

Probenahme und Analyse von sechswertigem Chrom in der Außenluft

D. Gladtko, A. Olschewski, U. Pfeffer

Zusammenfassung In dieser Arbeit wird eine nachweisstarke Methode zur Bestimmung des sechswertigen Chroms (Cr(VI)) in Umgebungsluft beschrieben. Die Probenahme erfolgt mit Impingern, die mit einem schwach alkalischen Phosphat-/Aluminiumsulfat-Puffer gefüllt sind. Cr(VI) wird mit Diphenylcarbazid (DPC) komplexiert, extrahiert und mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt. Es wurde belegt, dass der Phosphat-/Aluminiumsulfat-Puffer Redoxreaktionen des Chroms während der Probenahme weitgehend unterbindet. Außerdem wurde nachgewiesen, dass Cr(VI) durch die Komplexbildung mit anschließender Extraktion effektiv von Cr-Verbindungen in anderen Oxidationsstufen abgetrennt wird. Das Verfahren wurde in der Umgebung eines Edelstahlwerks angewendet. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Emissionen des Edelstahlwerks zu erhöhten Cr(VI)-Konzentrationen führten. Der Anteil des Cr(VI) im PM₁₀ lag im Messzeitraum im Mittel bei 3,2 %, bezogen auf Gesamtchrom.

Sampling and analysis of hexavalent chromium in ambient air

Abstract The article describes a sensitive method for the determination of hexavalent chromium (Cr(VI)) in ambient air. Sampling is carried out using impingers filled with a slightly alkaline phosphate/aluminium sulphate buffer. Diphenylcarbazide (DPC) is added to the solution in order to form a complex with Cr(VI) which is extracted. Analysis is performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Tests made sure that the phosphate/aluminium sulphate buffer suppresses redox reactions of chromium during sampling. It could also be proved that the formation and extraction of the diphenylcarbazide complex leads to an effective separation of Cr(VI) from chromium in other oxidation states. The method was applied in the vicinity of a high quality steel mill. The monitoring data indicated that the emissions of the steel mills caused enhanced concentrations of Cr(VI). The percentage of Cr(VI) related to total chromium was on average 3,2% during the measurement campaign.

1 Einleitung

Chrom kommt in der Umwelt in verschiedenen Bindungsformen und Oxidationsstufen vor, wobei sich die entsprechenden Chromverbindungen in ihren Eigenschaften erheblich unterscheiden. Für die Beurteilung der gesundheitlichen Wirkung luftgetragener chromhaltiger Aerosole sind daher nicht nur Kenntnisse der Gesamtchromkonzentration, sondern auch die besonders wirkungsrelevanten Anteile von Interesse. Verbindungen des dreiwertigen Chroms (Cr(III)) gelten als wenig toxisch, Cr(III) wird sogar als essenzielles Element diskutiert [1]. Die Verbindungen des

Cr(VI) hingegen sind starke Kanzerogene [2]. Die Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI) hat für Cr(VI) für ein Krebsrisiko von 1 : 2500 einen Zielwert von 1,7 ng/m³, bezogen auf die PM₁₀-Fraktion, festgelegt [3]. Liegen keine Werte für die Cr(VI)-Konzentrationen vor, sollen als Konvention 10 % der Gesamtchromkonzentration als Cr(VI) angenommen werden. Verbindungen des Chroms in anderen Oxidationsstufen als Cr(III) und Cr(VI) sind in der Luft, abgesehen von metallischem Chrom, praktisch nicht vorhanden. Die Bestimmung von Cr(VI) ist deshalb der wichtigste Aspekt der Chromspeziation in Umgebungsaerosolen. Für die Bestimmung von Gesamtchrom in Umgebungsluft existieren bereits standardisierte Messverfahren (z. B. [4]), während die Bestimmung von Cr(VI)-Verbindungen noch Gegenstand intensiver Forschung ist [5 bis 12]. Die stabilsten Oxidationsstufen des Chroms sind +3 (Cr(III)) und +6 (Cr(VI)), wobei sich die entsprechenden Verbindungen verhältnismäßig leicht ineinander umwandeln können:

- Cr(VI) wird vor allem bei niedrigen pH-Werten (sauer) durch eine Vielzahl von organischen Verbindungen, Metallen und Metallionen mit niedrigen Oxidationsstufen (z. B. Mn(II), Fe(II) und SO₂) zu Cr(III) reduziert (negatives Artefakt).
- Cr(III) wird vor allem bei hohen pH-Werten (basisch) durch Sauerstoff, reaktionsfähige sauerstoffhaltige Verbindungen wie Ozon und einige Metalle in hohen Oxidationsstufen (z. B. Pb(IV), Mn(IV) und Mn(VII)) zu Cr(VI) oxidiert (positives Artefakt).

