

# Quantitative Platin-Gruppen-Element- Bestimmung in Erdproben neben stark befahrenen Straßen in Graz

Florian Raffler

April-August 2013

**Karl-Franzens Universität Graz –  
Institut für Chemie - Analytische Chemie**

**Umweltamt der Stadt Graz**

**Chemie-Ingenieurschule Graz**



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2.	Experimenteller Teil .....	1
2.1.	Probenahme .....	1
2.2.	Probentrocknung.....	4
2.3.	Aufschluss.....	5
2.4.	Herstellung der Kalibrationsstandards.....	6
3.	Ergebnisse und Interpretation .....	7
3.1.	SRM BCR-723 Road Dust .....	7
3.2.	PGE (Pt, Pd, Rh) .....	9
3.3.	Schwermetalle.....	10
3.4.	Vergleich des HNO <sub>3</sub> -Aufschlusses mit einem Königwasseraufschluss.....	16
3.5.	Internationaler Vergleich .....	17
4.	Zusammenfassung.....	19
5.	Literatur .....	19
6.	Anhang.....	21
6.1.	Weitere Ergebnisse der Elementgehalte mit zunehmendem Abstand zur Straße .....	21
6.2.	Ergebnisse der einzelnen Elementgehalte entlang der Glacis-Straße.....	24
6.3.	Ergebnisse der einzelnen Elementgehalte an der Don Bosco-Kreuzung .....	31

# 1. Einleitung und Zielsetzung

Das Projekt „Quantitative Platin-Gruppen-Element-Bestimmung in Erdproben in Graz“ [1] wurde im Sommer 2012 als Kooperation zwischen dem Umweltamt der Stadt Graz, der Karl-Franzens Universität Graz und der Chemie-Ingenieurschule Graz gestartet. Das Ziel war die Bestimmung der Platin-Gruppen-Elemente (PGE) an einer Probenahmestelle im Norden von Graz. Besonders die drei Metalle Pt, Pd und Rh waren dabei von Interesse, da angenommen wird, dass diese Metalle von PKW bzw. LKW emittiert werden. Die PGE werden in Katalysatoren dieser Fahrzeuge verwendet, um bestimmte Abgase zu entfernen. Dies geschieht durch Oxidation von CO und HC (unverbrannte Kohlenwasserstoffe) zu CO<sub>2</sub> bzw. zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, und Reduktion von NO<sub>x</sub> mit CO zu N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Damit diese Reaktionen bei den Temperaturen im Abgasstrom einer Verbrennungskraftmaschine ablaufen, sind die PGE als Katalysatoren notwendig, die auf einem wabenförmigen Träger aus Keramik möglichst feinverteilt immobilisiert sind. Durch abrasive Kräfte von mitgeführten Staubpartikeln im Abgasstrom und Rissbildung durch stark schwankende Temperaturen des Materials, ist es möglich, dass die PGE mit dem Abgas emittiert werden. Da PGE relativ schlecht löslich sind, wird angenommen, dass sich diese Metalle im straßennahen Boden anreichern, wobei bei einer Langzeitstudie entlang einer Autobahn in Deutschland durchschnittlich 132 µg/kg Pt, 83 µg/kg Pd und 20 µg/kg Rh gefunden wurden. Diese gefundenen Werte entsprechen einer Anreicherung um den Faktor 1,6-2 im Zeitraum von 1994-2004 in den obersten 15 cm des straßennahen Bodens. [2]

Aufbauend auf den Bericht „Bestimmung von Platin Gruppen Elementen im straßennahen Boden im Norden von Graz“ von Thomas Liebming [1], der nur in unmittelbarer Nähe der Fahrbahn eine Konzentration an PGE über deren Nachweisgrenzen nachweisen konnte, sollen Bodenproben aus dem Stadtgebiet von Graz untersucht werden. Dabei werden Punkte mit besonders hohem Verkehrsaufkommen ausgewählt und der Boden auf den Gehalt der PGE Pt, Pd, und Rh, sowie einiger ausgewählter Schwermetalle analysiert.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Probenahme

Die Probenahme erfolgte am Mo, 25.03.2013 mit Unterstützung von Herrn Zeiler vom Umweltamt Graz. Die Proben wurden einerseits entlang und in unterschiedlicher Entfernung zur Glacis-Straße und andererseits an der Don Bosco-Kreuzung gesammelt. Die Probenahmestellen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgelistet und in Abbildung 1 und Abbildung 2 gekennzeichnet. Zum Zeitpunkt der Probenahme bedeckte eine frische Schneedecke von ca. 5 cm die Flächen. Diese wurde entfernt und die Proben mittels eines Spatens bis zu einer Tiefe von 12 cm ausgestochen. Ein aliquoter Querschnitt über diese 12 cm, inklusive Wurzelmaterial, wurde in Kunststoff-Probenbehälter überführt (Probenvolumen ca. 0,5 L).

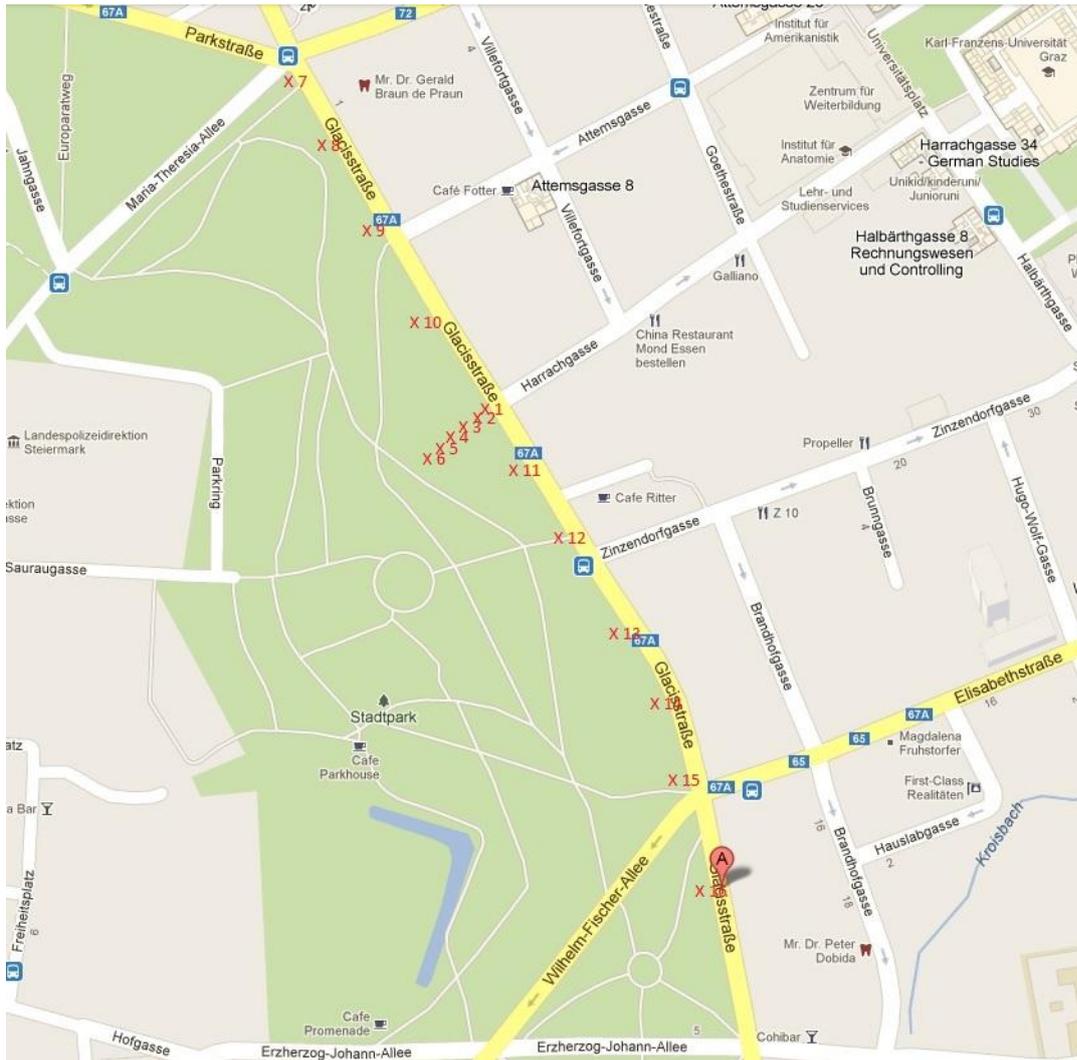
**Tabelle 1: Probenahmestellen entlang der Glacis-Straße**

Probe Nr.	Ort
1	Stadtpark, gegenüber Harrachgasse, 4 m von Straße entfernt*
2	Stadtpark, im rechten Winkel zu Glacis Str. in den Park, 6 m von Probe 1 entfernt
3	Stadtpark, im rechten Winkel zu Glacis Str. in den Park, 6 m von Probe 2 entfernt
4	Stadtpark, im rechten Winkel zu Glacis Str. in den Park, 6 m von Probe 3 entfernt
5	Stadtpark, im rechten Winkel zu Glacis Str. in den Park, 6 m von Probe 4 entfernt
6	Stadtpark, im rechten Winkel zu Glacis Str. in den Park, 6 m von Probe 5 entfernt
7	Geidorfplatz, Ecke Glacis Str. - Maria Theresia Allee
8	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 3, 4 m von Straße entfernt
9	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 7, 4 m von Straße entfernt
10	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 9, 4 m von Straße entfernt
11	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 21, 4 m von Straße entfernt
12	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 25, 4 m von Straße entfernt
13	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 29, 4 m von Straße entfernt
14	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 31, 4 m von Straße entfernt
15	Stadtpark, Kreuzung Glacis Str. - Wilhelm-Fischer-Allee (Verlängerung d. Elisabethstraße)
16	Stadtpark, gegenüber Glacis Str. Nr. 41, 4 m von Straße entfernt

\* Entfernung vom Randstein der Straße zur Probenahmestelle, dazwischen ca. 0,5 m Grünstreifen und ca. 3 m asphaltierter Rad-/Gehweg

**Tabelle 2: Probenahmestellen an der Don Bosco-Kreuzung**

Probe Nr.	Ort	Anmerkungen
17	Don Bosco, vor Pfarrkindergarten, 5 m von Straße	enthält als oberste Schicht Rindenmulch
18	Don Bosco, vor Pfarrkindergarten, 1 m von Straße	
19	Kreuzung Kärtner Str. - Peter-Rosegger-Str. Nord	nach Vortrocknung große Klumpen, vermehrte Staubbildung beim Sieben
20	Don Bosco, Mitte der Kreuzung, Verkehrsinsel	
21	Kreuzung Kärtner Str. - Peter-Rosegger-Str. Süd	



**Abbildung 1: Probenahmestellen entlang der Glacis-Straße.** Proben Nr. 1-6 im rechten Winkel zur Glacis Straße in Richtung Stadtpark. Proben Nr. 7-16 von Norden nach Süden entlang der Glacis Straße. [3]

Laut dem Verkehrslärmkataster der Stadt Graz befahren etwa 40.000 Fahrzeuge/24 h den beprobten Abschnitt der Glacis-Straße. Auf der Don Bosco-Kreuzung zählt man ca. 27.000 Fahrzeuge/24 h. [4]



Abbildung 2: Probenahmestellen an der Don Bosco-Kreuzung. Proben Nr. 17-21. [3]

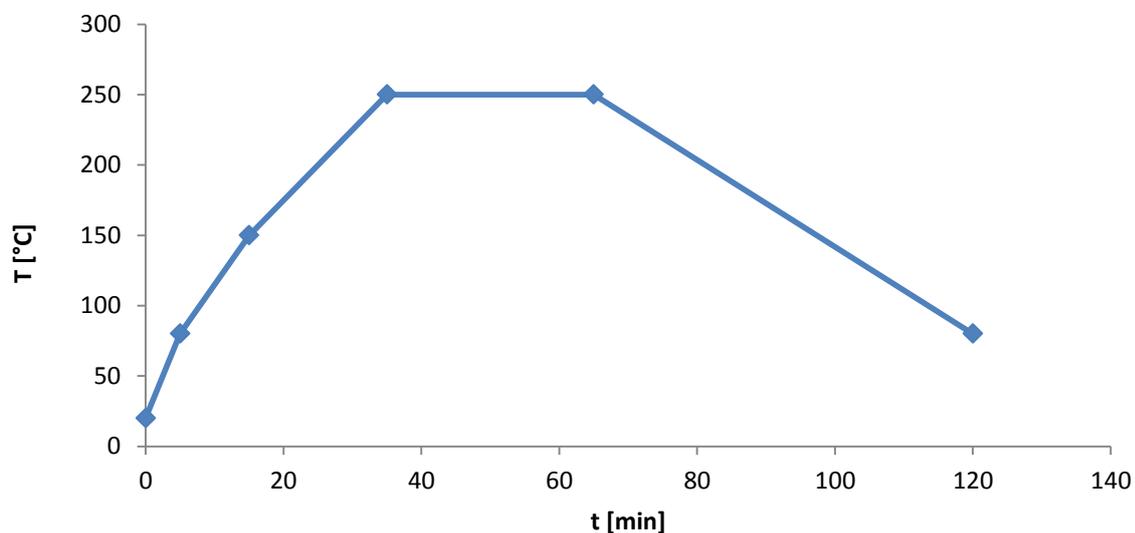
## 2.2. Probenrocknung

Die Proben wurden noch am Tag der Probenahme auf Zeitungspapier ausgebreitet und für 48 h an der Luft getrocknet. Anschließend wurden die Proben mit einem Kunststoffsieb auf eine Korngröße  $< 1$  mm fraktioniert, wobei Erdklumpen mit einem Haushaltslöffel zerdrückt wurden. Die Fraktion  $> 1$  mm (Steine, Wurzelmaterial, etc.) wurde verworfen. Die gesiebten Proben wurden in Bechergläser überführt und bei  $105^{\circ}\text{C}$  für 48 Stunden konstant getrocknet. Nach erfolgter Trocknung waren von jeder Probe  $> 120$  g vorhanden.

### 2.3. Aufschluss

Die Proben wurden nach der modifizierten „Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils“ der US Environmental Protection Agency aufgeschlossen. [5] Dazu wurden 100 mg der Proben auf 0,1 mg genau in 10 mL Quarzaufschlussgefäße eingewogen und 5,0 mL subboiled  $\text{HNO}_3$  zugegeben. Ebenso wurde mit dem Standardreferenzmaterial (SRM) BCR-723 „Road Dust“ verfahren. Probe 15 wurde zur Kontrolle der Löslichkeit der PGE außerdem auch mit Königswasser aufgeschlossen, wobei anstatt der 5,0 mL  $\text{HNO}_3$  je 1,5 mL subboiled  $\text{HNO}_3$  und 3,5 mL  $\text{HCl conc.}$  zugegeben wurden. [6]

Von jeder Probe und dem SRM wurden 3 Ansätze im Ultra Clave IV (MLS GmbH) mit dem Temperaturprogramm in Abbildung 3 mikrowellenunterstützt aufgeschlossen, ebenso 6 Aufschluss-Blanks mit  $\text{HNO}_3$  und 3 Aufschluss-Blanks mit Königswasser.



**Abbildung 3: Temperaturprogramm des mikrowellenunterstützten Aufschlusses.** Start bei Raumtemperatur, in 5 min auf 80°C, in 10 min auf 150°C, in 20 min auf 250°C, für 30 min halten bei 250°C, kühlen auf 80°C.

Nach dem Aufschluss wurde der Inhalt der Aufschlussgefäße in 50 mL Kunststoff-Röhrchen überführt, 3 Mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Milli-Q) nachgespült und 2,0 mL  $\text{HCl conc.}$  zugegeben, um alle gelösten Stoffe bis zur Analyse in Lösung zu halten.

Alle Proben und das SRM enthielten nach dem Aufschluss noch einen unlöslichen Niederschlag. Dieser wurde durch Zentrifugation (5000 g) entfernt und der Überstand in 10 mL Kunststoff-Röhrchen überführt und dort 1+1 verdünnt. Damit ergibt sich für die Proben ein Verdünnungsfaktor von ca. 1+999.

## 2.4. Herstellung der Kalibrationsstandards

Es wurde in 2 Messserien einerseits die Konzentration der PGE und andererseits die Konzentration der ausgewählten Schwermetalle bestimmt.

Die Standards der PGE (Pt, Pd, und Rh) wurden aus den Stammlösungen der Metalle mit  $\beta = 1,00$  g/L hergestellt. Aus den Stammlösungen wurde eine Lösung hergestellt, die 10 mg/L der PGE enthält. Daraus wurden durch entsprechende Verdünnungsschritte PGE-Standards mit 1; 5; 10; 50 und 100 ng/L und außerdem ein Kalibrations-Blank hergestellt. Als interne Standards wurden In und Re verwendet (200  $\mu$ g/L). Als Driftkontrolle diente ein PGE-Standard mit 10 ng/L.

Die Standards der Schwermetalle wurden aus der CertiPUR ICP-Mehrelement-Standardlösung VI (29 Elemente mit  $\beta = 10,0$  mg/L, As mit  $\beta = 100$  mg/L) hergestellt. Die Standardkonzentrationen der Schwermetalle waren 1; 5; 10; 50; 100  $\mu$ g/L, außerdem wurde ein Kalibrations-Blank vorbereitet. Für Pb und Ba wurden nach ersten Ergebnissen noch Standards mit 200  $\mu$ g/L hergestellt und am Ende der Serie noch mitgemessen. Als interne Standards wurden Ge, In, Lu verwendet (200  $\mu$ g/L; On-line-Addition). Als Driftkontrolle diente ein Standard mit 10  $\mu$ g/L.

Die Auswahl der Isotope und Auswahl des Messmodus wurden von den Methoden von Herrn Liebinger übernommen [1], die nach einem Screening ausgewählt wurden. Isotope mit geringen Interferenzen können im Nogas-Modus gemessen werden. Isotope, bei denen verstärkt Interferenzen auftreten, werden im He-Modus gemessen, d.h. dass die Kollisions-Reaktions-Zelle (CRC) mit einem Kollisions-Gas (He) gespült wird. Interferenzen bestehen meist aus Verbindungen der Analytotope mit dem Plasma-Gas Ar oder aus Oxiden von Matrixbestandteilen, die dieselbe Masse aufweisen wie das Analyt-Ion. Da aber diese Interferenz-Ionen größer sind als die Analyt-Ionen, kollidieren sie wahrscheinlicher mit dem Kollisions-Gas und erreichen den Massenfilter nicht, wodurch deren Einfluss vermindert werden kann.

Die Geräte-Einstellungen bzw. Tune-Files des Agilent ICPMS 7500ce Series sind im Anhang zu finden.

