 30 % an H_2O_2 bzw. mit einer Lösung von 0,01 M an $KCuCl_3$ in Lösung gebracht werden. Der oxidische Rückstand wurde mit Hilfe eines mikrowellenassistierten Druckaufschlusses der Filterproben ermittelt. Mit dem gesamten Extraktionsprogramm konnte die Speziation innerhalb von 120 min durchgeführt werden. Die Endvolumina für jede Probenfraktion lag dabei zwischen 10 und 30 mL. Die Nachweisgrenzen des Trennverfahrens sind vom Volumen der jeweiligen Probenfraktion abhängig und liegen unterhalb von 0,3 ng/m^3.

Für die Anwendung auf reale Proben wurde das neue Verfahren an auf Filtern gesammelten Umgebungsaerosolen der Probennahmestellen in Dortmund-Hörde und am ISAS überprüft. Die Ergebnisse für insgesamt zwölf untersuchte Filterproben zeigten, daß die sulfidischen und metallischen Nickelanteile mit einem Beitrag von ca. 10 % am Gesamtnickel einen untergeordneten Anteil darstellen. Der Hauptanteil in Umgebungsaerosolen stellen mit 50 % die oxidischen Nickelverbindungen dar. Diese haben zwar ein geringeres krebserzeugendes Potential als NiS und Ni_3S_2, deren mögliche Gesundheitsgefährdung ist jedoch zur Zeit noch Gegenstand der Diskussion.

In dieser Arbeit wurde erstmals die Speziation von Nickel in Schwebstaubproben aus der Umgebung belasteter und weniger belasteter Probennahmenstellen untersucht. Insgesamt konnten somit wichtige Ergebnisse hinsichtlich der Speziesverteilung für Nickel in Umgebungsaerosolen mit Gesamtkonzentrationen im unteren ng/m^3-Bereich erhalten werden. Eine Verbesserung der Nachweisgrenze konnte durch die sukzessive Reduktion von Blindwerten der verwendeten Chemikalien, Geräte und Werkstoffe erzielt werden. Durch den Einsatz des neu konstruierten Filterhalters sowie der Verwendung eines geschlossenen FIA-Systems konnte ein ausreichend hohes Nachweisvermögen zur Bestimmung der geringen Nickelkonzentrationen in Aerosolproben sichergestellt werden.

Neben der Auftrennung in die toxikologisch relevanten Spezies sollte zur Bewertung des möglichen Gefährdungspotentials einzelner Verbindungen die Partikelgröße in Betracht gezogen werden, um Aussagen über die Lungengängigkeit zu ermöglichen. Hierzu könnten Messungen mit Hilfe von Kaskadenimpaktoren durchgeführt werden, um größenabhängige Speziesverteilungen zu ermitteln.

Um erste Rückschlüsse über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Nickelverbindungen und den Produktionsprozeß zu ermöglichen, müßten weitere Informationen hinsichtlich der eingesetzten Edukte, Wetterdaten und weitere technische Einzelheiten gesammelt und mit den ermittelten Daten korreliert werden. Weiterhin ließen sich durch Vergleiche der Speziesverteilung bei Aerosolproben am Arbeitsplatz mit den in der Umgebungsluft Rückschlüsse auf mögliche Transformationen ziehen.

Ferner stehen noch Untersuchungen über die Speziation von Nickel in natürlichen Hindergrundaerosolen aus. Hierzu ist jedoch der Einsatz reinerer Filtermaterialien bei der Probennahme notwendig, da die Blindwerte derzeit die Verfahrensnachweisgrenzen limitieren.

5 ANHANG

5.1 ZEITUNGSBERICHTE

Immissionen im Bereich des Blasstahlwerkes Phoenix

Chrom- und Nickelwerte geben Anlaß zur Sorge

Hörde. Die Chrom- und Nickelwerte in der Luft rund um das Stahlwerk Hörde sind gegenüber dem offiziellen Langzweitwert deutlich erhöht.

Dies ist eines der Ergebisse der TKS-Rastermessungen, die das Staatliche Umweltamt Hagen seit Herbst vergangenen Jahres im Bereich des Phoenix-Werkes durchführen läßt.

Die Nickelkonzentrationen überschreiten auf der am höchsten belasteten Fläche des entsprechenden Langzeitwert um 100 Prozent, im Bereich Chrom sind es sogar 300 Prozent. Auf fünf weiteren Fläche kommt es ebenfalls zu Überschreitungen.

Obwohl die daraus resultierende Erhöhung des Krebsrisikos durch eine entsprechend niedrige Konzentration anderer Stoffe ausgeglichen werden könne, kommt das Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen zu folgender Einschätzung: „Die Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit kann nach derzeitiger Datenlage nicht ausgeschlossen werden." Und: „Es besteht daher ein deutlicher Bedarf an immissionsmindernden Maßnahmen für Chrom und Nickel im Umgebungsbereich des Blasstahlwerkes. Weitere Kontrollmessungen sind erforderlich."

Langfristig sei die Einhaltung des offiziellen Langzeitwertes anzustreben.

Die vormals deutlich erhöhten Schwebstaub-Immissionen in der Umgebung des Blasstahlwerkes dagegen lassen sich nicht länger bestätigen. Das geht einher mit einer mittlerweile in etwa halbierten Produktionsmenge des Werkes.

Und, so heißt es in der Stellungnahme des Landesumweltamtes weiter: „Bei gleichbleibender oder weiter abnehmender Produktion ist mit der zukünftigen Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte zu rechnen."

aus: Ruhr Nachrichten vom 13.05.99, Nr. 111, Dortmunder Ausgabe, Stadtteilnachrichten für die Stadtbezirke Aplerbeck, Hörde und Hombruch, Seite D1-1A.

NRW-Ministerium plant Testreihe mit Anwohnern

Phönix: 400 Kinder und Mütter werden von Ärzten untersucht

400 Kinder und ihre Mütter aus der Umgebung des Stahlwerks Phönix der Thyssen Krupp Stahl AG in Hörde werden im April medizinisch untersucht.

Weil in den letzten Jahren in unmittelbarer Umgebung verschiedener Industriestandorte immer noch teilweise hohe Immissionsbelastungen festgestellt wurden, hat jetzt das nordrhein-westfälische Umweltministerium diese Untersuchungen geplant.

Die soll die gesundheitlichen Auswirkungen hoher Nickel und Chrombelastungen auf die Bevölkerung der Umgebung herausfinden. Die Tests sollen voraussichtlich in den Osterferien (17. bis 29. April) stattfinden. Untersucht werden Schulanfänger und ihre Mütter. Als „Kontrollkollektiv" werden parallel Einwohner Borkens untersucht.

Voraussichtlich abgeschlossen sind die Untersuchungen, die das Medizinische Institut für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr Universität Bochum durchführt, Ende Mai.

aus: Ruhr Nachrichten vom 29.01.00, Nr. 24, Dortmunder Ausgabe, Dortmunder Zeitung, Seite Do3

5.2 CHEMIKALIEN

Ammoniumdihydrogenphosphat	Suprapur (Fa. Merck, Darmstadt)
Ammoniumnitrat	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Argon	4.8-Qualität (Fa. Messer Griesheim, Krefeld)
Calciumchlorid	p.a. (Fa. Fluka, Deisenhofen)
Diammoniumcitrat	$(NH_4)_2C_6H_6O_7$ p.a. (Fa. Sigma Aldrich, Deisenhofen)
EDTA	Titriplex III, p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Flußsäure	38 – 40 %, p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
ICP-MS Multielementstandard	Merck VI (30 Elemente in verdünnter HNO_3), 1000 µg/g (Fa. Merck, Darmstadt)
Indiumstandardlösung	2000 µg/mL $In(NO_3)_3$ in verdünnter HNO_3 (Fa. Riedel-de-Haën, Seelze)
Kaliumsulfat	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)

Kaliumchlorid	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Kupferchlorid	$CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$, p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Magnesiumnitrat	Suprapur (Fa. Merck, Darmstadt)
Natriumcarbonat	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Natriumchlorid	p.a. (Fa. Fluka, Deisenhofen)
Nickelacetat	$C_4H_6NiO_4 \cdot 4\ H_2O$, p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Nickelchlorid	$NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$, p.a. (Fa. Fluka, Deisenhofen)
Nickelnitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Nickeloxid, schwarz	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Nickelstandardlösung	Titrisol, 1 g/L $NiCl_2$ in H_2O (Fa. Merck, Darmstadt)
Nickelpulver	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Nickelsulfid	p.a. (Fa. Alfa, Karlsruhe)
Palladiumnitrat	Matrixmodifier für die GF-AAS, 10 g/L $Pd(NO_3)_2$ in 15 % HNO_3 (Fa. Merck, Darmstadt)
Phenolphthaleinlösung	in 0,1 % Ethanol (Fa. Riedel-de-Haën, Seelze)
Rhodiumstandardlösung	2000 µg/mL $RhCl_3$ in verdünnter HCl (Fa. Riedel-de-Haën, Seelze)
Salpetersäure	subboiled, hergestellt aus Salpetersäure 65 %, p.a. (Fa. Riedel-de-Haën, Seelze)
Siliciumdioxid	p.a. (Fa. Merck, Darmstadt)
Tris(hydroxylmethyl)-aminomethan	p.a. (Fa. Fluka, Deisenhofen)
Wasser	Deionisiertes Wasser, aufbereitet mit einer „Millipore Water System“-Anlage (Fa. Millipore, Eschborn)
Wasserstoffperoxid	30 %, medizinisch reinst, stabilisiert (Fa. Merck, Darmstadt)

5.3 GERÄTE

Ausdampfapparatur	(Fa. Kürner, Rosenheim)
Partikelgrößenverteilung	Eigenbau (Fachbereich Chemietechnik, Uni Dortmund)
Pipetten	Pipetten diverser Größen (Fa. Eppendorff, Hamburg und Fa. Brand, Wertheim/Main)
Polyethylenröhrchen	12 mL (Fa. Knauer, Berlin)
Polypropylenröhrchen	50 mL (Fa. Fisher, Berlin)

