

# **Entwicklung und Einsatz von Passivsammlern als Probenahmeverfahren zur Bestimmung von Metallen in marinen Gewässern**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. *rer. nat.*)

des Fachbereichs Chemie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

an der Universität Hamburg

vorgelegt von

Dipl.-Lebensmittelchemikerin

**Jördis Karin Petersen**

Geesthacht, August 2015



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2012 bis August 2015 am Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung in der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie angefertigt.

Tag der Disputation: 27.11.2015

1. Gutachter:

Prof. Dr. Jose A. C. Broekaert

Universität Hamburg, Anorganische und Angewandte Chemie

2. Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Prange

Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Marine Bioanalytische Chemie





## Kurzzusammenfassung

Die Überwachung von Metallgehalten im Wasser erfolgt traditionell mit punktuellen Schöpfproben. Diese Probenahmemethode führt zu Problemen, wenn sehr geringe Analytkonzentrationen vorliegen und erfasst werden sollen oder wenn eine zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration gefragt ist. Der Einsatz von Passivsammler als alternative Probenahmemethode stellt eine interessante Ergänzung der herkömmlichen Wasserprobenahme dar. Passivsammler geben ein repräsentatives Bild vom Gewässerstatus, da sie über längere Zeit (Wochen, Monate) im Gewässer verweilen und sich somit eine Durchschnittskonzentration der Analyten über den Expositionszeitraum ermitteln lässt. Der Passivsammler nutzt für die Akkumulation der Analyten einen Diffusionsgradienten, der nur die frei gelöste Fraktion der Metalle passieren lässt, die im Hinblick auf die Beurteilung des ökologischen Zustands des Gewässers von großer Bedeutung ist.

Für die Analyse von Metallen mit Passivsammlern werden primär der Chemcatcher® und der diffusive gradients in thin films (DGT) verwendet. Um den Chemcatcher® und den DGT als ergänzende Probenahmemethode einsetzen zu können, fehlen aktuell die notwendigen Kalibrierdaten für eine Vielzahl von Metallen, die mit diesen Passivsammlertypen erfasst werden können, da entsprechende Daten bisher nur für eine minimale Anzahl von Elementen (Hg, Ni, Pb, Zn, Cd, Cu) publiziert wurde. Ferner führt die momentane Methodik der Feldausbringung von Passivsammler noch zu erheblichen Problemen bezüglich der Präzision der Ergebnisse, da durch die hohe Variabilität der hydrodynamischen Einflüsse im Feld sowie oftmals auftretenden starken biologischen Bewuchs auf dem Sammler die Diffusion der Metalle entscheidend beeinflusst wird.

Um die Aufnahmeraten für ein breites Spektrum von Elementen mit dem Chemcatcher® und DGT näher zu charakterisieren, wurde in dieser Arbeit ein Tankexpositionssystem aus Titan entworfen und von der hauseigenen Werkstatt angefertigt. Dieses System wurde genutzt, um den Einfluss der Parameter Temperatur, Fließgeschwindigkeit und Salzgehaltes auf die passive Diffusion der Metalle in die Passivsammler zu untersuchen und elementspezifische Sammelraten zu bestimmen. Somit konnten erstmals Aufnahmeraten für die Seltenen Erden, Sc, Ti, Mn, Co, Ga, Y, Ba, Sr, Mo, sowie U unter Anwendung des Chemcatchers® bestimmt werden.

Die Ausbringung von Passivsammlern im Freiland erfolgt meist in speziellen Ausbringungshalterungen. Beim Einsatz dieser Halterungen sind die Passivsammler direkt den hydrodynamischen Bedingungen ausgesetzt, die in Übergangs- und Küstengewässern sehr hohen Schwankungen unterliegen. Die Angabe einer zeitlich-gemittelten Durchschnitts-

konzentration, unter Anwendung einer unter Laborbedingungen ermittelten Sammelrate kann unter diesen Umständen allenfalls als grobe Abschätzung dienen.

Für die Verbesserung der Passivsammlerergebnisse im Feld wurde ein neuartiges Probenausbringungssystem für Passivsammler entwickelt. Die sogenannte Durchflussbox wurde unter der Patentnummer 1553 als Patent beim Europäischen Patentamt eingereicht. Der Vorteil dieses Systems beruht auf der Integration eines Rührwerkes in einer Durchflusszelle mit Passivsammlerhalterungen. Das Rührwerk kann manuell auf eine Rührgeschwindigkeit eingestellt werden, die im optimalen Fall derselben Rührgeschwindigkeit entspricht, die auch in der Laborkalibrierung verwendet wurde. Da das System an jedes externes Pumpensystem angeschlossen werden kann, wird so auch der mobile Einsatz von Passivsammlern z.B. auf Forschungsschiffen möglich.

Die Anwendbarkeit der entwickelten Durchflussbox wurde während einer Forschungsausfahrt auf dem Forschungsschiff Heincke, getestet. Unter Verwendung des Chemcatcher® konnten so erstmals zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentrationen der Seltenen Erden in der Deutschen Bucht detektiert werden.

Ergänzend wurde das Durchflusssystem im Bereich der „Seebäderbrücke“ Cuxhaven an einer stationären FerryBox betrieben. Zusätzlich zu den Passivsammlern in der Durchflussbox wurden Chemcatcher® zeitgleich an „normalen“ Ausbringungshalterungen befestigt und exponiert. Der Vergleich der verschiedenen Ausbringungsmethoden zeigte deutlich die Minimierung der Unsicherheit der Passivsammlerergebnisse bei Anwendung der Durchflussbox.

In dieser Arbeit konnte erstmalig die Anwendbarkeit des Chemcatcher® für die Anreicherung eines breiten Spektrums an Metallen demonstriert und so nachdrücklich ihr Potenzial als ergänzende Probenahmemethode für die Überwachung von Schwermetallen im Wasser nachgewiesen werden.

## Abstract

Current monitoring approaches for marine and estuarine waters are often based on low frequency spot sampling, which provides only snapshot information of the water quality. A solution to improve the data quality of such monitoring approaches could be the use of passive sampling devices. In comparison to conventional spot sampling, the application of passive samplers allows the detection of very low contaminant concentrations. As a result of being able to sample for a long time period, passive sampling permits the determination of so called time-weighted average concentration of the target contaminants in the water phase, which is often more representative than data obtained via spot sampling strategies. The principle of passive samplers is based on a diffusive gradient between the sampling medium and the passive sampler. Only the bioavailable fraction of metals can pass through the diffusive barrier and accumulate in the passive sampler.

The most frequently used passive sampler systems for metals are the Chemcatcher® and the diffusive gradients in thin films (DGT). Before the passive samplers could be used in field experiments to detect time-weighted average concentrations, a calibration in laboratory studies is needed to determine the influence of changing field parameters. Up to now only limited calibration data for a few elements is available so far, which hinders the widespread application of passive sampling devices e.g. for multi element screening applications. Furthermore the field exposure of a passive sampler is often influenced by unknown as well as changing hydrodynamic conditions. This strongly influences the accuracy of the measured time weighted average water concentrations (TWA concentration). Beside the varying hydrodynamic conditions during the sampler exposure in the field, unavoidable biofouling of the membrane surface, which is continuously in contact with the monitored water body, is another contributor to uncertainty.

To characterize the uptake rates of a wide range of elements for the Chemcatcher® and DGT samplers, a titanium flow-through tank system was developed and manufactured by the HZG-workshop. The system was used to determine metal- specific sampling rates under the influence of different changing parameters such as temperature, water turbulence and the salinity. Using the Chemcatcher®, it was possible, for the first time, to determine sampling rates for REEs, Sc, Ti, Mn, Co, Ga, Y, Ba, Sr, Mo and U as well as different other elements.

For the application of a passive sampler in the field, the samplers are normally fixed on cages followed by their exposure to the specific water body. When using this method of exposure, the passive sampler is strongly influenced by fluctuating hydrodynamic conditions. As a result, the calculation of TWA concentration using laboratory sampling rates provides only an estimate of the water concentration.

To solve this problem, a mobile continuous flow system was developed for the improved utilization of a passive sampler to perform time-integrated field monitoring of dissolved labile metal species under controlled and reproducible hydrodynamic conditions. A patent is pending under the number 1553. The device is based on a specifically designed stirring system, integrated into a flow-through cell specifically designed for trace metal analysis. This device enables constant uptake conditions during the exposure period of the passive sampler and similar field conditions such as laboratory and calibration studies can be obtained. Due to the ability to connect the mobile continuous flow system with any available external sea water pump, it became possible to use passive sampler e.g. during research vessel cruises or on ships of opportunity.

A prototype of the mobile continuous flow system was tested during a research cruise at the FS Heincke. For the first time, TWA-average concentration of REEs and other elements could be detected for different regions of the German Bight.

Moreover the mobile continuous flow system was connected in Cuxhaven to an external seawater pump. The “normal” cage exposure of Chemcatcher® was compared to the exposure of the passive sampler integrated in the mobile system. The combination of the passive sampler in the new mobile continuous flow system resulted in a reduction of the uncertainty for TWA concentrations.