Da aber auch eine CRC die Interferenzen, die bei Pd und Rh auftreten, nicht ausreichend ausblenden kann, ist es notwendig, die PGE auf einem ICP-QQQ (ICP-MS mit Triple-Quadrupol Massenanalysator) zu bestimmen. Dabei gelangen die Ionen nach dem Interface in einen ersten Quadrupol-Massenfilter, wo die Masse des Analyt-Ions inklusive der gleichmassigen Interferenzen selektiert wird. Danach folgt eine Reaktionszelle, die mit einem Reaktantgas (z.B.  $\text{NH}_3$ ) gespült wird. Die Ionen bilden mit diesem Reaktantgas Addukte, die dann in einem weiteren Quadrupol-Massenfilter aufgetrennt werden können, da die Masse des Analyt-Reaktantgas-Adduktes bekannt ist. Eine weitere Möglichkeit die ebenso gute Ergebnisse erzielen kann, ist die Messung „on mass“, wobei Interferenz-Ionen lediglich entladen werden, und somit die Analyse nicht mehr stören. [7]

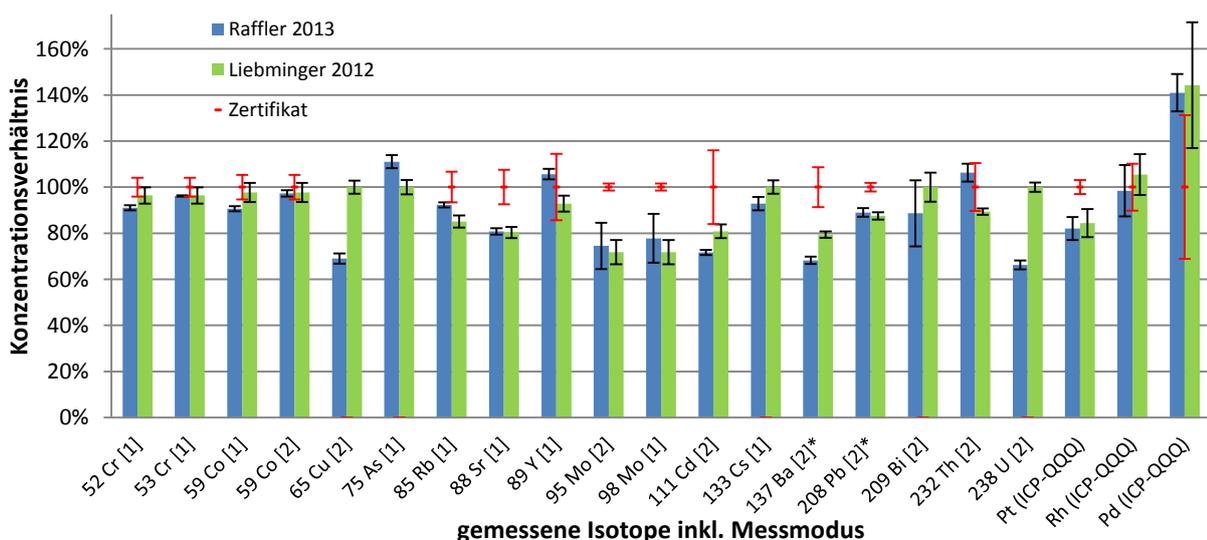
### 3. Ergebnisse und Interpretation

#### 3.1. SRM BCR-723 Road Dust

Zur Kontrolle der Richtigkeit der Analysenmethode wurde das SRM BCR-723 gemessen. Anhand dieser Ergebnisse wurden bestimmte Isotope bzw. Messmodi und auch die zu verwendenden Kalibrationspunkte (z.B. Gewichtung kleinerer Konzentrationen bzw. Weglassen von zu großen Konzentrationen) ausgewählt. Außerdem wird mit den Ergebnissen von Liebminger verglichen, um systematische Abweichungen zu erkennen. Wie in Tabelle 3 ersichtlich ist, können Rh und Pd mit dem Agilent ICPMS 7500 Series aufgrund der zu intensiven Interferenzen nicht bestimmt werden. Daher wird zur Bestimmung der PGE ein ICP-QQQ verwendet.

**Tabelle 3: Häufig auftretende Interferenzen bei PGE im ICP-MS.** Daher ist abzuleiten, dass Rh und Pd nicht mit ICP-MS mit nur einem Quadrupol-Massenfilter quantifiziert werden können. [8]

Isotop	Natürliche Häufigkeit	Interferenz
<sup>103</sup> Rh	100%	<sup>87</sup> Rb <sup>16</sup> O
<sup>103</sup> Rh	100%	<sup>63</sup> Cu <sup>40</sup> Ar
<sup>104</sup> Pd	18,6%	<sup>104</sup> Ru
<sup>104</sup> Pd	11,1%	<sup>64</sup> Zn <sup>40</sup> Ar
<sup>105</sup> Pd	22,3%	<sup>89</sup> Y <sup>16</sup> O
<sup>105</sup> Pd	22,3%	<sup>65</sup> Cu <sup>40</sup> Ar
<sup>106</sup> Pd	27,3%	<sup>106</sup> Cd
<sup>106</sup> Pd	27,3%	<sup>90</sup> Zr <sup>16</sup> O
<sup>108</sup> Pd	26,5%	<sup>108</sup> Cd
<sup>108</sup> Pd	26,5%	<sup>92</sup> Zr <sup>16</sup> O
<sup>195</sup> Pt	33,8%	<sup>179</sup> Hf <sup>16</sup> O



**Abbildung 4: Gemessene Elementkonzentrationen im SRM BCR-723 Road Dust in Relation zum Gehalt laut Zertifikat [9] (soweit angegeben) und im Vergleich zu den Messungen von Liebminger 2012 [1] (für nicht zertifizierte Gehalte wurde der Messwert von Liebminger mit 100% angenommen).** Werte mit \* liegen außerhalb der Kalibration. Messmodi: [1] = He-Tune, [2] = Nogas-Tune

**Tabelle 4: Ergebnisse der Untersuchung des SRM BCR-723 Road Dust auf Schwermetalle.** Isotope mit \* liegen außerhalb der Kalibration

Isotop	SRM BCR-723 Road Dust				
	Gehalt [mg/kg]	Unsicherheit [mg/kg]	Gehalt laut Zertifikat [9] [mg/kg]	Unsicherheit laut Zertifikat [9] [mg/kg]	Abweichung vom zertifizierten Gehalt
<sup>52</sup> Cr [1]	400	4	440	18	-9,0%
<sup>53</sup> Cr [1]	423	1	440	18	-3,9%
<sup>59</sup> Co [1]	27,0	0,3	29,8	1,6	-9,4%
<sup>59</sup> Co [2]	29,0	0,4	29,8	1,6	-2,7%
<sup>65</sup> Cu [2]	197	4	-		
<sup>75</sup> As [1]	14,1	0,4	-		
<sup>85</sup> Rb [1]	69,2	0,8	75	5	-7,7%
<sup>88</sup> Sr [1]	205	3	254	19	-19,2%
<sup>89</sup> Y [1]	13,2	0,3	12,5	1,8	5,6%
<sup>95</sup> Mo [2]	29,8	3,0	40	0,6	-25,5%
<sup>98</sup> Mo [1]	31,1	3,3	40	0,6	-22,3%
<sup>111</sup> Cd [2]	1,8	0,1	2,5	0,4	-28,4%
<sup>133</sup> Cs [1]	3,5	0,1	-		
<sup>137</sup> Ba [2]*	314	5	460	40	-31,8%
<sup>208</sup> Pb [2]*	771	14	866	16	-11,0%
<sup>209</sup> Bi [2]	0,7	0,1	-		
<sup>232</sup> Th [2]	5,1	0,2	4,8	0,5	6,3%
<sup>238</sup> U [2]	1,0	0,0	-		

Näher auf systematische Abweichungen untersucht werden sollten Mo, Sr, Cd, die diese sowohl hier als auch bei Liebminger zu ähnlichen zu geringen Ergebnissen führen.

**Tabelle 5: Ergebnisse der Untersuchung des SRM BCR-723 Road Dust auf PGE, gemessen mit ICP-QQQ**

Element	SRM BCR-723 Road Dust				
	Gehalt [µg/kg]	Unsicherheit [µg/kg]	Gehalt laut Zertifikat [9] [µg/kg]	Unsicherheit laut Zertifikat [9] [µg/kg]	Abweichung vom zertifizierten Gehalt
Pt	66,7	3,4	81,3	2,5	-18,0%
Pd	8,6	0,7	6,1	1,9	41,0%
Rh	12,6	1,4	12,8	1,3	-1,6%

### 3.2. PGE (Pt, Pd, Rh)

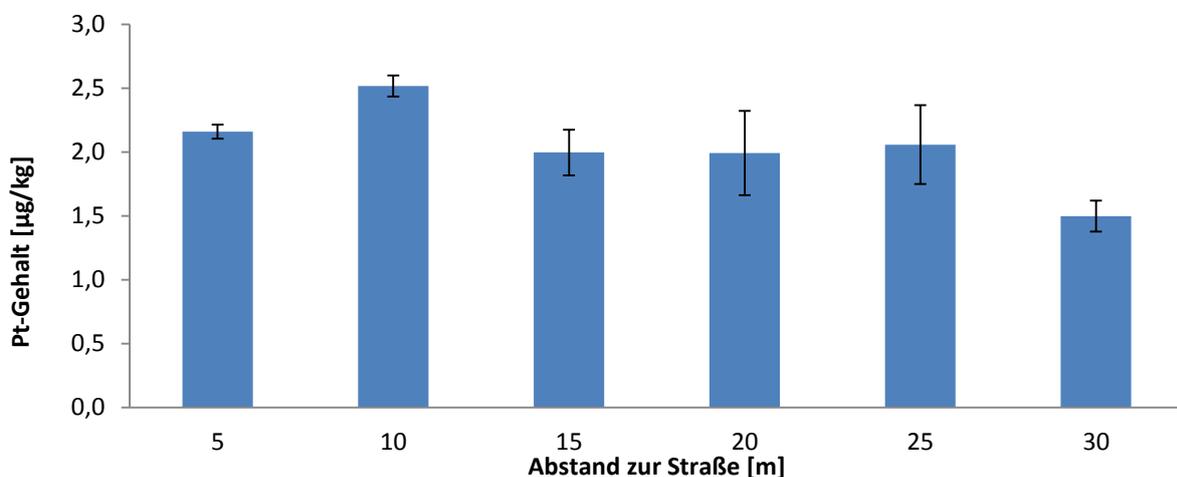
Da keine Tendenz in den Gehalten der PGE erkennbar ist, kann ein Mittelwert über die Werte entlang der Fahrbahnen angegeben werden. Fast alle Messwerte und damit auch die Mittelwerte für Pd und Rh liegen unter den aus den Daten der Kalibration mittels DINTest® errechneten Nachweisgrenzen [10]. Pt hingegen konnte an beiden Probenahmestandorten quantifiziert werden, wenn auch in sehr geringen Mengen.

**Tabelle 6: Die Mittelwerte der PGE-Konzentrationen der einzelnen Probenahmestandorte im Vergleich inklusive Nachweisgrenzen.**

Element	Nachweisgrenze [10] [µg/kg]	Glacis-Straße		Don-Bosco-Kreuzung		Graz Nord [1]	
		Gehalt [µg/kg]	Unsicherheit [µg/kg]	Gehalt [µg/kg]	Unsicherheit [µg/kg]	Gehalt [µg/kg]	Unsicherheit [µg/kg]
Pt	1	2,6	0,8	4,0	1,1	max. 5,1	0,9
Pd	5	<5		<5		max. 17,7	3,6
Rh	2	<2		<2		max. 13,5	1,2

Im Fall aller PGE (Abbildungen 5-7) erkennt man aber eine deutliche Abnahme der PGE-Konzentration mit zunehmendem Abstand zur Fahrbahn, was auf den Verkehr als Quelle hinweisen könnte. Die Konzentrationen sind jedoch relativ gering und nur geringfügig höher als der natürliche Gehalt im Boden (1-3 µg/kg). [11] Die Ergebnisse liegen teilweise unter der Nachweisgrenze. Dennoch lässt sich dieser deutliche Trend erkennen.

Es ist anzunehmen, dass die PGE sich im Erdreich weiter anreichern werden, wie einige Messungen in anderen Städten über größere Zeiträume hinweg zeigen (siehe Kapitel 3.5 Internationaler Vergleich). Daher ist eine Wiederholung dieser Messungen an denselben Probenahmestandorten im Intervall von etwa 5 Jahren zu empfehlen, um die Anreicherungsrate abschätzen zu können.



**Abbildung 5: Pt-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.**

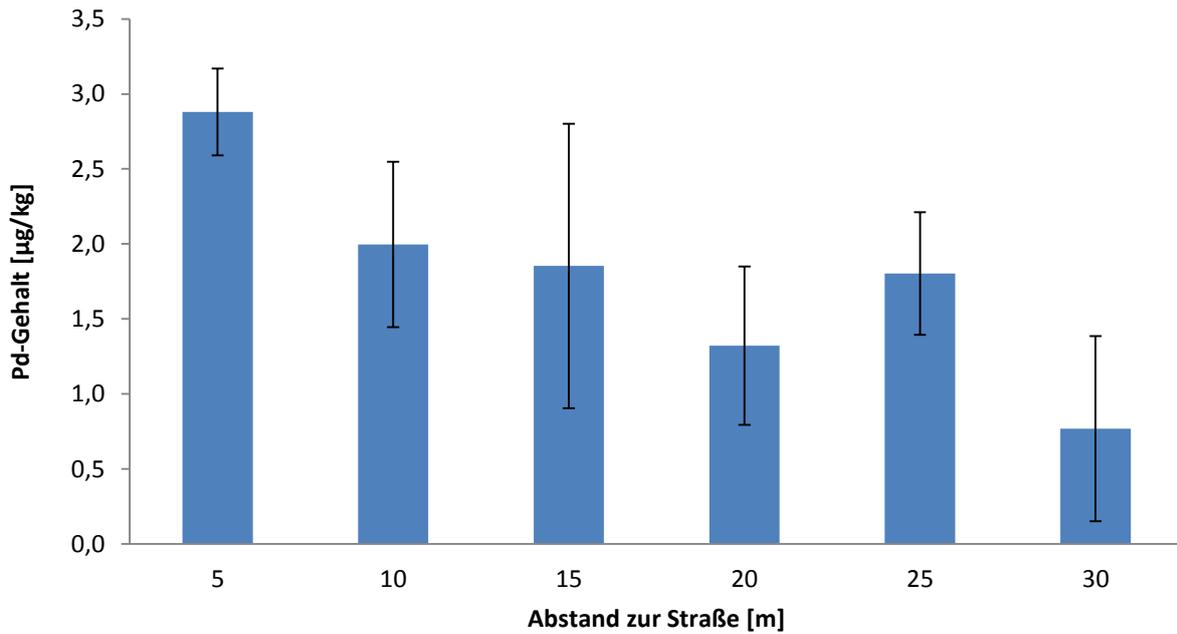


Abbildung 6: Pd-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

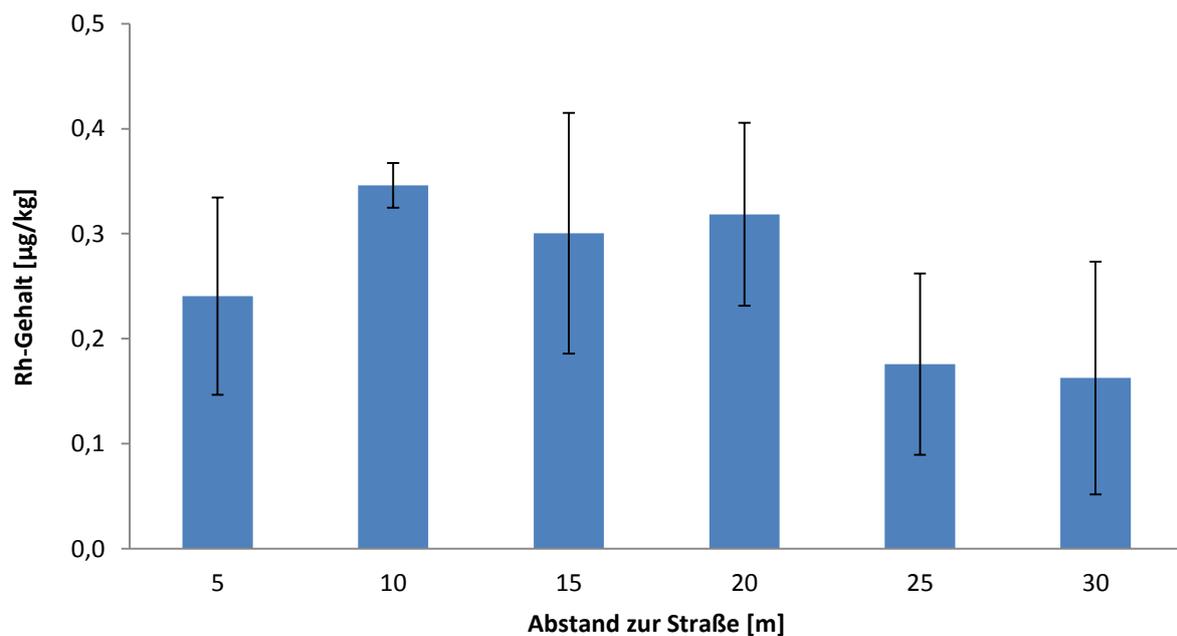


Abbildung 7: Rh-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

### 3.3. Schwermetalle

Die ermittelten Gehalte der ausgewählten Schwermetalle entlang der Fahrbahnen (Tabelle 7, Abbildungen 8-9) zeigen keine Tendenzen. Daher kann ein Mittelwert für die einzelnen Probenahmestandorte angegeben werden. Auch im Vergleich der Probenahmestandorte untereinander ergeben sich keine schwerwiegenden Unterschiede, die einzig auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen wären, da auch die Elementkonzentrationen im Grundgestein der Standorte nicht exakt gleich sind.

Tabelle 7: Die Mittelwerte der Elementkonzentrationen der einzelnen Probenahmestandorte im Vergleich.

Element	Glacis-Straße		Don-Bosco-Kreuzung		Graz Nord [1]	
	Gehalt [mg/kg]	Unsicherheit [mg/kg]	Gehalt [mg/kg]	Unsicherheit [mg/kg]	Gehalt [mg/kg]	Unsicherheit [mg/kg]
Cr	56,0	8,8	73,9	13,5	101	27
Co	11,6	1,7	13,0	1,0	12,6	0,8
Cu	43,4	6,1	41,1	9,5	46,8	5,1
As	12,2	1,2	15,1	2,0	16,4	2,8
Rb	55,2	7,4	64,4	5,0	45,7	4,5
Sr	90,4	6,4	78,3	6,9	81,8	5,1
Y	22,2	2,6	26,1	1,8	21,2	1,9
Mo	0,80	0,12	0,75	0,16	0,54	0,12
Cd	0,43	0,13	0,41	0,14	0,55	0,08
Cs	3,30	0,55	3,40	0,24	3,37	0,38
Ba	194	27	243	7	251	34
Pb	100	24	71,1	25,8	57,6	5,2
Bi	0,26	0,05	0,36	0,10	1,24	0,65
Th	7,8	1,3	8,8	0,5	6,38	0,71
U	1,32	0,11	1,54	0,08	1,65	0,24

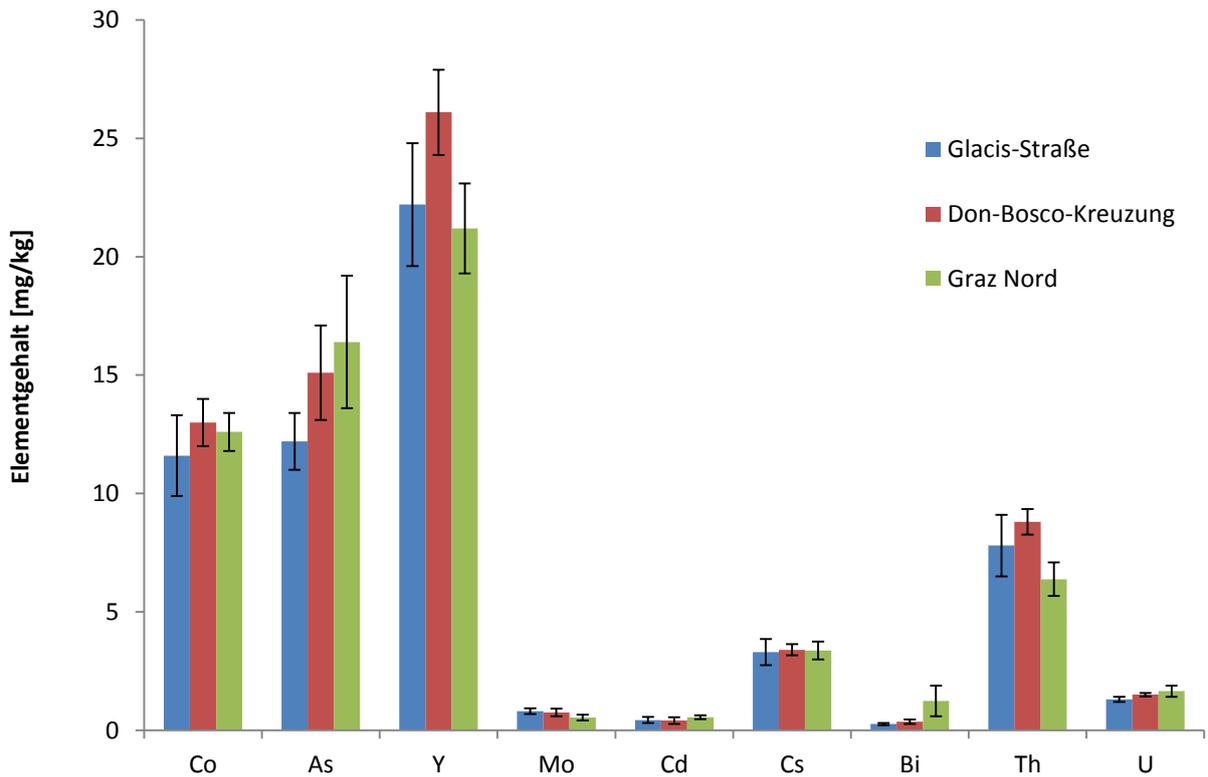


Abbildung 8: Die Mittelwerte der Elementkonzentrationen der einzelnen Probenahmestandorte im Vergleich. Konzentrationsbereich 0 – 25 mg/kg.