2 Bisherige Arbeiten zur Bestimmung des sechswertigen Chroms

Aufgrund der o. g. hohen Toxizität der Cr(VI)-Verbindungen gibt es seit Langem Bemühungen zu ihrer spezifischen Bestimmung in der Außenluft. Aufgrund der geringen Cr(VI)-Konzentration ist dies nur mit relativ langen Probenahmezeiten (in der Regel 24 Stunden) möglich. Mit den beiden folgenden Methoden kann dabei der Abbau oder die Umwandlung der Verbindungen verhindert werden.

2.1 Probenahme mit imprägnierten Filtern

Die an Staub gebundenen Cr-Verbindungen werden auf Filtern gesammelt, die mit Stabilisatoren, z. B. NaHCO₃, belegt sind [11; 12]. Cr(VI) kann entweder sauer [11] oder alkalisch [12] extrahiert werden. Die Bestimmung des Cr(VI) erfolgt z. B. mit IC/ICP-MS-Kopplung oder Ionenchromatographie mit nachgeschalteter Derivatisierung mit Diphenylcarbazid (DPC) und anschließender fotometrischer Detektion.

2.2 Probenahme mit Impingern

Der chromhaltige Staub wird in einem mit flüssigem Konservierungsmittel gefüllten Impinger gesammelt. Analog zu den Methoden der Wasseranalytik [13] eignet sich hierfür eine Kombination aus einem schwach alkalischen Puffer (pH 7 bis 9) und einem Reagenz, das reduzierende Metall-

Dr. Dieter Gladtko, Anja Olschewski,
Dr. Ulrich Pfeffer,

Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz NRW, Essen.

ionen als Carbonat oder Phosphat ausfällt oder komplexiert (z. B. Tris-Pufferlösung pH 8,6) [5 bis 10].

Zur Analyse wird die Probenlösung angesäuert und mit DPC versetzt. Es bildet sich ein farbiger Cr-DPC-Komplex, der fotometrisch bestimmt werden kann. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit kann eine ionenchromatographische Vorreinigung [9; 14] oder eine Kopplung der Ionenchromatographie mit der Farbreaktion als Nachsäulenderivatisierung [6 bis 8; 10; 12] durchgeführt werden. Es ist auch möglich, den Cr-DPC-Komplex zur Anreicherung mit einem organischen Lösungsmittel zu extrahieren [9].

3 Neues Verfahren zur Bestimmung des sechswertigen Chroms

3.1 Motivation und Grundlagen

Das in [9] beschriebene Verfahren war unter Beteiligung des Landesamts für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) – damals Landesumweltamt (LUA) – entwickelt worden. Es zeigte in der Praxis allerdings einige Schwächen, z. B. keine Fraktionierung der Partikel bei der Probenahme (PM₁₀), deutlicher Durchbruch von Partikeln bei der Probenahme mit Impingern, schwankende Blindwertkonzentrationen und Störungen durch Matrixeinflüsse bei der Analytik (Fotometrie). Daher hat das LANUV dieses Thema wieder aufgegriffen und unter Einbeziehung einiger Ansätze der alten Arbeit ein neues Verfahren entwickelt. Vorgaben und Randbedingungen für die Verfahrensentwicklung waren:

- 24-stündige Probenahme mit PM₁₀-Fraktionierung (übliche Probenahmedauer bei routinemäßigen Messungen von PM₁₀ und Inhaltsstoffen),
- zuverlässige Stabilisierung von Cr(VI) während der Probenahme,
- niedrige und stabile Blindwertkonzentrationen,
- zuverlässige Trennung des Cr(VI) von Cr(III) und anderen störenden Metallionen,
- nachweisstarke Analytik.

Diese Anforderungen konnten mit dem nachfolgend beschriebenen Verfahren weitgehend erfüllt werden.