The results of the work indicated that the Chemcatcher® passive sampler is a reliable and sensitive tool for the monitoring of a wide range of metals in the water phase and it was suggested that the Chemcatcher® could be a good alternative monitoring tool for detecting metals in water.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Aufgabenstellung der Arbeit</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Stand der Wissenschaft</b> .....	<b>4</b>
3.1 Gesetzliche Regularien .....	4
3.2 Metalle in der marinen Umwelt.....	6
3.3 Passivsammler .....	10
3.3.1 Chemcatcher®-Metal .....	13
3.3.2 Diffusive gradients in thin films (DGT) .....	16
3.3.3 Bindungsverhalten von Metallen an den chelatbildenden Sammelphasen des DGTs und des Chemcatchers® .....	18
3.3.4 Herausforderungen an die Anwendung von Passivsammlern im Freiland .....	22
3.4 Elementanalyse mit induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (ICP-MS) .....	25
3.4.1 ICP-MS.....	25
3.4.2 ICP-MS-MS .....	29
<b>4. Experimenteller Teil</b> .....	<b>31</b>
4.1 Anwendung der Passivsammler.....	33
4.1.1 Reinigung und Präparation der Passivsammler vor der Probennahme .....	33
4.1.2 Exposition der Passivsammler.....	34
4.1.3 Reinigung und Extraktion der Passivsammler.....	34
4.2 Analyse.....	36
4.2.1 Auswahl der Zielsubstanzen.....	36
4.2.2 Analytik der Schöpfproben.....	38
4.2.3 Analyse der Passivsammlerextrakte.....	40
4.2.4 Berechnung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration .....	40
4.3 Kalibrierung der Passivsammler.....	42
4.3.1 Laborkalibrierung des Chemcatchers®.....	42
4.3.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für ausgewählte Elemente .....	46
4.3.3 Berechnung der Sammelrate.....	46
4.3.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten .....	48

---

4.4 Entwicklung einer alternativen Feldexpositionsapparatur für Passivsammler .....	49
4.5 Anwendung der Passivsammlern in Feldexpositionen .....	50
4.5.1 Feldtest eines Prototypen der mobilen Durchflussbox .....	50
4.5.2 Probenahme in Cuxhaven „Seebäderbrücke“ .....	53
4.6 Validierung der Methodik und Qualitätssicherung .....	55
4.6.1 Bestimmung des Elutionsfaktors für die ausgewählten Metalle .....	55
4.6.2 Abschätzung der Unsicherheit der Passivsammler .....	57
<b>5. Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>60</b>
5.1 Validierung und Qualitätssicherung .....	60
5.1.1 Geräteperformance .....	60
5.1.2 Bestimmung des Elutionsfaktors für ausgewählte Metalle .....	64
5.1.3 Bestimmung der Wiederfindung für ausgewählter Metalle .....	66
5.2 Kalibrierung der Passivsammler.....	67
5.2.1 Kalibrierung des Chemcatchers® .....	67
5.2.2 Sensitivität des Chemcatchers .....	81
5.2.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten .....	82
5.2.4 Vergleich des DGTs mit dem Chemcatcher®-Metal Passivsammler.....	85
5.3 Entwicklung einer neuen Apparatur für die Feldausbringung .....	86
5.4 Feldversuche .....	89
5.4.1 Forschungsausfahrt in der Deutschen Bucht mit dem FS Heincke .....	89
5.4.2 Cuxhaven .....	92
<b>6. Ausblick .....</b>	<b>102</b>
<b>7. Zusammenfassung.....</b>	<b>103</b>
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>110</b>
<b>9. Anhang.....</b>	<b>118</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Konzeptuelles Modell der Eintragsquellen von Metallen in die Küstengewässer (nach .....	6
Abbildung 2: Darstellung von Wasserkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen als TWA Konzentration (grüne Linie) mit Passivsammlern und punktueller Schöpfprobenahme (schwarze Punkte).....	10
Abbildung 3: Fotografie von kommerziell und meiststudierten Passivsammlern für die Anreicherung von unterschiedlichen Schadstoffgruppen von links nach rechts: SPMD, Chemcatcher®, MESCO, POCIS und DGT .....	11
Abbildung 4: Generelles Prinzip eines Passivsammlers (Quelle aus Bopp <i>et al.</i> , 2004) .....	12
Abbildung 5: Graphische Darstellung der Aufnahmekurve von der Anreicherung von Analyten in Passivsammlern nach Vrana <i>et al.</i> 2005a.....	12
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Chemcatcher®-Metal .....	14
Abbildung 7: Elektronenrastermikroskopaufnahmen von der Sammelphase und der Membran im Chemcatcher®-Metal. Links: 0,45 µm Porengröße Celluloseacetat-Membran. Rechts: Empore-Chelatbildene Festphasenextraktionsdisk (Quelle: C. Abetz, Helmholtz-Zentrum Geesthacht) .....	14
Abbildung 8: Schematische Darstellung des diffusive gradients in thin films .....	16
Abbildung 9: Aufbau eines chelatbildenden Granulats mit Iminodiessigsäure als funktionale Gruppe (Quelle aus Niehus, 2006).....	18
Abbildung 10: Synthese von IDE-Ionenaustauscher (Quelle aus Sahni and Reedijk, 1984) .....	18
Abbildung 11: Synthese von Chelex 100 (Quelle aus Schmuckler, 1965).....	19
Abbildung 12: pH-Abhängigkeit von Iminodiessigsäure (Quelle aus Sahni and Reedijk, 1984).....	19
Abbildung 13: Komplexbildung von zweiwertigen Metallionen mit Iminodiessigsäure (Inczédy, 1968) .....	20
Abbildung 14: Komplexbildung von dreiwertigen Metallionen, am Beispiel der Seltenen Erden mit Iminodiessigsäure nach Hering, 1967 .....	21
Abbildung 15: links: Fotografie von ausgebrachten Passivsammlern im Mare Gate Helgoland, rechts: Elektronenraster-Mikroskopaufnahmen von verschiedenen Mikroorganismen, die während einer Feldexposition des Chemcatcher® in der Station Helgoland auf der Celluloseacetat-Membran gewachsen sind (Quelle rechts: P. Fischer, AWI Biologische Anstalt Helgoland, links C. Abetz, Helmholtz-Zentrum Geesthacht).....	24
Abbildung 16: Allgemeiner Aufbau eines ICP-MS.....	25
Abbildung 17: Schematische Funktionsweise der Prozesse im ICP-MS nach Primer 2005 S. 6 .....	26
Abbildung 18: Schematischer Aufbau einer Doppelpass-Sprühkammer (Quelle: Primer 2012 S. 11) .....	26
Abbildung 19: ICP-MS Fackel basierend auf dem Fassel-Design (Quelle: Boumans 1987 S.73) .....	27
Abbildung 20: Prinzip eines Elektronenvervielfachers (Quelle: Broekaert 2005, S.81) .....	29
Abbildung 21: Schematischer Aufbau und Funktionsweise der einzelnen Bestandteile des 8800-Agilent-Triple Quadrupole ICP-MS am Beispiel des Selens (Quelle: Agilent Technologies 2012) .....	30

Abbildung 22: Darstellung der Ergebnisse der Studie von Garmo <i>et al.</i> (2003) bei der die Aufnahme von 55 Elemente mit dem DGT Sammler überprüft wurde, grün: werden quantitativ aufgenommen, rot: nicht aufgenommen, gelb: Kapazität der Aufnahme limitiert, weiß: Elemente nicht betrachtet.....	36
Abbildung 23: Darstellung der Elemente in grün, die laut Herstellerangaben mit dem SC-DX seaFAST aufkonzentriert werden können (Quelle nach Elemental Scientific Methodenguide Agilent 7500/7700) .....	37
Abbildung 24: Ausgewählte Elemente, die in der Dissertation untersucht wurden .....	38
Abbildung 25: Tankexpositionssystem: links technische Zeichnung; rechts Foto des Versuchsaufbaus (Quelle: links V. Langhans, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, rechts: J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht).....	43
Abbildung 26: Versuchsaufbau für die gleichzeitige Kalibrierung der Chemcatcher® bei einer Wasserturbulenz von 0,25 m s <sup>-1</sup> und 0,5 m s <sup>-1</sup> durch Veränderung des Radius der Chemcatcher® am Käfig .....	45
Abbildung 27: Versuchsaufbau zur Bestimmung des metall- spezifischen Diffusionskoeffizienten unter Verwendung des DGT-Sammlers (Quelle: J.Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht) .....	46
Abbildung 28: Darstellung der linearen Regressionsgeraden für Lanthan des Kalibrierversuchs bei 13°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> und pH=8.....	47
Abbildung 29: Darstellung der linearen Regressionsgerade, die sich bei der experimentellen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei 19 °C für Lanthan unter Nutzung des DGT ergab. Es wurde die Masse des Lanthans als Quotient von Sammelgel und Wasserkonzentration gegen die Expositionszeit aufgetragen. ....	49
Abbildung 30: Karte der Probenahmestationen mit bestehenden Windparks (rosa) und den Schifffahrtsrouten (blau) der Heincke Fahrt 422 im Mai 2014, Feld A: gering anthropogen beeinflusst und Feld B: stark anthropogen beeinflusst (Quelle: <a href="https://geoseaportal.de/wss/service/Contis_Administration/gues?">https://geoseaportal.de/wss/service/Contis_Administration/gues?</a> ).....	51
Abbildung 31: Verwendeter experimenteller Versuchsaufbau eines Prototyps der Durchflussbox auf dem FS Heincke im Mai 2014 .....	52
Abbildung 32: Probenstation Cuxhaven „Seebäderbrücke“, rechtes Bild Grundgerüst der Station doppelte Trommel, mittleres Bild (Quelle: J. Gandraß, Helmholtz-Zentrum Geesthacht) .....	53
Abbildung 33: Probenahme in Cuxhaven „Seebäderbrücke, rechtes Bild „normale“ Probenausbringung von Passivsammlern an Käfigen, linkes Bild „Durchflussbox“ Probenexposition von Passivsammlern in dem neu konstruierten mobile Durchflusssystem angeschlossen an die FerryBox Cuxhaven (Quelle: J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht) .....	55
Abbildung 34: Versuchsaufbau für die Bestimmung des Elutionsfaktors der zwei- und dreiwertigen Metallionen an der Sammelphase des Chemcatchers®.....	56