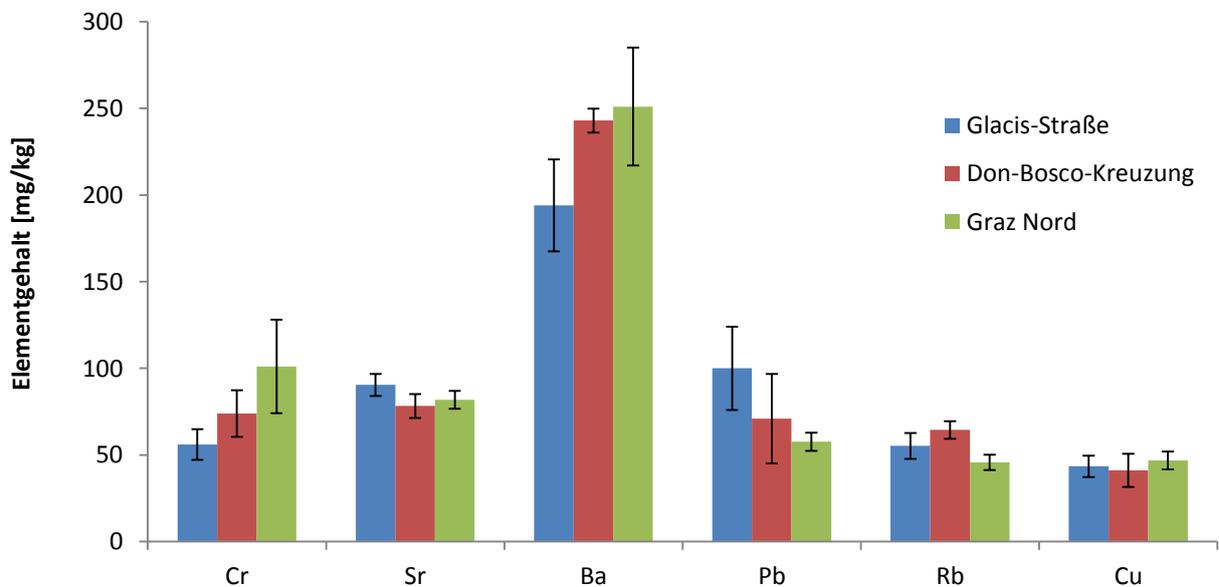


Abbildung 9: Die Mittelwerte der Elementkonzentrationen der einzelnen Probenahmestandorte im Vergleich. Konzentrationsbereich 25 – 300 mg/kg.

Einige Schwermetalle zeigen eine Abhängigkeit des Gehaltes im Boden vom Abstand zur Fahrbahn in der Glacis-Straße. Alle im Folgenden diskutierten Metalle zeigen diese Abhängigkeit, wobei meist eine Korrelation zur Verwendung der Elemente in KFZ-Teilen hergestellt werden kann. Die Grafiken mit den Ergebnissen der Elemente ohne besondere Tendenzen befinden sich im Anhang.

Kupfer und Blei werden in Bremsbelägen verwendet, wobei der Bleizusatz seit 2004 nicht mehr erlaubt ist. [12] Ebenso bereits seit Anfang der 1990er Jahre verboten ist Tetraethylblei als Treibstoffzusatz, wodurch es sich, besonders durch die schlechte Löslichkeit von Blei, bei den gefundenen Konzentrationen um Altlasten handeln könnte. Cadmium ist in Dieselabgasen sowie in Reifen-, Bremsbelag- und Kupplungsabrieb und auch in den früher verwendeten gelben Straßenmarkierungen enthalten. [13]

Arsen, Strontium und Uran sind keine klassisch durch KFZ emittierten Elemente, könnten jedoch im Straßenbelag in erhöhter Konzentration enthalten sein. Durch dessen Abrieb und Verfrachtung könnte sich das ermittelte Bild ergeben. [13]

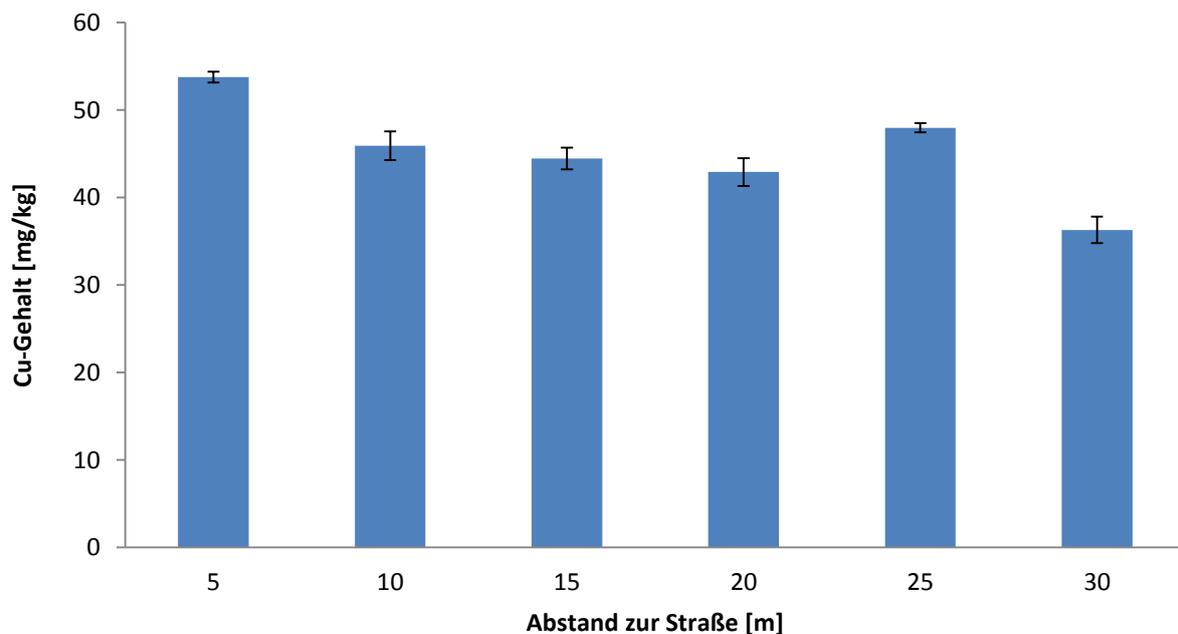


Abbildung 10: Cu-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

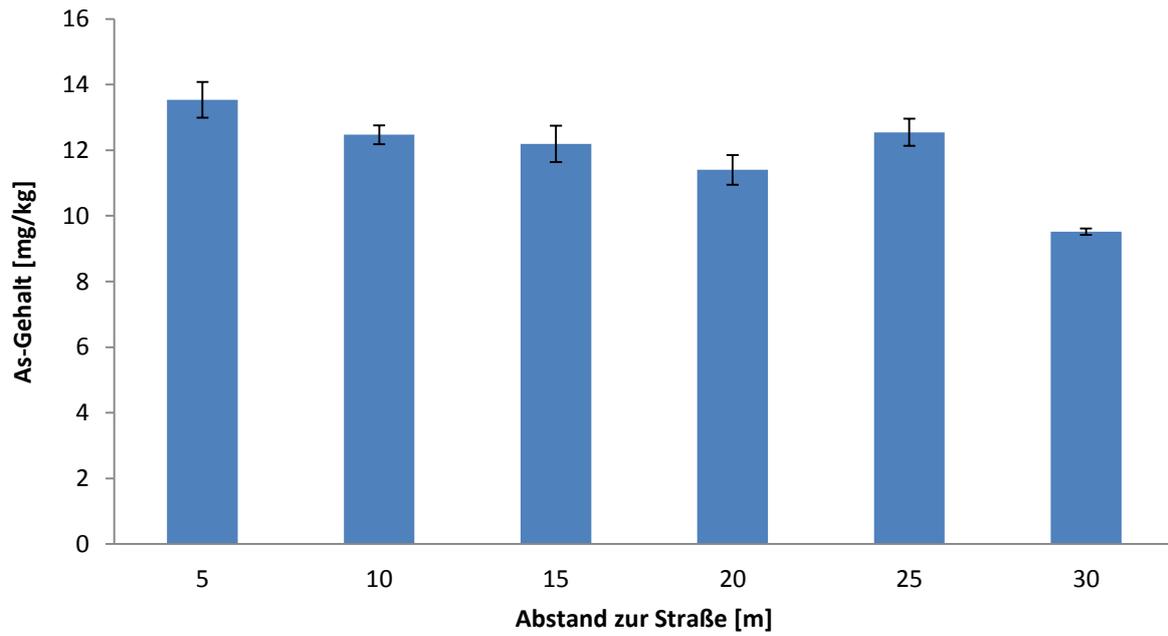


Abbildung 11: As-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

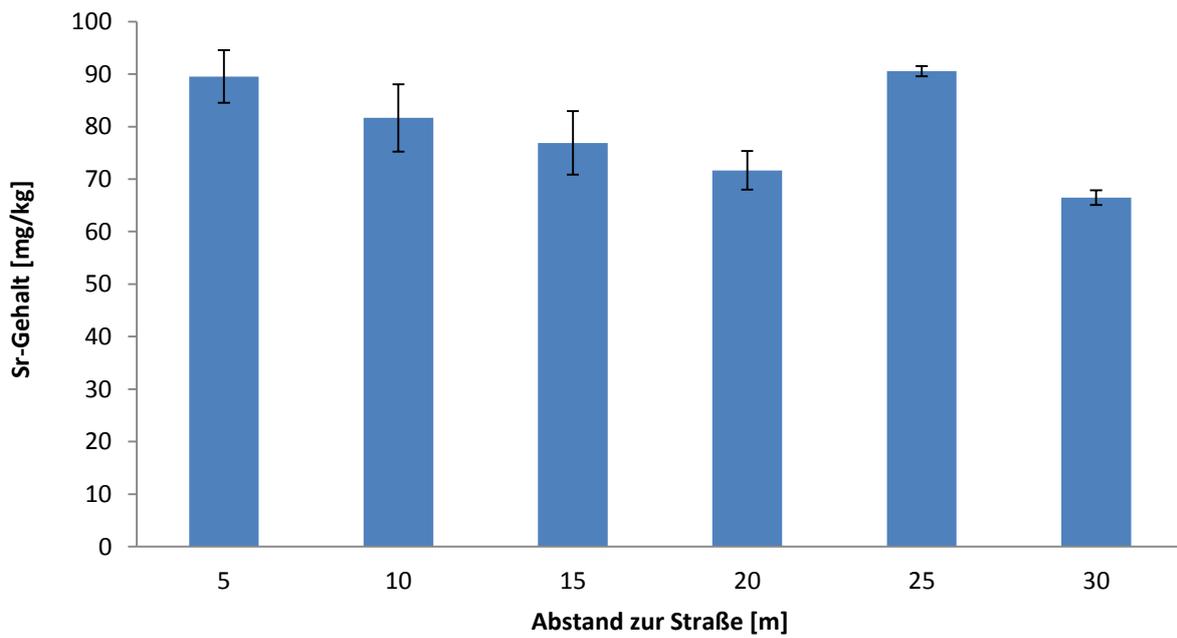


Abbildung 12: Sr-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

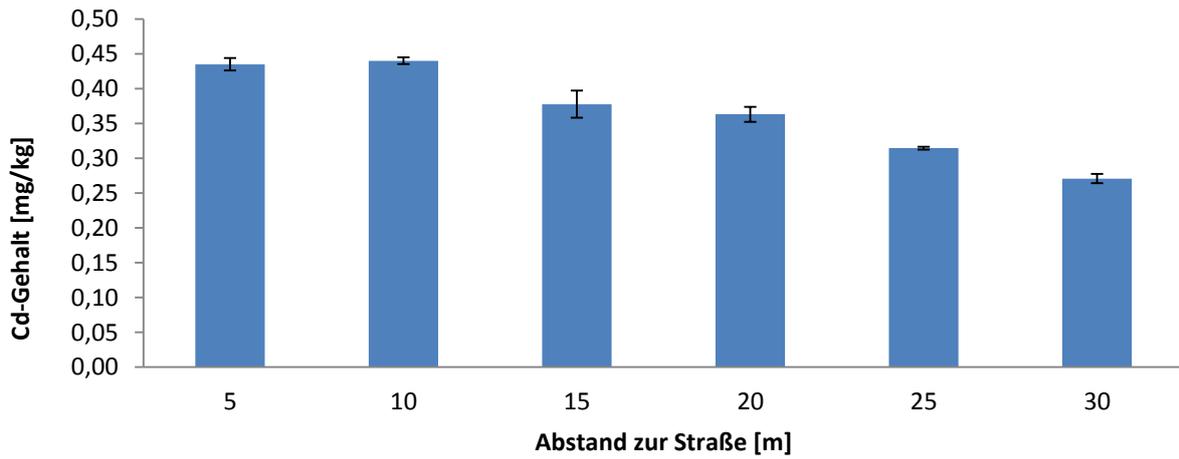


Abbildung 13: Cd-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

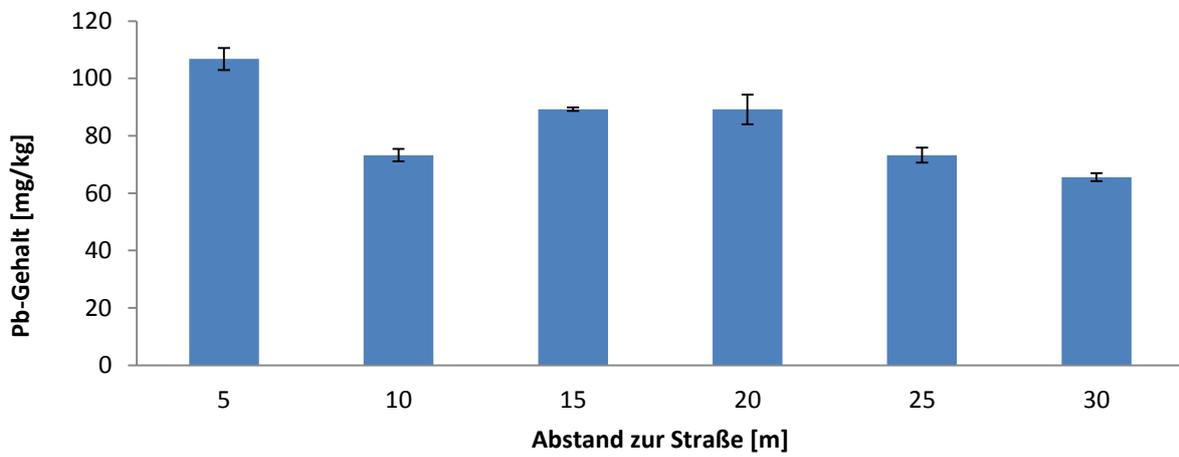


Abbildung 14: Pb-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

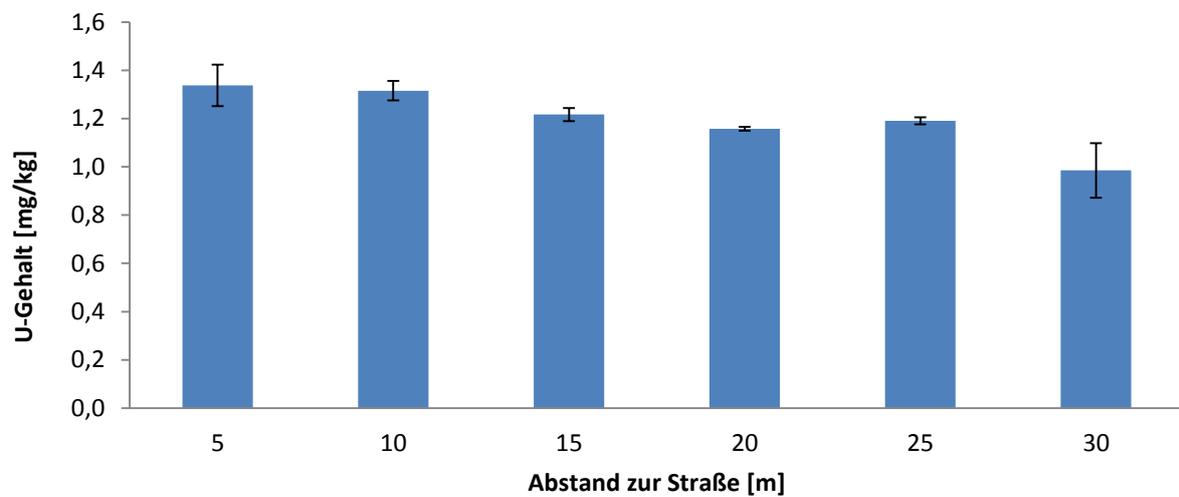


Abbildung 15: U-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße

### 3.4. Vergleich des HNO<sub>3</sub>-Aufschlusses mit einem Königswasser-aufschluss

Da in der Literatur auch Aufschlüsse mit Königswasser beschrieben sind [5], wurde Probe 15 einmal mit nur HNO<sub>3</sub> (=Standardaufschluss) und einmal mit Königswasser aufgeschlossen. Alle anderen Schritte der Probenvorbereitung waren ident.

Außer für Cobalt gibt es immer einen Mehrbefund (Abbildung 16). Bei den meisten Elementen bewegt sich dieser jedoch im Rahmen der Standardabweichung. Bei Uran und Cadmium sind die Messwerte so gering, dass sich eine kleine Abweichung prozentuell stark auswirkt, da nur eine Probe verglichen wurde.

Relativ große Mehrbefunde bei Verwendung von Königswasser zum Aufschluss erkennt man bei den PGE. Die Aufschluss-Blanks mit Königswasser zeigten keine erhöhten Signale. Daher sollte bei der nächsten Messserie mit ähnlicher Problemstellung eine größere Anzahl an Proben mit beiden Methoden aufgeschlossen und verglichen werden, um eine statistisch fundierte Aussage treffen zu können. Möglicherweise werden PGE in Silikatgerüste eingebaut und so relativ stark gebunden, was diese Befunde erklären könnte.

Der Grund für die tendenzielle Zunahme der Messwerte bei den übrigen Elementen liegt aber höchstwahrscheinlich nicht nur an der erhöhten Löslichkeit der Analyten, sondern vielmehr an zunehmenden Interferenzen durch einen fast 4 Mal höheren Chloridgehalt der Messlösungen. Ansonsten dürfte bei relativ leicht löslichen Elementen kein Mehrbefund auftreten. Um verlässliche Aussagen treffen zu können, müssten auch die Kalibrationsstandards mit ähnlichem Chlorid- bzw. HCl-Gehalt hergestellt werden.

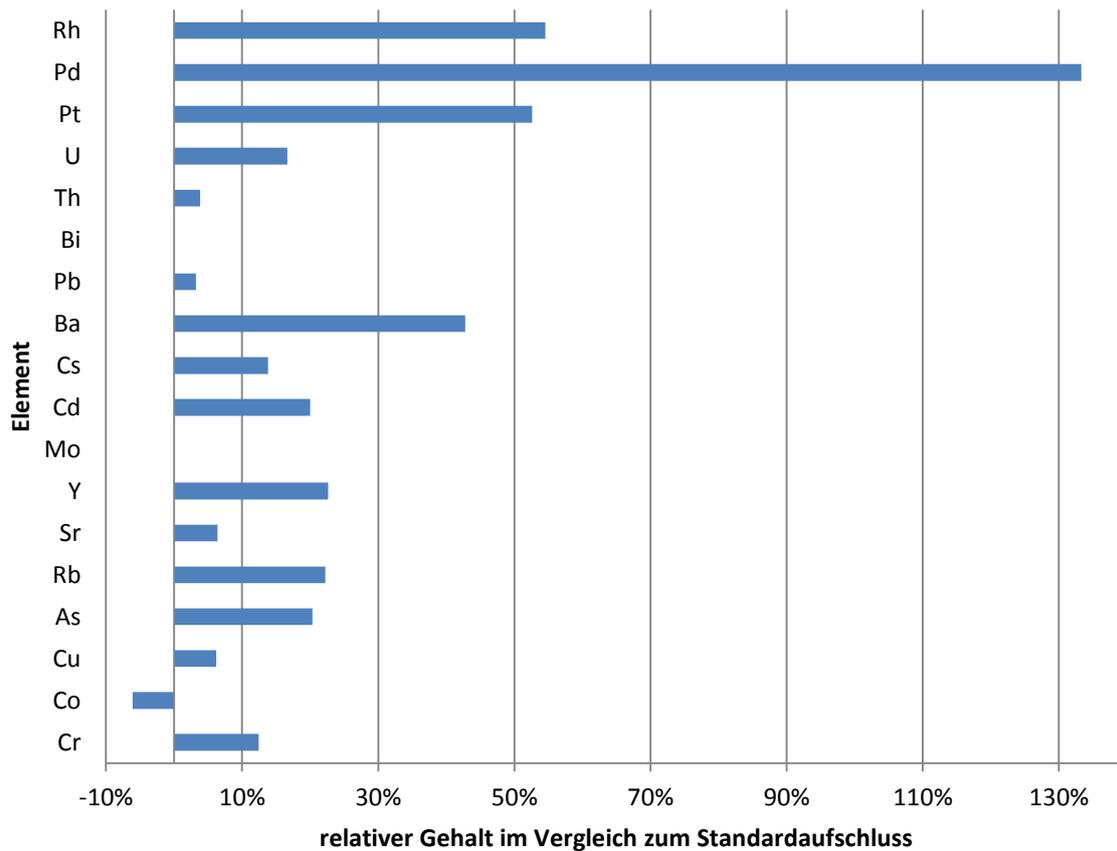


Abbildung 16: Vergleich der Abweichungen der Elementkonzentrationen des Königswasseraufschlusses von Probe 15 mit dem Standardaufschluss.

