

# Entwicklung eines Verfahrens zur Ultraspurenbestimmung der Platingruppenelemente in Umwelt- und geologischen Proben mit einem ICP-QMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse sowie geeigneter Separationstechniken



Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Markus Müller**  
geboren in Köln

Mainz 2001

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2001

Das Schönste und Tiefste, was der Mensch erleben kann, ist das Gefühl des Geheimnisvollen.

*Albert Einstein*

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>4</b>
<b>1 Allgemeiner Teil.....</b>	<b>8</b>
1.1 Einleitung.....	8
1.1.1 Natürliches Vorkommen und Eigenschaften der Platingruppenelemente.....	8
1.1.2 Der anthropogen beeinflusste Eintrag der PGE in die Umwelt.....	9
1.1.3 Gefährdungspotential durch erhöhte Konzentrationen der PGE in der Umwelt.....	13
1.1.4 Stand der Analytik.....	15
1.2 Problemstellung.....	18
Zusammenfassung der Ergebnisse.....	20
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>22</b>
2.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie.....	22
2.1.1 Aufbau eines induktiv gekoppelten Quadrupol Plasma-Massenspektrometers (ICP-QMS).....	22
2.1.2 Die Probenzufuhr.....	23
2.1.3 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) als Ionisationsquelle.....	25
2.1.4 Massenseparation und Detektion.....	27
2.1.5 Massendiskriminierung.....	29
2.1.6 Mögliche Störungen durch Interferenzen am ICP-MS.....	30
2.2 Prinzip der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA).....	35
2.2.1 Isotopenverdünnungstechnik.....	35
2.2.2 Optimierungsrechnung für die Indikatorzugabe.....	38
<b>3 Experimenteller Teil.....</b>	<b>41</b>
3.1 Reinheit der verwendeten Chemikalien.....	41

3.2	Optimierung der Meßparameter für die ICP-MS Messungen.....	42
3.2.1	Meßbedingungen für die verschiedenen ICP-MS Geräte.....	42
3.2.2	Geräteparameter .....	43
3.2.3	Massendiskriminierung.....	44
3.2.4	Optimierung des Ultraschallzerstäubers .....	45
3.3	Entwicklung eines Analysenverfahrens zur simultanen Bestimmung der Platingruppenelemente Ru, Pd, Ir und Pt in Umwelt- und geologischen Proben mit ICP-MS bei Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse (IVA).....	46
3.3.1	Aufschluß der Proben.....	46
3.3.2	Matrix/Analyt Abtrennung durch Anionenaustausch-Chromatographie .....	50
3.3.3	Darstellung und Charakterisierung des Platin- und Palladiumindikators .....	56
3.3.4	Darstellung und Charakterisierung des Iridium- und Rutheniumindikators .....	57
3.3.5	Herstellung eines Multi-PGE-Indikators .....	59
3.3.6	Gemessene Isotopenhäufigkeiten der PGE am ICP-MS an Proben natürlicher Isotopenzusammensetzung.....	60
3.3.7	Stabilitätsüberprüfung der Platingruppenelementstandards.....	61
3.3.8	Probenaufbereitung.....	63
3.4	Beschreibung der untersuchten Proben .....	65
3.4.1	Elementzusammensetzung der geologischen Proben .....	65
3.4.2	Elementzusammensetzung von Umweltproben .....	68
3.4.3	Beschreibung der Straßenstaubproben aus einem Autobahntunnel .....	70
3.4.4	Untersuchung von Straßenstaubproben in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Verkehrsstraße .....	71
3.5	Darstellung des Meßvorgangs am Beispiel einer Messung des Referenzmaterials WGB-1 .....	72
3.6	Verfahrensvalidierung .....	74
3.6.1	Bestimmung der PGE im Referenzmaterial WGB-1.....	74
3.6.2	Bestimmung der PGE im Referenzmaterial WGB-1 mit zusätzlichem HF Aufschluß in der Mikrowellenapparatur.....	74

---

3.6.3	Bestimmung der PGE im Referenzmaterial TDB-1 .....	75
3.6.4	Matrixabhängigkeit der Analyseergebnisse bei Untersuchungen des Referenzmaterials UMT-1.....	76
3.6.5	Bestimmung des Pt Gehaltes im Referenzmaterial UMT-1 mit ICP-QMSIVA durch Messung der Isotopenverhältnisse $^{195}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$ und $^{196}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$ .....	77
3.6.6	Einfluß der $\text{HfO}^+$ Interferenz bei der Pt Bestimmung ohne Separation der PGE aus der Probe.....	77
3.6.7	Aufschluß eines Chromit-Gesteins .....	80
3.7	Untersuchung von Umweltproben .....	82
3.7.1	Untersuchung des Straßenstaubes „Tanzenberg-Tunnel“ ohne Separation der PGE aus der Probe .....	82
3.7.2	Vorzertifizierungsrunde des Projektes PACEPAC .....	84
3.7.3	Zertifizierung des Straßenstaubes „RD CW 8“ .....	84
3.7.4	PGE Bestimmung von Straßenstaubproben in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Verkehrsstraße .....	85
3.8	Integration des Osmiums in das Verfahren zur Bestimmung der PGE in geologischen Proben .....	86
3.8.1	Entwicklung einer Apparatur zur Osmium Direktbestimmung aus wässrigen Proben.....	86
3.8.2	Erprobung der Apparatur mit Os-Standardlösungen .....	90
3.8.3	Instrumentelle Nachweisgrenze (NWG) und Reproduzierbarkeit .....	91
3.8.4	Charakterisierung des Osmiumindikators .....	93
3.8.5	Mit ICP-QMS gemessene Isotopenhäufigkeiten des Osmiums einer Probe natürlicher Isotopenzusammensetzung .....	94
3.8.6	Überprüfung der Standards für die integrierte Os-Analytik.....	94
3.8.7	Os Bestimmung in geologischen Proben mit ICP-QMSIVA.....	96
3.9	Versuche zur Integration des Rhodiums in die PGE - Analytik mit einem ICP-QMS....	98
3.9.1	Integration des Rh in den naßchemischen Aufarbeitungsprozeß .....	98
3.9.2	Versuche zur Anionenaustausch-Chromatographie des Rh.....	98

---

<b>4</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>102</b>
4.1	Optimierung der Meßtechnik.....	102
4.2	Aufschlußverfahren für Umwelt- und geologische Proben.....	104
4.3	Chromatographische Matrix/PGE-Spurentrennung .....	107
4.3.1	Spektrale Interferenzen von PGE bei der ICP-QMS Messung isotopenverdünnter Proben .....	107
4.3.2	Notwendigkeit der Ionenaustausch-Chromatographie in der Verfahrensentwicklung der Platinelementanalytik.....	112
4.4	Gesamtanalytischer Prozeß der PGE-Spurenbestimmung in Umwelt- und geologischen Proben .....	115
4.5	PGE-Spurenbestimmung in geologischen Materialien.....	118
4.5.1	Validierung durch Analyse zertifizierter Referenzmaterialien .....	118
4.5.2	Platin-Inhomogenitäten im Standardreferenzmaterial UMT-1 .....	120
4.5.3	Os Spurenbestimmung in geologischen Proben .....	121
4.6	PGE-Spurenbestimmung in Umweltproben.....	123
4.6.1	Qualitätssicherung des entwickelten ICP-QMSIVA Verfahrens durch Teilnahme an einer Interlaborstudie.....	123
4.6.2	Änderung der PGE-Gehalte im Staub eines Autobahntunnels nach 5 Jahren.....	130
4.6.3	PGE Spurenbestimmung in Abhängigkeit zur Entfernung einer Verkehrsstraße...	131
<b>5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>134</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>136</b>

# 1 Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

### 1.1.1 Natürliches Vorkommen und Eigenschaften der Platingruppenelemente

Zu den **Platingruppenelementen** (PGE) gehören die Elemente Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt). Die PGE sind die nächst höheren homologen Elemente zu Eisen, Cobalt und Nickel. Die PGE kommen nur in sehr geringen Konzentrationen in der Erdkruste vor (siehe Tab. 1). Sie werden zusammen mit den Elementen Silber (Ag) und Gold (Au) als Edelmetalle bezeichnet [1]. Ihr Gehalt ist im Erdkern wesentlich höher als in der Erdkruste bzw. im Erdmantel. Durch diesen Konzentrationsgradienten findet man an der Oberfläche der Erde nur geringe Konzentrationen dieser Elemente [2].

Tab. 1 Gehalte der Platinmetalle in den Erdschichten und der Umwelt [2]

Ort	Platinmetalle	
	Konzentration [ $\mu\text{g/g}$ ]	Menge [t]
Erdkern (Siderosphäre)	ca. 70	ca. $2 \cdot 10^{17}$
Erdmantel	ca. 0,05	ca. $5 \cdot 10^{14}$
Erdkruste	ca. 0,01	ca. $3 \cdot 10^{11}$
Hydrosphäre	$< 10^{-6}$	$< 10^6$
Biomasse (Trockenmasse)	$< 10^{-7}$	$< 10$
Atmosphäre	$< 10^{-15}$	$< 1$

Das Vorkommen der Platinmetalle wird in zwei Arten von Lagerstätten, den primären und den sekundären, unterteilt. Der Gehalt an Platinelementen in primären Lagerstätten (Eisen-, Chrom-, Nickel-, Kupfererze) ist sehr gering. Die wichtigsten derartigen Lagerstätten sind die kanadischen Kupfer-Nickel-Magnetkiese in Ontario und Kupfer-Nickel-Kiese in Südafrika und Sibirien. Aus diesen natürlichen Quellen entwickeln sich durch Verwitterung an bestimmten Stellen Anreicherungen der PGE, indem diese durch Schwemmprozesse abgetragen werden. Die Ablagerungen enthalten deutlich höhere Konzentrationen, deshalb spricht man von sekundären Lagerstätten. In primären Lagerstätten liegen die PGE meist in chalkophiler Form (Sulfide wie z.B. Cooperit PtS, Braggit (Pt, Pd, Ni)S, Homologe des Pyrits (Pt-, Pd-,



Ru-)FeS<sub>2</sub>) vor, während man sie in sekundären Lagerstätten meist gediegen und vergesellschaftet mit anderen PGE vorfindet. Bei den Vorkommen in gediegener Form ist der Hauptbestandteil Platin, während der Gehalt der anderen Metalle der Platingruppe mindestens um eine Zehnerpotenz tiefer liegt. Eine Anreicherung der PGE findet in sulfidischen Schmelzen statt. Die spezifisch schwereren, sulfidischen Schmelzen sinken unter die silikatischen Schmelzen und bilden dort kompakte Erzmassen [1, 2]. Diesen Vorgang macht man sich auch beim Anreicherungsverfahren der NiS-Dokimasie zunutze.

Die PGE ähneln sowohl in ihren chemischen, als auch physikalischen Eigenschaften ihren Nachbarn Re, Ag und Au im Periodensystem sowie den Eisenelementen Fe, Co und Ni. Alle Platinmetalle sind katalytisch aktiv, da sie in verschiedenen, teilweise unbeständigen Oxidationsstufen existieren können. PGE haben eine hohe chemische Resistenz gegenüber anderen Verbindungen. Sie sind in elementarer und kompakter Form im allgemeinen inert gegenüber Säuren. Nur in sehr stark oxidierenden Säuren, wie z.B. Königswasser (HCl : HNO<sub>3</sub> = 3:1) oder konzentrierter Schwefelsäure, vermögen sich einige PGE in elementarer, feingepulverter Form zu lösen. Cyanid-, Sulfid- und Hydroxidschmelzen der Alkalimetalle (auch Peroxide, z.B. Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) schließen Platin und Palladium auf, was auf ihrer Neigung Komplexe auszubilden, beruht. Bei hohen Temperaturen bilden sich Platinmetalloxide aus [1].

#### 1.1.2 Der anthropogen beeinflusste Eintrag der PGE in die Umwelt

Der Eintrag der PGE in die Umwelt ist ein aktuelles Forschungsthema, das auch in großen Tageszeitungen diskutiert wird (Zitat Frankfurter Allgemeine Zeitung (FAZ), 12. März 1997, Nr 60, Seite N 1):

*"PLATIN - EIN STÖRFAKTOR IM PFLANZENHAUSHALT- Metallpartikel aus Autoabgasen / Wurzeln wuchern und verholzen / Verkümmerte Blätter".*

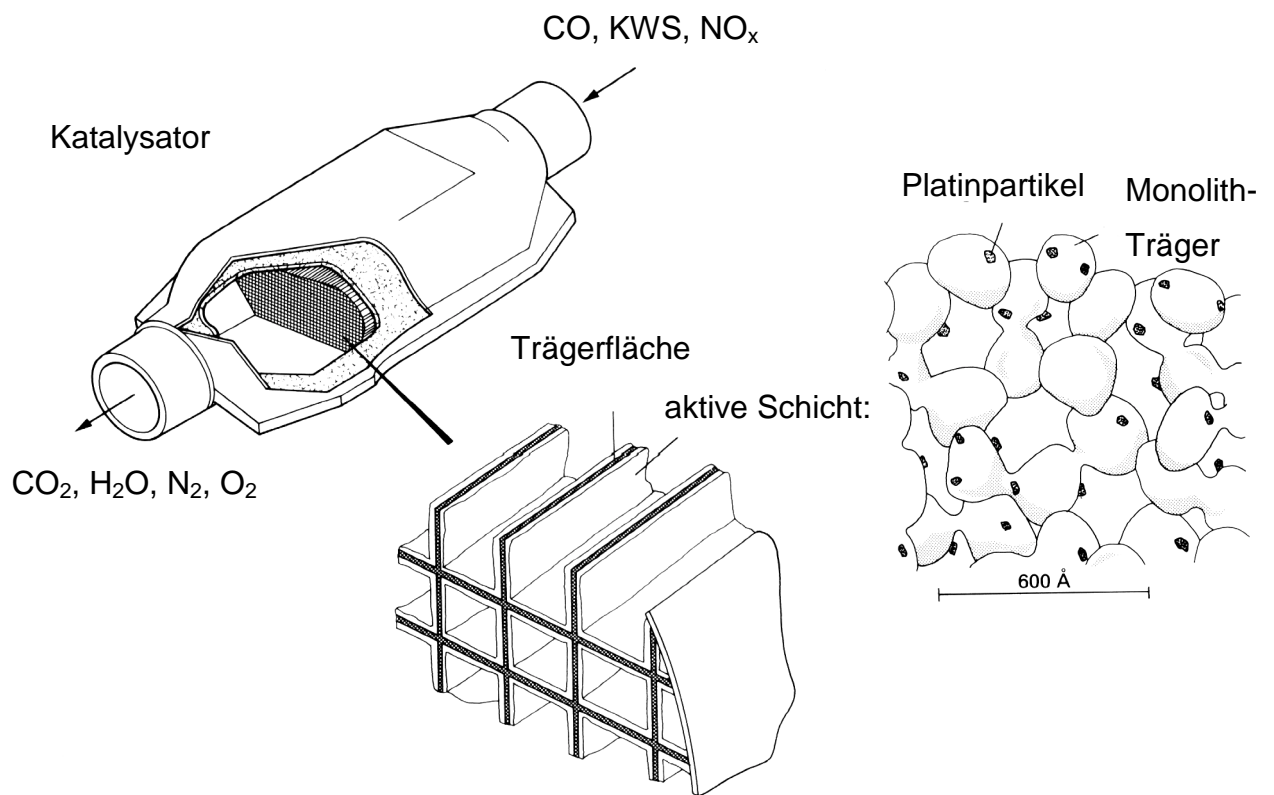
Ganz aktuell werden auch Konzentrationen von Platin in Silikon-Babyschnullern untersucht, um eine Gefährdung von Kleinkindern durch Platinverunreinigungen auszuschließen [3]. Dies verdeutlicht die Sensibilisierung der Öffentlichkeit für die Thematik, ob PGE bzw. deren Verbindungen einen Risikofaktor für den Menschen darstellen.

Aber ist es wirklich ein Risikofaktor? Um Aufklärung zu erhalten, beschäftigt sich die Analytik seit Jahren mit der Gehaltsbestimmung in Umweltproben, wie Straßenstäuben und Gräsern [4 - 18]. Zusätzlich werden auch marine Proben und Sedimente untersucht [19, 20]. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse sollen genutzt werden, eine Zunahme der PGE und ihrer Verbindungen in der Umwelt zu verfolgen.

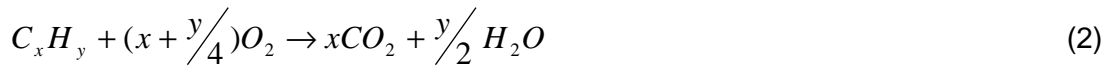
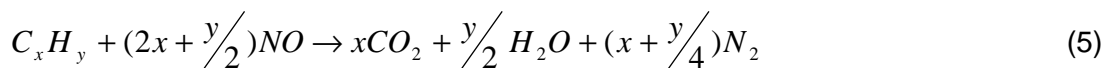
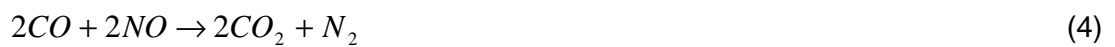
Der hauptsächliche anthropogene Eintrag von PGE und deren Verbindungen in die Umwelt wird heute durch Katalysatoren, die in der Autoindustrie verwendet werden, hervorgerufen. Platin, Palladium und Rhodium werden schon seit den siebziger Jahren in Amerika und den

achziger Jahren in Europa in Entgiftungskatalysatoren für Automobile als die katalytisch wirksamen Elemente genutzt [21, 22]. Die heutige Emission von PGE in die Umwelt wird hauptsächlich durch das erhöhte Verkehrsaufkommen und die Pflichtausstattung der Automobile mit 3-Wege-Katalysatoren hervorgerufen. Abb.1 erläutert zunächst vereinfacht die Katalysator-technik und die entsprechende Stelle der katalytisch aktiven Flächen mit den PGE [23].

Abb. 1 Aufbau und Funktion eines 3-Wege-Katalysators [23]



Die 3-Wege-Katalysatoren haben gegenüber den früheren Oxidationskatalysatoren den Vorteil, daß sie auch Stickoxide vermindern können. Die Hauptreaktionen des katalytischen Zersetzungsprozesses sind in Gln. 1-6 dargestellt.

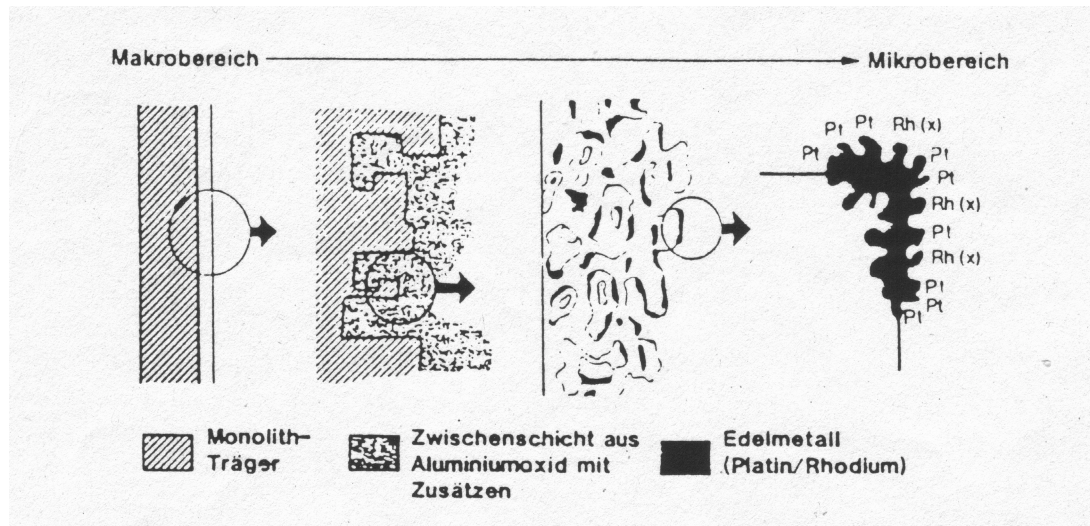
Oxidation der Kohlenwasserstoffe (KWs) und COReduktion der Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Wie man erkennt, sind auch Kohlenmonoxid (CO) und die KWs an der Reduktion der Stickoxide beteiligt (Gln. 4 und 5). Da aber die Oxidationsprozesse (Gln. 1-3) thermodynamisch und kinetisch bevorzugt sind, muß ein Katalysator vor allem die Reaktionen aus Gln. 4-6 induzieren. Diese *selektive, katalytische Reduktion* (Gln. 4-6) wird hauptsächlich vom Katalysator übernommen. Um hier eine optimale Zersetzung aller Komponenten zu erreichen, muß zum einen Typ und Struktur des Katalysators optimiert werden, zum anderen die Stöchiometrie im Autoabgas gewährleistet sein. Die Optimierung des Verbrennungsprozesses wird technisch durch den Einbau von sogenannten  $\lambda$  - Sonden geregelt [24].

Bei der Trägersubstanz eines 3-Wege-Katalysators handelt es sich um monolithische Keramiken, wie dem Magnesium-Aluminium-Silikat Cordierit (2 MgO : 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5 SiO<sub>2</sub>). Dieses Material hat einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten, wodurch es thermisch besonders stabil bleibt und deshalb sehr gut für die Konstruktion eines 3-Wege-Katalysators in der Wabenkörpertechnik geeignet ist. Um die katalytische Aktivität des Katalysators zu vergrößern, wird dieser mit  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überzogen und mit Metalloxiden wie CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, TiO<sub>2</sub>, NiO oder WO<sub>3</sub> thermisch stabilisiert. Man vergrößert somit die katalytisch aktive Fläche bei einem mittelgroßen Katalysator auf über 20000 m<sup>3</sup>. Diese wird mit 2-3 g katalytisch aktiven Edelmetallen, wie Platin, Rhodium oder Palladium, beschichtet [25, 26].

Abb. 2 beschreibt die aktive Schicht aus Abb. 1 genauer und verdeutlicht die Beschichtung der katalytisch wirksamen Oberfläche mit den PGE.

Abb. 2 Beschichtung des Katalysators mit Edelmetallen [25]



Die PGE werden nicht nur wegen ihrer guten katalytischen Eigenschaften, sondern auch aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität im Katalysator eingesetzt. Oxidationsprozesse finden erst bei 600-700°C statt, so daß bei niedrigeren Temperaturen keine Umwandlung in umweltbelastende Edelmetallverbindungen stattfinden sollte [22]. Problematisch ist deshalb beim Betrieb der Autokatalysatoren in Kraftfahrzeugen vor allem eine thermische Überlastung des Systems und Vergiftung des Katalysators, welche durch Verunreinigungen des Kraftstoffes (z.B. Bleitetraethyl als zusätzliches Antiklopfmittel in herkömmlichen Kraftstoffen) oder durch geringen Metallabrieb im Motor hervorgerufen wird. Dadurch werden die sonst thermisch stabilen PGE in die Umwelt emittiert. Bisher weist alles darauf hin [5, 8, 13], daß die PGE in metallischer Form emittiert werden.

Die PGE werden außerdem in der industriellen Fertigung als Katalysatoren eingesetzt. Dabei findet Platin, als das häufigste und wichtigste Element der PGE, eine sehr ausgedehnte, technische Verwendung. Die anderen PGE kommen dagegen in der Großindustrie in untergeordneter Rolle als Legierungsbestandteile in Platinkatalysatoren vor. Mit speziellen Mischkatalysatoren wird z.B. Rohöl zu Produkten wie Waschmittelrohstoffe, Grundstoffe für Textilien u.v.m. weiterverarbeitet. In der Elektrotechnik und Meßtechnik finden PGE als oxidationsunempfindliche Kontaktmaterialien, Thermolemente und Werkstoffe für temperaturabhängige Widerstände Verwendung [1]. Die Elemente Iridium, Ruthenium und Osmium werden in der heutigen Zeit vor allem als Dotierungselemente in der Photoindustrie eingesetzt [27]. Bei dem breitgestreuten Anwendungsfeld für den Einsatz der PGE, zu dem

noch die Schmuckindustrie erwähnt werden sollte, ist ein weiterer Eintrag der PGE in die Umwelt durch industriellen Abfall gegeben.

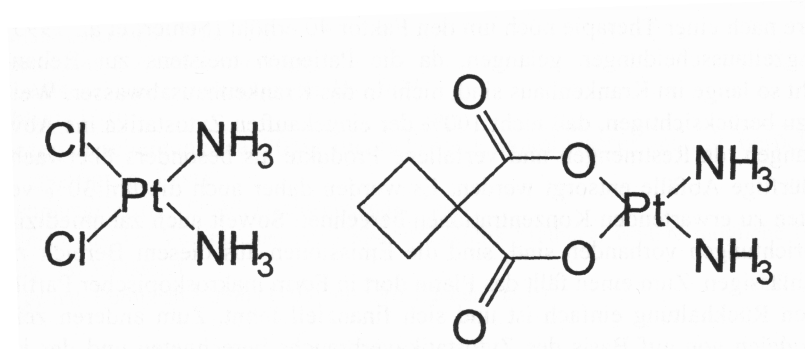
Die gefundene Platingesamtkonzentration in Klärschlämmen ergibt sich aus verschiedenen Quellen. Dabei wird der wesentlich anthropogene Eintrag in den Klärschlämmen durch den Verkehr hervorgerufen. Ein weiterer Beitrag, der eher eine untergeordnete Rolle spielt, ist der geogene Hintergrund. Eine dritte Quelle sind durch den Menschen verursachte Abfälle. Da Cisplatin und Transplatinverbindungen schon seit geraumer Zeit in der Tumorthherapie eingesetzt werden [28-35], kann eine erhöhte Konzentration an Pt in Klärschlämmen auch durch Krankenhausabfälle hervorgerufen werden. Jedoch erwiesen sich bisher gefundene Mengen aus diesen, möglichen Quellen als sehr gering [36-38], so daß man den Hauptanteil auf die Verkehrsbelastung zurückführen kann.

### 1.1.3 Gefährdungspotential durch erhöhte Konzentrationen der PGE in der Umwelt

Verschiedene analytische Verfahren sollen Informationen über die PGE-Emissionen und deren Auswirkung für die Umwelt sammeln, um Gefahrenabschätzungen für Mensch und Umwelt erstellen zu können. Man geht bisher durch Motorstandversuche an Automobilen [39, 40] von einer partikulären Emission der Platinmetalle aus. Um die Auswirkungen auf Stoffkreisläufe in der Umwelt zu überprüfen, werden Modellversuche an Pflanzen durch Zusatz von Salzverbindungen des Platins im Nährboden durchgeführt [41-45]. Bisherige Interpretationen der Untersuchungen deuten darauf hin, daß Platinsalze den Stoffwechsel von Pflanzen stören, so daß ihr Wachstum eingeschränkt ist. Platinsalze verändern die Aufnahme von Elektrolyten und Wasser im Wurzelbereich. Die Wurzel wuchert, und es kommt zu einer unzureichenden Wasserversorgung des restlichen Teils der Pflanze. Diese Störung des Wasserhaushalts wird als „*Wasserstress der Pflanze*“ bezeichnet. Das Problem solcher Modellversuche ist, daß die eingesetzten Konzentrationen der Platinsalze - und nicht Platin in metallischer Form - im Nährboden der Pflanze erheblich sind und nicht den bisher vorliegenden Gesamtgehaltuntersuchungen der PGE an Straßen entsprechen [4, 5, 9-18]. Auch erste analytische Verfahren, Spezies zu trennen, werden an Modellösungen mit hohen Gesamtkonzentrationen an PGE durchgeführt [46- 50]. Speziesuntersuchungen sollen klären, in welcher Verbindung die PGE vorliegen, an welchen organischen Molekülen (Proteine bzw. Huminstoffe) sie gebunden sind, wie groß die Affinität zu kleineren bzw. größeren Fragmenten organischer Moleküle ist, etc. Im klinisch, medizinischen Bereich werden Gesamtgehaltsbestimmungen der PGE im Urin durchgeführt [51, 52], um die Konzentrationsaufnahme und Belastungen für den Menschen zu ergründen. Bisher ist die Toxizität einiger PGE-Verbindungen bekannt. Osmium und Ruthenium bilden Tetraoxide, die stark giftig sind. Cis- und Transplatin Komplexe, die eine Bedeutung in der Tumorthherapie haben [28-33], können (Sekundär-)Tumore hervorrufen. Die Platin-(II)-verbindungen cis-

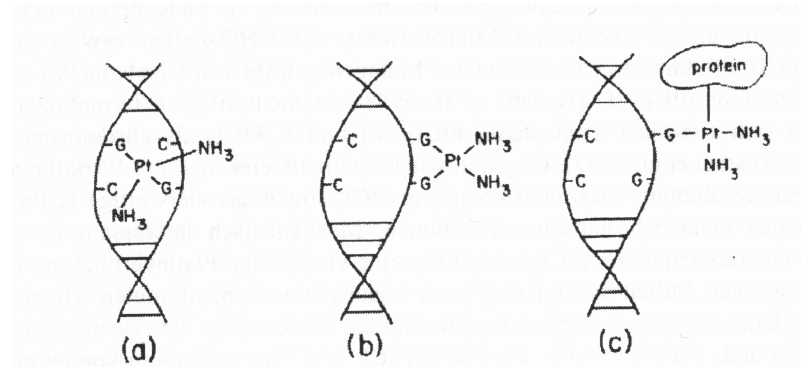
Dichloro-diamin-platin (II) oder Carboplatin (cis-Diammin-(1, 1-cyclobutandicarboxy)-platin(II)) sind in Abb. 3 dargestellt [38].

Abb. 3 In der Tumorthherapie eingesetzte cis-Platin-(II)-Komplexe



Eigentlich werden diese Verbindungen in sehr hohen Dosen in der Krebstherapie eingesetzt. Die Platinverbindung lagert sich unter Hydrolyse in die DNA der Zellen ein. Die Bindungsstelle der Platinverbindung ist die N-7 Position des Guanins. Diese Stelle wird als weiches Reaktionszentrum leicht zugänglich von den Platinkomplexen angegriffen. Der Vorgang der Hydrolyse findet durch die verschiedenen Konzentrationen der Chloridionen im extra- und intrazellulären Milieu statt. Da die Konzentration der  $\text{Cl}^-$  Ionen außerhalb der Zelle physiologisch sehr hoch ist (100 mM Chlorid), findet hier keine Dissoziation statt. Eine leichte Permeation der cis-Platinverbindung im ungeladenen Zustand ist somit gewährleistet. In der Zelle ist die Konzentration der Chloridionen etwa 30-fach erniedrigt, so daß sich schnell unter Abspaltung zweier  $\text{Cl}^-$  Ionen das Elektrophil  $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  entsteht. Dieses Elektrophil bildet zu 90 % eine Intrastrang-Vernetzung (intrastrand crosslinking) mit der DNA (Abb. 4 b), in einer untergeordneten Rolle noch eine Interstrang-Vernetzung (Abb. 4 a) bzw. eine DNA-Protein-Vernetzung (Abb. 4 c).

Abb. 4 Einlagerungs- und Bindungsmöglichkeiten in der DNA von Pt-Komplexen [35]



Dieser Prozeß verursacht das cytotoxische Potential für die Zelle. Durch den Einbau der Platinverbindung wird der entknäulte (nicht an die Histone gebundene) DNA - Strang in seiner Struktur verändert. Es kommt zur Störung der Stapelung der Basenpaare über eine größere Distanz, bzw. zu einer Verkürzung des DNA-Stranges durch die räumliche Umordnung der DNA-Struktur (Abknicken der DNA) an der Bindungsstelle der Platinverbindungen. Wenn enzymatische Reparaturmechanismen in der Zelle die Verknüpfung zwischen DNA und den Platinverbindungen nicht beseitigen, sind Transskriptions- (u.a. Replikation der DNA) und damit Translationsprozesse unmöglich. Dies hat zur Folge, daß die Zellteilung unterbunden wird und auch die Proteinbiosynthese nicht mehr funktioniert. Es kommt zum Zelltod. In der Tumorthherapie nutzt man aus, daß der Zellstoffwechsel von Tumorzellen stark erhöht ist und diese zuerst die Platinverbindungen im Zellinneren anreichern. Während gesunde Zellen sich durch Reparaturmechanismen regenerieren, ist der Zelltod der Tumorzelle durch die erhöhte Konzentration wahrscheinlicher. Jedoch liegt hier die Gefahr für gesunde Zellen, denn auch sie können durch diese Platinverbindungen geschädigt werden. Das Risiko für die Bildung von sekundären Tumoren durch eine sehr hohe Konzentration an Platinverbindungen ist erhöht. Es sind demnach die Platinverbindungen, die eine toxische Wirkung hervorrufen. Deshalb wird auch schon spekuliert, ob eventuell durch Biomethylierungsprozesse Spezies in der Natur entstehen könnten (z.B.  $[(\text{CH}_3)\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_5]^{2-}$ ) [53] . Dies würde eine Erhöhung des toxischen Potential zur Folge haben, wie es z.B. bei der vielfach höheren Toxizität des  $(\text{CH}_3)\text{Hg}^+$  (Monomethylquecksilber) gegenüber Hg der Fall ist.

Da sowohl die Schädigung von Pflanzen als auch das Gefährdungspotential des Menschen stark von der Konzentration der PGE in der Umwelt abhängt, muß vor allem die Gesamtkonzentration der PGE in der Umwelt verfolgt werden. Eine sichere Datenlage der Konzentrationen aller PGE in der Umwelt hilft, die Toxizität für den Menschen abzuschätzen und die Expositionswege für den Menschen zu ergründen. Da der Abschnitt auch gezeigt hat, daß nur Verbindungen der PGE ein stark toxisches Potential ausüben, muß der zweite Schritt eine Untersuchung der Mobilität und Migration [5, 54] der PGE-Spezies in der Umwelt sein um Informationen über den Stoffkreislauf der Platinelementspuren in der Umwelt zu gewinnen.

#### 1.1.4 Stand der Analytik

Da die Analytik der PGE traditionell aus der Geologie bzw. Geochemie stammt, sind bisher etablierte Verfahren aus diesem Bereich in die Umweltchemie übertragen worden. Die Geochemie zeigte bisher ihr Interesse an einer Gehaltsbestimmung der PGE, um zum einen die Vorkommen zu identifizieren (Abschnitt 1.1.) und zum anderen Profiluntersuchungen der Erdkruste durchzuführen. Es wurden aus diesem Grund analytische Verfahren mit

verschiedenen Bestimmungsmethoden wie Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und der induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (Inductively coupled plasma mass spectrometry - ICP-MS) - nähere Beschreibung siehe Abschnitt 2.1. - entwickelt [55, 56]. Um jedoch die Spurenbestimmung der PGE zu systematisieren, wurden Referenzmaterialien aus Gesteinen erzeugt, um die jeweils eingesetzte Analytik zu validieren. In vielen dieser Referenzmaterialien, die meist aus den Herkunftsländern Kanada und Südafrika stammen (s. Abschnitt 1.1.1), sind die Gesamtgehalte der PGE in einem tausendfach höheren Konzentrationsbereich ( $\mu\text{g/g}$ ) als bisher gefundene Gehalte in Straßenstäuben bestimmt worden [56- 62]. Für die Ultraspurenanalyse sind nur Referenzmaterialien mit sehr geringen Gehalten an PGE, die dem Konzentrationsbereich der im Straßenstaub erwarteten Gehalte entsprechen, geeignet. Für diesen Fall sind bisher nur wenige kanadische Referenzmaterialien bekannt, in denen sehr niedrige Gehalte an Platin und Palladium zertifiziert wurden [63, 64]. Allerdings wird der Bedarf einer präzisen Ultraspurenbestimmung aller PGE für geologische Fragestellungen, wie die geogene Hintergrundgehaltsbestimmung der PGE in der Erdkruste für die Einschätzung exterterristischer Einflüsse durch Meteoriten [65] und Isotopenvariationen durch An- und Abreicherungsprozesse der PGE in geologischen Proben, auch in Zukunft vorhanden sein. Aus diesem Grund sind im geochemischen Bereich Verfahren und Bestimmungsmethoden notwendig, um nicht nur ergiebige Quellen mit hohen Gehalten an PGE zu erschließen und zu identifizieren. Fast alle bisherigen Verfahren zur Bestimmung der Gehalte der PGE in Festkörpermaterialien (wie Gesteinen) wurden mit einem Anreicherungsschritt in der Probenaufbereitung entwickelt. Dabei wurde sehr häufig die NiS-Dokimasie als Anreicherungsverfahren angewandt [61, 62, 65-69]. Da diese Art der Aufarbeitung sich bewährt hat, wurde sie auch in den Bereich der Umweltanalytik übertragen [5, 70, 71]. Das Prinzip beruht auf der Anreicherung der PGE in der sulfidischen Schmelze (vgl. auch Abschnitt 1.1.1.). Ähnlich wie die NiS-Dokimasie funktionieren Festaufschlußmethoden mit Natriumperoxid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) [63, 69, 72] und Methoden durch Mitfällung mit Tellur [60, 69]. Eine Minimierung der Chemikalienzusätze vermeidet größere Kontaminationen und sichert gleichzeitig eine Verbesserung der Nachweisgrenze, deshalb werden in der heutigen, modernen Analytik alternativ zu den herkömmlichen analytischen Probenaufarbeitungen naßchemischen Verfahren mit einem geringen Chemikalieneintrag gesucht. Als Aufschlußmethode kommen hierbei die Mikrowelle [12, 73, 74] und der Hochdruckverascher (HPA-high pressure asher) zum Einsatz [11, 40, 75] (Kap. 3.3.1). UV-Aufschlüsse wurden meist für biologische Matrices [52], aber auch für Modellversuche [39] eingesetzt. Bei allen naßchemischen Verfahren werden Kombinationen aus konzentrierter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) und Flußsäure ( $\text{HF}$ ) eingesetzt. Dabei ist die Art der Kombination, in Bezug auf ein Zweier - oder Dreiermischsystem und die jeweiligen Volumenanteilen, je nach Probenart wenig systematisch gewählt. Die Bandbreite



der verschiedenen Bestimmungsmethoden für die Platinelementanalytik ist sehr groß, jedoch muß zwischen für die Ultrapurenanalyse dieser Elemente geeigneten und nicht geeigneten Bestimmungsmethoden unterschieden werden. Nicht geeignet aufgrund der geringen Nachweisstärke sind veraltete Bestimmungsmethoden wie Titrimetrie und Photometrie [76]. Heutzutage weniger eingesetzt ist auch die AAS [20, 40, 45, 60, 77-80], da auch hier der limitierende Faktor die Nachweisgrenze ist. Deshalb wird die AAS nur noch in Kombination mit Anreicherungsverfahren oder instrumentellen Verbesserungen (GF-AAS - Graphitrohrföfen Atomabsorptionsspektroskopie) verwendet. Sehr gute Nachweisgrenzen erzielen elektrochemische Methoden wie die Voltammetrie [4, 7, 9, 12, 81-83]. Allerdings sind diese wie die vorher erwähnten Methoden nicht immer multielementfähig. Eine fehlende Multielementfähigkeit bedeutet aber, daß nicht alle PGE simultan in einer Probe bestimmt werden können. Bedingt trifft dies auch für die negative Thermionisation Massenspektrometrie zu (NTI-MS) [27, 84], da verschiedene Erstionisationsenergien der PGE unterschiedliche Temperaturprogramme erfordern, und somit die einzelnen Elemente nur verzögert aus einem Probenotyp gemessen werden können. Ein weiterer großer Nachteil der sonst sehr präzisen NTI-MS ist die sehr zeitaufwendige Probenaufarbeitung, da die Probe nur mit sehr hoher Reinheit gemessen werden kann. Dies wiederum kann zur Folge haben, daß die Isolierung der PGE nur in verschiedenen Aufarbeitungsschritten möglich ist. Eine sehr anerkannte und zuverlässige Bestimmungsmethode ist die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Hierfür ist jedoch ein Reaktor für die Bestrahlung der Probe notwendig, so daß die Technik nur von entsprechend, qualifizierten Kernchemikern angewendet werden kann, und somit nicht routinefähig ist. Deshalb setzt sich immer mehr die ICP-MS als routinemäßige Bestimmungsmethode durch, denn die Probenaufarbeitung ist einfach und schnell. Die Bestimmungsmethode der ICP-MS ist multielementfähig, und Messungen werden ohne größeren Zeitaufwand durchgeführt.

## 1.2 Problemstellung

Im nachfolgenden sollen die Punkte beschrieben werden, die die Notwendigkeit für die Neuentwicklung eines alternativen Verfahrens mit der Bestimmungsmethode der ICP-MS begründen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Punkte bei der Entwicklung des neuen Verfahrens berücksichtigt werden.

### •Probenaufbereitung

Das Problem der Ultraspurenbestimmung der PGE in Umwelt- und geologischen Proben ist der Bedarf einer schnellen, einfachen und präzisen Analytik, die es erlaubt, Gesamtgehalte der PGE in der Umwelt unabhängig von der Matrix zu bestimmen. Bisher sind alle analytischen Verfahren in ihrer Probenaufbereitung sehr aufwendig und zudem mit der dazugehörigen Bestimmungsmethode speziell für eine Probenart entwickelt worden. Viele analytischen Verfahren beschränkten sich auf die Bestimmung eines Elementes aus der Platingruppe. Der Zeitaufwand für die Probenvorbereitung geologischer Matrizes war bisher enorm, so daß auch im Rahmen dieser Arbeit eine schnellere und effizientere Probenvorbereitung für diese Matrizes entwickelt werden sollte. Da im Rahmen dieser Arbeit die Umwelt- und geologischen Proben naßchemisch aufgeschlossen werden sollen, muß bei der Entwicklung des Verfahrens die Wahl des Säuresystems systematisiert und vor allem die Chemikaliengzusätze in Form vieler verschiedener Säuren in der Probenaufarbeitung minimiert werden. Die Entwicklung der Probenaufbereitung für verschiedene Matrizes (Umwelt- und geolog. Proben) soll den universellen Charakter des Verfahrens zur Bestimmung der PGE unterstreichen.

### •Hohe Richtigkeit und Präzision durch die Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse

Es sind bereits zahlreiche Untersuchungen der PGE im Bereich der Geochemie gemacht worden. Die Ultraspurenanalyse dieser Elemente ist allerdings, wie im Bereich der Umweltanalytik, erst Ende der neunziger Jahre aktuell geworden. Durch die Weiterentwicklung der Meßtechnik werden neue Verfahren, die multielementfähig sind und geringere Nachweisgrenzen der PGE in realen Proben gegenüber bestehenden Verfahren aufweisen, gesucht. Dabei steht aus analytischer Sicht immer die Richtigkeit und Präzision des Verfahrens im Vordergrund, um möglichst eine hohe Qualität der Ergebnisse zu erzielen. Dies ist in vielen Bestimmungen von Umweltproben, sofern es sich nicht um etablierte Bestimmungsmethoden handelte, vernachlässigt worden. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Verfahren entwickelt werden, daß die PGE simultan, mit einer hohen Richtigkeit und Präzision und einem geringen Zeitaufwand in Umwelt- und geologischen Proben bestimmt. Dabei leistet der Einsatz der Isotopenverdünnungstechnik als anerkannte Definitivmethode

(nähere Erläuterung siehe Abschnitt 2.2.) einen entscheidenden Anteil für eine hohe Richtigkeit und Präzision der Meßergebnisse bei Gesamtgehaltsbestimmung der PGE in Umweltproben. Die Isotopenverdünnungstechnik ist bisher nur selten im Zusammenhang mit der Gesamtgehaltsbestimmung der PGE in Proben unterschiedlicher Matrices eingesetzt worden [63, 72, 74, 85, 86]. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb alle Bestimmungen von Umwelt- und geologischen Proben ausschließlich unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt. Für die Interpretation der Ergebnisse ist eine genaue Gehaltsbestimmung in Umweltproben von Bedeutung, da nur ein richtiges Ergebnis eine sinnvolle Einstufung des Gefährdungspotentials durch die PGE gewährleistet.

- Problemlösung für die Ultraspurenbestimmung der PGE mit der ICP-MS Meßtechnik

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Schwierigkeiten bei der Ultraspurenbestimmung der PGE verdeutlicht, die beim Einsatz moderner Bestimmungsmethoden wie der hier eingesetzten ICP-MS auftreten können. Dies bezieht sich auch auf bisherige Bestimmungen mit der definitiven Isotopenverdünnungstechnik [63, 72, 74, 85, 87], die im Ultraspurenbereich fehlerhafte Isotopenverhältnismessungen und somit fehlerhafte Bestimmungen der jeweiligen PGE nur unzureichend berücksichtigt haben. Die Arbeit soll zeigen, daß einige Ultraspuren der PGE in realen Proben nur sehr schwer nach einer naßchemischen Probenvorbereitung am ICP-MS bestimmt werden können. Nur das hier entwickelte Verfahren gewährleistet die Richtigkeit der Ergebnisse.

- Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung eines neuen Verfahrens in der Analytik ist bei der heutigen Vielzahl von immer neuen Analysendaten der wichtigste Aspekt. In der Validierungsphase des Verfahrens werden deshalb geologische Referenzmaterialien aus Kanada untersucht. Die Auswahl der Referenzmaterialien erfolgt nach dem Kriterium der in den Umweltproben enthaltenen Konzentrationen der PGE. Eine Validierung des Verfahrens anhand von Referenzmaterialien ist nur dann sinnvoll, wenn die Konzentrationen der unbekannteren Proben nicht stark von denen der Referenzmaterialien abweichen. Neben dieser internen Sicherstellung des Verfahrens, soll das Verfahren extern durch Vergleichsmessungen mit bestehenden Verfahren überprüft werden. Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren wird deshalb auch zur Ultraspurenbestimmung der PGE im Rahmen des Projektes „**Production and certification of a road dust reference material for platinum, palladium and rhodium (PGEs) in automotive catalytic converters (PACEPAC)**“ der Europäischen Union zur Zertifizierung von zwei Referenzmaterialien für Umweltproben eingesetzt.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Verfahrensentwicklung zur Ultraspurenbestimmung der PGE in Umwelt- und geologischen Proben unter Verwendung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse mit anschließender Bestimmung an einem Quadrupol ICP-MS (ICP-QMSIVA). Die Umwelt- und geologischen Proben werden zunächst isotopenverdünnt und dann in Königswasser in einem HPA-Aufschluß bei 300°C 5 Stunden lang aufgeschlossen. Os wurde anschließend aus dem Druckaufschlußgefäß durch Ausgasen des flüchtigen OsO<sub>4</sub> direkt bestimmt. Der große Vorteil war, daß sich durch den Einsatz der Isotopenverdünnungsanalyse etwaige Probenverluste nicht negativ auf die Richtigkeit des Ergebnis auswirkten. Die Apparatur für die Direktbestimmung wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Diese direkte Integration des Os in das Verfahren ermöglicht gerade für geochemischen Fragestellungen neue Perspektiven. Die PGE, vor allem Os, Ir und Ru, können somit parallel aus einer Probe mit einem ICP-QMS bestimmt werden. Für die Probenbestimmung erfolgt nach der Direktbestimmung des Osmiums anschließend eine Separation der anderen PGE von der übrigen Matrix durch Anionenaustausch-Chromatographie. Die Separation ist notwendig, da bei einer simultanen Bestimmung aller PGE das Meßergebnis durch spektrale Interferenzen, die durch die Matrix hervorgerufen werden, verfälscht werden können. Diese Arbeit konnte zeigen, daß bei manchen PGE durch die Matrix die Isotopenverhältnismessungen, die für die Kalkulation der Isotopenverdünnungsanalyse wichtig sind, beeinflusst werden und somit unkorrekte Ergebnisse bei der Gehaltsbestimmung ermittelt werden. In der Entwicklung des Elutionsprofils für die chromatographische Abtrennung der PGE wurde berücksichtigt, daß es mit geringen Zeitaufwand durchgeführt werden kann und geringe Kosten verursacht. Im Gegensatz zu vielen bisherigen chromatographischen Verfahren kommt das hier entwickelte chromatographische Verfahren mit einem HNO<sub>3</sub> Gradientenprofil aus. Durch eine insgesamt zeitsparende Probenaufbereitung ist das hier entwickelte ICP-QMSIVA Verfahren einigen Verfahren, die in der Vergangenheit zur PGE Gehaltsbestimmung verwendet wurden, überlegen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, daß der Aufschluß des silikathaltigen Anteils in verschiedenen Gesteinen und Straßenstaubproben nicht notwendig ist. Der silikathaltige Anteil konnte nur durch einen weiteren Aufschluß in der Mikrowelle unter Zusatz von frischem Königswasser und Flußsäure (HF) gelöst werden. Die Isotopenequilibration zwischen der Probe und dem zugesetzten isotonenangereicherten Material findet unter den reaktiven Bedingungen des HPA-Aufschlusses statt. D.h. beim Einsatz der Isotopenverdünnungsanalyse ist nur ein HPA-Aufschluß nötig.