3.2 Probenahme und Stabilisierung der Chrom(VI)-Verbindungen

Für die Probenahme wird ein handelsüblicher Probenahmekopf zur Vorabscheidung der PM₁₀-Staubfraktion an einen TEOM-Controller der Serie 1400a angeschlossen. Ein Teil-

strom von 125 l/h des Gesamtluftdurchsatzes von 1 m³/h wird durch drei in Reihe geschaltete Impinger geleitet. Die Probenahmedauer beträgt 24 Stunden, sodass insgesamt 3 m³ Luft durch die Impinger gesaugt werden.

Für die Probenahme werden die Impinger (Fassungsvermögen 500 ml, aus FEP/PTFE) mit je 200 ml Phosphat-/Aluminiumsulfat-Pufferlösung (pH 7,0 bis 7,2) befüllt. Der Puffer verhindert die Umwandlung von Cr(VI) in andere Cr-Verbindungen und fällt störende Metallionen, z. B. Fe(II), Fe(III), Cr(III), Mn(II) und Mn(IV), aus. Cr(VI) bleibt in diesem Puffer in Lösung und ist in dem eingestellten pH-Bereich wenig reaktiv. Der Puffer ist in [15] ausführlich beschrieben.

Um eine möglichst vollständige Erfassung aller Partikel sicherzustellen, wird in die Impinger ein Polyester-Sieb-gewebe (Maschenweite 10 µm) eingesetzt, das die Luftblasen der einströmenden Luft verwirbelt und somit die Lösung des an Partikel gebundenen Cr(VI) im Puffer verbessert.

3.3 Probenaufarbeitung

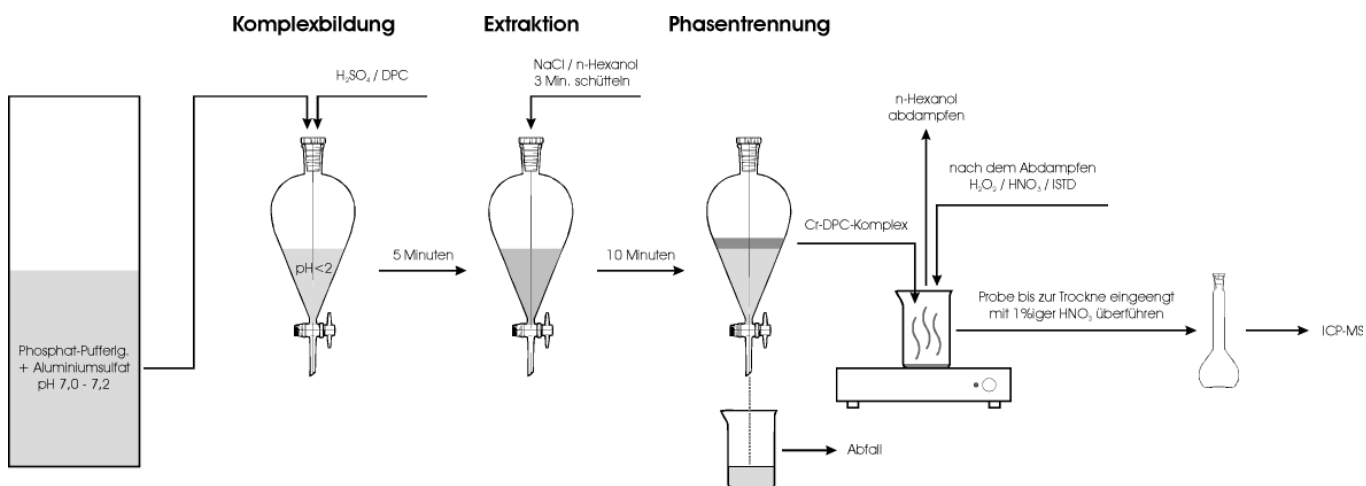
Zur Cr-Speziestrennung wird DPC eingesetzt, das mit dem sechswertigen Chrom einen Komplex bildet. Der Cr-DPC-Komplex wird anschließend durch Extraktion mit *n*-Hexanol von Cr(III) und den übrigen Metallionen abgetrennt. Zur Vorbereitung der ICP-MS-Analyse werden das Lösungsmittel abgedampft, die restlichen organischen Verbindungen durch Zugabe von H₂O₂ und konzentrierter HNO₃ weitgehend zerstört, die Probe wieder bis zur Trockne eingedampft und schließlich mit verdünnter HNO₃ aufgenommen. Der gesamte Verfahrensablauf ist schematisch im Bild zusammengefasst.