### 3.5. Internationaler Vergleich

Durch Literaturrecherche wurde versucht vergleichbare Quantifizierungen von PGE in anderen Städten zu finden. In Tabelle 8 sind Ergebnisse von vergleichbaren Messungen zu finden. Allen Probenahmestandorten gemeinsam ist, dass sie in Stadtgebieten liegen und die oberste Erdschicht analysiert wurde. Aus den Daten ist ersichtlich, dass der Boden in Graz im Vergleich sehr geringe Konzentrationen an PGE enthält. Hervorzuheben ist ebenso die Anreicherung der PGE in Rom um den Faktor 3 innerhalb von 9 Jahren. [14] Eine chinesische Studie konnte eine Korrelation zwischen den PGE-Gehalten im Boden und dem Zeitraum, seit dem Fahrzeuge mit Katalysatoren eingesetzt werden, herstellen. Dabei sind die gefundenen Konzentrationen umso höher, desto länger in den entsprechenden Provinzen Abgas-Vorschriften etabliert sind, die Katalysatoren in neuen Fahrzeugen notwendig gemacht haben. Umgekehrt sind in Indien erst seit kurzem Abgasstandards etabliert und dadurch PGE-Gehalte deutlich niedriger. [15] Insgesamt ist ein Vergleich der unterschiedlichen Standorte untereinander schwierig, da in den Publikationen die Verkehrsdichte nicht immer gleich angegeben wird (Autos pro Stadt, Autos an bestimmten Ort pro Zeit, oder nur Einwohnerzahl).

Tabelle 8: internationaler Vergleich von PGE in Bodenproben aus Stadtgebieten. Ermittelte Elementgehalte in µg/kg.

Staat	Österreich			Italien [14]		Vereinigtes Königreich	Australien
Stadt	Graz Glacis	Graz Don Bosco	Graz Nord [1]	Rom 1992	Rom 2001	Sheffield [16]	Perth** [17]
Pt	2,6	4,0	max. 5,1*	3,8	11,5	164	13,9- 153,2
Rh	< 2	< 2	< 1	-	-	-	1,2-26,6
Pd	< 5	< 5	< 7	-	-	272	9,4-100,1

Staat	China [15]					Indien [15]	
Stadt	Peking	Guangzhou	Hong Kong	Macao	Qingdao	Mumbai	Kalkutta
Pt	39,8	35,1	62,2	12,8	7,3	6,2	5,6
Rh	10,1	12,1	10,8	3,0	2,3	0,6	1,0
Pd	20,8	39,9	38,7	14,6	7,3	15,5	2,8

\* nur die Probe direkt neben der Fahrbahn ergibt einen Gehalt größer als die Nachweisgrenze

\*\* keine Mittelwerte angegeben

## 4. Zusammenfassung

Die ermittelten PGE-Gehalte entlang der Glacis-Straße und auch an der Don Bosco-Kreuzung sind gegenüber dem natürlichen Gehalt im Boden leicht erhöht. Mit zunehmender Entfernung von der Fahrbahn misst man eine Abnahme der PGE-Konzentrationen. Die ermittelten PGE-Gehalte im Boden stellen keine Gefahr für den Menschen bzw. Fauna und Flora dar. Im weltweiten Vergleich sind die PGE-Gehalte in Grazer Böden sehr niedrig.

Ebenso verhält es sich mit den bestimmten Schwermetallen. Viele Elemente, deren Quelle auch KFZ sind (Brems-, Reifen-, Kupplungsabrieb etc.), sind gegenüber dem natürlichen Vorkommen [18], [19] in leicht erhöhten Konzentrationen nahe der Fahrbahn zu finden, wobei die Gehalte von einigen Schwermetallen mit zunehmender Entfernung zur Fahrbahn abnehmen. Eine Ausnahme ist Blei, dessen Konzentration mit 100 mg/kg (Glacis-Straße) bzw. 71 mg/kg (Don Bosco) relativ hoch liegt. Der natürliche Bleigehalt liegt bei maximal 40 mg/kg. [19]

Verschiedene Standorte zu vergleichen gestaltet sich schwierig, da jedes Untergrundgestein und dessen Verwitterungsprodukte unterschiedliche Zusammensetzungen haben und daher kein „Nullwert“ angegeben werden kann. Außerdem wird gerade beim Straßenbau Material (Schotter, Straßenbelag, Erde) über viele km verfrachtet, wodurch auch die Elementgehalte im Boden am Fahrbahnrand variieren können.

Da sich PGE im Boden anreichern sind Wiederholungen dieser Messungen an denselben Probenahmestandorten im Intervall von 5 Jahren zu empfehlen, damit man abschätzen kann, wie hoch die Anreicherungsrate ist bzw. ob sich die Emission von PGE aus Katalysatoren durch z.B. verbesserte Materialien/Herstellungsprozesse eventuell verlangsamt.

## 5. Literatur

[1] Liebinger T. Bestimmung von Platin Gruppen Elementen (Pt, Pd, Rh) im straßennahen Boden im Norden von Graz. Internes Projekt, 2012

[2] Zereini, F.; Wiseman, C.; Puttmann W. Changes in Palladium, Platinum, and Rhodium Concentrations, and Their Spatial Distribution in Soils Along a Major Highway in Germany from 1994 to 2004. Environmental Science & Technology 2007, 41, 451-456

[3] Google Maps, [www.maps.google.at](http://www.maps.google.at), 25.03.2013

[4] Verkehrslärmkataster, Geoportal der Stadt Graz, <http://www.geoportal.graz.at/cms/ziel/4488305/DE/>, 06.04.2013

[5] US Environmental Protection Agency, Method 3051a: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Revision 1, 2007

[6] Limbeck, A.; Puls, C.; Handler, M. Platinum and Palladium Emissions from On-Road Vehicles in the Kaisermühlen Tunnel (Vienna, Austria). Environmental Science & Technology 2007, 41, 4938-4945

- [7] Agilent Technologies Inc.. Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS Brochure 2012, [www.agilent.com/chem/icpqqq](http://www.agilent.com/chem/icpqqq), 05.04.2013
- [8] Ely, J.; Neil, C.; O'Neill, J.; Jain, J. 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). *Chemical Geology* 1999, 157, 219–234
- [9] European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, <http://www.lgcstandards.com/WebRoot/Store/Shops/LGC/FilePathPartDocuments/ST-WB-CERT-1074857-1-1-1.PDF>, 30.05.2013
- [10] ETH Zürich, <http://www.luiw.ethz.ch/computer/software/dintest.zip>, 30.05.2013
- [11] Prichard, H.; Fisher, P. Identification of Platinum and Palladium Particles Emitted from Vehicles and Dispersed into the Surface Environment. *Environmental Science & Technology* 2012, 46, 3149–3154
- [12] Handelsblatt, <http://www.handelsblatt.com/technologie/forschung-medizin/forschung-innovation/wissenschaft-strassenverkehr-groesste-quelle-von-schwermetallen/2769680.html>, 24.05.2013
- [13] Land Salzburg, [http://www.salzburg.gv.at/bodenuntersuchung\\_an\\_stark\\_frequentierten\\_verkehrswegen.pdf](http://www.salzburg.gv.at/bodenuntersuchung_an_stark_frequentierten_verkehrswegen.pdf), 25.05.2013
- [14] Cinti, D.; Angelone, M.; Masi, U.; Cremisini, C. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converter. *The Science of the Total Environment* 2002, 293, 47–57
- [15] Pan, S.; Zhang, G.; Sun, Y.; Chakraborty, P. Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of the Total Environment* 2009, 407, 4248–4252
- [16] Jackson, M.T.; Sampson, J.; Prichard, H.M. Platinum and palladium variations through the urban environment: Evidence from 11 sample types from Sheffield, UK. *Science of the Total Environment* 2007, 385, 117–131
- [17] Whiteley, J. Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dust and road side soils, Perth, Western Australia. *Water, Air, and Soil Pollution* 2005, 160, 77–93
- [18] Wedepohl, K.H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995, 59, 1217-1232
- [19] Universität Innsbruck, [http://www2.uibk.ac.at/downloads/oegg/Band\\_83\\_243\\_265.pdf](http://www2.uibk.ac.at/downloads/oegg/Band_83_243_265.pdf), 19.05.2013