Abbildung 35 Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des Elutionsfaktors der ausgewählten Elemente an der DGT Sammelphase .....	57
Abbildung 36: Ishikawa-Diagramm zur Darstellung der Gesamtheit der Unsicherheiten zur Bestimmung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration mittels Passivsammler ( nach Kraus <i>et al.</i> 2015 ) .....	58
Abbildung 37: Ursache-Wirkungsdiagramm für den DGT- Passivsammler (Quelle nach Knutsson <i>et al.</i> 2014 ).....	58
Abbildung 38: Graphische Darstellung der Ermittlung des Elutionsfaktors für Mangan und Lanthan bei Verwendung des DGT Sammler nach einer Methode von Zhang und Davison (1995) bei zweifacher Elution mit 1 mL HNO <sub>3</sub> .....	64
Abbildung 39: Elementspezifische Kalibrierkurven für den Chemcatchers®, die aufgenommen wurden während eines 14-tägigen Durchflusse xpositionsversuches bei 21°C, 30 U min <sup>-1</sup> (0,5 m s <sup>-1</sup> ) und einer Elementkonzentration von 1 ng mL <sup>-1</sup> . Alle zwei Tage wurden Chemcatcher® entnommen (n=3) und der Mittelwert der extrahierten Masse gegen die Zeit aufgetragen. Für die Elemente Ni, Cu, Zn, Cd, Ti und Pb wurden exemplarisch die linearen Regressionsgeraden eingezeichnet. ....	71
Abbildung 40: Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Sammelrate der Seltenen Erden im Bereich 7°C- 21°C, Sammelraten wurden experimentell ermittelt durch Durchflusstankexperimente bei konstanter Elementkonzentration von 1 ng mL <sup>-1</sup> , pH=8 und einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 m s <sup>-1</sup> , Abbildung aus Petersen <i>et al.</i> (2015b) .....	72
Abbildung 41: Darstellung der Fließgeschwindigkeitsabhängigkeit der Sammelrate der Seltenen Erden im Bereich 0,25 m s <sup>-1</sup> – 1 m s <sup>-1</sup> , Sammelraten wurden experimentell ermittelt durch Durchflusstankexperimente bei konstanter Elementkonzentration von 1 ng mL <sup>-1</sup> , pH=8 und einer Temperatur von 13°C, Abbildung aus Petersen <i>et al.</i> (2015b) .....	74
Abbildung 42: Darstellung der Abhängigkeit der Sammelrate der Seltenen Erden von dem Salzgehalt, Sammelraten wurden experimentell ermittelt durch Durchflusstankexperimente bei konstanter Elementkonzentration von 1 ng mL <sup>-1</sup> (0 PSU) und 0,1 ng mL <sup>-1</sup> (15 PSU), pH=8 und einer Temperatur von 13°C.....	77
Abbildung 43: Schematischer Aufbau der konstruierten „continuous flow box“. Links Querschnitt durch die Konstruktion, rechts oben schematischer Aufbau der Durchflusszelle mit dem Titanrührer (1) und Passivsammlerhalterungen (2), rechts unten Foto des Passivsammlerhalters mit Chemcatchern® (3) und DGT Passivsammlern (4) (Quelle: Abbildung links und rechts oben V. Langhans, Helmholtz-Zentrum Geesthacht; Foto rechts unten J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht).....	87
Abbildung 44: Fotografie der Durchflussbox, Durchflusszelle (1), Einlass-und Auslaufhahn (2-3), Durchflusssensor (4), zusätzlicher Auslasshahn für eventuelle Wasserprobenahme (5) (Quelle: J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht).....	88

Abbildung 45: Darstellung des Vergleiches der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration $c_w$ [ng L <sup>-1</sup> ] bei unterschiedlichen Probenahmemethoden Schöpfproben, Chemcatcher® im Käfig und Chemcatcher® in der Durchflussbox. Im oberen Balkendiagramm ist die Probenahme Januar 2015 dargestellt und im unteren Diagramm die Probenahme im März. Die Wasserkonzentrationen sind in beiden Diagrammen in einer logarithmischen Skalierung aufgetragen. ....	93
Abbildung 46: Darstellung des Vergleiches der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration von Cd und La, nach „normaler“ Exposition des Chemcatchers® (rote Linie) und in der Durchflussbox (grüne Linie) mit den täglich entnommenen Schöpfproben (blaue gestrichelte Linie). Wasserkonzentrationen wurden aufgenommen bei zwei jeweils zweiwöchigen Expositionen in Cuxhaven „Seebäderbrücke“ .....	96
Abbildung 47: Darstellung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration und ihrer Standardabweichung (berechnet mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung) in Cuxhaven zwischen dem 07.01.2015 – 31.01.2015. Die Durchschnittskonzentrationen wurden mit dem Chemcatcher® ermittelt, blau Chemcatcher® exponiert in der Durchflussbox bei 30 U min <sup>-1</sup> , rot Chemcatcher® im Käfig bei Annahme einer mittleren Fließgeschwindigkeit und grün Chemcatcher® im Käfig bei Annahme einer hohen Fließgeschwindigkeit. ....	99
Abbildung 48: REE <sub>Sn</sub> Muster in Cuxhaven unter Verwendung des Chemcatchers®, der in der Durchflussbox im Januar und März 2015 exponiert wurde. Die Ergebnisse sind dargestellt in logarithmischer Skalierung. ....	99
Abbildung 49: REE <sub>Sn</sub> Muster in Cuxhaven in Schöpfproben, die mit einem automatisierten Fraktionssammler in Januar und März 2015 entnommen wurden. ....	100

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kriterien zur Bewertung der Metallgehalte in marinen Gewässern. Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), OSPAR Konvention zum Schutz des Nord-Ost-Atlantiks (OSPAR), Helsinki-Konvention zum Schutz des Ostseeraumes (HELCOM) .....	5
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien mit zugehörigen Herstellerangaben .....	31
Tabelle 3: Verwendete Materialien mit zugehörigen Herstellerangaben .....	32
Tabelle 4: Verwendete Geräte mit zugehörigen Herstellerangaben .....	32
Tabelle 5: Verwendete Software mit zugehöriger Herstellerangabe .....	33
Tabelle 6: Geräteparameter des Agilent 8800 -ICP-MS-MS für die Quantifizierung der Wasserproben .....	39
Tabelle 7: Geräteparameter am Agilent 7500 cs-ICP-MS für die Quantifizierung der Passivsammlerextrakte .....	40
Tabelle 8: Physikochemischen Parameter aufgenommen mit einem Pocket-FerryBox System in der Deutschen Bucht auf der Forschungsausfahrt mit der Heincke 422 im Mai 2014, Werte	

basieren auf einem Mittelwert $n=9101$ Probennahmeareal A und $n=5700$ für Probennahmeareal B .....	52
Tabelle 9: Ergebnisse der Richtigkeit und Präzisionsmessung von einer 6-fachen Messung vom zertifizierten Referenzmaterial NIST 1640a mit dem 7500cs-ICP-MS.....	60
Tabelle 10: Ergebnisse der Richtigkeit bei einer sechsfachen Messung einer dotierten Chemcatcher® Blindwertprobe [ $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ].....	60
Tabelle 11: Darstellung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze am 7500cs- ICP-MS und 8800- ICP-MS-MS für den Chemcatcher® nach DIN 32645.....	62
Tabelle 12: Darstellung des Bestimmtheitsmaßes der Kalibrierung ausgewählter Metalle am 7500cs-ICP-MS .....	63
Tabelle 13: Darstellung des Elutionsfaktor der ausgewählten Metalle bei Verwendung des DGT- Sammlers nach einer Methode von Zhang und Davison (1995).....	64
Tabelle 14: Vergleich der Elutionsfaktoren, die über die Methode von Garmo <i>et al.</i> (2003) bestimmt wurden. (i) Ergebnisse dieser Studie, (ii) Ergebnisse aus Garmo <i>et al.</i> (2003).....	65
Tabelle 15: Darstellung der Wiederfindung [%] ausgewählter Metalle, ermittelt durch die Dotierung der Empore Chelatbildner Disk mit einer Multielementstammlösung .....	67
Tabelle 16: Darstellung der durchgeführten Kalibrierversuche für den Chemcatcher® unter Verwendung eines Durchflusseexpositionssystems .....	68
Tabelle 17: Mittelwert und Standardabweichung der Element Wasserkonzentration, während der jeweiligen 14-tägigen Expositionsversuchen, die Werte resultieren aus täglich entnommenen Schöpfproben aus dem Ablauf des Systems .....	68
Tabelle 18: Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche Temperaturen; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14- tägige Kalibrierversuche bei $7^{\circ}$ ; $13^{\circ}\text{C}$ und $21^{\circ}\text{C}$ , einer Fließgeschwindigkeit von $0,5 \text{ m s}^{-1}$ , $\text{pH}=8$ und einer konstanten Elementkonzentration von $1 \text{ ng mL}^{-1}$ .....	73
Tabelle 19: Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche hydrodynamische Einflüsse; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14- tägige Kalibrierversuche bei $0,25 \text{ m s}^{-1}$ , $0,5 \text{ m s}^{-1}$ und $1 \text{ m s}^{-1}$ , einer Temperatur von $13^{\circ}\text{C}$ , $\text{pH}=8$ und einer konstanten Elementkonzentration von $1 \text{ ng mL}^{-1}$ .....	75
Tabelle 20: Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche Salinitäten; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14-tägige Kalibrierversuche bei 0 und 15 PSU, einer Temperatur von $13^{\circ}$ , $\text{pH}=8$ und einer konstanten Elementkonzentration.....	78
Tabelle 21: Zusammenfassung der metall-spezifischen Sammelraten, die in dieser Arbeit durch 14- tägige Durchflusseexpositionssversuchen bestimmt wurden, die Sammelrate $R_s$ wird mit der Standardabweichung dargestellt, welche über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz in berechnet wurde.....	79

---

Tabelle 22: Vergleich der Sammelraten von Runeberg (2005) mit den experimentellen Sammelraten aus dieser Arbeit.....	80
Tabelle 23: Methodennachweisgrenze und Bestimmungsgrenze für den Chemcatcher, berechnet aus der instrumentellen Nachweis- und Bestimmungsgrenze der jeweiligen Instrumentierung für eine 14-tägige Exposition bei unterschiedlichen Sammelraten .....	81
Tabelle 24: Zusammenfassung der experimentell bestimmten elementspezifischen Diffusionskoeffizienten bei 19°C, die Diffusionskoeffizienten aller weiteren Temperaturen wurden über die Stokes-Einstein-Gleichung berechnet, der Diffusionskoeffizient $D$ wurde angegeben in $[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ .....	83
Tabelle 25: Vergleich der experimentellen Diffusionskoeffizienten aus dieser Arbeit mit Literaturdaten, $D$ wird dargestellt in $[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$ , Elemente die nicht bestimmt wurden, wurden mit n.b. bezeichnet .....	84
Tabelle 26: Ergebnisse der TWA- Konzentration des Chemcatchers® und der Mittelwert der Schöpfprobenahme für Seltene Erden in der Deutschen Bucht in 1* off-shore und 2* near-shore Probenareal während der Heincke 422 Forschungsausfahrt.....	91
Tabelle 27: Zusammenfassung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration $[\text{ng L}^{-1}]$ der untersuchten Elemente in Cuxhaven während zwei jeweils zweiwöchigen Probenahmen in Januar und März 2015. Die Ergebnisse wurden ermittelt aus punktuellen Schöpfproben, dem Chemcatcher® Passivsammler exponiert am Käfig und in der Durchflussbox.....	94
Tabelle 28: Darstellung der Gadoliniumanomalien in Form des Faktors $\text{Gd}_{\text{Sn}}/\text{Gd}^*_{\text{Sn}}$ für Schöpfproben und Chemcatcher in Januar und März 2015 in Cuxhaven“Seebäderbrücke“ .....	101