3.4 Analyse

3.4.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Für die Analytik wird ein Quadrupol-Massenspektrometer mit Reaktionszelle vom Typ ELAN DRC-e der Fa. Perkin Elmer eingesetzt.

Bei der Analyse von Cr können verschiedene polyatomare Interferenzen, die z. B. aus dem Plasmagas, den Reagenzien, den Lösungsmitteln und den Bestandteilen der Probe gebildet werden, stören. Um diese Interferenzen zu unterbinden, wird als Reaktionsgas Methan eingesetzt, das mit den polyatomaren Ionen zu Ionen mit anderen, nicht störenden Massen reagiert.



Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung zur Bestimmung von Cr(VI).

3.4.2 Interner Standard

Um Empfindlichkeitsänderungen aufgrund von Transporteffekten, Veränderung der Plasmabedingungen oder der Massenempfindlichkeit zu korrigieren, wird Germanium (^{72}Ge) als interner Standard eingesetzt.

3.4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierfunktion wird mit fünf Standards (0, 1, 2,5, 5 und 10 $\mu\text{g/l}$) ermittelt. Dabei werden drei Wiederholmessungen der Kalibrierstandards und der Probenlösung durchgeführt. Die Berechnung erfolgt mittels linearer Regression mit Ordinatenabschnitt.

4 Verfahrensvalidierung und Kenngrößen

4.1 Bestimmung der Wiederfindungsrate für Chrom(VI)

Für die Tests wurde Cr(VI) in einem Phosphat-/Aluminiumsulfatpuffer vorgelegt. Die eingesetzte Cr(VI)-Menge entsprach Gehalten, die nach 24-stündiger Probenahme von Umgebungsluft an durch Stahlproduktion belasteten Standorten zu erwarten sind. Zur Bestimmung der Wiederfindung von Cr(VI) wurde die Pufferlösung zum einen direkt aufgearbeitet, zum anderen nach 24-stündigem Durchleiten von Laborluft analysiert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 1** zusammengefasst.

Die Wiederfindung des Verfahrens liegt bei allen Versuchen über 88 % und damit für die Cr(VI)-Bestimmung in einem akzeptablen Bereich.

4.2 Chrom(III)/Chrom(VI)-Trennung

Um sicherzustellen, dass bei der Separation kein Cr(III) irrtümlich als Cr(VI) erfasst wird, wurde der Phosphat-/Aluminiumsulfatpuffer mit einem Cr(III)-Standard versetzt und nach Abschn. 3.3 aufgearbeitet. Nach der Aufarbeitung konnte kein Cr nachgewiesen werden.

4.3 Bestimmung von Chrom(VI) in Anwesenheit von zweiwertigen Metallionen

Vor allem die zweiwertigen Ionen des Mangans und Eisens können Cr(VI) schnell zu Cr(III) reduzieren. Um zu überprüfen, ob der eingesetzte Puffer diese Reduktion wirksam unterbindet, wurden verschiedene Tests mit Lösungen, die zweiwertiges Mn und Fe enthielten, durchgeführt (vergl. **Tabelle 2**).

In allen Fällen war die Wiederfindung von Cr(VI) gegenüber den oben beschriebenen Versuchen nicht vermindert. Unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen der Probenahme ist die Reduktion von Cr(VI) somit nicht relevant.

4.4 Prüfung auf mögliche Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI)

4.4.1 Oxidation durch Sauerstoff während der Probenahme

Bei diesem Versuch wurde überprüft, ob Cr(III) während der Probenahme durch Sauerstoff zu Cr(VI) oxidiert wird. Dazu wurden 200 ml Phosphat-/Aluminiumsulfatpuffer mit ca. 7 $\mu\text{g Cr(III)}$ versetzt. Dies entspricht einer Konzentration von ca. 1 400 ng/m^3 an Gesamtchrom. Derartige Konzentrationen sind als Tagesmittelwert in der Umgebung von Edelstahlwerken durchaus realistisch. Die 24-stündige Probenahme wurde im Labor durchgeführt und die Proben anschließend entsprechend Abschn. 3.3 aufgearbeitet. Nach der Aufarbeitung konnte kein Cr nachgewiesen werden. So-

Tabelle 1. Wiederfindung von Cr(VI) unter verschiedenen Bedingungen.