Für das Verfahren konnten Blindwerte zwischen 0,01 und 0,1 ng/g bei der Bestimmung der PGE in Umwelt- und geologischen Proben bei einer Probeneinwaage von nur 0,2 g ermittelt werden. Die Blindwerte der einzelnen PGE, für das an dieser Stelle entwickelte ICP-QMSIVA Verfahren für Umwelt- und geologischen Proben, liegen um Faktor 5-10 niedriger als bei herkömmlichen Aufarbeitungen wie der NiS-Dokimasie oder der Anreicherungen mit Te.

Das Verfahren konnte anhand von geologischen Referenzmaterialien aus Kanada sichergestellt werden. Gerade die Wiederholungsbestimmungen der verschiedenen Referenzmaterialien unter Verwendung des ICP-QMSIVA Verfahrens sind beispiellos und in dieser Form noch nicht in der Literatur beschrieben. Durch systematische Messungen konnten Richtigkeit und Präzision des Verfahrens bestätigt werden und die Inhomogenität des Referenzmaterials UMT-1 bezüglich Pt bewiesen werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Ultraspurenbestimmung der PGE mit ICP-QMSIVA wurde im Rahmen des Projektes „Production and certification of a road dust reference material for platinum, palladium and rhodium (PGEs) in automotive catalytic converters (PACEPAC)“ der Europäischen Union zur Zertifizierung von zwei Referenzmaterialien für Umweltproben eingesetzt. Hierbei wurde in der Vorrunde der Zertifizierung („intercomparison round“) eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem gewichteten Mittelwert der Ergebnisse für Pd und Pt mit den übrigen teilnehmenden Laboratorien festgestellt. Die mit der hier entwickelten Methode erhaltenen Ergebnisse wurden ohne Ausnahme für alle gemessenen Elemente zur vorläufigen Zertifizierung herangezogen. Damit leistete die vorliegende Arbeit einen erheblichen Beitrag zum erfolgreichen Abschluß dieses Projekts. Den Erwartungen hinsichtlich Richtigkeit und Reproduzierbarkeit des entwickelten Verfahrens wurde somit voll entsprochen. Erneut konnte die große Bedeutung der Isotopenverdünnungstechnik für die Zertifizierung von Referenzmaterialien aufgezeigt werden (siehe Kap. 4.6), da mit dieser Technik bei sachgerechtem Einsatz Ergebnisse hoher Richtigkeit erzielt werden.

Durch vergleichende Messungen mit der NiS-Dokimasie und NAA, die in einer Kooperation mit dem Kernchemischen Institut der Universität Mainz durchgeführt wurden, und dem hier verwendeten Verfahren, konnten übereinstimmende Daten, hinsichtlich der Abnahme der Konzentrationen von Pd und Pt in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Autobahn, erzielt werden. Diese Arbeit und die Forschungsergebnisse, die mit der anerkannten NAA erzielt wurden, zeigen, daß die PGE durch Katalysatoren von Automobilen überwiegend metallisch emittiert werden. Der anthropogene Eintrag der PGE in die Umwelt kann mit dem ICP-QMSIVA Verfahren weiterhin sehr gut verfolgt werden.

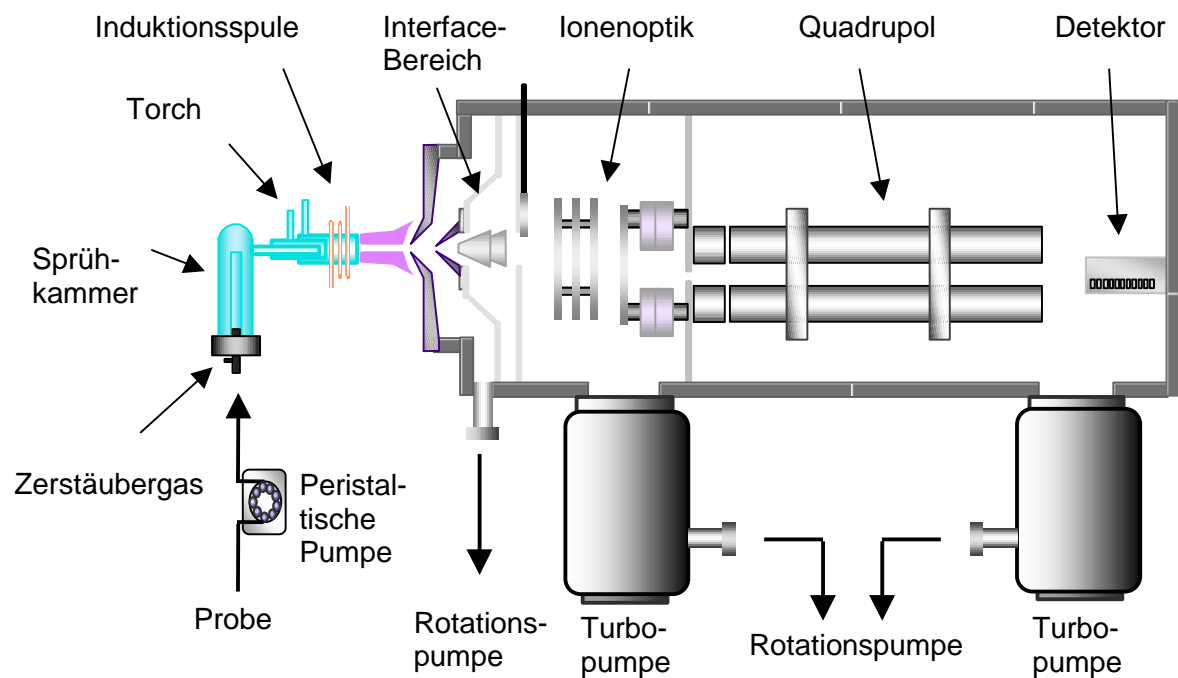
## 2 Grundlagen

### 2.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

#### 2.1.1 Aufbau eines induktiv gekoppelten Quadrupol Plasma-Massenspektrometers (ICP-QMS)

Durch die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) lassen sich fast alle Elemente in einem unter Normaldruck betriebenen Plasma gleichzeitig messen. Seit den sechziger Jahren dient das induktiv gekoppelte Plasma (engl. „Inductively Coupled Plasma“ - ICP) als Anregungsquelle in der optischen Emissionsspektrometrie. In den achtziger Jahren wurde es dann auch als Ionenquelle für die Massenspektrometrie genutzt [88]. Nach der Ionisation werden die gebildeten Ionen durch die kegelförmigen Lochblenden (Konen) und den Interface-Bereich, in dem ein Druck von wenigen MPa herrscht, extrahiert. Durch die Ionenoptik ( $\sim 10^{-4}$  MPa) gelangen sie anschließend ins Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  MPa), in dem sich der Quadrupol - Massenseparator und der Detektor befinden.

Abb. 5 Schematischer Aufbau des ICP-MS HP4500 [89]

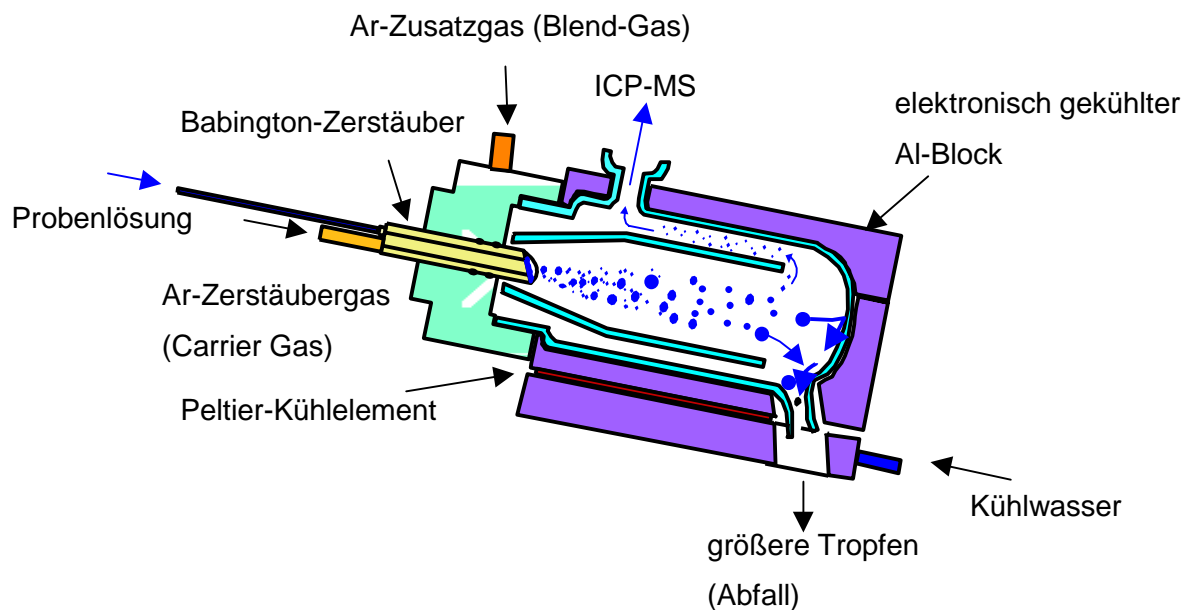


In dieser Arbeit wurde der überwiegende Anteil der Messungen an einem ICP-MS vom Typ HP4500 (Hewlett Packard, Waldbronn) durchgeführt. Den Aufbau dieses ICP-MS mit Quadrupol-Massenfilter zeigt Abb. 5. Einige Messungen im Vorfeld der analytischen Entwicklung erfolgten auch an einem Spectromass 2000 (Spectro A.I., Kleve). In den nachfolgenden Abschnitten wird im einzelnen auf die im Zusammenhang mit dieser Arbeit genutzten Einzelbausteine für eine ICP-QMS Messung eingegangen.

### 2.1.2 Die Probenzufuhr

Die Probenzuführung erfolgt durch einen Zerstäuber (z. B. Babington-Zerstäuber, Meinhardt-Zerstäuber) mit einer Scott-Sprühkammer aus Quarzglas [90]. Hierbei wird die Probenlösung an der Ausgangsdüse des Zerstäubers pneumatisch vom einströmenden Zerstäubergas (Argon) in eine Wolke feiner Tröpfchen zerstäubt (Abb. 6).

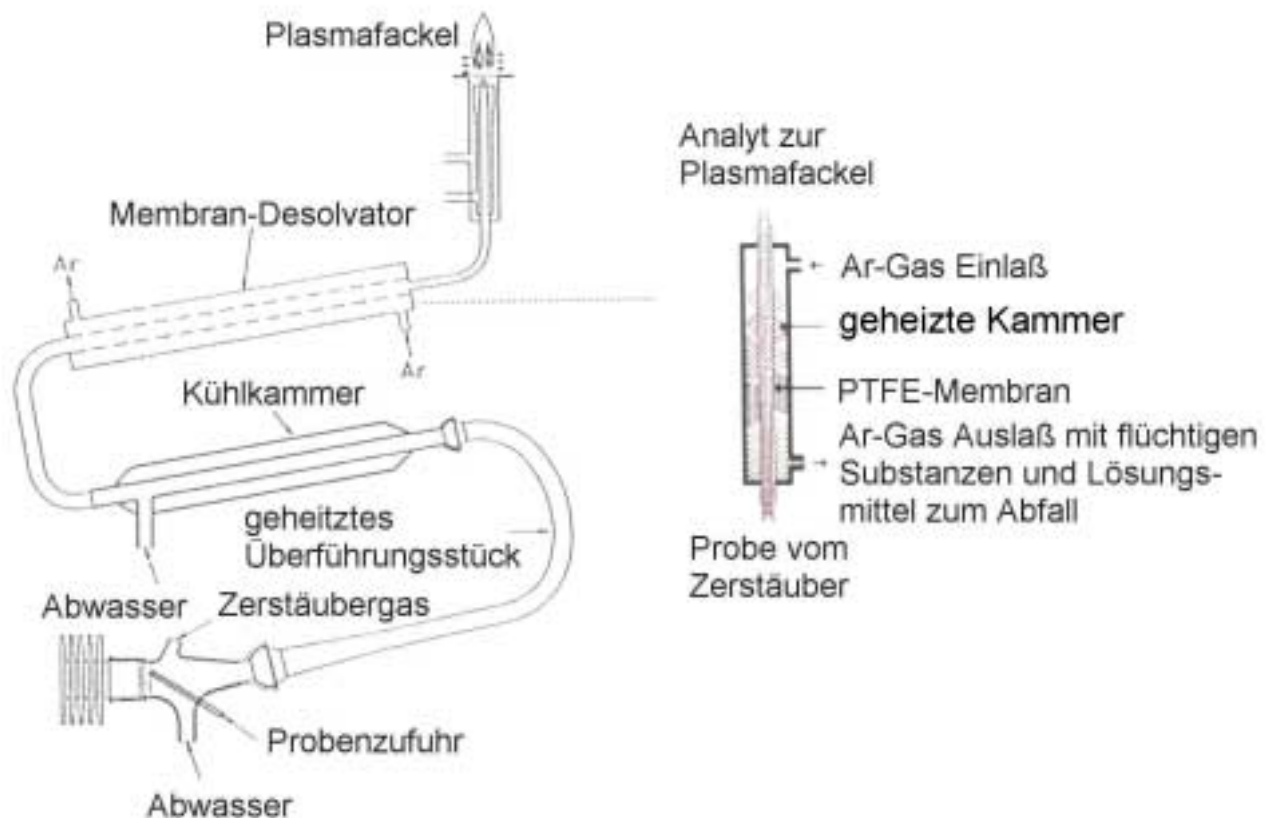
Abb. 6 Babington-Zerstäuber mit Scott-Sprühkammer [89]



Die Sprühkammer trennt die größeren Tröpfchen ( $> 10 \mu\text{m}$ ) von den kleineren. Dies geschieht durch scharfe Richtungsänderung des Gas-Flüssigkeits-Stromes, welche durch eine senkrechte Anordnung der Plasmafackel zur Hauptachse der Sprühkammer realisiert wird. Somit werden nur die kleinen Tröpfchen (Proben-Aerosol) in die Plasmafackel eingetragen. Nachteilig ist ein Verlust von ca. 99 % der Probenlösung, der die Nachweisgrenze entsprechend verschlechtert [91].

Ultraschallzerstäuber liefern durch effizientere Zerstäubung ebenso wie die Direktinjektion (DIN) von Proben meist deutlich bessere Nachweisgrenzen [92]. Abb. 7 zeigt das Prinzip der Ultraschallzerstäubung [93], welches auch in dieser Arbeit angewandt wurde.

Abb. 7 Prinzip der Ultraschallzerstäubung [93]



Die Probe wird in eine Quarzglasprühkammer gepumpt und so direkt auf eine Quarzscheibe aufgetragen, die mit einer Frequenz von 1,4 MHz oszilliert. Die Schwingungen im Ultraschallbereich zerstäuben die Probe effizienter als die schon erwähnten Zerstäubertypen und reduzieren den Probenverlust auf 70-90 %, so daß gegenüber den herkömmlich angewandten Zerstäubersystemen eine in etwa 10-fach höhere Intensität des Messignals erreicht wird. Die in der Abb. 7 beschriebene Kühlkammer separiert größere Aerosolpartikel aus dem Argongasstrom. Das gebildete Aerosol passiert anschließend eine auf 160°C beheizte, aus Teflon gefertigte Membran. Ein zusätzlicher Argongasfluß befreit die nichtflüchtigen Analytionen bei diesen Temperaturen von der Probenlösung und es entsteht ein weitgehend getrocknetes Aerosol. Der große Vorteil dieses trockenen Plasmas liegt in der drastischen Reduzierung von Molekülioneninterferenzen (Abschnitt 2.1.6.), die durch das



wässrige System hervorgerufen werden. Auf diese Weise werden vor allem Oxid- und Hydridioneninterferenzen, die aus den Bestandteilen des H<sub>2</sub>O gebildet werden, reduziert. Der Nachteil des Membrandesolvator ist, daß flüchtige Analyten (z.B. Hg) mit diesem System nicht untersucht werden können.

### 2.1.3 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) als Ionisationsquelle

Nach der Zerstäubung gelangt das Proben-Aerosol in die Plasmafackel. Diese besteht aus drei konzentrischen Quarzglasröhren, durch die verschiedene Argongasströme geleitet werden. Durch die innerste Röhre (Injektorrohr) gelangt das Proben-Aerosol in das Plasma. Die mittige und die äußere Röhre werden für das Kühl- und das Hilfsgas benötigt.

Tab. 2 Typische Plasmabedingungen

Parameter	Wert
Generator	
Hochfrequenz	27,12 MHz
Hochfrequenz-Leistung	700-1350 W
Plasmatemperatur	6000 - 10000 K
Argon-Flußraten	
Kühlgas	15,0 L/min
Hilfsgas	1,10 L/min
Zerstäubergas	0,8 - 1,2 L/min

Die wassergekühlte Induktionsspule ist um den vorderen Teil der Plasmafackel gewickelt. Durch die Induktion des hochfrequenten Wechselstromes in das durch die Plasmafackel strömende Argon wird das Plasma erzeugt. Dieses besteht überwiegend aus Argonionen (Ar<sup>+</sup>) und Elektronen. Bei einer hohen Temperatur (Tab. 2) und hohen Elektronen- und Argonionendichten werden die Probenmoleküle durch Stoßreaktionen atomisiert und ionisiert. Die Ionisierung läßt sich näherungsweise durch die Saha-Gleichung beschreiben. Eine exakte Aussage ist jedoch nicht möglich, da im Plasma kein thermodynamisches Gleichgewicht vorliegt, wie es die Saha-Gleichung erfordert, und zudem keine genauen Daten über die Elektronenkonzentration und die Ionisierungstemperatur vorhanden sind.

Durch Umformung der Saha-Gleichung kann man mit der Gl. 7 jedoch näherungsweise die Ionisierungsausbeuten  $\beta_+$  für verschiedene Elemente berechnen.

$$\beta_+ = \frac{n_+}{n_+ + n_0} = \left[ 1 + n_e \frac{h^3}{(2\pi m_e kT)^{3/2}} \cdot \frac{g_0}{2g_+} \cdot \exp\left(\frac{I}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (7)$$

$n_+, n_0$	Anzahl der emittierten positiven Ionen bzw. Neutralteilchen	[cm <sup>-3</sup> ]
$n_e$	freie Elektronenkonzentration	[cm <sup>-3</sup> ]
$k$	Boltzmannkonstante	[J/K]
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum	[Js]
$g_+, g_0$	statistisches Gewicht der elektronischen Grundzustände des Ions bzw. des Atoms	
$I$	erste Ionisierungsenergie des Elements	[J]
$T$	Plasmatemperatur	[K]
$m_e$	Masse des Elektrons	[kg]

Die Ionisierungsausbeute wird nach dieser Gleichung entscheidend durch die erste Ionisierungsenergie eines Elementes bestimmt. Bei den meisten Elementen beträgt sie über 90 %, wobei nur Nichtmetalle und auch PGE mit einer hohen Massenzahl schlechter ionisiert werden. Unterschiedliche Empfindlichkeiten sind deshalb für die ICP-MS-Messung verschiedener Elemente die Folge. Tab.3 zeigt die Ionisierungsausbeuten der Platinelemente im Vergleich zu anderen Metallen und Nichtmetallen.

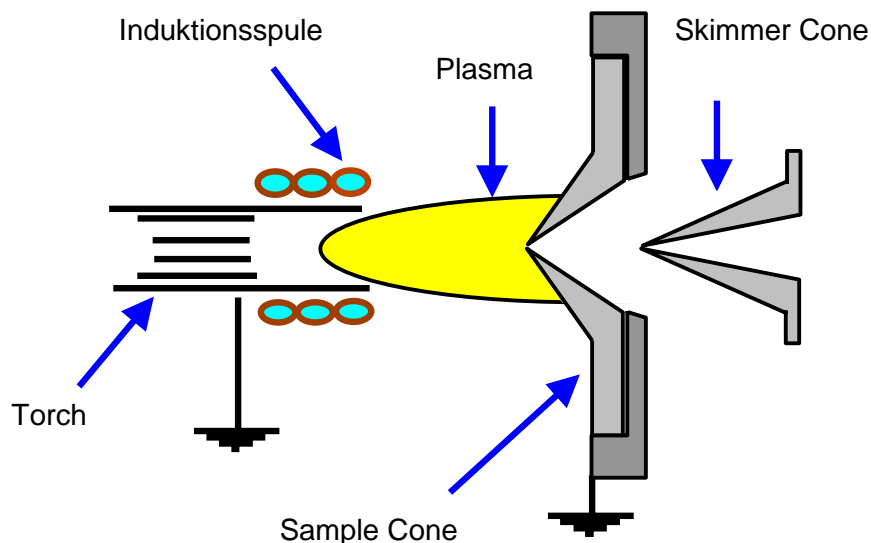
Tab. 3 Ionisierungsenergien und nach der Saha-Gleichung berechnete Ionisierungswahrscheinlichkeiten (für T=9000 K und  $n_e=4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) [94, 95, 96]

Element	Ionisierungsenergie [eV]	Ionisierungsausbeute [%]	Element	Ionisierungsenergie [eV]	Ionisierungsausbeute [%]
Ru	7,36	95	Cr	6,77	99
Rh	7,46	95	Pb	7,42	98
Pd	8,34	90	Cu	7,73	98
Os	8,70	75	Cd	8,99	89
Ir	9,10	75	Br	11,81	18
Pt	9,00	65	Cl	12,97	5

#### 2.1.4 Massenseparation und Detektion

Die Ionisierung im Plasma erfolgt unter Normaldruck, die Massenseparation jedoch im Hochvakuum. Aus diesem Grund ist es notwendig, daß die Ionen durch spezielle kegelförmige Lochblenden, den Konen (engl. „sample cone“ (ca.1 mm) und „skimmer cone“ (ca. 0,4 mm)), in das Vakuum gelangen.

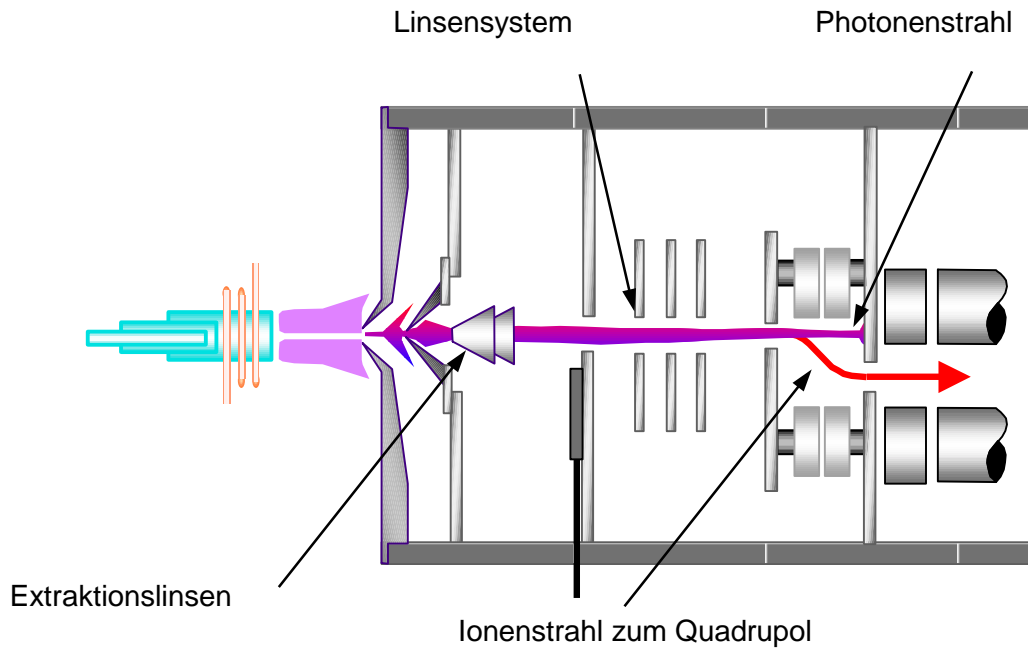
Abb. 8 Interfacebereich zwischen Plasma und Hochvakuum des Massenspektrometers [89]



Die Ionen gelangen im Gasstrom erst durch den „Sample-Cone“ in den Interfacebereich und von dort durch den „Skimmer-Cone“ in die Ionenoptik (Abb. 8). Der Druck wird durch stufenweises Absenken vom Plasma unter Normaldruck über den Interface-Bereich mit ca. 2 MPa, bis zur ersten Vakuumkammer mit der Ionenoptik auf ca.  $10^{-6}$  MPa verringert.

Durch die Ionenoptik (Abb. 9) wird der Ionenstrahl fokussiert. Photonen, die ein Störsignal (massenspektroskopische Interferenz) am Detektor hervorrufen, werden mit Hilfe des Omega-Linsensystems vom Ionenstrahl separiert. Die Massentrennung der Ionen erfolgt im Quadrupol-Massenseparator. Dieser besteht aus vier parallelen, hyperbolischen Metallstäben, die beim HP 4500 20 cm lang sind. Die zwei gegenüberliegenden Stäbe befinden sich jeweils auf gleichem Potential. An die Quadrupolstäbe wird eine Gleichspannung, welche von einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert wird, angelegt.

Abb. 9 Die Ionenoptik des ICP-MS HP4500 [89]

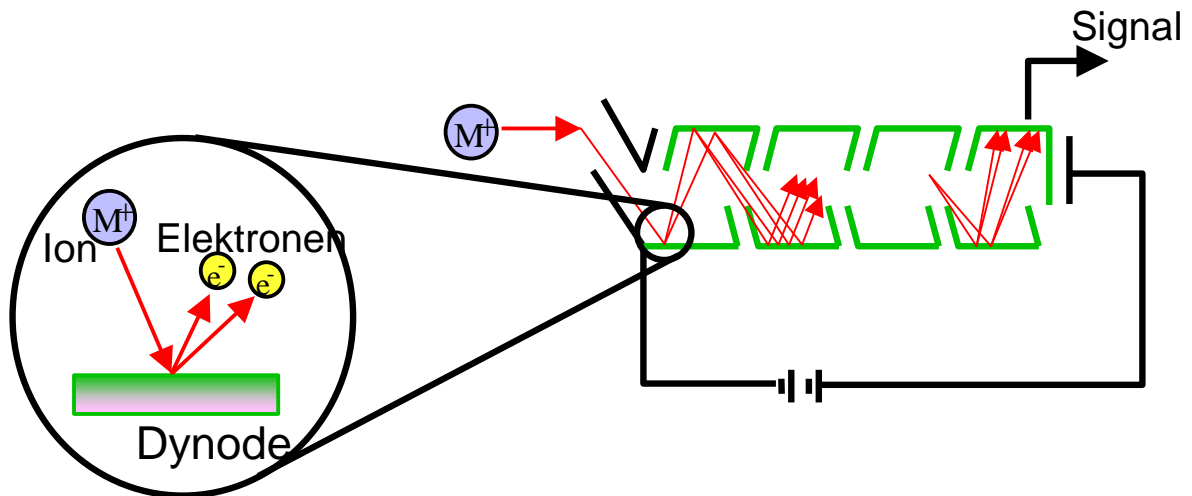


Es gilt Gl. 8:

$$U_0(t) = U + U_{\max} \cdot \cos(2\pi\nu t) \quad (8)$$

$U_0(t)$	angelegte Gesamtspannung	[V]
$U$	Gleichspannungsanteil	[V]
$U_{\max}$	Amplitude der Wechselspannung	[V]
$\nu$	Frequenz der Wechselspannung	[s <sup>-1</sup> ]
$t$	Zeit	[s]

Abb 10 Detektionseinheit mit Sekundärelektronenvervielfacher [89]



Durch das elektrodynamische Feld werden die Ionen auf Spiralbahnen gezwungen. Bei fest eingestellten Spannungswerten können nur Ionen mit einem bestimmten Masse / Ladungsverhältnis ( $m/z$ , wobei  $z$ : Zahl der Ladungen) den Quadrupol-Massenseparator passieren. Alle anderen Ionen treffen auf die Quadrupolstäbe, auf denen sie entladen werden. Die Detektion von Ionen mit zunehmenden  $m/z$ -Verhältnissen erfolgt durch gleichzeitige Erhöhung der Gleichspannung (10-100 V) und der Wechselspannung (20 V bis einige kV). Die Ionen, die den Massenseparator durchlaufen haben, werden zum Detektor hin beschleunigt (Abb. 10). Dort erzeugen sie über die Bildung von primären, anschließend sekundärer Elektronen einen diskreten Impuls von ca.  $10^8$  Elektronen pro auftreffendem Ion (Sekundärelektronenvervielfacher - SEV). Diese Impulse werden über den Systemcomputer an den Steuercomputer weitergegeben und durch Fouriertransformation in einen Impuls umgewandelt. Bei modernen Geräten wie dem HP 4500 wird ein SEV als sogenannter „Dual Mode“-Detektor verwendet, der bei geringen Intensitäten diskrete Signale erfasst, und jedes Ion detektiert (pulse counting-Modus), bei hohen Intensitäten die auftreffenden Ionen jedoch als Analogsignale auswertet.

### 2.1.5 Massendiskriminierung

Auf eine sehr ausführliche Abhandlung über die Massendiskriminierung soll an dieser Stelle auf vorhandene Literatur verwiesen werden [97, 98]. Bei Isotopenverhältnismessungen am ICP-MS kann es zu einer Abweichung von den „wahren“ Werten (IUPAC) kommen. Dies gilt auch für Elemente, die keine natürlichen Isotopenvariationen haben. Die Abweichungen werden sogenannten Massendiskriminierungseffekten zugeschrieben. Diese Abweichungen werden durch das ICP-MS verursacht. Diese instrumentell verursachte Massen-

diskriminierung wird auf eine Überlagerung verschiedener Prozesse während der Extraktion und auf der Flugbahn der Ionen zum Massenseparator zurückgeführt [97]. Dabei ist bekannt, dass Massendiskriminierungseffekte bei Ionen mit einem  $m/z$ -Verhältnis von 20-120 eine Abweichung bis zu 5 % pro Masseneinheit, für Elemente mit einer höheren Massenzahl Abweichungen  $< 1$  % hervorrufen. Nur bei Elementen mit einer Massenzahl  $< 10$  können Massendiskriminierungseffekte Abweichungen von über 10 % verursachen [98]. Die Abweichungen führen zu einem relativen Verlust der leichteren Isotope. Die Korrektur der Massendiskriminierung ist notwendig, da beim Einsatz der MSIVA (siehe Abschnitt 2.2.) Isotopenverhältnisse bestimmt werden und unkorrigierte Daten Gehaltsbestimmungen verfälschen. Da für die Elemente Ru, Pd, Ir und Pt keine natürlichen oder künstlichen Isotopenvariationen in den Proben zu erwarten sind, wird zur Bestimmung des Massendiskriminierungsfaktors eine beliebige Verbindung (Standard) in notwendiger Reinheit verwendet. In der Praxis bedeutet dies, daß mit jeder Analyse am ICP-MS die relativen Häufigkeiten von Standard und Indikator (siehe Abschnitt 3.2.3) unter den jeweiligen Messbedingungen ermittelt werden.

#### 2.1.6 Mögliche Störungen durch Interferenzen am ICP-MS

Spektrale Interferenzen können Messungen am ICP-MS verfälschen. Da die Ionisationstechnik, wie in Abschnitt 2.1.1. beschrieben, aus optischen Messtechniken in den Bereich der Massenspektrometrie übertragen wurde, werden Interferenzen in vielen Fällen allgemein als spektroskopische Interferenzen bezeichnet. Mögliche Interferenzen sollten im Bereich von Messungen mit massenspektrometrischen Methoden klar untergliedert werden als unspezifische Interferenzen, die durch optische Effekte hervorgerufen werden, und spezifische Interferenzen, die durch reale Störmassen hervorgerufen werden. Unspezifische Interferenzen sind gegenüber der spezifischen Interferenz zu vernachlässigen, da sie nur einen sehr kleinen Beitrag für jedes zu messende Element liefern. Eine unspezifische Interferenz wird z.B. durch Photonen hervorgerufen, die entweder nicht exakt im Omega-Linsensystem getrennt werden oder die als Restphotonen im Hochvakuum den Weg zum Detektor finden und ein Störsignal hervorrufen. So erhält man neben elektronischen Störungen bei der ICP-MS mit einem Quadrupol als Massenseperator (ICP-QMS) Ereignisse auch bei nicht existierenden Massenzahlen. Sie sind jedoch im Rahmen der Wahrscheinlichkeit sehr gering und reproduzierbar. Für viele Massenzahlen liegen diese Ereignisse nach einer Optimierung  $< 10$  counts per second (cps).

Das große Problem der ICP-QMS stellt das Auftreten einer Vielzahl spezifischer Interferenzen dar. Hier können verschiedene Arten dieser spezifischen Interferenz unterschieden werden. Zum einen treten isobare Interferenzen auf, die durch Nuklide verschiedener Elemente mit gleicher Massenzahl bedingt sind, z.B.  $^{104}\text{Pd}$  und  $^{104}\text{Ru}$ , zum

anderen ergeben sich Interferenzen durch die Bildung polyatomarer Molekülionen. Polyatomare Molekülioneninterferenzen entstehen im Ar-Plasma, da durch die hohen Temperaturen fast alle ins Plasma eingebrachten Elemente ionisiert werden und metastabile Verbindungen, die unter Normalbedingungen nicht entstehen, den Detektor erreichen. Deshalb sollten ICP-MS Messungen auf einem nicht interferierten Isotop vollzogen werden. Ist dies nicht möglich, kann bei isobaren Interferenzen durch gleichzeitige Messung eines zweiten Isotops des interferierenden Elements eine mathematische Korrektur über die Isotopenhäufigkeit vorgenommen werden.

Auch doppelt geladene Ionen können, da die Massentrennung aufgrund des Verhältnisses von Masse zu Ladung ( $m/z$ ) erfolgt, die Bestimmung des Analyten mit der halben Masse als Störionen interferieren. Polyatomare Molekülionen werden vor allem vom Plasmagas selbst in Form von Argondimeren, -hydriden, -nitriden und Argonoxiden ( $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{Ar}_2\text{H}^+$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArO}^+$ ) gebildet. Bei Ultraspurenbestimmungen fallen noch Kombinationen durch Elemente, die in der Matrix in hohen Konzentration vorhanden sind, ins Gewicht. Da die Bildung der beiden letztgenannten Typen von Interferenzen durch die Bedingungen im Plasma beeinflusst wird und somit auch abhängig von der eingebrachten Matrix ist, kann hier eine mathematische Korrektur mit einem erheblichen Fehler behaftet sein, da die Intensität der Molekülionen nicht reproduzierbar ist. Eine weitere Störung kann sich durch eine sehr hohe Intensität auf dem Nachbarnuklid des zu messenden Isotops ergeben. Da die Trennleistung eines Quadrupol Massenseparators nicht beliebig ist, kann die Flanke einer Nachbarmasse bei sehr viel höherer Intensität einen Einfluß auf das Analyseergebnis liefern. Eine Auflistung möglicher Interferenzen, die bei der Messung der Isotope der PGE in Frage kommen, ist in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 4 Mögliche spektrometrische Interferenzen auf meßrelevanten Isotopen der PGE

Isotop	isobare Interferenz		Andere Interferenzen
<sup>99</sup> Ru	-	doppelt Geladene	<sup>198</sup> Hg
		Oxide	<sup>83</sup> Kr <sup>16</sup> O, <sup>82</sup> Kr <sup>17</sup> O, <sup>82</sup> Se <sup>17</sup> O
		Argide	<sup>59</sup> Co <sup>40</sup> Ar, <sup>61</sup> Ni <sup>38</sup> Ar
		Chloride	<sup>64</sup> Ni <sup>35</sup> Cl, <sup>64</sup> Zn <sup>35</sup> Cl
		Hydride	<sup>98</sup> Mo <sup>1</sup> H, <sup>98</sup> Ru <sup>1</sup> H
		Dimere	<sup>49</sup> Ti <sup>50</sup> Ti
-----			
<sup>101</sup> Ru	-	doppelt Geladene	<sup>202</sup> Hg
		Oxide	<sup>83</sup> Kr <sup>18</sup> O, <sup>85</sup> Rb <sup>16</sup> O
		Argide	<sup>61</sup> Ni <sup>40</sup> Ar, <sup>63</sup> Cu <sup>38</sup> Ar
		Chloride	<sup>66</sup> Zn <sup>35</sup> Cl, <sup>64</sup> Zn <sup>37</sup> Cl, <sup>64</sup> Ni <sup>37</sup> Cl
		Hydride	<sup>100</sup> Mo <sup>1</sup> H, <sup>100</sup> Ru <sup>1</sup> H
		Dimere	<sup>50</sup> V <sup>51</sup> V
-----			
<sup>105</sup> Pd	-	doppelt Geladene	-
		Oxide	<sup>87</sup> Rb <sup>18</sup> O, <sup>87</sup> Sr <sup>18</sup> O, <sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O
		Argide	<sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar
		Chloride	<sup>70</sup> Zn <sup>35</sup> Cl, <sup>68</sup> Zn <sup>37</sup> Cl
		Hydride	<sup>104</sup> Ru <sup>1</sup> H, <sup>104</sup> Pd <sup>1</sup> H
		Dimere	<sup>52</sup> Cr <sup>53</sup> Cr



Fortsetzung Tab. 4

Isotop	isobare Interferenz	Andere Interferenzen	
$^{108}\text{Pd}$	$^{108}\text{Cd}$	doppelt Geladene	-
		Oxide	$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ , $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}$ , $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$
		Argide	$^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ , $^{70}\text{Zn}^{38}\text{Ar}$
		Chloride	$^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}$ , $^{73}\text{Ge}^{35}\text{Cl}$
		Hydride	$^{107}\text{Ag}^1\text{H}$
		Dimere	$^{54}\text{Cr}^{54}\text{Cr}$ , $^{54}\text{Fe}^{54}\text{Fe}$
-----			
$^{191}\text{Ir}$	-	doppelt Geladene	-
		Oxide	$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$ , $^{174}\text{Yb}^{17}\text{O}$ , $^{173}\text{Yb}^{18}\text{O}$
		Argide	$^{155}\text{Gd}^{36}\text{Ar}$
		Chloride	$^{156}\text{Gd}^{35}\text{Cl}$ , $^{154}\text{Gd}^{37}\text{Cl}$ , $^{156}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$ , $^{154}\text{Sm}^{37}\text{Cl}$
		Hydride	$^{190}\text{Pt}^1\text{H}$ , $^{190}\text{Os}^1\text{H}$
		Dimere	$^{97}\text{Mo}^{94}\text{Mo}$
-----			
$^{193}\text{Ir}$	-	doppelt Geladene	-
		Oxide	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{176}\text{Hf}^{17}\text{O}$ , $^{176}\text{Lu}^{17}\text{O}$ , $^{176}\text{Yb}^{17}\text{O}$
		Argide	$^{155}\text{Gd}^{38}\text{Ar}$ , $^{153}\text{Eu}^{40}\text{Ar}$
		Chloride	$^{156}\text{Gd}^{37}\text{Cl}$ , $^{156}\text{Dy}^{37}\text{Cl}$ , $^{158}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$
		Hydride	$^{192}\text{Pt}^1\text{H}$ , $^{192}\text{Os}^1\text{H}$
		Dimere	$^{98}\text{Mo}^{95}\text{Mo}$ , $^{96}\text{Mo}^{97}\text{Mo}$
-----			
$^{194}\text{Pt}$	-	doppelt Geladene	-
		Oxide	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}$ , $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}$ , $^{176}\text{Yb}^{18}\text{O}$ , $^{176}\text{Lu}^{18}\text{O}$
		Argide	$^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}$ , $^{154}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$ , $^{156}\text{Gd}^{38}\text{Ar}$ , $^{158}\text{Gd}^{36}\text{Ar}$
		Chloride	$^{157}\text{Gd}^{37}\text{Cl}$ , $^{159}\text{Tb}^{35}\text{Cl}$
		Hydride	$^{193}\text{Ir}^1\text{H}$
		Dimere	$^{100}\text{Mo}^{94}\text{Mo}$ , $^{98}\text{Mo}^{96}\text{Mo}$

Fortsetzung Tab. 4

Isotop	isobare Interferenz	Andere Interferenzen
$^{195}\text{Pt}$	-	doppelt Geladene -
		Oxide $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}$ , $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}$
		Argide $^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$ , $^{157}\text{Gd}^{38}\text{Ar}$ , $^{159}\text{Tb}^{36}\text{Ar}$
		Chloride $^{160}\text{Gd}^{35}\text{Cl}$ , $^{160}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$ , $^{158}\text{Dy}^{37}\text{Cl}$
		Hydride $^{194}\text{Pt}^1\text{H}$
		Dimere $^{98}\text{Mo}^{97}\text{Mo}$
$^{103}\text{Rh}$		doppelt Geladene $^{206}\text{Pb}$
		Oxide $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$ , $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$
		Argide $^{66}\text{Zn}^{37}\text{Ar}$ , $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ , $^{65}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$
		Chloride $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$
		Hydride $^{102}\text{Pd}^1\text{H}$ , $^{102}\text{Ru}^1\text{H}$
		Dimere $^{51}\text{Cr}^{52}\text{Cr}$

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, welche dieser theoretisch möglichen Interferenzen einen Einfluß auf die Genauigkeit der PGE-Bestimmung im Ultrapurenbereich haben (Abschnitt 4.3). Außerdem wird diskutiert, inwiefern es sinnvoll ist, die Interferenzen mit gerätetechnischen Weiterentwicklungen zu eliminieren (Abschnitt 4.3).

## 2.2 Prinzip der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA)

### 2.2.1 Isotopenverdünnungstechnik

Um die Richtigkeit und Präzision der Analyseergebnisse zu gewährleisten, wird die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) eingesetzt. Die MSIVA gehört zu den definitiven Methoden und wird allgemein als eine der zuverlässigsten und genauesten Methoden der Elementspurenanalyse anerkannt [99, 100]. Mit der MSIVA können nur Elemente mit mindestens zwei stabilen oder entsprechend langlebigen, radioaktiven Isotopen analysiert werden. Monoisotopische Elemente, wie z.B. As, Au, Co oder Rh, sind deshalb durch MSIVA nicht bestimmbar. Die in dieser Arbeit analysierten Elemente Ru, Pd, Os, Ir und Pt besitzen alle mindestens zwei stabile Isotope, während für das monoisotopische Rh kein für die Meßtechnik der ICP-QMSIVA ausreichend langlebiges Radioisotop zur Verfügung steht.

Im ersten Schritt der Isotopenverdünnung wird einer Probe mit natürlicher Isotopenzusammensetzung ein „Indikator“ (engl. „spike“) mit genau bekannter Konzentration und Isotopenzusammensetzung zugegeben, wobei der Indikator an einem Isotop deutlich gegenüber der natürlichen Isotopenzusammensetzung angereichert sein muß. Anschließend erfolgt eine vollständige Isotopenequilibration von Indikator und Probe. Das neue Isotopenverhältnis dieser Mischung wird dann am ICP-Massenspektrometer gemessen. Aus dem natürlichen Isotopenverhältnis der Probe, dem Isotopenverhältnis des Indikators, der Konzentration des Indikators und dem gemessenen Isotopenverhältnis der isotopenverdünnten Probe läßt sich dann der Gehalt des zu bestimmenden Elements in der Probe berechnen [100, 101]. Abb. 11 verdeutlicht das Prinzip der MSIVA für die Analyse von Platin.

Für das Isotopenverhältnis  $R$  der isotopenverdünnten Probe gilt:

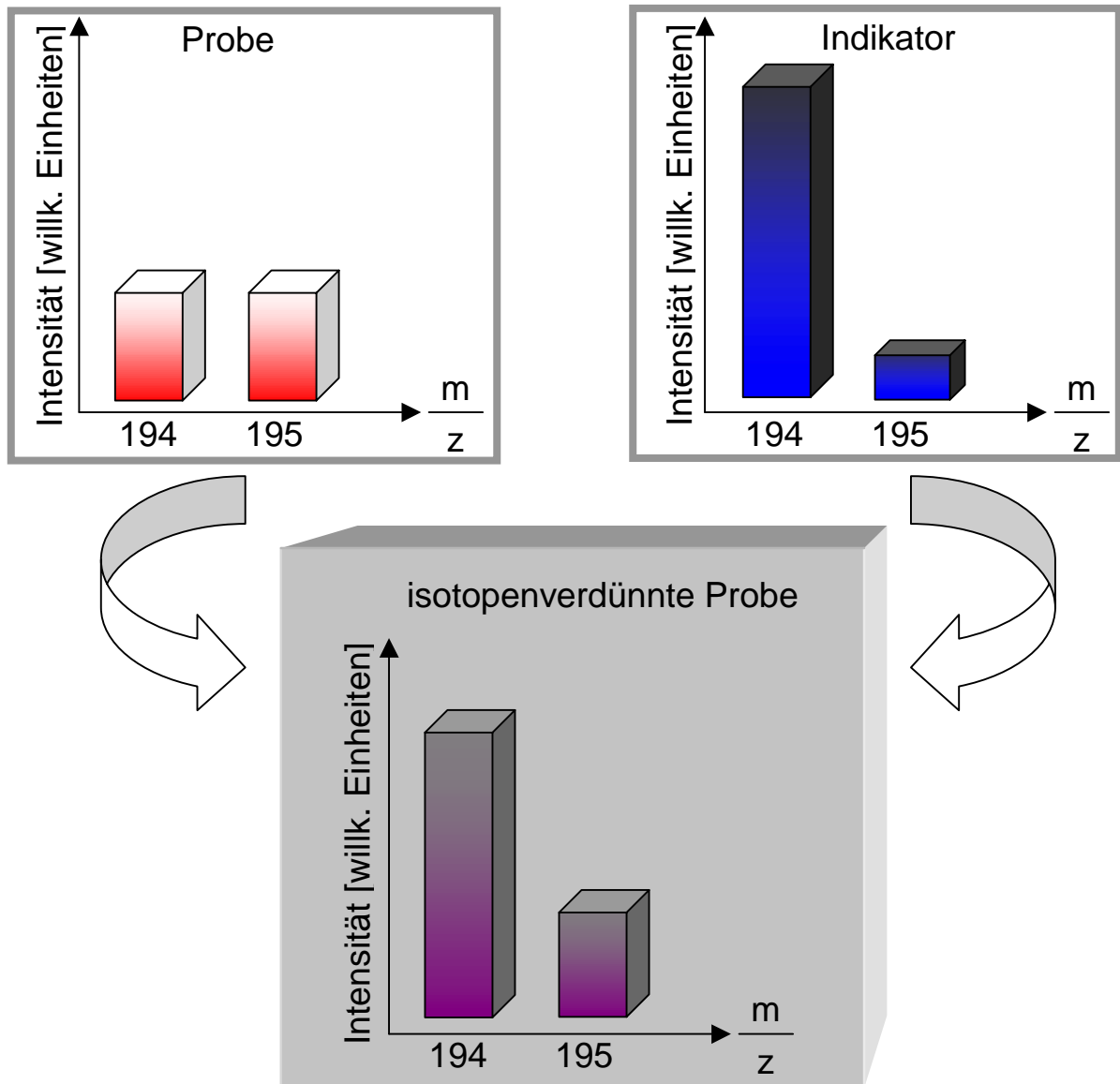
$$R = \frac{{}^{194}\text{Pt}}{{}^{195}\text{Pt}} = \frac{{}^{194}h_{\text{Pr}} \cdot N_{\text{Pr}} + {}^{194}h_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{Ind}}}{{}^{195}h_{\text{Pr}} \cdot N_{\text{Pr}} + {}^{195}h_{\text{Ind}} \cdot N_{\text{Ind}}} \quad (9)$$

${}^{194}h_{\text{Pr}}, {}^{195}h_{\text{Pr}}$  : Häufigkeiten der Isotope  ${}^{194}\text{Pt}$  und  ${}^{195}\text{Pt}$  in der Probe [%]

${}^{194}h_{\text{Ind}}, {}^{195}h_{\text{Ind}}$  : Häufigkeiten der Isotope  ${}^{194}\text{Pt}$  und  ${}^{195}\text{Pt}$  im Indikator [%]

$N_{\text{Pr}}, N_{\text{Ind}}$  : Zahl der Platinatome in der Probe bzw. im Indikator

Abb. 11 Prinzip der MSIVA von Platin bei Verwendung eines  $^{194}\text{Pt}$ -Indikators



Löst man die Gl. 9 nach der Anzahl der Pt-Atome in der Probe  $N_{\text{Pr}}$  auf, ergibt sich:

$$N_{\text{Pr}} = N_{\text{Ind}} \frac{{}^{194}h_{\text{Ind}} - R \cdot {}^{195}h_{\text{Ind}}}{{}^{195}h_{\text{Pr}} - R \cdot {}^{194}h_{\text{Pr}}} \quad (10)$$

Die Größen  $h_{\text{Pr}}$  und  $h_{\text{Ind}}$  erhält man aus Isotopenverhältnismessungen von Probe bzw. Indikator.