## 6. Anhang

### 6.1. Weitere Ergebnisse der Elementgehalte mit zunehmendem Abstand zur Straße

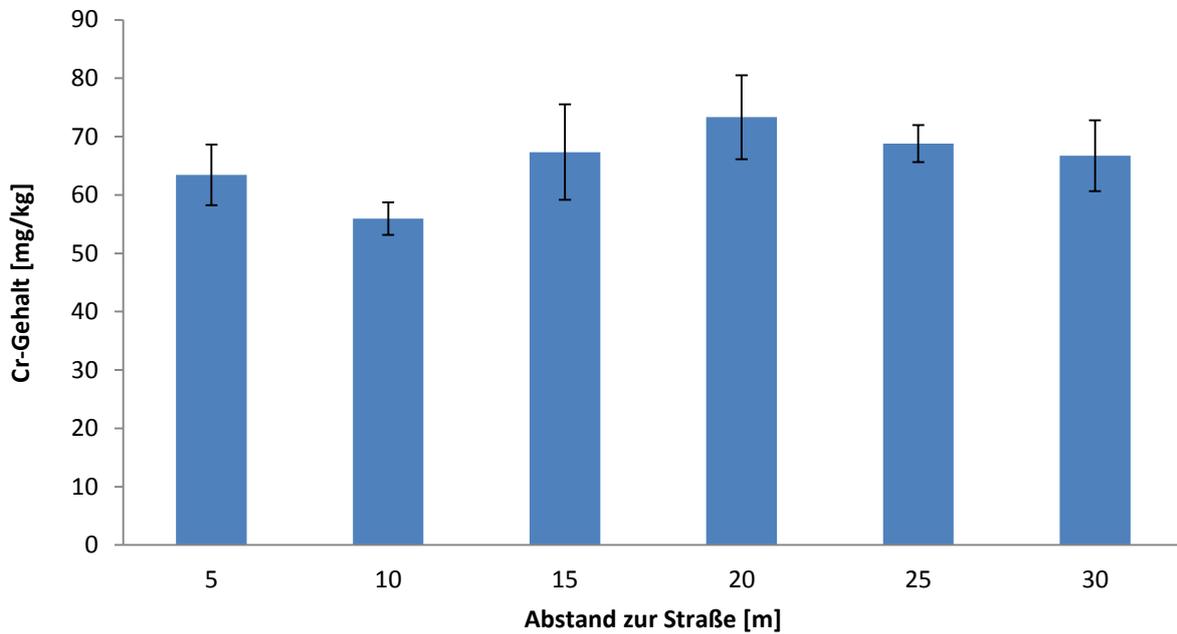


Abbildung 17: Cr-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

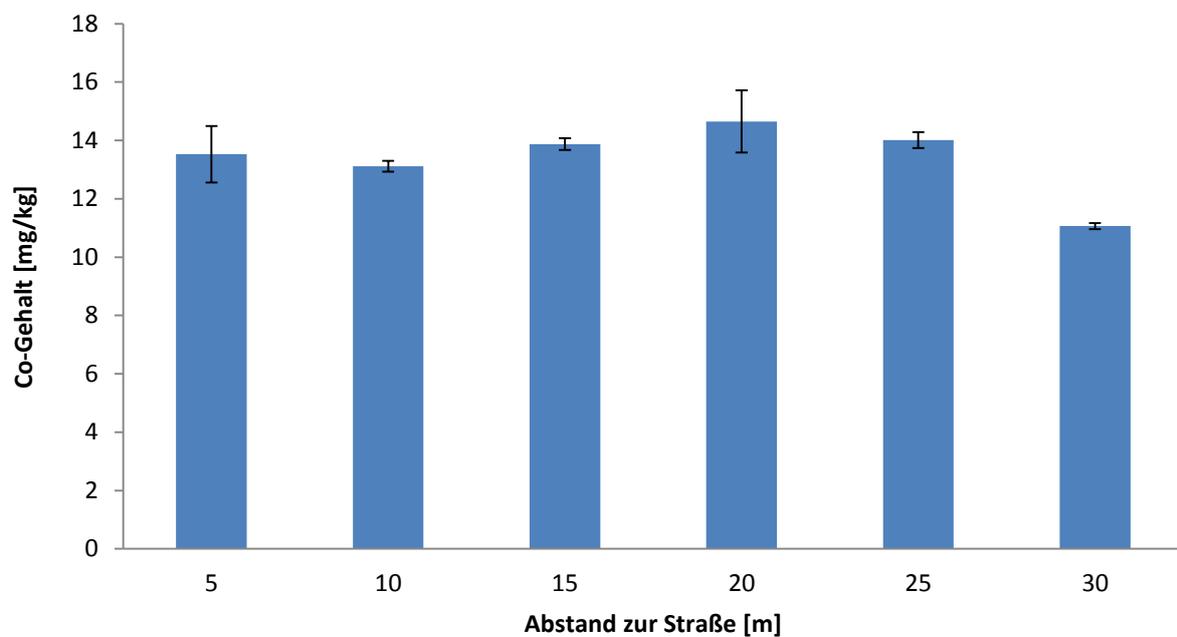


Abbildung 18: Co-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

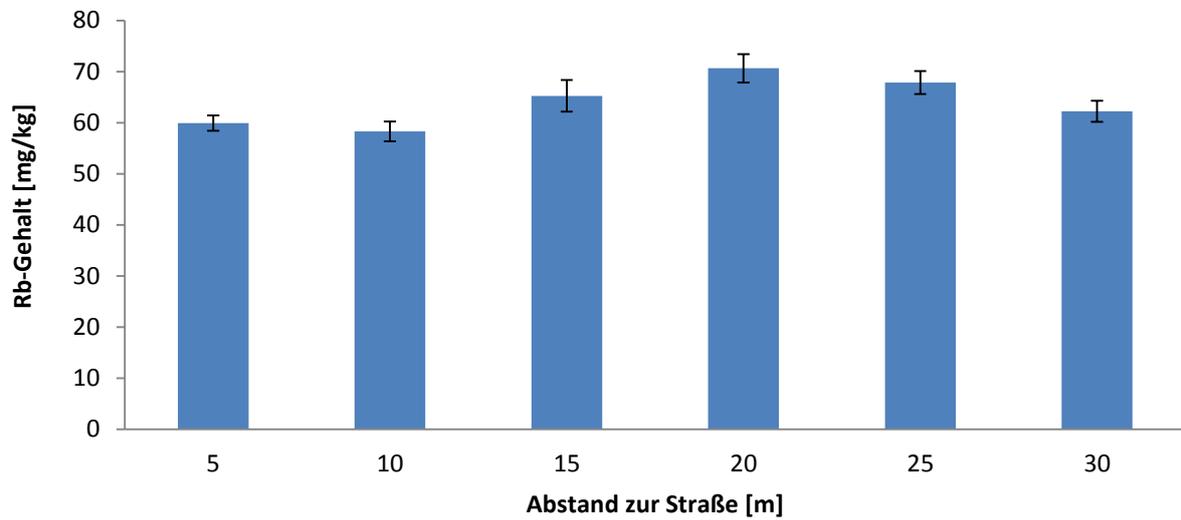


Abbildung 19: Rb-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

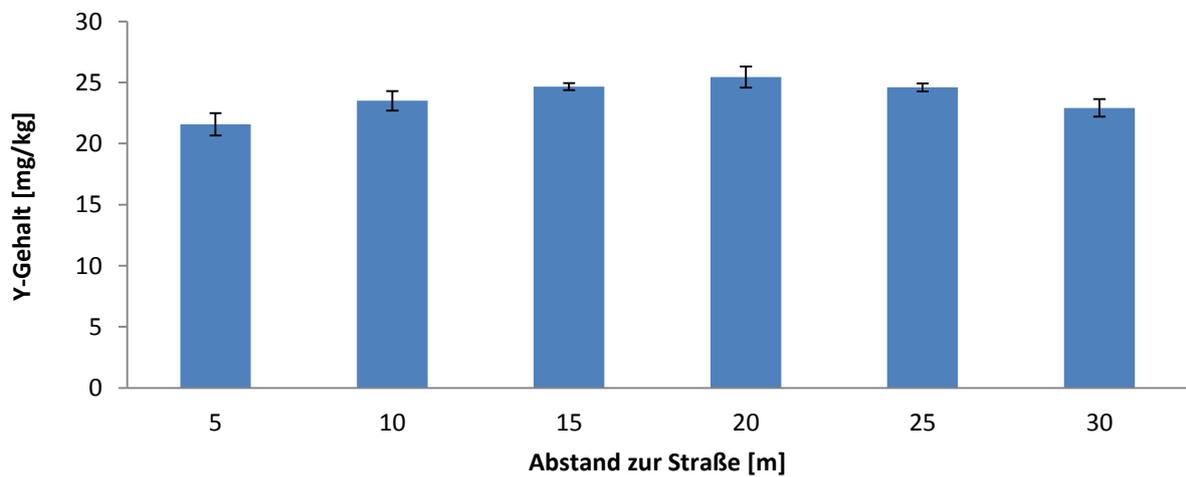


Abbildung 20: Y-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

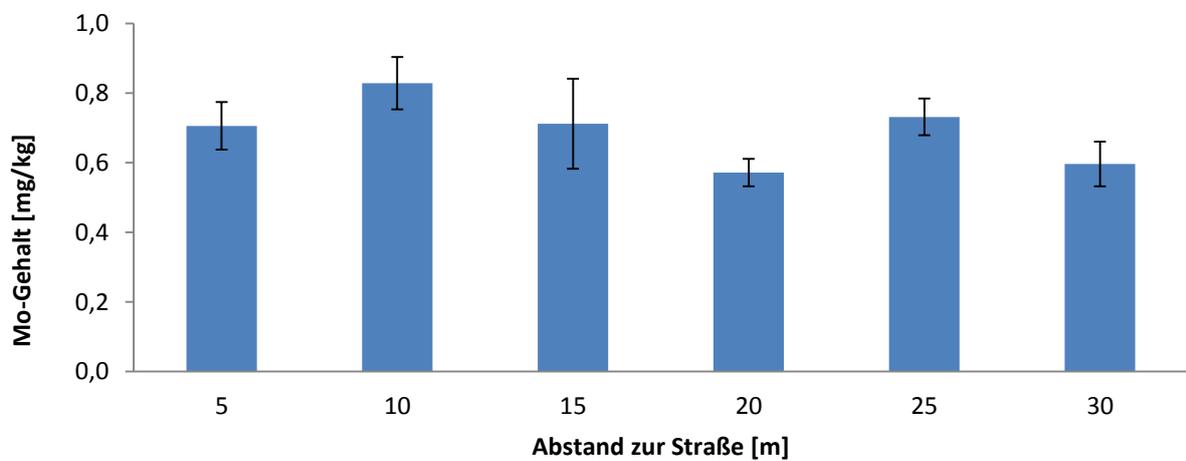


Abbildung 21: Mo-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

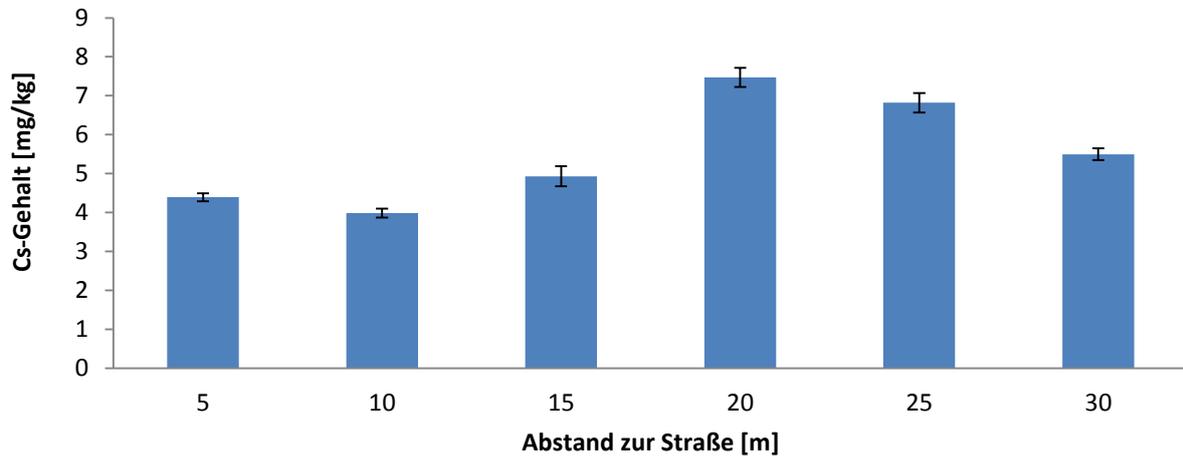


Abbildung 22: Cs-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

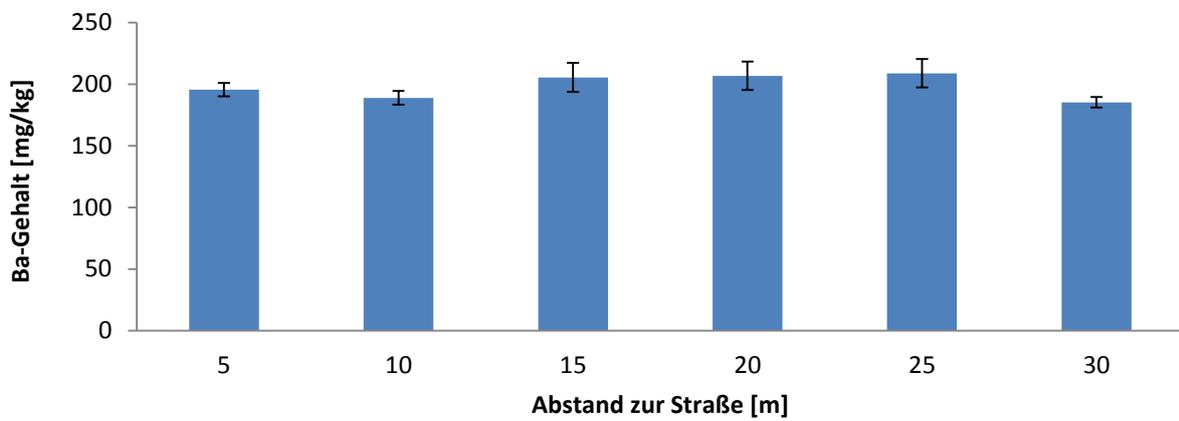


Abbildung 23: Ba-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

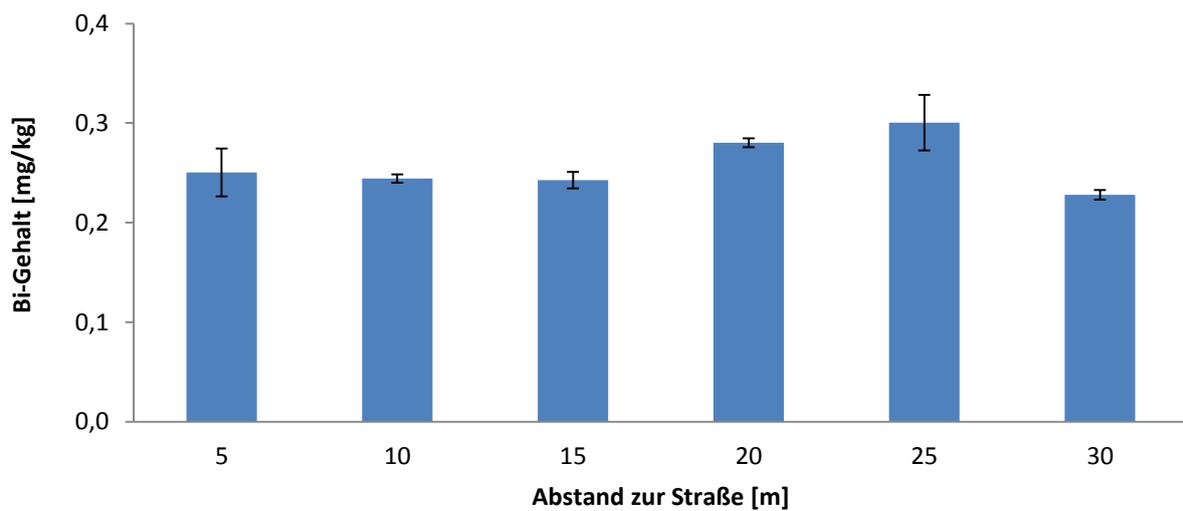


Abbildung 24: Bi-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

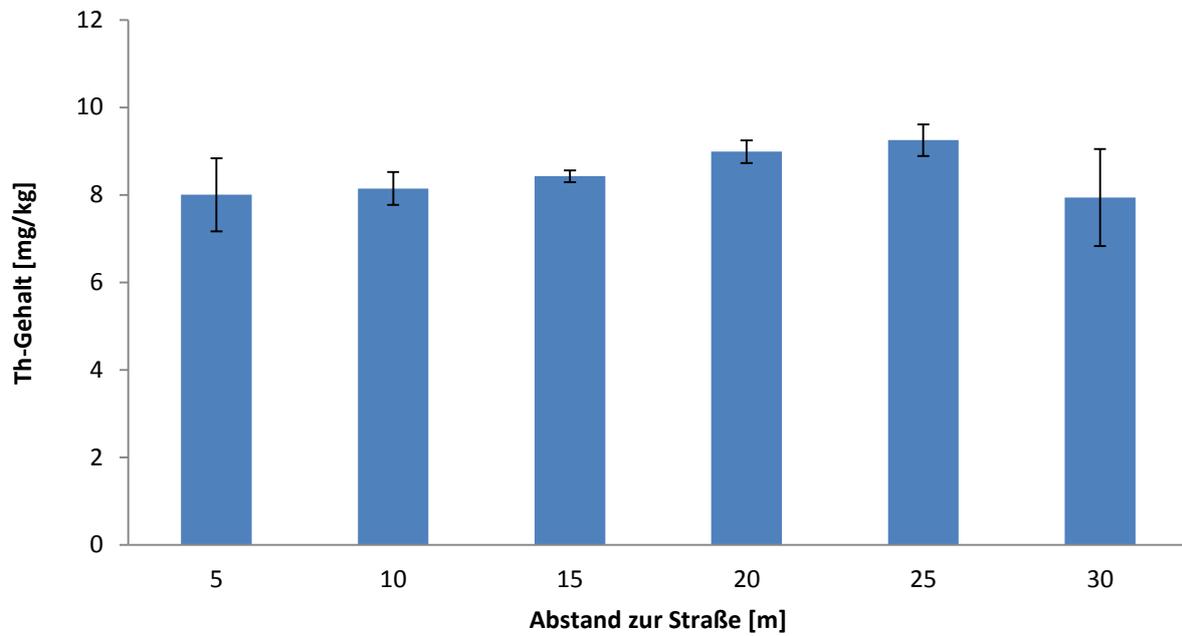


Abbildung 25: Th-Gehalt in Abhängigkeit zur Entfernung von der Glacis-Straße.