n = Anzahl, *s* = Standardabweichung, *WF* = Wiederfindung

Testbedingung	<i>n</i>	<i>s</i> in %	<i>WF</i> Cr(VI) in %
Direkte Aufarbeitung	38	$\pm 5,7$	89,6
24-h-Probenahme im Labor, Aufarbeitung	4	$\pm 4,8$	88,4

Tabelle 2. Wiederfindung von Cr(VI) in Gegenwart reduzierender Metallverbindungen.

n = Anzahl, *s* = Standardabweichung, *WF* = Wiederfindung

Testbedingung	<i>n</i>	<i>s</i> in %	<i>WF</i> Cr(VI) in %
Direkte Aufarbeitung	6	$\pm 2,7$	87,2
24-h-Probenahme im Labor, Aufarbeitung	4	$\pm 3,2$	86,5

mit ist sichergestellt, dass Cr(III) nicht durch Sauerstoff zu Cr(VI) oxidiert wird.

4.4.2 Oxidation durch Mangandioxid (MnO_2)

MnO_2 , das bei der Stahlproduktion freigesetzt wird, kann Cr(III) zu Cr(VI) während der Probenahme oxidieren. Zur Überprüfung, ob diese störende Reaktion stattfindet, wurde der Phosphat-/Aluminiumsulfatpuffer mit Cr(III) und MnO_2 versetzt und die Probenahmebedingungen im Labor simuliert. Die dotierte Cr- und Mn-Menge entsprach Gehalten, die in der Umgebungsluft an durch Edelstahlproduktion belasteten Standorten zu erwarten sind. Bei den nach Abschn. 3.3 aufgearbeiteten und analysierten Proben (*n* = 6) wurde Cr im Bereich der Blindwertkonzentration nachgewiesen. Daher ist ausgeschlossen, dass eine signifikante Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) durch MnO_2 stattfindet.

4.5 Durchbruch von Chrom(VI) während der Probenahme

Hauptproblem bei der Probenahme mit Impingern ist die vollständige Erfassung der Partikel. Ein Durchbruch entsteht vor allem durch Einschluss von Partikeln in Luftblasen, wodurch nicht alle Partikel von der Pufferlösung benetzt und erfasst werden. Die Luftblasen entstehen beim Einleiten der Luft in die Pufferlösung.

Um den Durchbruch der Partikel zu untersuchen, wurde die Probenahme mit drei hintereinander geschalteten Impingern durchgeführt. Dabei wurden im ersten Impinger $80 \pm 10\%$, im zweiten $14 \pm 7\%$ und im dritten $6 \pm 2\%$, bezogen auf die gesamte Cr(VI)-Konzentration, gemessen. Die im dritten Impinger gefundenen Chrom(VI)-Gehalte lagen häufig im Bereich der Nachweisgrenze (vgl. Abschn. 4.6). Ein Verlust von bis zu ca. 10 % des Cr(VI) durch die Probenahme mit Impingern wird in die Abschätzung der Messunsicherheit einbezogen (siehe Abschn. 4.7).

4.6 Nachweisgrenzen

4.6.1 Instrumentelle Nachweisgrenze

Für die Bestimmung der instrumentellen Nachweisgrenze mit der Leerwertmethode nach DIN 32645 [15] wurde eine Leerprobe mit einer Cr-Konzentration von 0,2 $\mu\text{g/l}$ zehnmal vermessen. Die Standardabweichung der ermittelten Cr-Konzentration beträgt 0,002 $\mu\text{g/l}$ (entspricht 0,04 ng Cr absolut). Daraus ergibt sich eine instrumentelle Nachweisgrenze von 0,015 ng/m^3 .

Tabelle 3. Ergebnisse für Cr-Gesamt und Cr(VI) in der Umgebung von Edelstahlwerken.