**Abkürzungsverzeichnis**

®	registrierte Marke
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
COSYNA	Coastal Observing System for Northern and Arctic Seas
DGT	Diffusive gradients in thin films
Dtl.	Deutschland
EAC	Ecotoxicological Assessment Criteria (Ökotoxikologische Beurteilungskriterien)
Edtri A	Ethylendiamintriessigsäure
FS	Forschungsschiff
GSH	Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals
H/P-Sätze	Gefahren-und Sicherheitshinweise
HCl	Salzsäure
HELCOM	Helsinki Konvention
HF	Flusssäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS-MS	Tandem-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
ICSU	Internationale Wissenschaftsrat
IDE	Iminodiessigsäure
konz.	konzentriert
LDPE	Low-density polyethylen
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
MESCO	Membrane-enclosed sorptive coating
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NOAH	North Sea – Observation and Assessment of Habitat
OSPAR	Oslo und Paris Konvention
PE	Polyethylen
POCIS	Polar organic chemical integrative sampler
PP	Polypropylen
PS	Passivsammler
PSU	Practical salinity unit

PTFE	Polytetrafluoroethylen
SPMD	Semi-permeable membrane device
TOF	Time-of-Flight
™	Trademark: anerkannte, aber nicht registrierte Marke
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZHK	Zulässige Höchstkonzentration

## Mathematische Formelzeichen

A	Oberfläche Passivsammler
$C_e$	Analytkonzentration
$C_{TWA}$	zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration
$C_w(t)$	Wasserkonzentration über den Expositionszeitraum
D	Diffusionskoeffizient
F	Ionenfluss
$f_e$	Elutionsfaktor
L	Leitfähigkeit
M	Massenfluss
m	Akkumulierte Analytmasse
$m_{Gerade}$	Anstieg der Regressionsgerade
$m_0$	Analytmasse zum Expositionszeitpunkt 0
$R_s$	Sammelrate
S	Salzgehalt
$S_{cTWA}$	Standardabweichung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration
$S_{cw(t)}$	Standardabweichung Wasserkonzentration über den Expositionszeitraum
$S_{mGerade}$	Standardabweichung des Anstieges der Regressionsgeraden
$S_{R_s}$	Standardabweichung der Sammelrate
t	Expositionszeit
$\mu$	dynamische Viskosität
$V_e$	Volumen Extraktionsmittel
$V_g$	Volumen Sammelgel
$\Delta c/\Delta x$	Konzentrationsgradient entlang des Abstandes x der Analytkonzentration c
$\Delta g$	Gesamtlänge des Diffusionstransportweges

## 1. Einleitung

„Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“ (European Commission, 2000).

Durch anthropogene Einflüsse, wie schwermetallhaltige Industrieabfälle, Arzneimittel oder Bedarfsgegenstände werden im steigenden Maße Metalle in das Meerwasser eingetragen (Lantzy and Mackenzie, 1979). Die Verschmutzung mariner Habitate führt zum Verlust von Lebensräumen und zur Verringerung der biologischen Artenvielfalt (Markert *et al.*, 2004). Zudem gelangen die Schadstoffe vom Meerwasser in die Nahrungskette und können somit auch den Menschen schädigen (Anke, 2004). Sie werden über weite Strecken transportiert und akkumulieren auch in entlegenen marinen Gebieten. Hinzu kommt, dass viele der eingesetzten Stoffe derzeit keiner Regulation unterliegen, dementsprechend nicht überwacht werden und ihre toxischen Eigenschaften teilweise noch unbekannt sind. Die Schadstoffanreicherung im Schwebstoff und Sediment ist zwar größer als die Schadstoffkonzentration in der Wasserphase, allerdings ist diese von besonderer Bedeutung, da in dieser Fraktion die Bioverfügbarkeit für aquatische Organismen am höchsten ist (Leonhard, 2002). Um den nachhaltigen Schutz der Gewässer zu gewährleisten, wurden von dem Europäischen Parlament und dem Rat der Europäischen Union verschiedene Maßnahmenprogramme in Kraft gesetzt. Am bedeutsamsten für die deutsche Wasserüberwachung sind die Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (WRRL) und die Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie 2008/56/EG. Übergeordnetes Ziel dieser Maßnahmenprogramme ist „die Erhaltung und die Verbesserung der aquatischen Umwelt in der Gemeinschaft“ (European Commission, 2000) und damit die „Eliminierung prioritärer Schadstoffe“ (European Commission, 2000). Aus diesem Grund wurden die Mitgliedstaaten aufgerufen „Maßnahmen zu ergreifen, um die Verschmutzung von Oberflächenwasser durch prioritäre Stoffe zu beseitigen und die Verschmutzung durch andere Stoffe zu verringern“ (European Commission, 2000).

Die kontinuierliche Überwachung der Gewässer hat eine große Bedeutung, um den ökologischen und chemischen Zustand der Gewässer zu erfassen und einer weiteren Verschlechterung durch neue Schadstoffe vorzubeugen. Die traditionelle Probenahme von anorganischen Spuren-schadstoffen im Wasser erfolgt als punktuelle Stichprobenahme über Schöpfproben. Diese Art der Probenahme führt jedoch leicht zu Fehlinterpretationen, die durch Konzentrationsschwankungen im Wasser ausgelöst wird und sie bietet nur eine Momentstatusaufnahme des Gewässerzustandes zum ausgewählten Probenahmezeitpunkt. Zudem führt die Ultraspurenkonzentration der anorganischen Schadstoffe in der Wasserphase zu Problemen, die nur minimiert werden können über größere Probenvolumina oder einer

Aufkonzentrierung der Wasserprobe nach der Probenahme, wobei beide Lösungsansätze zu einem höheren Arbeits- und Zeitaufwand führen. Bei der Überwachung von Schadstoffen in Küstengewässern kommt die analytische Herausforderung hinzu, teilweise extrem verdünnte Zielanalyten in einer stark salzhaltigen Probenmatrix analysieren zu müssen.

Eine alternative Probenahmemethode ist die Nutzung von Passivsammlern (PS). Passivsammler reichern die gelöste Analytfraktion aus der Wasserphase an, das beinhaltet im Fall der Metall-Passivsammler die freien Metallionen, kleine unbeständige organische- sowie anorganische Metallkomplexe (Knutsson *et al.*, 2013). Mittels Passivsammlern ist es möglich eine zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration der gelösten Schadstofffraktion zu erfassen. Bedingt durch die längere Expositionsdauer und die *in situ* Anreicherung der Zielanalyten werden die Ultrapurenschadstoffe aufkonzentriert und können so besser quantifiziert werden. Zudem die Anwendung von Passivsammlern wetterunabhängig und der Zeit- und Kostenaufwand deutlich geringer im Vergleich zu den herkömmlichen Wasserprobenahmemethoden. Damit gewinnen Passivsammler als alternative Probenahmetechnik zunehmend an Bedeutung, so dass sie 2012 in dem Artikel 10a in der Ergänzung zur WRRL als neue Probenahmemethode vorgeschlagen wurden (European Commission, 2012).

Ein Passivsammler besteht im Allgemeinen aus einer Sammelphase, die eine hohe Kapazität besitzt die Zielanalyten anzureichern. Diese Sammelphase ist von dem zu untersuchenden Medium meist durch eine diffusionslimitierende Membran getrennt. Die Zielanalyten diffundieren aufgrund eines Konzentrationsgradienten von dem Untersuchungsmedium durch die Diffusionsbarriere und reichern sich in der Sammelphase über Tage bis Wochen an. Nach der Exposition folgt die Extraktion und Analyse der angereicherten Substanzen im Labor. Bei vorliegenden Kalibrierparametern („Aufnahmeraten“) bzw. Diffusionskoeffizienten kann die über den Expositionszeitraum gemittelte Schadstoffkonzentration im Gewässer anschließend berechnet werden.

Bisher existieren nur für sehr wenige Elemente verlässliche Kalibrierdaten für deren Erfassung mittels Passivsammler. Dazu kommen die besonderen Herausforderungen, die mit einer Feldexposition von Passivsammlern einhergehen wie z.B. der biologische Bewuchs auf der diffusionslimitierenden Membran oder die schwankenden Fließgeschwindigkeiten, die die Diffusion von Metallen in den Passivsammler zu einem nicht abschätzbaren Maß beeinflussen.

## 2. Aufgabenstellung der Arbeit

Prioritäres Ziel dieser Arbeit ist es, die sachgerechte und kostengünstige Anwendung der passiven Monitoring-Instrumente zu fördern und damit auch ihre Akzeptanz bei Behörden und weiterer Nutzer zu stärken.

Die spezifischen Zielstellungen dieser Arbeit waren:

- Die Erstellung einer Kalibrierdatenbank für Metalle (insbesondere der Seltenen Erden) mit Sammelraten unter Berücksichtigung der verschiedenen Umwelteinflüsse bei Verwendung des Chemcatcher®-Metal und DGT Passivsammler
- Die Untersuchung und Bestimmung des Einflusses der Umweltparameter Temperatur, Wasserturbulenz und Salzgehalt auf die spezifische Metall- Aufnahme rate
- Die Entwicklung eines neuen Feldexpositionssystems für Passivsammler, die den Einfluss von biologischen Bewuchs und Wasserturbulenz minimiert
- Die Demonstration der Eignung der neuen Techniken und Methoden im Freiland

### 3. Stand der Wissenschaft

#### 3.1 Gesetzliche Regularien

Die Definition von "Monitoring" wurde 1977 vom Internationalen Council of Scientific Union's (ICSU) Scientific Committee on Problems festgelegt (Holdgate and White, 1977) als: "the collection, for a predetermined purpose, of systematic, inter-comparable measurements or observations in a space-time series, of any environmental variables or attributes which provide a synoptic view or a representative sample of the environment (global, regional, national, or local). Such a sample may be used to assess existing and past states and to predict likely future trends in environmental features".