Für die Anzahl der Indikatoratome  $N_{Ind}$  gilt:

$$N_{Ind} = E_{Ind} \cdot G_{Ind} \quad (11)$$

$E_{Ind}$  : Einwaage des Indikators [g]

$G_{Ind}$  : Gehalt des Indikators [Atome/g]

Aus den Gln. 10 und 11 wird die Menge an Platin in der Probe  $m_{Pt}$  nach folgender Gl. ermittelt:

$$m_{Pt} = \frac{N_{Pr}}{N_A} M_{Pt} = E_{Ind} \cdot G_{Ind} \frac{M_{Pt}}{N_A} \cdot \frac{\left( {}^{194}h_{Ind} - R \cdot {}^{195}h_{Ind} \right)}{\left( R \cdot {}^{195}h_{Pr} - {}^{194}h_{Pr} \right)} \quad (12)$$

$m_{Pt}$ : analysierte Menge Platin [g]

$M_{Pt}$ : Molmasse von Platin [g/mol]

$N_A$  : Avogadrosche Konstante [Atome/mol]

Die Subtraktion des Blindwertes  $B$  und die Division durch die Probeneinwaage  $E_{Pr}$  liefert den Gehalt an Platin in der Probe  $G_{Pr}$  gemäß:

$$G_{Pr} = \frac{m_{Pt} - B_{Pt}}{E_{Pr}} \quad (13)$$

$G_{Pr}$  : Gehalt der Probe [g/g]

$B_{Pt}$  : Blindwert [g]

$E_{Pr}$  : Einwaage der Probe [g]

Der Indikatorgehalt  $G_{Ind}$  wird durch eine inverse Isotopenverdünnung bestimmt. Dabei wird der Indikator mit einer genau definierten Menge eines Standards bekannter Konzentration gemischt und anschließend wird das Isotopenverhältnis am ICP-MS bestimmt. Bei dieser inversen MSIVA wird aus den Isotopenhäufigkeiten von Standard und Indikator sowie der bekannten Konzentration des verwendeten Standards der Indikatorgehalt berechnet. Dazu wird Gl. 9 nach  $N_{Ind}$  aufgelöst:

$$N_{Ind} = N_{St} \frac{R \cdot {}^{195}h_{St} - {}^{194}h_{St}}{{}^{194}h_{Ind} - R \cdot {}^{195}h_{Ind}} \quad (14)$$

Der Indikatorgehalt  $G_{Ind}$  ergibt sich dann aus der Division von Gl. 11 mit der eingewogenen Indikatormenge  $E_{Ind}$ :

$$G_{Ind} = \frac{N_{Ind}}{E_{Ind}} = \frac{N_{St}}{E_{Ind}} \frac{\left( R \cdot {}^{195}h_{St} - {}^{194}h_{St} \right)}{\left( {}^{194}h_{Ind} - R \cdot {}^{195}h_{Ind} \right)} \quad (15)$$

Da am ICP-Massenspektrometer ausschließlich Isotopenverhältnisse, also relative Größen, bestimmt werden, bietet die Isotopenverdünnungstechnik folgende Vorteile:

- Man benötigt keine externe Kalibration mit Standards verschiedener Konzentration, da die Kalibration über eine interne Standardisierung erfolgt.
- Eine quantitative oder reproduzierbare Isolierung des zu bestimmenden Elements ist nicht erforderlich.
- Intensitätsschwankungen am ICP-Massenspektrometer, die beim Einsatz von Methoden mit externer Kalibration das Meßergebnis verfälschen können, haben keinen Einfluß auf die Messung.
- Die Empfindlichkeit des Verfahrens wird durch die Zugabe des Indikators, und damit durch die Erhöhung der zu bestimmenden Elementmenge für die massenspektrometrische Messung, gesteigert.

Voraussetzung ist jedoch immer ein vollständige Isotopenequilibration zwischen Indikator und Probe.

Limitierend für die MSIVA sind mögliche systematische und statistische Fehler. Zu systematischen Fehlern gehören u.a. Wägefehler, die meist vernachlässigt werden können, oder Fehler in der Probenvorbereitung, die eine vollständige Isotopenequilibration nicht gewährleisten. Statistische Fehler liegen in der Genauigkeit der Isotopenverhältnismessung. Die Nachweisgrenze des Verfahrens wird durch die Kontamination der verwendeten Chemikalien und durch die Präzision der Isotopenverhältnismessung bestimmt. Ermittelt wird der Blindwert in einer Analyse, indem das Verfahren ohne Probeneinwaage, im Falle der MSIVA nur durch die Einwaage des Indikators, durchgeführt wird. Die Nachweisgrenze ergibt sich dann aus der statistischen Betrachtung der Blindwertermittlung. Gemäß Gl. 16 ergibt die dreifache Standardabweichung einer Anzahl unabhängiger Blindwertmessungen die Nachweisgrenze (3s Kriterium).

$$NWG_{Bl} = 3 \cdot s_{Bl} \quad (16)$$

$NWG_{Bl}$ : Nachweisgrenze des Aufschlussblindwertes

$s_{Bl}$  : Standardabweichung des gemessenen Aufschlußblindwertes

### 2.2.2 Optimierungsrechnung für die Indikatorzugabe

Um den statistischen Fehler der MSIVA möglichst gering zu halten, wird die Indikatorzugabe optimiert. Dabei wirkt sich der auftretende Fehler in der Gehaltsbestimmung der Probe nach den Gesetzen der Fehlerstatistik entsprechend folgender Gleichung auf das Analyseergebnis aus [102]:

$$s_{N_{Pr}}^2 \approx s_{N_{Ind}}^2 + (f_R \cdot s_R)^2 \quad (17)$$

$s_{N_{Pr}}$  : Statistischer Fehler der Probenmenge  $N_{Pr}$

$s_{N_{Ind}}$  : Statistischer Fehler der Indikatormenge  $N_{Ind}$

$f_R$  : Fehlerübertragungsfaktor für den relativen Fehler der Isotopenverhältnismessung der isotonenverdünnten Probe

$s_R$  : Statistischer Fehler des Isotopenverhältnisses der isotonenverdünnten Probe

Wie aus Gl. 17 zu erkennen ist, setzt sich die Standardabweichung  $s_{N_{Pr}}$  der Teilchenzahl in der Probe  $N_{Pr}$  näherungsweise aus dem statistischen Fehler der Teilchenzahl des Indikators und dem der Isotopenverhältnismessung der isotonenverdünnten Probe  $s_R$  zusammen. Dabei geht der Fehler der Isotopenverhältnismessung  $s_R$  um einen Fehlerübertragungsfaktor  $f_R$  ( $f_R \geq 1$ ) verstärkt in den Fehler des Analyseergebnisses ein. Der Betrag von  $f_R$  ist abhängig vom Anreicherungsgrad des verwendeten Indikators, vom Isotopenverhältnis der Probe und vom Isotopenverhältnis in der isotonenverdünnten Probe (Gl. 18) [102]:

$$|f_R| = \frac{\left( \frac{^{194}h_{Pr}}{^{195}h_{Pr}} - \frac{^{194}h_{Ind}}{^{195}h_{Ind}} \right) \cdot R}{\left( R - \frac{^{194}h_{Pr}}{^{195}h_{Pr}} \right) \cdot \left( \frac{^{194}h_{Ind}}{^{195}h_{Ind}} - R \right)} \quad (18)$$

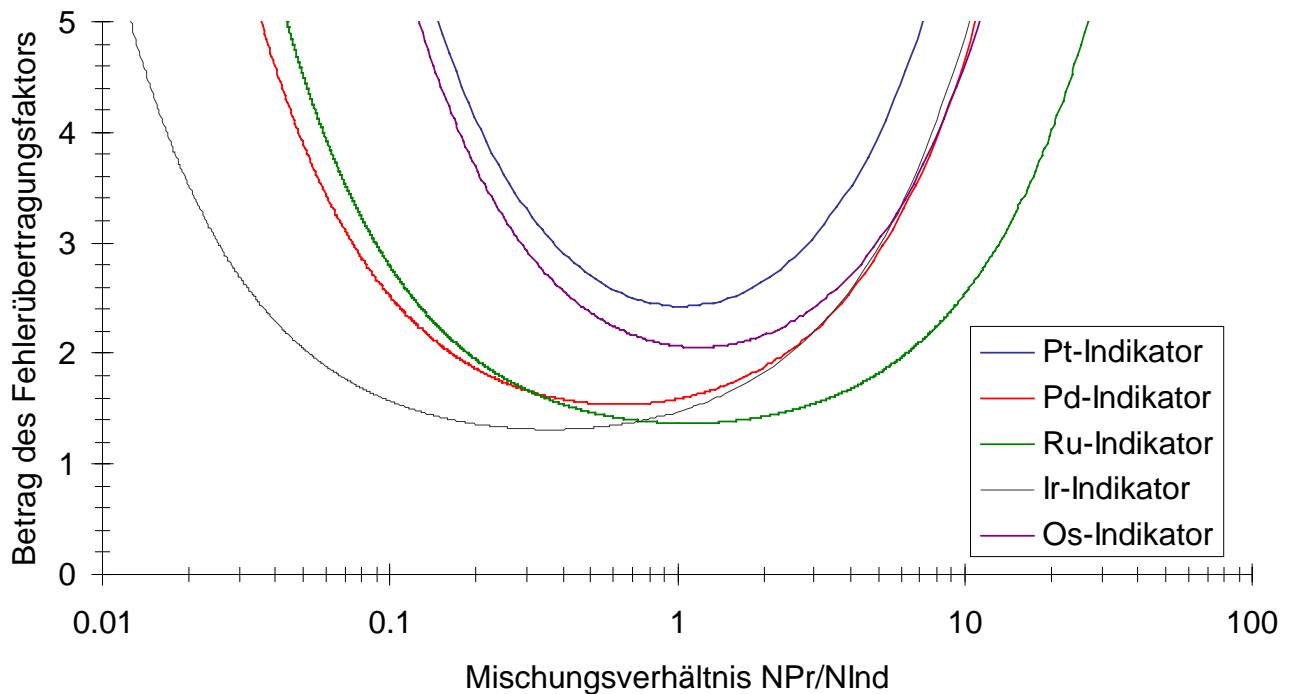
Die optimale Menge des Indikators ist dann erreicht, wenn der statistische Fehler der MSIVA möglichst gering gehalten wird. Das optimale Isotopenverhältnis  $R_{opt}$  für das der Betrag des Fehlerübertragungsfaktors  $|f_R|$  minimal wird, erhält man nach Differentiation von Gl. 18.

$$R_{opt} = \left[ \left( \frac{^{194}h_{Pr}}{^{195}h_{Pr}} \right) \cdot \left( \frac{^{194}h_{Ind}}{^{195}h_{Ind}} \right) \right]^{1/2} \quad (19)$$

Bei Verwendung der hochangereicherten Indikatoren ändert sich der Wert des Minimums von  $|f_R|$  in Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses der isotonenverdünnten Probe  $R$  über einen weiten Bereich kaum. Ist das Isotopenverhältnis des Indikators zu extrem, so ergeben sich praktische Schwierigkeiten bei der Charakterisierung am ICP-MS, da selbst kleinste Blindwertbeiträge oder Schwankungen des Untergrundes sich stark auf die Meßgenauigkeit auswirken. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß ein kleiner Fehlerübertragungsfaktor dann erreicht wird, wenn das Verhältnis  $N_{Pr}/N_{Ind}$  nicht zu stark in Richtung einer Komponente des Bruches gewählt wird.  $N_{Pr}/N_{Ind}$  sollte möglichst bei den in dieser Arbeit verwendeten

Indikatoren (s. Kap. 3.3.3, 3.3.4 und 3.8.4) in einem Bereich zwischen 0,1 und 10 liegen (Abb. 12). Im Rahmen dieser Arbeit ist die Zugabe des Indikators stets so gewählt worden, daß sich das gemessene Isotopenverhältnis im Bereich des Minimums des Fehlerübertragungsfaktors bewegt. Eine genaue Betrachtung des Einflusses des Fehlerübertragungsfaktors auf das Analysenergebnis ist in der Literatur ausführlich beschrieben [103-105].

Abb. 12 Abhängigkeit von  $|f_R|$  vom Mischungsverhältnis  $N_{Pr}/N_{Ind}$  für die verwendeten Indikatoren der PGE





### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Reinheit der verwendeten Chemikalien

Blindwerte, die in der Probenaufbereitung auftreten können, wirken limitierend in der modernen Spurenanalytik auf erreichbare Nachweisgrenzen, während die Bestimmungsverfahren meist eine hohe Empfindlichkeit erreichen, so daß dies in der Regel kein limitierender Faktor ist. Insbesondere gilt dies, wenn es sich bei der untersuchten Matrix um einen Feststoff handelt, der vor der Analyse aufgeschlossen werden muß. Die eingesetzten Chemikalien für den Aufschluß können folglich Kontaminationen in der Probe hervorrufen. Deshalb steht bei vielen analytischen Problemstellungen die Minimierung von Blindwerten im Vordergrund. Bereits bei der Analysenplanung muß darauf geachtet werden, daß die nötigen Chemikalien in ausreichender Reinheit zur Verfügung stehen.

Die Bezugsquellen und Reinheitsgrade der für diese Arbeit benötigten Chemikalien sind in Tab. 5 aufgelistet. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure wurden in einer Quarzapparatur einer weiteren Reinigung durch Oberflächendestillation unterhalb ihres Siedepunktes unterzogen. Das für Verdünnungsschritte benötigte Reinstwasser wurde durch ein Millipore Ionenaustauschersystem mit einer Leitfähigkeit von weniger als  $10^{-18}$  S/cm zur Verfügung gestellt. Das Wasser mußte durch Destillation entionisiert werden, bevor es in das Millipore System gelangen konnte.

Tab. 5 Verwendete Chemikalien

Verbindung	Qualität	Hersteller/Bezugsquelle
Einzelelementstandard Hf	ICP Standard (in 20 % HCl)	Alfa
Einzelelementstandards der PGEs	ICP Standard (in 20 % HCl)	Alfa
Mehrelementstandard (M 23)	ICP Standard (in 5 % HNO <sub>3</sub> )	Merck
Multiedelmetallstandard	ICP Standard (in 20 % HCl)	Alfa
Flußsäure (49%)	ultrapur	Hashimoto
Wasserstoffperoxid (30%)	suprapur	Merck
Salpetersäure	Pro Analyti (65%)	Merck
Salzsäure	Pro Analyti (32%)	Merck

Zusätzlich zu den in Tab. 5 genannten Flüssigkeiten und Feststoffen wurden für den Betrieb des induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometers und des Ultraschallzerstäubers Gase benötigt. Alle verwendeten Gase wurden von den Firmen Linde oder Westfalen bezogen, wobei ein Reinheitsgrad von 99,996 % oder höher verwendet wurde.

Auch bei den verwendeten Gefäßen muß großer Wert auf Reinheit gelegt werden. Um den Blindwerteintrag möglichst gering zu halten, werden auch neue Gefäße und Verbrauchsmaterialien vor der Verwendung gereinigt. Die für die Aufbewahrung von Standardlösungen verwendeten PFA-Flaschen bzw. PE-Flaschen, die Pipettenspitzen und PP-Zentrifugenröhrchen werden zunächst mit MilliQ-Wasser gespült und dann mit verd.  $\text{HNO}_3$  (ca. 1:10) einige Stunden lang geschüttelt. Die für den Aufschluß im HPA verwendeten Quarzgefäße werden nach jeder Benutzung mit Flußsäure ausgeätzt und vor jedem nächsten Aufschluß zunächst zweimal mit MilliQ-Wasser gespült und anschließend in einer selbst konstruierten Apparatur durch Ausdämpfen mit  $\text{HNO}_3$  über Nacht gereinigt bzw. im Becherglas mit verd.  $\text{HNO}_3$  ebenso wie die Deckel der HPA-Gefäße ausgekocht. Die Mikrowellengefäße aus Teflon werden mit MilliQ-Wasser oder, falls starke Verschmutzungen erkennbar sind, mit Extran (alkalisch) gereinigt und anschließend einige Stunden lang in verd.  $\text{HNO}_3$  ausgekocht. Abschließend werden alle Materialien und Gefäße nach mehrmaligem Spülen mit MilliQ-Wasser mit PE-Folie umwickelt und bei  $70^\circ\text{C}$  mehrere Stunden getrocknet und zur Aufbewahrung in PE-Folie verpackt oder in PE-Tüten verschweißt. Da Platingruppenelemente eventuell als Katalysatoren in Prozeßtechniken für die Herstellung von Chemikalien und Gefäßen verwendet wurden, sollten diese Elemente mit derselben Sorgfalt in der Analysenvorbereitung behandelt werden, wie kontaminationsgefährdete Spurenelemente.

## 3.2 Optimierung der Meßparameter für die ICP-MS Messungen

### 3.2.1 Meßbedingungen für die verschiedenen ICP-MS Geräte

Die Meßbedingungen verschiedener Quadrupol ICP-MS Geräte unterscheiden sich nur unwesentlich, so daß Tab. 6 die einzelnen Parameter für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gerätetypen auflistet. Der wesentliche Unterschied beider Geräte ist der Detektionsmodus. So konnten am Spectromass 2000 Gerät nur Analysen in realen Proben mit ausreichender Konzentration durchgeführt werden, jedoch waren genaue Isotopenverhältnismessungen im Ultraspurenbereich nicht möglich. Das HP4500 ist wesentlich weiter entwickelt, so daß man optional und auch durch das Meßgerät selbst gesteuert, sowohl im Analog Modus als auch im Pulse-counting Modus detektieren kann. Weiterhin wurden sämtliche verwertbaren Ergebnisse am HP4500 bestimmt, so daß sich die weiteren Abschnitte auf die Optimierung dieses ICP-MS Types beziehen.

Tab. 6 ICP-MS Parameter für die Durchführung der PGE Messungen

Gerät	Spectromass 2000	HP 4500
Zerstäuber	Meinhard, selbstansaugend	Meinhard, selbstansaugend Ultraschall Babington Microflow
Sprühkammer	Zyklon, Quarzglas	Scott, Quarzglas
Plasmaleistung	1350 W	1250 W
Argon-Flußraten:		
Kühlgas	14,5 L/min	15,00 L/min
Hilfsgas	1,0 L/min	1,00 L/min
Zerstäubergas	0,9 L/min	0,95 L/min
Flußrate der Probe	2,5 mL/min	1,00 mL/min
Sprühkammertemperatur	ca. 25°C	2°C
Messkanäle pro Masse	1	3
Integrationszeit pro Kanal	1 s	0,3 s
Wiederholungen	10	10
Detektionsmodus	analog	pulse counting

### 3.2.2 Geräteparameter

Wie andere Arbeiten [96, 97] zeigen, sind Intensitäten, Massendiskriminierungen und Genauigkeit der Isotopenverhältnismessungen stark von den jeweiligen Bedingungen am ICP-MS, aber auch von den jeweiligen Einstellungen des Gerätes abhängig. Aus diesem Grund muß das ICP-MS Gerät täglich im Optimierungs- (engl. „tune“) Modus eingestellt und überprüft werden. Parameter wie Empfindlichkeit, Massenkalkulation, Eliminierung störender, doppelt geladener Teilchen und Oxidionen lassen sich durch Torchposition, Änderungen der Potentiale in der Ionenoptik, Zerstäubertypus und Zerstäuberflußrate leicht beeinflussen. Die Empfindlichkeit des Gerätes ist durch die einzelnen Potentiale der Ionenlinsen beeinflusst. Nachfolgend sind in Tab. 7 die Ionenlinsen und der Potentialbereich für die Optimierung angegeben.

Tab. 7 Optimaler Potentialbereich der einzelnen Linsen beim HP 4500

Linsenbezeichnung	Potential [V]
Extract 1	-260 – -100
Extract 2	-150 – - 10
Einzel 1,3	-150 – $\pm$ 0
Einzel 2	- 20 – + 70
Omega +	$\pm$ 0 – + 50
Omega -	- 70 – + 20
QP- Focus	- 10 – + 10

Die Massenkalkulation ist stark von dem Zerstäubertypus und der -gasflußrate abhängig. Deshalb sollte mit jeder Messung eine Überprüfung der Massenkalkulation erfolgen. Wichtig dabei ist, über den gesamten Massenbereich den genauen Massenmittelpunkt des Peaks zu ermitteln und eine Einheitsauflösung mit einem  $\Delta M$  von 0.75 zu erreichen. Sind im Probenzufuhrsystem Änderungen vorgenommen worden, sollten die für die Massenkalkulation verantwortlichen Parameter nachgestellt werden.

Für die Entstehung doppelt geladener Teilchen und Oxiden sind nur die Plasmabedingungen verantwortlich. So läßt sich durch den Einsatz des in Kapitel 2.1.2. beschriebenen Ultraschallzerstäubers die Oxidbildungsrate gegenüber den anderen Zerstäubersystemen um den Faktor 10 von ca. 0.1% auf 0.01 % reduzieren. Generell werden beide Interferenzen durch Reduzierung der Plasmaleistung (RF-Power), durch Variation der Plasmafackel in x-Richtung (größere Entfernung zum Konus) und eine kleinere Flußrate des Zerstäubergases verringert.

### 3.2.3 Massendiskriminierung

Um Massendiskriminierungseffekte zu kompensieren, werden an jedem Meßtag parallel zur Analyse der isotonenverdünnten Proben die Isotopenzusammensetzungen einer Standardlösung und der Indikatorlösung bestimmt. Als Standardlösungen werden hierfür verdünnte Multielementstandards der PGE oder Einzelelementstandards der PGE, da im Falle einer Parallelbestimmung von Pd und Ru eine isobare Elementinterferenz auf der Masse 104 vorliegt, verwendet. Die Multielementstandards der PGE mit einer Konzentration

von 100 µg/mL und Einzelelementstandards aller einzelnen Platinelemente mit einer Konzentration von 1000 µg/mL in 20% HCl (Fa. Alfa) wurden gravimetrisch für den jeweiligen Meßtag auf Konzentrationen für jedes Element zwischen 1 und 80 ng/g verdünnt. Der Multiplatingruppenelementindikator wird aus den einzelnen Stammlösungen der Indikatoren der PGE zusammengesetzt und auf die entsprechende Konzentration verdünnt. Die Indikatorzusammensetzung und die einzelnen Gehalte der Indikatoren sind in den Kapiteln 3.3.3. und 3.3.4. beschrieben.

### 3.2.4 Optimierung des Ultraschallzerstäubers

Das in Kap. 2.1.2. beschriebene System der Ultraschallzerstäubung bedarf einer Optimierung der verschiedenen Parameter des Ultraschallzerstäubers, bevor es routinemäßig eingesetzt werden kann. Dabei wird nur der Gasfluß der Desolvatisierungskammer optimiert, da die anderen Parameter des Systems (Desolvatisierungstemperatur, Kondensationstemperatur zur Abtrennung größerer Tropfen, Temperatur des Überführungstückes und die Frequenz der oszillierenden Quarzscheibe) werksseitig fest eingestellt sind. Die bestmögliche Einstellung dieses Gasflusses liefert dann die größten Intensitäten am ICP-MS bei geringstem Untergrundsignal und eine Minimierung der Molekülioneninterferenzen bei der Messung realer Proben. Ist einmal die Optimierung erreicht, kann sie für jede Messung verwendet werden und muß kaum nachkorrigiert werden. Tab. 8 listet die Parameter auf, mit der im Rahmen dieser Arbeit der Ultraschallzerstäuber betrieben wurde.

Tab. 8 Einstellung des Ultraschallzerstäubers für die PGE Bestimmungen

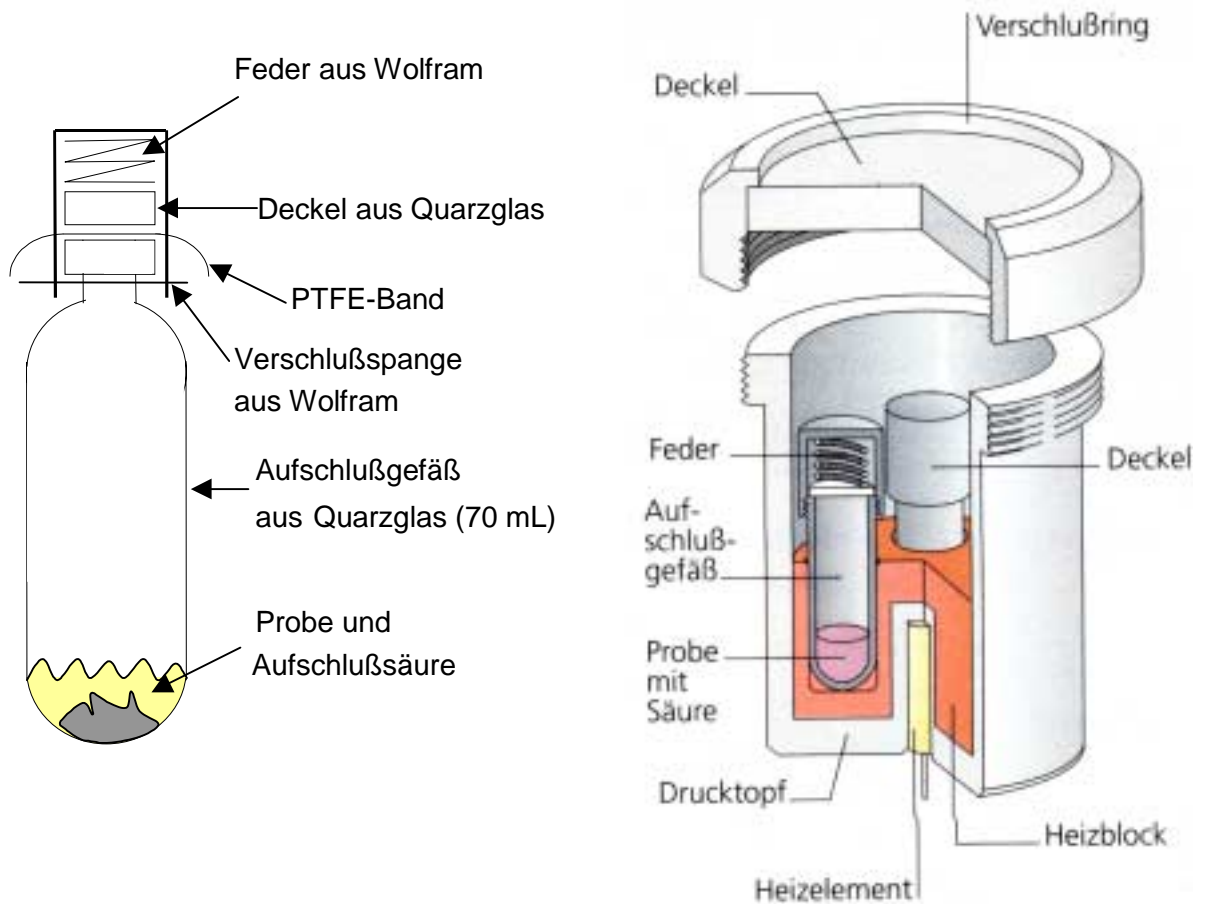
	Ultraschallzerstäuber	Membrandesolvatisator
Heiztemperatur [°C]	140	160
Kondensationstemp. [°C]	-15	
Gasfluß (sweep gas) [L/min]		2.17

### 3.3 Entwicklung eines Analysenverfahrens zur simultanen Bestimmung der Platingruppenelemente Ru, Pd, Ir und Pt in Umwelt- und geologischen Proben mit ICP-MS bei Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse (IVA)

#### 3.3.1 Aufschluß der Proben

Um ein allgemeines Aufschlußsystem zu entwickeln, so daß die PGE in den verschiedenartigsten Matrices möglichst ohne Veränderung des Verfahrens bestimmt werden können, wurden Vorversuche zu den Aufschlüssen an Tunnelstäuben durchgeführt, da dieses Material sehr komplex zusammengesetzt ist. Sowohl schwer aufzuschließende organische Substanzen in Form von polymerem Kautschuk aus dem Reifenabrieb, als auch deutliche Anteile an Silikaten müssen hierbei aufgeschlossen werden. Dazu wurde ein HPA (high pressure asher, Anton Paar KG, Graz) verwendet. Beim HPA handelt es sich um einen elektrisch beheizbaren Druckautoklaven. In das Probenmagazin passen fünf Aufschlußgefäße aus Quarzglas mit je 70 mL Gefäßvolumen. Das Hochdruckveraschungsgefäß wird anschließend mit dem Probenmagazin bestückt. Abb. 13 zeigt schematisch eines dieser Aufschlußgefäße und erläutert das Prinzip des HPA *nach Knapp* [106, 107]. Nach dem Verschluss des Autoklaven wird dieser mit Stickstoff gefüllt. Es entsteht ein Druck von ca. 10 MPa, wodurch die Quarzdeckel fest auf das Gefäß gepresst werden. Durch diesen Außendruck von 10 MPa können die während der Aufschlußreaktion entstehenden Dampf- und Reaktionsgase nicht entweichen, da der Außendruck immer größer als der Innendruck des Gefäßes ist. Mit dem Aufheizen durch ein Heizelement am Probenmagazin werden Aufschlußtemperaturen bis zu 300°C erreicht. Druck und Temperatur im Autoklavenraum während des Aufschlusses werden elektronisch kontrolliert. Durch ein Temperatur-Zeitprogramm lassen sich verschiedene Heizstufen während eines Aufschlusses unterschiedlich variieren.

Abb. 13 Schematische Darstellung eines HPA-Aufschlußgefäßes und das Prinzip des HPA [106, 107]

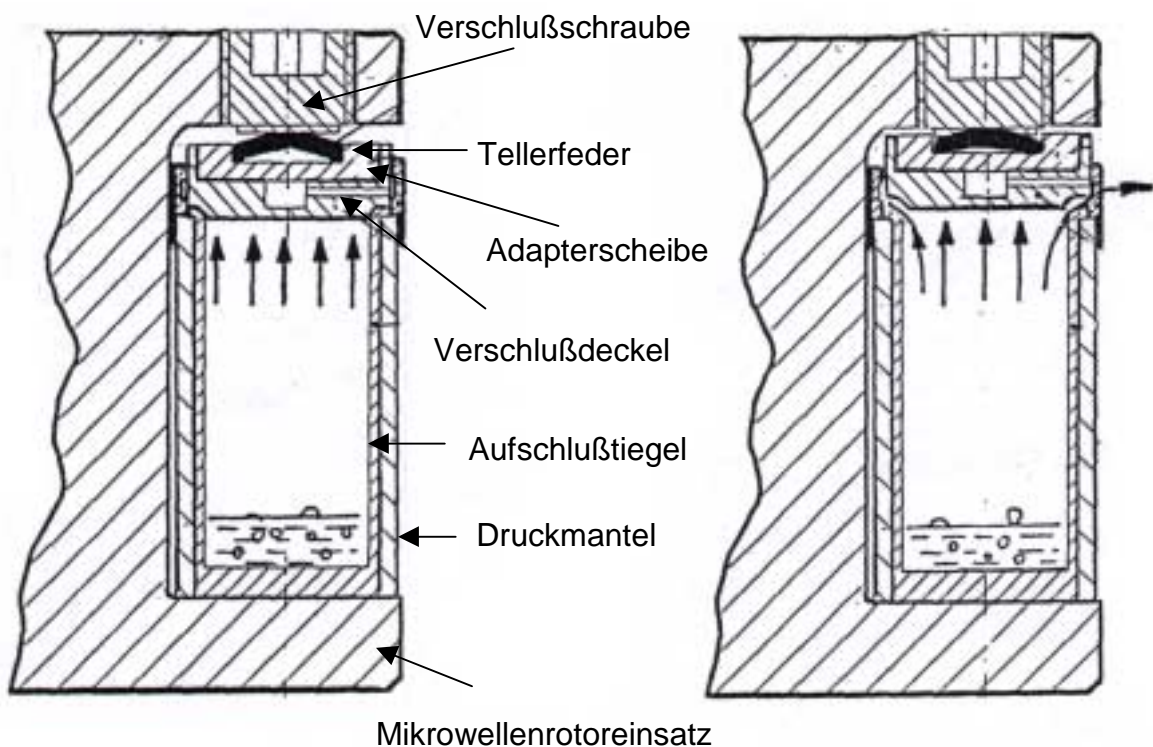


Der HPA wurde entwickelt, um sehr reaktive Aufschlußbedingungen zu schaffen. Durch die Druckbomben werden Kontaminationen und Verluste bei Naßaufschlüssen während des Aufschlusses weitgehend vermieden. Unter diesen Bedingungen können auch Aufschlüsse resistenter Materialien, zu denen u.a. Polymere gehören [106], ermöglicht werden. Organische Matrizes werden hierbei fast quantitativ zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Man erhält nach dem Aufschluß somit eine fast kohlenstofffreie Lösung.

Im Anschluß daran werden Silikate in einem Mikrowellensystem aufgeschlossen. Der aus polymeren Materialien bestehende Mikrowellentiegel (Teflon - PFA, PTFE) wird bei der entsprechenden Anregung durch Mikrowellen selbst nicht erhitzt. Da die Gefäße beider Aufschlußsysteme eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen, ist eine Aufheizung im Mikrowellensystem wesentlich schneller möglich. Ein weiterer Vorteil der Mikrowellenaufschlüsse ist Einsatz von Flußsäure, da ein HPA wegen der hohen

Temperaturen immer mit Quarzglasgefäßen als Aufschlußgefäße ausgerüstet ist. Das in dieser Arbeit eingesetzte System einer Hochdruckmikrowelle erreichte gegenüber Niederdruckmikrowellen reaktivere Aufschlußbedingungen mit größeren Reaktionstemperaturen. Abb. 14 zeigt den Querschnitt des unter Druck verschlossenen Mikrowellentiegels [108]. Der Rotor dieses Mikrowellensystems (MLS-mega 1200, Leutkirch im Allgäu) kann mit maximal sechs Mikrowellentiegeln bestückt werden.

Abb. 14 Querschnitt des Hochdruckmikrowellentiegels während eines Aufschlusses (a) und Entlüftung bei Überdruck (b) [108]



(a)

(b)

Der Mikrowellentiegel wird hier über einen Anpreßdruck verschlossen. Die maximale Druckbeständigkeit in diesem System liegt bei 6 MPa und die kurzzeitig erreichbare, maximale Temperatur beträgt 280°C. Sicherheitssysteme, wie ein aus glasfaserverstärktem Polycarbonat bestehender Druckmantel des Mikrowellentiegels oder ein temporäres bzw. permanentes Entlüften des Systems durch Biegung oder Bruch der Tellerfeder bei Überschreitung des zulässigen Maximaldruckes, verhindern eine Explosion des Tiegels während des Aufschlusses. Eine computergesteuerte Temperaturregelung kontrolliert permanent die Außentemperatur der Mikrowellentiegel. Bei 100 °C Außentemperatur des Mikrowellentiegels wird die Mikrowelleneinstrahlung automatisch beendet, um Verformungen



der Teflon-Gefäße zu vermeiden und eine mögliche Explosion zu verhindern. Zu diesem Zeitpunkt sind nach Herstellerangaben Innentemperaturen im Tiegel von ca. 200°C erreicht [108].

Tab. 9 Vor- und Nachteile der untersuchten Aufschlußmethoden

Aufschlußverfahren	Reagentien	Vor-/Nachteile
offener Aufschluß mit Eindampfen	HCl/HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ apparativ einfach - zu zeitaufwendig - möglicher Analytverlust - keine vollständige Matrixzerstörung
offener Aufschluß ohne Eindampfen	HCl/HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ apparativ einfach - keine vollständige Matrixzerstörung - möglicher Analytverlust
Mikrowelle		+ Aufschluß relativ schnell
	HCl oder HNO <sub>3</sub>	- keine vollständige Matrixzerstörung
	HCl/HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- keine vollständige Matrixzerstörung
	HCl/HNO <sub>3</sub> /HF	- keine vollständige Matrixzerstörung
	HCl/HNO <sub>3</sub> / HClO <sub>4</sub>	- keine vollständige Matrixzerstörung
HPA	HCl oder HNO <sub>3</sub>	- keine vollständige Matrixzerstörung
	HCl/HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ vollständige Zerstörung der organischen Matrix
	HCl/HNO <sub>3</sub>	+ vollständige Zerstörung der organischen Matrix
HPA + Mikrowelle	HCl/HNO <sub>3</sub> + HCl/HNO <sub>3</sub> /HF	- zeitaufwendiger + Nur durch die Kombination von HPA und Mikrowellenaufschluß wurde Probe voll aufgeschlossen

Für die Bestimmung der Platingruppenelemente Ru, Pd, Ir und Pt in komplexen Umweltmaterialien wurde zunächst als Aufschlußvariante eine Kombination von HPA-Aufschluß mit Königswasser und anschließendem Mikrowellenaufschluß mit Königswasser und Zugabe von Flußsäure (HF) gewählt. Damit wird zum einen die Zerstörung der organischen Matrix (Umsetzung zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) erreicht und anschließend auch der silikatische Anteil aufgeschlossen. Nach dem HPA Aufschluß mit zusätzlichen Mikrowellenaufschluß erhält man eine klare Lösung. Tab. 9 listet die Vor und Nachteile der hier getesteten, verschiedenen Aufschlußverfahren auf. Weitere Aufarbeitungsschritte wie z.B. das Eindampfen der Probe mit anschließender Aufnahme in verdünnten Säuren waren nicht notwendig, da die Proben nach den Aufschlüssen mittels Ionenaustausch-Chromatographie gereinigt werden.

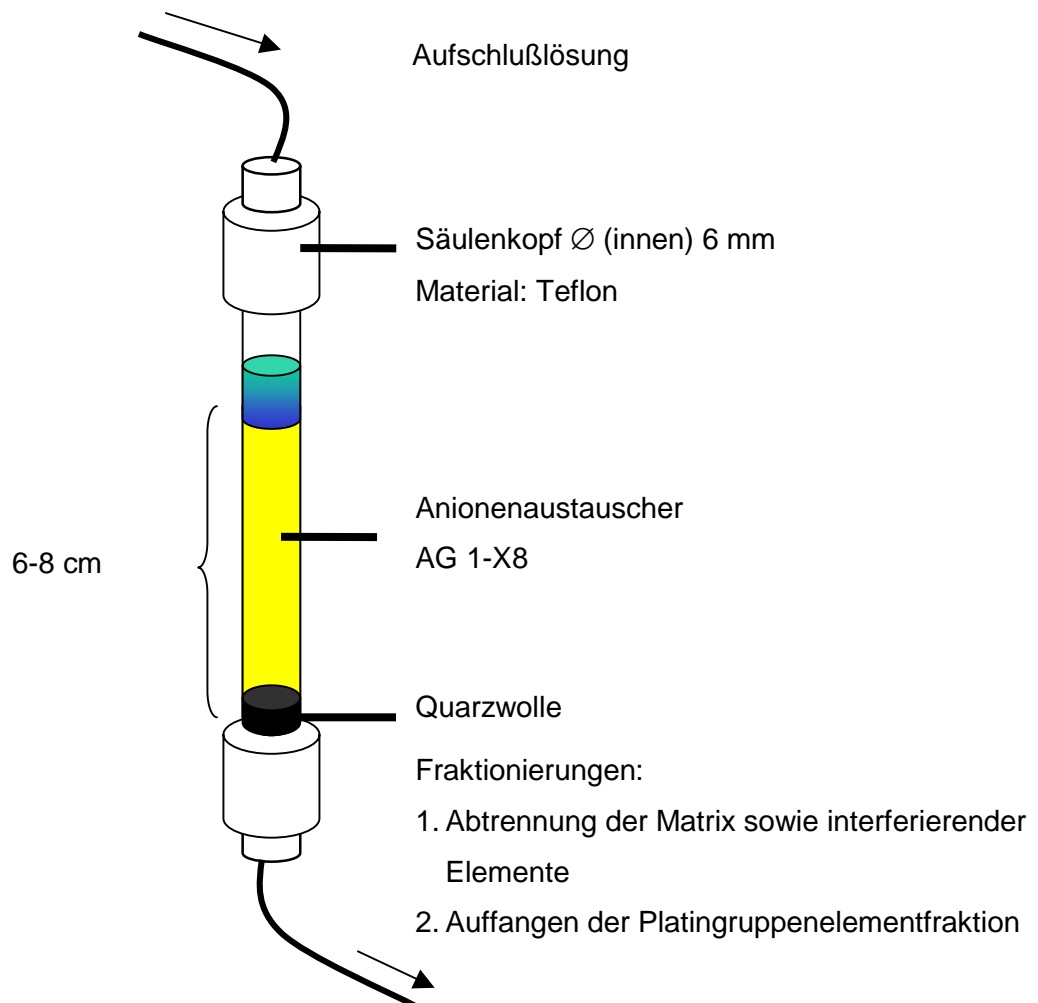
### 3.3.2 Matrix/Analyt Abtrennung durch Anionenaustausch-Chromatographie

Um die PGE mittels Anionenaustausch-Chromatographie zu trennen, werden die Proben nach dem Aufschluß auf einer PFA-Säule, die mit stark basischem Anionenaustauscher gefüllt ist, aufgetragen. Der Aufbau sowie die Dimensionen der Säule sind in Abb. 15 gezeigt. Der Säulenkopf und das Säulenende bestehen ebenfalls aus einem polymeren Material (PFA oder PTFE). Die Säule wird am unteren Ende mit Quarzwolle befüllt, um ein Auslaufen des Austauschmaterials zu verhindern. Dann wird die Säule mit dem Anionenaustauscher Dowex<sup>®</sup> AG-1X8, der in 2 %-iger HCl (odest.) gelöst wurde, befüllt. Die benötigte Austauschermenge beträgt etwa 2,5 g (Naßgewicht), was einem Trockengewicht von ca. 1,6 g entspricht. Die peristaltische Pumpe für die Anionenaustausch-Chromatographie wird auf eine Flußrate von ca. 1 mL/min eingestellt.

Um das Austauschermaterial nach dem Packen der Säule nochmals zu reinigen, und die Ionenaustausch-Chromatographie unter den Säure und pH-Bedingungen, die nach Verdünnung der Aufschlußlösung vorgegeben sind, durchzuführen, findet vorher unter diesen Bedingungen eine Konditionierung der Säule statt. Diese Konditionierung erfolgt mit einer ca. 1:10 verdünnten Königswasser/MQ Wasser Mischung 20 min lang vor der eigentlichen Trennung.

In Vorversuchen soll einerseits geklärt werden, inwieweit die PGE von der übrigen Matrix effektiv abgetrennt werden, und zum anderen, welche Reproduzierbarkeit bei diesen Trennversuchen erreicht wird. Bei der Auswahl der Elutionsmittel wird auf bestehende Erfahrungen in der Literatur zurückgegriffen [61, 109].

Abb. 15 Aufbau der Säule für die Ionenaustausch-Chromatographie



Es wurde aus entsprechenden Standardlösungen eine Modellösung hergestellt, die neben den PGE (jeweils 1 ng/mL) die Elemente Ni, Cu, Rb, Y, Hf (jeweils 2 ng/mL) und Zn (22 ng/mL) enthielt, die möglicherweise in Umwelt- und geologischen Proben interferierende Moleküle bilden. Das in Tab. 10 beschriebene Elutionsprofil wurde für die Testlösung verwendet. Es wurden nach der Konditionierung 20 mL dieser Testlösung auf den Säulenkopf aufgetragen und mit 1 mL/min von der Säule eluiert. Im Anschluß daran wurden 20 mL 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  auf die Säule aufgetragen und eluiert. Im letzten Schritt wurden 10 mL konz.  $\text{HNO}_3$  als Elutionsmittel eingesetzt. Da es nicht empfehlenswert ist, ICP-MS Messungen mit konzentrierten Säuren durchzuführen, und außerdem alle Fraktionen dasselbe Volumen für die Messung haben sollten, wurde die konz.  $\text{HNO}_3$  mit MQ Wasser auf 20 mL verdünnt. Tab. 10 zeigt die einzelnen Schritte und Volumina des Elutionsprofils dieser Modellösung und Tab. 11 dokumentiert die gemessenen Fraktionen am ICP-MS.

Tab. 10 Elutionsprofil für die Separation der PGE von möglicherweise störenden Elementen

<i>Elutionsschritt</i>	<i>Elutionslösung</i>
1. Konditionierung	20 mL mit 1:10 (3 HCl/HNO <sub>3</sub> )/MQ
2. Probenauftrag	20 mL Probe (Fraktion 1)
3. Spülschritt	20 mL 2mol/L HNO <sub>3</sub> (Fraktion 2)
4. Elution der PGE	10 mL konz. HNO <sub>3</sub> * (Fraktion 3)

\*verdünnt auf 20 mL

Tab. 11. Am ICP-MS gemessene Fraktionen der Modelllösung

<i>Fraktion</i>	<i>Lösung [mL]</i>
1	20 mL direkt eluierte Modelllösung
2	20 mL 2 mol/L HNO <sub>3</sub>
3	20 mL halbkonz. HNO <sub>3</sub>

Tab. 12 Gemessene Intensitäten am ICP-MS für die einzelnen Fraktionen

<i>Element</i>	<i>1. Fraktion [cps]</i>	<i>2. Fraktion [cps]</i>	<i>3. Fraktion [cps]</i>
Ni	14898	5	420
Cu	24453	5	2
Zn	10400	10	5
Hf	870	40	20
Rb	29685	13	3
Y	34773	4	75
Pt	1	6	3045
Pd	279	194	7804
Ru	99	1265	30332
Ir	28	277	1415

Aus Tab. 12 ist zu entnehmen, daß die Ionenaustausch-Chromatographie ausgezeichnet mögliche Störionen von den PGE trennt. Die Nichtplatinelemente finden sich zu 99% in der 1. Fraktion wieder. Alle Platinelemente in Form ihrer Chlorokomplexe finden sich in der letzten Fraktion wieder, wobei Ir und Ru aufgrund verschiedener Oxidationsstufen der einzelnen Chlorokomplexe in den mittleren Fraktionen eluiert werden können. Abb. 16 und 17 verdeutlichen in einer graphischen Darstellung das Elutionsprofil der PGE und der untersuchten Nichtplatinelemente.