Rasterelektronenmikroskop	Stereo Scan 360
	(Fa. Cambridge Instruments, Cambridge, England)
Sub-boiling-Destillation	(Fa. Kürner, Rosenheim)
Ultraschallbad	Sonorex Super RK 510H (Fa. Bandelin, Berlin)
Waage	Präzisionswaage 2474 (Fa. Sartorius, Göttingen)

Aerosolgenerator

Probenzuführung	Peristaltische Pumpe Miniplus 2
	(Fa. Gilson, Villiers le Bel, Frankreich)
Pumpenschläuche	Tygon-Schläuche verschiedener Größen
	(Fa. Fisher Scientific, Kamen)
Mass-flow-Controler	Massendurchflußregler 247C 4 (Fa. MKS, München)
	Massendurchflußmesser 1259C-10000SV
	(Fa. MKS, München)
Heizstrecke	Zweipunkttemperaturregler Tempat-D
	(Fa. Messner emtronic, Dettenhausen)
Thermostat	Tisch-Kryomat TK 30 (Fa. MGW, Lauda-Königshofen)
Probenfilter	Polycarbonatmembranfilter Porösität 0,2 µm, ∅ 37 mm
	(Fa. Millipore, Eschborn)
	Cellulosenitratmembranfilter Porösität 0,45 µm, ∅ 37 mm
	(Fa. Sartorius, Göttingen)
Vorfilter	Cellulose-Filter (Fa. Millipore, Eschborn)
Pumpe	VDE 0530 (Fa. KNF Neuberger, Freiburg)
Probennahmesonde	Eigenbau aus PTFE (mechanische Werkstatt, Uni Dortmund)

Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

Atomabsorptionsspektrometer	AA-6701 Atomabsorptionsspektrophotometer
	(Fa. Shimadzu, Duisburg)
	ASC-6000 AutoSampler (Fa. Shimadzu, Duisburg)
Graphitrohre	Pyrolytisch beschichtet (Fa. Shimadzu, Duisburg)

Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma

ICP-MS	Plasma Quad PQ2+ (Fa. VG/Fisons, Wiesbaden)
Generator	Henry 3000D (Fa. Labtest, Düsseldorf)

Bestimmung des wasserlöslichen Anteils

Halterung	Eigenbau (mechanische Werkstatt, Uni Dortmund)
Pumpe	Peristaltische Pumpe Miniplus 2
	(Fa. Gilson, Villiers le Bel, Frankreich)
Filterhalter	Monitore für die Kontaminationsanalyse
	(Fa. Millipore, Eschborn)
	Lochsieb für Filterhalter (Fa. Schleicher + Schuell, Dassel)

Fließanalyse

Halterung	Eigenbau (mechanische Werkstatt, Uni Dortmund)
Drei-Wege-Hähne	Eigenbau aus PTFE (mechanische Werkstatt, Uni Dortmund)
Filterhalter	Eigenbau aus PTFE (mechanische Werkstatt, Uni Dortmund)
Mikroventile	6-Kanalventile (Fa. Omnifit, Cambridge, England)
Trockenschrank	Modell 400 (Fa. Memmert, Schwabach)

Probennahme realer Proben

LIB-Probensammler	Eigenbau (Landesumweltamt NRW, Essen)

Mikrowellenassistierter Druckaufschluß

Aufschlußsystem	Multiwave (Fa. Perkin Elmer, Überlingen)

HPLC-System zur Aufnahme der Stufensignale

HPLC Pumpe	L-6000 (Fa. Merck Hitachi, Tokio, Japan)
HPLC UV/Vis-Detektor	BT 8200 (Fa. Biotronic, Maintal)

5.4 MEßWERTE FÜR REALE PROBEN

Tab. 38: Nickelkonzentrationen in den mit EDTA löslichen und den mit EDTA unlöslichen Fraktionen der untersuchten Umgebungsaerosolproben (Probennahmstelle SIGH).

Probennahmetag	Mit EDTA löslich [ng/m^3]	Mit EDTA unlöslich [ng/m^3]	Gesamt [ng/m^3]	EDTA löslicher Anteil [%]
02.07.98	3,3	57	60	5,4
04.07.98	3,7	53	57	6,5
07.07.98	2,3	73	75	3,1
09.07.98	2,8	30	33	8,5
11.07.98	< NWG	10	10	< NWG
14.07.98	1,3	2,3	3,6	36
16.07.98	0,7	5,9	6,5	11
18.07.98	< NWG	1,0	1,0	< NWG
21.07.98	4,7	2,9	7,6	62
23.07.98	6,3	11	17	36
25.07.98	4,1	3,0	7,1	58
28.07.98	2,1	5,4	7,5	28
30.07.98	7,6	2,3	9,9	77
01.08.98	3,6	2,4	5,9	61
04.08.98	8,8	25	34	26
08.08.98	6,7	25	32	21
15.08.98	13	24	37	36
18.08.98	17	51	68	25
20.08.98	3,8	38	42	9,1
22.08.98	0,9	4,4	5,3	17
25.08.98	2,6	31	34	7,9
27.08.98	3,4	151	154	2,2
29.08.98	2,3	42	44	5,2
01.09.98	3,2	56	59	5,4
03.09.98	2,1	13	15	14
05.09.98	0,2	2,1	2,3	8,3
08.09.98	1,5	37	39	3,9
10.09.98	0,5	27	28	1,8
12.09.98	0,9	2,5	3,4	27
15.09.98	3,6	7,7	11	32

17.09.98	5,9	121	127	4,6
19.09.98	6,3	67	73	8,6
22.09.98	0,9	7,2	8,1	11
24.09.98	1,5	7,0	8,5	18
26.09.98	0,3	11	11	2,6
29.09.98	2,2	8,6	11	20
01.10.98	0,3	6,8	7,1	4,2
03.10.98	< NWG	0,8	0,8	< NWG
06.10.98	0,4	3,6	4,1	9,8
08.10.98	0,7	27	28	2,5
10.10.98	1,9	2,7	4,6	41
13.10.98	1,2	5,5	6,7	18
15.10.98	3,1	36	39	8,0
17.10.98	0,1	0,8	0,9	11
20.10.98	2,0	20	22	9,1
22.10.98	0,6	7,3	7,9	7,6
24.10.98	< NWG	0,2	0,2	< NWG
27.10.98	0,9	3,6	4,5	20
29.10.98	1,9	19	21	8,9
03.11.98	0,2	0,8	1,0	20
05.11.98	1,9	6,0	7,9	24
14.11.98	0,7	2,0	2,6	27
17.11.98	2,7	158	161	1,7
19.11.98	3,0	11	14	21
21.11.98	2,3	22	24	9,4
24.11.98	8,6	27	36	25
26.11.98	4,0	38	42	9,4
01.12.98	11	4,0	15	73
03.12.98	5,7	8,3	14	41
05.12.98	2,1	7,7	9,7	22
08.12.98	29	112	141	21
10.12.98	8,1	11	19	42
15.12.98	8,4	6,9	15	55
19.12.98	< NWG	2,5	2,5	< NWG
22.12.98	9,4	5,8	15	62
24.12.98	3,0	0,0	3,0	100

Tab. 39: Nickelkonzentrationen in den mit EDTA löslichen und den mit EDTA unlöslichen Fraktionen der untersuchten Umgebungsaerosolproben (Probennahmstelle DOHO).

Probennahmetag	Mit EDTA löslich [ng/m^3]	Mit EDTA unlöslich [ng/m^3]	Gesamt [ng/m^3]	EDTA-löslicher Anteil [%]
02.07.98	1,1	2,1	3,2	34
04.07.98	0,9	4,3	5,2	17
07.07.98	0,5	6,1	6,6	7,6
09.07.98	1,3	4,9	6,2	21
11.07.98	0,6	5,4	6,0	10
14.07.98	2,8	3,5	6,3	44
16.07.98	3,0	7,6	11	28
18.07.98	0,5	3,1	3,6	14
21.07.98	0,9	8,3	9,1	9,9
23.07.98	1,9	2,6	4,5	42
25.07.98	0,1	1,4	1,5	6,7
28.07.98	0,6	5,1	5,7	11
30.07.98	1,4	4,0	5,4	26
01.08.98	0,8	5,1	5,8	14
04.08.98	1,0	1,8	2,8	36
06.08.98	2,6	6,5	9,1	27
08.08.98	2,1	9,0	11	19
11.08.98	1,6	9,7	11	14
13.08.98	0,3	3,2	3,5	8,6
15.08.98	2,2	9,4	12	19
18.08.98	3,5	9,3	13	28
20.08.98	1,8	9,8	12	16
22.08.98	1,3	7,5	8,8	15
25.08.98	1,4	9,7	11	13
27.08.98	0,1	13	13	0,8
29.08.98	< NWG	23	23	< NWG
01.09.98	0,7	7,2	7,9	8,9
03.09.98	3,7	36	40	9,3
05.09.98	2,8	8,5	11	25

08.09.98	1,0	11	12	8,1
10.09.98	0,5	7,7	8,1	6,2
12.09.98	0,5	15	15	3,3
15.09.98	0,5	26	26	1,9
17.09.98	< NWG	4,9	4,9	< NWG
19.09.98	0,3	6,5	6,8	4,4
22.09.98	1,5	1,6	3,2	47
24.09.98	3,3	7,7	11	30
26.09.98	1,5	5,8	7,3	21
29.09.98	1,3	4,4	5,7	23
01.10.98	0,8	1,7	2,5	32
03.10.98	0,4	0,1	0,6	67
06.10.98	1,2	1,4	2,5	48
08.10.98	3,6	4,7	8,3	43
10.10.98	0,5	2,9	3,4	15
13.10.98	0,5	5,6	6,1	8,2
15.10.98	2,0	7,3	9,2	22
17.10.98	2,3	8,8	11	21
20.10.98	1,9	5,7	7,6	25
22.10.98	1,0	5,5	6,5	15
24.10.98	4,4	10	14	30
27.10.98	0,6	4,3	4,8	13
29.10.98	0,8	3,6	4,4	18
31.10.98	1,2	3,6	4,7	26
03.11.98	0,7	5,0	5,8	12
05.11.98	0,7	3,3	4,0	18
07.11.98	2,4	7,9	10	23
10.11.98	0,6	2,6	3,2	19
12.11.98	4,9	18	23	21
14.11.98	1,6	8,7	10	16
17.11.98	0,5	3,9	4,4	11

Tab. 40: Nickelkonzentrationen in den mit EDTA löslichen und den mit EDTA unlöslichen Fraktionen der untersuchten Umgebungsaerosolproben (Probennahmstelle ISAS).