Diese im Jahr 1977 beschriebene Definition besitzt noch immer aktuelle Gültigkeit. Demnach ist die Überwachung eine systematische Erfassung von Daten, um bestehende Umweltprobleme zu lösen notwendig und ist so unmittelbar verbunden mit der bestehenden Umweltpolitik (Kramer, 2011). Um auf internationaler Ebene einen Ordnungsrahmen für den Schutz von Binnenoberflächengewässern, Übergangsgewässern, Küstengewässern und des Grundwassers zu schaffen, wurde im Jahre 2000 die Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EC (European Commission, 2000) von der Europäischen Union verabschiedet. Da diese Richtlinie geographische Limitierungen (nur die Betrachtung von Küstengewässer „eine Seemeile seewärts vom nächsten Punkt der Basislinie“ (European Commission, 2000) Artikel 2, Punkt 7) aufweist und nicht den vollständigen Meeresraum mit einschließt, wurde im Jahre 2008 die Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie (MSRL) (European Commission, 2008) von der Europäischen Kommission veröffentlicht, die sich speziell mit dem Schutz der marinen Gewässer beschäftigt. Zu diesen international geltenden Maßnahmenprogrammen wurden bereits früher regional geltende Konventionen wie OSPAR und HELCOM zum Schutz der marinen Gewässer ins Leben gerufen. Dabei setzt sich der Name OSPAR aus den Oslo und Paris-Konventionen zusammen und dient seit dem 22. September 1992 dem Schutz des Nord-Ost- Atlantiks. Grundlage der HELCOM Konvention ist die am 17. Januar 2000 in Kraft getretene Helsinki-Konvention, welche den Schutz der Meeresumwelt im Ostseeraum überwachen soll. In Tabelle 1 sind die Metalle und deren festgelegten Grenzwerte zusammengestellt, die in den einzelnen Konventionen als prioritäre Metalle benannt wurden. Das prioritäre Ziel beider europäischer Strategien ist es einen guten Gewässerstatus für die marine Umwelt zu erreichen. Jedoch sind die Definitionen dieser Zielrichtung und die Maßnahmen zur Umsetzung dieses Zustandes unterschiedlich ausgelegt. So fordert die Meeresstrategierahmenrichtlinie einen „guten Umweltstatus“ in der marinen Umwelt bis zum Jahr 2020 und will dieses Ziel mit der Festlegung

von 11 qualitativen Deskriptoren umsetzen, im Gegensatz dazu verlangt die Wasserrahmenrichtlinie einen „guten ökologischen Status“ für alle Wässer bis zum Jahr 2015 bzw. falls das misslingt bis zum Jahre 2021 und möchte dies mit Hilfe von hydro-morphologischen, physikalisch-chemischen und biologischen Qualitätselementen verwirklichen (Borja *et al.*, 2010).

**Tabelle 1:** Kriterien zur Bewertung der Metallgehalte in marinen Gewässern. Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), OSPAR Konvention zum Schutz des Nord-Ost-Atlantiks (OSPAR), Helsinki-Konvention zum Schutz des Ostseeraumes (HELCOM)

Element	WRRL dargestellt als ZHK <sup>a</sup> [µg/L] in sonstigen Oberflächengewässer	OSPAR dargestellt als EACs <sup>c</sup> [µg/L]	HELCOM <sup>e</sup> Keine Konzentrationswerte vorhanden
Cadmium und Cadmiumverbindungen	0,45 – 1,5 <sup>b</sup>	0,01 – 0,1	+
Blei	14	0,5 - 5	+
Quecksilber	0,07	0,005 – 0,05	+
Nickel	34	0,1 - 1	+
Arsen	-	1 - 10	+
Chrom	-	1 - 10	+
Kupfer	-	0,005 – 0,05 <sup>d</sup>	+
Zink	-	0,5 - 5	+
Selen	-	-	+

<sup>a</sup> ZHS: zulässige Höchstkonzentration

<sup>b</sup> zulässige Höchstkonzentrationen sind abhängig von der Wasserhärte

<sup>c</sup> EAC: ökotoxikologische Beurteilungskriterien (diese Konzentration haben keine rechtliche Bedeutung)

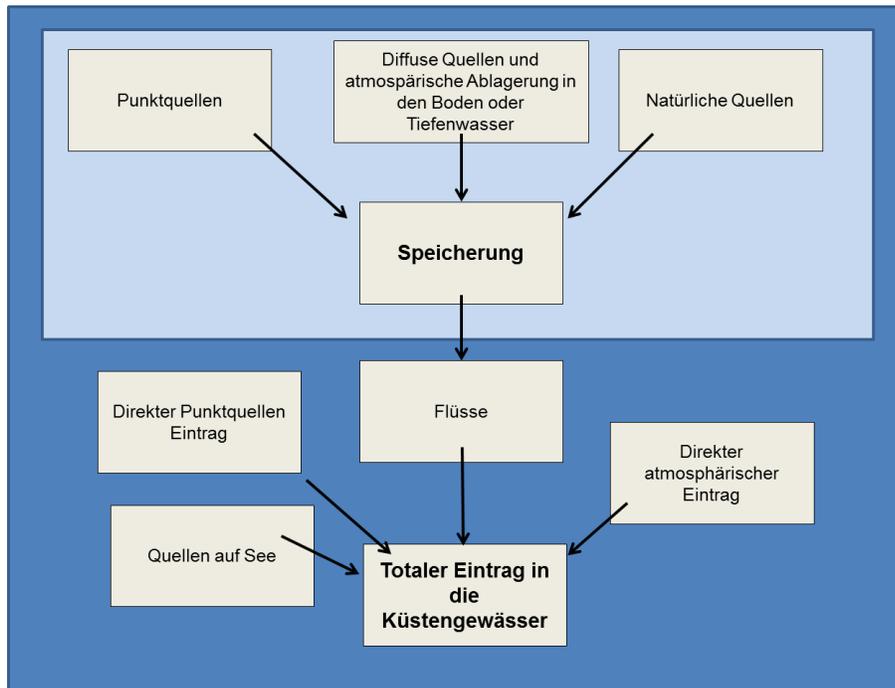
<sup>d</sup> Bereiche liegen in der Hintergrundkonzentration für natürliche Gewässer

<sup>e</sup> Liste der Substanzen, die als besorgniserregend eingestuft wurden von HELCOM (Helsinki Konvention 1992, Annex I, Part 2, Verbotene Substanzen und Part 3, Pestizide)

Hinzu kommt, dass sich beide Maßnahmenprogramme geographisch im marinen Gewässer (1 Seemeile seewärts) überschneiden und damit keine eindeutige Reglementierung getroffen wurde, welche Richtlinie auf den überschneidenden Bereich angewendet werden soll. Beruhend auf dieser Mannigfaltigkeit ist es von größter Wichtigkeit die Europäischen Maßnahmenprogramme zu vereinheitlichen, um so eine effektivere und verbesserte Überwachung zu gewährleisten.

### 3.2 Metalle in der marinen Umwelt

Metalle kommen in der marinen Umwelt natürlich vor. Sie werden durch verschiedene geologische Prozesse wie Verwitterung, Vulkanismus, Wald-/Buschbrände sowie in Suspensionen von Staub und Seewasseraerosol, welches durch den Wind transportiert wird (Pacyna and Pacyna, 2001), eingetragen. Aus diesem Grund ist das Vorkommen von Metallen in marinen Gewässern nicht zwangsläufig als Verschmutzung zu werten, sondern immer auch eine natürliche Hintergrundkonzentration zu berücksichtigen, die zum Teil auch in den Maßnahmenprogrammen festgelegt wurden. Ferner sind einige Metalle wie Zink, Eisen, Kupfer oder Selen in Spuren essentiell und für das Wachstum, die Fortpflanzung oder für den Gesundheitszustand innerhalb des Lebenszyklus aller Lebewesen unersetzlich (Schmolke, 2013). Stellen sich für die essentiellen Metalle allerdings zu hohe Konzentrationen im Ökosystem ein, besitzen auch diese eine toxische Wirkung. Leider gelangen Metalle im vermehrten Maße auch anthropogen in die marine Umwelt. Abbildung 1 zeigt die verschiedenen Eintragspfade von Metallen in die marine Umwelt.



**Abbildung 1:** Konzeptuelles Modell der Eintragsquellen von Metallen in die Küstengewässer (nach HELCOM, 2010 S.61)

Dabei wird bei den Einträgen unterschieden zwischen punktuellen und nicht punktuellen Quellen. Eine punktuelle Quelle wird definiert als der direkte Eintrag von einer einzelnen Quelle,

meist eingeleitetes Abwasser aus industrieller Produktion oder analoge Quellen (OSPAR Commission, 2000). Nicht punktuelle Quellen beinhalten sowohl die atmosphärischen Emissionen als auch industrielle Landnutzung, wie zum Beispiel den Abbau von fossilen Brennstoffen, Mineralien oder der Raffination, die den Boden mit Metallen kontaminieren (OSPAR Commission, 2000). Die Metalle aus den kontaminierten Böden gelangen über kontinuierliche Auswaschungen oder punktuelle starke Wetterereignisse wie Stürme in die Flüsse, die diese weitertransportieren bis in die Küstengewässer. Zusätzlich zu den kontaminierten Süßwassereinträgen über die Flusssysteme kommen weitere Einträge durch direkte Punktquellen hinzu, der Schadstoffeintrag über die Atmosphäre, sowie Quellen auf See wie zum Beispiel Offshore-Windparks, Verklappung und Förderung von Baggergut oder die Seefahrt (HELCOM, 2010).

Auf ausgewählte Metalle mit toxischem Potenzial in der marinen Umwelt, soll im Folgenden im Detail eingegangen werden.