Abb. 16 Graphische Darstellung des Elutionsprofils für alle PGE

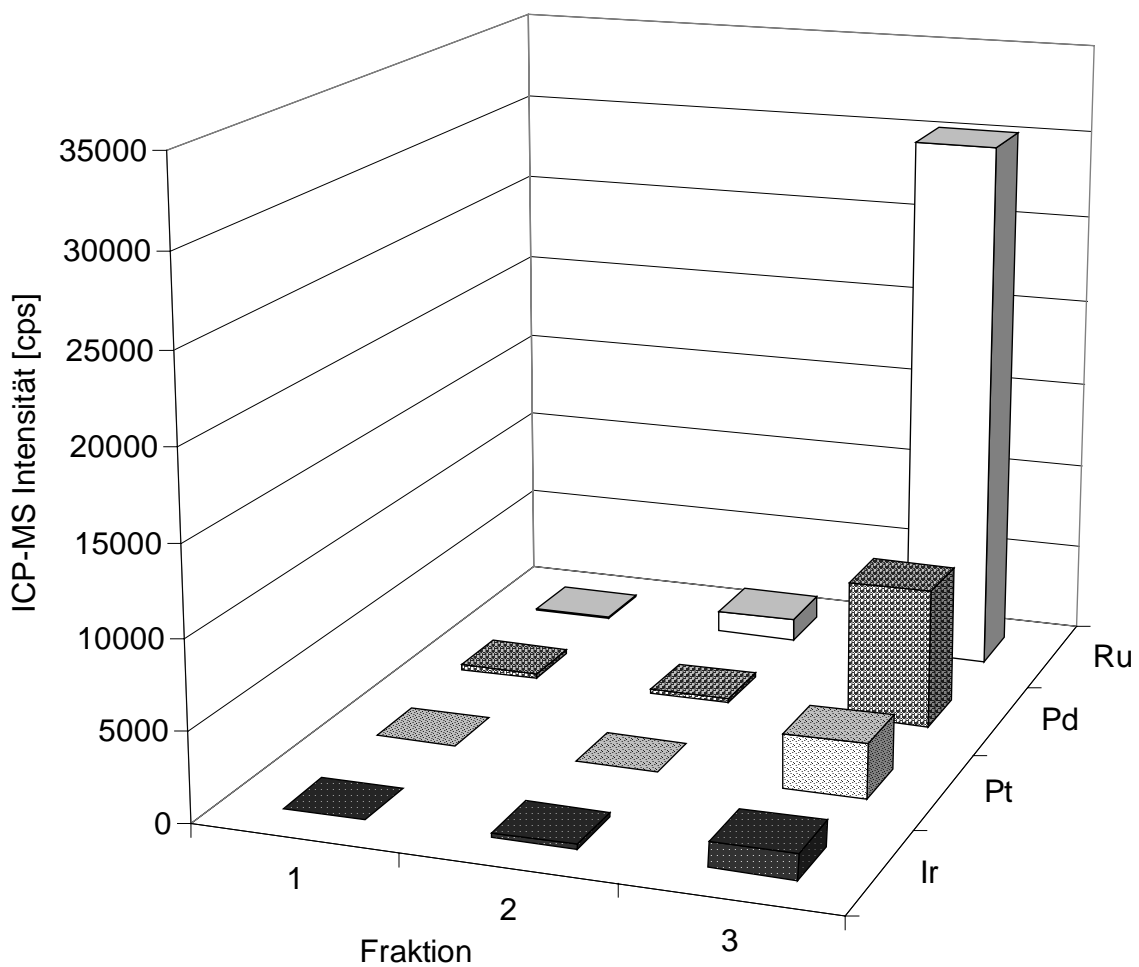
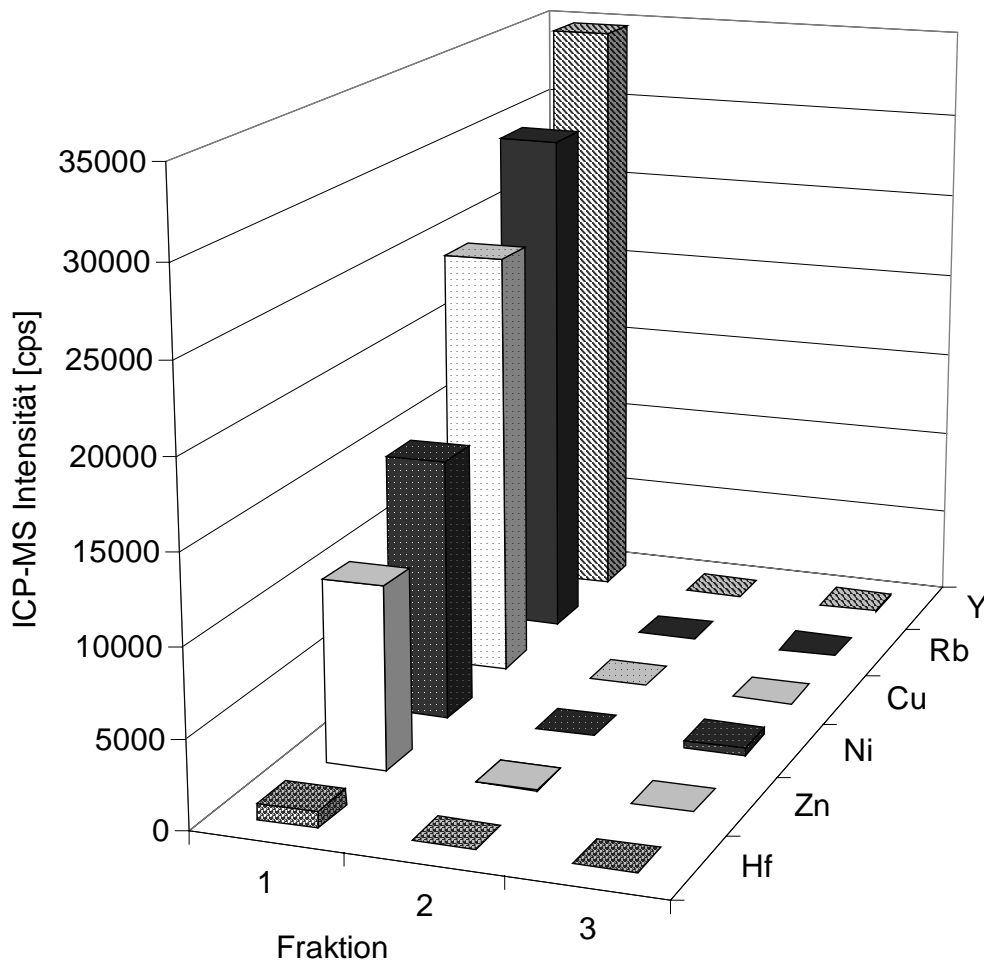


Abb. 17 Graphische Darstellung des Elutionsprofils für die untersuchten Nichtplatinelemente



Um Reproduzierbarkeit und Wiederfindung zu überprüfen, wurde der Versuch mit der Modelllösung wiederholt. Dazu wurde die Modelllösung in vier unabhängigen Versuchen im HPA wie eine reale Probe behandelt. Das Ergebnis entsprach den Elutionsprofilen aus Abbn. 16 und 17. Da die PGE in dieser Versuchsreihe auch direkt nach dem HPA Aufschluß ohne Separation in Bezug auf die Modelllösung (Referenz) gemessen wurden, konnten die Wiederfindungsraten und deren Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Es konnte festgestellt werden, daß die PGE in dieser Modelllösung sehr konstant zu über 99 % nach dem Aufschluß ohne Separation wiedergefunden wurden. Die Wiederfindungsraten nach dem Separationsschritt mit Anionenaustausch-Chromatographie waren zum einen nicht konstant, zum anderen lag die Wiederfindung bei einigen PGE deutlich unter 50 % (Tab. 13).

Tab. 13 Bereich der Wiederfindung der PGE nach der Anionenaustausch-Chromatographie in 4 Parallelversuchen

<i>Element</i>	<i>Wiederfindung nach Anionenaustausch - Chromatographie [%]</i>
Pt	11-22
Pd	19-35
Ru	87-92
Ir	4-8

Die Wiederfindung bezieht sich auf alle Fraktionen im chromatographischen Profil, wobei die eluierten PGE zu über 90% innerhalb dieser Wiederfindung in der letzten Fraktion enthalten sind. Mit einer weiteren Modellösung konnte zudem sichergestellt werden, daß die Trennleistung der Anionenaustausch-Chromatographie auch bei sehr unterschiedlichen Konzentrationen gewahrt bleibt, da diese Modellösung die möglichen Störelemente in einem deutlichen Überschuß enthielt. Auch hier entsprach das Elutionsprofil den in Abbn. 16 und 17 dargestellten Diagrammen.

Die Ergebnisse aus den Vorversuchen sind, daß die PGE von der Matrix sehr gut getrennt werden können, allerdings mit einer unterschiedlichen Wiederfindung und Reproduzierbarkeit. Da die Umwelt- und geologischen Proben aber mit der Isotopenverdünnungsanalyse untersucht werden, eignet sich das in Tab. 14 beschriebene Separationsverfahren sehr gut, um den Analyten von der übrigen Matrix zu trennen. Dabei wurden Konditionierungs- und Spülschritt zeitlich durch weniger Säulenbeladung verkürzt.

Tab. 14 Profil der Anionenaustausch-Chromatographie für die Separation der PGE in Umweltproben und geologischen Proben

<i>Aufarbeitungsschritt</i>	<i>Elutionsreagenz</i>	<i>Volumen [mL]</i>
Konditionierung	(3HCl/HNO <sub>3</sub> )/MQ im Verhältnis ca 1:10	10-20
Probenauftrag	30-40 mL verdünnte Aufschlußlösung	30-40
Spülen	2 mol/L HNO <sub>3</sub>	10
Elution der PGEs	HNO <sub>3</sub> konz.	10

## 3.3.3 Darstellung und Charakterisierung des Platin- und Palladiumindikators

*Chemische Umsetzung.* Da für die Elemente Pt und Pd keine isotonenangereicherten Indikatoren vorlagen, wurden jeweils 50 mg Metallpulver, welches an  $^{194}\text{Pt}$  (Fa. Chemotrade, Düsseldorf) bzw. an  $^{108}\text{Pd}$  (Fa. Euroisotop, Saint-Aubin-Cedex, Frankreich) angereichert war, für die Herstellung des entsprechenden Indikators verwendet.

Tab. 15 Mit ICP-MS gemessene Isotopenhäufigkeiten der Pt- und Pd-Indikatoren

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Isotop</i>	<i>h [%]</i>	<i>S<sub>rel</sub> [%]</i>
Platin	10	190	0.053 ± 0.003	5,66
		192	0.113 ± 0.006	5,31
		194	81.98 ± 0.07	0,09
		195	14.26 ± 0.05	0,35
		196	3.237 ± 0.008	0,25
		198	0.357 ± 0.003	0,84
Palladium	10	102	0.095 ± 0.002	2,11
		104	7.93 ± 0.08	1,01
		105	2.90 ± 0.02	0,69
		106	7.26 ± 0.12	1,65
		108	80.13 ± 0.21	0,26
		110	1.685 ± 0.005	0,30

Die Auswahl der Isotope erfolgte auf den in Kap. 2.1.6. beschriebenen Grundlagen und nach Kostengründen. Da beide Elemente sich in konz. Säuren unter oxidativen Bedingungen lösen (siehe Kap. 1.1.1.), und der entstehende Chlorokomplex dieser Elemente in 20%-iger HCl stabil ist, wurde das Metallpulver jeweils mit konz HCl (odest) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) in einem Verhältnis 5:1 im Becherglas zum Sieden erhitzt und allmählich gelöst. Verbrauchtes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) wird jeweils nachträglich in kleinen Portionen ersetzt. Nach vollständiger Auflösung des Pulvers wird der größte Teil der Flüssigkeit abgeraucht. Beide gelösten Indikatoren werden jeweils wie die von der Fa. Alfa bezogenen Standards in 20 % HCl aufbewahrt.



Die Charakterisierung der Isotopenhäufigkeiten erfolgte am ICP-MS durch 10 unabhängige Messungen und ist in Tab. 15 aufgelistet. Die aus diesen massenspektrometrisch gemessenen Isotopenhäufigkeiten bestimmte Molmasse beträgt für Platin  $M_{\text{Ind}} = 194,180$  g/mol und Palladium  $M_{\text{Ind}} = 107,383$  g/mol.

Zur Gehaltsbestimmung der Stammkonzentration der einzelnen Indikatoren mit Hilfe der inversen MSIVA wird eine exakt eingewogene Menge des Indikators mit einer ebenso exakt eingewogenen Menge eines Elementstandards (s. Kap. 2.2.1.) versetzt und gemessen. Das Ergebnis ist in Tab. 16 festgehalten.

Tab. 16 Gehalt der einzelnen Indikatorlösungen von Pt und Pd für die Bestimmung am ICP-MS

Datum	Element	n	Gehalt [Atome/g]	$s_{\text{rel}}$ [%]
30.04.98	Platin	9	$(2,991 \pm 0,021) \times 10^{16}$	0,70
	Palladium	9	$(6,317 \pm 0,016) \times 10^{16}$	0,25

### 3.3.4 Darstellung und Charakterisierung des Iridium- und Rutheniumindikators

Zur Herstellung der für die MSIVA von Ir und Ru verwendeten Indikatoren wurden am Arbeitskreis vorhandene Stammlösungen, die die angereicherten Isotope  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{101}\text{Ru}$  enthalten, verdünnt. Da der Anreicherungsgrad der Indikatoren, wie in Kap. 2.2.2. beschrieben, für ICP-MS Messungen ungeeignet ist (die extremen Isotopenverhältnisse waren für den Einsatz der MSIVA mit NTI-MS vorgesehen [27]), wurden die Stammlösungen mit einem Einzelelementstandard nach Gl. 20 (hier am Bsp. des Ir) zu einem für ICP-MS Messungen optimalen Isotopenverhältnis ( $R=20-30$ ) und Anreicherungsgrad gemischt.

$$R_{\text{mod}} = \frac{{}^{191}h_{\text{Ind}} \cdot x_{\text{Std}} + {}^{191}h_{\text{Std}} \cdot y_{\text{Ind}}}{{}^{193}h_{\text{Ind}} \cdot x_{\text{Std}} + {}^{193}h_{\text{Std}} \cdot y_{\text{Ind}}} \quad (20)$$

$R_{\text{mod}}$ : zu modifizierendes Isotopenverhältnis

$x_{\text{Std}}$ : Äquivalentanteil des Standards

$y_{\text{Ind}}$ : Äquivalentanteil des Indikators

Die chemische Darstellung der Indikatoren Ru und Ir aus angereichertem Metall ist wesentlich komplexer [27]. Mit Königswasser und im HPA Aufschluß lassen sich nur Metallspuren im Konzentrationsbereich  $\mu\text{g/g}$  lösen.

Die Charakterisierung der Isotopenhäufigkeiten erfolgte am ICP-MS durch 10 unabhängige Messungen. Tab. 17 führt die erhaltenen Isotopenhäufigkeiten auf.

Tab. 17 Mit der ICP-MS gemessene Isotopenhäufigkeiten der Ru- und Ir-Indikatoren

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Isotop</i>	<i>h [%]</i>	<i>S<sub>rel</sub> [%]</i>
Iridium	10	191	96.91 ± 0.04	0,04
		193	3.09 ± 0.04	1,29
Ruthenium	10	96	0.81 ± 0.01	1,23
		98	0.332 ± 0.004	1,20
		99	85.38 ± 0.02	0,02
		100	2.384 ± 0.009	0,38
		101	2.85 ± 0.02	0,70
		102	5.174 ± 0.012	0,23
		104	3.07 ± 0.01	0,33

Als Molmasse wurde aus den massenspektrometrisch gemessenen Isotopenhäufigkeiten für Iridium  $M_{\text{Ind}} = 191,022$  g/mol und für Ruthenium  $M_{\text{Ind}} = 99,268$  g/mol errechnet. Die Gehaltsbestimmung der Stammkonzentration der einzelnen Indikatoren erfolgte erneut mit Hilfe der inversen MSIVA. Die Gehalte der einzelnen Indikatoren sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 18 Gehalt der einzelnen Indikatorlösungen von Ir und Ru für die Bestimmung am ICP-MS

<i>Datum</i>	<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Gehalt [Atome/g]</i>	<i>S<sub>rel</sub> [%]</i>
30.04.98	Iridium	9	$(8,812 \pm 0,009) \times 10^{15}$	0,10
	Ruthenium	9	$(1,096 \pm 0,005) \times 10^{16}$	0,46

### 3.3.5 Herstellung eines Multi-PGE-Indikators

Da die Elemente Pt, Pd, Ir und Ru simultan aus Umwelt- und geologischen Proben bestimmt werden sollen, mischt man die entsprechenden Mengen der Einzelindikatoren am jeweiligen Meßtag und verdünnt dann zu dem jeweils verwendeten Multi-PGE-Indikator. Dabei werden die Optimierungsparameter, die in Kap. 2.1.2. und 2.2.2. beschrieben sind, berücksichtigt. Alle Einzelindikatoren wurden aus diesem Grund auf Querkontaminationen durch die jeweiligen Platinelemente untersucht. Dazu wurden die Indikatoren auf ca. 10 ng/mL mit der Blanklösung (5% HNO<sub>3</sub>/2%HCl/0.05%HF) verdünnt und jeweils alle relevanten Isotope der jeweiligen PGE gemessen. Tab. 19 zeigt das Meßergebnis aller Indikatoren mit den untergrundkorrigierten Intensitäten auf den gemessenen Isotopen der Platinelemente.

Tab. 19 Messung der Einzelindikatoren auf allen relevanten Isotopen der PGE

<i>Isotop</i>	<i>Intensität [cps]</i>			
	<i>Pt-Indikator</i>	<i>Pd-Indikator</i>	<i>Ir-Indikator</i>	<i>Ru-Indikator</i>
<sup>99</sup> Ru	0	0	1	162089
<sup>101</sup> Ru	0	0	3	5592
<sup>105</sup> Pd	4	7955	0	2
<sup>108</sup> Pd	26	293252	2	0
<sup>191</sup> Ir	2	3	145305	3
<sup>193</sup> Ir	0	15	4365	4
<sup>194</sup> Pt	83202	0	0	4
<sup>195</sup> Pt	15191	0	11	8

Das Ergebnis verdeutlicht die Reinheit der Einzelindikatoren. Der Platinindikator wurde zudem noch auf eine Hafniumkontamination mit negativem Ergebnis überprüft. Der für jede Analysenserie jeweils neu hergestellte Multi-PGE-Indikator enthält Konzentrationen zwischen  $5 \times 10^{12}$  -  $3 \times 10^{14}$  Atome/g an den verschiedenen PGE.

### 3.3.6 Gemessene Isotopenhäufigkeiten der PGE am ICP-MS an Proben natürlicher Isotopenzusammensetzung

Bei der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse werden neben den Indikatorwerten auch die am ICP-MS gemessenen Isotopenhäufigkeiten der Proben bzw. der Kalibrationsstandards für die Gehaltsberechnung benötigt (siehe Kap. 2.1.1). Da durch gerätebedingte Einflüsse die am Massenspektrometer gemessenen Häufigkeiten etwas von den wahren Werten (IUPAC) abweichen können, werden auch diese Isotopenverhältnisse bestimmt. Die Bestimmung erfolgt aus Einzel- bzw. Multielementstandards nach Verdünnung. Die hierbei gemessenen Isotopenverhältnisse sind in Tab. 20 zusammengestellt. Eine Isotopenvariation in realen Proben konnte in diesem Zusammenhang nicht festgestellt werden, was allerdings auch bei PGE natürlichen Vorkommens nicht zu erwarten war.

Tab. 20 Am ICP-MS bestimmte Isotopenhäufigkeiten von Standards mit natürlicher Isotopenzusammensetzung für Pt, Pd, Ir und Ru

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Isotop</i>	<i>h [%]</i>	<i>s<sub>rel</sub> [%]</i>
Platin	10	190	0.01 ± 0.003	30,00
		192	0.78 ± 0.006	0,90
		194	33.15 ± 0.06	0,18
		195	33.31 ± 0.04	0,12
		196	25.45 ± 0.03	0,12
		198	7.30 ± 0.02	0,27
Palladium	10	102	0.95 ± 0.005	0,53
		104	10.64 ± 0.06	0,56
		105	21.87 ± 0.03	0,14
		106	26.93 ± 0.17	0,63
		108	27.21 ± 0.20	0,74
		110	12.40 ± 0.05	0,40

Fortsetzung von Tab. 20

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Isotop</i>	<i>h [%]</i>	<i>S<sub>rel</sub> [%]</i>
Iridium	10	191	36.33 ± 0.12	0,33
		193	63.67 ± 0.12	0,19
Ruthenium	10	96	5.00 ± 0.02	0,40
		98	1.75 ± 0.01	0,57
		99	12.23 ± 0.03	0,25
		100	12.23 ± 0.03	0,25
		101	16.92 ± 0.02	0,12
		102	32.18 ± 0.05	0,16
		104	19.69 ± 0.06	0,30

### 3.3.7 Stabilitätsüberprüfung der Platingruppenelementstandards

Da die Gehaltsbestimmung der PGE in den angesetzten Mischindikatoren, wie in Kap. 3.3.5 beschrieben, immer durch einen aus der Stammlösung verdünnten Multi- bzw. Einzelelementstandard durch inverse IVA mit jeder Messung erfolgte, ist eine Sicherstellung der Stabilität der Standards unabdingbar.. Da alle Standardlösungen in 20 % HCl angesetzt sind, liegen die Platinelemente in ihren stabilen Chlorokomplexen in der Lösung vor. Die Aufbewahrung aller Standardlösungen erfolgte nicht unter besonderem Lichtschutz und unter Kühlung, sondern unter normalen Laborbedingungen bei Raumtemperatur. Zum Vergleich wurden zwei Standardlösungen überprüft, die dieselben Konzentrationen an PGE enthielten und zudem noch unter gleichen Bedingungen hergestellt und gelagert wurden. Verglichen wurde ein Multi-PGE-Standard der Fa. Alfa (in 20 % HCl) vom 20.04.1998 (Kaufdatum) mit einem gleichen Standard dieser Fa. vom 08.05.00. Die Garantie der Herstellerfirmen für ICP-Standards mit PGE beträgt meist nur 1 Jahr. Innerhalb des hier untersuchten, längeren Zeitraums sollten auftretende Effekte, die einen Verlust der PGE z.B. durch Absorption an eine Gefäßwand zeigen, deutlich zu erkennen sein. In einer vergleichenden Messung ausgewählter Isotope mit entsprechender Einwaagekorrektur der einzelnen Standards, d.h. Korrektur der Intensitäten bezüglich der Einwaage der jeweiligen Standards, konnte das in Tab. 21 beschriebene Ergebnis erzielt werden.

Tab. 21 Vergleichende Messung einzelner Multiplatingruppenelementstandards

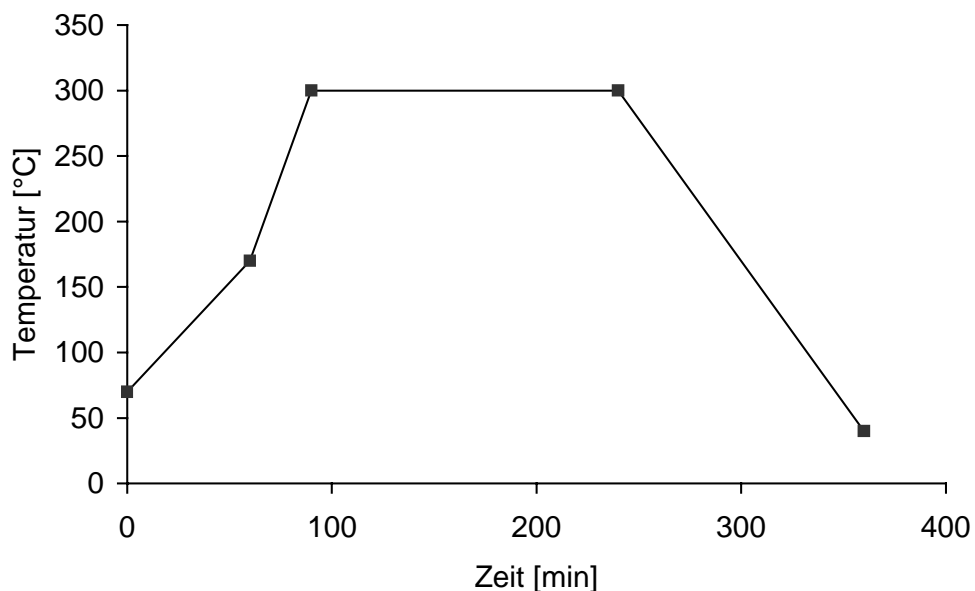
<i>Isotop</i>	<i>Intensität Standard<sub>alt</sub> (20.04.98) [cps]</i>	<i>Intensität Standard<sub>neu</sub> (08.05.00) [cps]</i>
<sup>99</sup> Ru	46663	41545
<sup>101</sup> Ru	71050	62968
<sup>103</sup> Rh	386389	349685
<sup>105</sup> Pd	76668	71704
<sup>108</sup> Pd	98308	91202
<sup>191</sup> Ir	126570	124740
<sup>193</sup> Ir	198843	195708
<sup>194</sup> Pt	62985	60937
<sup>195</sup> Pt	65741	63678

Das Ergebnis aus dieser Messung ist so zu deuten, daß durch Verdampfung des Lösungsmittels in der alten Standardlösung und die damit verbundene Aufkonzentrierung der Elementgehalte höhere Intensitäten für den alten Standard gemessen werden. Die Messung zeigt, daß die Aufbewahrungsbedingungen in 20 % HCl sich sehr gut für die PGE eignen und keine Absorptionen durch normale PE-Flaschen (Auslieferung der Standards durch die Fa. Alfa in diesen Gefäßen) zu erkennen sind.

### 3.3.8 Probenaufbereitung

Zur Bestimmung der Platingruppenelemente Pt, Pd, Ru und Ir in Umweltproben werden ca. 0,2 g der Probe in das Quarzaufschlußgefäß des HPA eingewogen. Nach dem Zuwiegen von ca. 0,1-0,25 g des aus den Einzelindikatoren hergestellten Multi-PGE-Indikators (mit den angereicherten Isotopen  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{99}\text{Ru}$  und  $^{191}\text{Ir}$ ) werden 3 mL HCl und 1 mL  $\text{HNO}_3$  zugegeben. Nach dem Verschließen der Gefäße und dem Einbringen der Proben in den Autoklaven des HPA erfolgt der Aufschluß innerhalb von 5 h bei bis zu 300 °C (Temperaturprogramm siehe Abb. 18).

Abb. 18 Temperaturprogramm für den Aufschluß der PGE mit dem HPA



Nach dem Abkühlen auf unter 40 °C wird der Autoklav geöffnet und die Proben entnommen. Sowohl bei Tunnelstäuben als auch bei geologischen Proben ist eine durch nitrose Gase leicht orangefarbende, klare Lösung entstanden. Silikate setzen sich als weißer Niederschlag am Gefäßboden des HPA-Gefäßes ab. Im Falle eines vollständigen Aufschlusses, auch der nicht gelösten Silikate, wird die Lösung in ein Mikrowellengefäß aus PFA unter Zugabe von 3 mL HCl, 1 mL  $\text{HNO}_3$  und 1 mL HF überführt, und nach dem in Tab. 22 beschriebenen Temperaturprogramm in der Mikrowellenapparatur weiter aufgeschlossen. Jeder Heizschritt in diesem Temperaturprogramm wird durch einen Schritt ohne einkoppelnde Mikrowellenstrahlung unterbrochen, um eine Überhitzung des Systems und die damit in Kapitel 3.3.1. beschriebenen Probleme zu vermeiden.

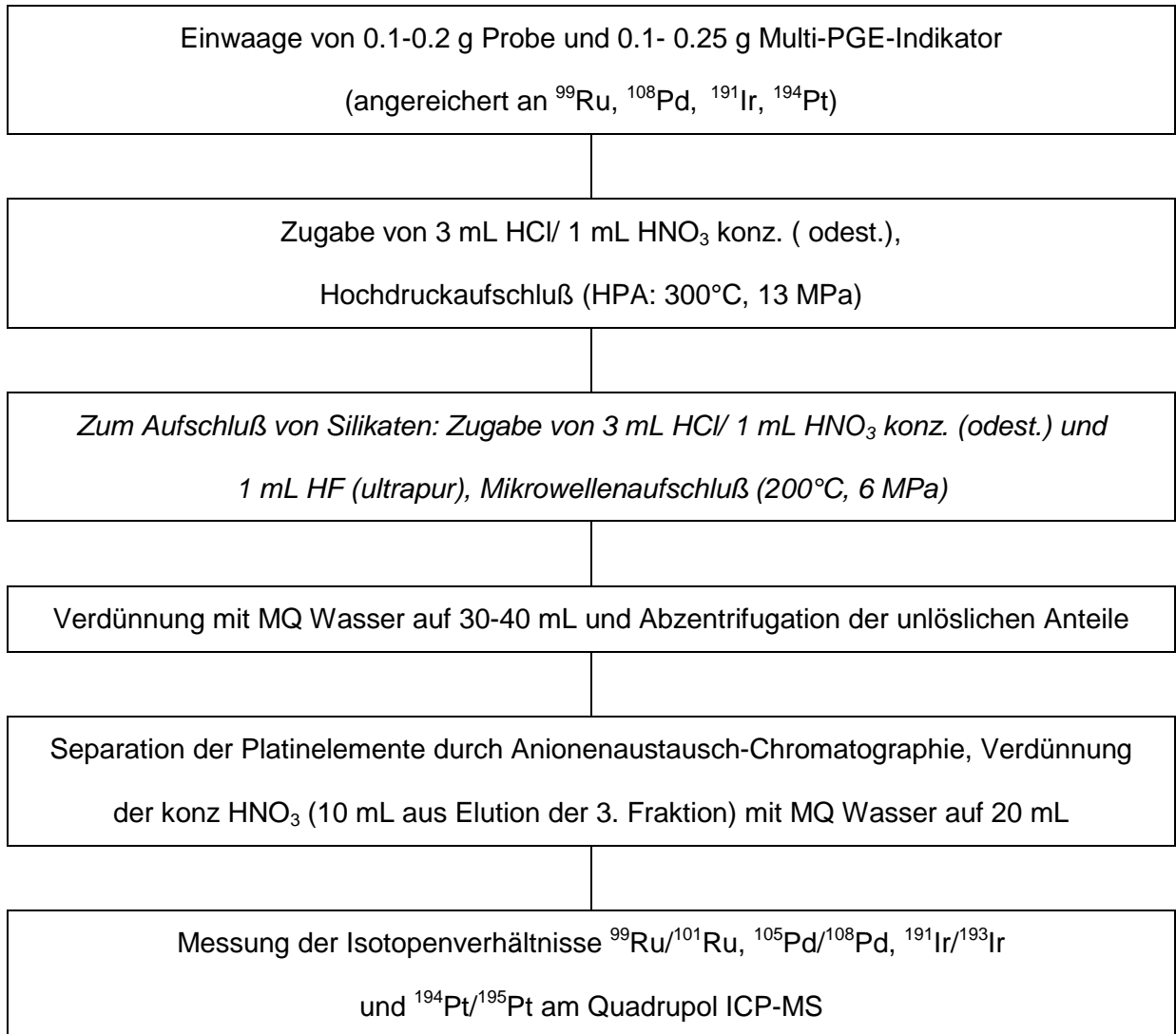
Tab. 22 Temperaturprogramm für den zusätzlichen Mikrowellenaufschluß

Stufe	Leistung [W]	Zeit t [min]	max. Außentemperatur [°C]
1	250	10	90
2	0	20	0
3	400	3	90
4	0	20	0
5	600	3	90
6	0	40	0

Zur Aufarbeitung des HPA-Aufschlusses oder des zusätzlichen HF-Aufschlusses in der Mikrowellenapparatur wird die Lösung mit MQ-Wasser auf 30 - 40 mL verdünnt. Wird nur der HPA-Aufschluß angewandt, werden die nicht gelösten Anteile (vor allem Silikate) abzentrifugiert. Nach dem zusätzlichen Mikrowellenaufschluß mit HF erhält man eine klare Lösung, in der alle Anteile aufgelöst sind. Beim Verdünnen der Aufschlußlösung können jedoch wieder Niederschläge (z.B. schwerlösliches  $\text{CaF}_2$ ) auftreten, die ebenfalls durch Zentrifugation abgetrennt werden. Anschließend werden die Platingruppenelemente mit dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Elutionsprofil durch Anionenaustausch-Chromatographie von der übrigen Matrix separiert und die Isotopenverhältnisse  $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$ ,  $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ ,  $^{191}\text{Ir}/^{193}\text{Ir}$  und  $^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$  am ICP-QMS gemessen. Die Aufarbeitung ist schematisch in Abb. 19 dargestellt.



Abb. 19 Aufarbeitungsschema für die Bestimmung der Platingruppenelemente in Umwelt- und geologischen Proben



### 3.4 Beschreibung der untersuchten Proben

#### 3.4.1 Elementzusammensetzung der geologischen Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Proben untersucht, um zum einen das Verfahren zu validieren und zum anderen zu zeigen, daß das erstellte Verfahren zur Untersuchung sehr verschiedenartiger realer Proben angewendet werden kann. Bei den geologischen Proben handelte es sich um Gesteine, die die PGE im unteren ng/g Bereich bis oberen pg/g Bereich enthielten. Sie sind im Rahmen geologischer Untersuchungen an

verschiedenen Orten Kanadas gesammelt worden und werden inzwischen nach Zertifizierung der PGE Gehalte als Referenzmaterialien benutzt. Dies wurde vom kanadischen Institut CANMET als „Canadian Certified Reference Materials Projekt“ durchgeführt. Die Gesteine mit der Bezeichnung WGB-1, TDB-1 und UMT-1 variieren in ihrer Zusammensetzung, da der Gesteinstypus verschieden ist. Bei dem UMT-1 Material handelt es sich um ein Kupfer-Nickel-Erz, in dem eine stärkere Anreicherung der PGE vorhanden ist. Doch im Gegensatz zu anderen geologischen Standardreferenzmaterialien (SARM-7), die aus Regionen ergiebiger PGE Minen stammen, ist im Material UMT-1 lediglich eine Konzentration der PGE im unteren ng/g Bereich vorzufinden. Die anderen Materialien, WGB-1 und TDB-1, stammen aus der Erdkruste mit einer natürlichen Anreicherung der PGE. Tab. 23 zeigt die hauptsächlichen, chemischen Komponenten in den geologischen Matrices.

Tab. 23 Chemische Hauptkomponenten in den von CANMET zertifizierten Referenzmaterialien

Verbindung	Konzentration [%]		
	UMT-1	TDB-1	WGB-1
SiO <sub>2</sub>	49	50,2	49,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	13,6	11,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,6	14,4	6,7
MgO	23	5,9	9,4
CaO	6,2	9,6	15,8
TiO <sub>2</sub>	0,4	2,3	0,8
Na <sub>2</sub> O	0,6	2,2	2,1
MnO	0,2	0,2	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,2	0,09

Man erkennt, daß alle Standardreferenzmaterialien hauptsächlich aus einer silikatischen Matrix bestehen. Dies ist ein wichtiger Aspekt, da üblicherweise ein neu entwickeltes Verfahren anhand von Referenzmaterialien mit ähnlicher Zusammensetzung der Matrix wie die zu untersuchenden Proben validiert werden sollte. Nach Kap. 2.1.6 können bestimmte Elemente in der Matrix das Meßergebnis der PGE Bestimmung beeinflussen. Die Konzentrationen potentieller Störelemente sind in Tab. 24 angegeben. Durch die

unterschiedlichen Konzentrationen der Störelemente in den jeweiligen Referenzmaterialien geht ein unterschiedliches Potential für etwaige Störungen der PGE Messungen aus. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die Matrix einen Einfluß auf die Richtigkeit und Präzision des Meßergebnis für die PGE Gehaltsbestimmung mit einem ICP-QMS hat, wenn die PGE nicht aus der Probe isoliert werden.

Tab. 24 Konzentration potentieller Störelemente in der Matrix der geologischen Standardreferenzmaterialien

Element	Konzentration [ $\mu\text{g/g}$ ]		
	UMT-1	TDB-1	WGB-1
Cd	-*	-*	0,1-0,4
Ni	1396	92	76
Cu	743	323	106
Zn	-*	155	31,5
Rb	-*	23	19,5
Sr	-*	230	118
Y	-*	36	14,6
Hf	-*	5	1,5
Pb	-*	-*	4-14

\*keine Angabe

Die Referenzmaterialien liegen alle im bisher niedrigst, zertifizierten Konzentrationsbereich für die PGE, wobei Ru und Ir in WGB-1 und TDB-1 aufgrund ihrer sehr niedrigen Konzentrationen nicht zertifiziert wurden. Die zertifizierten Gesteine wurden getrocknet, gesiebt auf eine Partikelgröße  $< 74 \mu\text{m}$ , homogenisiert und durch 30 verschiedene Laboratorien mit Meßmethoden wie der ICP-MS und NAA untersucht [110].

Ein gerade aus geologischer Sicht diskutierter Punkt ist die Unlöslichkeit elementarer PGE und einiger intermetallischer Verbindungen der PGE in Königswasser [111]. Untersuchungen an Chromiten, deren Matrix aus schwer löslichen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Phasen zusammengesetzt ist, zeigen bisher, daß es nicht möglich war, den Gesamtgehalt der PGE richtig und reproduzierbar aus diesen Proben zu analysieren. Im Rahmen der Validierungsphase wurden deshalb auch Chromite untersucht, die sich in ihrer Löslichkeit stark von den bisher gezeigten Gesteinen

unterscheiden. Wie Tab. 25 zu entnehmen ist, sinkt der silikatische Anteil in diesen Gesteinen, während der Gehalt des schwer zu lösenden Cr-(III)-oxid über 15% beträgt. In den beschriebenen Referenzmaterialien spielt der Anteil des Cr-(III)-oxid eine untergeordnete Rolle und ist aus diesem Grund auch kein Hauptbestandteil dieser Gesteine (vgl. Tab. 23).

Tab. 25 Chemische Hauptkomponenten in Chromiten

Verbindung	Konzentration [%]
SiO <sub>2</sub>	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
MgO	13
CaO	12
TiO <sub>2</sub>	11
MnO	13
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>16</b>

#### 3.4.2 Elementzusammensetzung von Umweltproben

Das Verfahren wurde nach der Untersuchung geologischer Matrizes auf Umweltproben übertragen. Es wurden Straßenstaubproben von verschiedenen Probenahmeorten untersucht. Von ihrer Matrixzusammensetzung unterscheiden sie sich im wesentlichen von den geologischen Proben durch einen erhöhten organischen Anteil. Etwaige Verunreinigungen durch Gummiabrieb von Reifen sind eine mögliche Ursache dieser Erhöhung. Die Hauptelemente in der Matrix sind in Tab. 26 wiedergegeben. Auch in Straßenstäuben ist ein großes Störungspotential durch eine vielfach höhere Konzentration der störenden Spurenelemente gegenüber der Konzentration der PGE für ICP-MS Messungen im Ultraspurenbereich gegeben, wie Tab. 27 beweist.

Tab. 26 Hauptsächliche Elementkonzentrationen in Straßenstäuben aus einem Autobahntunnel

Element	Konzentration [%]
Si	> 50
Al	3,5
Ca	10
Fe	3
K	1,3
Mg	3
Na	1
<b>C</b>	10
<b>N</b>	0,2
<b>S</b>	5

Tab. 27 Konzentration potentieller Störelemente in Straßenstäuben aus einem Autobahntunnel

Element	Konzentration [ $\mu\text{g/g}$ ]
Cd	< 10
Ni	< 200
Cu	< 300
Zn	>1500
Rb	< 100
Sr	< 300
Y	> 10
Hf	> 1
Pb	<1000

Man erkennt deutlich, daß in den untersuchten Straßenstäuben vor allem erhöhte Schwermetallkonzentrationen durch den anthropogenen Eintrag zu etwaigen Störungen präziser Isotopenverhältnismessungen beitragen können. Alle Daten der Charakterisierung, sowohl der Matrix als auch der Spurenelemente, wurden mit ICP-MS oder ICP-OES nach Aufschlüssen in  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  bzw. HF ermittelt.

### 3.4.3 Beschreibung der Straßenstaubproben aus einem Autobahntunnel

Der Probenahmeort der Straßenstäube aus einem Autobahntunnel wurde immer beibehalten. Der erste, untersuchte Straßenstaub wurde schon 1994 im Tanzenberg-Tunnel (Österreich) gesammelt, da dieser Autobahntunnel zu einem der befahrensten in Europa zählt. Die genaue Probennahme und Charakterisierung des Materials ist der Literatur zu entnehmen [112].

Der Staub wurde an der Decke des Autobahntunnels am Entlüftungssystem als Flugstaub gesammelt und zu einer feinpulvrigen, grauen Substanz auf eine Korngröße  $< 1000 \mu\text{m}$  gesiebt. Die Gehaltsbestimmung der Elementkonzentrationen (vgl. Kap. 3.4.2) erfolgte durch eine semiquantitative ICP-MS Bestimmung [112]. Die Gehaltsbestimmung der PGE erfolgte zunächst mit ICP-QMSIVA nach HPA Aufschluß ohne Separation, um Effekte der Matrix im Tunnelstaub zu untersuchen. Spätere Untersuchungen wurden in dem gleichen Straßenstaub nach einer erneuten Homogenisierung und anschließenden Siebung  $< 90 \mu\text{m}$  mit ICP-QMSIVA nach HPA Aufschluß mit anschließender Separation durchgeführt.

Ein Gesichtspunkt für die Herstellung eines Referenzmaterials für Umweltproben war die bereits erwähnte Problematik, daß für die Umweltanalytik keine Referenzmaterialien existierten. Aus diesem Grund wurde der Straßenstaub „Tanzenberg-Tunnel“, für den auch schon Untersuchungen für Pt mit ICP-MS [112] und Pd, Rh mit GF-AAS [113] aus der Literatur vorlagen, nach weiterer Bearbeitung zum „Candidate Reference Material RD CW 7“ (Korngröße  $< 90 \mu\text{m}$ ). Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einer Interlaborstudie, dem Projekt „production and certification of a road dust reference material for platinum, palladium and rhodium (PGEs) in automotive catalytic converters (PACEPAC)“ der Europäischen Union, teilgenommen, in der der nochmals überarbeitete Straßenstaub durch das hier entwickelte ICP-QMSIVA Verfahren untersucht wurde.

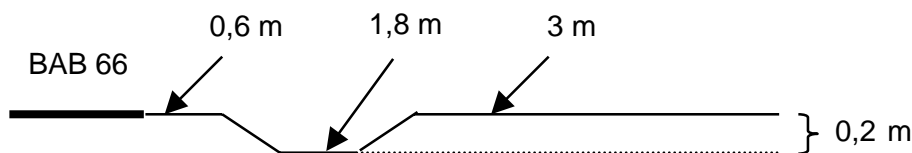
Nach Untersuchung des „Candidate Reference Material RD CW 7“ wurde von der Europäischen Union im Rahmen des PACEPAC Projektes zur Zertifizierung eine weitere Straßenstaubprobe als „Candidate Reference Material RD CW 8“ zur Untersuchung an die Laboratorien geschickt, die erfolgreich an der Vorzertifizierung teilgenommen hatten. Eine genaue Beschreibung des charakterisierten Materials und die Homogenisierung sind den Berichten der EU zu entnehmen [114]. Es wurde wieder im Tanzenberg-Tunnel in Österreich an den Wänden der Ventilationsschächte, die sich an der Decke befinden, beprobt. Die

Beprobung fand einmal wöchentlich im Zeitraum von Mai bis September 1999 statt. Es wurden ca. 9 kg pro Woche und insgesamt 162 kg Probenmaterial gesammelt. Das Material wurde zunächst auf eine Korngröße von  $< 2000 \mu\text{m}$  gesiebt und anschließend gut gemischt. Die Feinsiebung auf  $< 90 \mu\text{m}$  und Homogenisierung erfolgte im Anschluß.

#### 3.4.4 Untersuchung von Straßenstaubproben in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Verkehrsstraße

Im folgenden wird die Probennahme für die Untersuchung von Oberflächenproben an einer stark befahrenen Autobahn, die in Kooperation mit dem Kernchemischen Institut durchgeführt wurden, beschrieben. Die Probennahme erfolgte 1996 an der Bundesautobahn 66. Eine detaillierte Beschreibung der Probennahme des Straßenstaubes ist der Literatur zu entnehmen [5]. Der Probenahmeort befand sich zwischen Kilometer 24,3 bzw. 24,4 an der Nordseite der BAB 66, die die Städte Frankfurt am Main und Wiesbaden / Mainz verbindet. Das hier untersuchte Geländeprofil war sehr eben. Abb. 20 skizziert das Profil des flachen Geländes, bei dem sich bei 1,2 m bis 2 m eine 0,2 m tiefe Mulde befindet.

Abb. 20 Geländeverlauf des Probenahmeortes an der BAB 66



Es wurden Proben in einer Entfernung von 0,6 m, 1,8 m und 3,0 m im Rahmen dieser Arbeit genau untersucht. Die Proben wurden von der Oberfläche des Bodens in einer Schichtdicke von 0-5 cm entnommen. Die Straßenstaubproben sind mit den aus dem Tunnel vergleichbar, da Verunreinigungen durch z.B. den Gummiabrieb durch Autoreifen den organ. Anteil erhöhen. Die Proben wurden nach Entnahme auf eine Korngröße  $< 125 \mu\text{m}$  gesiebt und durchmischt. Eine genaue pH/Eh (Redoxpotential) Charakterisierung und die Messung ausgewählter Matrixelemente ist an anderer Stelle beschrieben [5].

### 3.5 Darstellung des Meßvorgangs am Beispiel einer Messung des Referenzmaterials WGB-1

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden prinzipiell immer nach dem gleichen Schema aufgearbeitet und gemessen. Um eine transparentere Darstellung der Meßergebnisse zu ermöglichen, soll das Verfahren nur einmal ausführlich anhand der Bestimmung des WGB-1 Referenzmaterials gezeigt werden.

Zunächst wird der Multi-PGE-Indikator, der nach den Optimierungsrechnungen in Kap. 2.2.2. möglichst die gleiche Konzentration wie die PGE in der Probe haben sollte und in etwa nach Kap. 3.3.8 in gleichen Anteilen zu der Probe eingewogen wird, damit das Mischungsverhältnis der Absolutmengen des Indikators und der Probe in etwa gleich ist, für jede Analyse neu angesetzt.

Es wurden im Multi-PGE-Indikator, der entsprechend Kap. 3.3.5 hergestellt wurde, durch inverse MSIVA eine Konzentration von 9,91 ng/g ( $3,076 \times 10^{13}$  Atome/g) für Pt, 29,03 ng/g ( $1,626 \times 10^{14}$  Atome/g) für Pd, 0,93 ng/g ( $5,634 \times 10^{12}$  Atome/g) für Ru und 1,74 ng/g ( $5,477 \times 10^{12}$  Atome/g) für Ir ermittelt.

Simultan zur Analyse der Proben wird jeweils in einem der fünf Aufschlußgefäße die Blindwertbestimmung nur durch Indikatoreinwaage durchgeführt. Das Ergebnis drei unabhängiger Blindwertbestimmungen sowie die daraus errechneten Nachweisgrenzen sind in Tab. 28 aufgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden immer mit einer Blindwertkorrektur versehen.

Die Probe wurde nach Kap. 3.3.7. mit dem HPA-System ohne zusätzlichen Mikrowellenaufschluß aufgearbeitet und die Isotopenverhältnisse  $^{99}\text{Ru}/^{101}\text{Ru}$ ,  $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$ ,  $^{191}\text{Ir}/^{193}\text{Ir}$  und  $^{194}\text{Pt}/^{195}\text{Pt}$  am Quadrupol ICP-MS gemessen. In den Tabn. 29 und 30 sind die genauen Einwaagemengen für Probe und Indikator, die Isotopenverhältnismessungen und die Ergebnisse für Pt und Pd bzw. für Ir und Ru in der Probe WGB-1 wiedergegeben. Bei den Gehaltsangaben wurde bereits mit den in Tab. 28 aufgeführten Blindwerten korrigiert.



Tab. 28 Blindwerte und Nachweisgrenzen für Pt, Pd, Ru und Ir

<i>Element</i>	<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>Ru</i>	<i>Ir</i>
Blindwert (n=3)	(140 ± 10) pg	(85 ± 5) pg	(58 ± 1) pg	(35 ± 1) pg
Nachweisgrenze (3s)				
absolut	0,030 ng	0,015 ng	0,003 ng	0,003 ng
für 0,2 g Probeneinwaage	0,150 ng/g	0,075 ng/g	0,015 ng/g	0,015 ng/g

Tab. 29 Ergebnisse der Bestimmung von Pt und Pd in WGB-1

<i>Analyse</i>	<i>E<sub>Pr</sub> [g]</i>	<i>E<sub>Ind</sub> [g]</i>	<sup>194</sup> Pt/ <sup>195</sup> Pt	<i>Pt [ng/g]</i>	<sup>105</sup> Pd/ <sup>108</sup> Pd	<i>Pd [ng/g]</i>
1	0,24731	0,10627	2,294	4,05	0,168	8,21
2	0,14187	0,15589	2,380	9,81	0,101	9,94
3	0,15236	0,31782	3,544	6,26	0,069	10,47
4	0,16141	0,14638	2,690	5,88	0,099	8,04
MW ± SD				6,5 ± 2,4		9,2 ± 1,2

Tab. 30 Ergebnisse der Bestimmung von Ir und Ru in WGB-1

<i>Analyse</i>	<i>E<sub>Pr</sub> [g]</i>	<i>E<sub>Ind</sub> [g]</i>	<sup>191</sup> Ir/ <sup>193</sup> Ir	<i>Ir [ng/g]</i>	<sup>99</sup> Ru/ <sup>101</sup> Ru	<i>Ru [ng/g]</i>
1	0,24731	0,10627	2,308	0,60	2,283	1,09
2	0,14187	0,15589	3,853	0,77	2,849	2,10
3	0,15236	0,31782	6,172	0,79	4,551	2,07
4	0,16141	0,14638	4,328	0,53	2,852	1,71
MW ± SD				0,67 ± 0,13		1,7 ± 0,5

Auf diese ausführliche Darstellung soll im weiteren Verlauf der Arbeit verzichtet werden, da dies zu umfangreich ist. Die weiteren Abschnitte geben deshalb nur die ermittelten Gehalte in der Probe wieder. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das beschriebene Prozedere für jede Bestimmung separat durchgeführt wurde und z.B. nicht mit identischen Multi-PGE-Indikatoren gearbeitet wurde.