Methode	Messzeit	Messort	Fraktion	n	Cr-Gesamt in ng/m ³	Cr(VI) in ng/m ³	Anteil Cr(VI) in %
Metze et al. [9]	06/2002 bis 10/2002	Bochum-Stahlhausen, 800 m NO ¹) des Edel- stahlwerks	TSP	15	110	4,2	3,8
Tirez et al. [12]	10/2010 bis 11/2010	Genk, 190 m NO des Edelstahlwerks	PM ₁₀	52	96 (aus 64 Messtagen)	5,2	3,5 ¹
Tirez et al. [12]	10/2010 bis 11/2010	Genk, ca. 1 km NO des Edelstahlwerks	PM ₁₀	28	34 (aus 60 Messtagen)	1,2	2,6 ¹
LANUV	12/2011 bis 02/2012	Krefeld-Stahldorf, 400 m NO ¹) des Edelstahlwerks	PM ₁₀	33	261	8,2	3,2

¹⁾ Mittelwert der Tageswerte, an denen Cr-Gesamt und Cr(VI) gleichzeitig gemessen wurden

Zusätzlich wurde die instrumentelle Nachweisgrenze mit einer realen Probe (Wind **nicht** aus Richtung des Edelstahlwerks) bestimmt, die im Bereich der Laborblindwertproben mit einer Cr-Konzentration von ca. 1 µg/l liegt. Die Standardabweichung der ermittelten Cr-Konzentration beträgt 0,009 µg/l (entspricht 0,11 ng Cr absolut). Daraus ergibt sich eine instrumentelle Nachweisgrenze von 0,077 ng/m³. Dieser zweite Wert spiegelt die realen Verhältnisse besser wider, da Matrixeffekte enthalten sind.

4.6.2 Verfahrensnachweisgrenze

Für die Berechnung der Verfahrensnachweisgrenze nach DIN EN 14902 [16] wurde die Blindwertkonzentration von Cr(VI) nach Durchführung sämtlicher Arbeitsschritte mit Ausnahme der Probenahme ermittelt. Der Verfahrensblindwert beträgt 1,06 µg/l (entspricht 12,5 ng Cr absolut) mit einer Standardabweichung von 0,05 µg/l (n = 16). Daraus ergibt sich eine Verfahrensnachweisgrenze von 0,45 ng/m³.

4.7 Messunsicherheit

Die Messunsicherheit des Verfahrens lässt sich anhand der bisher ermittelten Kenngrößen indirekt wie folgt abschätzen: Bei den Messungen der Wiederfindungsrate von Cr(VI) wurden eine systematische Abweichung (Bias) von ca. 12 % und eine zufällige Abweichung (Standardabweichung der Messwerte) von ca. 5 % ermittelt. Der Beitrag zur Unsicherheit durch den Durchbruch Cr(VI)-haltiger Partikel durch die Impinger beträgt maximal ca. 10 % und der Unsicherheitsbeitrag der Probenahme ca. 5 %. Die Standardmessunsicherheit auf der Basis des Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes beträgt dann ca. 17 %, entsprechend einer erweiterten Messunsicherheit von ca. 35 %. Andere Beiträge zur Messunsicherheit, z. B. chemische Reaktionen während der Probenahme und die Unsicherheit, die durch die Analyse durch unterschiedliche Labore hervorgerufen wird, sind in dieser Schätzung nicht berücksichtigt.

5 Orientierende Messungen an einem Stahlwerk

Die Messungen mit dem neuen LANUV-Verfahren wurden im Messzeitraum von Dezember 2011 bis Februar 2012 in der Umgebung des Edelstahlwerks in Krefeld-Stahldorf durchgeführt. An diesem Messort werden seit Jahren die höchsten Gesamtchromkonzentrationen in Nordrhein-

Westfalen gemessen (Jahresmittelwerte etwa um 150 ng/m³). Das Edelstahlwerk in Krefeld-Stahldorf produziert Stahlsorten mit einem hohen Anteil von Cr (ca. 20 %) und Ni (ca. 10 %).

5.1 Messstelle

Die Messstelle befindet sich in einem Wohngebiet in Krefeld-Stahldorf (Stationskürzel des NRW-Luftmessnetzes: KRES), auf dem Schulhof einer Grundschule. Das Edelstahlwerk liegt in südwestlicher Richtung in einer Entfernung von ca. 400 m. Parallel zur Cr(VI)-Messung findet die Probenahme für die Bestimmung der Gesamtchromkonzentration im PM₁₀ statt. Die PM₁₀-Probenahme wird mit High Volume Samplern (HVS) vom Typ Digital DHA-80 durchgeführt.