**Cadmium** ist in der Erdkruste ein seltenes Element, so kommt es als Cadmiumblende (CdS) und in Zinkerzen vor. Es wird in vielen industriellen Produkten und Prozessen eingesetzt z.B. als Plastikstabilisator, als Pigment, in Nickel-Cadmium Batterien oder als Antikorrosionsüberzug (Herber, 2004). Die Freisetzung in die Atmosphäre erfolgt durch Verbrennung von fossiler Brennstoffen, bei der Müllverbrennung oder im Straßenverkehr (Schmolke, 2013). Cadmium ist sehr toxisch und reichert sich beim Menschen in den Nieren und der Leber an und führt bei einer Langzeitexposition auch von geringen Dosen zu Nierenfunktionsstörungen und kann Krebs, Missbildungen und genetische Veränderungen hervorrufen (Herber, 2004). Dementsprechend wurde es in der WRRL als prioritäres Element benannt.

Der Name **Zink** ist wahrscheinlich vom deutschen Worte *Zinke* abgeleitet (Greenwood and Earnshaw, 1988). Zink kommt natürlich in verschiedenen Erzen vor, die wichtigsten sind die Zinkblende (ZnS) und das Kalammin (ZnCO<sub>3</sub>). Zink ist eines der wichtigsten essentiellen Elemente, so ist im Körper eines erwachsenen Menschen circa 2 g Zink enthalten, zum Beispiel in der *Carboxypeptidase A*, welches beim Verdauungsprozess benötigt wird (Greenwood and Earnshaw, 1988). Eine zu hohe Dosis an Zink im Wasser führt bei einigen Fischarten zu Problemen bei der Atmung (Schmolke, 2013). Zink wird in der Industrie vor allem als korrosionshemmender Überzug verwendet, aber auch für die Herstellung von Trockenbatterien oder als Zinkblech zum Abdecken von Dächern.

**Blei** ist wohl das älteste bekannte Metall. Die wichtigsten Erze sind der Bleiglanz ( $\text{PbS}$ ), Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ), Pyromorphit ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) und Mimetesit ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ) (Greenwood and Earnshaw, 1988). Für Blei gibt es einen sehr großen industriellen Anwendungsbereich, so wird es heutzutage meist in Akkumulatorbatterien, Farbpigmenten, Glas, Plastiken, als Kabelschutz oder als Lötmetall eingesetzt. Bis in die 90-iger Jahre wurden zusätzlich bleiorganische Verbindungen als Antiklopfmittel in Automobilkraftstoffen verwendet und somit in großem Maße in die Atmosphäre eingetragen (Gerhardsson, 2004). Bei der chronischen Exposition von Blei kommt es zu Vergiftungserscheinungen. Symptome dafür sind Koliken, Zuckungen, chronische Nierenentzündungen, Hirnschädigungen und die Störungen des zentralen Nervensystems bedingt durch die Komplexbildung des Bleis in Oxogruppen von Enzymen und dadurch kommt es zur Beeinflussung der Biosynthese des Hämoglobins und des Porphyrinmetabolismus (Greenwood and Earnshaw, 1988).

**Kupfer** und das damit verbundene chemische Zeichen *Cu* leitet sich von *cuprum* ab, da die Römer das Kupfer meist aus Zypern bezogen. Kupfer ist ein essentielles Spurenelement, das Bestandteil vieler Enzyme und damit für den Stoffwechsel von zentraler Bedeutung ist. Die Anwendung von Kupfer ist vielfältig, so wird es in der Elektroindustrie in Drähten und Kabeln, in pharmazeutischen oder chemischen Arbeitsgeräten, als Pigment und in vielen Metalllegierungen eingesetzt (Greenwood and Earnshaw, 1988). In die Küstengewässer wird es maßgeblich durch den verstärkten Einsatz in Antifoulingfarben oder Holzschutzimprägnierungen für Schiffe eingetragen (Schmolke, 2013). Obwohl Kupfer zu den essentiellen Spurenelementen gehört, kann es in höheren Konzentrationen ähnlich toxisch wirken, wie die nicht essentiellen Metalle Quecksilber, Blei oder Cadmium (Momcilovic, 2004). Kupfer wirkt dann toxisch, wenn überschüssiges Kupfer nicht mehr an die vorhandenen Kupferproteine gebunden werden kann und sich die freien Kupfer-Ionen an neuen Kupferproteine binden und damit die physikalischen Eigenschaften der Proteine verändern (Momcilovic, 2004).

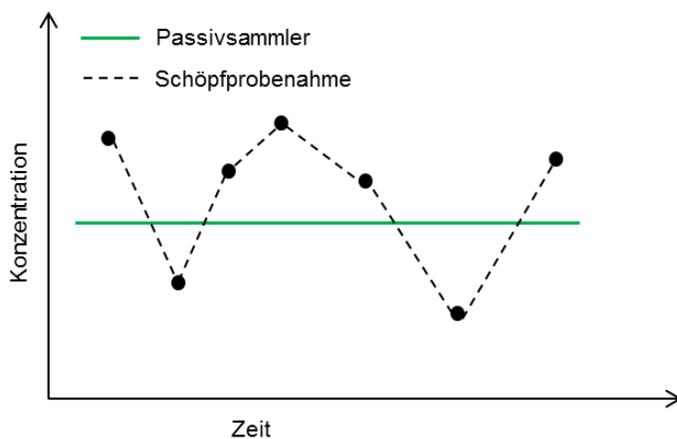
**Nickel** steht bei der Häufigkeit aller Elemente in der Erdkruste an 24. Stelle. Nickel kommt in sehr vielen Erzen natürlich vor, welche sich in zwei technisch bedeutende Gruppen einteilen lassen, zum einen die *Laterite* und zum anderen die *Sulfite*. Nickel wird im sehr großen Maßstab durch Vulkanemissionen und die Verwitterung von Gestein und Boden natürlich in die Umwelt eingetragen (Sundermann, 2004). Der Großteil der Gesamtproduktion von Nickel wird für die Herstellung von Eisen- und Nichteisenlegierungen verwendet. Andere Verwendungen sind die Anwendung als Katalysator für die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren oder für Akkumulatoren (Greenwood and Earnshaw, 1988). Nickel ist einer der häufigsten Auslöser für eine

Kontaktallergie, genannt Nickeldermatitis. Erhöhte Konzentrationen von Nickel im Wasser führen zur Sensibilisierung von Kindern für Nickel und damit eventuell später zur Kontaktallergie. Die chronische Inhalation von anorganischen Nickelverbindungen führt zu einem erhöhten Krebsrisiko (Sundermann, 2004).

Die **Lanthanide** bestehen aus 15 Elementen und werden oft zusammen mit Yttrium und Scandium, die ähnliche physikalische und toxikologische Eigenschaften aufweisen, als Seltene Erden bezeichnen. Der Name Seltene Erden ist irreführend, da diese Elemente durchaus nicht selten vorkommen, im Gegenteil, das Vorkommen von Cer, Lanthan und Neodym ist ähnlich hoch wie Kupfer, Blei, Zinn oder Cobalt (Goering, 2004). Es gibt mehr als 100 Mineralien, die Lanthanide enthalten, wirtschaftlich bedeutsam sind allerdings nur Monazit (La, Ce, Nd, Sm)-Phosphat und der Bastnäsit (Goering, 2004). Obwohl die Lanthanide aktuell nicht im Fokus der Überwachungsprogramme stehen, könnte sich das über die nächsten Jahre/Jahrzehnte durchaus ändern. Der Abbau und die Nachfrage nach Seltenen Erden sind in den letzten 50 Jahren rasant angestiegen. Im Vergleich zu dem Jahr 1950, in welchem nur 470 Tonnen an Seltenen Erden produziert wurden, waren es im Jahr 2006 schon 107.000 Tonnen (Hedrick, 2013). Durch ihre außergewöhnlichen Eigenschaften sind die Seltenen Erden in fast allen neuen Technologien vertreten. Neuartige Einsatzmöglichkeiten gibt es zum Beispiel in Plasmafernsehern, Funktechnik, Computermonitoren, Elektroautos oder Windkraftanlagen (Greenwood and Earnshaw, 1988). Durch den steigenden Einsatz von Seltenen Erden wird auch das Konzentrationslevel dieser Elemente in der Umwelt steigen und damit verbunden auch die menschliche Aufnahme dieser Substanzen (Hedrick, 2000). Die Lanthanide besitzen eine geringe bis moderate akute Toxizität (Haley, 1965), allerdings könnten bei einer kontinuierlichen Exposition von geringen Konzentrationen dieser Elemente negative Effekte auftreten. So wird vermutet, dass ein toxikologischer Effekt der Lanthanoide darin besteht, dass sie als biologischer Antagonist des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions agieren, indem sie die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Zellen oder Biomolekülen auszutauschen. So wurde in früheren Studien gezeigt, dass La sich an das sarkoplasmatische Retikulum von Muskelzellen und mitochondrialen Membranen in Leberzellen bindet (Butow and Chevallier, 1971). Bisher wurden erst einige Studien veröffentlicht, die sich mit der Bioakkumulation von Seltenen Erden im Karpfen (Qiang *et al.*, 1994; Hao *et al.*, 1996) oder in Algen beschäftigen (Hao *et al.*, 1997; Tyler, 2004).