### 3.6 Verfahrensvalidierung

#### 3.6.1 Bestimmung der PGE im Referenzmaterial WGB-1

Um die Richtigkeit und Präzision der Meßergebnisse zu garantieren, sollte ein entwickeltes, analytisches Verfahren immer unter qualitätssichernden Aspekten überprüft werden. Eine Sicherstellung des Verfahrens ist nur durch die Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien möglich, die die PGE im selben Konzentrationsbereich enthalten, die man in unbekanntem Proben erwartet. Für die Ultrapurenanalyse der PGE wurden deshalb die in Kap. 3.4.1 beschriebenen Referenzmaterialien untersucht. Die Bestimmung des Referenzmaterials WGB-1 wurde im letzten Abschnitt ausführlich dargestellt. In einer weiteren Serie von 4 Parallelanalysen konnten die in Tab. 31 aufgeführten Gehalte an PGE bestimmt werden.

Tab. 31 Gehalte an PGE in der Wiederholungsbestimmung von WGB-1

<i>Analyse</i>	<i>Pt [ng/g]</i>	<i>Pd [ng/g]</i>	<i>Ir [ng/g]</i>	<i>Ru [ng/g]</i>
1	6,18	15,98	0,69	1,81
2	5,75	12,84	0,32	1,09
3	4,73	8,83	0,82	1,45
4	5,50	10,13	0,69	2,40
MW ± SD	5,5 ± 0,6	11,9 ± 3,2	0,63 ± 0,21	1,7 ± 0,6

#### 3.6.2 Bestimmung der PGE im Referenzmaterial WGB-1 mit zusätzlichem HF Aufschluß in der Mikrowellenapparatur

Um sicher zu gehen, daß beim HPA-Aufschluß mit Königswasser die PGE vollständig erfaßt werden und nicht zum Teil von ungelösten Silikaten zurückgehalten werden, wurde das Referenzmaterial WGB-1 zusätzlich mit HF in der Mikrowellenapparatur aufgeschlossen. Tab. 32 zeigt die mit Königswasser und zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur erzielten Analysenergebnisse.

Tab. 32 Analysenergebnisse des Referenzmaterials WGB-1 mit HPA- und zusätzlichem HF Aufschluß in der Mikrowellenapparatur

<i>Element</i>	<i>Konzentration <math>\pm</math> SD [ng/g]</i>
Ru	1,6 $\pm$ 0,8
Pd	8,0 $\pm$ 0,7
Ir	0,64 $\pm$ 0,28
Pt	6,3 $\pm$ 1,1

### 3.6.3 Bestimmung der PGE im Referenzmaterial TDB-1

Dieser Abschnitt dokumentiert die Untersuchung des Referenzmaterials TDB-1 in 11 unabhängigen Analysen, um Präzision und Richtigkeit des ICP-QMSIVA Verfahrens anhand eines weiteren Referenzmaterials sicherzustellen. Tab. 33 listet die erzielten Gehaltsbestimmungen auf.

Tab. 33 PGE Gehaltsbestimmung im Standardreferenzmaterial TDB-1

<i>Analyse</i>	<i>Pt [ng/g]</i>	<i>Pd [ng/g]</i>	<i>Ir [ng/g]</i>	<i>Ru [ng/g]</i>
1	5,17	17,51	0,16	1,86
2	6,70	22,37	0,20	2,08
3	5,62	22,00	0,43	1,67
4	8,88	21,08	0,33	1,91
5	7,71	19,24	0,30	1,55
6	7,24	20,14	0,28	1,37
7	7,93	20,93	0,25	1,59
8	7,39	20,53	0,26	2,22
9	7,90	20,63	0,38	1,27
10	8,41	17,67	0,40	2,31
11	9,08	20,08	0,30	0,53
MW $\pm$ SD	7,5 $\pm$ 1,2	20,1 $\pm$ 1,6	0,30 $\pm$ 0,08	1,7 $\pm$ 0,5

3.6.4 Matrixabhängigkeit der Analysenergebnisse bei Untersuchungen des Referenzmaterials UMT-1

Bisher konnte noch nicht bewiesen werden, ob überhaupt die Ionenaustausch-Chromatographie ein notwendiger Aufarbeitungsschritt ist. Aus diesem Grund sollen Bestimmungen der PGE Gehalte mit und ohne Matrixseparation klären, welchen Einfluß die Matrix einer Probe auf das Analysenergebnis hat. Die Versuche wurden ohne zusätzlichen HF Aufschluß in der Mikrowellenapparatur durchgeführt. Zunächst wurde das Material im HPA mit Königswasser aufgeschlossen und anschließend der Schritt der Ionenaustausch-Chromatographie ausgelassen. Es wurden folgende Gehalte der einzelnen PGE ermittelt (siehe Tab. 34)

Tab. 34 PGE-Gehaltsbestimmung im Referenzmaterial UMT-1 ohne Ionenaustausch-Chromatographie

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	91,07	1611	8,17	14,34
2	139,59	-2075	8,28	13,88
3	77,28	229	7,94	13,88
4	106,04	315	8,39	13,49
MW ± SD	103,5 ± 26,8	-	8,2 ± 0,2	13,9 ± 0,3

Zum Vergleich wurden die Bestimmung mit Ionenaustausch-Chromatographie durchgeführt. Die Gehalte der einzelnen PGE lassen sich der Tab. 35 entnehmen.

Tab. 35 PGE-Gehaltsbestimmung im Referenzmaterial UMT-1 mit Separation der PGE aus der Probe

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	159,17	107	8,38	10,28
2	69,75	114,92	9,88	11,92
3	224,21	102,91	8,16	11,13
4	88,11	108,79	8,02	10,73
MW ± SD	135,3 ± 70,7	108,4 ± 5,0	8,6 ± 0,9	11,0 ± 0,7

### 3.6.5 Bestimmung des Pt Gehaltes im Referenzmaterial UMT-1 mit ICP-QMS/IVA durch Messung der Isotopenverhältnisse $^{195}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$ und $^{196}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$

Da aus den vorangegangenen Messungen des Referenzmaterials UMT-1 nicht ersichtlich war, warum hohe Standardabweichungen (1s) bzgl. Pt bei der Bestimmung mit Separation erzielt wurden, während die anderen PGE mit einer deutlich niedrigeren Standardabweichungen bestimmt wurden, sollte eine weitere Bestimmung die vorangegangenen Ergebnisse absichern.

Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Bestimmungen der UMT-1 Probe durch vergleichende Messung der Isotopenverhältnisse  $^{195}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$  und  $^{196}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$  erstellt. Tab. 36 zeigt die Ergebnisse und die interne Standardabweichung der einzelnen Analysen. Dabei wurden die Isotopenverhältnisse  $^{195}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$  und  $^{196}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$  aus den einzelnen Analysen jeweils aus der gleichen Aufschlußlösung bestimmt.

Tab. 36 Bestimmung des Pt Gehaltes im Referenzmaterial UMT-1 durch die Isotopenverhältnisse  $^{195}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$  und  $^{196}\text{Pt}/^{194}\text{Pt}$

Analyse	Pt [ng/g] ( $^{195}\text{Pt}_{(\text{Ref.})} / ^{194}\text{Pt}_{(\text{Ind.})}$ )	Pt [ng/g] ( $^{196}\text{Pt}_{(\text{Ref.})} / ^{194}\text{Pt}_{(\text{Ind.})}$ )	$S_{\text{rel}}$ [%]
1	95	94	0,85
2	90	92	2,00
3	110	112	1,18
4	173	174	0,71
MW $\pm$ SD	117 $\pm$ 38	118 $\pm$ 38	0,74

\*Ref: Referenzisotop; Ind: angereichertes Indikator-Isotop

### 3.6.6 Einfluß der $\text{HfO}^+$ Interferenz bei der Pt Bestimmung ohne Separation der PGE aus der Probe

Die Ergebnisabweichungen mit der hohen Standardabweichung bei der Bestimmung des Pt mit und ohne Separation aus dem Referenzmaterial UMT-1 können verschiedenen Ursprungs sein. So kann z.B. die Messung ohne Separation des Pt Analyten durch die in Kap. 2.1.6 beschriebenen spektralen Interferenzen stark verfälscht werden. Die Messung der Platinisotope  $^{194}\text{Pt}$  und  $^{195}\text{Pt}$  am ICP-QMS kann vor allem durch die Oxidioneninterferenzen  $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$  und  $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$  aufgrund der Matrixzusammensetzung gestört werden (vgl. Kap. 2.1.6 und 3.4.1). Dies wird auch häufig in der Literatur diskutiert [115]. Im Rahmen der Verfahrensvalidierung wurde der Einfluß der  $\text{HfO}^+$  Interferenz für die Pt-Bestimmungen in relevanten Umweltproben geprüft. Während man bei einer Separation keine mathematische

Korrektur benötigt, wurde nachfolgend in einer Untersuchung des UMT-1 Materials (n=3) ohne Anionenaustausch-Chromatographie und Direktbestimmung aus dem Aufschluß eine mathematische Korrektur des Meßergebnisses für die Hf Interferenz durchgeführt. Zunächst wird mit einer vergleichsweise sehr konzentrierten Hf Modelllösung (ca. 100 ng/mL), die gravimetrisch aus einer Standardlösung durch Verdünnung mit der Blanklösung hergestellt wurde, die Oxidbildungsrate ermittelt. Dazu werden zum einen die Intensität auf den Hf Massenzahlen 178 und 179 bestimmt, zum anderen die Massenzahlen 194 und 195 mitgemessen. Nach folgender Gl. (21) ergibt sich dann die Oxidbildungsrate  $BR_{Oxid}$  [%] unter den jeweiligen Messbedingungen.

$$BR_{Oxid} = \frac{{}^{194}I}{{}^{194}I + {}^{178}I} \cdot 100[\%] \quad (21)$$

${}^{194}I$ : gemessene Intensität bei Massenzahl 194

${}^{178}I$ : gemessene Intensität bei Massenzahl 178

Die Intensitäten auf der Massenzahl 194 werden ausschließlich durch die Oxidionen des Hf hervorgerufen, da ein reiner, platinfreier Hf Einzelelementstandard gemessen wurde. Die Oxidbildungsrate kann auch durch Messungen auf den Massenzahlen 195 und 179 ermittelt werden. Da Isotope sich nicht in den chemischen Eigenschaften unterscheiden, sollte die Oxidbildungsrate, obwohl unterschiedlich ermittelt, unter gleichen Plasmabedingungen immer gleich sein. Die Oxidbildungsrate für die im folgenden, beschriebene Versuchsdurchführung betrug 0,2 %. Die anschließenden Bestimmungen wurden zusätzlich mit einer internen Standardabweichung durchgeführt. Dies bedeutet, daß die verschiedenen Analysen (n=3) jeweils dreimal zu verschiedenen Zeitpunkten (mit jeweils 10 Wiederholungsmessungen) bestimmt wurden. Es sollten dann die Ergebnisse, die zum einen mit dem unkorrigierten und zum anderen mit dem korrigierten Isotopenverhältnis der Platinisotope in der IVA ermittelt wurden, verglichen werden. Die Korrektur erfolgt unter Einbeziehung des Faktors aus der vorher bestimmten Oxidbildungsrate  $f = 0,002$  nach folgender Gl. (22)

$$R_{korr} = \frac{{}^{194}I - f \cdot {}^{178}I}{{}^{195}I - f \cdot {}^{179}I} \quad (22)$$

Massenzahl*i* : Gemessene Intensität auf dem jeweiligen Isotop in der Probe

$R_{korr}$  : Korrigiertes Isotopenverhältnis  ${}^{194}\text{Pt}/{}^{195}\text{Pt}$

Folgende Intensitäten [cps] konnten in den Messungen ermittelt werden (Tab. 37).

Tab. 37 Gemessene Intensitäten am ICP-MS in der UMT-1 Probe

Analyse	n	I ( <sup>194</sup> Pt) [cps]	I ( <sup>195</sup> Pt) [cps]	I ( <sup>178</sup> Hf) [cps]	I ( <sup>179</sup> Hf) [cps]
1	1	8955	2677	44302	21674
	2	8722	2632	45772	22087
	3	7769	2339	41056	19465
-----					
2	1	8155	2840	72991	33542
	2	7985	2763	72891	35337
	3	7340	2570	69532	33144
-----					
3	1	10067	2885	50152	24166
	2	9695	2813	49147	23804
	3	8221	2349	43995	20692

Man kann erkennen, daß die Bestimmungen von Hf unter gleichen Bedingungen in der realen Probe gegenüber den Bestimmungen von Pt mit einer in etwa 10 fach höheren Intensität erfolgten.

Tab. 38 Unkorrigierte und korrigierte Isotopenverhältnisse des Pt

Analyse	n	E <sub>Pr</sub> [g]	E <sub>Ind</sub> [g]	( <sup>194</sup> Pt/ <sup>195</sup> Pt) <sub>unkorr.</sub>	( <sup>194</sup> Pt/ <sup>195</sup> Pt) <sub>korrr.</sub>
1	1	0,12064	0,24063	3,323	3,345
	2			3,287	3,314
	3			3,295	3,321
-----					
2	1	0,15582	0,21361	2,861	2,879
	2			2,868	2,890
	3			2,835	2,856
-----					
3	1	0,14884	0,28138	3,459	3,489
	2			3,416	3,446
	3			3,468	3,500

Angenommen wird dabei, daß die Intensität tatsächlich durch das Hf hervorgerufen wird und eine etwaige Interferenz auf dem jeweiligen Hf-Isotop wird hierbei nicht berücksichtigt. Daraus resultieren folgende Isotopenverhältnisse (Tab. 38).

Die ermittelten Isotopenverhältnisse ergeben folgende Gehalte nach Auswertung der Isotopenverdünnungsanalyse (Tab. 39).

Tab. 39 Unkorrigierte und Hf-korrigierte Gehalte einer Pt-Bestimmung im Referenzmaterial UMT-1 nach HPA-Aufschluß aber ohne chromatographische Separation

Analyse	n	Pt <sub>unkorrigiert</sub> [ng/g]	Pt <sub>Hf-korrigiert</sub> [ng/g]
1	1	88,96	87,11
	2	91,98	89,66
	3	91,30	89,05
	MW ± SD	90,75 ± 1,30	88,61 ± 1,09
-----			
2	1	91,93	90,41
	2	91,39	89,50
	3	94,19	92,39
	MW ± SD	92,51 ± 1,22	90,77 ± 1,09
-----			
3	1	74,18	72,05
	2	77,27	75,08
	3	73,51	71,33
	MW ± SD	75,00 ± 1,64	72,82 ± 1,63

### 3.6.7 Aufschluß eines Chromit-Gesteins

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß sich das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren von bisherigen Versuchen [111], die PGE naßchemisch aus der Probe zu lösen, stark unterscheidet. Zum einen garantiert eine viel geringere Probeneinwaage von 0,2 g, gegenüber herkömmlichen Verfahren, die oft eine Probeneinwaage von 10 g beschreiben, zum anderen die Reaktionsbedingungen im HPA, daß die PGE aus der Probe gelöst werden. Unter den Bedingungen bei Raumtemperatur werden die PGE mit Königswasser nicht aus einem Gestein gelöst, so daß der Gehalt der PGE nicht reproduzierbar und richtig bestimmt werden kann. Den Beweis sollte die Untersuchung eines Chromit-Gesteins, dessen



Gehalte an PGE im unteren ng/g Bereich lagen, liefern. Wie in Kap. 3.4.1 beschrieben, wird gerade wegen des schwerlöslichen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Anteils eine Bestimmung der PGE Gehalte in Chromiten nach naßchemischer Probenaufbereitung kritisch gesehen. Daher wurde eine Untersuchungen mit HPA-Aufschluß mit und ohne zusätzlichen HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur durchgeführt und parallel die gleiche Probenmenge von 0,2 g in einem vergleichbaren Zeitraum von ca. 5 h durch einfaches Rühren mit Königswasser in einem geschlossenen System bei Raumtemperatur behandelt. Realisiert wurde die zuletzt beschriebene Versuchsdurchführung in fünf verschließbaren 25 mL Teflonbehältern. Die Gefäße wurden mit einem Rührfisch bestückt. Die restliche Probenaufarbeitung wurde nach dem in Kap. 3.3.8 vorgestellten Verfahren durchgeführt. In Tab. 40 ist das Ergebnis des versuchten Lösens der PGE bei RT veranschaulicht.

Tab. 40 Gehaltsbestimmung der PGE in einem Chromit nach Lösen mit Königswasser bei Raumtemperatur

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	n.m.*	2,85	6,11	n.m.
2	n.m.	1,18	0,91	n.m.
3	n.m.	n.b.°	5,32	n.m.
4	n.m.	2.53	1,64	n.m.
MW ± SD	-	2,19 ± 0,90	3,50 ± 2,60	-

\* n.m. : nicht meßbar; ° n.b. : nicht bestimmt

Ru und Pt konnten aufgrund zu geringer Countraten am ICP-MS nicht gemessen werden. Für Ir wurde ein relativer Fehler von 74 % ermittelt. Ein Meßergebnis der Palladiumbestimmung konnte nicht ausgewertet werden.

Die in den Tabn. 41 und 42 aufgeführten Ergebnisse dokumentieren die mit den in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren des HPA-Aufschlusses mit Königswasser, bzw. die mit zusätzlichem HF Aufschluß erhaltenen Gehalte.

Tab. 41 Gehaltsbestimmung der PGE in einem Chromit nur mit Königswasser im HPA

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	3,24	2,33	4,70	27,28
2	3,26	2,39	5,58	23,69
3	3,19	2,30	5,11	25,91
4	3,89	2,56	6,74	32,37
MW ± SD	3,40 ± 0,33	2,40 ± 0,12	5,53 ± 0,88	27,31 ± 3,68

Tab. 42 Gehaltsbestimmung der PGE in einem Chromit mit zusätzlichem HF-Aufschluß

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	4,12	3,52	5,77	23,96
2	3,94	3,10	5,45	31,80
3	3,33	2,32	6,30	29,41
4	3,02	2,22	6,22	30,48
MW ± SD	3,60 ± 0,51	2,79 ± 0,63	5,94 ± 0,39	28,91 ± 3,44

### 3.7 Untersuchung von Umweltproben

#### 3.7.1 Untersuchung des Straßenstaubes „Tanzenberg-Tunnel“ ohne Separation der PGE aus der Probe

Die Ergebnisse in Tab. 43 zeigen, daß eine Bestimmung von Pd nicht möglich war, da nach Auswertung der Isotopenverdünnungsanalyse keine sinnvollen Daten erhalten wurden. Dieses Ergebnis entsprach der in Kap 3.6.4 beschriebenen Ergebnisse bei der Untersuchung einer geologischen Matrix.

Tab. 43 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im Straßenstaub „Tanzenberg-Tunnel“ (Korngröße < 1000 µm) ohne Separation mit HPA Aufschluß

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	45,38	n.b.*	0,19	1,82
2	46,34	n.b.	0,16	2,10
3	52,08	n.b.	0,12	1,81
4	43,72	n.b.	0,18	2,11
MW ± SD	46,88 ± 3,63	n.b.	0,16 ± 0,03	1,96 ± 0,17

\* nicht bestimmbar

Um auch Pd bestimmen zu können und den Einfluß der Störelemente auf die Bestimmung der anderen PGE zu beurteilen, wurden anschließend PGE-Bestimmungen in diesem Tunnelstaub mit Königswasseraufschluß im HPA sowie Matrix/PGE-Separation durchgeführt (Tab. 44).

Tab. 44 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im Straßenstaub „Tanzenberg-Tunnel“ (Korngröße < 90 µm) mit Separation und zusätzlichem HF-Aufschluß

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	54,54	4,33	0,21	1,38
2	51,19	4,25	0,18	2,74
3	51,61	4,08	0,15	2,54
4	60,35	5,04	0,19	1,86
MW ± SD	54,42 ± 3,66	4,43 ± 0,37	0,18 ± 0,03	2,13 ± 0,63

### 3.7.2 Vorzertifizierungsrunde des Projektes PACEPAC

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einer Interlaborstudie der EU teilgenommen, indem das „Candidate Reference Material RD CW 7“ (Korngröße < 90 µm) untersucht wurde. Die ermittelten Wert sind in Tab. 45 aufgelistet.

Tab. 45 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im Straßenstaub RD CW 7 (Korngröße < 90 µm) mit Separation und Königswasseraufschluß

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	46,31	4,31	0,18	1,94
2	50,38	3,22	0,14	1,60
3	46,16	2,79	0,21	2,97
4	44,31	3,62	0,09	1,09
MW ± SD	46,79 ± 2,56	3,21 ± 0,42	0,15 ± 0,05	1,90 ± 0,79

### 3.7.3 Zertifizierung des Straßenstaubes „RD CW 8“

Es wurde eine Gehaltsbestimmung der PGE im „Candidate Reference Material RD CW 8“ in 6 unabhängigen Analysen durchgeführt (Tab. 46).

Tab. 46 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im Straßenstaub RD CW 8 (Korngröße < 90 µm) mit Separation und Königswasseraufschluß

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	74,7	3,18	0,21	3,18
2	75,7	3,63	0,34	2,50
3	75,0	3,36	0,35	2,40
4	72,6	3,54	0,29	3,22
5	74,0	3,20	0,31	2,46
6	74,4	4,20	0,24	2,47
MW ± SD	74,4 ± 1,1	3,52 ± 0,38	0,29 ± 0,06	2,71 ± 0,39

3.7.4 PGE Bestimmung von Straßenstaubproben in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Verkehrsstraße

Die folgenden Tabn. 47, 48 und 49 listen die Ergebnisse der PGE-Bestimmungen für die in Kap. 3.4.4 beschriebenen verschiedenen Entfernungen von einer Verkehrsstraße von 0,6 m, 1,8 m und 3 m auf.

Tab. 47 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im BAB 66 Straßenstaub in 0,6 m Entfernung

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	89,2	8,0	0,37	3,7
2	75,3	6,2	0,42	3,5
3	110,9	5,7	0,41	4,2
4	72,9	8,9	0,28	3,2
MW ± SD	87,1 ± 17,4	7,2 ± 1,5	0,37 ± 0,06	3,6 ± 0,4

Tab. 48 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im BAB 66 Straßenstaub in 1,8 m Entfernung

Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	8,9	1,4	0,24	2,3
2	7,6	1,0	0,11	2,1
3	10,7	1,5	0,15	3,4
4	7,5	1,0	0,14	1,4
MW ± SD	8,7 ± 1,5	1,2 ± 0,3	0,16 ± 0,06	2,3 ± 0,8

Tab. 49 PGE Bestimmung mit ICP-QMSIVA im BAB 66 Straßenstaub in 3 m Entfernung

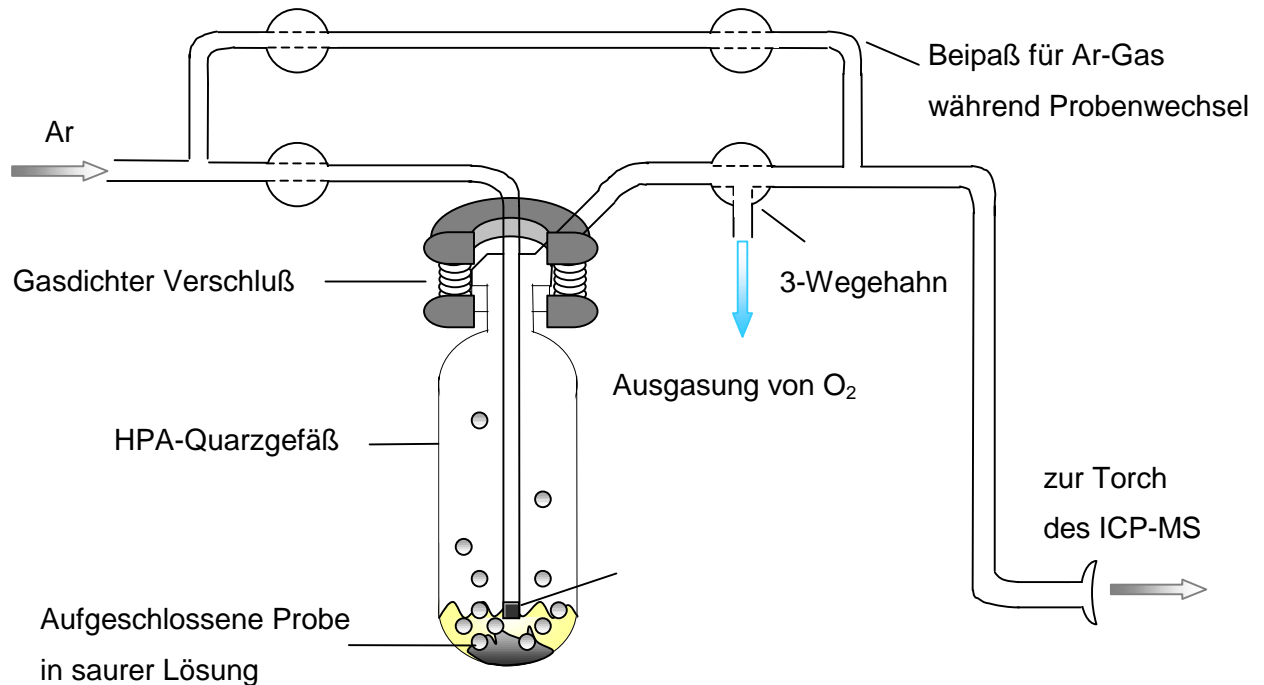
Analyse	Pt [ng/g]	Pd [ng/g]	Ir [ng/g]	Ru [ng/g]
1	2,5	1,0	0,18	1,0
2	1,1	0,9	0,04	2,7
3	2,4	1,6	0,16	1,1
4	3,9	0,7	0,12	1,6
MW ± SD	2,5 ± 1,2	1,1 ± 0,4	0,13 ± 0,06	1,6 ± 0,8

### 3.8 Integration des Osmiums in das Verfahren zur Bestimmung der PGE in geologischen Proben

#### 3.8.1 Entwicklung einer Apparatur zur Osmium Direktbestimmung aus wässrigen Proben

Nach der erfolgreichen Validierung des Verfahrens für die PGE Pt, Ir, Pd und Ru stellte sich die Frage, wie man das Element Osmium in das Verfahren zur simultanen Bestimmung der PGE in Umwelt- und geologischen Proben integrieren kann. Hierzu wurde eine Idee aus der Lit. [116] aufgegriffen, Osmium als  $\text{OsO}_4$  aus der Probe auszugasen und direkt am ICP-MS zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, das Osmium als  $\text{OsO}_4$  direkt aus einem HPA-Aufschlußgefäß in das ICP-MS Gerät einzutragen. Abb. 21 zeigt den Aufbau der Apparatur. Die wesentliche Idee bei der Entwicklung dieser Apparatur war eine routinefähige, einfache Handhabung, die den Permanentbetrieb des ICP-MS garantiert. Zudem sollte die Apparatur die Probenverluste durch unnötige Aufarbeitungsschritte, z.B. durch Umfüllen der Aufschlußlösung in andere Behälter, minimieren. Abb. 22 zeigt die unter diesen Randbedingungen konstruierte Apparatur im Betrieb. Zwischen dem HPA-Gefäß und der Apparatur befindet sich ein Dichtring aus Teflon, damit es beim Verschließen zu keinen Undichtigkeiten kommen kann und auch kein Glasbruch durch festes Anziehen des Verschlußringes entsteht. Beim Probenwechsel wird der Argongasfluß des Zerstäubergases über einen Bypass umgeleitet. Dies ist notwendig, damit der Betrieb der Plasmafackel aufrechterhalten wird, da sie bei einem zu hohen Anteil an Sauerstoff erlischt.

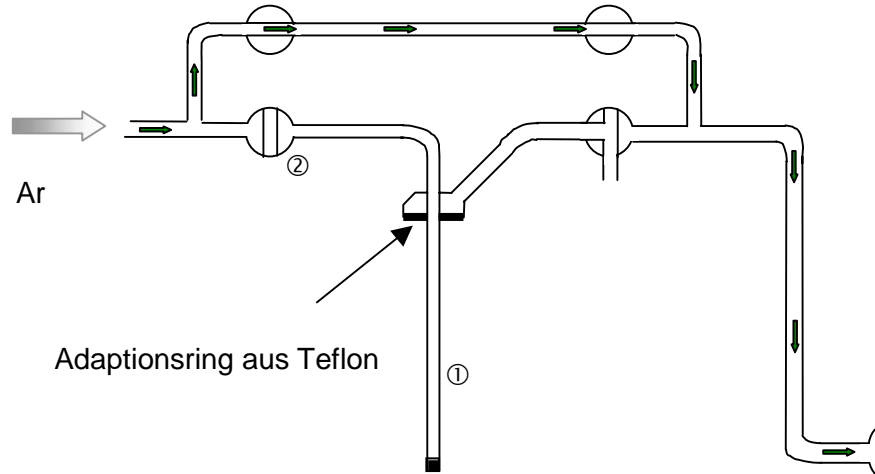
Abb. 21 Apparatur zur Osmiumdirektbestimmung aus einem HPA-Aufschlußgefäß



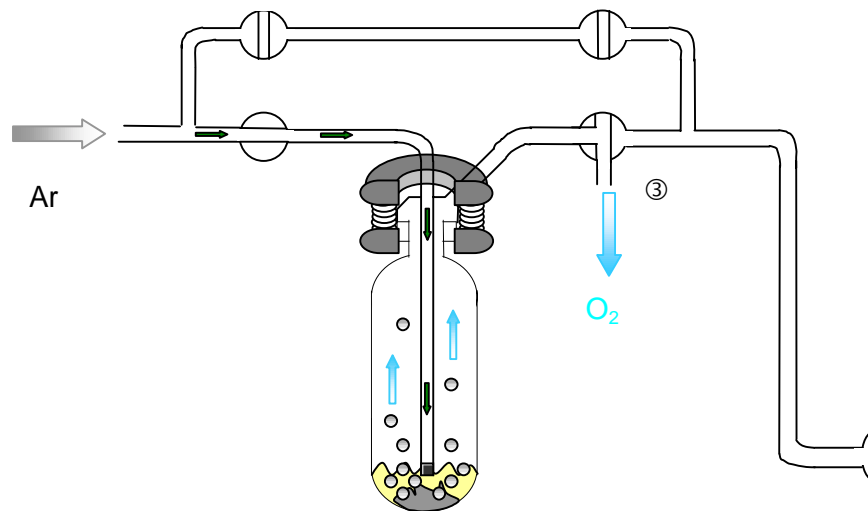
Die hier konstruierte Apparatur erlaubt zudem ein einfaches Reinigen während des Betriebes, um Memoryeffekte nach einem Probenwechsel zu verhindern. Das Innenrohr (Kennzeichnung in Abb. 22 mit ①) läßt sich leicht von außen reinigen. Die Innenseite dieses Rohres kann dagegen durch kurzes Umschalten des Hahns (in Abb. 22 ②) mit dabei angesaugter Spülflüssigkeit gereinigt werden. Nach gasdichtem Verschluss mit dem speziell konstruierten Verschlussring folgt im nächsten Schritt ein kurzes Ausgasen des Restsauerstoffes aus dem HPA-Gefäß durch entsprechende Stellung des Dreiwegehahns (in Abb. 22 ③). Ohne diese O<sub>2</sub>-Entgasung würde die Plasmafackel durch das zusätzliche (Fremd-)Gas erlöschen. Während des O<sub>2</sub>-Ausgasens geht etwas Analyt verloren, weshalb auch hier der Einsatz der Isotopenverdünnungsanalyse unerlässlich bleibt. Nachdem das HPA-Gefäß mit Argon gespült wurde, können alle Hähne so umgestellt werden, daß die Messung des flüchtigen OsO<sub>4</sub> erfolgen kann. Mit fortschreitender Ausgasung des OsO<sub>4</sub> nimmt die Menge, die ins ICP-MS eingetragen wird, ab. Beachtet man diese zeitliche Intensitätsreduktion, hat dies keinen Einfluß auf das gemessene Isotopenverhältnis der isotopenverdünnten Probe. Da keinerlei Störungen durch Memoryeffekte bei aufeinanderfolgenden Messungen mehrerer Aufschlußgefäße festgestellt wurden, eignet sich diese Apparatur für den Routinebetrieb, um direkt aus HPA-Aufschlußproben das Os als flüchtiges OsO<sub>4</sub> zu bestimmen.

Abb. 22 Direktbestimmung des Os im Routinebetrieb

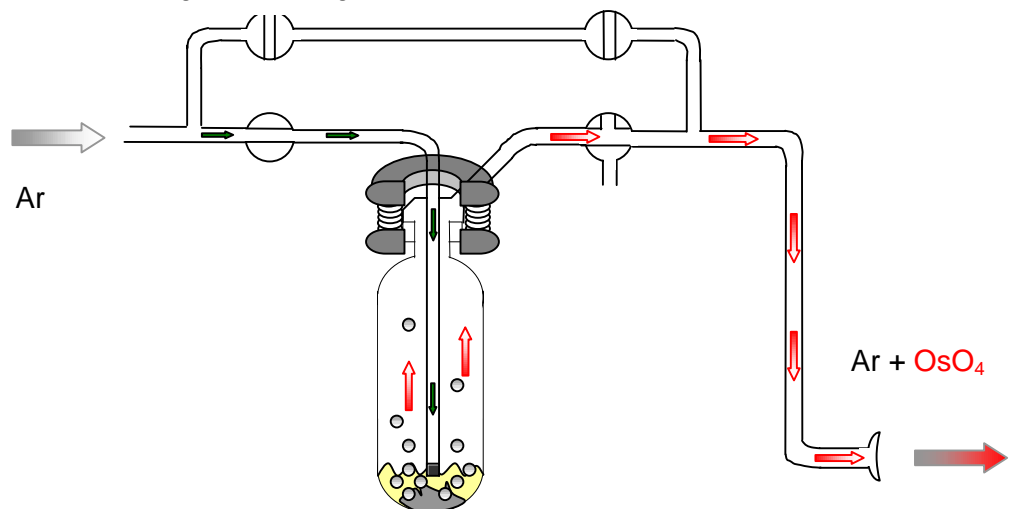
I. Wechsel des Probengefäßes



II. Kurzes Ausgasen des  $O_2$



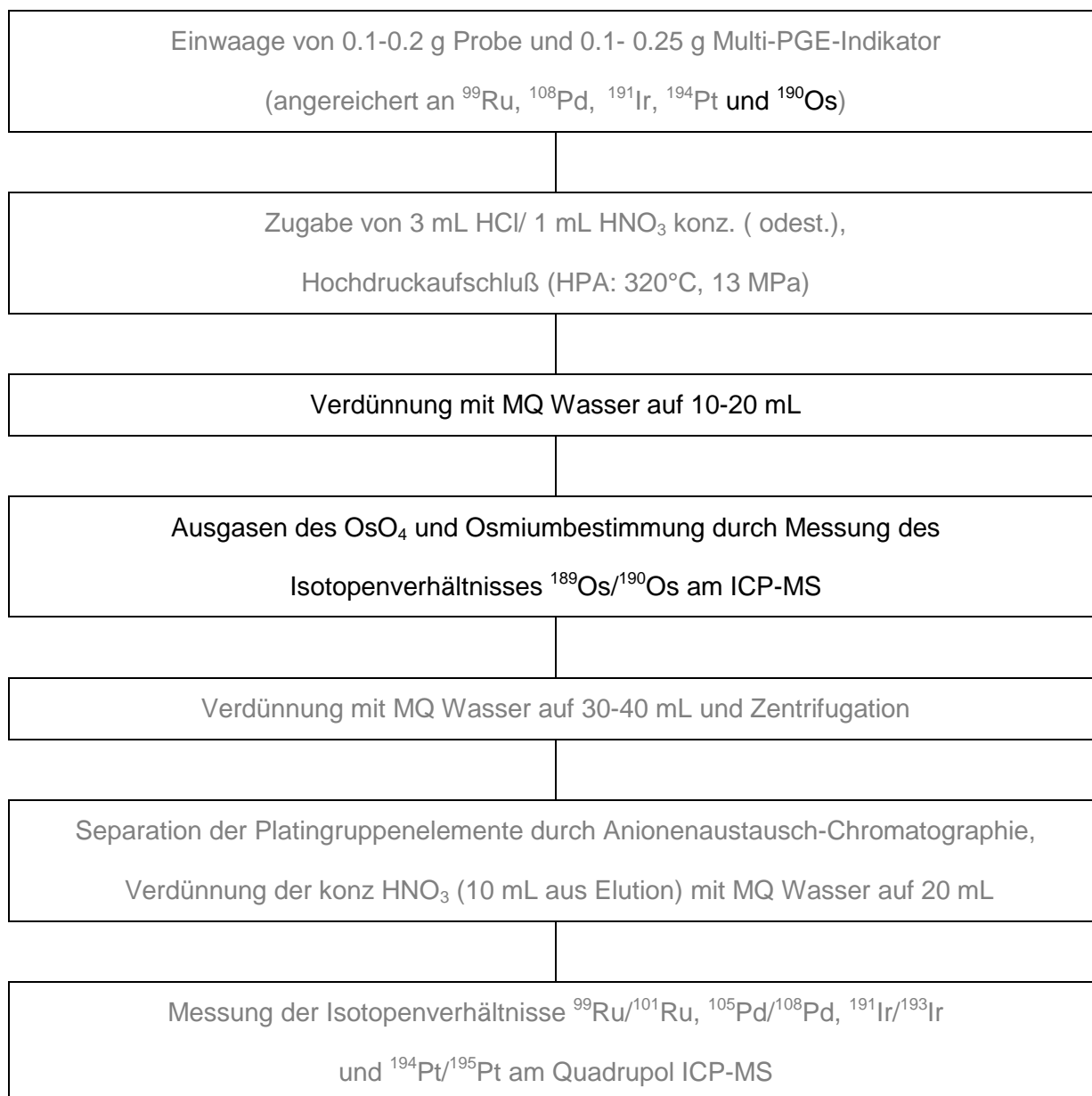
III. Messung des flüchtigen  $OsO_4$





Die Integration der Osmiumanalytik in die Gesamtanalytik der PGE-Bestimmungen zeigt Abb. 23. Ein zusätzlicher HF-Aufschluß ist bei dieser Integration der Osmiumbestimmung in den PGE-Analysenprozeß allerdings nicht mehr möglich.

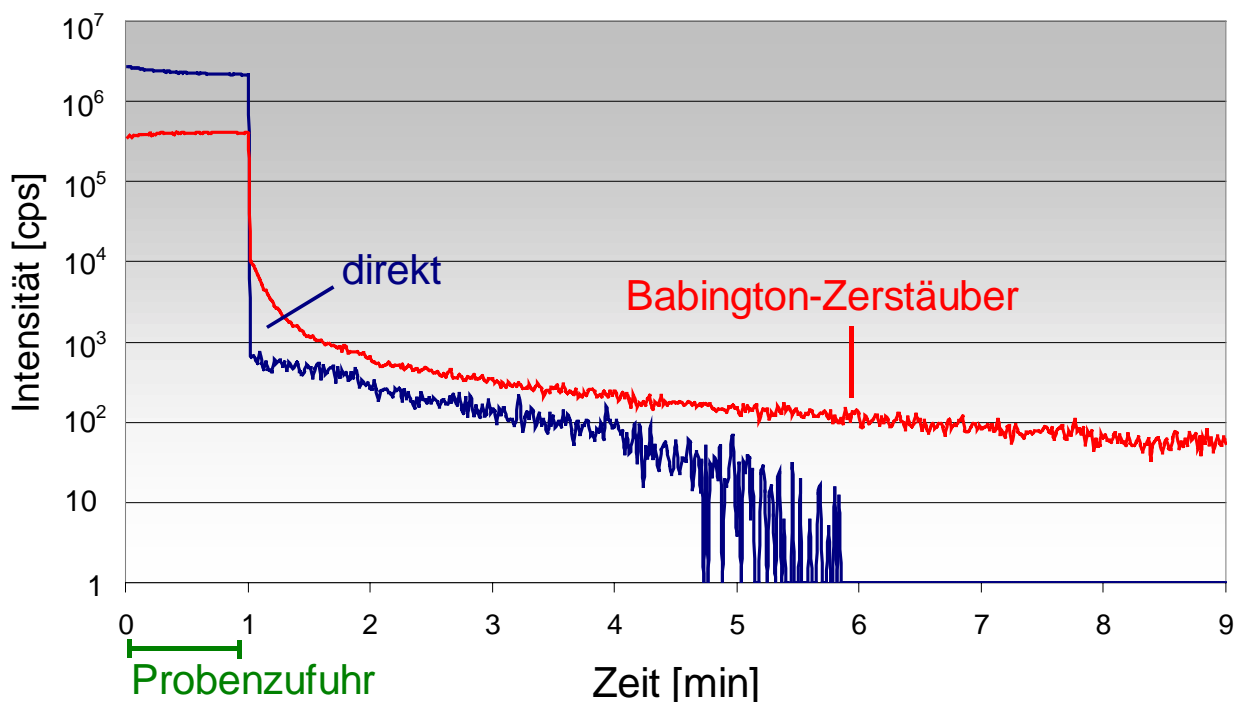
Abb. 23 Integration der Osmiumanalytik in den Gesamtanalysenprozeß der PGE Bestimmung mit einem ICP-QMS in geologischen Proben



## 3.8.2 Erprobung der Apparatur mit Os-Standardlösungen

In allen kommerziell erhältlichen Standardlösungen liegt das Osmium in Form des Hexachloroosmat-(VI)-komplexes vor. Da alle Standards und Indikatoren mit der Blanklösung zur Messung verdünnt werden, liegen sie in verdünnten Säuremischungen vor. Um nun die Umwandlung des Chlorokomplexes in  $\text{OsO}_4$  zu garantieren, wird zu der 10-20 mL Standardlösung 0,5 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugegeben. Wasserstoffperoxid oxidiert dabei Os (VI) zu  $\text{OsO}_4$  [117]. Indikation für eine Oxidation des Osmiums ist eine Detektion am ICP-MS Gerät, da nur  $\text{OsO}_4$  ausgegast werden kann. Zudem muß noch sichergestellt werden, daß dies auch für Standardlösungen mit sehr kleinen Konzentrationen geschieht. In einem Versuch wurde eine Osmiumstandardlösung einerseits mit einem herkömmlichen Zerstäubersystem und andererseits mit der Direktmethode nach Oxidation in  $\text{OsO}_4$  gemessen und verglichen. Der Standard wurde gravimetrisch als Hexachloroosmat (VI)-Komplex mit einer Konzentration von 100 ng Os/mL in der Blanklösung angesetzt. Abb. 24 zeigt zum einen die erhaltenen Intensitäten und zum anderen das Ausspülverhalten beider Systeme.

Abb. 24 Ausspülverhalten des Os bei Direktmessung durch Ausgasen als  $\text{OsO}_4$  und bei Messung mit einem konventionellen Zerstäubersystem in Lösung als Hexachloroosmat (VI)-Komplex



Wie man deutlich erkennt, ist die erreichte Intensität bei Direktausgasung um etwa das 10-fache höher gegenüber herkömmlichen Zerstäubersystem (Babington-Zerstäuber). Dies bedeutet, daß ausreichend genug  $\text{OsO}_4$  gebildet wird, so daß beim Direkteintrag sogar eine höhere Intensität gegenüber einem herkömmlichen Zerstäubersystem erreicht werden kann. Das Osmium ruft zudem große Memory-Effekte in herkömmlichen Probenzufuhrsystemen hervor. Dies erkennt man an Abb. 24, da selbst nach ca. 9 min die Intensität bei einem Zerstäubersystem nicht auf den ursprünglichen Untergrundwert abgesunken ist, sondern die Kurve in eine nur langsam abklingende Exponentialkurve übergeht. Bei der Direktmessung hingegen erhält man bereits nach 5 min wieder das ursprüngliche Untergrundsignal. Dies ist ein großer Vorteil, weil mit der größeren Intensität und dem kleineren Blindwert bessere instrumentelle Nachweisgrenzen mit dem Direktsystem erzielt werden können.

### 3.8.3 Instrumentelle Nachweisgrenze (NWG) und Reproduzierbarkeit

Um ein routinefähiges Messen bei der Direktbestimmung des  $\text{OsO}_4$  zu garantieren, wurden verschiedene Testmessungen mit Standardlösungen durchgeführt. Dabei wurde die Reproduzierbarkeit und die NWG des Systems überprüft. Zwei Standardlösungen mit ähnlicher Konzentration sollten unter gleichen Meßbedingungen, aber zu verschiedenen Meßzeiten, untersucht werden.

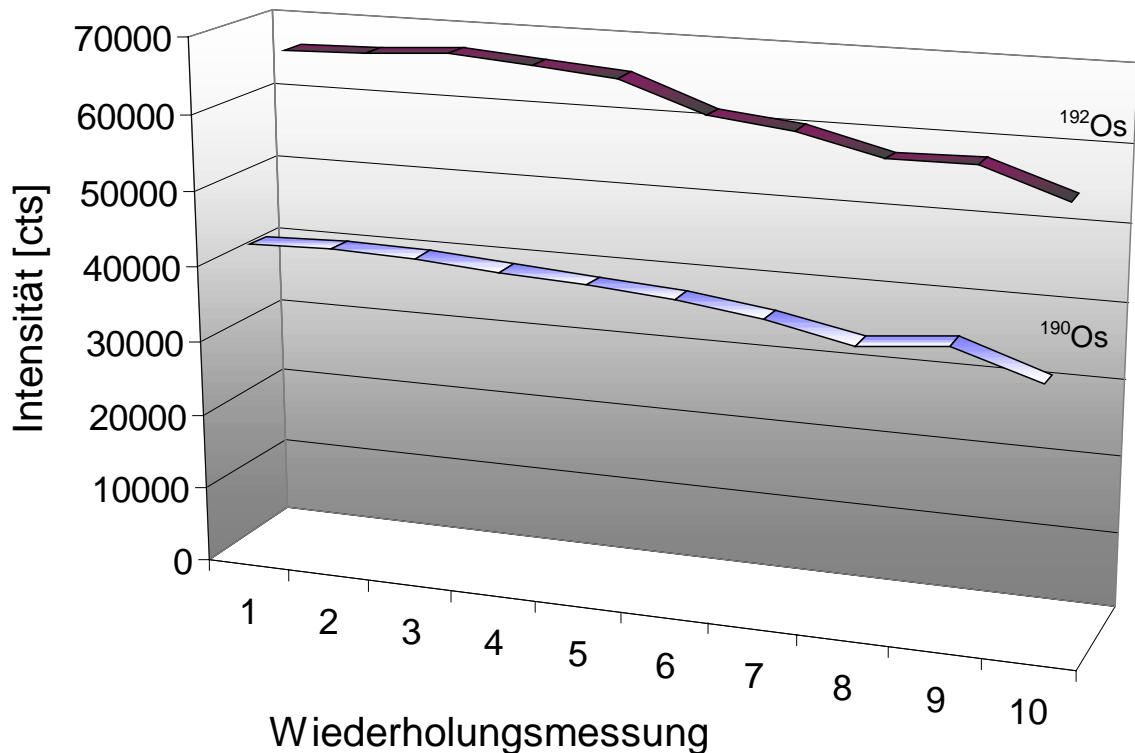
Tab. 50 NWG der Direktapparatur

	<i>Standard 1 (12,10 ng/mL)</i>	<i>Standard 1 (11,69 ng/mL)</i>
Blanklösung [cps]	$28 \pm 4$	$20 \pm 4$
Meßergebnis [cps]	68846	60176
NWG (3s Blank) [ng/mL]	0,002	0,002

Beide Standards wurden an verschiedenen Meßtagen mit einer Integrationszeit von 1,5 s auf dem Isotop  $^{192}\text{Os}$  am ICP-MS durch direktes Ausgasen bestimmt. Tab. 50 zeigt das ermittelte Meßergebnis in cps. Man sieht keine deutlichen Abweichungen zwischen den beiden Messungen. Die NWG für beide Bestimmungen liegen bei 2 pg/mL.

Um zu zeigen, in welchem Maße die  $\text{Os}^+$ -Ionenintensität durch die zeitliche Abnahme der ausgegasteten  $\text{OsO}_4$  Menge abnimmt, wurden die einzelnen Wiederholungsmessungen ( $n=10$ ) bei einer Einzelmeßzeit von 150 ms für jedes Isotop aufgenommen. Die Abnahme der Intensitäten für die Isotope  $^{190}\text{Os}$  und  $^{192}\text{Os}$  sind in Abb. 25 graphisch dargestellt

Abb. 25 Wiederholungsmessungen (n=10) eines Os Standards mit direktem Ausgasen des Os als OsO<sub>4</sub>



Es wurde ein Intensitätsverlust von 20 % für beide Isotope zwischen erster und letzter Wiederholungsmessung festgestellt. Für die Messungen unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse ist das Isotopenverhältnis entscheidend. Wie aus Tab. 51 zu erkennen ist, ändern sich die Isotopenverhältnisse der zeitlich unterschiedlich aufgenommenen, einzelnen Wiederholungsmessungen nicht signifikant.