Probennahmetag	Mit EDTA löslich [ng/m^3]	Mit EDTA unlöslich [ng/m^3]	Gesamt [ng/m^3]	EDTA-löslicher Anteil [%]
10.07.99	0,6	2,4	3,1	20
13.07.99	1,7	7,3	9,0	19
15.07.99	1,6	4,9	6,5	24
17.07.99	0,5	3,0	3,5	15
22.07.99	0,1	3,9	4,1	3,2
24.07.99	1,8	5,3	7,1	25
26.08.99	5,0	2,0	7,0	71
02.09.99	2,2	3,5	5,7	38
04.09.99	2,8	2,3	5,1	55
07.09.99	1,9	1,7	3,6	52

Tab. 41: Konzentrationen der löslichen, sulfidischen, metallischen und oxidischen Anteile an Nickel in den untersuchten Umgebungsaerosolen.

	Löslich		Sulfidisch		Metallisch		Oxidisch		Gesamt
Tag	[ng/m^3]	[%]	[ng/m^3]	[%]	[ng/m^3]	[%]	[ng/m^3]	[%]	[ng/m^3]
Probennahmestelle DOHO									
12.2.00	3,0	27	0,6	5,6	0,1	0,4	7,4	67	11
15.2.00	2,1	35	< NWG	< NWG	0,1	0,9	3,8	64	6,0
24.2.00	3,3	36	0,8	8,8	1,7	18	3,4	37	9,2
26.2.00	3,4	27	0,8	6,2	1,3	11	6,9	56	12
29.2.00	3,4	26	0,7	5,8	1,3	11	7,2	57	13
7.3.00	4,9	43	0,8	6,8	1,2	11	4,4	39	11
11.3.00	18	86	0,6	2,9	< NWG	< NWG	2,3	11	21
14.3.00	6,9	55	< NWG	< NWG	1,0	8,2	4,6	37	13
Probennahmestelle ISAS									
26.2.00	3,4	41	0,5	5,8	0,2	2,2	4,2	51	8,3
29.2.00	0,9	13	0,5	7,1	3,6	54	1,8	26	6,8
7.3.00	1,5	18	0,6	6,6	0,8	9,1	5,5	66	8,4
14.3.00	1,1	18	0,9	14	0,6	9,0	3,7	59	6,3

6 LITERATURVERZEICHNIS

[1] G. Schwedt, „Taschenatlas der Umweltchemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1996)

[2] C. Bliefert, „Umweltchemie“, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1997)

[3] A. Oskarsson, „Nickel“ in: E. Merian (Hrsg.) „Metalle in der Umwelt“, Verlag Chemie, Weinheim (1984)

[4] http://www.westline.de/archiv/RN/2000/februar/08/rn_0004.htm

[5] „Bewertung von Nickel als Luftverunreinigung mit einem Vorschlag für die Ableitung eines Langzeitwertes“, Bericht des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz (1997)

[6] A.F. Hollemann und E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin (1985)

[7] S.G. Schäfer, B. Elsenhans, W. Forth und K. Schürmann, „Metalle“ in: H. Marquard und S.G. Schäfer (Hrsg.) „Lehrbuch der Toxikologie“, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim (1994)

[8] O.T. Butler, S.D. Bradley and A.M. Howe, „Development of a method for the sampling and analysis of nickel and inorganic compounds of nickel in workplace air using atomic absorption spectrometry“ Analyst **120**, 2089-2095 (1995)

[9] P.E. Queneau und H.J. Roorda, „Nickel“ in: „Ulmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie“, Bd. 17, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim (1979)

[10] J.O. Nriagu „Global cycle and properties of nickel“ in: J.O. Nriagu (Ed.) „Nickel in the environment“, John Wiley & Sons, New York (1980)

[11] J.M. Duke „Production and uses of nickel“ in: J.O. Nriagu (Ed.) „Nickel in the environment“, John Wiley & Sons, New York (1980)

[12] http://www-ifam.med.uni-rostock.de/bkvo/m4109.htm

[13] M. Stoeppler and P. Ostapczuk, „Nickel and cobalt“ in: M. Stoeppler (Ed.) „Harzadous metals in the environment“ Elsevier, Amsterdam (1982)

[14] B.G. Bennett, „Environmental pathways to man“ in: F.W. Sunderman, Jr. (Editor-in-Chief) „Nickel in the human environment“ IARC, Lyon (1984)

[15] D.R. Myron, T.J. Zimmerman and T.R. Shuler, „Intake of nickel and vanadium by humans. A survey of selected diets“ Am. J. Clin. Nutr. **31**, 527-531 (1978)

[16] G.A. Smart and J.C. Sherlock, „Nickel in foods and the diet“ Food Additives and Contaminants **4**, 61-71 (1987)

[17] F.H. Nielsen, „Newer trace elements and possible application in man“ in: A.S. Prasad and D. Oberleas (Eds.) „Trace elements in human health and disease, Vol 2: Essential and toxic elements“, Academic Press, New York (1976)

[18] C.T. Walsh and W.H. Orme-Johnson, „Nickel enzymes“ Biochemistry **26**, 4901-4906 (1987)

[19] E. Nieboer, G.G. Fletcher and Y. Thomassen, „Relevance or reactivity determinants to exposure assessment and biological monitoring of the elements“ J. Environ. Monit. **1**, 1-14 (1999)

[20] S.S. Brown and F.W. Sunderman, Jr. (Eds.), „Nickel toxicology“, Academic Press, London (1980)

[21] A. Léonard, G.B. Gerber and P. Jacquet, „Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of nickel“ Mutation Res. **87**, 1-15 (1981)

[22] G.G. Fletcher, F.E. Rossetto, J.D. Turnbull and E. Nieboer, „Toxicity, uptake, and mutagenicity of particulate and soluble nickel compounds“ Environ. Health Perspect. **102**, 69-79 (1994)

[23] E. Mastromatteo, „Nickel“ Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **47**, 589-601 (1986)

[24] H.-J. Raithel und K.H. Schaller, „Zur Toxizität und Kanzerogenität von Nickel und seinen Verbindungen. Eine Übersicht zum derzeitigen Erkenntnisstand“ Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B **173**, 63-91 (1981)

[25] B. Scheuer, T. Rüther, V.v. Bülow, T. Henseler, B. Deing, S. Denzer-Fürst, G. Dreismann, L. Eckstein, B. Eggers, H. Engelke, K. Gärtner, G. Hansen, H. Hardung, G. Heidbreder, E. Hoffmann, H. Kitzmann, J. Kröger, I. Mehnert, F. Möhlenbeck, H.E. Schlaak, A. Schmoll, M. Schmoll, I. Schröder, S. Sipkova, G. Sterry, W. Trettel und U. Walsdorfer, „Häufige Kontaktallergene - Eine praxisorientierte Multicenter-studie“ Akt. Dermatol. **18**, 44-49 (1992)

[26] B. Scheuer, „Häufige Kontaktallergene“ Der deutsche Dermatologe **18**, 1341-1342 (1992)

[27] G.M. Siller and G.J. Seymour, „Kinetics and specificity of nickel hypersensitivity in the murine model“ Australas J. Dermatol. **35**, 77-81 (1994)

[28] M. Hindsén, „Clinical and experimental studies in nickel allergy“, Sweden Graphic Systems AB, Malmö (1998)

[29] J. Kristiansen, J.M. Christensen, T. Henriksen, N.H. Nielsen and T. Menné, „Determination of nickel in fingernails and forearm skin (stratum corneum)“ Anal. Chim. Acta **403**, 265-272 (2000)

[30] I. Villaescusa, C. Matas, C. Hosta, M. Martinez and J.C. Murat, „Evaluation of lead(II) and nickel(II) toxicity in NaCl and $NaClO_4$ solutions by using Microtox^R bioassay“ Fresenius' J. Anal. Chem. **361**, 355-358 (1998)

[31] H. Dally, „Einfluß von Nickel(II) und Cadmium(II) auf Induktion und Reparatur oxidativer DNA-Schäden in Säugerzellen“, Dissertation Universität Bremen (1997)

[32] F.W. Sunderman, Jr. and S.S. Brown (Eds.), „Progress in nickel toxicology“, Blackwell Scientific, Oxford (1985)

[33] J.C. Bridge, „Annual report of the chief inspector of factories and workshops for the year 1932“ H.M. Stationary Office, London (1933)

[34] M.H. Draper, J.H. Duffus, P. John, L. Metcalfe, L. Morgan, M.V. Park and M.I. Weitzner, „Analysis of nickel refinery dusts“ Sci. Total Environ. **148**, 263-273 (1994)

[35] R. Doll, J.D. Matthews, L.G. Morgan, „Cancers of the lung and nasal sinuses in nickel workers: a reassessment of the periods of risk“, Brit. J. Indust. Med. **34**, 102-105 (1977)

[36] Y. Thomassen, E. Nieboer, D. Ellingsen, S. Hetland, T. Norseth, J.Ø. Odland, N. Romanova, S. Chernova and V.P. Tchachtchine, „Characterisation of workers' exposure in a Russian nickel refinery“ J. Environ. Monit. **1**, 15-22 (1999)