## 6.2. Ergebnisse der einzelnen Elementgehalte entlang der Glacis-Straße

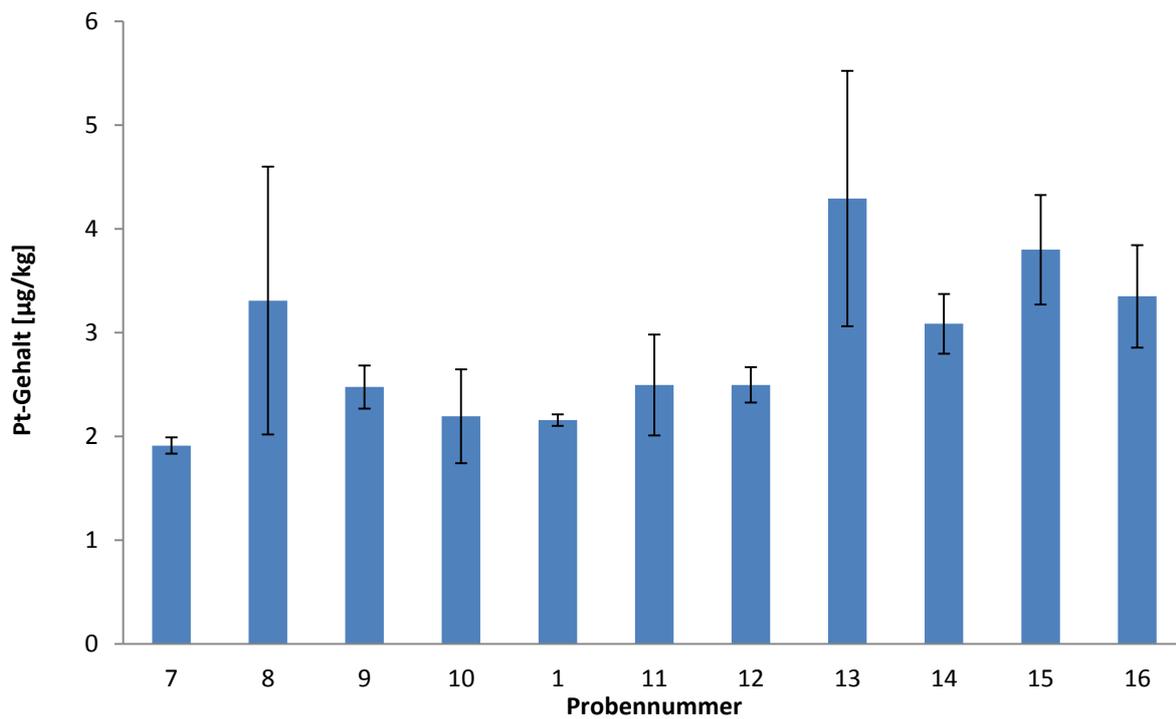


Abbildung 26: Pt-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

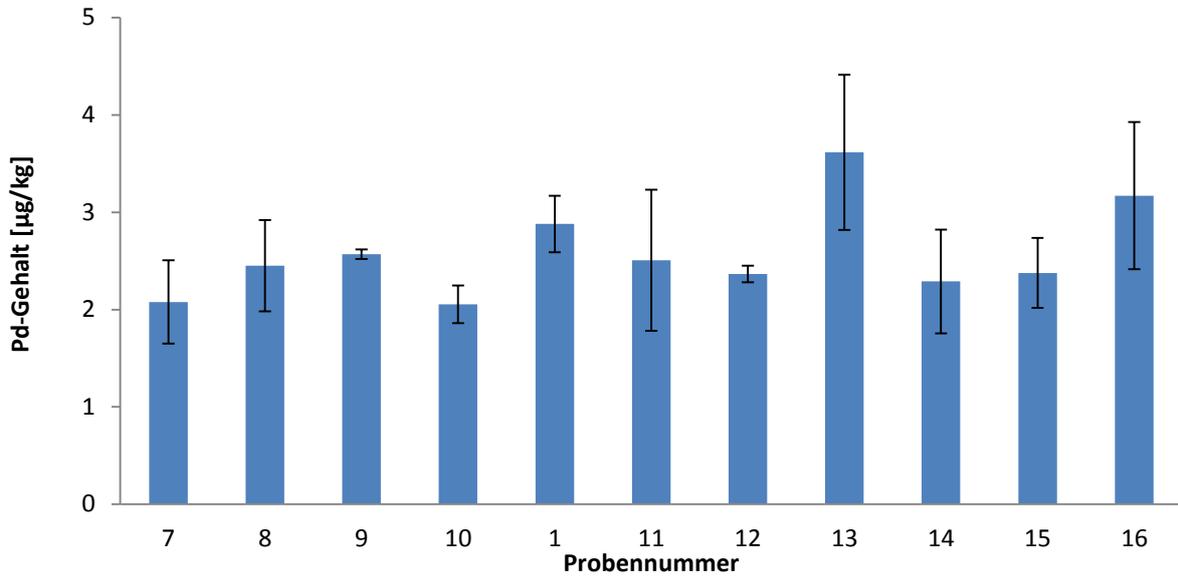


Abbildung 27: Pd-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

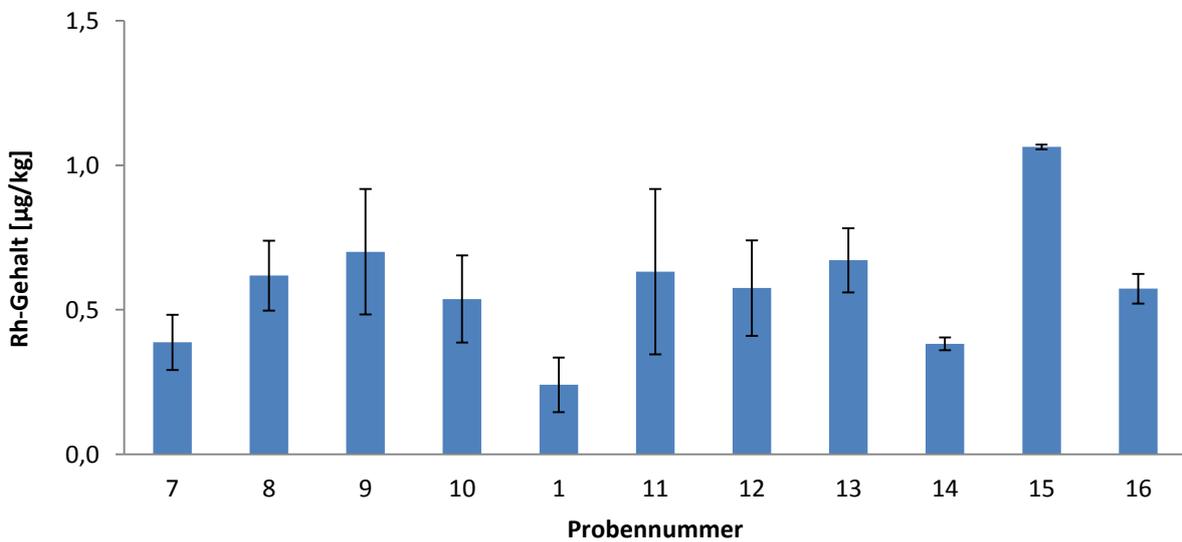


Abbildung 28: Rh-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

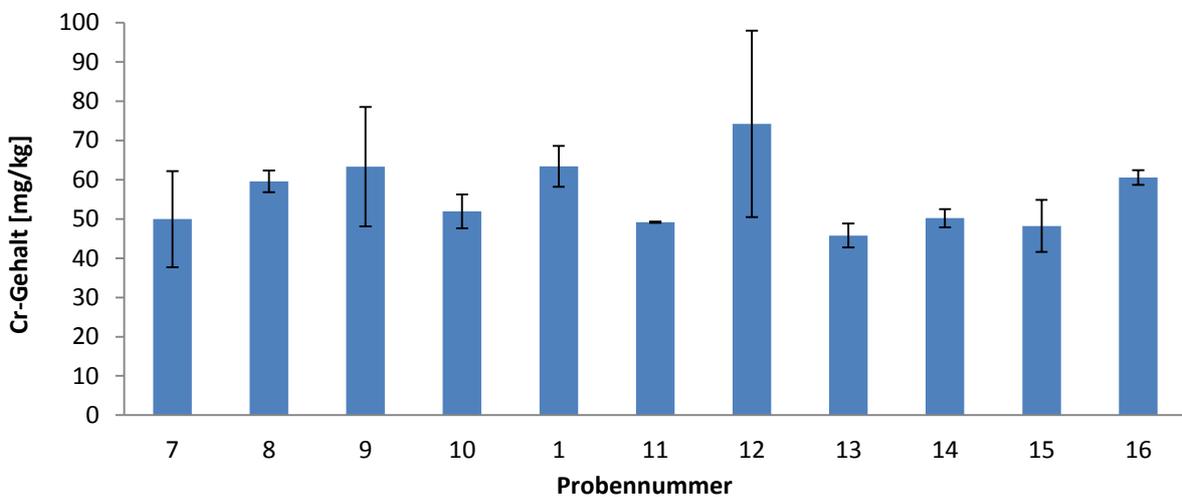


Abbildung 29: Cr-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

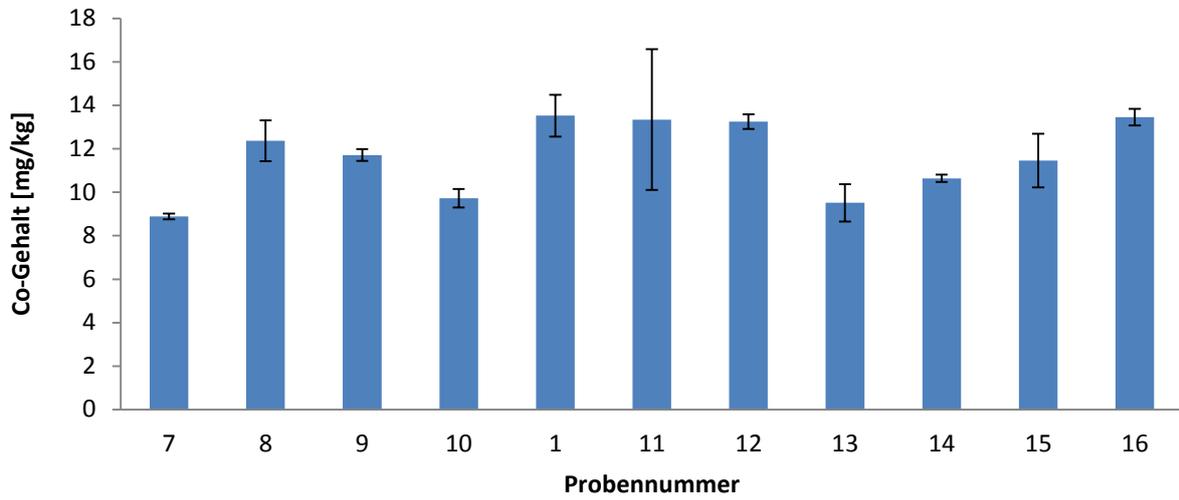


Abbildung 30: Co-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

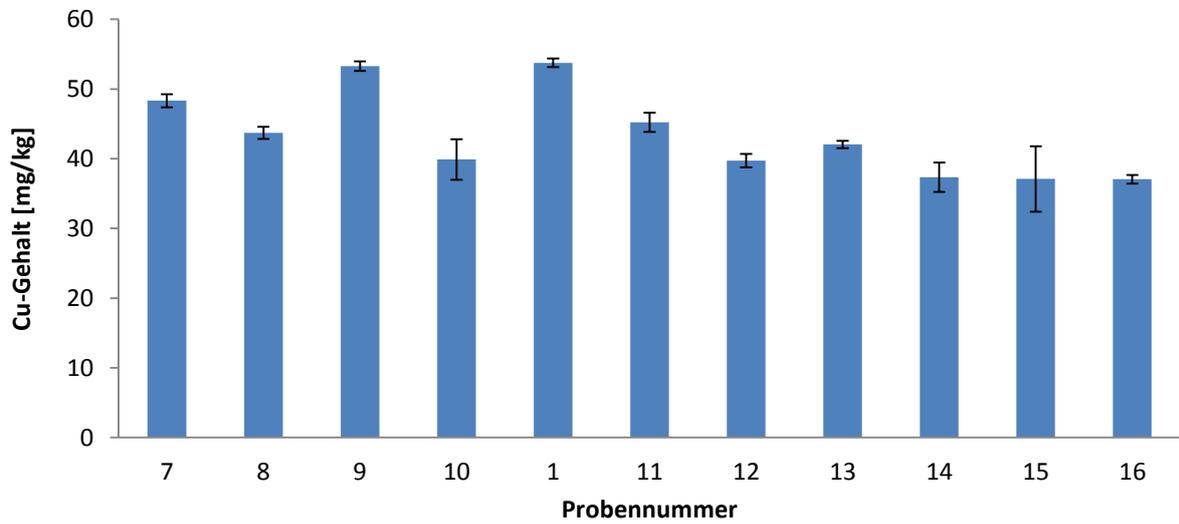


Abbildung 31: Cu-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

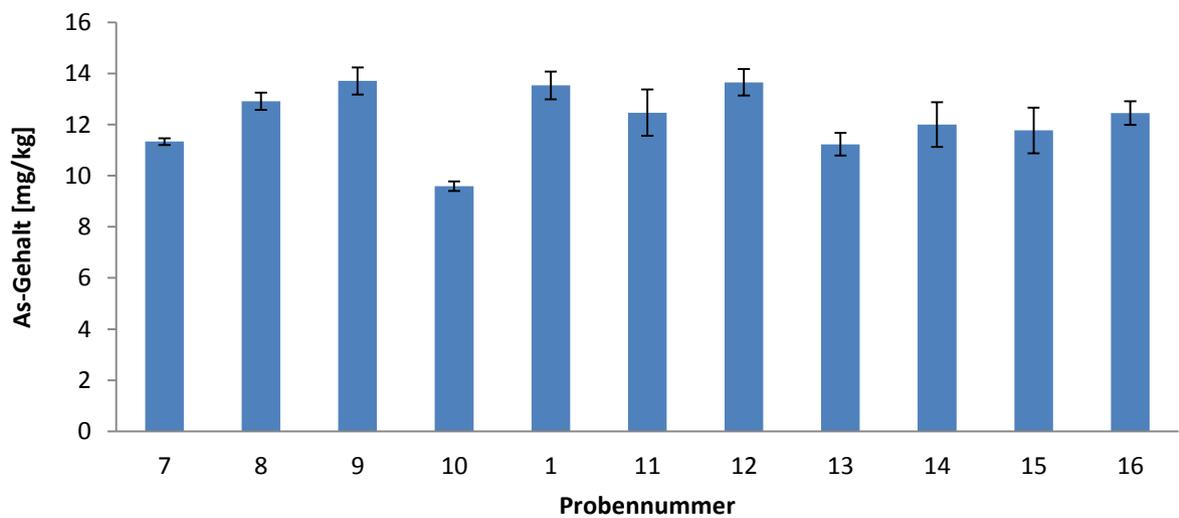


Abbildung 32: As-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

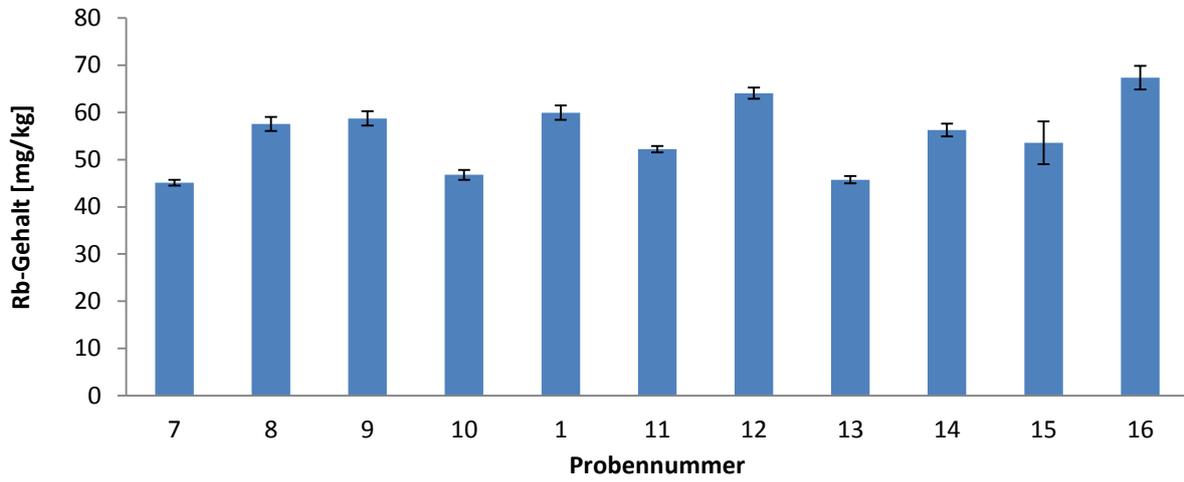


Abbildung 33: Rb-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

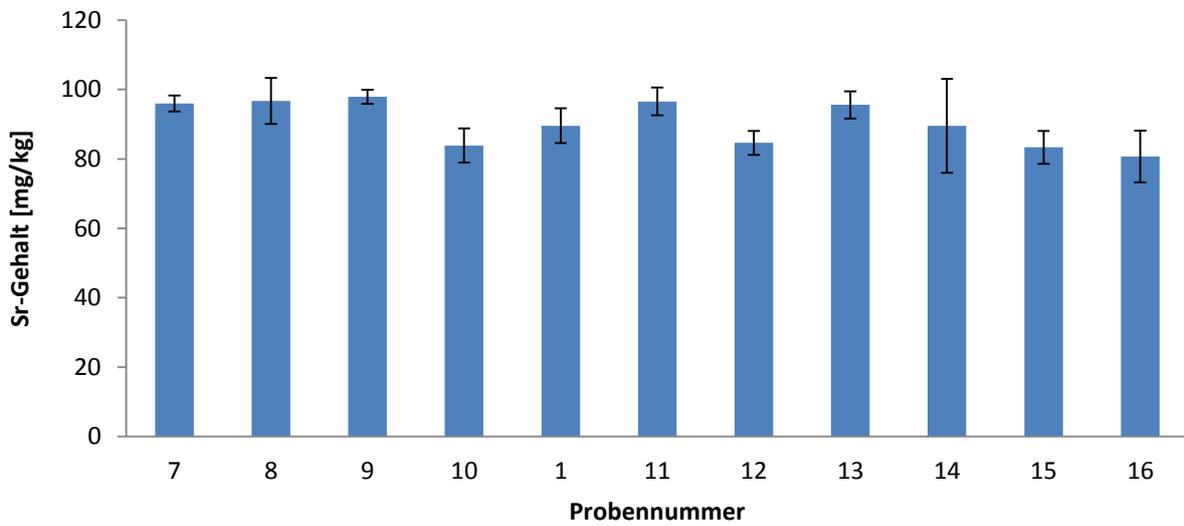


Abbildung 34: Sr-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

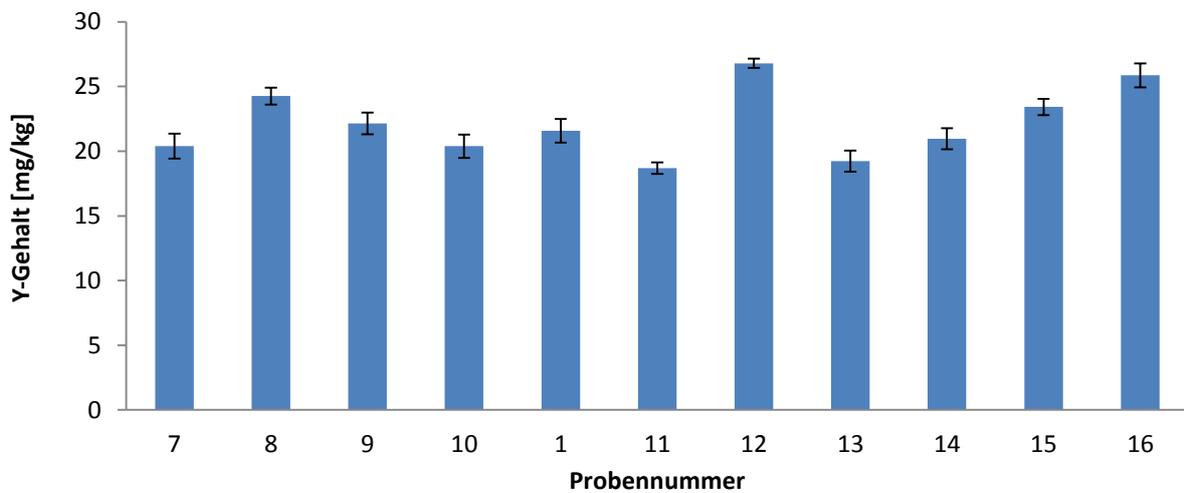


Abbildung 35: Y-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

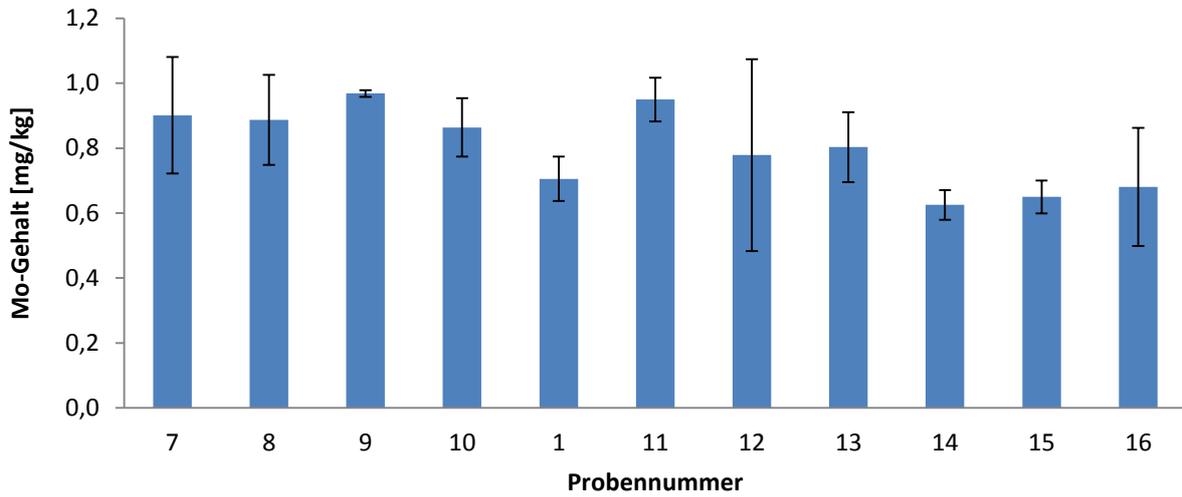


Abbildung 36: Mo-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

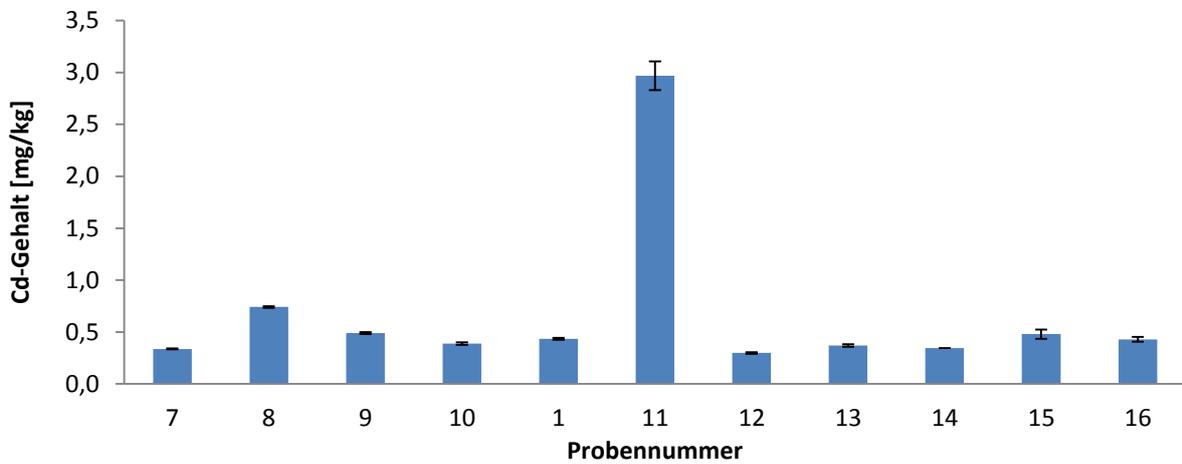


Abbildung 37: Cd-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16). In der Nähe der Probenahmestelle Nr. 11 wurde möglicherweise ein NiCd-Akkumulator unsachgemäß entsorgt.

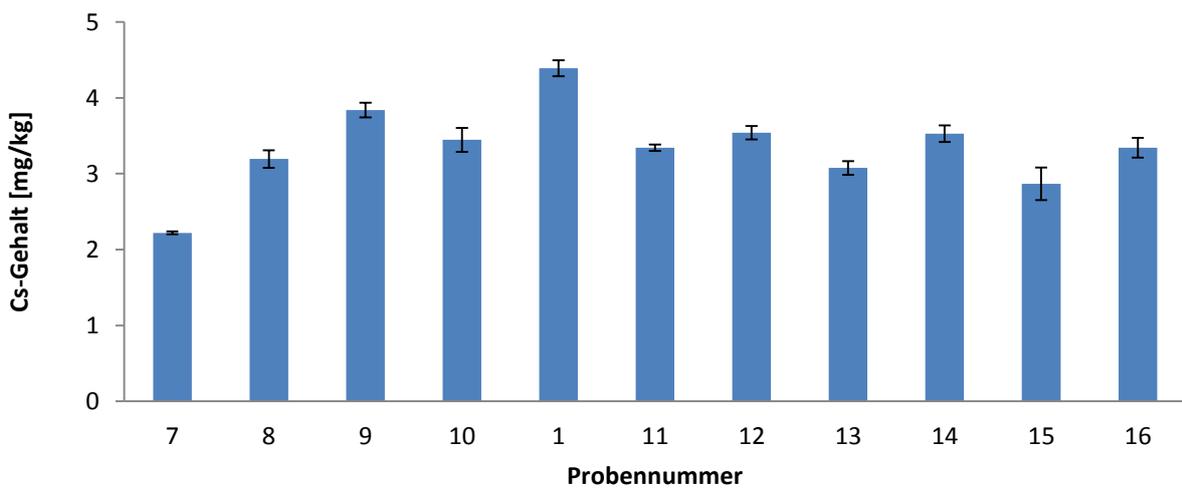


Abbildung 38: Cs-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

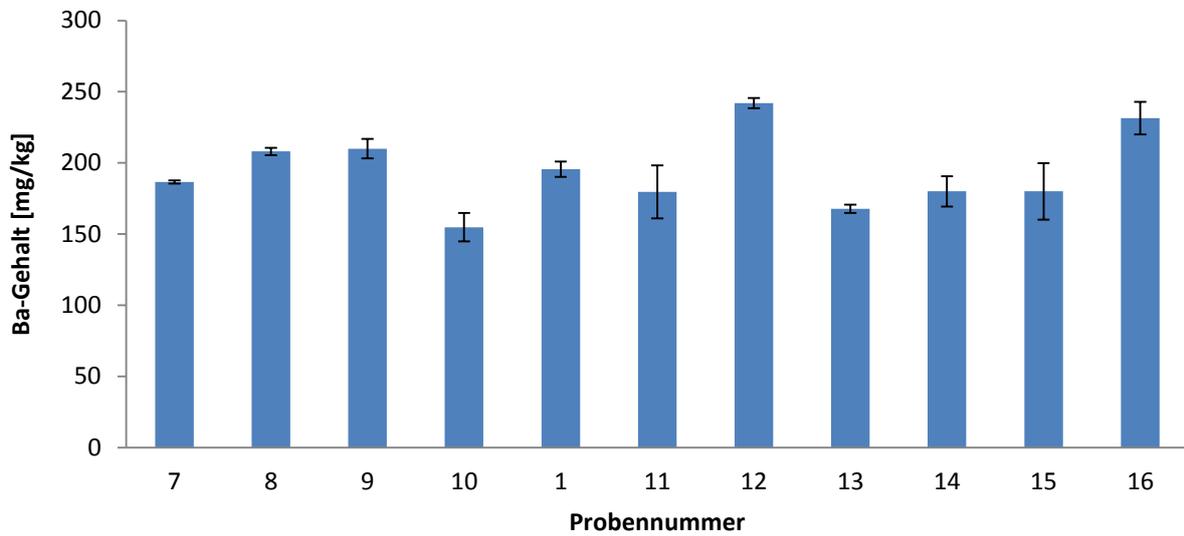


Abbildung 39: Ba-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

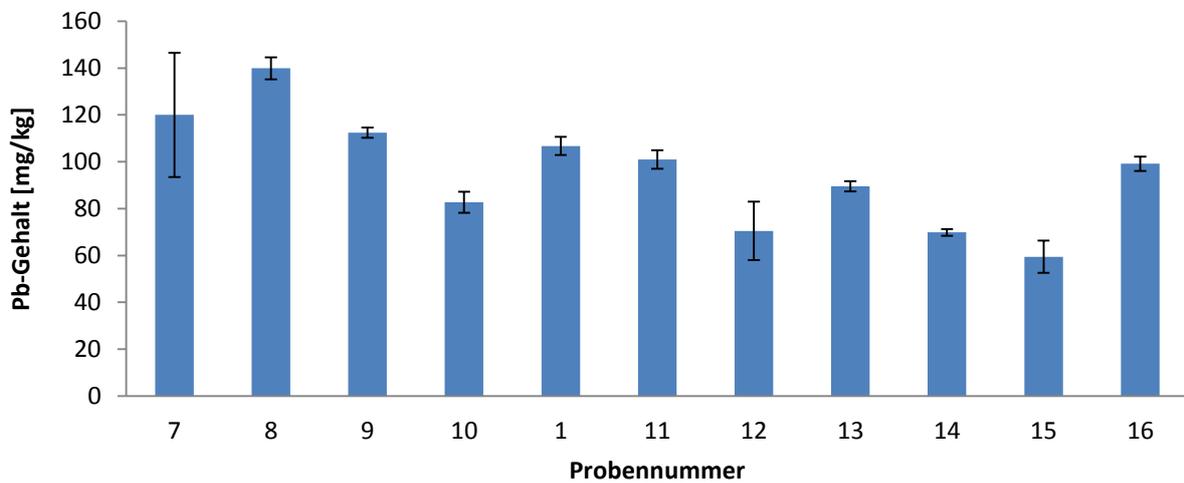


Abbildung 40: Pb-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

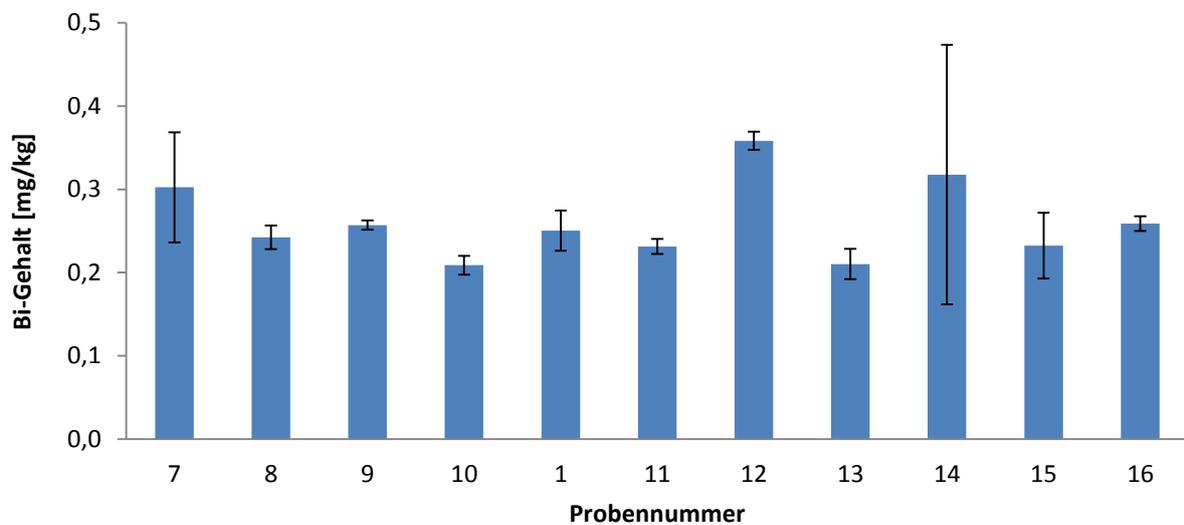


Abbildung 41: Bi-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

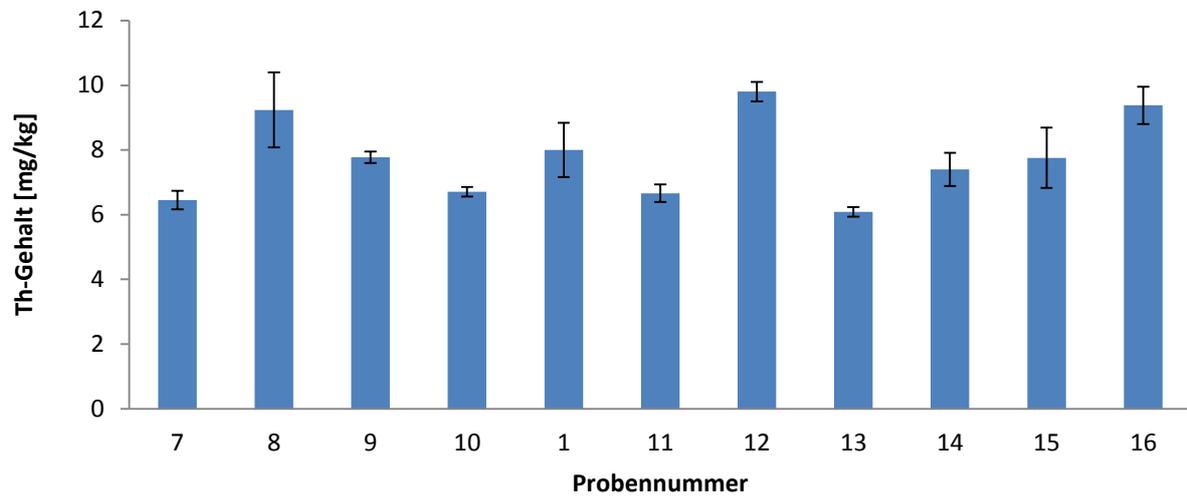


Abbildung 42: Th-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

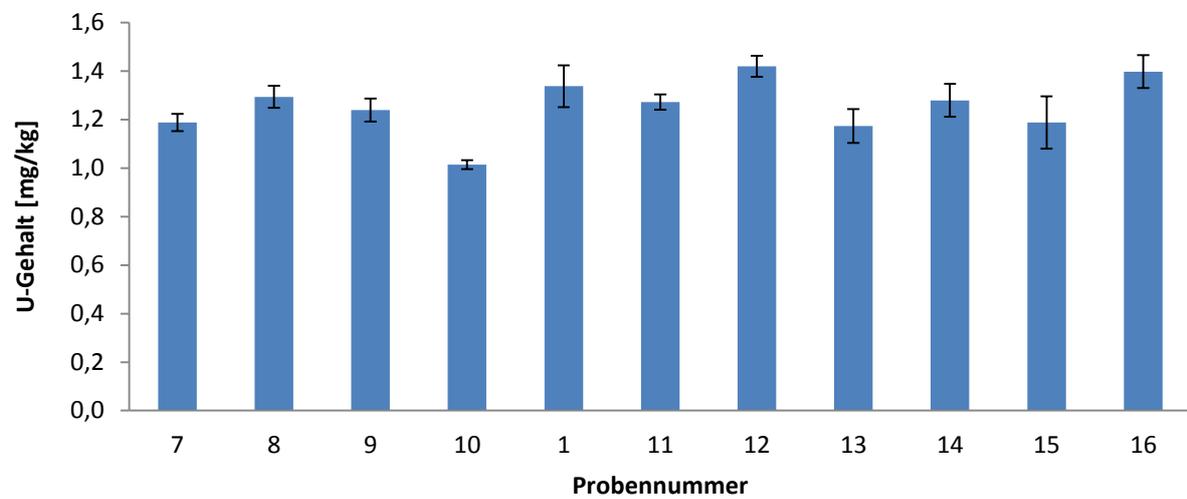


Abbildung 43: U-Gehalt entlang der Glacis-Straße (Proben 7-16).