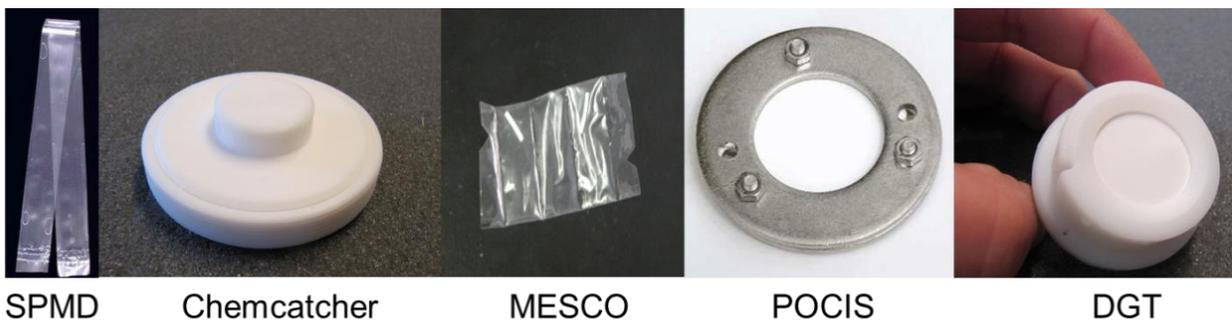
### 3.3 Passivsammler

Passivsammler sind nicht neu. Mittlerweile werden sie seit circa drei Jahrzehnten erfolgreich für die unterschiedlichen Matrizen Luft (Harner *et al.*, 2004; Harner *et al.*, 2006), Wasser (Allan *et al.*, 2009; Lohmann *et al.*, 2012), Sedimente (Zhang *et al.*, 2002; Cornelissen *et al.*, 2008) und Boden (Nolan *et al.*, 2002) für diverse Schadstoffklassen angewendet (Allan *et al.*, 2009). Im Vergleich mit den traditionell angewendeten punktuellen Schöpfprobenahmen werden bei den passiven Probenahmen die Schadstoffe über einen längeren Zeitraum akkumuliert. Dies bietet den entscheidenden Vorteil, dass die vorliegenden Konzentrationsschwankungen im Verlauf der Expositionsdauer integriert erfasst werden und man die aufgenommene Masse in der Sammelphase des Passivsammlers auf die zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration während des Beprobungszeitraumes berechnen kann. Im Vergleich dazu wird mit der Schöpfprobenahme nur eine Momentaufnahme zum Probenahmezeitpunkt erfasst (siehe Abbildung 2). Ferner wird es möglich, durch die *in situ* Aufkonzentrierung während der Expositionszeit, auch Ultrapurenschadstoffe ohne analytische Probleme zu quantifizieren, da sie in ausreichender Masse auf der Sammelphase angereichert werden. Über die Masse an Analyt, der von einem Passivsammler akkumuliert wird, kann zudem eine Aussage über die bioverfügbare Fraktion gemacht werden, da nur diese Fraktion durch die Poren der diffusionslimitierenden Membran diffundiert. Im Fall der Metall-Passivsammler diffundieren nur freie Metallionen; kleine, labile organische und anorganische Metallkomplexe durch die diffusionslimitierende Membran und Kolloide, große Partikel und Komplexe mit starken Bindungsliganden werden, bedingt durch die Porengröße der Membran, nicht aufgenommen (Knutsson, 2013).



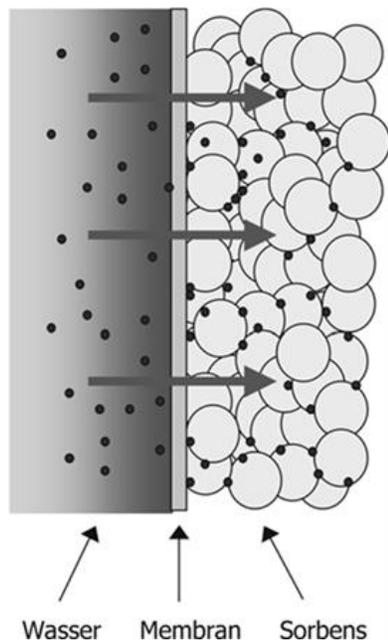
**Abbildung 2:** Darstellung von Wasserkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen als TWA Konzentration (grüne Linie) mit Passivsammlern und punktueller Schöpfprobenahme (schwarze Punkte)

In Abbildung 3 ist die Historie der Passivsammlerentwicklung für die Schadstoffprobenahme im Wasser dargestellt. Der erste kommerziell erhältliche Passivsammler für die Anreicherung von unpolaren, organischen Schadstoffen war der SPMD (engl. Abk. für semi-permeable membrane device), ein lipidgefüllter Polyethylenschlauch (Huckins *et al.*, 1993). Weitere Passivsammlerentwicklungen folgten in Form des Chemcatcher<sup>®</sup>, bestehend aus einer n-Oktanol beschichteten C<sub>18</sub>-Phase und einer Polyethylenmembran (LDPE) (Vrana *et al.*, 2005b) oder der MESCO-Sammler (engl. Abk. membrane-enclosed sorptive coating) (Paschke *et al.*, 2007). Für die Akkumulation von polaren, organischen Schadstoffen wurde der POCIS (engl. Abk. polar organic chemical integrative sampler) entworfen (Mills *et al.*, 2007) und eine polare Variante des Chemcatchers<sup>®</sup> (Kingston *et al.*, 2000) entwickelt. Für die Aufnahme von Metallen werden größtenteils der DGT (engl. Abk. diffusive gradients in thin films) und der sogenannte Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal eingesetzt.

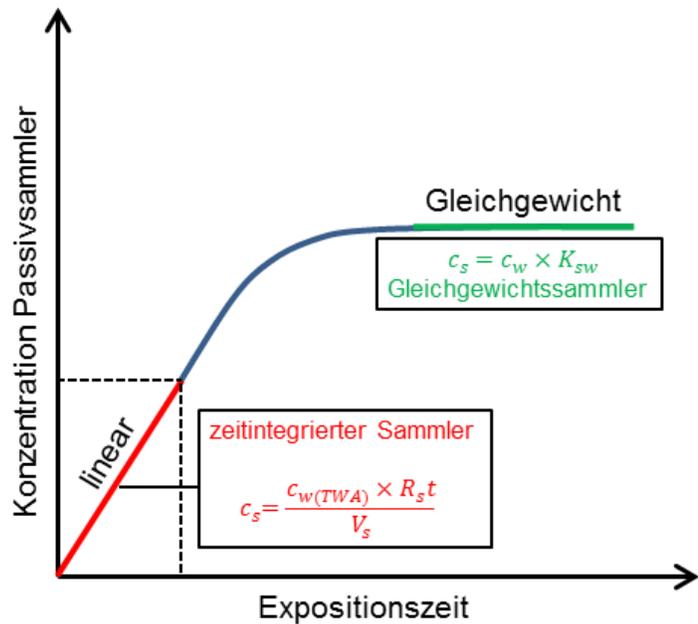


**Abbildung 3:** Fotografie von kommerziell und meiststudierten Passivsammlern für die Anreicherung von unterschiedlichen Schadstoffgruppen von links nach rechts: SPMD, Chemcatcher<sup>®</sup>, MESCO, POCIS und DGT

„Die meisten Passivsammler bestehen aus einem Gehäuse oder Behältnis, welches jeweils für die Substanzen von Interesse passierbar ist. Im Inneren des Behältnisses befindet sich eine Sammelphase, welche die gesammelten Substanzen bindet (Bopp *et al.*, 2004).“ In Abbildung 4 ist das Prinzip eines Passivsammlers vereinfacht dargestellt. Die gelösten Metallionen diffundieren aus der Wasserphase entlang eines Konzentrationsgradienten durch die diffusionslimitierende Barriere (Membran) und akkumulieren in der Sammelphase. Die Metallionen werden anschließend mit einem geeigneten Extraktionsmittel extrahiert und nach der Elution mit der ICP-MS quantifiziert.



**Abbildung 4:** Generelles Prinzip eines Passivsammlers (Quelle aus Bopp *et al.*, 2004)



**Abbildung 5:** Graphische Darstellung der Aufnahmekurve von der Anreicherung von Analyten in Passivsammlern nach Vrana *et al.* 2005a

Bei den Passivsammlern wird zwischen zwei verschiedenen Arbeitskonzepten unterschieden, den Gleichgewichts- und zeitintegrierenden Passivsammlern (Abbildung 5). Als Gleichgewichtssammler bezeichnet man Passivsammlersysteme, die exponiert werden, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Wasser- und Sammelphase einstellt. Diese Sammler werden verwendet, um Informationen über die Analytkonzentration zum Entnahmezeitpunkt zu erhalten. Als Gleichgewichtssammler für die Bestimmung von Metallen wird zum Beispiel die Donnan-dialyse, der SAFIR oder der Gellyfish (Li *et al.*, 2011; Dong *et al.*, 2015) (Nolan *et al.*, 2002) verwendet. Der kinetische Passivsammler arbeitet in der linearen Aufnahmeperiode, das heißt, dass die Menge an Analyt linear proportional zur gelösten Fraktion der Ionen im Wasser ist. Aus diesem Grund ist es möglich mit Hilfe dieses Sammlertyps die zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration zu bestimmen.

Der Stoffübergang eines Ion aus dem umgebenden Wasser in die Sammelphase des Passivsammlers unterliegt verschiedenen Diffusions- und Grenzflächentransportschritten: die diffuse Wassergrenzschicht, der möglicher Biofilm auf der diffusionslimitierender Membran und der Diffusionsprozess in der Sammelphase (Wennrich *et al.*, 2003). Die Grenzflächentransportschritte sind im Vergleich zu den Diffusionsschritten vernachlässigbar (Llorca *et al.*, 2009).

Der Diffusionsprozess basiert auf dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz (Gleichung 1):

$$F = D \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (1)$$

, in dem  $F$  der Ionenfluss,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $\Delta C/\Delta x$  der Konzentrationsgradient entlang des Abstandes  $x$  der Analytkonzentration  $C$  ist. Unter der Annahme, dass die Analytkonzentration in dem Sammelmedium ausreichend hoch, der Massenfluss, der in die Sammelphase diffundiert nicht die Konzentration in dem Sammelmedium beeinflusst (keine Rückdiffusion) und der Ionenfluss konstant ist, kann der Massenfluss in die Sammelphase über Gleichung 2 berechnet werden (Uher *et al.*, 2012):

$$F = \frac{M}{At} \quad (2)$$

, in der  $M$  der Massenfluss,  $A$  die Oberfläche des Passivsammlers und  $t$  die Expositionszeit ist. Vorausgesetzt dass der Gradient der Konzentration  $\Delta C$  konstant ist, kann die Masse des Metalls mit Gleichung 3 beschrieben werden.