[37] R.E.G. Rendall, J.I. Phillips and K.A. Renton, „Death following exposure to fine particulate nickel from a metal arc process“ Ann. Occup. Hyg **38**, 921-930 (1994)

[38] S. Langård, „Nickel-related cancer in welders“ Sci. Total Environ. **148**, 303-309 (1994)

[39] L.G. Morgan and V. Usher, „Health problems associated with nickel refining and use“ Ann. Occup. Hyg. **38**, 189-198 (1994)

[40] P.J. Tsai, J.H. Vincent, G.A. Wahl and G. Maldonado, „Worker exposures to inhalable and total aerosol during nickel alloy production“ Ann. Occup. Hyg. **40**, 651-659 (1996)

[41] F.W. Sunderman Jr., „Recent Advances in metal carcinogenesis“ Ann. Clin. Lab. Sci. **14**, 93-122 (1984)

[42] F.W. Sunderman Jr., „Recent progress in nickel carcinogenesis“ Toxicol. Environ. Chem. **8**, 235-252 (1984)

[43] M. Costa and H.H. Mollenhauer, „Carcinogenic activity of particulate nickel compounds is proportional to their cellular uptake“ Science **209**, 515-517 (1980)

[44] X.W. Wang, R.J. Imbra and M. Costa, „Characterization of mouse cell lines resistant to nickel(II) ions“ Cancer Res. **48**, 6850-6854 (1988)

[45] M.P. Abbracchio, Y. Simmons-Hansen and M. Costa, „Cytoplasmic dissolution of phagocytized crystalline nickel sulfide particles: a prerequisite for nuclear uptake of nickel“ J. Toxicol. Environ. Health **9**, 663-676 (1982)

[46] M. Costa, „Molecular biology of nickel carcinogenesis“ Fresenius’ J. Anal. Chem. **361**, 381-385 (1998)

[47] F. Pott, R.M. Rippe, M. Roller, M. Rosenbruch und F. Huth, „Vergleichende Untersuchungen über die Kanzerogenität verschiedener Nickelverbindungen und Nickellegierungen“, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Fb 638, Dortmund (1991)

[48] I. Andersen and K. Svenes, „Establishing normal values for nickel in human lung disease“ J. Environ. Monit. **1**, 553-555 (1999)

[49] T. Toya, F. Serita, K. Sawatari and K. Fukuda, „Lung lesions induced by intratracheal instillation of nickel fumes and nickeloxide powder in rats“ Ind. Health **35**, 69-77 (1997)

[50] J.K. Dunnick, M.R. Elwell, A.E. Radovsky, J.M. Benson, F.F. Hahn, K.J. Nikula, E.B. Barr and C.H. Hobbs, „Comparative carcinogenic effects of nickel subsulfide, nickel oxide, or nickel sulfate hexahydrate chronic exposures in the lung“ Cancer Res. **55**, 5251-5256 (1995)

[51] E.L.B. Novelli, N.L. Rodrigues, J.M. Sforcin and B.O. Ribas, „Toxic effects of nickel exposure on heart and liver of rats“ Toxic Substance Mechanisms **16**, 251-258 (1997)

[52] M.A. Werner, Y. Thomassen, S. Hetland, T. Norseth, S.R. Berge and J.H. Vincent, „Correlation of urinary nickel excretion with observed 'total' and inhalable aerosol exposures of nickel refinery workers“ J. Environ. Monit. **1**, 557-562 (1999)

[53] R. Pandey and S.P. Srivastava, „Spermatotoxic effects of nickel in mice“ Bull. Environ. Contam. Toxicol. **64**, 161-167 (2000)

[54] M. Costa, J. Simmons-Hansen, C.W.M. Bedrossian, J. Bonura and R.M. Caprioli, „Phagocytosis, cellular distribution, and carcinogenic activity of particulate nickel compounds in tissue culture“ Cancer Res. **41**, 2868-2876 (1981)

[55] F.W. Sunderman Jr., „Mechanistic aspects of nickel carcinogenicity“ Arch. Toxicol. **13**, 40-47 (1989)

[56] A. Hartwig, I. Krüger and D. Beyersmann, „Mechanisms in nickel genotoxicity: the significance of interactions with DNA repair“ Toxicol. Lett. **72**, 353-358 (1994)

[57] S. Lynn, F.H. Yew, K.S. Chen and K.Y. Jan, „Reactive oxygen species are involved in nickel inhibition of DNA repair“ Environ. Mol. Mutagen. **29**, 208-216 (1997)

[58] A. Hartwig, L. Mullenders, M. Asmuß, H. Dally and M. Hartmann, „Disruption of DNA repair processes by carcinogenic metal compounds“ Fresenius' J. Anal. Chem. **361**, 377-380 (1998)

[59] H.J. Salacinski and P. O'Brien, „Evidence that the reactions of nickel in the presence of vitamin C do not produce toxic oxygen intermediates such as hydroxyl but ascorbate and carbon radicals“ Arch. Toxicol. **74**, 5-12 (2000)

[60] V. Gasser, „Umweltrecht in Abhängigkeit zu Naturwissenschaft und Technik“ GIT Fachz. Lab. **36**, 824 (1992)

[61] G. Sonnenschein, „Grenzwertanwendungen bei Herstellung, Be- und Verarbeitung von Nickellegierungen“ Gefahrstoffe-Reinhalt. Luft **57**, 277-278 (1997)

[62] WHO, „IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans – chromium, nickel and welding“, International Agency for Research on Cancer, Lyon (1990)

[63] J.K. Dunnick, „Toxicology and carcinogenesis studies of nickel sulfate hexahydrate in F344/N rats and B6C3F_1 mice (inhalation studies)“ U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC (1996)

[64] J.K. Dunnick, „Toxicology and carcinogenesis studies of nickel oxide in F344/N rats and B6C3F_1 mice (inhalation studies)“ U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC (1996)

[65] J.K. Dunnick, „Toxicology and carcinogenesis studies of nickel subsulfide in F344/N rats and B6C3F_1 mice (inhalation studies)“ U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC (1996)

[66] „Occupational exposure limits for airborne toxic substances“, International Labour Office, Genf, 3. Aufl. (1991)

[67] „Nickel and its inorganic compounds: health and safety precautions“, Great Britain - Health and Safery executive, London (1991)

[68] „Chemikaliengesetz“, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz (Rw 7), Dortmund, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 4.Aufl. (1995)

[69] „Gefahrstoff-Verordnung und Anhänge I-VI“, Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz (Rw 14), Dortmund, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 3.Aufl. (1995)

[70] DFG, „MAK und BAT Liste 1997 – Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe“, Verlag Chemie, Weinheim (1997)

[71] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit, „Nickel und Nickelverbindungen“ in: „Messung von Gefahrstoffen – BIA-Arbeitsmappe – Expositionsermittlung bei chemischen und biologischen Einwirkungen“ Bd. 3, Losebl.-Ausgabe, Erich Schmidt Verlag, Bielefeld (1989)

[72] Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI), „Krebsrisiko durch Luftverunreinigungen“, Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW (Hrsg.), Düsseldorf (1992)

[73] E. Koch, „Ableitung von Beurteilungswerten für luftverunreinigende Immissionen – aus der Arbeit des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz“, Immissionsschutz **3**, 109-115 (1998)

[74] G. Schlemmer and B. Welz, „Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS“ Fresenius Z. Anal. Chem. **328**, 405-409 (1987)

[75] H.-J. Cang, Y.-H. Sung and S.-D. Huang, „Determination of ultra-trace amounts of cadmium, cobalt and nickel in sea-water by electrothermal atomic absorption spectrometry with on-line preconcentration“ Analyst **124**, 1695-1699 (1999)

[76] H. Chen, J. Jin and Y. Wang, „Flow injection on-line coprecipitation-preconcentration system using copper(II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples“ Anal. Chim. Acta **353**, 181-188 (1997)

[77] M. Johansson, R. Hansson, J. Snell and W. Frech, „Determination of nickel using electrochemical reduction and carbonyl generation with in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry“ Analyst **123**, 1223-1228 (1998)

[78] D. Erber and K. Cammann, „On-line preconcentration of nickel by carbonyl vaporization with flow injection and continuous flow systems in combination with sensitive determination by electrothermal atomic absorption spectrometry“ Analyst **120**, 2699-2705 (1995)

[79] B. Dočekal, P. Marek and M. Vobecký, „Radiotracer investigation of nickel tetracarbonyl generation and in situ nickel deposition within a graphite furnace“ J. Anal. At. Spectrom. **15**, 131-135 (2000)

[80] D.T. Takuwa, G. Sawula, G. Wibetoe and W. Lund, „Determination of cobalt, nickel and copper in flowers, leaves, stem and roots of plants using ultrasonic slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry“ J. Anal. At. Spectrom. **12**, 849-854 (1997)

[81] I. Karadjova, G. Zachariadis, G. Boskou and J. Stratis, „Electothermal atomic absorption spectrometric determination of aluminium, cadmium, chromium, copper, iron, manganese, nickel and lead in olive oil“ J. Anal. At. Spectrom. **13**, 201-204 (1998)

[82] A. Carlosena, M. Gallego and M. Valcárcel, „Evaluation of various sample preparation procedures for the determination of chromium, cobalt and nickel in vegatables“ J. Anal. At. Spectrom. **12**, 479-486 (1997)

[83] P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, J. Moreda-Piñeiro and A. Bermejo-Barrera, „Determination of nickel in human scalp hair by slurry sampling - electrothermal atomic absorption spectrometry“ Anal. Chim. Acta **349**, 319-325 (1997)

[84] K. Ohta, K. Ishida, S. Itoh, S. Kaneco and T. Mizuno, „Determination of nickel in water by electrothermal atomic absorption spectrometry with preconcentration on a tungsten foil“ Mikrochim. Acta **129**, 127-132 (1998)

[85] K. Čundeva and T. Stafilov, „Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt, copper and nickel in fresh water after their preconcentration by precipitate flotation“ Anal. Lett. **30**, 833-845 (1997)