5.2 Messergebnisse und ihre Bewertung

Die Messtage wurden grundsätzlich unabhängig von der jeweiligen Windrichtung festgelegt, sodass die Ergebnisse als repräsentativ für den angegebenen Zeitraum anzusehen sind. Als Mittelwert aus 33 Messungen innerhalb von drei Monaten beträgt die Chrom(VI)-Konzentration 8,2 ng/m³ bei einer Gesamtchromkonzentration von 261 ng/m³. Daraus ergibt sich ein relativer Anteil von 3,2 % Cr(VI) am Gesamtchrom. Begleitende Windrichtungsmessungen belegen, dass erhöhte Cr(VI)-Konzentrationen nur auftreten, wenn der Wind aus Richtung des Stahlwerks weht. Bei anderen Windrichtungen liegen die Cr(VI)-Konzentrationen immer im Bereich des Verfahrensblindwerts.

Die in zwei weiteren Arbeiten [9; 12] publizierten Messungen von Cr(VI) in der Umgebung von Edelstahlwerken ergaben Mittelwerte für Cr(VI) von 1 bis ca. 5 ng/m³, je nach Entfernung zum Stahlwerk; an einzelnen Tagen wurden auch deutlich höhere Werte (bis fast 20 ng/m³) gemessen. In allen Fällen betrug der prozentuale Anteil von Cr(VI), bezogen auf Gesamtchrom, weniger als 5 % und war damit deutlich niedriger als die von der LAI festgelegte Konvention von 10 % Cr(VI)-Anteil bei der Bewertung von Chromverteilungen in der Umgebungsluft. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

6 Diskussion und Ausblick

In der Veröffentlichung von Tirez et al. [12] (vgl. Abschn. 2) werden auch Arbeiten zur Qualitätssicherung ausführlich

Tabelle 4. Vergleich der Verfahren von Tirez et al. und LANUV.

Beschreibung	Tirez et al. [12]	LANUV-Verfahren
Probenahmeverolumen	14 m ³ in 24 h	3 m ³ in 24 h
instrumentelle Nachweisgrenze ohne Matrix	0,022 µg/l, entsprechend 0,015 ng/m ³ ; Angaben aus SOP CARB 039 [17]	0,004 µg/l, entsprechend 0,015 ng/m ³ nach DIN 32645
instrumentelle Nachweisgrenze mit Matrix		0,020 µg/l, entsprechend 0,077 ng/m ³ nach DIN 32645
Verfahrensnachweisgrenze (ohne Probenahme)		0,45 ng/m ³ nach DIN EN 14904
Wiederfindung Cr(VI) ohne Probenahme	103 ± 13,8 % (n = 36)	89,6 ± 5,7 % (n = 38)
Standardmessunsicherheit	24 % (Standardabweichung aus Doppelbestimmungen)	17 % (Probenahmeverolumen, Reproduzierbarkeit, Wiederfindung, Partikeldurchbruch)

dargestellt, sodass es möglich ist, die Nachweisgrenze der Methode und ihre Messunsicherheit abzuschätzen. Ein Vergleich der Verfahrenskenngrößen der Methode von Tirez et al. und dem LANUV-Verfahren zeigt **Tabelle 4**.

Die Nachweisgrenzen beider Verfahren wurden mit unterschiedlichen Methoden abgeschätzt und sind deshalb nicht direkt vergleichbar. Dennoch liegen die instrumentellen Nachweisgrenzen der beiden Verfahren in der gleichen Größenordnung. Die Messunsicherheiten beider Verfahren wurden ebenfalls nach unterschiedlichen Methoden abgeschätzt, sind aber auch in ihrer Größenordnung vergleichbar.

Zu den Vorteilen und Einschränkungen der beiden Methoden ist folgendes festzuhalten: Für Tirez et al. ist das Hauptproblem die Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) während der Probenahme und der Extraktion der Filter. Ein Grund hierfür ist möglicherweise der vergleichsweise hohe pH-Wert von 8,5 bei beiden Verfahrensschritten. Bei der Probenahme

mit Impingern wird der Puffer auf pH 7,0 bis 7,2 eingestellt. Eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) wurde nicht festgestellt. Die größten Schwierigkeiten beim LANUV-Verfahren bereitet die potenziell unvollständige Probenahme der Cr(VI)-haltigen Partikel (siehe Abschn. 4.5). Außerdem begrenzt die Arbeit mit Impingern das Probenahmeverolumen auf 0,2 m³/h. Dadurch sind der Empfindlichkeit des Verfahrens Grenzen gesetzt. Deshalb wird der Schwerpunkt zur Verbesserung des LANUV-Verfahrens die Optimierung der Probenahme sein. Zusätzlich wird der Messplatz um die Möglichkeit einer parallelen Probenahme erweitert. Das macht es möglich, z. B. die Standardabweichung aus Doppelbestimmungen zu ermitteln und Untersuchungen zu Redoxreaktionen des Cr an realen Proben durchzuführen.