Der Intensitätsverlust wirkt sich auf beide Isotope gleichermaßen aus, so daß das Isotopenverhältnis mit einer relativen Standardabweichung von 1,5 % gemessen werden kann. Es kommt zudem zu keiner Isotopenfraktionierung, da das gefundene Isotopenverhältnis dem wahren Wert (IUPAC) von 0,6439 [118] entspricht. Isotopenverhältnis-messungen des Os können somit bei der Verwendung der konstruierten Ausgasungsapparatur mit der für ein Quadrupol üblichen Präzision durchgeführt werden.

Tab. 51 Isotopenverhältnis  $^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}$  der einzelnen Wiederholungsmessungen (n=10)

<i>Wiederholungsmessung</i>	<i>Isotopenverhältnis <math>^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}</math></i>
1	0,644
2	0,647
3	0,636
4	0,633
5	0,631
6	0,659
7	0,649
8	0,639
9	0,655
10	0,634
Mittelwert $\pm$ SD	0,643 $\pm$ 0,01

#### 3.8.4 Charakterisierung des Osmiumindikators

Für die Herstellung des für die MSIVA von Os verwendeten Indikators wurde eine im Arbeitskreis vorhandene Stammlösung, die auf dem Isotop  $^{190}\text{Os}$  angereichert ist, verdünnt. Die Darstellung der Indikatorstammlösung ist in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben [119]. Die Charakterisierung der Isotopenhäufigkeiten erfolgte am ICP-MS durch 10 unabhängige Messungen. Tab. 52 führt die erhaltenen Isotopenhäufigkeiten auf. Als Molmasse wurde aus den massenspektrometrisch gemessenen Isotopenhäufigkeiten für Osmium  $M_{\text{ind}} = 189,914$  g/mol errechnet. Der Gehalt der Indikatorstammlösung ist in einer früheren Arbeit [119] genauso mit inverser MSIVA und den Bestimmungsmethoden der TIMS und der ICP-MS ermittelt worden. Diese Konzentration wurde für die Bestimmung der geologischen Proben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, übernommen und ist in Tab. 53 aufgeführt.

Tab. 52 Mit ICP-MS gemessene Isotopenhäufigkeiten des Os Indikators

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Isotop</i>	<i>h [%]</i>	<i>S<sub>rel</sub> [%]</i>
Osmium	10	184	0,00009 ± 0,00003	33,33
		186	0,00091 ± 0,00013	14,28
		187	0,0030 ± 0,0005	16,66
		188	0,080 ± 0,001	1,25
		189	6,546 ± 0,075	1,13
		190	92,24 ± 0,08	0,09
		192	1,13 ± 0,01	0,88

Tab. 53 Gehalt der <sup>190</sup>Os-angereicherten Indikatorlösung

<i>Datum</i>	<i>Element</i>	<i>Gehalt [Atome/g]</i>
17.11.99	Osmium	(6,881 ± 0,259) x10 <sup>16</sup>

### 3.8.5 Mit ICP-QMS gemessene Isotopenhäufigkeiten des Osmiums einer Probe natürlicher Isotopenzusammensetzung

Wie schon in Kap. 3.3.6 beschrieben, werden bei der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse neben den Indikatordaten auch die natürlichen Isotopenhäufigkeiten des Standards für die Gehaltsberechnung benötigt (siehe Kap. 2.1.1). Die in Tab. 54 aufgeführten relativen Häufigkeiten wurden durch Direktbestimmung nach Ausgasen des flüchtigen OsO<sub>4</sub> ermittelt.

### 3.8.6 Überprüfung der Standards für die integrierte Os-Analytik

Ein Problem für die Messung realer Proben könnten Instabilitäten der Standardlösungen darstellen. Eine falsche Konzentration in den Standardlösungen verfälscht das mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse ermittelte Meßergebnis in realen Proben, da mit inverser MSIVA der Gehalt des Indikators fehlerhaft bestimmt wird. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Os-Standards nach Verdünnung miteinander verglichen. Die beiden Stammlösungen der Standards wurden so verdünnt, daß sie die gleiche Konzentration von 10 ng/mL aufwiesen.

Tab. 54 Am ICP-MS bestimmte Isotopenhäufigkeiten eines Os Standards mit natürlicher Isotopenzusammensetzung

<i>Element</i>	<i>n</i>	<i>Isotop</i>	<i>h [%]</i>	<i>S<sub>rel</sub> [%]</i>
Osmium	10	184	0.020 ± 0.003	33,33
		186	1.56 ± 0.01	14,28
		187	1.43 ± 0.01	16,66
		188	13.14 ± 0.10	1,25
		189	15.95 ± 0.13	1,13
		190	26.78 ± 0.21	0,09
		192	41.12 ± 0.18	0,88

Bei den einzelnen Standardlösungen handelte es sich um zwei käufliche Standards von der Fa. Alfa. Der erste Standard wurde als Einzelementstandard am 25.08.1999 bezogen. Die zweite Standardstammlösung war die am 08.05.00 bezogene Multielementlösung, die auch schon in Kap. 3.3.7. näher untersucht wurde. Tab. 55 enthält die Ergebnisse der auf 10 ng Os/mL verdünnten Standards. Gemessen wurde auf den Isotopen <sup>189</sup>Os und <sup>190</sup>Os, da nach Charakterisierung des Indikators die Isotope <sup>189</sup>Os und <sup>190</sup>Os für die Isotopenverdünnungsanalyse benutzt wurden.

Tab. 55 Messung verschiedener Os Standardlösungen mit dergleichen Konzentration am ICP-MS

Standardlösung	Intensität [cps]	
	<sup>190</sup> Os	<sup>189</sup> Os
Einzelementstandard (Alfa, 25.08.99)	37789	22198
Multielementstandard (Alfa, 08.05.00)	37967	22292

Man sieht deutlich, daß auch die Os-Standards in konzentrierten HCl Lösungen sehr stabil sind, da auch hier vom Hersteller lediglich ein Zeitraum von 1 Jahr für die Haltbarkeit garantiert wird. Die Meßergebnisse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar.

### 3.8.7 Os Bestimmung in geologischen Proben mit ICP-QMSIVA

Zunächst wurde das Os in dem Standardreferenzmaterial UMT-1 bestimmt. Simultan zur Analyse des Os in geologischen Proben wird jeweils in einem der fünf Aufschlußgefäße die Blindwertbestimmung (nur Indikatoreinwaage) durchgeführt. Dabei wurde die Nachweisgrenze aus drei unabhängigen Blindwertbestimmungen ermittelt (Tab. 56).

Tab. 56 Blindwerte und Nachweisgrenze für Os bei Direktbestimmung aus realen Proben

<i>Element</i>	<i>Blindwert</i>	<i>absolute NWG (3s Blank)</i>	<i>NWG für 0,2 g Probe</i>
Os	(12 ± 7) pg	0,021 ng	0,105 ng/g

Vom Institut CAMNET gemachte, provisorische Angaben über den Os-Gehalt in der Probe liegen bei ca. 8 ng/g. Es wurden parallel vier Proben und ein Blindwert bestimmt. Das Isotopenverhältnis  $^{190}\text{Os}/^{189}\text{Os}$  wurde nach dem Aufschluß am Quadrupol ICP-QMS gemessen. Alle Meßergebnisse wurden durch Subtraktion mit dem ermittelten Blindwert von 0,1 ng/g korrigiert. Tab. 57 listet die einzelnen Meßergebnisse auf.

Tab. 57 Ergebnisse der Osmiumuntersuchung im Referenzmaterial UMT-1

<i>Analyse</i>	<i>E<sub>Pr</sub> [g]</i>	<i>E<sub>Ind</sub> [g]</i>	<i><math>^{190}\text{Os}/^{189}\text{Os}</math></i>	<i>Os [ng/g]</i>
1	0,24482	0,17862	2,903	7,01
2	0,19355	0,20223	3,365	6,78
3	0,10428	0,20423	4,452	7,12
4	0,19137	0,18418	3,242	7,02
MW ± SD				7,0 ± 0,1

Die entsprechenden Ergebnisse der Os-Bestimmung in einem Chromit--Gestein bzw. einem auch anderweitig untersuchten Chromit (Referenzmaterial CHR-Bkg) sind in den Tabn. 58 und 59 zusammengefasst.



Tab. 58 Bestimmung des Os in einem Chromit-Gestein

<i>Analyse</i>	<i>Os [ng/g]</i>
1	9,52
2	4,26
3	8,00
4	5,74
MW ± SD	6,9 ± 2,3

Tab. 59 Bestimmung des Os in dem Referenzmaterial CHR-Bkg

<i>Analyse</i>	<i>Os [ng/g]</i>
1	25,55
2	22,10
3	19,97
4	36,32
MW ± SD	26,0 ± 7,3

### 3.9 Versuche zur Integration des Rhodiums in die PGE - Analytik mit einem ICP-QMS

#### 3.9.1 Integration des Rh in den naßchemischen Aufarbeitungsprozeß

Das monoisotopische Rhodium ( $^{103}\text{Rh}$ ) erlaubt wegen eines fehlenden Indikatorisotops keine routinefähige Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse. Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein Weg gefunden werden, der neben den mit Isotopenverdünnungsanalyse bestimmten Elementen, Rhodium in den Analysenprozeß integriert. Die Massenzahl des Rhodiums ist am stärksten durch Molekülionenkombinationen am ICP-QMS interferiert. Eine Trennung des Elementes von diesen potentiell störenden Elementen ist aus diesem Grund unbedingt notwendig. Da im entwickelten ICP-QMSIVA Verfahren die Separation der PGE von den Störionen mit Ionenaustausch-Chromatographie erfolgte, lag es nahe, eventuell die Bildung von Chlorokomplexen des Rhodiums, für eine entsprechende Abtrennung von Störionen zu nutzen. Um eine hohe Genauigkeit des Analysenergebnisses zu erzielen, sollte die Standardaddition angewandt werden. Das Schema einer möglichen Aufarbeitung für die Bestimmung aller PGE ist Abb. 26 zu entnehmen.

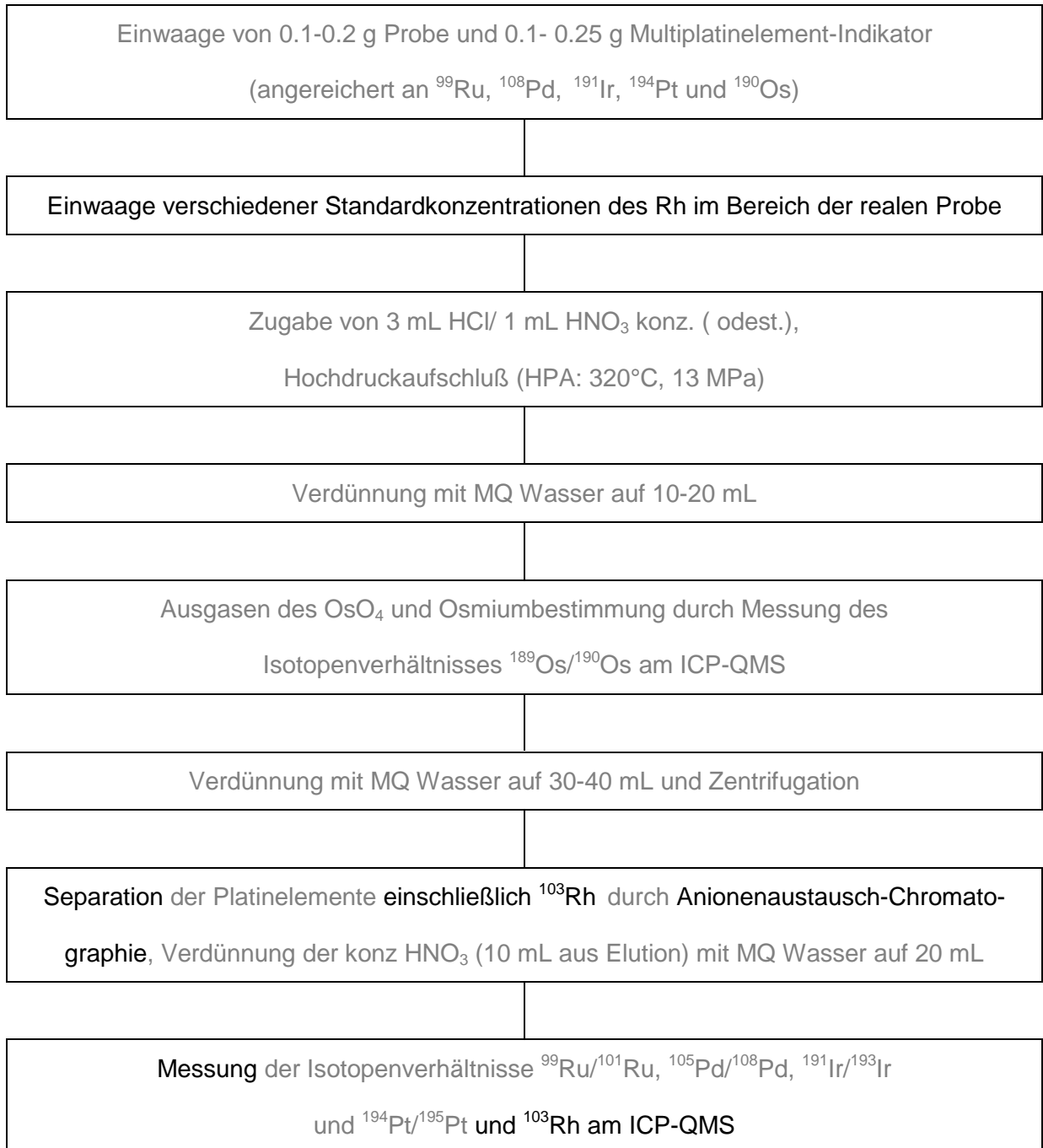
#### 3.9.2 Versuche zur Anionenaustausch-Chromatographie des Rh

Die Vorversuche der Separation des Rhodiums lehnen sich an die in Kap. 3.3.2. beschriebenen Versuche der ionenchromatographischen Trennung der anderen PGE an. Das Rhodium wurde in einem Versuch mit einer neu zusammengestellten Modelllösung, bestehend aus 10 ng/mL Cd, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Hf, Pb und 1 ng/mL Rh, von den Matrixelementen getrennt. Gerade Pb spielt als potentielles Störelement eine wichtige Rolle, da das doppelt geladene  $^{206}\text{Pb}^{2+}$  eine Interferenz erzeugt. Tabn. 60 und 61 zeigen die Fraktionen des Elutionsprofils und die dazugehörigen Meßergebnisse.

Tab. 60 Am ICP-QMS gemessene Fraktionen der Modelllösung für die  $^{103}\text{Rh}$  Bestimmung

<i>Fraktion</i>	<i>Lösung [mL]</i>
1	20 mL direkt eluierte Modelllösung
2	20 mL 2 mol/L $\text{HNO}_3$
3	20 mL halbkonz. $\text{HNO}_3$

Abb. 26 Integration des Rhodium in den Analysenprozeß zur Bestimmung der PGE in geologischen und Umweltproben



Tab. 61 Am ICP-QMS ermittelte Intensitäten für die einzelnen Fraktionen

<i>Element</i>	<i>1. Fraktion [cps]</i>	<i>2. Fraktion [cps]</i>	<i>3. Fraktion [cps]</i>
Cd	24628	6815	30
Ni	94470	1210	70
Cu	107783	15617	289
Zn	114927	5052	0
Rb	117955	566	0
Sr	158850	1750	15
Y	320428	889	144
Hf	216537	1143	32
Pb	247314	417643	32
Rh	24628	6815	30

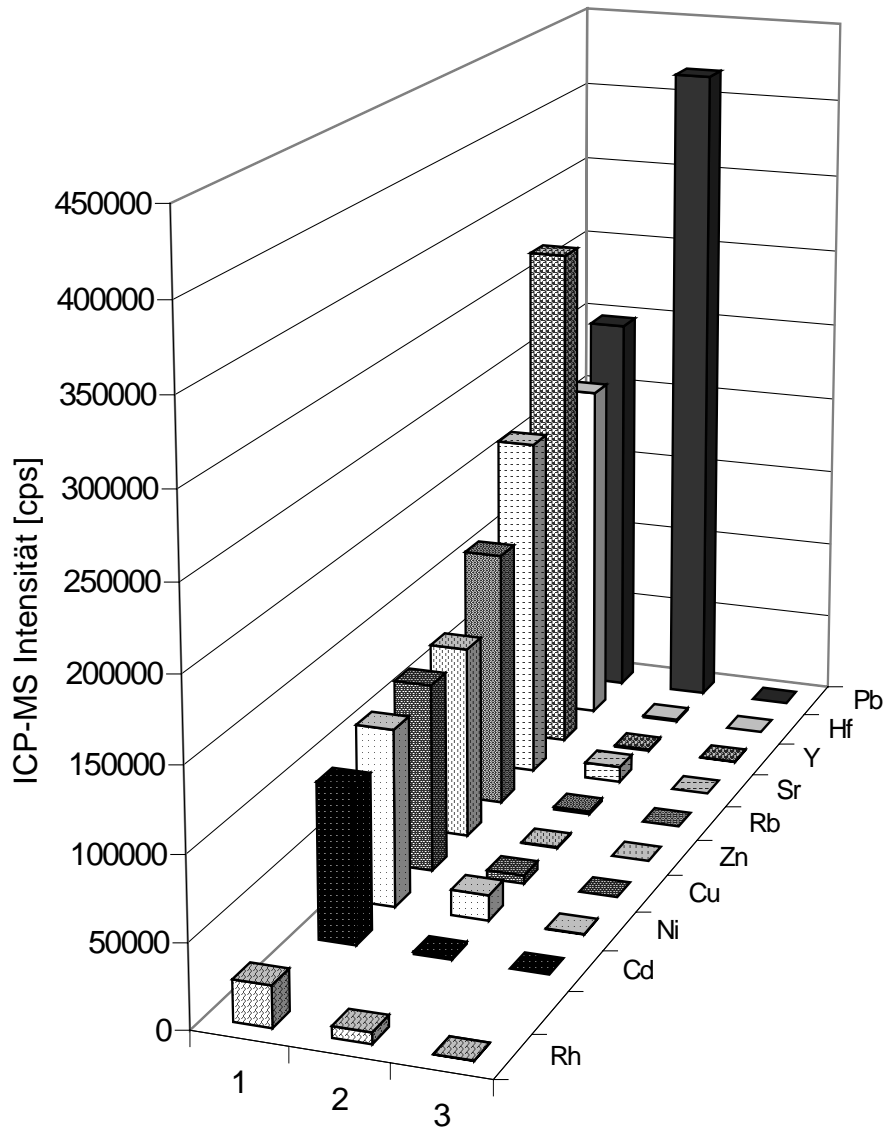
Abb. 27 zeigt deutlich, daß die letzte Fraktion kein Rh enthält. Bei der viermaligen Wiederholung des Versuches konnten nur sehr unterschiedliche Wiederfindungen von Rhodium in den einzelnen Fraktionen ermittelt werden. Tab. 62 verdeutlicht die starken Abweichungen der Wiederfindung des Rhodiums in den einzelnen Fraktionen.

Tab. 62 Bereich der Wiederfindung des Rh nach der Anionenaustausch-Chromatographie in 4 Parallelversuchen

nach HPA Aufschluß [%]	1. Fraktion [%]	2 mol/L HNO <sub>3</sub> [%]	HNO <sub>3</sub> konz. [%]
98	24,99-65	64,99-25	0,01

Da die prozentuale Wiederfindung in den einzelnen Fraktionen so unterschiedlich ist, ist eine Bestimmung durch Standardaddition bei Verwendung der Separation mit Anionenaustausch-Chromatographie nicht möglich. Die Wiederfindung in der letzten Fraktion war zwar bei allen Versuchsdurchführungen mit 0,01% gleich, jedoch ist sie für eine Versuchsdurchführung mit realen Proben zu niedrig. Die sehr unterschiedliche Wiederfindung des Rhodiums in den verschiedenen Fraktionen der chromatographischen Trennung konnte auch an einer Realprobe bestätigt werden.

Abb. 27 Graphische Darstellung des Elutionsprofils für Rhodium neben potentiellen Störionen



## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Optimierung der Meßtechnik

In den letzten Jahren wurde die analytische Chemie durch instrumentelle Neuentwicklungen stark vorangetrieben. Auf dem Gebiet der Elementspurenanalyse ist hier vor allem die Analytik mit einem ICP-MS hervorzuheben, die derzeit eine der empfindlichsten spurenanalytischen Multielementmethoden darstellt. Der große Vorteil dieser Technik ist, daß Messungen mit einem ICP-MS ohne aufwendige Probenaufarbeitungen auskommen, da Aufschlußlösungen nach einem optionalen Verdünnungsschritt als flüssige Matrix analysiert werden können. Die Probenzuführung erfolgt hierbei über Zerstäubersysteme, die aus der Flüssigkeit ein Aerosol erzeugen, das in einem Argonstrom direkt ins Plasma eingebracht wird. Diese Arbeit konnte jedoch zeigen, daß für die Ultrapurenanalyse von Elementen an einem ICP-QMS eine Separation des Analyten dringend notwendig ist, da gerade spektrale Interferenzen das Meßergebnis im Ultrapurenbereich beeinflussen.

Dringend erforderlich ist auch ein modernes Meßsystem, da das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren nur mit einem ICP-QMS neuester Generation angewendet werden kann. So konnten z.B. Vorarbeiten am Massenspektrometer Spectromass 2000 nicht zur Auswertung herangezogen werden. Ein großer Nachteil der Ultrapurenanalyse sind die geringen Intensitäten, die man nach Verdünnung der Aufschlußlösung erhält. Das Spectromass 2000 unterscheidet sich vor allem von dem HP 4500 in der Detektion der einzelnen Ereignisse. Während dem HP 4500 zwei Arten der Detektion des SEV-Detektors (Sekundärelektronenvervielfacher) zur Verfügung stehen, zum einen der pulse-counting Modus, zum anderen der Analog Modus, steht dem Spectromass 2000 mit dem CEM-Detektor (channel electron multiplier) nur der Analog Modus zur Verfügung. Dies ist für eine Analytik im  $\mu\text{g/g}$ -Maßstab unerheblich, jedoch ist die Präzision einer Isotopenverhältnismessung im  $\text{ng/g}$ -Maßstab in einer realen Probe unter Berücksichtigung einer optionalen Verdünnung nach dem Aufschluß und Messung im  $\text{pg/g}$ -Maßstab nur im pulse counting Modus möglich. Tab. 63 demonstriert anhand eines experimentell erfaßten Datensatzes, wie die Detektionsunterschiede sich auf die Gehaltsermittlung der PGE im Ultrapurenbereich auswirken. Es wurde ein Aufschluß einer Gesteinsprobe, des Referenzmaterial UMT-1, nach dem entwickelten Verfahren durchgeführt und an den verschiedenen ICP-QMS Geräten gemessen. Dabei wurde Pt jeweils in einem Aufschluß dieser Probe mehrmals mit insgesamt 4 Messungen am jeweiligen Massenspektrometer bestimmt. Die Aufarbeitungsschritte bzw. Probenvorbereitung war für beide Meßreihen gleich. Die Standardabweichung in der Tab. 63 demonstriert somit lediglich die interne Standardabweichung der Messung mit dem jeweiligen ICP-QMS.

Tab. 63 Vergleich der Pt-Bestimmung im Referenzmaterial UMT-1 mit den Massenspektrometern vom Typ Spektromass 2000 und HP 4500

Gerät	Detektionsmodus	MW $\pm$ SD [ng/g]
Spektromass 2000	Analog	141,86 $\pm$ 15,69
HP4500	pulse counting	77,56 $\pm$ 0,49

Der Mittelwert ist aufgrund der festgestellten Probeninhomogenität des Referenzmaterials UMT-1 (siehe Abschnitt 4.5.2) nicht identisch. Jedoch fällt sofort auf, daß man im pulse counting Modus nach Auswertung vier unabhängiger Isotopenverhältnismessungen des gleichen Probenaufschlusses zu einer erwarteten niedrigen Standardabweichung von 0,63 % kommt. Dagegen ist die interne Standardabweichung nach Auswertung der Meßdaten im Analog Modus sehr viel größer (11,03%). Ursache des Problems ist, daß im pulse counting Modus alle ankommenden Ereignisse am Detektor, sofern sie die Diskriminatorschwelle übersteigen, einzeln detektiert werden, während im Analog Modus ein integriertes Signal über mehrere Ereignisse erzeugt wird. Der Analog Modus ist deshalb für hohe Konzentrationen ( $\mu\text{g/g}$ ) mit einer hohen Ereignisdichte gut geeignet, jedoch versagt dieser Modus bei der Ermittlung von geringen Konzentrationen. Dies gilt besonders für den Einsatz der Isotopenverdünnungstechnik, da in diesem Fall äußerst präzise Isotopenverhältnisse auch bei kleinen Konzentrationen erzielt werden müssen.

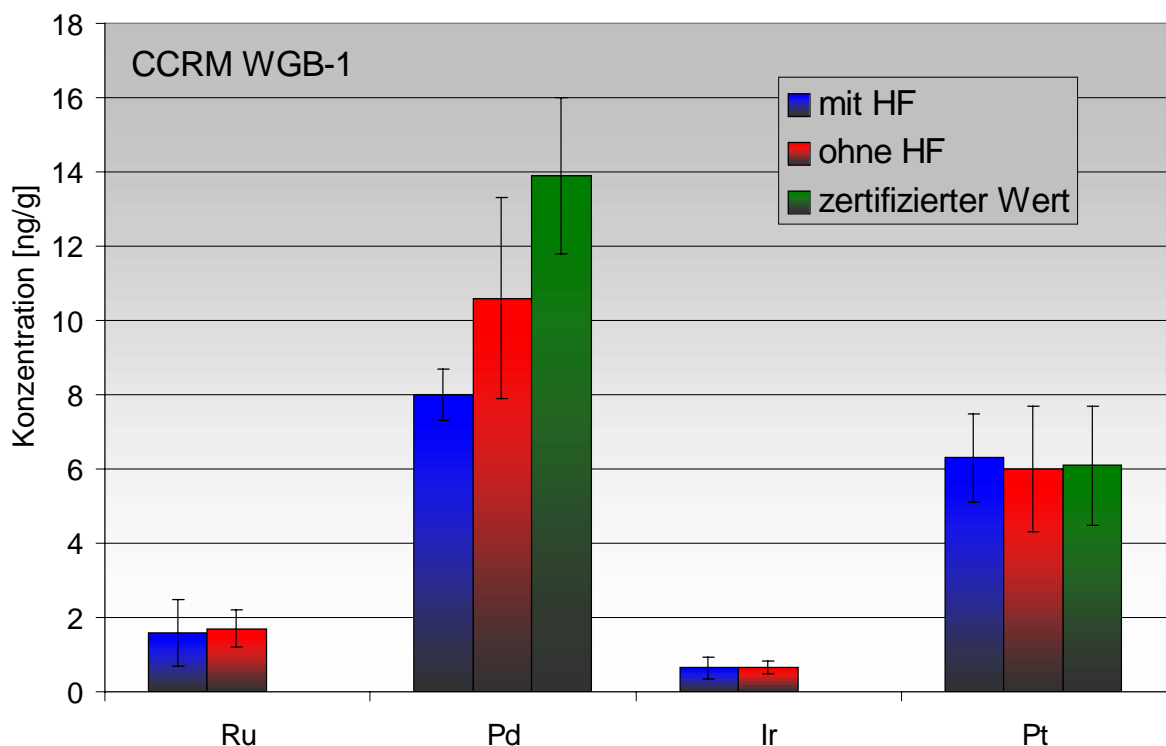
Doch nicht nur der Einsatz eines hochmodernen Meßgerätes, sondern auch Optimierungen in der Probenezufuhr trugen zu einer stark verbesserten Meßtechnik bei, die die Ultraspurenbestimmung der PGE aus realen Proben ermöglichte. So lassen sich die Intensitäten am ICP-QMS in der Regel um das 10-fache steigern, bei gleichzeitiger Reduktion störender Interferenzen wie der Oxidioneninterferenz (Absenken der Oxidbildungsrate von 0,1 % auf 0,01 %), wenn ein Ultraschallzerstäuber das konventionelle Zerstäubersystem (Meinhard- oder V-Spalt (Babington)- Zerstäuber) ersetzt. Eine Steigerung der Empfindlichkeit am ICP-QMS für die Bestimmung von Ultraspuren mit ICP-QMSIVA ist nützlich, da dadurch die Präzision der Isotopenverhältnismessungen durch eine bessere Zählstatistik erhöht wird. Eine gerätetechnische Herabsetzung von Molekülioneninterferenzen (wie die Oxidioneninterferenz von z.B.  $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$  auf  $^{194}\text{Pt}^+$ ) kann hilfreich sein, ist aber für die Bestimmung im Ultraspurenbereich nicht ausreichend (vgl. Abschnitt 4.3.1)

## 4.2 Aufschlußverfahren für Umwelt- und geologische Proben

Das hier entwickelte Verfahren (Kap. 3.3) zeigt, daß eine Ultraspurenbestimmung der PGE unter Verwendung eines Naßaufschlußsystems möglich ist, wenn einige Parameter berücksichtigt werden. Das Säuregemisch sollte so gewählt sein, daß man unter sehr starken Reaktionsbedingungen auch kritisch aufzuschließende Matrices auflösen kann. Wie die Arbeit zeigt, gelingt ein vollständiger Aufschluß von Gesteinen und Straßenstäuben nur, wenn 0,2 g Probe im HPA bei 300°C mit Königswasser aufgeschlossen werden und der silikatische Restanteil anschließend nach wiederholter Zugabe von frischem Königswasser und HF in einer Labormikrowelle umgesetzt wird. Nach dem kombinierten Aufschlußverfahren erhält man eine klare Lösung, so daß eine vollständige Umsetzung stattfand.

In dieser Arbeit wurden Umwelt- und geologische Proben mit Königswasser im HPA mit und ohne zusätzlichen, mikrowellenunterstützten HF-Aufschluß untersucht. Abb. 28 zeigt die Untersuchung des Referenzmaterials WGB-1, in der die Gehaltsbestimmungen mit und ohne zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur gegenüber den zertifizierten Werten dargestellt sind.

Abb. 28 Vergleich der Bestimmung im Referenzmaterial WGB-1 mit und ohne zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur





Das Auflösen des silikatischen Anteils mit zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur im Referenzmaterial WGB-1 unterschied sich nicht im Ergebnis zu einem HPA-Aufschluß mit Königswasser.

Der naßchemische Aufschluß wird in der Literatur kritisch diskutiert [58, 71], da für metallisches Os, Ir und Ru eine Säureresistenz nachgewiesen wurde. Chromitgesteinen wurde eine Unlöslichkeit der PGE mit Königswasser nachgewiesen [58]. Diese Unlöslichkeit bezieht sich auch auf Mineralien wie Cooperite und Braggite ((Pt,Pd,Ni)S), Osmiridium (Ir,Os), Sperrylite (PtAs<sub>2</sub>) und Lauderite ((Ru,Os,Ir)S<sub>2</sub>). Die PGE aus diesen Verbindungen wurden alle als unlöslich gegenüber Säuremischungen eingestuft, da man kein reproduzierbares, analytisches Resultat erzielte. In Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen naßchemischen Versuche, Gesamtgehalte der PGE in Chromiten zu bestimmen, wurden systematische Untersuchungen an einem Chromitgestein durchgeführt. Der große Unterschied dieser Arbeit bestand darin, daß bei dem in der Literatur beschriebenen Verfahren nach Einwaage von 10 g Probe versucht wurde, die PGE mit 20 mL Königswasser unter Rühren bei Raumtemperatur 1 h lang zu lösen. Bei Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse und einer Probeneinwaage von nur 0,2 g, werden dagegen in dieser Arbeit die Proben bei ca. 300°C im HPA behandelt. Dies unterscheidet sich auch von bisher beschriebenen Aufschlußmethoden mit dem HPA [4, 11, 75], die bei Reaktionstemperaturen unter 200°C blieben. Tab. 64 dokumentiert die Gehaltsbestimmung der PGE im unteren ng/g Bereich in einem Chromitgestein mit und ohne zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur.

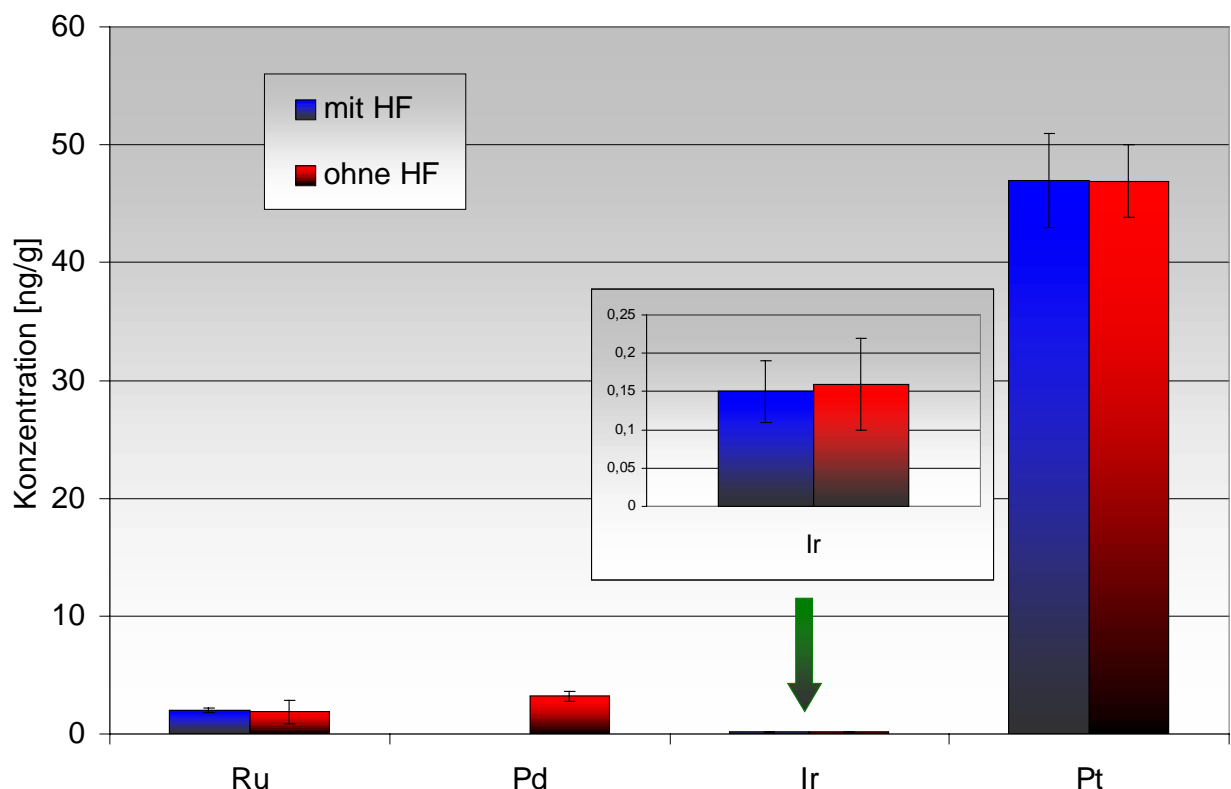
Tab. 64 Gehaltsbestimmung der PGE im HPA mit Königswasser mit und ohne zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur in einem Chromit

Element	Konzentration ± SD [ng/g]	
	ohne HF Aufschluß	mit HF Aufschluß
Pt	3,4 ± 0,3	3,6 ± 0,5
Pd	2,4 ± 0,1	2,8 ± 0,6
Ir	5,5 ± 0,9	5,9 ± 0,4
Ru	27,3 ± 3,7	28,9 ± 3,7

Auch bei einer geologischen Probe, die aufgrund ihrer schlecht zu lösenden Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen schwierig aufzuschließen war, konnten keine signifikanten Unterschiede im Ergebnis zwischen den Aufschlüssen mit und ohne Zusatz von HF festgestellt werden.

Einen weiteren Beweis dafür, daß zur PGE-Bestimmung in der Regel der Silikatanteil der Probe nicht gelöst werden muß, liefert die Untersuchung des Straßenstaubes „Tanzenberg-Tunnel“, die ebenfalls mit und ohne zusätzlichem, mikrowellenunterstützten HF-Aufschluß durchgeführt wurde. Dabei fehlen die Daten von Pd beim Aufschluß mit HF in der Mikrowellenapparatur, da zum Zeitpunkt dieser Untersuchung der Aufschluß ohne Separation der PGE durchgeführt wurde und somit eine Bestimmung des Pd unmöglich war. Die graphische Darstellung in Abb. 29 vergleicht demnach nur die Elemente Pt, Ru und Ir mit und ohne zusätzlichem, mikrowellenunterstützten HF-Aufschluß im Straßenstaub.

Abb.29 Vergleich der Bestimmung im Straßenstaub „Tanzenberg-Tunnel“ mit und ohne zusätzlichem HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur



Gegen konz. Säuren inerte PGE und deren Verbindungen lösen sich offensichtlich vollständig unter den in diesem Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen im HPA in den vorhandenen, kleinen Konzentrationen.

Danach ist ein zusätzlicher HF-Aufschluß in der Mikrowellenapparatur nicht nötig, da eine Isotopenequilibration zwischen Indikator und Probe im HPA Aufschluß mit Königswasser bei ca. 300°C erreicht wird. In geologischen Proben und Umweltproben gibt es keine Anzeichen für eine etwaige Interkalation der PGE in ein silikatisches Gitter. Es liegen die PGE in den Proben entweder gediegen oder in chemischen Verbindungen neben der

silikatischen Matrix vor. Dies entspricht auch den in Kap. 1.1. beschriebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften der PGE und ist auch durch bisherige Veröffentlichungen bestätigt [120].

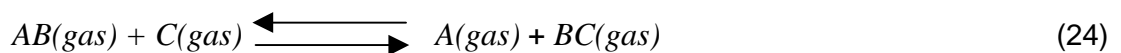
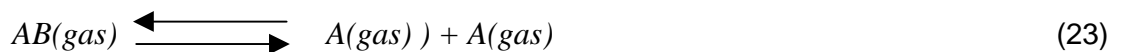
Es ist demnach eine Frage der Probeneinwaage, des Säuregemisches und der Reaktionsbedingungen, ob bei einem Naßaufschluß alle PGE aus der Probe herausgelöst werden. Das vorgestellte Aufschlußverfahren stößt dann an seine Grenzen, wenn man zum einen die Probeneinwaage erhöhen möchte und zum andern die PGE (speziell Ir und Os) als reines Metallpulver aufschließen will. das Verfahren ist lediglich für die Ultrapurenanalyse der PGE in verschiedenen Matrices konzipiert.

### 4.3 Chromatographische Matrix/PGE-Spurentrennung

#### 4.3.1 Spektrale Interferenzen von PGE bei der ICP-QMS Messung isotopenverdünnter Proben

Schon seit den 60iger Jahren wird aus physikalisch-chemischer Sicht die „Chemie der anorganischen Gase“ diskutiert. Eine Übersicht in der Literatur präsentiert zahlreiche Ergebnisse [121]. Es wurden hier bei hohen Temperaturen und einem thermodynamischen Gleichgewicht Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, welche Kombinationen verschiedener Elemente bzw. Elementverbindungen in der Gasphase entstehen. Grundlage der Untersuchungen ist die Knudsen Zelle, in der Molekülionenspezies in Abhängigkeit von der Temperatur gebildet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit kann nicht detailliert auf Einzelheiten dieser Arbeiten eingegangen werden.

Im Rahmen der Diskussion dieses Kapitels sind allerdings solche Reaktionen von Interesse, die in der ICP-MS zu interferierenden und damit die Messung störenden Molekülionen führen können. So wurden in Knudsenzellen u.a. die Gleichgewichte der Gln. 23-25 untersucht:



Für diese Arbeit sind beispielhaft einige Temperaturbereiche der Umwandlung, die dabei entstehende Gasspezies mit der Art der Molekülioneninterferenz (Verbindungstyp) angegeben (Tab. 65). Die mit der Knudsen Zelle ermittelten Werte können jedoch nicht ohne weiteres auf Reaktionen im induktiv gekoppelten Plasma übertragen werden, da in diesem Plasma kein thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden ist. Es ist jedoch vorstellbar, daß

unter bestimmten Voraussetzungen alle in Abschnitt 2.1.6. beschriebenen Isotopenkombinationen in einem ICP-MS Plasma (mit Temperaturen um 9000 K) gebildet werden können.

Tab. 65 Beispiele für die mit der Knudsen Zelle und der Magnetsektorfeld Massenspektrometrie untersuchten Gasspezies [121]

System in der Knudsen Zelle	Temperaturbereich [K]	Gasspezies	Verbindungstyp
LiCl + Cu(I)Cl	1027 - 1211	LiCl, (LiCl) <sub>2</sub> , (CuCl) <sub>3</sub> , (CuCl) <sub>4</sub> , LiCu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> CuCl <sub>3</sub>	Halogenide (Chloride)
Pd + Ge	1595 - 1745	PdGe, PdGe <sub>2</sub> , PdGe <sub>3</sub>	Cluster
Cr	1542 - 1819	Cr, Cr <sub>2</sub>	Dimer
SrO	2010 - 2102	Sr, O <sub>2</sub> , SrO	Oxide
Y + Pt	2259 - 2736	Y, Pt, Pt <sub>2</sub> , YPt	intermetallisch

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentell Daten ermittelt, die auf bestimmte Störungen vor allem durch Molekülioneninterferenzen hinweisen. Gerade die Versuche an den Tunnelstäuben und am Referenzmaterial UMT-1 in der Anfangsphase dieser Arbeit zeigten, daß das Element Pd mit der Isotopenverdünnungsanalyse nicht bestimmt werden konnte, ohne eine Separation von der Matrix durchzuführen. Das Ergebnis der Untersuchungen für das Referenzmaterial UMT-1 mit und ohne Separation der PGE aus der Matrix ist in Tab. 66 dokumentiert.

Tab. 66 Vergleich der PGE Gehaltsbestimmung im Referenzmaterial UMT-1 mit und ohne Separation

<i>Element</i>	<i>Konzentration ± SD [ng/g]</i>	
	<i>Ohne Separation</i>	<i>Mit Separation</i>
Ru	13,9 ± 0,3	11,0 ± 0,7
Pd	nicht bestimmbar	108 ± 5
Ir	8,2 ± 0,2	8,6 ± 0,9
Pt	103 ± 27	135 ± 70

Bei der Untersuchung des Referenzmaterials UMT-1 konnte festgestellt werden, daß Meßergebnisse durch die Art der Probenaufbereitung z.T. sehr stark, andererseits aber auch nur minimal voneinander abweichen. Generell glaubt man, daß mit einer multielementfähigen Meßmethode wie der ICP-MS alles gemessen und zudem schnell bestimmt werden kann. Jedoch können spektrale Interferenzen bei der Ultrapurenanalyse der PGE das Meßergebnis verfälschen. Der Einsatz der definitiven Isotopenverdünnungsanalyse kann so durch fehlerhafte Bestimmung der Isotopenverhältnisse zu falschen Meßergebnissen führen. Wie es aus Tab. 66 und Kap. 3.6.4 ersichtlich ist, läßt sich der Gehalt für Pd mit der Isotopenverdünnungsanalyse ohne Separation nicht bestimmen, da nach Auswertung keine sinnvollen, analytischen Daten erhalten wurden. Dies wird vor allem durch die negative Gehaltsbestimmung in einer Probe dokumentiert (vgl. Kap. 3.6.4). Es ist ein Anzeichen dafür, daß entweder die Isotopenverhältnismessung von  $^{105}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}$  durch isobare Interferenzen anderer Nuklide oder Molekülioneninterferenzen gestört wurde oder daß keine Isotopenequilibration stattfand. Die zuletzt genannte Möglichkeit ist jedoch ausgeschlossen, da eine richtige Gehaltsbestimmung in diesem Referenzmaterial mit dem gleichen Verfahren mit chromatographischer Separation möglich war. Die alternative Untersuchung mit Separation der PGE aus der Probe durch Anionenaustausch-Chromatographie konnte zur Aufklärung beitragen, da Pd durch Separation von der Matrix bestimmt werden konnte. Die Ru Werte unterschieden sich leicht, wobei der Wert mit Separation dem zertifizierten Wert entsprach und der ohne Separation einen höheren Gehalt aufzeigte. Dies wurde einer Beeinflussung durch spektrale Interferenzen zugeordnet. Nur Ir konnte in beiden Fällen störungsfrei gemessen werden.

Tab. 67 beweist, daß es auch in Straßenstäuben nicht möglich war, ein Pd-Ergebnis zu erzielen, ohne dieses Element von der Matrix zu trennen.

Tab. 67 Vergleich der PGE Gehaltsbestimmung im Straßenstaub „Tanzenberg-Tunnel“ mit und ohne Separation

<i>Element</i>	<i>Konzentration ± SD [ng/g]</i>	
	<i>Ohne Separation</i>	<i>Mit Separation</i>
Ru	1,96 ± 0,17	1,90 ± 0,79
Pd	nicht bestimmbar	3,21 ± 0,42
Ir	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,05
Pt	46,9 ± 3,6	46,8 ± 2,6

Anhand der Tabn. 66 und 67 zeigt sich, daß einige theoretisch möglichen Interferenzen (s. Kap. 2.1.6) nicht immer zu Störungen führen müssen. So kann das Element Iridium in Umwelt- und geologischen Proben, die nicht erhöhte Konzentrationen an Mo und verschiedener Seltenerden aufweisen, ohne Separation mit einem ICP-QMS bestimmt werden. Ein Einfluß der in der Literatur [112, 115] oft beschriebene Störung des Pt durch Hf konnte nach Untersuchungen in Abschnitt 3.6.6. zumindest am Referenzmaterial UMT-1 nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis ist mit Angaben in der Literatur [122] vergleichbar, in denen die Hf Interferenz bzgl. Katalysatorproben als nicht relevant eingeschätzt wird. Offensichtlich kann eine Analyse von Pt nur durch sehr hohe Matrix-Konzentrationen an Hf durch Bildung der  $\text{HfO}^+$  Interferenzen gestört werden. Erst wenn Ultraspuren (pg/g-ng/g) der PGE von Elementen untersucht werden, können Beeinflussungen durch hohe Konzentrationen (im  $\mu\text{g/g}$  bis % Bereich) an Störelementen in der Matrix auf eine exakte Isotopenverhältnismessung beobachtet werden. Eine Auflistung hauptsächlicher Störungen bei der Ultraspurenbestimmung der PGE mit der Isotopenverdünnungsanalyse und einem ICP-QMS in Umwelt- und geologischen Proben ist aus diesem Grund in Tab. 68 dargestellt. Die Interferenzen sind zum einen durch die meist hohe Konzentration der Störelemente in der Matrix, zum anderen auf der Basis der relativen Häufigkeit des jeweiligen Interferenzisotopes gewichtet. Zudem gibt Tab. 68 auch noch das notwendige Massenaufklärungsvermögen eines Massenspektrometers an, um die Interferenz vom Analytisisotop zu trennen.