[86] P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro and A. Bermejo-Barrera, „Direct electrothermal atomic absorption spectrometry determination of nickel in sea water using multiple hot injection and Zeeman correction“ Talanta **45**, 807-815 (1998)

[87] J.B.B. da Silva, M.B.O. Giacomelli, I.G. de Souza and A.J. Curtius, „Automated determination of tin and nickel in brass by on-line anodic electrodissolution and electrothermal atomic absorption spectrometry“ Talanta **47**, 1191-1198 (1998)

[88] L.B. Figueroa, J.I. Alvarado and J.R. Domínguez, „Graphite furnace atomic absorption determination of Cu, Mn, and Ni in coal after sample dissolution by alkaline fusion“ At. Spectrosc. **18**, 13-16 (1997)

[89] W. Drews, G. Weber and G. Tölg, „Flow-injection system for the determination of nickel by means of MIP-OES after conversion to $Ni(CO)_4$“ Fresenius Z. Anal. Chem. **332**, 862-865 (1989)

[90] W. Drews, G. Weber and G. Tölg, „Trace determination of nickel by microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration of nickel tetracarbonyl on Chromosorb“ Anal. Chim. Acta **231**, 265-271 (1990)

[91] A. Alimontio and S. Caroli, „Determination of chromium and nickel in human blood by means of inductively coupled plasma mass spectrometry“ Anal. Chim. Acta **306**, 35-41 (1995)

[92] L.C. Alves, L.A. Allen and R.S. Houk, „Measurement of vanadium, nickel, and arsenic in seawater and urine reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with cryogenic desolvation“ Anal. Chem. **65**, 2468-2471 (1993)

[93] S.K. Aggarwal, M. Kinter, M.R. Wills, J. Savory and D.A. Herold, „Isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry for the determination of nickel in biological materials“ Anal. Chem. **61**, 1099-1103 (1989)

[94] C.J. Park and S.A. Yim, „Determination of nickel in water samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by carbonyl vapor generation“ J. Anal. At. Spectrom. **14**, 1061-1065 (1999)

[95] S.L.C. Ferreira, A.S. Queiroz, M. das Graças, A. Korn and A.C. Spinola Costa, „Determination of nickel in alkaline salts by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy using 1-(2-thiazolylazo)-p-cresol for preconcentration and separation“ Anal. Lett. **30**, 2251-2260 (1997)

[96] S. Puri, R.K. Dubey, B.K. Puri and M.F. Hussain, „Simultaneous determination of cobalt and nickel in standard alloys, environmental and biological samples by differential pulse polarography after preconcentration of their morpholine-4-carbodithioates on microcrystalline naphthalene or morpholine-4-dithiocarbamate-CTMAB-naphthalene adsorbent“ Anal. Lett. **31**, 283-297 (1998)

[97] P.R.K. Reddy and S.J. Reddy, „Simultaneous determination of nickel and cobalt by extraction-voltammetry in soil and leafy samples“ Intern. J. Environ. Anal. Chem. **69**, 287-294 (1998)

[98] C. Braungardt, E.P. Achterberg and M. Nimmo, „On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain“ Anal. Chim. Acta **377**, 205-215 (1998)

[99] S.B. Adeloju and A. Hadjichari, „Simultaneous determination of nickel and cobalt in natural water and sediment samples on an in-situ plated mercury film electrode by adsorptive cathodic stripping voltammetry“ Anal. Sci. **15**, 95-100 (1999)

[100] X. Fan and C. Zhu, „2-[2-(6-methylbenzothiazolyl)azo]-5-diethylaminobenzoic acid as a new analytical reagent for the spectrophotometric determination of nickel“ Mikrochim. Acta **126**, 59-62 (1997)

[101] A.M. Garcia Rodriguez, A. Garcia de Torres, J.M. Cano Pavon and C. Bosch Ojeda, „Simultaneous determination of iron, cobalt, nickel and copper by UV-visible spectrophotometry with multivariate calibration“ Talanta **47**, 463-470 (1998)

[102] B.K. Pal, K.A. Singh and D. Chakraborty, „Rapid quenchofluorimetric determination of nickel(II) in some real and environental samples“ Mikrochim. Acta **126**, 39-44 (1997)

[103] P. Junnila, M. Latvala, R. Matilainen and J. Tummavuori, „Optimization of the gravimetric determination method of nickel as dimethylglyoximate for nickel raw materials“ Fresenius' J. Anal. Chem. **365**, 325-331 (1999)

[104] L. Papp and O. Bánhidi, „Computer-controlled electrothermal-hollow cathode emission spectrometric source for the simultaneous multi-element determination of trace elements in environmental liquid samples in microlitre amounts“ J. Anal. At. Spectrom. **13**, 653-657 (1998)

[105] X. Yang, Z. Qiao, W. Wei and S. Yao, „Determination of nickel in human urine by ion chromatography with series bulk acoustic wave detection“ Talanta **46**, 697-702 (1998)

[106] A. Ali, H. Shen and X. Yin, „Simultaneous determination of trace amounts of nickel, copper and mercury by liquid chromatography coupled with flow-injection on-line derivatization and preconcentration“ Anal. Chim. Acta **369**, 215-223 (1998)

[107] P.S. González, C.A. Fontán and V.A. Cortínez, „Determination of nickel by direct automatic potentiometric titration with EDTA and a chemically modified electrode based on a strong acid ion exchanger containing 4-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-1,3-diaminobenzene“ Talanta **44**, 23-30 (1997)

[108] R.M. Brotheridge, K.E. Newton, M.A. Taggart, P.H. McCormick and S.W. Evans, „Nickel, cobalt, zinc and copper levels in brown trout (Salmo trutta) from the river Otra, southern Norway“ Analyst **123**, 69-72 (1998)

[109] R. Łobiński, I.R. Pereiro, H. Chassaigne, A. Wasik and J. Szpunar, „Elemental speciation and coupled techniques - towards faster and reliable analyses“ J. Anal. At. Spectrom. **13**, 859-867 (1998)

[110] L. Dunemann und J. Begerow, „Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik“, Verlag Chemie, Weinheim (1995)

[111] P. Quevauviller, „Conclusions of the workshop: Trends in speciation analysis - an overview of discussions on inorganic speciation“ Fresenius‘ J. Anal. Chem. **351**, 345-350 (1995)

[112] R. Łobiński, „Elemental speciation and coupled techniques“ Appl. Spectrosc. **51**, 260A-278A (1997)

[113] P. Apostoli, „The role of element speciation in environmental and occupational medicine“ Fresenius’ J. Anal. Chem. **363**, 499-504 (1999)

[114] J. Szpunar and R. Łobiński, „Speciation in the environmental field - trends in Analytical Chemistry“ Fresenius’ J. Anal. Chem. **363**, 550-557 (1999)

[115] K. Meinecke, „Bestimmung des Phosphor- und Schwefelgehaltes in Eisen“ Z. Anal. Chem. **10**, 280-284 (1871)

[116] R.S. Young, „Chemical phase analysis“, Charles Griffin, London (1974)

[117] K. Kinson, J.E. Dickeson and C.B. Belcher, „The determination of metallic iron, nickel and cobalt in reduced ores and oxides“, Anal. Chim. Acta **41**, 107-112 (1968)

[118] F. Maeda, S. Takeyama and H. Goto, „The determination of metallic nickel in reducing roasting nickel ore“, Bunseki Kagaku **16**, 54-55 (1967)

[119] L.V. Mishkareva and B.Y. Szerlin, „Separate determination of nickel oxides in fat hydrogenation catalysts“, Maslob.-Zhir. Prom. **30**, 14-15 (1964)

[120] J.P. Riott, „Determining metallic iron in iron oxides and slags“ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 546-549 (1941)

[121] T.C. Hughes and P. Hannaker, „An analytical scheme for chondritic meteorites“ Meteoritics **13**, 89-100 (1978)

[122] T.C. Hughes and P. Hannaker, „Metallic phase analysis of multicomponent systems using a potassium cuprochloride-tartaric acid leach“ Anal. Chem. **50**, 1197-1201 (1978)

[123] K. Matsumoto, M. Matsuki and K. Terada, „Determination of nickel oxide in and on high-purity nickel metal“ Fresenius Z. Anal. Chem. **309**, 398-399 (1981)

[124] E. Krejcar, „Determination of metallic nickel in the presence of nickel oxide“, Chem. Listy **51**, 2137 (1957)

[125] G. Kraft, „Chemische Verfahren für die Phasenanalyse an Erzen und Hüttenprodukte“ Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **19**, 614-620 (1966)

[126] E.M. Katsnel‘son and E.Y. Osipova, „Determination of nickelsulfide“ Obogashchenie. Rud **5**, 24-26 (1969)

[127] G.A. Shakov and M.M. Voskresenskaya, „Rational analysis of nickel compounds“ Zavodskaya Lab. **13**, 156-160 (1947)

[128] V.J. Zatka, J.S. Warner and D. Maskery, „Chemical speciation of nickel in airborne dusts: analytical method and results of an interlaboratory test program“ Environ. Sci. Technol. **26**, 138-144 (1992)

[129] J.H. Vincent, P.-J. Tsai and J. S. Warner, „Sampling of inhalable aerosol with special reference to speciation“ Analyst **120**, 675-679 (1995)

[130] I. Andersen, S.R. Berge and F. Resmann, „Speciation of airborne dust from a nickel refinery roasting operation“ Analyst **123**, 687-689 (1998)

[131] A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson, „Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals“ Anal. Chem. **51**, 844-851 (1979)

[132] J. Hlavay, K. Polyák, I.Bódog, Á. Molnár and E. Mészáros, „Distribution of trace elements in filter-collected aerosol samples“ Fresenius’ J. Anal. Chem. **354**, 227-232 (1996)

[133] L. Campanella, D. D'Orazio, B.M. Petronio and E. Pietrantonio, „Proposal for a metal speciation study in sediments“ Anal. Chim. Acta **309**, 387-393 (1995)