### 6.3. Ergebnisse der einzelnen Elementgehalte an der Don Bosco-Kreuzung

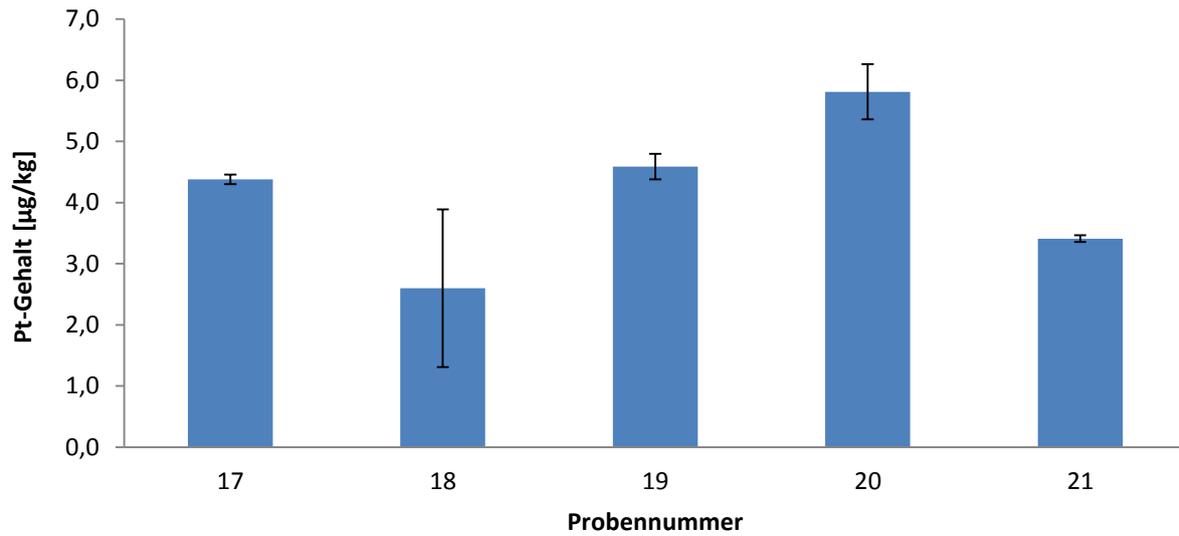


Abbildung 44: Pt-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

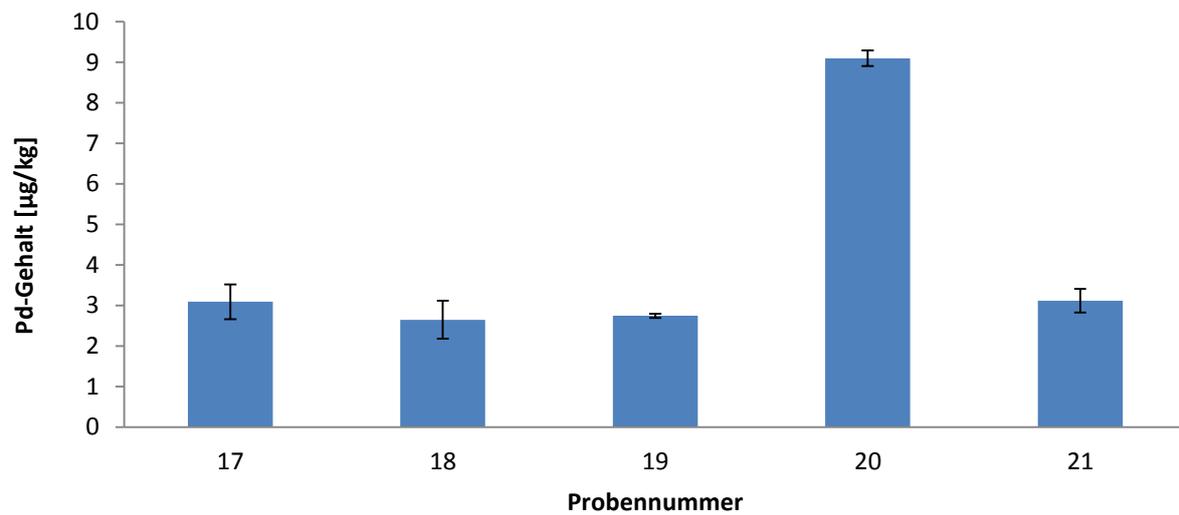


Abbildung 45: Pd-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

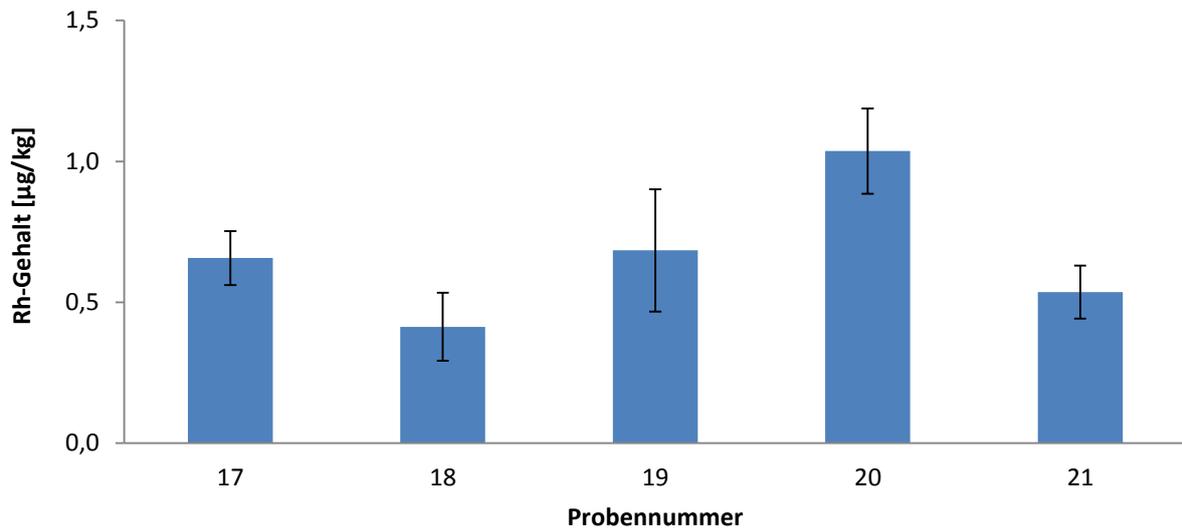


Abbildung 46: Rh-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

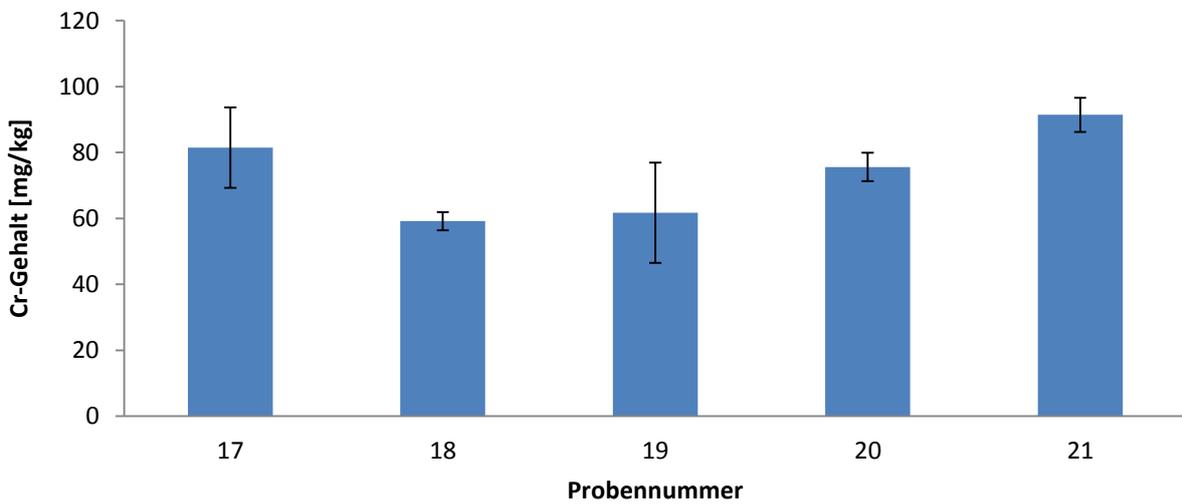


Abbildung 47: Cr-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

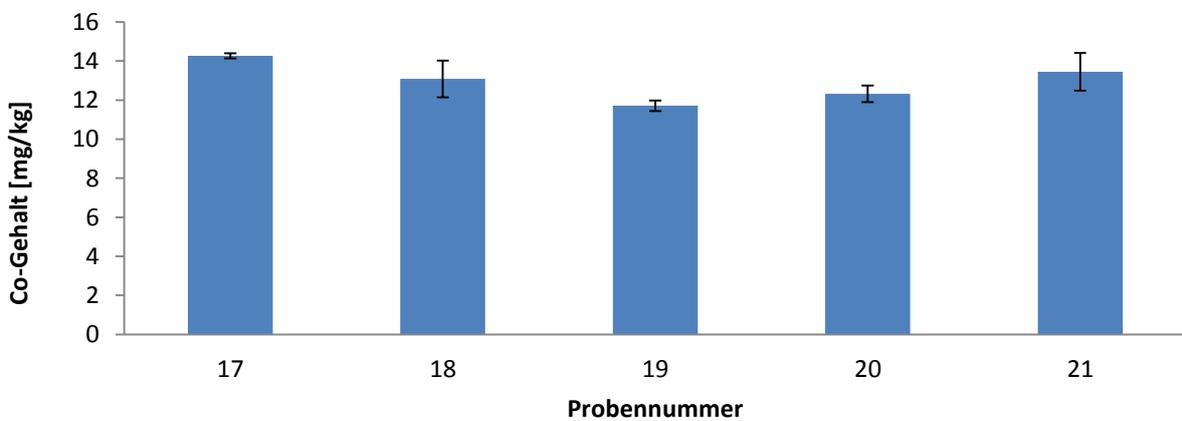


Abbildung 48: Co-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

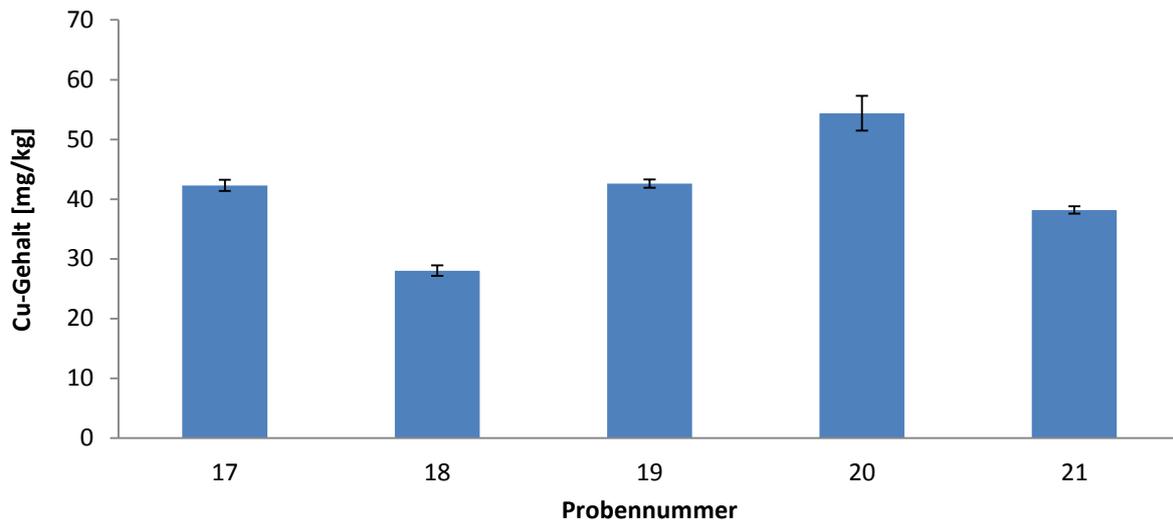


Abbildung 49: Cu-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

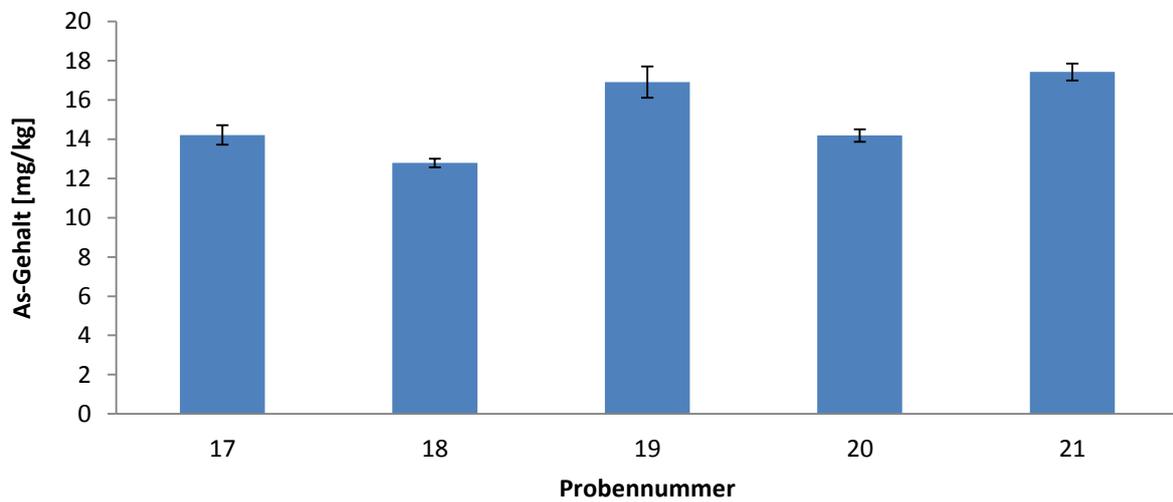


Abbildung 50: As-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

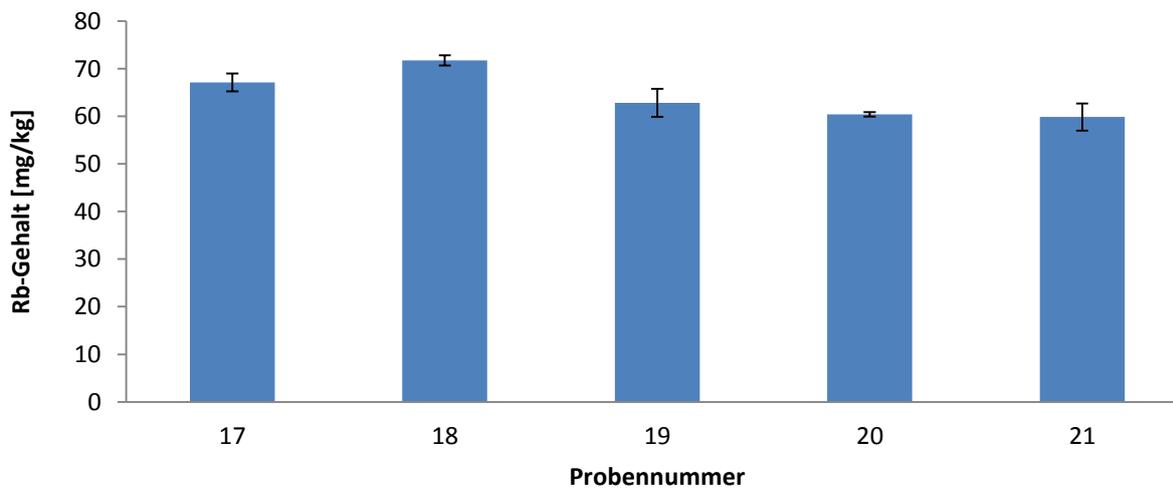


Abbildung 51: Rb-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

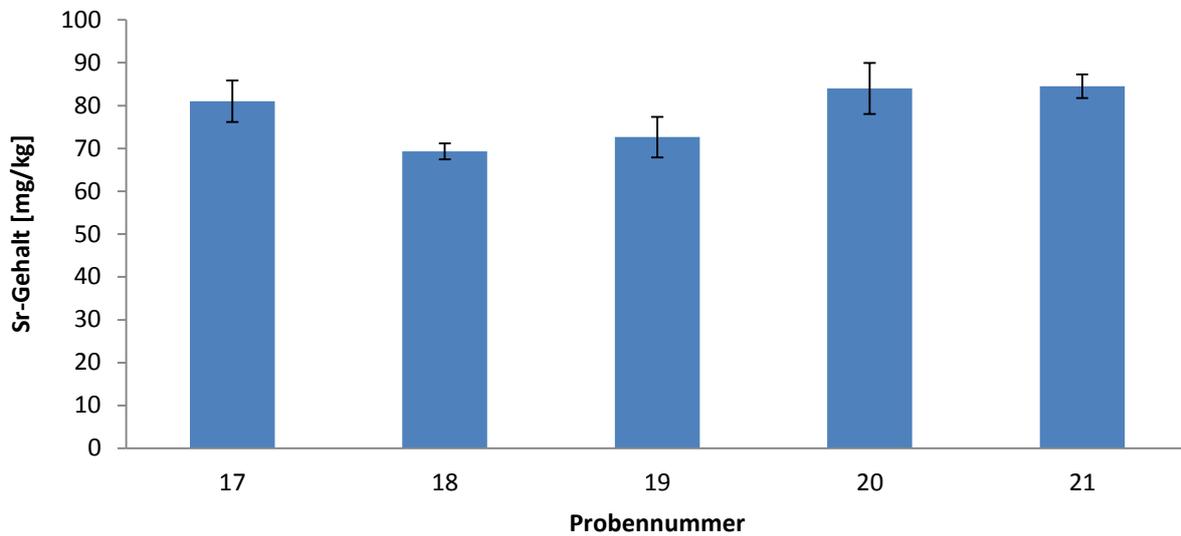


Abbildung 52: Sr-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

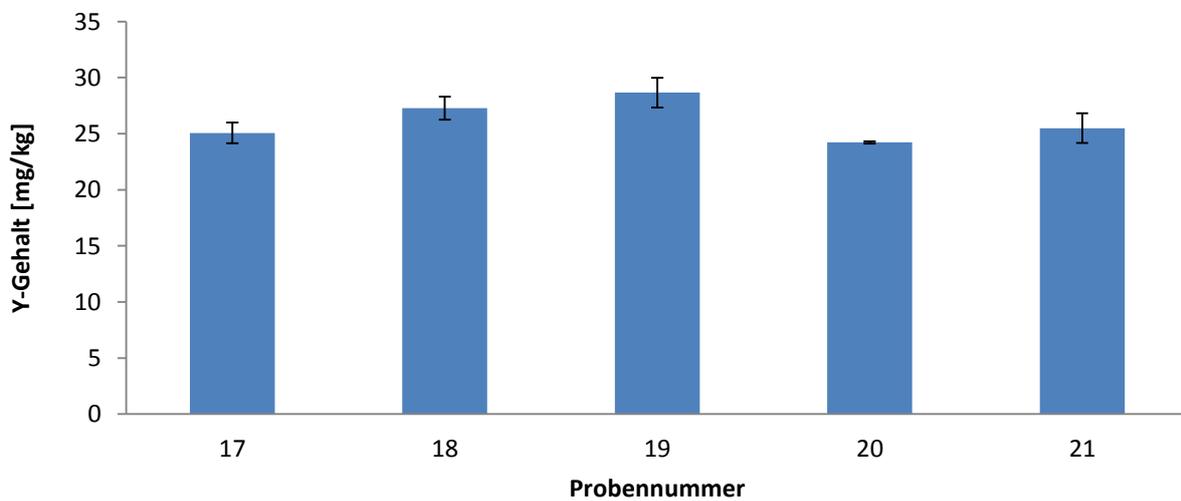


Abbildung 53: Y-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

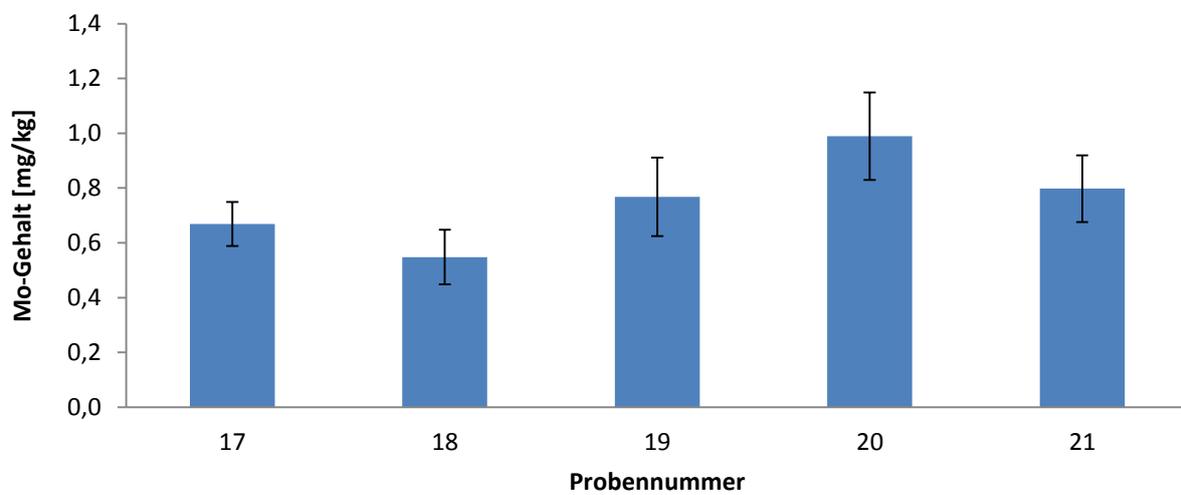


Abbildung 54: Mo-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

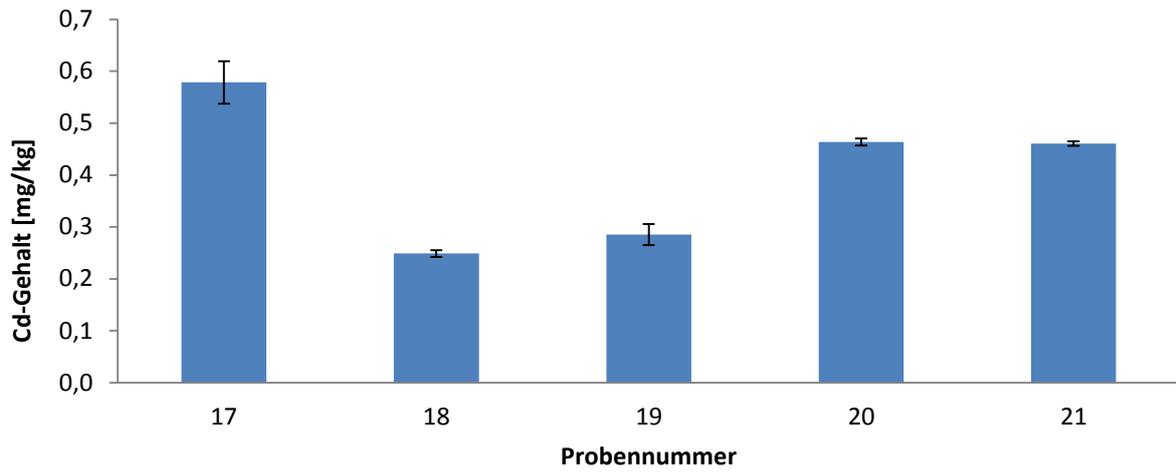


Abbildung 55: Cd-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

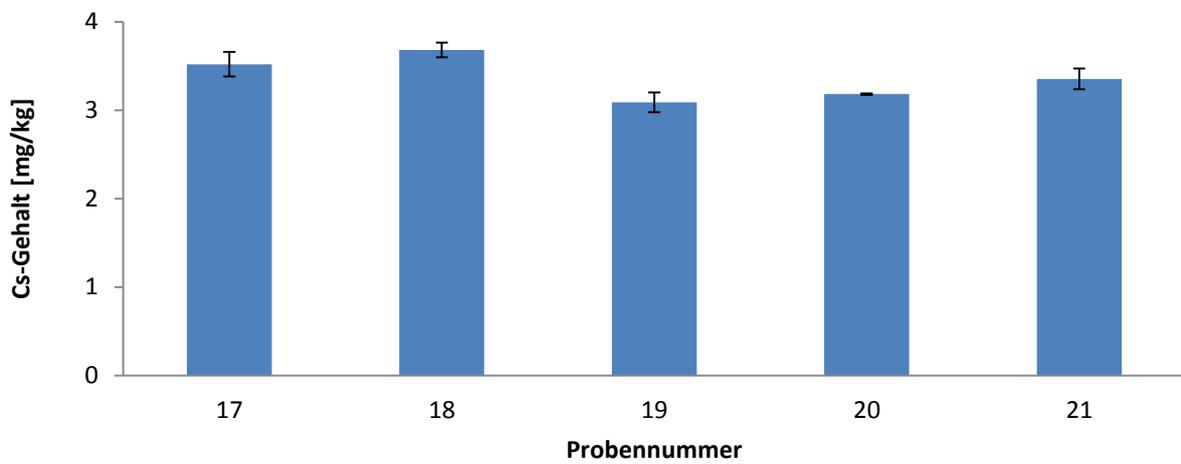


Abbildung 56: Cs-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

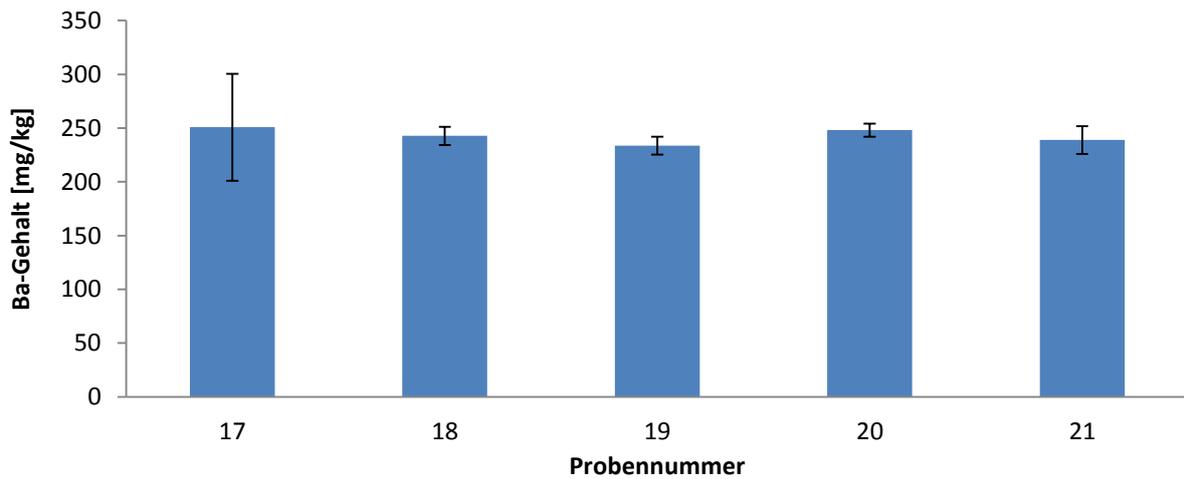


Abbildung 57: Ba-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

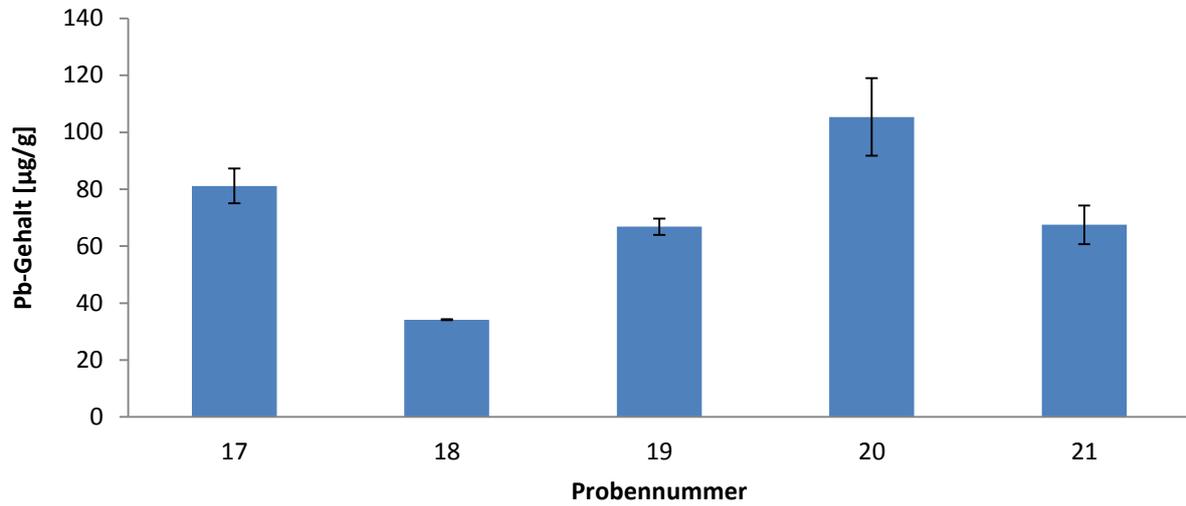


Abbildung 58: Pb-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

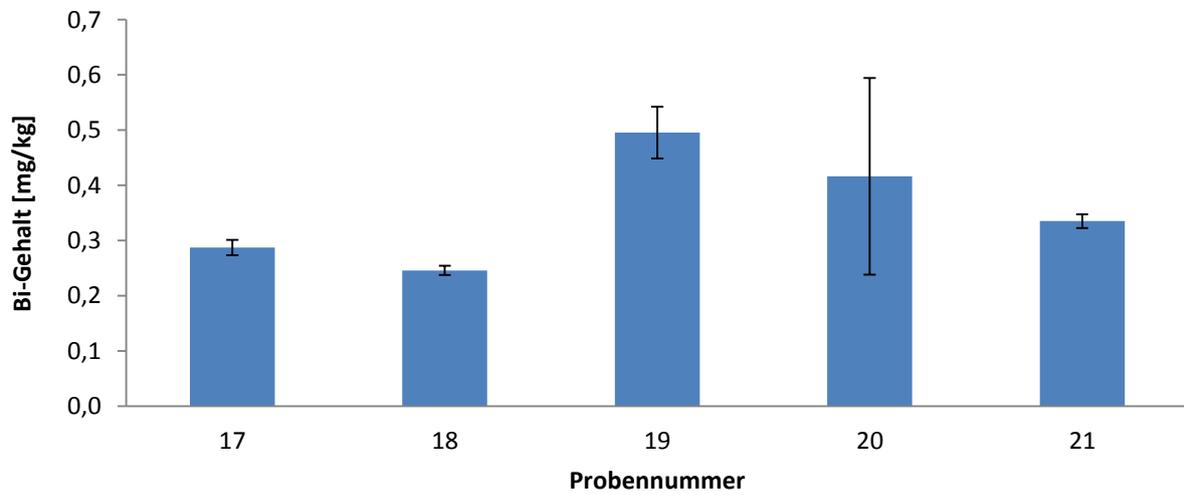


Abbildung 59: Bi-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

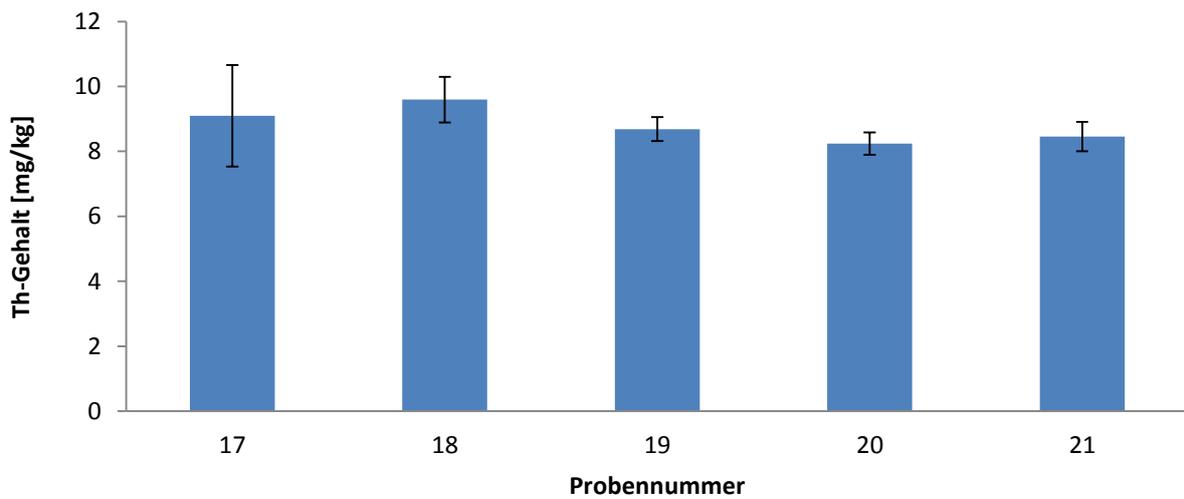


Abbildung 60: Th-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

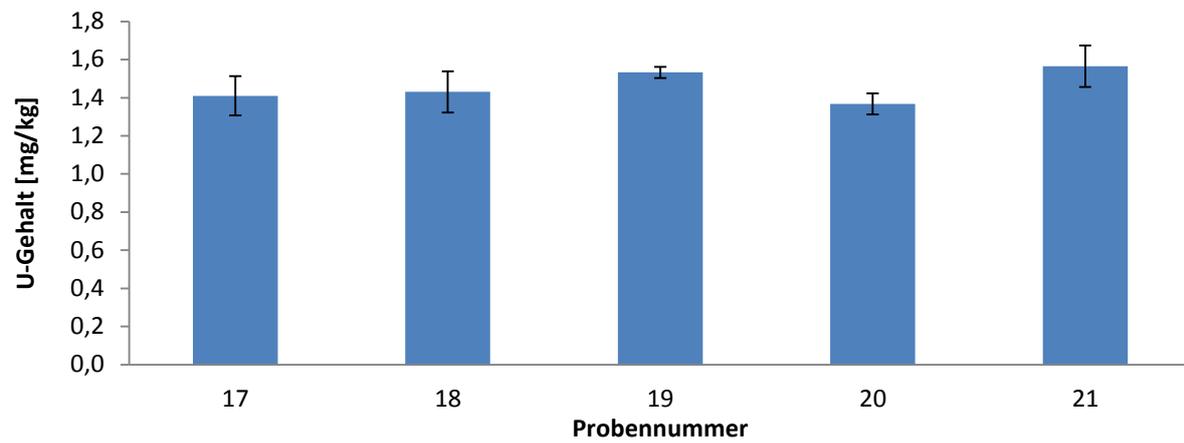


Abbildung 61: U-Gehalt im Kreuzungsbereich Don Bosco (Proben 17-21).

Sensitivity

Tune File : ATUNE.U



Integration Time: 0.1000 sec  