Weiterhin ist vorgesehen, die Cr(VI)-Messungen in der Umgebung weiterer Edelstahlwerke durchzuführen, um repräsentative Aussagen über das Verhältnis von Cr(VI) zu Gesamtchrom zu erhalten.

Literatur

- [1] Draft Toxicological profile for chromium. Hrsg.: US Department of health and human services. September 2008. www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf
- [2] Kalberlah, F.: Chrom(VI)-Verbindungen. In: Eikmann, T. et al. (Hrsg.): Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen – Toxikologische Basisdaten und ihre Bewertung, D220 S. 12 ff. Berlin: Erich Schmidt 2000.
- [3] Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind – Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhaltungsplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe. Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI). September 2004.
- [4] VDI 2267 Blatt 1 (Entwurf): Stoffbestimmung an Partikeln in der Außenluft – Messen der Elementkonzentration nach Filterprobenahme – Bestimmung von Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V und Zn mithilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), der optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS). Berlin: Beuth 2011.
- [5] Sheehan, P.; Ricks, R.; Ripple, S.; Paustenbach, D.: Field evaluation of a sampling and analytical method for environmental levels of airborne hexavalent chromium. J. Am. Ind. Hyg. Assoc. 53 (1992) Nr. 1, S. 57-68.
- [6] Bell, R. W.; Hipfner, J. C.: Airborne hexavalent chromium in Southwestern Ontario. Air & Waste Manage. Assoc. 47 (1997) Nr. 8, S. 905-910.
- [7] Scott, P. K.; Finley, B. L.; Harris, M. A.; Rabbe, D. E.: Background air concentrations of Cr(VI) in Hudson County, New Jersey: Implications for setting health-based standards for Cr(VI) in soil. J. Air & Waste Manage. Assoc. 47 (1997) Nr. 5, S. 592-600.
- [8] Talebi, S. M.: Determination of total and hexavalent chromium concentrations in the atmosphere of the city of Isfahan. Environm. Res. 92 (2003) Nr. 1, S. 54-56.
- [9] Metzke, D.; Herzog, H.; Gosciniak, B.; Gladtko, D.; Jakubowski, N.: Determination of Cr(VI) in ambient airborne particulate matter by a species conserving scrubber-sampling procedure. Anal. Bioanal. Chem. 378 (2004) Nr. 1, S. 123-128.
- [10] ASTM D5281-98 (2005): Standard test method for collection and analysis of hexavalent chromium in ambient atmospheres.
- [11] Meng, Q.; Zhuhua, F.; Buckley, B.; Lin, L.; Huang, L.; Chang-Ho, Y.; Stiles, R.; Bonanno, L.: Development of a method for hexavalent chromium in ambient air using ICP-MS. Atmos. Environm. 45 (2011), S. 2021-2027.

- [12] Tirez, K.; Silversmit, G.; Bleux, N.; Adriaensens, E.; Roekens, E.; Servaes, K.; Vanhoof, C.; Vincze, L.; Berghmans, P.: Determination of hexavalent chromium in ambient air: A story of method induced Cr(III) oxidation. *Atmos. Environ.* 45 (2011), S. 5322- 5341.
- [13] DIN 38405-24: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Sammeluntersuchung, Anionen (Gruppe D), Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D24). Berlin: Beuth 1987.
- [14] Samanta, G.; Boring, C. B.; Dasgupta, P. K.: Continuous automated measurement of hexavalent chromium in airborne particulate matter. *Anal. Chem.* 73 (2001), S. 2034-2040.
- [15] DIN 32645: Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth 2008.
- [16] DIN EN 14902: Außenluftbeschaffenheit – Standardisiertes Verfahren zur Bestimmung von Pb/Cd/As/Ni als Bestandteil der PM₁₀-Fraktion des Schwebstaubes. Berlin: Beuth 2005.
- [17] CARB 039: Standard operating procedure for the analysis of hexavalent chromium at ambient atmospheric levels by ion chromatography. California Environmental Protection Agency, Air Resources Board Sacramento, California USA 2002. www.arb.ca.gov/aaqm/sop/sop39-fin.pdf