[134] J.L. Gómez Ariza, I. Giráldez, D. Sánchez-Rodas and E. Morales, „Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments“ Anal. Chim. Acta **414**, 151-164 (2000)

[135] G. Rauret, J.-F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, E. Barahona, M. Lachica, A. M. Ure, C. M. Davidson, A. Gomez, D. Lück, J. Bacon, M. Yli-Halla, H. Muntau and Ph. Quevauviller, „Application of a modifed BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content“ J. Environ. Monit. **2**, 228-233 (2000)

[136] S.E.J. Buykx, M. Bleijenberg, M.A.G.T. van den Hoop and J.P.G. Loch, „The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure“ J. Environ. Monit. **2**, 23-27 (2000)

[137] I. Maiz, I. Arambarri, R. Garcia and M. Millán, „Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis“ Environ. Poll. **110**, 3-9 (2000)

[138] R. Zufiaurre, A. Olivar, P. Chamorro, C. Nerín and A. Callizo, „Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses“ Analyst **123**, 255-259 (1998)

[139] S. Tokalioğlu, S. Kartal and L. Elçi, „Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure“, Anal. Chim. Acta **413**, 33-40 (2000)

[140] J. Hlavay, K. Polyák, Á. Molnár and E. Mézáros, „Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching“ Analyst **123**, 859-863 (1998)

[141] J.L. Wong, J. Qian and C.H. Chen, „Nickel speciation of fly ash by phase extraction“ Anal. Chim. Acta **349**, 121-129 (1997)

[142] L. Füchtjohann, N. Jakubowski, D. Gladtke, C. Barnowski, D. Klockow and J.A.C. Broekaert, „Determination of soluble and insoluble nickel compounds in airborne particulate matter by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry“ Fresenius' J. Anal. Chem. **366**, 142-145 (2000)

[143] T. Kyotani and M. Iwatsuki, „Determination of water and acid soluble components in atmospheric dust by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ion chromatography and ion-selective electrode method“ Anal. Sci. **14**, 741-748 (1998)

[144] P. Hoffmann, A.N. Dedik, F. Deutsch, T. Sinner, S. Weber, R. Eichler, S. Sterkel, C.S. Sastri and H.M. Ortner, „Solubility of single chemical compounds from an atmospheric aerosol in pure water“ Atmos. Environ. **31**, 2777-2785 (1997)

[145] J.L. Tourmann and R. Kaufmann, „Laser microprobe mass spectrometry (LAMMS) of coal mine dusts: single particle analysis and toxicity correlation“ Intern. J. Environ. Anal. Chem. **52**, 215-227 (1993)

[146] N.H. Turner and J.A. Schreifels, „Surface analysis: X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy“ Anal. Chem. **66**, 163R-185R (1994)

[147] W. Jambers, L. De Bock and R. van Grieken, „Recent advances in the analysis of individual environmental particles“ Analyst **120**, 681-692 (1995)

[148] T.-G. Wu and J.L. Wong, „Nickel speciation via voltammetric quantification of nickel metal, oxides and salts“ Anal. Chim. Acta **235**, 457-460 (1990)

[149] J.L. Wong and T.-G. Wu, „Speciation of airborne nickel in occupational exposures“ Environ. Sci. Technol. **25**, 306-309 (1991)

[150] J.L. Wong, A. Liu, M. Tian and W. Jin, „Subspeciation of sulfidic nickel in particulates. Determination of Ni_3S_2, NiS_2, and NiS in reference and fly ash samples by carbon paste electrode voltammetry“ Fresenius' J. Anal. Chem. **363**, 571-572 (1999)

[151] A. Liu and J.L. Wong, „Chemical speciation of nickel in fly ash by phase separation and carbon paste electrode voltammetry“ J. Harzard. Mater. **74**, 25-35 (2000)

[152] R.-D. Kaiser, „Erzeugung, Charakterisierung und Trennung verschiedener Nickelverbindungen in Luft. Ein Beitrag zur Speziation von Metallen in Aerosolen“ Dissertation Universität Dortmund (1985)

[153] J.R. Dean, L.M. Garden, J. Armstrong, M.S. Cresser, M. Cave and P. Watkins, „Atomic Spectrometry Update - Environmental Analysis“ J. Anal. At. Spectrom. **12**, 19R-87R (1997)

[154] P.J. Ziemann, „Aerosol analysis“ Trends Anal. Chem. **17**, 321 (1998)

[155] M.R. Cave, O. Butler, J.M. Cook, M.S. Cresser, L.M. Garden and D.L. Miles, „Environmental analysis“ J. Anal. At. Spectrom. **15**, 181-235 (2000)

[156] R.E. Clement, P.W. Yang and C.J. Koester, „Environmental analysis“ Anal. Chem. **71**, 257R-292R (1999)

[157] J.R. Dean, O. Butler, A. Fisher, L.M. Garden, M.S. Cresser, P. Watkins and M. Cave, „Atomic Spectrometry Update - Environmental analysis“ J. Anal. At. Spectrom. **13**, 1R-56R (1998)

[158] T. Harju, C. Barnowski, W. Drews, N. Jakubowski, J.A.C. Broekaert and D. Klokow, „Investigations of chromium and nickel species in test aerosols“ J. Aerosol Sci. **27**, 663 (1996)

[159] J. Reith, „Beiträge zur Speziation von Kobalt und Chrom in Arbeitsplatz-Aerosolen“ Dissertation, Universität Dortmund (1990)

[160] G. Lidén, „Performance parameters for assessing the acceptability of aerosol sampling equipment“ Analyst **119**, 27-33 (1994)

[161] J. Kasparian, E. Frejafon, P. Rambaldi, J. Yu, B. Vezin, J.P. Wolf, P. Ritter and P. Viscardi, „Characterization of urban aerosols using SEM-microscopy, X-ray analysis and LIDAR measurements“ Atmos. Environ. **32**, 2957-2967 (1998)

[162] H.M. Ortner, „Sampling and characterization of individual particles in occupational health studies“ J. Environ. Monit. **1**, 273-283 (1999)

[163] J.H. Vincent, G. Ramachandran, Y. Thomassen and G.J. Keeler, „Application of recent advances in aerosol sampling science towards the development of improved sampling devices: the way ahead“ J. Environ. Monit. **1**, 285-292 (1999)

[164] J.H. Vincent, „Aerosol sampling: science and practice“ John Wiley & Sons, Chichester (1989)

[165] H. Bayer, A. von Bohlen, R. Klockenkämper and D. Klockow, „Choice of a suitable material for construction of a Battelle type impactor to minimize systematic errors in sampling of airborne dust“ Mikrochim. Acta **119**, 167-176 (1995)

[166] K. Gysels and R. van Grieken, „Field evaluation of a wind tunnel-impactor system for sampling ambient aerosols“ J. Aerosol Sci. **30**, 639-650 (1999)

[167] N. Rädlein and K.G. Heumann, „Size fractionated impactor sampling of aerosol particles over the Atlantic Ocean from Europe to Antartica as a methodology for source identification of Cd, Pb, Tl, Ni, Cr, and Fe“ Fresenius' J. Anal. Chem. **352**, 748-755 (1995)

[168] A.E. Ali and J. Bacsó, „Investigation of different types of filters for atmospheric trace elements analysis by three analytical techniques“ J. Radioanal. Nucl. Chem. **209**, 147-155 (1996)

[169] K.L. Chartier and M.A. Weitz, „A comparison of filter types in the collection and gravimetric determination of airborne particulate matter less than 2.5 microns ($PM_{2.5}$)“ J. Air & Waste Manage Assoc. **48**, 1199-1203 (1998)

[170] S.G. Cornejo, S.R. Marin, S.G. Olave and C. Urrutia, „Determination of trace elements in aerosol samples collected on polycarbonate filters by atomic absorption spectrometry“ Intern. J. Environ. Anal. Chem. **60**, 377-387 (1995)

[171] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Richtlinie 2463, Blatt4, „Messen von Partikeln. Messen der Massenknzentration von Partikeln in der Außenluft. LIB-Filterverfahhren“, VDI-Verlag, Düsseldorf (1976)

[172] E. Herpertz, „Ein einfaches Langzeitmeßverfahren zur Bestimmung der Staubkonzentration in der bodennahen Atmosphäre (LIB-Verfahren)“ Staub - Reinhalt. Luft **29**, 408-413 (1969)

[173] S.C. van der Zee, G. Hoek, H. Harssema and B. Brunekreef, „Characterization of particulate air pollution in urban and non-urban areas in the Netherlands“ Atmos. Environ. **32**, 3717-3729 (1998)

[174] M. Kraenzmer, „Modeling and continuous monitoring of indoor air pollutants for identification of sources and sinks“ Environ. Int. **25**, 541-551 (1999)

[175] H.M. Ortner, P. Hoffmann, F.J. Stadermann, S. Weinbruch and M. Wentzel, „Chemical characterization of environmental and industrial particulate samples“ Analyst **123**, 833-842 (1998)

[176] A. Micallef and J.J. Colls, „Variation in airborne particulate matter concentration over the first three meters from ground in a street canyon: implications for human exposure“ Atmos. Environ. **32**, 3795-3799 (1998)

[177] M. Bizjak, I. Grgić and V. Hudnik, „The role of aerosol composition in the chemical processes in the atmosphere“ Chemosphere **38**, 1233-1240 (1999)

[178] G. Köllensperger, G. Friedbacher and M. Grasserbauer, „In-situ investigation of aerosol particles by atomic force microscopy“ Fresenius’ J. Anal. Chem. **361**, 716-721 (1998)

[179] D.W. Lehmpuhl, K.A. Ramirez-Aguilar, A.E. Michel, K.L. Rowlen and J.W. Birks, „Physical and chemical characterization of atmospheric aerosols by atomic force microscopy“ Anal. Chem. **71**, 379-383 (1999)

[180] M.D. Seltzer and G.A. Meyer, „Inductively coupled argon plasma continuous emissions monitor for hazardous air pollutant metals“ Environ. Sci. Technol. **31**, 2665-2672 (1997)