Tab. 68 Wichtige spektrale Interferenzen von PGE bei der ICP-MS Messung isotopenverdünnter Proben

Isotop	Interferenz	Notwendiges Auflösungsvermögen
$^{99}\text{Ru}_{(\text{Ind})}^*$	$^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$	$\approx 1600$
$^{101}\text{Ru}_{(\text{Ref})}^*$	$^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ , $^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$	$> 10000$
	$^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ , $^{63}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$	$> 8000$
$^{105}\text{Pd}_{(\text{Ref})}$	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$	$\approx 7500$
	$^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ , $^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}$ , $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$	$> 10000$
$^{108}\text{Pd}_{(\text{Ind})}$	$^{68}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$	$\approx 6500$
	$^{108}\text{Cd}$ , $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ , $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$> 10000$
$^{194}\text{Pt}_{(\text{Ind})}$	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$	$\approx 8100$
$^{195}\text{Pt}_{(\text{Ref})}$	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$	$\approx 8100$

\*Ind: Indikatorisotop; Ref: Referenzisotop

Man versucht mögliche Moleküloneninterferenzen mit einer neueren Generation an hochauflösenden, doppelfokussierenden Sektorfeld ICP-MS Geräten (SF-ICP-MS) mit einer Auflösung um 10000, zu eliminieren [51, 52, 123-126]. Jedoch stößt man auch auf technische Grenzen, denn eine beliebig hohe Auflösung ist durch die Konstruktion solcher SF-ICP-MS Geräte nicht möglich. So ist für das SF-ICP-MS Gerät *Element 2* der Firma Finnigan durch seine Konstruktion eine Auflösung in der Regel nicht  $>10000$  möglich. Man kann deutlich erkennen, daß selbst SF-ICP-MS Geräte im hochauflösenden Modus das notwendige Auflösungsvermögen nicht erreichen. Zudem zeigt die Literatur [126], daß bzgl. der PGE an vielen Stellen für die Trennung einer möglichen Moleküloneninterferenz vom Analyten ein Auflösungsvermögen von über 100000 notwendig wäre. Dies kann nicht von einem hochauflösenden System geleistet werden. Problematisch wird dies vor allem bei monoisotopischen Elementen, da hier nicht auf ein anderes, störungsfreies Isotop ausgewichen werden kann. Die Analytik der PGE mit SF-ICP-MS stößt hier an ihre Grenzen. Lösungsansätze werden für diese Probleme bisher ausgespart, denn keine Literturstelle [51, 52, 124, 127-129] beschreibt eine Messung mit einer komplexen Umweltmatrix. Auch ist in den bisherigen Ultraspurenbestimmungen der PGE in geologischen Proben [63, 64] mit ICP-MS das Problem störender Interferenzen nicht hinreichend beschrieben. Selbst in einer aktuellen Veröffentlichungen [130], in der auch die SF-ICP-MS als Bestimmungsmethode

anwandt wurde, sind viel zu hohe und unreproduzierbare Konzentrationen bzgl. Pd in Straßenstaubproben analysiert worden.

#### 4.3.2 Notwendigkeit der Ionenaustausch-Chromatographie in der Verfahrensentwicklung der Platinelementanalytik

Um isobare Molekülioneninterferenzen bei der ICP-QMS zu vermeiden, ist es am sinnvollsten, eine chemische Separation der Platinelemente von der übrigen Matrix und anderen Spurenelementen durchzuführen. Da auch hochauflösende SF-ICP-MS Geräte bisher ein Massenaufklärungsvermögen von etwa 10000 nicht überschreiten (siehe Abschnitt 4.3.1), ist die Abtrennung störender Elemente der beste Weg, um richtige Analysenergebnisse zu erhalten. Durch die in dieser Arbeit gewählten Aufschlußbedingungen, liegen die PGE nach dem Aufschluß in Form ihrer Chlorokomplexe mit der höchsten Oxidationsstufe vor. Abschnitte 3.3.2. und 3.9.2. belegen die ausgezeichnete Trennung der in Tab. 70 beschriebenen Störionen von den PGE. Wie schon in früheren Untersuchungen [109] gezeigt werden konnte, haben die zweifach negativ geladenen Chlorokomplexe der Platinmetalle, wie  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  eine sehr hohe Affinität an einen Anionenaustauscher. Deshalb ist die das Gleichgewicht des Ionenaustauschs nach dem Massenwirkungsgesetz vollständig zugunsten der PGE-Chlorokomplexe am Austauscher verschoben [131].



$\text{PGE}_{\text{st, mob}}$ : Chlorokomplexe der PGE in der stationären bzw. mobilen Phase

$\text{B}_{\text{st, mob}}$ : Anion B in der stationären bzw. mobilen Phase

Man nutzt zudem die sehr hohe Selektivität der Chlorokomplexe am Anionenaustauscher gegenüber den einfach geladenen Anionen (Bsp.  $[\text{PtCl}_6]^{2-} \gg \text{Cl}^-$ ) aus. Dies erklärt auch, warum ein Eluieren der PGE von der Säule nur unter extremen Bedingungen mit konzentrierten Lösungen möglich ist. Im Falle dieser Arbeit wurde konz.  $\text{HNO}_3$  zur Elution der PGE gewählt, da es sich nach bisherigen Kenntnissen [61, 109] als sehr geeignet erwies. Außerdem ist durch die Wahl des Elutionsmittels garantiert, daß das hier entwickelte Verfahren mit einem minimalen Chemikalienaufwand und somit weniger Kontaminationsmöglichkeiten auskommt. Eine Regeneration der Säule wurde nach den Elutionsbedingungen nicht in Erwägung gezogen, da unter den Elutionsbedingungen mit konz.  $\text{HNO}_3$  von einer zumindest teilweisen Zerstörung des Austauschermaterials ausgegangen werden mußte und auch etwaige Memoryeffekte durch nicht eluierte PGE in den nächsten Bestimmungen vermieden werden sollten.



Der große Unterschied zu anderen Verfahren ist, daß auch während des Spülens der Säule nur verd.  $\text{HNO}_3$  verwendet wird. Andere Verfahren stellen sich von ihrem Elutionsprofil wesentlich komplexer dar, da z.B. Bromwasser als Oxidationsmittel eingesetzt wird, welches die PGE in ihrer höchsten Oxidationsstufe halten sollen. Von den dreiwertigen Chlorokomplexen,  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ , ist bekannt, daß sie wesentlich schwächer an die Säule gebunden sind. Die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Komplexe ist sehr groß gegenüber den praktisch inerten Komplexen der vierwertigen Chlorokomplexe dieser PGE. Daraus resultiert, daß Komplexe mit der niedrigeren Oxidationsstufe des Zentralteilchens in verdünnten Säurelösungen (aquatischen Systemen) hydrolysiert werden, und wahrscheinlich in der Form  $[\text{MCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$  ( $x = 1-6$ ) vorliegen [109]. Aus diesem Grund wurden bisher chromatographische Elutionsprofile unter oxidativen Bedingungen erstellt. Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit reichen die stark oxidativen Bedingungen des Aufschlusses aus, um die Überführung der Platinelemente in die höchste Oxidationsstufe zu garantieren. Da zudem die Isotopenverdünnungsanalyse eingesetzt wird, wäre eine Umwandlung der Komplexe während der chromatographischen Separation nicht von Bedeutung. Der entscheidende Punkt ist, daß genügend Analyt separiert wird, um eine reproduzierbare Isotopenverhältnismessung am ICP-MS durchführen zu können. Durch zahlreiche Vorversuche zum Erstellen eines chromatographischen Profils konnte gezeigt werden, daß zwar eine gute Reproduzierbarkeit, teilweise aber eine schlechtere Wiederfindungsrate für einzelne PGE ermittelt wurde. Jedoch sind diese Parameter, wie auch andere physikalische Eigenschaften, wie Quellung und Kapazität der Säule, unerheblich, wenn für die Untersuchung der PGE im Ultraspurenbereich die Isotopenverdünnungsanalyse eingesetzt wird. Die Chlorokomplexe der PGE werden somit von den Kationen potentieller Störionen ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ) getrennt.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist es zweifelhaft, ob ein chromatographisches Verfahren wie die Anionenaustausch-Chromatographie im Rahmen von Bestimmungen von Ultraspuren der PGE -außer bei der Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse- genutzt werden kann. In der Literatur ist ein chromatographisches Anreicherungsverfahren der PGE oft beschrieben [19, 79, 80], wobei meist unempfindlichere Bestimmungsmethoden wie die AAS eingesetzt wurden und auch die Art der chromatographischen Separation und Anreicherung unterschiedlich waren. Häufig werden Reproduzierbarkeit und Wiederfindung nur unzureichend erwähnt. Wenn aber Relativmethoden zur Bestimmung der PGE eingesetzt werden, ist eine Ermittlung von Wiederfindungsrate und ihrer Reproduzierbarkeit unverzichtbar. Dies erweist sich in der Praxis häufig als sehr schwierig, und damit sind Relativmethoden mit Separation gegenüber dem Einsatz der Isotopenverdünnungstechnik in ihrer Richtigkeit und Präzision und in ihrem zeitlichen Rahmen benachteiligt. Die Ionenaustauschchromatographie wird in dieser Arbeit eingesetzt, um

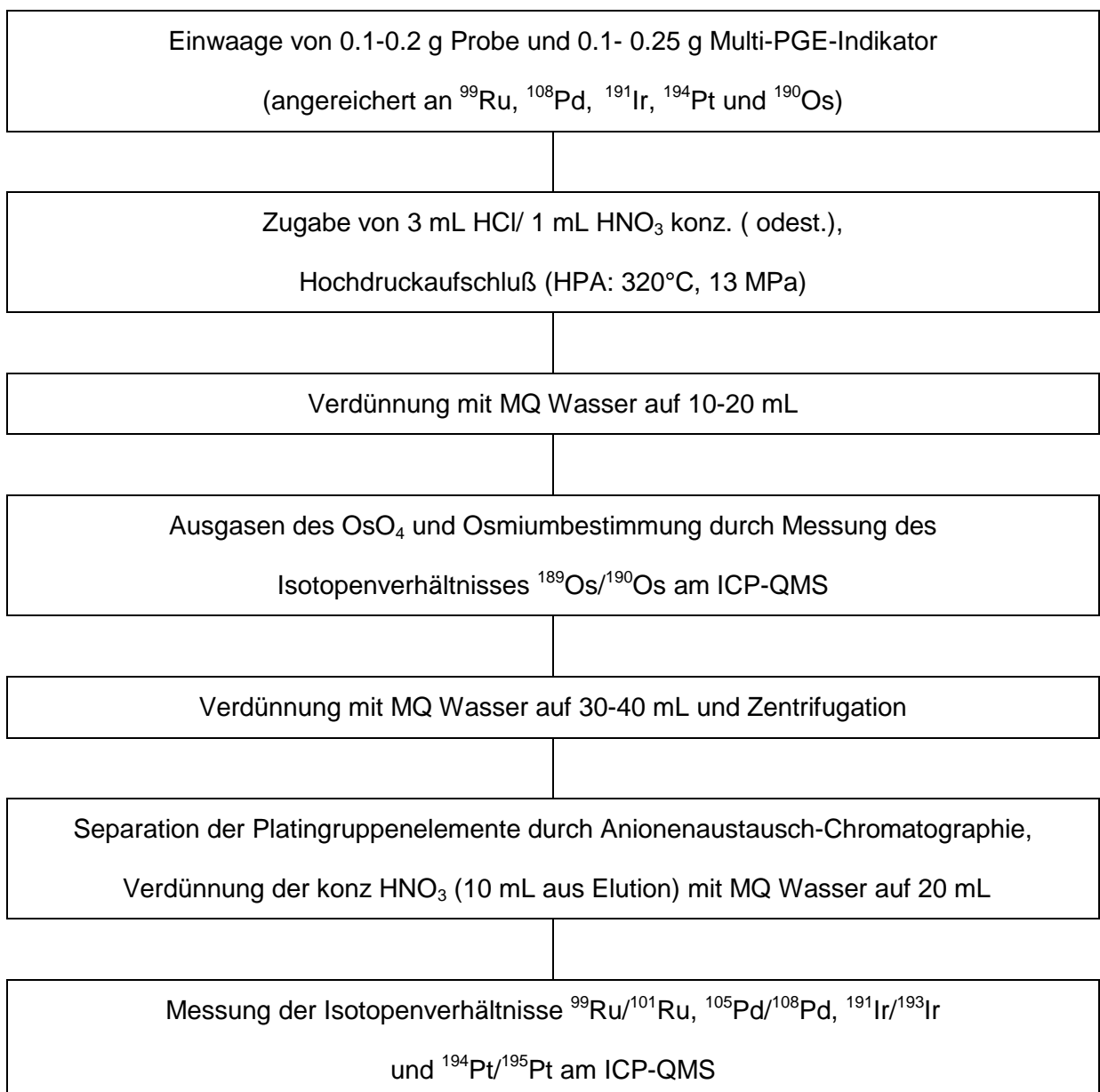
massenspektrometrische Molekülioneninterferenzen zu eliminieren. Denn alle experimentell ermittelten Daten aus den Vorversuchen zeigen deutlich, daß kein stabiler Chlorokomplex potentieller Störionen in Anwesenheit von 2 mol/L HNO<sub>3</sub> gebildet wird bzw. Bestand hat. Für die Chlorokomplexe von Störionen müßte aber die gleiche Stabilität gegeben sein, wie für die der PGE-Chlorokomplexe, um nicht als freie Kationen bzw. deren Aquokomplexe vorzuliegen. Es ist aber z.B. für [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> bekannt, daß sie bereits in verdünnter Salzsäure -im Gegensatz zu den Chlorokomplexen der Platinmetalle- nicht stabil sind, während sie bei höheren HCl Konzentrationen stabil sein können [132]. Durch Reinigungsschritte mit verdünnten Säuren können somit Chlorokomplexe potentieller Störionen in deren Aquokomplexe überführt werden, so daß nur noch die Platinchlorokomplexe in einer bestimmten Fraktion vorliegen. Chlorokomplexe der störenden Elemente aus der Alkali- und Erdalkaligruppe (Rb<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) sind nicht bekannt [133], so daß sie mit dem Probenauftrag als Kation keine Wechselwirkung mit der Säule eingehen und sofort eluiert werden.

Eine alternative Isolierung der Platinelemente z.B. in Form von Komplexierungen in einer Flüssig-Flüssig Extraktion ist nicht von Vorteil, da zum einen wieder Chemikalien in das Verfahren eingetragen werden müßten und sich zum anderen zeigt, daß auch die interferierenden Störionen teilweise unter den gleichen Bedingungen komplexiert werden. So ist beschrieben [54], daß mit Natrium-N,N-Diethyldithiocarbamat als Komplexbildner neben der Komplexierung von Platin und Rhodium auch Elemente wie Blei und Kupfer komplexiert werden. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß solche Komplexierungen nur unter genau eingestellten pH-Bedingungen ablaufen. In dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren ist dagegen die Einstellung des genauen pH-Wertes unkritisch.

#### 4.4 Gesamtanalytischer Prozeß der PGE-Spurenbestimmung in Umwelt- und geologischen Proben

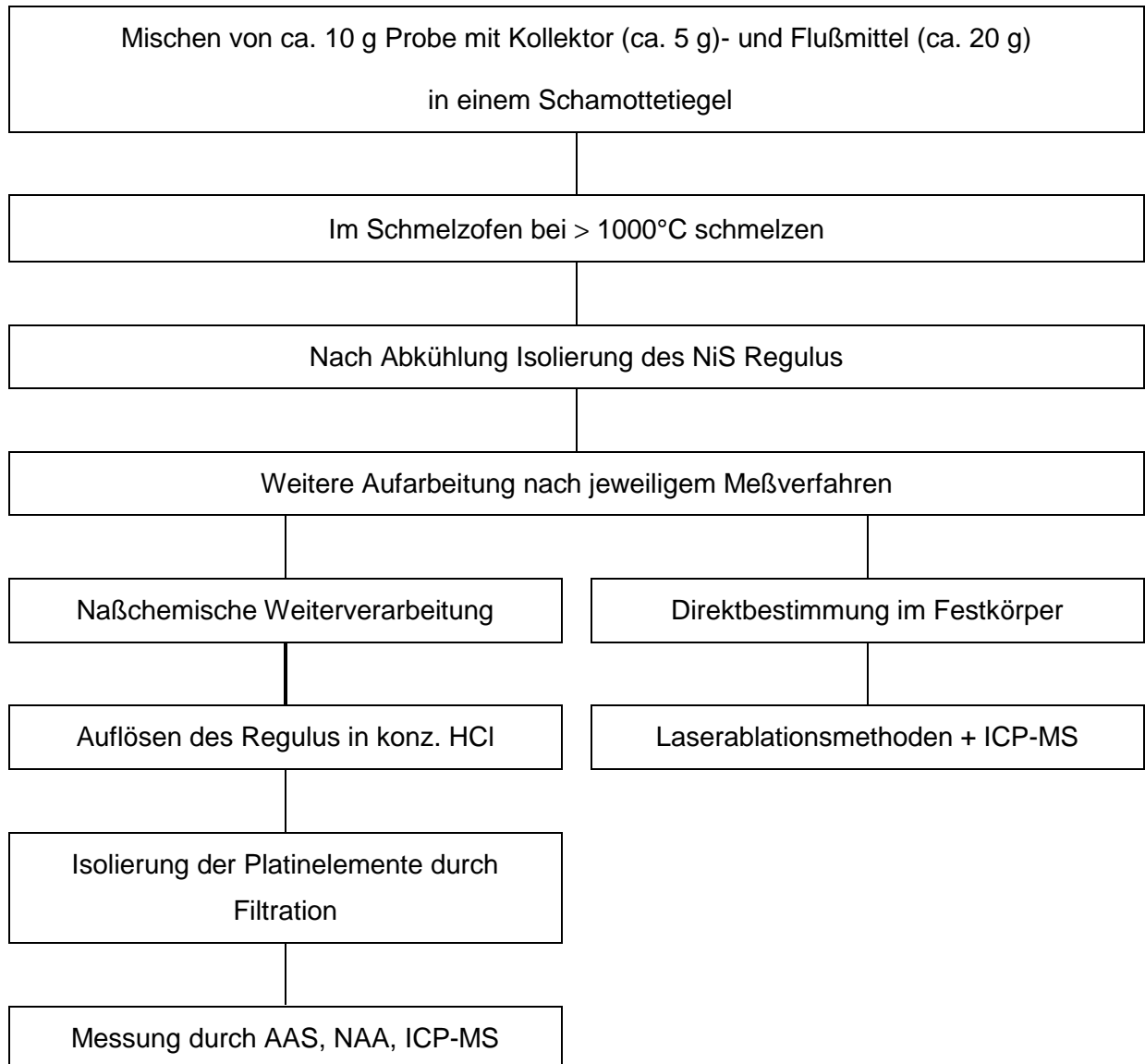
Unter den im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten Aufarbeitungsbedingungen wird in Abb. 30 der gesamtanalytische Prozeß schematisch skizziert, der auch die Elementbestimmung des Osmiums durch Direktbestimmung als  $\text{OsO}_4$  zuläßt.

Abb. 30 Gesamtanalytischer Prozeß der PGE Bestimmung mit einem ICP-QMS für Umwelt- und geologischen Proben unter Verwendung der Isotopenverdünnungsanalyse



An dieser Stelle soll noch einmal auf die bisher meist übliche Aufarbeitungsmethode der NiS-Dokimasie zur PGE Bestimmung in Umwelt- und geologischen Proben eingegangen werden [64, 134]. In Abb. 31 werden die Aufarbeitungsschritte der NiS-Dokimasie schematisch wiedergegeben.

Abb. 31 Aufarbeitungsschritte der NiS Dokimasie zur Bestimmung der PGE in geologischen Proben



Im ersten Schritt erkennt man, daß der Analyt in dem Regulus nur durch Zusatz von Chemikalien angereichert werden kann. Der Kollektor ist hochreines Ni-Pulver (ca. 2 g gereinigt im Mond-Verfahren) und sublimierter Schwefel (ca. 5 g). Als Flußmittel (ca. 20 g), unter Zusatz von hochreinem SiO<sub>2</sub> (ca. 10 g), wird meist Natriumcarbonat oder Natriumtetraborat (Lithiumtetraborat) eingesetzt. Die anschließende Messung kann dann durch unterschiedliche Bestimmungsmethoden, wie die Atomabsorptionsspektroskopie

(AAS), Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) oder ICP-MS erfolgen. Der Zusatz der relativ großen Mengen an Chemikalien erhöht die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination durch Verunreinigungen mit PGE erheblich. Deshalb ist der limitierende Faktor des Verfahrens in Bezug auf die Nachweisgrenzen immer noch eine Restkontamination durch etwaige Platinelemente in den Chemikalien. Aus diesem Grund werden nur hochreine Chemikalien verwendet. Dies steigert die Kosten des Verfahrens mit NiS-Dokimasie als Anreicherung. Ein weiterer Nachteil ist, daß die NiS-Dokimasie nur mit hohen Probeneinwaagen von 10 g durchgeführt werden kann. Außerdem ist der Zeitaufwand zwischen den einzelnen Aufarbeitungsstufen erheblich größer, als bei ICP-MS Vorbereitungen. Nach Rehkämper und Halliday können die Aufarbeitungsschritte mehrere Tage dauern [61]. Wenn anschließend bei den jeweiligen Messungen Relativmethoden zur Bestimmung der Platinelemente eingesetzt werden, ist ein zeitaufwendiger Test der Reproduzierbarkeit und Wiederfindung der einzelnen Platinelemente notwendig.

Abb. 32 zeigt das hier verwendete Aufarbeitungsschema mit dem dazu kalkulierten Zeitaufwand. Dabei wurde für die Messungen eine Zeit für n=4 Proben mit zusätzlicher Blindwertbestimmung und Optimierung des ICP-MS Gerätes angegeben.

Abb. 32 Übersicht über das Verfahren zur Bestimmung der PGE mit ICP-QMS/IVA und der dazu benötigte Zeitaufwand

Probenvorbereitung (Probeneinwaage, Isotopenverdünnung etc.)	<i>Zeitaufwand: ca. 2h</i>
Königswasseraufschluß im HPA bei 300°C	<i>Zeitaufwand: ca. 6h</i>
Direktbestimmung des Os am ICP-QMS durch Ausgasen des flüchtigen OsO <sub>4</sub>	<i>Zeitaufwand: ca. 3h</i>
Separation der Elemente Ru, Pd, Ir und Pt durch Anionenaustausch Chromatographie	<i>Zeitaufwand: ca. 3h</i>
Bestimmung der Elemente Ru, Pd, Ir und Pt am ICP-QMS	<i>Zeitaufwand: ca. 7h</i>

Eine Gesamtgehaltsbestimmung aller PGE aus einer Probe mit 4 unabhängigen Analysen ist wesentlich einfacher und schneller als mit vergleichswisen Aufarbeitungsmechanismen und komplexeren Bestimmungsmethoden. Die Vorteile der hier vorgestellten Aufarbeitung sind deshalb der geringere Zeitaufwand, eine niedrigere Probeneinwaage, sowie eine geringere Kontamination durch geringen Chemikalieneinsatz (nur oberflächendestillierte  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ ).

#### 4.5 PGE-Spurenbestimmung in geologischen Materialien

##### 4.5.1 Validierung durch Analyse zertifizierter Referenzmaterialien

Die Richtigkeit und Präzision des Verfahrens konnte vor allem durch die mehrfache Analyse geologischer Referenzmaterialien gezeigt werden. Dabei wurde die Probe TDB-1 mit 11 unabhängigen Bestimmungen untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit gegenüber den zertifizierten Werten ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 69 dargestellt.

Tab. 69 Gemessene PGE Konzentrationen mit ICP-QMSIVA im Material TDB-1 gegenüber den zertifizierten Werten von CANMET

<i>Element</i>	<i>Konzentration <math>\pm</math> SD [ng/g]</i>	
	<i>ICP-QMSIVA</i>	<i>Zertifizierter Wert</i>
Ru	1,7 $\pm$ 0,5	—*
Pd	20,1 $\pm$ 1,6	22,4 $\pm$ 1,4
Ir	0,30 $\pm$ 0,08	—*
Pt	7,5 $\pm$ 1,2	5,8 $\pm$ 1,1

\*nicht zertifiziert

Die relativen Standardabweichungen ( $s_{\text{rel}}$ ) der Analysenergebnisse für die TDB-1 Probe liegen bei 16,6 % für Pt und bei 7,7 % für Pd. Da die Konzentrationen im sub ng/g Bereich für Ir und Ru liegen, sind die relativen Standardabweichungen entsprechend höher. Sie liegen bei 26,7 % für Ir und bei 29,9 % für Ru. Die Ergebnisse für die Elemente Pt und Pd entsprechen den zertifizierten Werten (siehe Tab. 69). Die Werte von Ru und Ir sind bei diesem Material nicht zertifiziert. Vergleiche mit anderen Instituten zeigen [135], daß der Ir Wert im Rahmen des Fehlers richtig bestimmt wurde, da CANMET einen vorläufigen Wert von 0,15 mit einer Unsicherheit von 0,1 angibt. Auch das Standardreferenzmaterial WGB-1 konnte mit einer hohen Richtigkeit und Präzision gemessen werden. Die im Rahmen dieser

Arbeit mit Isotopenverdünnungsanalyse und anschließender Bestimmung an einem Quadrupol ICP-MS (ICP-QMSIVA) erzielten Werte aus 8 unabhängigen Analysen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zu den zertifizierten Werten von Pt und Pd (Tab. 70).

Tab. 70 Gemessene PGE Konzentrationen mit ICP-QMSIVA im WGB-1 Material gegenüber den zertifizierten Werten von CANMET und bisherigen Vergleichsdaten

Element	Konzentration $\pm$ SD [ng/g]		
	ICP-QMSIVA	Zertifizierter Wert	Vergleichsdaten
Ru	1,7 $\pm$ 0,5	—*	< 0,3 <sup>[138]</sup>
Pd	10,6 $\pm$ 2,7	13,9 $\pm$ 2,1	
Ir	0,65 $\pm$ 0,17	—*	0,2 <sup>[139]</sup>
Pt	6,0 $\pm$ 1,7	6,1 $\pm$ 1,6	

\*nicht zertifiziert

Auch hier wurden die Elemente Ru und Ir noch nicht zertifiziert. Für Ir und Ru sind gegenüber den bisher veröffentlichten Daten [136, 137] für beide Elemente höhere Gehalte in diesem Material bestimmt worden. Die genannten Literaturangaben nutzten wieder herkömmliche Aufbereitungsmethoden, wie die NiS Dokimasie oder den Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Aufschluß mit Te Mitfällung, zur Probenaufbereitung. Ein Grund für die Abweichung der Analysendaten und eine mögliche Fehlerquelle der verschiedenen Verfahren können die möglichen Probeeinwaagen sein. Mit bisher 10-20 g Probeneinwaage kann der für PGE in geologischen Proben bekannte „nugget effect“, der eine räumliche Konzentration der PGE in der Probe im  $\mu$ m Maßstab beschreibt, besser herausgemittelt werden. Dies ist mit dem ICP-QMSIVA Verfahren bei 0,2 g Probeneinwaage nicht möglich. Allerdings muß noch erwähnt werden, daß die meisten anderen Verfahren bei den niedrigen Ir und Ru Konzentrationen an ihre Grenzen stoßen, und eine richtige Gehaltsbestimmung immer unzureichender wird. Da auf das Referenzmaterial UMT-1 im Kap. 4.3.1 ausführlich eingegangen wurde, werden die Ergebnisse an dieser Stelle nur mit den zertifizierten Werten von CANMET verglichen (Tab. 71).

Tab. 71 Vergleich der PGE Gehaltsbestimmung im UMT-1 Standardreferenzmaterial mit den zertifizierten Werten

<i>Element</i>	<i>Konzentration [ng/g] ± SD</i>	
	<i>ICP-QMSIVA</i>	<i>Zertifizierter Wert</i>
Ru	11,0 ± 0,7	10,9 ± 1,5
Pd	108 ± 5	106 ± 3
Ir	8,6 ± 0,9	8,8 ± 0,6
Pt	135 ± 70	129 ± 5

Die Werte für Pt und Pd in den Referenzmaterialien UMT-1, TDB-1 und WGB-1 stimmen mit allen anderen bisher veröffentlichten Daten [7, 63, 135-137] sehr gut überein.

#### 4.5.2 Platin-Inhomogenitäten im Standardreferenzmaterial UMT-1

Wie aus dem letzten Kap. 4.5.1 ersichtlich ist, war eine Bestimmung von Pt im Standardreferenzmaterial UMT-1 nur mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen möglich. Die zahlreichen Untersuchungen an UMT-1, die von verschiedenen Laboratorien durchgeführt wurden, zeigen alle eine sehr große Streuung der Gehalte bzgl. Pt (Tab. 72).

Weder die Kalkulation der Isotopenverdünnungsanalyse auf einem anderen Referenzisotop s. Kap. 3.6.5 noch die Messungen ohne Separation, um einen starken Einfluß von Hf in der Probe auf die Richtigkeit des Ergebnisses zu untersuchen, ergaben einen eindeutigen Pt Wert. Aus den Meßergebnissen ist auch ersichtlich, daß die hohen externen Standardabweichungen bei der Pt Direktbestimmungen nicht auf Matrixeffekte zurückgeführt werden können. Als Ergebnis aller UMT-1 Pt Bestimmungen ist festzuhalten, daß mit einer Probeneinwaage von 0,2 g eine große Probeninhomogenität erfaßt werden konnte. Wenn man die Literatur genauer verfolgt, so zeigt sich, daß man Pt schon im Jahre 1988 aus diesem Referenzmaterial (damals benannt als UM-1 Standard) [55] nur mit einer großen Inhomogenität bei größeren Probeneinwaagen ermitteln konnte. So wurde bei einer Probeneinwaage von 10 g ein Gehalt von  $55 \pm 1$  ng/g (n=3) für Pt, bei einer Probeneinwaage von 2 g ein Gehalt von  $63 \pm 21$  ng/g (n=10) für Pt ermittelt. Die Mittelwerte stimmen nicht annähernd mit dem zertifizierten Wert überein. Neuere Arbeiten [63, 138], die mit sehr kleinen Probeneinwaagen zwischen 0,2 und 1 g das Referenzmaterial UMT-1 untersuchten, belegen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte.



Tab. 72 Vergleich der UMT-1 Daten mit der Literatur bei Probeneinwaagen &lt; 1g

Datenquelle	Probenaufbereitung	n	Methode	MW ± SD [ng/g]
Enzweiler et al. (1995) [63]	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Aufschluß Te Mitfällung	2	ICP-QMSIVA	91, 102
Ely et al. (1999) [138]	HPA-Aufschluß und Kationen-Austausch	26	ICP-MS (ex. Kalibration)	100 ± 28
	HPA-Aufschluß und Kationen-Austausch	10	ICP-MS (Standardaddition)	96 ± 38
<i>diese Arbeit</i>	HPA-Aufschluß und Anionen-Austausch	4	ICP-QMSIVA	135 ± 70

Alle publizierten Daten weichen stark vom zertifizierten Wert ab, da offensichtlich der „nugget effect“ bzgl. des Pt in der Probe bei der Untersuchung sehr groß ist. Nach den hier aufgeführten Ergebnissen muß man das Referenzmaterial UMT-1 bzgl. des Pt Gehaltes genauer prüfen, da der zertifizierte Wert mit der sehr niedrig angegebenen Unsicherheit bei unterschiedlichen, auch herkömmlich großen Probeneinwaagen nicht erreicht wird. Die Gehaltsbestimmungen von Pd und Pt in den Referenzmaterialien TDB-1 und WGB-1 zeigen durchaus, daß eine Bestimmung mit dem hier entwickelten Verfahren auch bei kleinen Probeneinwaagen mit guten Standardabweichungen möglich ist, wenn diese Elemente weitgehend homogen verteilt sind.

#### 4.5.3 Os Spurenbestimmung in geologischen Proben

In der Geochemie ist die Bestimmung des Osmiums, gerade um kosmologische Altersdatierungen durchzuführen und auf der Erde Kruste/Mantel - Untersuchungen zu erstellen, von besonderem Interesse. Bisherige Verfahren [120, 139] gehen dabei von herkömmlichen Aufarbeitungen, wie der NiS-Dokimasie oder Bombenaufschlüssen aus. Der Nachteil dieser Verfahren sind die zeitaufwendigen Aufarbeitungsschritte. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine Idee aufgegriffen [116], Os aus geologischen Proben direkt als OsO<sub>4</sub> zu bestimmen. Das Verfahren sollte in das Aufschlußverfahren der anderen PGE integriert werden. Es stand deshalb die apparative Entwicklung im Vordergrund, da es nicht

selbstverständlich ist,  $\text{OsO}_4$  routinemäßig aus Aufschlußgefäßen zu bestimmen. Um den Betrieb des ICP-MS aufrecht zu erhalten, müssen die Gasflüsse möglichst konstant gehalten werden. Auch der Eintrag von zuviel Sauerstoff in das ICP-MS konnte durch die entwickelte Apparatur vermieden werden. Zahlreiche Testmessungen mit Standards belegen eine routinemäßige Handhabung des Systems. Es liegen bisher keine zertifizierten Daten von Os in geologischen Proben vor. Tab. 73 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse im Vergleich zu vorläufigen Informationen anderer Laboratorien.

Tab. 73 Korrigierte Os Daten im Vergleich zu vorläufigen Informationen

Gesteinsprobe	Konzentration $\pm$ SD [ng/g]	
	korrigierte Daten*	vorläufige Information
UMT-1	7,1 $\pm$ 0,1	8 <sup>[110]</sup>
CHR-Bkg	26,0 $\pm$ 7,0	30,8 $\pm$ 3,5 <sup>[135]</sup>
Chromit	6,9 $\pm$ 2,3	—

\* mit der Gehaltsbestimmung des Indikators aus einer früheren Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Apparatur für eine direkte Bestimmung des Os als  $\text{OsO}_4$  erlaubt eine Analytik vor allem in geologischen Materialien. Der Nachteil bei Untersuchungen von Straßenstäuben ist ein relativ hoher organischer Anteil in der Matrix. Da eine Umwandlung im HPA dieses org. Anteils überwiegend zu  $\text{CO}_2$  stattfindet, ist beim Belüften des HPA nach Abkühlung der innere Druck des Aufschlußgefäßes so stark, daß das Aufschlußgefäß seinerseits belüftet. Für eine isotopenverdünnte Probe entstehen keine Schwierigkeiten für eine anschließende Analytik, jedoch muß ein meßbarer Anteil des Analyten in dem Aufschlußgefäß vorhanden sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele Versuche an den Straßenstäuben aus dem Tanzenberg Tunnel durchgeführt. Jedoch konnten aus 12 Bestimmungen keine richtigen Ergebnisse abgeleitet werden, da ein zu niedriger Gehalt des  $\text{OsO}_4$  in den Aufschlußgefäßen eine sinnvolle Auswertung der Isotopenverdünnungsanalyse verhinderten. Im Gegensatz zu geologischen Proben wird demnach zuviel Os nach Umwandlung zum  $\text{OsO}_4$  nach dem Aufschluß verloren. Einige Resultate weisen jedoch darauf hin, daß Os ähnlich wie Ir keine tragende Rolle beim Eintrag in die Umwelt durch Katalysatoren spielt, da drei Messungen, die teilweise ausgewertet werden konnten, unter der Nachweisgrenze von 0,1 ng/g Os im Straßenstaub lagen. Nach der in Kap. 1.1. beschriebenen Zusammensetzung eines 3-Wege Katalysators, wird auch kein Os bei der Herstellung solcher Katalysatoren verwendet.

## 4.6 PGE-Spurenbestimmung in Umweltproben

### 4.6.1 Qualitätssicherung des entwickelten ICP-QMSIVA Verfahrens durch Teilnahme an einer Interlaborstudie

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren für die Bestimmung der PGE in Straßenstäuben wurde zur Zertifizierung zweier vorläufiger Referenzmaterialien (candidate reference material) RDCW7 und RDCW8 im Rahmen des Projektes „production and certification of a road dust reference material for platinum, palladium and rhodium (PGE) in automotive catalytic converters (PACEPAC)“ eingesetzt. An diesem Projekt nahmen 15 ausgewählte Analysenlaboratorien aus 8 Ländern der Europäischen Union teil. Alle beteiligten Laboratorien verfügten über eine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Platinanalytik und der Zertifizierung von Referenzmaterialien oder aber mindestens auf dem Gebiet der Elementspurenbestimmung. Ursprünglich sollten 27 Laboratorien teilnehmen, jedoch mussten die restlichen Laboratorien ihre Teilnahme zurückziehen, da ihre Aufschlußmethoden nicht genügten, um die Probe entsprechend untersuchen zu können. Tab. 74 listet die Teilnehmer des PACEPAC-Projektes und die von ihnen zur Analyse der Straßenstaubproben verwendeten Bestimmungsmethoden auf.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen vor allem die Ergebnisse aus den Untersuchungen des Straßenstaubes RD CW 7 diskutiert werden, da keine Vergleichsdaten aus der Bestimmung des Straßenstaubes RD CW 8 bis zum jetzigen Zeitpunkt vorliegen. Nicht alle der in Tab. 74 aufgeführten Laboratorien waren in der Lage, beide Elemente, Pt und Pd, aus der Probe zu bestimmen, da entweder die Nachweisgrenzen für das jeweilige Element mit der Untersuchungsmethode für eine Bestimmung nicht ausreichten oder z.B. bei der ICP-QMS Meßtechnik, sich Interferenzen erheblich auf die Richtigkeit des Analysenergebnisses auswirkten. Mit elektrochemischen Methoden konnte z.T. auch nur jeweils ein Element durch ein Institut bestimmt werden, da die Verfahren der Aufarbeitung für Pt und Pd unterschiedlich sind und die Messungen der elektrochemischen Methoden im Ultraspurenbereich für verschiedene PGE sehr viel Routine erfordert. Tab. 75 listet die Laboratorien für die Pd Bestimmung, die verwendeten Meßmethoden und die erzielten Ergebnisse auf.

Tab. 74 Liste der am PACEPAC-Projekt beteiligten Laboratorien

Teilnehmer	Land	Beschreibung	eingesetzte Methode(n)
1. ISAS Dortmund	D	Forschungsinstitut	Voltammetrie, ETAAS, TXRF
2. Universität Erlangen	D	Universität	ETAAS
3. Universität Wien	A	Universität	ICP-HRMS
4. IAEA Seibersdorf	A	Forschungsinstitut	ICP-QMS
5. Universität Gent	BE	Universität	ICP-HRMSIVA
6. Forschungszentrum Jülich	D	Forschungsinstitut	ICP-QMSIVA, Voltammetrie
7. Universität Madrid	SP	Universität	ICP-QMS
8. Universität Graz	A	Universität	ICP-HRMS
9. Universität Chalmers	S	Universität	ICP-QMS
10. Centre National de la Recherche Scientifique	F	Forschungsinstitut	ICP-HRMS
11. Riso National Laboratory	DK	Forschungsinstitut	RNAA
12. APRA Venedig	I	Forschungsinstitut	ICP-QMS
13. Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt, München	D	Forschungsinstitut	ICP-HRMS, Voltammetrie
14. Universität München	D	Universität	Voltammetrie
15. <i>diese Arbeit</i>	<i>D</i>	<i>Universität</i>	<i>ICP-QMSIVA</i>
Voltammetrie		Verschiedene elektrochemische Verfahren mit der Voltammetrie	
ET-AAS:		Atomabsorptionsspektroskopie mit elektrothermaler Verdampfung	
TXRF:		Röntgenfluoreszenzspektroskopie	
ICP-QMS:		Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie mit Quadrupol als Massenseparator	
ICP-HRMS		Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie mit Sektorfeld als Massenseparator und damit Möglichkeit zur Hochauflösung	
IVA		Einsatz der Isotopenverdünnungsanalyse in Kombination der verschiedenen Meßtechniken	
RNAA:		Neutronenaktivierungsanalyse	

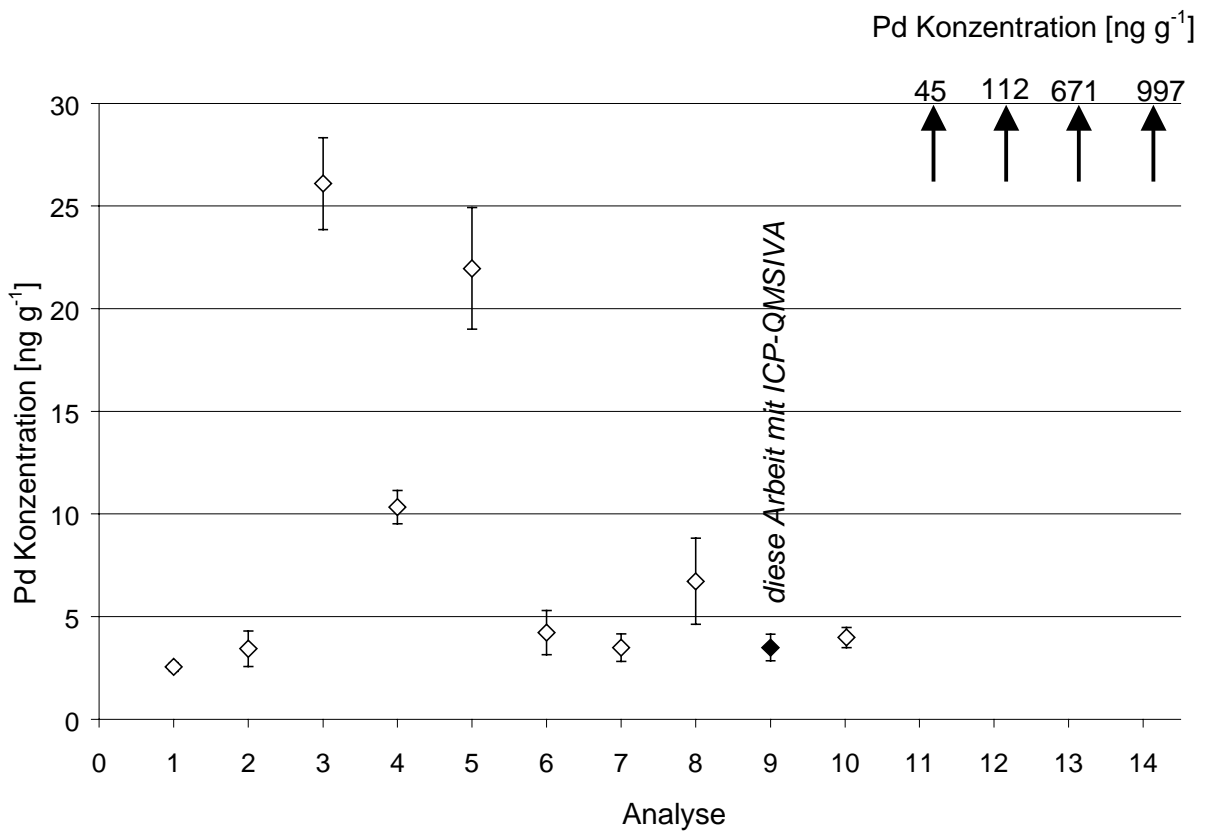
Tab. 75 Pd Gehaltsbestimmung im Straßenstaub RD CW 7

Analyse	Labornummer	Bestimmungsmethode	n	MW $\pm$ SD [ng/g]
1	1	ETAAS	7	2,63 $\pm$ 0,22
2	1	TXRF	4	3,42 $\pm$ 0,86
3	2	ETAAS (Peakhöhe)*	8	26,08 $\pm$ 2,25
4	2	ETAAS (Peakfläche)*	8	10,33 $\pm$ 0,82
5	3	ICP-HRMS	6	21,85 $\pm$ 2,96
6	5	ICP-HRMSIVA	6	4,22 $\pm$ 1,08
7	6	ICP-QMSIVA	7	3,46 $\pm$ 0,67
8	7	ICP-MS	6	6,72 $\pm$ 2,10
9	<i>diese Arbeit</i>	<i>ICP-QMSIVA</i>	4	3,49 $\pm$ 0,65
10	8	ICP-HRMS	5	3,98 $\pm$ 0,50
11	9	ICP-MS	6	44,83 $\pm$ 19,75
12	9	ICP-MS	3	112 $\pm$ 35
13	10	ICP-HRMS	6	671 $\pm$ 31
14	4	ICP-MS	6	997 $\pm$ 121

\*verschiedene Versuchsreihen mit unterschiedlicher Auswertung

Dabei wird die Reihenfolge der Laboratorien aus der EU-Veröffentlichung gewählt und der in Tab. 74 dargestellten Liste zugeordnet. Man erkennt deutlich, daß eine Pd Gehaltsbestimmung für die unterschiedlichen Laboratorien sich als sehr schwierig erwies, da zum einen nicht alle Teilnehmer von den ausgewählten Laboratorien eine Gehaltsbestimmung für Pd durchführten und zum anderen die Ergebnisse sehr unterschiedlich waren. Abb. 33 verdeutlicht graphisch das Ergebnis. Aus den Ergebnisse wurden die Analysen 10-14 nicht verwendet, da sie durch Interferenzen am ICP-MS falsch bestimmt wurden. Die Erfahrungen, die im Rahmen dieser Arbeit bzgl. der Aufarbeitung, Problematik bei Messungen usw. gesammelt wurden, sind im Verlauf dieser Studie weitergeleitet worden, so daß einige Institute mit ähnlichen Verfahrenstechniken operierten. So wurden die Ergebnisse (Analyse Nr.6) für Pt und Pd des Labors 5 (Universität Gent, Belgien) mit der identischen Verfahrensweise, wie in dieser Arbeit beschrieben, erzielt.

Abb. 33 Graphische Darstellung der Resultate von Pd aus dem Straßenstaub RDCW7



Wie schon in den vorangegangenen Abschnitten 4.3.1 und 4.5.1 gezeigt, ist die Bestimmung von Pt gegenüber Pd mit einem ICP-QMS wesentlich störungsfreier und leichter durchführbar, weil in Umweltproben und auch geologischen Proben das Potential für Störungen geringer ist. Es verwundert deshalb nicht, daß die Bestimmung von Pt im Straßenstaub RD CW 7 mit größerer Übereinstimmung der Werte und von einer größeren Anzahl an Versuchslaboratorien durchgeführt wurde. Tab. 76 listet die Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien auf. Es wurde ein Mittelwert von  $(56 \pm 11)$   $\text{ng/g}$  aus allen Analysen berechnet.

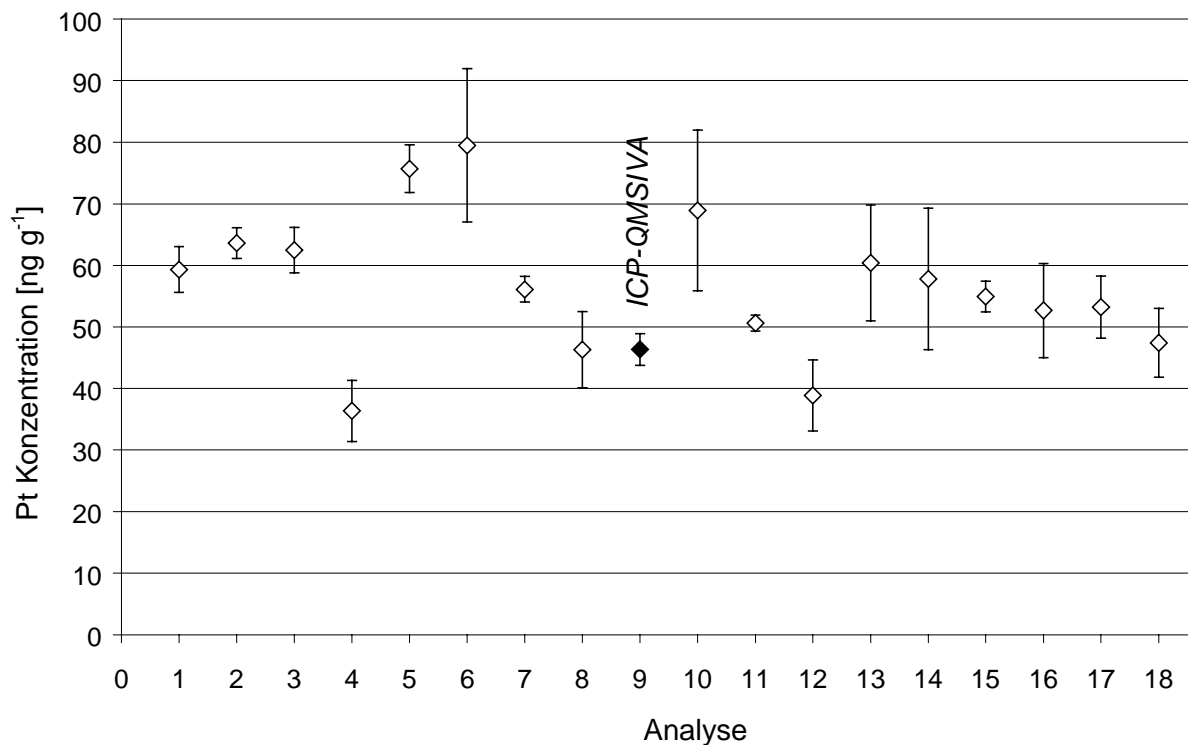
Tab. 76 Pt Gehaltsbestimmung im Straßenstaub RD CW 7

Analyse	Labornummer	Bestimmungsmethode	n	MW $\pm$ SD [ng/g]
1	1	Voltammetrie	11	59,3 $\pm$ 3,7
2	2	Voltammetrie	6	63,6 $\pm$ 2,5
3	3	ICP-HRMS	6	62,5 $\pm$ 3,8
4	12	ICP-MS (HPA) *	4	36,3 $\pm$ 5,0
5	12	ICP-MS (+HF) *	4	75,7 $\pm$ 3,9
6	4	ICP-MS	6	79,5 $\pm$ 12,5
7	5	ICP-HRMSIVA	6	56,0 $\pm$ 2,1
8	6	Voltammetrie	21	46,3 $\pm$ 6,2
9	<i>diese Arbeit</i>	<i>ICP-QMSIVA</i>	4	<i>46,8 <math>\pm</math> 2,6</i>
10	10	ICP-HRMS	6	68,9 $\pm$ 13,1
11	7	ICP-MS	6	50,6 $\pm$ 1,3
12	9	ICP-MS	6	38,9 $\pm$ 5,7
13	9	ICP-MS	3	60,4 $\pm$ 9,4
14	11	RNAA	6	57,8 $\pm$ 11,5
15	14	Voltammetrie	6	54,9 $\pm$ 2,5
16	13	ICP-HRMS	6	52,7 $\pm$ 7,7
17	13	Voltammetrie	6	53,2 $\pm$ 5,0
18	8	ICP-HRMS	5	47,4 $\pm$ 5,6

\*Labor 12: Unterschied zwischen HPA Aufschluß mit Königswasser und Vollaufschluß mit HF

Abb. 34 gibt graphisch die Ergebnisse der Interlaborstudie zur Bestimmung von Pt in der Straßenstaubprobe wieder. Vergleicht man die Gehaltsbestimmung des Pt mit der des Pd in der Straßenstaubprobe RD CW 7, so stellt man fest, daß der Gehalt von Pd gegenüber Pt in der Probe 10-20 mal niedriger liegt. Dieser Faktor wurde bei allen Straßenstaubproben ermittelt.