 Sampling Period: 0.6200 sec  
 n: 200

m/z	Range	Count	Mean	RSD%
7	10,000	6096.0	6398.2	2.40
89	10,000	7887.0	7957.8	2.22
205	10,000	6622.0	6669.9	2.31
156/140	5	1.816%	1.693%	9.50
70/140	5	1.683%	1.772%	9.27

Tuning Parameters

```

===Plasma Condition===
RF Power : 1600 W
RF Matching : 1.58 V
Smpl Depth : 6.7 mm
Torch-H : -0.8 mm
Torch-V : 0.8 mm
Carrier Gas : 1.15 L/min
Makeup Gas : 0 L/min
Optional Gas : 0 %
Nebulizer Pump : 0.11 rps
Sample Pump : 0.11 rps
S/C Temp : 2 degC

===Ion Lenses===
Extract 1 : 3 V
Extract 2 : -145 V
Omega Bias-ce : -16 V
Omega Lens-ce : 0.2 V
Cell Entrance : -50 V
QP Focus : 5 V
Cell Exit : -60 V

===Q-Pole Parameters===
AMU Gain : 133
AMU Offset : 130
Axis Gain : 1.0001
Axis Offset : -0.24
QP Bias : -10 V

===Detector Parameters===
Discriminator : 8 mV
Analog HV : 1830 V
Pulse HV : 1460 V

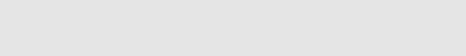
===Octopole Parameters===
OctP RF : 150 V
OctP Bias : -14 V
    
```

===Reaction Cell===

```

Reaction Mode : OFF
H2 Gas : 0 mL/min
He Gas : 0 mL/min
Optional Gas : --- %
    
```

Tune File : he.U



Integration Time: 0.1000 sec  
 Sampling Period: 0.7200 sec  
 n: 189

m/z	Range	Count	Mean	RSD%
7	100	98.0	91.5	11.23
89	5,000	2364.0	2309.5	3.25
205	5,000	4972.0	4862.6	2.12
56	10,000	7891.0	8178.3	3.85
55	500	280.0	273.6	10.28
156/140	20	1.000%	1.037%	15.42

Tuning Parameters

```

===Plasma Condition===
RF Power : 1600 W
RF Matching : 1.58 V
Smpl Depth : 6.7 mm
Torch-H : -0.8 mm
Torch-V : 0.8 mm
Carrier Gas : 1.15 L/min
Makeup Gas : 0 L/min
Optional Gas : 0 %
Nebulizer Pump : 0.11 rps
Sample Pump : 0.11 rps
S/C Temp : 2 degC

===Ion Lenses===
Extract 1 : 3 V
Extract 2 : -145 V
Omega Bias-ce : -16 V
Omega Lens-ce : 0.2 V
Cell Entrance : -50 V
QP Focus : -6 V
Cell Exit : -60 V

===Q-Pole Parameters===
AMU Gain : 133
AMU Offset : 130
Axis Gain : 1.0001
Axis Offset : -0.24
QP Bias : -18 V

===Detector Parameters===
Discriminator : 8 mV
Analog HV : 1830 V
Pulse HV : 1460 V

===Octopole Parameters===
OctP RF : 174 V
OctP Bias : -16 V
    
```

===Reaction Cell===

```

Reaction Mode : ON
H2 Gas : 0 mL/min
He Gas : 4.2 mL/min
Optional Gas : --- %
    
```

Abbildung 62: Nogas- und He-Tune des Agilent 7500ce Series vom 13.04.2013.