[181] C.F. Wang, W.H. Chen, M.H. Yang and P.C. Chiang, „Microwave decomposition for airborne particulate matter for the determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry“ Analyst **120**, 1681-1686 (1995)

[182] B. L. W. Höflich, M. Wentzel, H. M. Ortner, S. Weinbruch, A. Skogstad, S. Hetland, Y. Thomassen, V. P. Chaschin and E. Nieboer, „Chemical composition of individual aerosol particles from working areas in a nickel refinery“ J. Environ. Monit. **2**, 213-217 (2000)

[183] B.A. Bitterli, H. Cousin and B. Magyar, „Determination of metals in airborne particles by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after accumulation by electrostatic precipitaion“ J. Anal. At. Spectrom. **12**, 957-961 (1997)

[184] C. Lüdke, E. Hoffmann and J. Skole, „Determination of trace-metal concentrations in size-classified atmospheric particles by ETV-ICP-MS“ Fresenius' J. Anal. Chem. **359**, 399-403 (1997)

[185] C. Lüdke, E. Hoffmann, J. Skole and M. Kriews, „Determination of trace metals in size fractionated particles from arctic air by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry“ J. Anal. At. Spectrom. **14**, 1685-1690 (1999)

[186] W. Schelles, K.J.R. Maes, S. De Gendt and R.E. Van Grieken, „Glow discharge mass spectrometric analysis of atmospheric particulate matter“ Anal. Chem. **68**, 1136-1142 (1996)

[187] E.L. Altman, N.A. Panichev and P.A. Fedorov, „Determination of metals in aerosols by GFAAS following electrostatic precipitation and absorption pulse restoration“ Can. J. Anal. Sci. Spectr. **42**, 62-67 (1997)

[188] V. Terzieva and S. Arpadjan, „Determination of metals in atmospheric particulates by electrothermal atomic absorption spectrometry with organic slurry sample introduction“ J. Anal. At. Spectrom. **13**, 815-817 (1998)

[189] A.C. Fernández, R. Fernández, N. Carrión, D. Loreto, Z. Benzo and R. Fraile, „Metals determination in atmospheric particulates by atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction“ At. Spectrosc. **12**, 111-118 (1991)

[190] M. Bettinelli, N. Pastorelli and U. Baroni, „STPF determination of trace metals in fly ash samples“ At. Spectrosc. **7**, 45-48 (1986)

[191] C.L. Chakrabarti, H. Xiuren, W. Shaole and W.H. Schroeder, „Direct determination of metals associated with airborne particulates using a graphite probe collection technique and graphite probe atomic absorption spectrometric analysis“ Spectrochim. Acta **42B**, 1227-1233 (1987)

[192] Y.I. Lee, S. Indurthy, M.V. Smith and J. Sneddon, „Continued study and critical evaluation of an improved impaction-graphite furnace system for the determination of metals in aerosols“ Anal. Lett. **29**, 2515-2524 (1996)

[193] A.A. Almeida and J.L.F.C. Lima, „Determination of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in industrial atmospheric particulate matter by ETA-AAS using solid samples directly from trapping filters“ At. Spectrosc. **16**, 261-265 (1995)

[194] N. Iki, K. Irie, H. Hoshino and T. Yotsuyanagi, „High-performance liquid chromatographic methods for the specific monitoring of nickel and vanadium in municipal air at the nanogram per cubic meter levels“ Environ. Sci. Technol. **31**, 12-16 (1997)

[195] C.-J. Chin, C.-F. Wang and S.-L. Jeng, „Multi-element analysis of airborne particulate matter collected on PTFE-membrane filters by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry“ J. Anal. At. Spectrom. **14**, 663-668 (1999)

[196] S. Tanaka, N. Yasushi, N. Sato, T. Fukasawa, S.J. Santosa, K. Yamanaka and T. Ootoshi, „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)

[197] T. Katoh, M. Akiyama, H. Ohtsuka, S. Nakamura, K. Haraguchi and K. Akatsuka, „Determination of atmospheric trace metal concentrations by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after separation from interfering elements by solvent extraction“ J. Anal. At. Spectrom. **11**, 69-71 (1996)

[198] S.H. Wood and K.A. Prather, „Time-of-flight mass spectrometry methods for real time analysis of individual aerosol particles“ Trends Anal. Chem. **17**, 346-356 (1998)

[199] E. Rizzio, G. Giaveri, D. Arginelli, L. Gini, A. Profumo and M. Gallorini, „Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis“ Sci. Total Environ. **226**, 47-56 (1999)

[200] R.E. Neuhauser, U. Panne and R. Niessner, „Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS): a versatile tool for monitoring heavy metal aerosols“ Anal. Chim. Acta **392**, 47-54 (1999)

[201] B.M. Hutton and D.E. Williams, „Investigation of imaging X-ray photoelectron spectroscopy for surface analysis of atmospheric particulates“ Anal. Commun. **36**, 17-18 (1999)

[202] Y.C. Chan, G.H. McTainsh, P.D. Vowles, R.W. Simpson, D.D. Cohen and G.M. Bailey, „Application of PIXE analysis to urban aerosol samples collected on Whatman 41 filters“ Intern. J. Environ. Anal. Chem. **68**, 33-45 (1997)

[203] M. Schmeling, R. Klockenkämper and D. Klockow, „Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of airborne particulate matter“ Spectrochim. Acta **52B**, 985-994 (1997)

[204] M. Schmeling and D. Klockow, „Sample collection and preparation for analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence spectrometry“ Anal. Chim. Acta **346**, 121-126 (1997)

[205] R. Klockenkämper, H. Bayer, A. von Bohlen, M. Schmeling and D. Klockow, „Collection of airborne particulate matter for a subsequent analysis by total reflection X-ray fluorescence“ Anal. Sci. **11**, 495-498 (1995)

[206] M. Ebert, J. Dahmen, P. Hoffmann and H.M. Ortner, „Examination of clean room aerosol particle composition by total reflection X-ray analysis and electron probe microanalysis“ Spectrochim. Acta **52B**, 967-975 (1997)

[207] M. Nimmo and G. Fones, „Application of adsorptive cathodic stripping voltammetry for the determination of Cu, Cd, Ni and Co in atmospheric samples“ Anal. Chim. Acta **291**, 321-328 (1994)

[208] Y.C. Chan, R.W. Simpson, G.H. McTainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen and G.M. Bailey, „Characterisation of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia“ Atmos. Environ. **31**, 3773-3785 (1997)

[209] T. Tuch, P. Brand, H.E. Wichmann and J. Heyder, „Variation of particle number and mass concentration in various size ranges of ambient aerosols in eastern Germany“ Atmos. Environ. **31**, 4193-4197 (1997)

[210] L.Y. Zou and M.A. Hooper, „Size-resolved airborne particles and their morphology in central Jakarta“ Atmos. Environ. **31**, 1167-1172 (1997)

[211] F.J. Miller, D.E. Gardner, J.A. Graham, R.E. Lee Jr., W.E. Wilson and J.D. Bachmann, „Size considations for establishing a standard for inhalable particles“ J. Air Pollut. Control Assoc. **29**, 610-615 (1979)

[212] W.E. Wilson and H.H. Suh, „Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies“ J. Air & Waste Manage. Assoc. **47**, 1238-1249 (1997)

[213] M. Otto, „Analytische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim (1995)

[214] L. Dunemann, „Mikrowellenaufschluß“ in: M. Stoeppler (Hrsg.) „Probennahme und Aufschluß“, Springer-Verlag, Berlin (1994)

[215] M. Bittner, „Untersuchungen zur Speziation von Chrom in Böden durch Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithioat-Komplexe von Cr und anschließende Bestimmung mittels RP-HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektrometrischen Bestimmungsmethoden“, Dissertation Universität Dortmund (1999)

[216] G. Schwedt, „Analytische Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)

[217] P. J. Walter, S. Chalk and H. M. Kingston „Overview of microwave-assisted sample preparation“ in: H. M. Kingston and S. J. Haswell (Eds.), „Microwave-enhanced chemistry“ American Chemical Society, Washington, DC (1997)

[218] K.E. Levine, J.D. Batchelor, C.B. Rhoades Jr. and B.T. Jones, „Evaluation of a high-pressure, high-temperature microwave digestion system“ J. Anal. At. Spectrom. **14**, 49-59 (1999)

[219] K.J. Lamble and S.J. Hill, „Microwave digestion prodecures for environmental matrices“ Analyst **123**, 103R-133R (1998)

[220] N.N. Meeravali and S.J. Kumar, „Slurry-sampling with rapid atomization versus microwave digestion with conventional atomization for the determination of copper, manganese and nickel in algae matrix using transverse heated-electrothermal atomic absorption spectrometry“ Anal. Chim. Acta **404**, 295-302 (2000)

[221] B. Maichin, P. Kettisch and G. Knapp, „Investigation of microwave assisted drying of samples and evaporation of aqueous solutions in trace element analysis“ Fresenius' J. Anal. Chem. **366**, 26-29 (2000)

[222] R. Chakraborty, A.K. Das, M.L. Cervera and M. de la Guardia, „A generalized method for the determination of nickel in different samples by ETAAS after rapid microwave-assisted digestion“ Anal. Lett. **30**, 283-303 (1997)

[223] C.-F. Wang, J.-Y. Yang and C.-H. Ke, „Multi-element analysis of airborne particulate matter by various spectrometric methods after microwave digestion“ Anal. Chim. Acta **320**, 207-216 (1996)

[224] Z. Czégény, B. Berente, M. Óvári, M. García Tapia and G. Záray, „Microwave-assisted vapor-phase acid digestion of cellulose nitrate filters for elemental analysis of airborne dust samples“ Microchem. J. **59**, 100-106 (1998)

[225] J.A.C. Broekaert, „Atomic Spectroscopy“ in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“ **B5**, 559-652, Verlag Chemie, Weinheim (1994)