Abb. 34 Graphische Darstellung der Resultate von Pt aus dem Straßenstaub RDCW7



Ein weiterer Aspekt für die Qualitätssicherung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Umweltproben sind die Pt-Werte, die bei Messungen des Straßenstaub „Tanzenberg Tunnel“ erzielt wurden. Sie konnten mit Daten aus der Literatur verglichen werden [112]. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert um die 50  $\text{ng/g}$  für Pt (vgl. Kap. 3.7.1), wurde mit verschiedenen Meßmethoden und Aufarbeitungen untersucht [112]. Tab. 77 stellt die verschiedenen Ergebnisse aus den Untersuchungsmethoden dar. Die Untersuchungen mit dem ICP-MS erfolgten ohne spezielle Berücksichtigung spektraler Interferenzen, bis auf eine mathematische Korrektur der  $\text{HfO}^+$ - Interferenz. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß sehr unterschiedliche Mittelwerte zwischen (49-68)  $\text{ng/g}$  mit den verschiedenen Verfahren erzielt wurden. Die hohen Standardabweichungen der einzelnen Bestimmungen belegen, daß insgesamt eine gute Homogenisierung der hier verwendeten Proben erforderlich ist.



Tab. 77 Pt Bestimmung in der Straßenstaubprobe „Tanzenberg-Tunnel“ mit verschiedenen Untersuchungsmethoden [112]

Aufarbeitung	Bestimmungsmethode	MW $\pm$ SD [ng/g]
PA* (HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF)	ICP-MS	67,9 $\pm$ 14,8
PA* (HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF)	ETV-ICP-MS	68,2 $\pm$ 15,2
PA* (HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /HF)	ICP-HR-MS	62,4 $\pm$ 7,2
HPA (HNO <sub>3</sub> )	Voltammetrie	54,0 $\pm$ 2,1
direkt	TXRF	49,0 $\pm$ 16,0

\*PA: **p**ressure **a**shing (Druckaufschluß) in PFA Gefäßen

Zu dem damaligen Zeitpunkt wurde nur das Pt mit einer ausreichender Richtigkeit bestimmt. Die Vergleich der Ergebnisse der PGE Bestimmung dieser früheren Arbeit [112] mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen in der Straßenstaubprobe „Tanzenberg-Tunnel“ ist Tab. 78 dokumentiert. Es zeigt sich wiederholt, daß die gleichzeitige Bestimmung aller PGE mit hoher Richtigkeit und Präzision nur mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren mit einem ICP-QMS möglich ist.

Tab. 78 Vergleich der mit ICP-QMSIVA bestimmten Gehalte der PGE in der in der Straßenstaubprobe „Tanzenberg-Tunnel“ mit den Literaturdaten [112]

<i>Element</i>	<i>Konzentration <math>\pm</math> SD [ng/g]</i>	
	<i>ICP-QMSIVA</i>	<i>Vergleichswert</i>
Ru	1,90 $\pm$ 0,79	4,88 $\pm$ 0,90
Pd	3,21 $\pm$ 0,42	929 $\pm$ 150
Ir	0,15 $\pm$ 0,05	5,69 $\pm$ 5,27
Pt	46,8 $\pm$ 2,6	67,9 $\pm$ 14,8

Es verwundert nicht, daß die in der Literatur beschriebene Bestimmung der übrigen PGE [113], die mit einer semiquantitativer Analyse ohne Separation erstellt wurde, eine Konzentration für Pd von 929  $\pm$  154 ng/g angibt, da bei diesen ICP-QMS Messungen spektrale Interferenzen nicht berücksichtigt wurden. ICP-QMS Messungen, die gerade höhere Gehalte für Pd in der Umwelt suggerieren, sind nur auf Verfahrensfehler

zurückzuführen. Gerade diese Arbeit konnte zeigen, daß vor allem Meßergebnisse der PGE niedriger Massenzahl, besonders Pd und Rh, stark durch spektrale Interferenzen beeinflußt werden. Für Ir wurde ein Wert von  $5,69 \pm 5,27$  ng/g, für Ru ein Wert von  $4,88 \pm 0,90$  ng/g ermittelt. Eine Standardabweichung von fast 100% für Ir zeigt, daß man eine Ultrapurenanalyse der PGE nicht mit semiquantitativen Bestimmungen durchführen kann. Wenn gerade Daten mit hoher Richtigkeit und Präzision erzielt werden müssen, sollte man auf das hier vorgestellte ICP-QMSIVA Verfahren zurückgreifen.

#### 4.6.2 Änderung der PGE-Gehalte im Staub eines Autobahntunnels nach 5 Jahren

Die Straßenstäube RD CW 7 und RD CW 8 eignen sich sehr gut, um Abschätzungen anwachsender Konzentrationen der PGE in der Umwelt zu dokumentieren. Es findet bei dem Vergleich der Gesamtgehalte zudem eine Berücksichtigung des erhöhten Verkehrsaufkommen und die pflichtgemäße Ausstattung neuer Automobile mit 3-Wege Katalysatoren statt. Der Probenahmeort des RD CW 8 unterschied sich gegenüber dem vorläufigen Straßenstaub RDCW 7 nicht. Die Beprobung des Straßenstaubes RDCW7 erfolgte im Jahre 1994, während der Straßenstaub RD CW 8 1999 gesammelt wurde. Der Straßennstaub RD CW 8 wurde auch im Rahmen des PACEPAC Zertifizierungsprojekt untersucht. Da die Eröffnung der Daten zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt, wird an dieser Stelle kein Vergleich mit Daten anderer Laboratorien diskutiert, sondern der Unterschied der Gesamtgehalte der PGE in den zwei Straßenstäuben dokumentiert (Tab. 79).

Tab. 79 Vergleich der Gesamtgehalte an PGE von RDCW7 und RDCW8

Element	Mittelwert $\pm$ SD [ng/g]	
	RDCW7 (Jahr: 1994)	RDCW8 (Jahr:1999)
Pt	46,8 $\pm$ 2,6	74,4 $\pm$ 1,1
Pd	3,2 $\pm$ 0,4	3,5 $\pm$ 0,4
Ir	0,15 $\pm$ 0,05	0,29 $\pm$ 0,06
Ru	1,9 $\pm$ 0,8	2,7 $\pm$ 0,4

Man erkennt, daß eine wesentliche Erhöhung des Gehaltes nur bei Pt beobachtet werden konnte. Dies bedeutet, daß Anteile anderer PGE nur als Zusatz bzw. Verunreinigung in Katalysatoren zu finden sind. Es muß allerdings angenommen werden, daß auch die Gehalte der übrigen PGE in den kommenden Jahren in der Umwelt steigt, besonders wenn die Mischungsverhältnisse der PGE bei der Katalysatorproduktion sich ändern. Jedoch muß an

dieser Stelle festgestellt werden, daß auch nach 5-6 Jahren eine dramatische Zunahme des Pt Gehaltes in der Umwelt nicht stattfand. Die Zunahme des Wertes von 1999 gegenüber von 1994 beträgt ca. 50%, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß es sich um Konzentrationssteigerungen im unteren Spurenbereich bis Ultrapurenbereich handelt.

#### 4.6.3 PGE Spurenbestimmung in Abhängigkeit zur Entfernung einer Verkehrsstraße

Die Messungen eines Profils von Straßenstäuben in Abhängigkeit von der Entfernung zu einer Verkehrsstraße wurden in Kooperation mit dem Kernchemischen Institut der Universität Mainz durchgeführt. Die Probennahme und der Probenort sind in Kap. 3.4.4 beschrieben. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen an dieser Stelle mit den Ergebnissen der NAA bei Verwendung der NiS-Dokimasie als Aufarbeitungsmethode verglichen werden (Tab. 80).

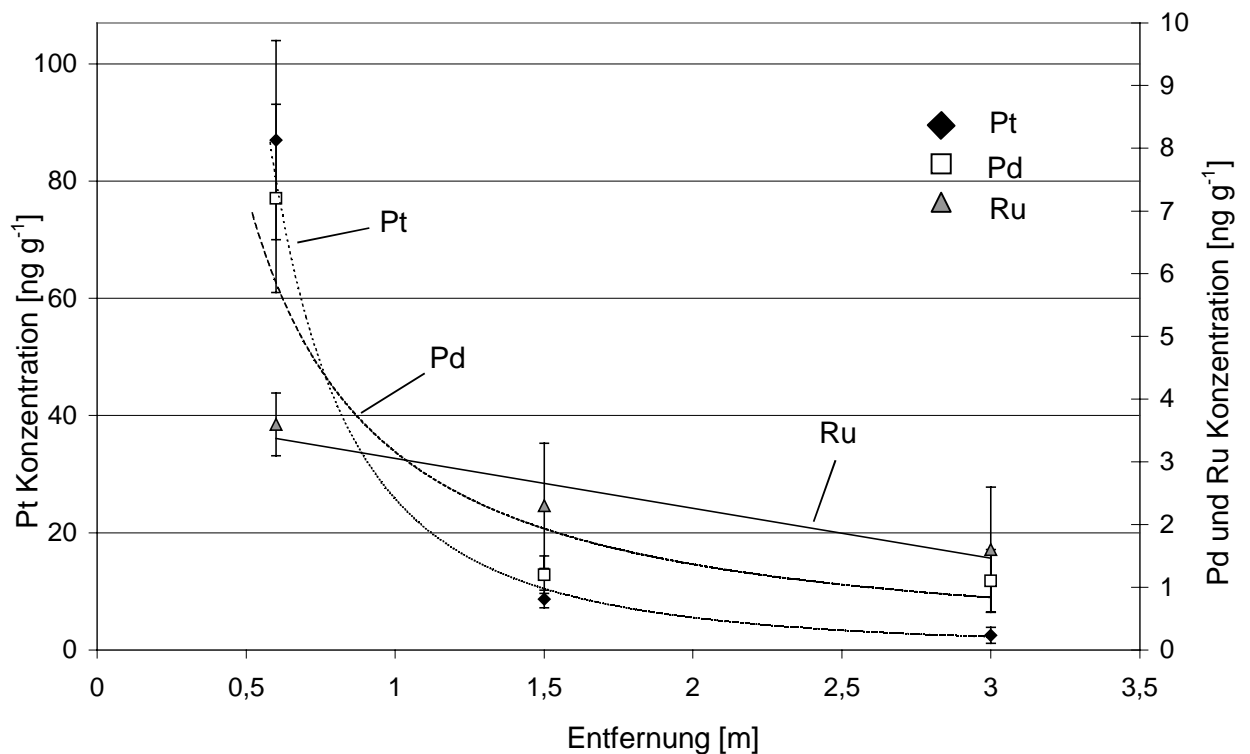
Tab. 80 Pt und Pd Bestimmungen mit ICP-QMSIVA und NAA in Abhängigkeit zur Entfernung einer Verkehrsstraße

<i>Entfernung zur Autobahn [m]</i>	<i>Konzentration [ng/g]</i>			
	<i>Pt</i>		<i>Pd</i>	
	<i>ICP-QMSIVA</i>	<i>NAA</i>	<i>ICP-QMSIVA</i>	<i>NAA</i>
0,6	87 ± 17	81 ± 4	7,2 ± 1,5	8,6 ± 1,0
1,8	8,7 ± 1,5	10,2 ± 1,6	1,2 ± 0,3	1,0 ± —
3,0	2,5 ± 1,4	8,0 ± 1,7	1,1 ± 0,5	1,0 ± 0,4

Das Kernchemische Institut führte zahlreiche Profiluntersuchungen von verschiedenen Streckenabschnitten an der Verkehrsstraße BAB 66 durch [5]. Im Rahmen dieser Arbeit mit der ICP-QMSIVA wurde vor allem Wert auf die Reproduzierbarkeit der Daten gelegt, so daß alle Messungen mit mindestens 4 unabhängigen Bestimmungen durchgeführt wurden. Vor allem die Pd Werte stimmen sehr gut mit den Werten der NAA überein. Dies ist ein weiterer Beweis der Richtigkeit des hier entwickelten Verfahrens, da die NAA als anerkannte Bestimmungsmethode und die NiS Dokimasie in der Vergangenheit üblicherweise als Anreicherungsverfahren bei der Bestimmung der PGE verwandt wurden. Neben den Elementen Pt und Pd wurden auch Ir und Ru mit ICP-QMSIVA bestimmt. Die Gehalte des Ir waren so gering, daß praktisch kein Ir durch Katalysatoren von Automobilen in die Umwelt eingetragen wird. Auch die Ru Gehalte lassen nur die Interpretation zu, daß es sich um Verunreinigungen des im Katalysator vorhandenen Pt und Pd handeln muß. Wenn man natürliche Untergrundbestimmungen des Ru in der Erdkruste [65] den hier ermittelten Daten

zugrunde legt, die einen Untergrundgehalt bis zu 1 ng/g voraussagen, sind die hier ermittelten Werte unwesentlich erhöht. Abb. 35 stellt das exponentiell abnehmende Profil der Elemente Pt und Pd dar und zeigt die leicht erhöhten Ru Werte in Abhängigkeit der Entfernung von einer Verkehrsstraße.

Abb. 35 Gehalte von Pt, Pd und Ru in Abhängigkeit zur Entfernung von einer Verkehrsstraße



Wie schon Heinrich und Kratz [5, 13] zeigten, ist eine exponentielle Abnahme der Gehalte der Platinelemente Pt und Pd an den Straßenrändern zu beobachten. Diese Arbeit konnte dies mit dem neu entwickelten ICP-QMSIVA Verfahren bestätigen. In der Literatur [5, 13, 140] wird die exponentielle Abnahme als Hinweis gedeutet, daß die PGE überwiegend in metallischer Form als Partikel vom Katalysator in die Umwelt abgetragen werden.

Es gilt folgende Differentialgleichung (27) zweiter Ordnung bezüglich des Raumes bzw. erster Ordnung bezüglich der Zeit: Unter den Randbedingungen

- bei  $t=0$  sind alle Teilchen  $N_0$  in der Anfangsebene  $xy$
- die Konzentration der Teilchen ist endlich
- die Anzahl der Teilchen beträgt immer genau  $N_0$

sollten Metallpartikel der PGE in einem Katalysator immer in einem exponentiell abnehmenden Profil von der Straße zu finden sein. Die genaue Herleitung aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz ist an anderer Stelle explizit beschrieben [5].

$$N = \frac{N_0}{A \cdot \sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{\frac{-x^2}{4Dt}} \quad (26)$$

*A: Fläche*

*D: Diffusionskoeffizient*

*N: Teilchenzahl*

*x: Raumkoordinate*

*t: Zeit*

Zu demselben Ergebnis mit einer genaueren Herleitung für drei Raumkoordinaten kommen auch Untersuchungen durch Rankenburg und Zereini [140].

Damit konnte diese Arbeit in zwei Punkten eine Klärung bei Bewertung des Gefährdungspotentials durch die PGE in der Umwelt beitragen. Die Konzentrationen der PGE in der Umwelt und die steigende Absolutkonzentrationen der PGE über einen längeren Zeitraum (vgl. Kap. 4.6.2) sind nicht besorgniserregend. Da zudem der größte Teil der PGE am Straßenrand in kürzester Entfernung in metallischer Form abgelagert wird, ist eine Umwandlung großer Konzentrationen an PGE in etwaige toxische Verbindungen und somit ein relevantes Migrationsverhalten nicht zu erwarten. Zu diesen Erkenntnissen kommen auch Pt-Sudien [5], die das Migrationsverhalten wesentlich ausführlicher behandelten.

## 5 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Analysenverfahren entwickelt, das die simultane Bestimmung von Ultraspuren der PGE in Umwelt- und geologischen Proben mit hoher Richtigkeit und Präzision erlaubt. Das entwickelte Verfahren ist erheblich zeitsparender als herkömmliche Analyse- und Aufarbeitungsverfahren für geologische Proben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente beweisen, daß für ICP-QMS Messungen eine chemische Separation der PGE für die Gehaltsbestimmung im Ultraspurenbereich notwendig ist. Die erhebliche Zeitersparnis und auch die Möglichkeit, die Elemente Ru, Pd, Os, Ir und Pt gleichzeitig zu bestimmen, wird Analysentechniken im Umwelt- und geochemischen Bereich verbessern. Da im Rahmen dieser Arbeit Umwelt- und geologische Proben untersucht wurden, bei denen die Matrices ähnlich aber nicht identisch waren, ist zu prüfen, inwiefern das Verfahren auch auf andere Matrices übertragbar ist. Da die Aufschlußbedingungen chemisch sehr reaktiv sind, können sicherlich alle pflanzlichen Materialien, Sedimente, Sekrete wie Urin, Blut etc. sowie weniger komplexe Matrices (wässrige Proben) mit dem Verfahren untersucht werden. Es ist auch möglich dieses Verfahren bei der Analyse einer Vielzahl technischer Produkte anzuwenden, da gezeigt wurde [106], daß polymere Materialien u.a. schon mit reiner  $\text{HNO}_3$  im HPA aufgeschlossen werden. Untersuchungen von Katalysatorrückständen in Form der PGE in polymerisierten organischen Materialien sind demnach mit dem ICP-QMSIVA Verfahren denkbar.

Die Weiterentwicklung des Verfahrens ist ein weiterer Aspekt für zukünftige Entwicklungen. Durch Automatisierung und auch Möglichkeiten zu einer online Abtrennung der PGE kann weiter Zeit eingespart werden, was gerade hinsichtlich industrieller Prozeßtechniken von großer Bedeutung ist. Durch die Weiterentwicklung der Druckaufschlußgeräte, die mit großvolumigeren Aufschlußgefäßen (>70mL) ausgestattet sind, wird eine höhere Probeneinwaage möglich sein, was für geologische Materialien von großem Vorteil ist, da die Nachweisgrenzen herabgesetzt werden und auch der vor allem bei PGE vorhandene „*nugget effect*“ in den geologischen Proben die Analyse weniger beeinflusst. Durch die Kombination dieses Verfahrens mit einem SF-ICP-MS Gerät, lassen sich Empfindlichkeiten der ICP-MS Messungen steigern, wenn das hochauflösende Gerät im niedrigauflösenden Modus betrieben wird. Man sieht, daß viele Verfahrensverbesserungen vorstellbar sind, die Analysen im unteren ng/g Bereich und oberen pg/g Bereich in Feststoffen bis hin zum unteren pg/g Bereich ermöglichen sollten.

Die Apparatur zur Bestimmung des Os als  $\text{OsO}_4$  direkt aus einem Druckauschlußgefäß wird viele geochemische Experimente erleichtern. Da gerade Aufarbeitungen im geochemischen Bereich für Os sehr komplex und zeitaufwendig sind, wurde in dieser Arbeit eine sehr elegante und schnelle Integration der Os Analytik in die übliche PGE Analytik vorgestellt. Der

große Vorteil der hier entwickelten Apparatur ist, daß sie prinzipiell mit jedem ICP-MS Gerät gekoppelt werden kann. So können präzise Isotopenbestimmungen für Os, die für Altersdatierungen und Kruste/Mantel-Untersuchungen in der Geochemie wichtig sind, durch die Kopplung dieser Apparatur mit einem SF-ICP-MS oder mit einem Massenspektrometer mit Multikollektor erzielt werden. Die Apparatur, die Aufarbeitung und das Meßprinzip des Os werden somit in vielen Bereichen der Geochemie Anwendung finden können. Die entwickelte Apparatur kann zudem unter Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse auch für flüchtige Element- und Elementspeziesbestimmungen mit Aufschlußbedingungen bei sehr kleinen Temperaturen (ca. 70°C) im HPA verwendet werden. Der Vorteil des HPA-Aufschlusses unter sanften Bedingungen (ca. 70°C) wäre eine Extraktion der zu bestimmenden Elementspezies von der flüssigen bzw. festen Phase (Abwasser/Sedimente etc.) in die Gasphase.

Eine große Herausforderung bleibt die Integration des monoisotopischen Rhodiums in das Verfahren. Wie auch diese Arbeit zeigen konnte, werden Bestimmungen im Ultraspurenbereich vor allem durch spektrale Interferenzen beeinflusst. Die Richtigkeit aller in der Literatur beschriebenen Analysenergebnisse des Rhodiums im Ultraspurenbereich mit einem ICP-QMS -und selbst bei Anwendung eines SF-ICP-MS- muß nicht gegeben sein, falls in komplexen Matrices spektrale Interferenzen nicht berücksichtigt wurden. Es gibt noch keine Möglichkeit für eine geeignete Separation des Rh von der Matrix. Bisher versagten sowohl die Anionenaustausch-Chromatographie, da Rhodium keine stabilen Chlorokomplexe bildet, als auch Komplexierungsversuche, da hierbei auch interferierende Störionen komplexiert werden. Zur Zeit werden Versuche der Kationenaustausch-Chromatographie in einem online Verfahren erprobt [122]. Jedoch würde das hier entwickelte Verfahren seinen universellen Charakter verlieren, da nur bei bestimmten pH Bedingungen eine Trennung des Rh möglich ist. Der große Nachteil des monoisotopischen Rhodiums bei naßchemischen Verfahren ist, daß es nur mit relativen Bestimmungsmethoden gemessen werden kann und deshalb in realen Proben nur mit Standardaddition bestimmt werden könnten. In einer Verfahrensentwicklung mit der Bestimmungsmethode der ICP-MS müßten aufwendige Test der Wiederfindung und deren Reproduzierbarkeit berücksichtigt werden. In Zukunft bleibt die Entwicklung einer routinefähigen, störungsfreien und zeitsparenden Rhodiumanalytik mit einer niedrigen NWG für den Ultraspurenbereich ein zentrales Thema der Analytik.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1985) S. 1186-1210
- [2] E. Prathe, J.H. Crocket, in K.H. Wedepohl (ed.), Handbook of geochemistry, Vol.II/5, Springer Verlag, Berlin (1978) S. B1-O3
- [3] P. Hermes, *Höchste Zeit für die Schnullerfee*, ÖKO TEST Magazin, Frankfurt a.M., (Feb. 2000) 31-33
- [4] F. Alt, A. Bambauer, K. Hoppstock, B. Mergler, G. Tölg, *Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum*, Fresenius J. Anal. Chem. **346** (1993) 693-696
- [5] E. Heinrich, Mobilisierungs- und Migrationsverhalten von anthropogenen Platinmetallen in Umweltproben, Dissertation, Mainz (1998)
- [6] S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W. Beck, *Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interferences*, Fresenius J. Anal. Chem. **357** (1997) 1157-1163
- [7] M.E. Farago, P. Kavanagh, R. Blanks, J. Kelly, G. Kazantzis, I. Thornton, R.P. Simpson, J.M. Cook, S. Parry, G.M. Hall, *Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom*, Fresenius J. Anal. Chem. **354** (1996) 660-663
- [8] C. Lüdke, E. Hoffmann, J. Skole, S. Artelt, *Particle analysis of car exhaust by ETV-ICP-MS*, Fresenius J. Anal. Chem. **355** (1996) 261-263
- [9] C. Wei, G.M. Morrison, *Platinum in road dusts and urban river sediments*, Sci. Total Environ. **146/147** (1994) 169-174
- [10] F. Zereini, F. Alt, K. Rankenburg, J.M. Beyer, S. Artelt, *Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm,*



- Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser*, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **9** (1997) 193-200
- [11] E. Helmers, N. Mergel, *Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis*, Fresenius J. Anal. Chem. **362** (1998) 522-528
- [12] R. Schierl, G. Fruhmann, *Airborne platinum concentrations in Munich city buses*, Sci. Total Environ. **182** (1996) 21-23
- [13] F. Heinrich, G. Schmidt, K.L. Kratz, *Determination of platinum group elements (PGEs) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA*, Fresenius J. Anal. Chem. **354** (1996) 883-885
- [14] E. Helmers, K. Kümmerer, *Platinum group elements in the environment - anthropogenic impact*, Environ. Sci. & Pollut. Res. **4** (1997) 99-103
- [15] M. Moldovan, M.M. Gómez, M.A. Palacios, *Determination of platinum, rhodium, and palladium in car exhaust fumes*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1163-1169
- [16] P. Schramel, I. Wendler, S. Lustig, *Capability of ICP-MS (pneumatic nebulization and ETV) for Pt-analysis in different matrices at ecologically relevant concentrations*, Fresenius J. Anal. Chem. **353** (1995) 115-118
- [17] R.R. Barefoot, *Determination of platinum at trace levels in the environmental and biological materials*, Environ. Sci. Technol. **31** (1997) 309-314
- [18] M. Cubelic, R. Pecoroni, J. Schäfer, J.D. Eckhardt, Z. Berner, D. Stüben, *Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden*, Z. Umweltchem. Ökotox., **9** (1997) 249-258
- [19] D.C. Colodner, E.A. Boyle, J.M. Edmond, *Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chem. **65** (1993) 1419-1425

- [20] C. B. Dissanayake, K. Kritsotakis, H.J. Tobschall, *The abundance of Au, Pt, Pd, and the mode of heavy metal fixation in highly polluted sediments from the rhine river near Mainz, West Germany*, Intern. J. Environ. Stud. **22** (1984) 109-119
- [21] G. Morrison, S. Rauch, In L. Pitts (ed.), *Speciation 21 newsletters*, UK, University of Plymouth (1998) 5-6
- [22] M.A. Palacios, M. Moldovan, M.M. Gómez, *the automobile catalyst as an important source of PGE in the environment*, In F. Zereini , F. Alt (Ed.), *Anthropogenic platinum-group element emissions*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 3-14
- [23] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic chemistry*, Oxford University Press, 2. Edition, Oxford (1994)
- [24] H.R. Eschnauer, *Schadstoff-Vermindeung in Kfz-Abgasen durch Regelung des Kraftstoff-Gemisches mit Lambda-Abgas-Sonde*, In: F. Zereini , F. Alt (Ed.), *Emissionen von Platinmetallen*, , Springer Verlag, Berlin, (1999) S. 107-116
- [25] A. Bärtsch, *Platinemission aus Automobil-Katalysatoren*, Literaturstudie d. Inst. f. Toxikologie der Eidgen. Techn. Hochschule und der Universtität Zürich, Schriftenreihe Umweltschutz, Bundesamt für Umweltschutz, Bern (1988)
- [26] *Zwischenbericht Edelmetallemission*, BMFT Bericht, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München (1990)
- [27] P. Krystek, *Entwicklung routinefähiger ICP-MS-Methoden zur Spurenbestimmung praxisrelevanter dotierter Platingruppenmetalle in photographischen Emulsionen*, Dissertation, Mainz (1999)
- [28] K. Kümmerer, E. Helmers, *Hospital effluents as a source for platinum in the environment*, Sci. Total Environ. **193** (1997) 179-184
- [29] B. Lippert, W. Beck, *Platin-Komplexe in der Krebstherapie*, Chemie in unserer Zeit, **17** (1983) 190-199

- [30] P. Köpf-Maier, *Cytostatische Platin-Komplexe: Eine unerwartete Entdeckung mit weitreichenden Konsequenzen*, *Naturwissenschaften* **73** (1986) 239-247
- [31] A. Pasini, F. Zunino, *Neue Cisplatin-Analoga auf dem Weg zu besseren Cancerostatica*, *Angew. Chem.* **99** (1987) 632-641
- [32] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1995) S. 632 - 633
- [33] H.C. Ehrsson, I.B. Wallin, A.S. Andersson, *Cisplatin, transplatin, and their hydrated complexes: separation and identification using porous graphitic carbon and electrospray ionization mass spectrometry*, *Anal. Chem.* **67** (1995) 3608-3611
- [34] R. Schierl, *urinary biomonitoring of platinum in occupational medicine*, In: F. Zereini, F. Alt (Ed.), *Anthropogenic platinum-group element emissions*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 237-242
- [35] T. Gebel, *toxicology of platinum, palladium, rhodium, and their compounds*, In: F. Zereini, F. Alt (ed.), *Anthropogenic platinum-group element emissions*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 245-255
- [36] E. Helmers, N. Mergel, R. Barchet, *Platin in Klärschlammasche und an Gräsern*, *UWSF- Z. Umweltchem. Ökotox.*, **6** (1994) 130-134
- [37] D. Lascka, M. Nachtwey, *Platin in kommunalen Kläranlagen*, In: F. Zereini, F. Alt (Ed.), *Emissionen von Platinmetallen*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 171-179
- [38] K. Kümmerer, *Relevanz von Platinemissionen durch Krankenhäuser*, In: F. Zereini, F. Alt (Ed.), *Emissionen von Platinmetallen*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 191-204
- [39] D. Nachtigall, H. Kock, S. Artelt, K. Levsen, G. Wunsch, T. Rühle, R. Schögl, *Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **354** (1996) 742-746

- [40] G. Rosner, H.P. König, W. Koch, H. Kock, R.F. Hertel, H. Windt, *Motorstandsexperimente zur Untersuchung der Platin-Akkumulation durch Pflanzen*, Angew. Botanik **65** (1991) 127-132
- [41] D. Laschka, M. Nachtwey, *Platinum in municipal sewage treatment plants*, Chemosphere **34** (1997) 1803-1812
- [42] H.J. Ballach, R. Wittig, *Reciprocal effects of platinum and lead on the water household of poplar cuttings*, Environ. Sci. Pollut. **3** (1996) 3-9
- [43] F. Alt, H.R. Eschnauer, B. Mergler, J. Messerschmidt, G. Tölg, *A contribution to the ecology and enology of platinum*, Fresenius J. Anal. Chem. **357** (1997) 1013-1019
- [44] S. Lustig, S. Zang, W. Beck, P. Schramel, *Influence of micro-organisms on the dissolution of metallic platinum emitted by automobile catalytic converters*, Environ. Sci. Pollut. **4** (1997) 141-145
- [45] H.J. Ballach, *Accumulation of platinum in roots of poplar cuttings induces water stress*, Fresenius Environ. Bull. **4** (1995) 719-724
- [46] D. Klüppel, N. Jakubowski, J. Messerschmidt, D. Strüwer, D. Klockow, *Speciation of platinum metabolites in plants by size exclusion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 255-266
- [47] J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg, *Platinum species analysis in plant material by gel permeation chromatography*, Anal. Chim. Acta **291** (1994) 161-167
- [48] W.R.L. Cairns, L. Ebdon, S.J. Hill, *A high performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry interface employing desolvation for speciation studies of platinum in chemotherapy drugs*, Fresenius J. Anal. Chem. **355** (1996) S. 202-208
- [49] S. Lustig, B. Michalke, W. Beck, P. Schramel, *Platinum speciation with hyphenated techniques: high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis on-line coupled to an inductively coupled plasma mass spectrometer - application to*

- aqueous extracts from a platinum treated soil* , Fresenius J. Anal. Chem. **360** (1998) 18-25
- [50] S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W. Beck *Transformation behaviour of different platinum compounds in a clay-like humic soil: speciation investigations*, Sci. of Total Environ. **188** (1996) 195-204
- [51] J. Begerow, M. Turfeld, L. Dunemann, *Determination of physiological palladium and platinum levels in urine using double focusing magnetic sector field ICP-MS*, Fresenius J. Anal. Chem. **359** (1997) 427-429
- [52] J. Begerow, M. Turfeld, L. Dunemann, *Determination of physiological platinum levels in human urine using magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry in combination with ultraviolet photolysis*, J. Anal. At. Spectrom. **11** (1996) 913-916
- [53] S. Rauch, G.M. Morrison, *routes for bioaccumulation and transformation of platinum in the urban environment*, In: F. Zereini , F. Alt (Ed.), Anthropogenic platinum-group element emissions, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 245-255
- [54] F. Heinen, *Messung der Kraftfahrzeug-Katalysator-spezifischen Elemente Platin und Rhodium mittels ICP-MS in Oberflächengewässer im Großraum Nürnberg*, Diplomarbeit, Erlangen (1999)
- [55] G.E.M. Hall, G.F. Bonham-Carter, *Review of methods to determine gold, platinum, and palladium in production-orientated geochemical laboratories, with application of a statistical procedure to test for bias*, J. Geochem. Explor. **30** (1988) 255-286
- [56] K. Kritsotakis, H.J. Tobschall, *Bestimmung der Edelmetalle Au, Pd, Pt, Rh und Ir in Gesteinen und Erzen mit der elektrothermalen Atomabsorptions-Spektrometrie*, Fresenius J. Anal. Chem. **320** (1985) 15-21
- [57] B.J. Perry, J.C. Van Loon, D.V. Speller, *Dry-chlorination inductively coupled plasma mass spectrometric method for determination of platinum group elements in rocks* , J. Anal. At. Spectrom. **7** (1992) 883-888

- [58] C.J.B. Gowing, P.J. Potts, *Study of digestion of chromite during nickel sulphide fire assay for platinum group elements and gold*, *Analyst* **116** (1991) 773-779
- [59] I. Jarvis, M.M. Totland, K.E. Jarvis, *Assesment of dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum, and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Analyst* **122** (1997) 16-26
- [60] J.G. Sen Gupta, *Determination of trace and ultra trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium*, *Talanta* **36** (1989) 651-656
- [61] M. Rehkämper, A.N. Haliday, *Development and application of new ion-exchange techniques for separation of platinum group and other siderophile elements from geological samples*, *Talanta* **44** (1997) 663-672
- [62] K.E. Jarvis, J.G. Williams, S.J. Perry, E. Bertalan, *Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS)*, *Chem. Geolog.* **124** (1995) 37-46
- [63] J. Enzweiler, P.J. Potts, *Determination of platinum, palladium, ruthenium, and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a peroxide fusion and tellurium coprecipitation*, *Analyst* **120** (1995) 1392-1396
- [64] R.R. Barefoot, J.C. Van Loon, *Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold*, *Talanta* **49** (1999) 1-14
- [65] G. Schmidt, H. Palme, K.L. Kratz, *Highly siderophile elements (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au) in impact melts from three european impact craters (Sääksjärvi, Mien, and Dellen) Clues to the nature of the impacting bodies*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (1997) 2977-2987
- [66] M. Asif, S.J. Parry, *Study of digestion of chromite during nickel sulphide fire assay for platinum group elements and gold*, *Analyst* **116** (1991) 1071-1073

- [67] A.R. Date, A.E. Davis, Y.Y. Cheung, *The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for determination of platinum group elements in geological materials*, Analyst **112** (1987) 1217-1222
- [68] A. Frimpong, B.J. Fryer, H.P. Longerich, Z. Chen, S.E. Jackson, *Recovery of precious metals using nickel sulfide fire assay collection: problems at nanogram per gram concentrations*, Analyst **120** (1995) 1675-1680
- [69] G.S. Reddi, C.R.M. Rao, T.A.S. Rao, S. Vijaya Lakshmi, R.K. Prabhu, T.R. Mahalingham, *ICP-MS method for the determination of platinum group elements: a detailed study on the recovery and losses at different stages*, Fresenius J. Anal. Chem. **348** (1994) 350-352
- [70] M. Zischka, W. Wegscheider, *reliability of and measurements uncertainty for the determination of Au, Pd, Pt, and Rh by ICP-MS in environmentally relevant samples*, In: F. Zereini, F. Alt (Ed.), *Anthropogenic platinum-group element emissions*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 201-214
- [71] F. Zereini, H. Urban, *Anwendung der Nickelsulfid-Dokimasie zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in Umweltmaterialien mittels Graphitrohr-AAS*, In: F. Zereini, F. Alt (Ed.), *Emissionen von Platinmetallen*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 97-104
- [72] Y.V. Yi, A. Masuda, *Simultaneous determination of ruthenium, palladium, iridium and platinum at ultratrace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry in geological samples*, Anal. Chem. **68** (1996) 1444-1450
- [73] M.M. Totland, I. Jarvis, K.E. Jarvis, *Microwave digestion and alkali fusions procedures for the determination of platinum-group elements and gold in geological materials by ICP-MS*, Chem. Geol. **124** (1995) 21-36
- [74] D.C. Colodner, E.A. Boyle, J.M. Edmond, *Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chem. **65** (1993) 1419-1425

- [75] U. Jerono, F. Alt, J. Messerschmidt, G. Tölg, *Ion chromatographic determination of platinum in biotic materials*, Mikrochim. Acta **108** (1992) 221-226
- [76] M.S. El-Shahawi, S.A. Barakat, *Chemical amplification methods for the sequential determination of trace amounts of ruthenium by titrimetric and spectrophotometric procedures*, Talanta **42** (1995) 1641-1649
- [77] K. Ohta, J. Ogawa, T. Mizumo, *Determination of palladium by a new preconcentration method (Mg-W-cell)-electrothermal atomic adsorption spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **357** (1997) 995-997
- [78] E. Beinrohr, M.L. Lee, P. Tschöpel, P. Tölg, *Determination of platinum in biotic and environmental samples by graphite furnace atomic adsorption spectrometry after its electrodeposition into a graphite tube packed with reticulated vitreous carbon*, Fresenius J. Anal. Chem. **346** (1993) 689-692
- [79] M. Schuster, M. Schwarzer, *Selective determination of palladium by on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta **328** (1996) 1-11
- [80] P. Di, D.E. Davey, *On-line preconcentration and separation of palladium, platinum, and iridium using  $\alpha$ -amino pyridine resin with flame atomic absorption spectrometry*, Talanta **42** (1995) 685-692
- [81] K. Hoppstock, F. Alt, K. Cammann, G. Weber, *Determination of platinum in biotic and environmental materials part II: A sensitive voltametric method*, Fresenius J. Anal. Chem. **335** (1989) 813-816
- [82] M. Geogieva, B. Pihlar, P.A. O'Day, *Determination of palladium by adsorptive stripping voltametry*, Fresenius J. Anal. Chem. **357** (1997) 874-880
- [83] J. Messerschmidt, F. Alt, G. Tölg, J. Angerer, K.H. Schaller, *Adsorptive voltametric procedure for the determination of platinum baseline levels in human blood*, Fresenius J. Anal. Chem. **343** (1992) 391-394



- [84] C.S.J. Briche, P.D.P. Taylor, P. De Bièvre, *Measurements of platinum isotope amount ratios by negative thermal ionization mass spectrometry using a thermionic quadrupole mass spectrometer (ICP-MS)*, Anal. Chem. **69** (1997) 791-793
- [85] Y.V. Yi, A. Masuda, *Isotopic homogenization of iridium for high sensitivity determination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Sci. **12** (1996) 7-12
- [86] C.C. Chang, S.J. Jiang, *Determination of copper, cadmium, and lead in biological samples by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **12** (1997) 75-80
- [87] C.C. Chang, S.J. Jiang, *Determination of copper, cadmium, and lead in biological samples by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **12** (1997) 75-80
- [88] J.A.C. Broekaert, *ICP-Massenspektrometrie*, In: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüdewald, G. Tölg, H. Wisser (Ed.), Analytiker Taschenbuch Bd. 9, Springer Verlag, Heidelberg (1990) 127-163
- [89] R. Hellmann, Überlassung einer Graphikdatei über die Komponenten des HP 4500, Agilent Technologies GmbH, Waldbronn (1999)
- [90] K.E. Jarvis, A.L. Gray und R.S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie and Son, Glasgow (1992)
- [91] K.E. Jarvis, A.L. Gray , R.S. Houk, *Instrumentation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, In: Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie, London (1992) S. 10-57
- [92] A.G.T. Gustavsson, *Liquid Sample Introduction into Plasmas*, In: A. Montaser, D.W. Golightly (Ed.), Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH, New York (1992) S. 679-720
- [93] Bedienungsanleitung, CETAC U-6000AT<sup>+</sup>, CETAC Technologies 5600 South 42nd Street Omaha, NE 68107 USA (1998)

- [94] E. Fluck, K. G. Heumann, Periodensystem der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim (1989)
- [95] HP 4500 Software Information, Agilent Technologies GmbH, Waldbronn (1998)
- [96] J. Vogl, Charakterisierung und Quantifizierung von Schwermetall/Huminstoff-Species durch HPLC/ICP-MS, Dissertation, Regensburg (1997)
- [97] S.M. Gallus, Entwicklung eines GC/ICP-MS Systems zur Selenspezies - Bestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse, Dissertation, Mainz (1998)
- [98] K.G. Heumann, S.M. Gallus, G. Rädlinger, J. Vogl, *Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 1001-1008
- [99] P. de Bièvre, *Isotope dilution mass spectrometry: what can it contribute to accuracy in trace analysis?*, Fresenius J. Anal. Chem. **337** (1990) 766-771
- [100] K.G. Heumann, *Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse*, In: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüdewald, G. Tölg und H. Wisser (Ed.), Analytiker Taschenbuch, Bd. 9, Springer Verlag, Heidelberg (1990) S. 192-223
- [101] K.G. Heumann, *Isotope Dilution Mass Spectrometry*, In: F. Adams, R. Gijbels und R. van Grieken (Ed.), *Inorganic Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1988) S. 301-376
- [102] W. Riepe und H. Kaiser, *Massenspektrometrische Spurenanalyse von Calcium, Strontium und Barium in Natriumazid durch Isotopenverdünnungstechnik*, Fresenius Z. Anal. Chem. **223** (1966) 321-335
- [103] K.G. Heumann, F. Beer und R. Kifmann, *Chlorid-Spurenanalyse in Silikatgesteinen durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse*, Talanta **27** (1980) 567-572

- [104] B.N. Colby, A. E. Rosecrance und M.E. Colby, *Measurement Parameter Selection for Quantitative Isotope Dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Anal. Chem., **53** (1981) 1907-1911
- [105] K.G. Heumann, E. Kubassek und W. Schwabenbauer, *Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse geringer Calciumkonzentrationen in Mineralien*, Fresenius Z. Anal. Chem. **287** (1977) 121-127
- [106] J. Diemer, *Entwicklung massenspektrometrischer Methoden zur Bestimmung von Elementspuren in Polyolefinen*, Dissertation, Mainz (1999)
- [107] G. Schwedt, *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995) S. 56-57
- [108] *Bedinungsanleitung, MLS-1200 MEGA*, MLS GmbH, Leutkirch im Allgäu (1995)
- [109] S.J. Al-Bazi, A. Chow, *Platinum metals - solution chemistry and separation methods (ion-exchange and solvent extraction)*, Talanta **31** (1984) 815-826
- [110] *Zertifikate des Institutes CANMET*, Ottawa (1997)
- [111] C.J.B. Gowing, P.J. Potts, *Study of digestion of chromite during nickel sulphide fire assay for platinum group elements and gold*, Analyst **116** (1991) 773-779
- [112] S. Lustig, *Platinum in the environment - car-catalyst emitted platinum: transformation behaviour in soil and platinum accumulation in plants (speciation investigation)*, PhD work, Herbert Ufz Verlag Wissenschaft, München (1997)
- [113] M. Schuster, M. Schwarzer, *Selective determination of palladium by on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry*, Anal. Chim. Acta **328** (1996) 1-11
- [114] P. Schramel, Ph. Quevauviller, *Vorsitzende des PACEPAC (EU) Projektes*, Persönliche Mitteilung, Brüssel (1999)

- [115] M. Parent, H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams, *Investigation of HfO<sup>+</sup> interference in the determination of platinum in a catalytic converter (coridierte) by inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Talanta* **44** (1997) 221-230
- [116] D.R. Hassler, B. Peucker-Ehrenbrinck, G.E. Ravizza, *Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO<sub>4</sub> into a magnetic-sector ICP-MS* *Chem. Geol.* **166** (2000) 1-14
- [117] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1985) 1195
- [118] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, *report for the international union of pure and applied chemistry in isotopic compositions of the elements 1989*, *Pure Appl. Chem.* **70** (1998) 217
- [119] T. Walczyk, *Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Untersuchung der Re/Os Systematik von Eisenmeteoriten und der Os Isotopensystematik in natürlichen Platinmetall-Legierungen mit negativer Thermionen-Massenspektrometrie*, Dissertation, Regensburg (1994)
- [120] S.B. Shirey, R.J. Walker, *Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis*, *Anal.Chem.* **67** (1995) 2136-2141
- [121] K. Hilpert, *chemistry of inorganic vapours*, In: M.J. Clark, J.B. Goodenough, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, D.M.P. Mingos, J.B. Neilands, G.A. Palmer, D. Reinen, P.J. Sadler, R. Weiss, R.J.P. Williams (Ed.), *structure and bonding*, Vol. 73, noble gas and high temperature chemistry, Springer Verlag, Berlin (1990) S. 97-198
- [122] M.G. Riepe, M. Gómez, C. Cámara, J. Bettmer, *Feasibility studies on the suppression of HfO<sup>+</sup> mass interferences on platinum determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) by modification of the sample introduction system*, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 507-511
- [123] C. Barbante, G. Cozzi, G. Capodaglio, K. van de Velde, C. Ferrari, C.F. Bourton, P. Cescon, *Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing*

- inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1433-1438
- [124] C. Barbante, G. Cozzi, G. Capodaglio, K. van de Velde, C. Ferrari, A. Veysseyre, C.F. Bourton, G. Scarponi, P. Cescon, *Determination of Rh, Pd, and Pt in polar and alpine snow and ice by double-focusing ICP-MS with microconcentric nebulization*, Anal. Chem. **71** (1999) 4125-4133
- [125] L. Moens, F. VanHaeke, J. Riondato, R. Dams, *Some figures of merit of a new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer*, J. Anal. At. Spectrom. **10** (1995) 569-574
- [126] M. Krachler, A. Alimonti, F. Petrucci, K.J. Irgolic, F. Forastiere, S. Caroli, *Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta **363** (1998) 1-10
- [127] C. Barbante, G. Cozzi, G. Capodaglio, K. van de Velde, C. Ferrari, C.F. Bourton, P. Cescon, *Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry with microconcentric nebulization*, J. Anal. At. Spectrom. **14** (1999) 1433-1438
- [128] L. Moens, F. VanHaeke, J. Riondato, R. Dams, *Some figures of merit of a new double focusing inductively coupled plasma mass spectrometer*, J. Anal. At. Spectrom. **10** (1995) 569-574
- [129] M. Krachler, A. Alimonti, F. Petrucci, K.J. Irgolic, F. Forastiere, S. Caroli, *Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta **363** (1998) 1-10
- [130] S. Rauch, M. Motelica-Heino, G.M. Morrison, O.F.X. Donard, *Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS*, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 329-334

- [131] Analytikum - Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen, 7. durchgesehene Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1971) S. 466-476
- [132] F. Nelson, R.M. Rush, K.A. Kraus, *Anion-exchange studies XXVII Adsorbility of a number of elements in HCl-HF solutions*, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 339-348
- [133] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1985) S. 931-955
- [134] R.R. Barefoot, *Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 1077-1084
- [135] T. Meisel, Persönliche Mitteilungen, Montan Universität, Leoben (2000)
- [136] G. Schmidt, H. Palme, K.L. Kratz, G. Kurat, *Are highly siderophile elements (PGE, Re and Au) fractionated in the upper mantle of the earth? New results on peridotites from Zabargad*, Chem. Geology **163** (2000) 167-188
- [137] X. Jin, H. Zhu, *Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation*, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 747-751
- [138] J.E. Ely, C.R. Neal, J.A. O'Neill Jr., J.C. Jain, *Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS)*, Chem. Geol. **157** (1999) 219-234
- [139] K. Oguri, G. Shimoda, Y. Tatsumi, *Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)*, Chem. Geol. **157** (1999) 189-197

- [140] K. Rankenburg, F. Zereini, *Verteilung und Konzentration von Platingruppenelementen (PGE) im Boden entlang der Autobahn Frankfurt-Mannheim*, In: F. Zereini , F. Alt (Ed.), *Emissionen von Platinmetallen*, Springer Verlag, Berlin (1999) S. 205-214