[226] V. Krivan, P. Barth and C. Schnürer-Patschan, „An electrothermal atomic absorption spectrometer using semiconductor diode lasers and a tungsten coil atomizer: design and first applications“ Anal. Chem. **70**, 3525-3532 (1998)

[227] A. Zybin, G. Schaldach, H. Berndt and K. Niemax, „Metal speciation in the ppt range by HPLC and diode laser atomic absorption spectrometry in a flame“ Anal. Chem. **70**, 5093-5096 (1998)

[228] B.V. L‘vov, „The analytical use of atomic absorption spectra“ Spectrochim. Acta **17**, 761-770 (1961)

[229] H. Massmann, „Vergleich von Atomabsorption und Atomfluoreszenz in der Graphitküvette“ Spectrochim. Acta **23B**, 215-226 (1968)

[230] B. Welz, „Atomabsorptionsspektrometrie“ Verlag Chemie, Weinheim (1983)

[231] R.D. Ediger, G.E. Peterson and J.D. Kerber, „Application of the graphite furnace to saline water analysis“ At. Absorption Newslett. **13**, 61-64 (1974)

[232] R.D. Ediger, „Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification“ At. Absorption Newslett. **14**, 127-130 (1975)

[233] A.B. Volynsky, „Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how?“ Spectrochim. Acta **53B**, 139-149 (1998)

[234] W. Calmano, W. Ahlf und T. Schilling, „Direktbestimmung von Cd, Cu und Ni im Elbeästuar mit Hilfe der Zeeman-Atomabsorptionsspektroskopie und Matrixmodifikation“ Fresenius Z. Anal. Chem. **323**, 865-868 (1986)

[235] D.L. Tsalev, V.I. Slaveykova and P.B. Mandjukov, „Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry“ Spectrochim. Acta. Rev. **13**, 225-274 (1990)

[236] R. Kuroda, T. Nakano, Y. Miura and K. Oguma, „Determination of trace amounts of nickel and cobalt in silicate rocks by graphite furnace atomic absorption spectrometry: elimination of matrix effects with an ammonium fluoride modifier“ J. Anal. At. Spectrom. **1**, 429-431 (1986)

[237] E.J. Hinderberger, M.L. Kaiser and S.R. Koirtyohann, „Furnace atomic absorption analysis of biological samples using the L'vov platform and matrix modification“ At. Spectrosc. **2**, 1-7 (1981)

[238] W. Slavin, G.R. Carnrick and D.C. Manning, „Magnesium nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace“ Anal. Chem. **54**, 621-624 (1982)

[239] M. Bettinelli, N. Pastorelli and U. Baroni, „Determination of trace metals in sediment standard reference materials by graphite-furnace atomic absorption spectrometry with a stabilized temperature platform“ Anal. Chim. Acta **185**, 109-117 (1986)

[240] J. Jaganathan, K. Ewing and I. Aggarwal, „Determination of iron, cobalt, nickel, and copper in lanthanum nitrate by graphite furnace atomic absorption spectrometry“ At. Spectrosc. **9**, 166-168 (1988)

[241] K. Matsumoto, „Palladium as a matrix modifier in graphite-furnace atomic absorption spectromety of group IIIB - VIB elements“ Anal. Sci. **9**, 447-453 (1993)

[242] J.A.C. Broekaert, „ICP-Massenspektrometrie“ in: „Analytiker Taschenbuch“ **9**, 1.Aufl., Springer Verlag, Berlin (1990)

[243] A. Tangen and W. Lund, „A multivariate study of the acid effect and the selection of internal standards for inductively coupled plasma mass spectrometry“ Spectrochim. Acta **54B**, 1831-1838 (2000)

[244] F. Vanhaecke and L. Moens, „Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry“ Fresenius’ J. Anal. Chem. **364**, 440-451 (1999)

[245] E. Schröder, „Massenspektrometrie. Begriffe und Definitionen“, Springer Verlag, Berlin (1991)

[246] P.P. Mahoney, S.J. Ray and G.M. Hieftje, „Time-of-flight-mass spectrometry for elemental analysis“ Appl. Spectrosc. **51**, 16A-28A (1997)

[247] G.M. Hieftje, D.P. Myers, G. Li, P.P. Mahoney, T.W. Burgoyne, S.J. Ray and J.P Guzowski, „Toward the next generation of atomic mass spectrometers“. J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, 287-292 (1997)

[248] V.J. Barwick, S.L.R. Ellison and B. Fairman, „Estimation of uncertainties in ICP-MS analysis: a practical methodology“ Anal. Chim. Acta **394**, 281-291 (1999)

[249] Y.S. Kim, H. Kawaguchi, T. Tanaka and A. Mizuike, „Non spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry“ Spectrochim. Acta **45B**, 333-339 (1990)

[250] A.S. Al-Ammar, R.K. Gupta and R.M. Barnes, „Correction for non-spectroscopic matrix effects in inductively coupled plasma-mass spectrometry by common analyte internal standardization“ Spectrochim. Acta **54B**, 1849-1860 (1999)

[251] K. Doerffel, R. Geyer und H. Müller, „Analytikum“, 9. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994)

[252] G. Horlick and S. Shao, „Inductively coupled plasma-mass spectrometry for elemental analysis“, in: A. Montaser, D.W. Golightly (Eds.): „Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry“, Verlag Chemie, Weinheim (1992)

[253] J. Begerow, M. Turfeld and L. Dunemann, „New horizons in human biomonitoring of environmentally and occupationally relevant metals - sector-field ICP-MS versus electrothermal AAS“ J. Anal. At. Spectrom. **15**, 347-352 (2000)

[254] P. Tschöpel, L. Kotz, W. Schulz, M. Veber und G. Tölg, „Zur Ursache und Vermeidung systematischer Fehler bei Elementbestimmungen in wäßrigen Lösungen im ng/ml- und pg/ml-Bereich“ Fresenius Z. Anal. Chem. **302**, 1-14 (1980)

[255] G. Tölg und R.P.H. Garten, „Große Angst vor kleinen Mengen - die Bedeutung der Analytischen Chemie in der modernen Industriegesellschaft am Beispiel der Spurenanalyse der Elemente“ Angew. Chem. **97**, 439-448 (1985)

[256] AA-6701, Version 1.4, Shimadzu Scientific Instruments, Inc. (1996)

[257] C.L. Chakrabarti, C.C. Wan and W.C. Li, „Direct determination of traces of copper, zinc, lead, cobalt, iron and cadmium in bovine liver by graphite furnace atomic absorption spectrometry using the solid sampling and the platform techniques“ Spectrochim. Acta **35B**, 93-105 (1980)

[258] R.C. Weast and M.J.A. Astle (Eds.), „CRC Handbook of chemistry and physics“, 69. Aufl., CRC Press Inc, Boca Raton (1989)

[259] http://www.lua.nrw.de/limes98/sst98.htm

[260] M. Valcárcel, M. Gallego and A. Ríos, „Coupling continuous flow systems to instruments based on discrete sample introduction“ Fresenius' J. Anal. Chem. **362**, 58-66 (1998)

[261] A. Seubert, „Neue Kopplungstechniken für die Atomspektrometrie“ Nachr. Chem., Tech. Lab. **44**, 40-44 (1996)

[262] W. Frenzel, „Separationstechniken in der Fließinjektionsanalyse“ Nachr. Chem., Tech. Lab. **41**, 456-463 (1993)

[263] J. Tyson, „Flow-injection techniques for analytical atomic spectrometry“ Spectroscopy **7**, 14-18 (1992)

[264] C.M. Andrle und J.A.C. Broekaert, „Speziation von Cr(III) und Cr(VI)“ Nachr. Chem., Tech. Lab. **42**, 1140-1146 (1994)

[265] A.F. Hegarty, „Peroxy acids and acryl peroxides“ in: I.O. Sutherland (Ed.) „Comprehensive Organic Chemistry“, Pergamon Press, Oxford, Vol. 2 (1979)

[266] D. Klockow, R.D. Kaiser, J. Kossowski, K. Larjava, J. Reith and V. Siemens, „Metal speciation in flue gases, work place atmospheres and precipitation“ in: J.A.C. Broekaert, S. Güçer and F. Adams (Eds.) „Metal speciation in the environment“, Springer Verlag, Berlin (1990)

[267] I. Roelandts, „Nickel and nickel alloy reference materials“ Spectrochimica Acta **49B**, 1039-1048 (1994)

[268] P. Quevauviller, „Certified reference materials for specific chemical forms of elements“ Analyst **120**, 597-602 (1995)

LEBENSLAUF

Name	Lars Füchtjohann
Adresse	Buchenweg 2
	58769 Nachrodt-Wiblingwerde
Geburtsdatum	21.06.1972 in Letmathe, jetzt Iserlohn
Familienstand	ledig

Schulbildung

07.1978 – 06.1982	Grundschule Nachrodt
07.1982 – 06.1988	Realschule Letmathe
07.1988 – 06.1991	Burggymnasium Altena

Grundwehrdienst

07.1991 – 06.1992	Grundwehrdienst in Stadtoldendorf (Heer)

Studium

WS 1992/1993	Beginn des Chemiegrundstudiums an der Universität Dortmund
SS 1994	Vordiplomsprüfung
WS 1994/1995	Beginn des Chemiehauptstudiums an der Universität Dortmund
SS 1996	OC-Wahlpraktikum im Rahmen eines 5-monatigen ERSAMUS-Aufenthaltes an der Universität von Bordeaux
WS 1996/1997	Diplomhauptprüfung
03.1997 – 08.1997	Diplomarbeit an der Universität Dortmund: „Bestimmung von Cr(III) und Cr(VI) Spezies in Testaerosolen“
08.1997	Abschluß: Diplom-Chemiker

Promotion

09.1997 – 12.2000	Dissertation an der Universität Dortmund und dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie (ISAS): „Speziation von Nickel und seinen Verbindungen in Umgebungsaerosolen durch selektive Extraktion in einem Mikrofließsystem und Bestimmung mittels Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) und Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS)“