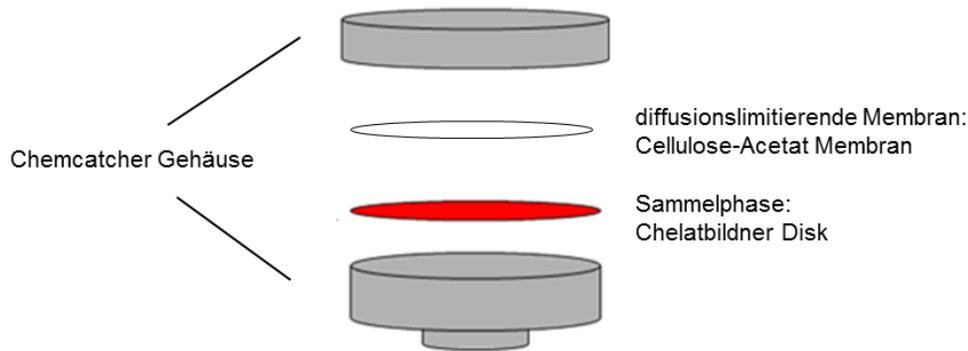
$$M = \frac{ADC}{\Delta x} \times t \quad (3)$$

Bei Verwendung von reinen Diffusionssammlern, wie der DGT, kann der spezifische Diffusionskoeffizient direkt bestimmt werden. Wenn allerdings kinetische Permeationssammler, wie zum Beispiel der Chemcatcher<sup>®</sup>, verwendet werden, erfolgt eine Permeation durch unporöses Material, z. B. eine Membran (Bopp *et al.*, 2004). Für diese Sammler muss eine Sammelrate  $R_s$  bestimmt werden, die definiert wird als das Volumen kontaminierten Wassers, welches vom Passivsammler von dem Schadstoff in einem bestimmten Zeitintervall [ $\text{mL h}^{-1}$  oder  $\text{L d}^{-1}$ ] gereinigt wurde. Die Sammelrate kann theoretisch durch Gleichung 4 beschrieben werden.

$$R_s = \frac{AD}{\Delta x} \quad (4)$$

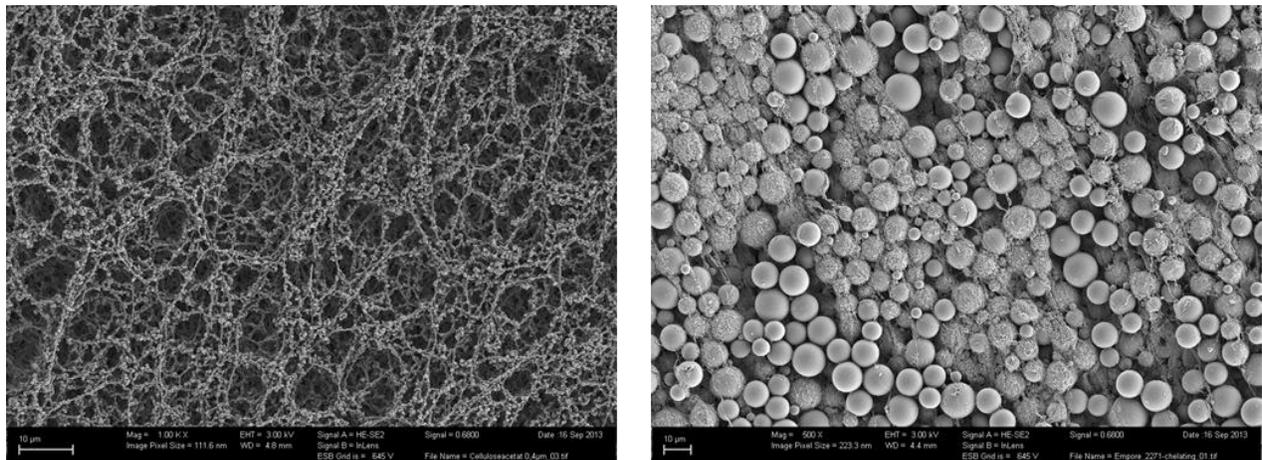
### 3.3.1 Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal

Der Chemcatcher<sup>®</sup> wurde in einer Kooperation der Universität Portsmouth mit der Chalmers Universität entwickelt (Kingston *et al.*, 2000).



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung des Chemcatcher®-Metal

Der Vorteil des Passivsammlergehäuses ist die Möglichkeit der Kombination von kommerziell erhältlichen 47 mm Sammelphasen und Membranen, so dass dieser Sammler für ein breites Spektrum an Schadstoffen genutzt werden kann. Im Gegensatz zum DGT ist das Gehäuse des Chemcatcher® wiederverwendbar. Das Polytetrafluorethylen (PTFE)-Gehäuse des Chemcatcher® entstand als Halterung für eine 47 mm breite diffusionslimitierende Membran (Oberfläche 15,9 cm<sup>2</sup>) und Empore™ Disk als Sammelphase (Kingston *et al.*, 2000). Der Chemcatcher® wurde in den letzten 15 Jahren vorrangig für unpolare, organische Schadstoffen (Greenwood *et al.*, 2007; Gunold *et al.*, 2008) oder für die Anreicherung von polaren, organischen Schadstoffen (Gunold *et al.*, 2008; Shaw *et al.*, 2009) verwendet.



**Abbildung 7:** Elektronenrastermikroskopaufnahmen von der Sammelphase und der Membran im Chemcatcher®-Metal. Links: 0,45 µm Porengröße Celluloseacetat-Membran. Rechts: Empore-Chelatbildene Festphasenextraktionsdisk (Quelle: C. Abetz, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

Die Modifizierung des Chemcatcher® für die Akkumulation von Metallen wurde als Chemcatcher®-Metal bezeichnet. Der Chemcatcher®-Metal nutzt als Sammelphase eine

Empore™-Chelatbildner Festphasenextraktionsdisk und eine Celluloseacetat-Membran als diffusionslimitierende Barriere. In Abbildung 6 ist der Aufbau des Chemcatcher®-Metals schematisch und in Abbildung 7 sind die Strukturaufnahmen der verwendeten Sammelphase und der Membran durch Elektronenrastermikroskopaufnahmen darstellt. Die Aufnahme der Metallionen erfolgt beim Chemcatcher® Passivsammler nach dem 1. Fick'schen Gesetz. Mit der Hilfe von metall-spezifischen Aufnahmeraten ( $R_s$ ) kann die zeitlich-gemittelte Wasserkonzentration ( $c_{TWA}$ ) über Gleichung 5 berechnet werden:

$$c_{TWA} = \frac{(m-m_0)}{R_s t} \quad (5)$$

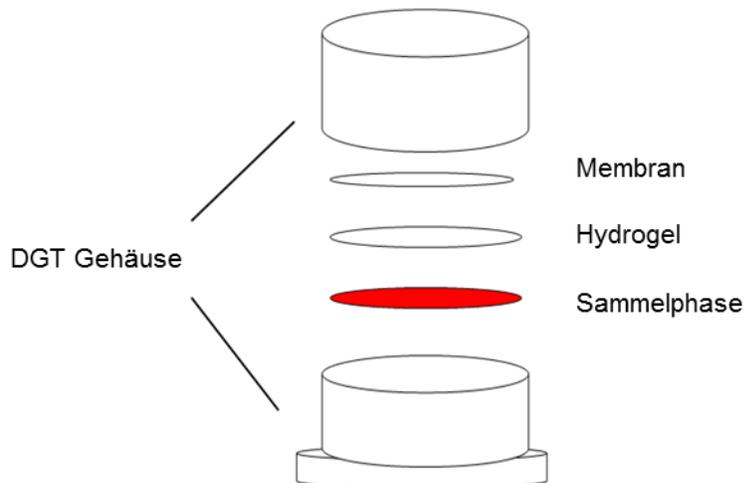
mit  $R_s$  als metall-spezifische Sammelrate,  $t$  als Expositionszeit,  $m$  als akkumulierte Analytmasse auf der Sammelphase über den Expositionszeitraum und  $m_0$  als Analytmasse auf der Sammelphase zum Expositionszeitpunkt 0.

Der erfolgreiche Einsatz der Passivsammlersysteme ist abhängig von soliden Kalibrierungsdaten (Sammelraten), welche im Labor mit Durchflusse xpositionsversuchen bestimmt werden müssen. Bei einer Passivsammler-Kalibrierung werden die unterschiedlichen Einflussparameter betrachtet, die die passive Diffusion beeinflussen könnten, zum Beispiel Temperatur, pH-Wert oder die Fließgeschwindigkeit.

Für den Chemcatcher®-Metal ist bisher nur eine geringe Anzahl an Sammelraten veröffentlicht worden. So wurden Kalibrierdaten für die Elemente Cd, Pb, Zn, Ni und Pb in der Dissertation von Runeberg (2005) veröffentlicht. Diese Kalibrierdaten sind jedoch mit Vorsicht anzuwenden, da einige Schwachstellen im experimentellen Aufbau gefunden wurden. Verlässliche Kalibrierdaten für Quecksilber wurden in einer Publikation von Aguilar-Martinez *et al.* (2008) veröffentlicht. Da die vorhandenen Kalibrierdaten für den Chemcatcher®-Metal für eine erfolgreichen Einsatz als alternatives Überwachungsinstrument für eine ganze Palette an Elementen nicht ausreichend sind, sollte im Rahmen dieser Dissertation die Kalibrierdatenbank erweitert und vervollständig werden.

### 3.3.2 Diffusive gradients in thin films (DGT)

Der DGT Passivsammler wurde 1993 von Davidson und Zhang entwickelt. Seit dieser Zeit sind eine Vielzahl von Publikationen über diesen Passivsammlertyp für die Akkumulation von verschiedenen Metallen und die Anwendungen in unterschiedlichen Medien wie Wasser (Garofalo *et al.*, 2004; Larner *et al.*, 2006), Sediment (Zhang *et al.*, 2002) und Boden (Zhang *et al.*, 1998b) erschienen. Die DGT Technik basiert auf der passiven Diffusion der Zielanalyten durch ein Polyacrylamid-Hydrogel und der anschließenden Anreicherung der Ionen in einer speziell ausgewählten Sammelphase. Das Gehäuse des DGTs besteht aus einem einfachen Plastikgehäuse mit einer Aussparung von 1,7 cm Durchmesser (Zhang and Davison, 1995). Als diffusionslimitierende Barriere wird ein Polyacrylamid-Hydrogel verwendet, das aus 15 Vol. % Acrylamid und mit 0,3 Vol % AcrylAide Agarose als Vernetzer besteht. Als Sammelphase für die Anreicherung von Metallen wird Chelex-100, eine Ionenaustauscherphase verwendet. Um das Hydrogel bei Feldversuchen vor Bewuchs zu schützen, wird eine 100 µm dünne Millipore Zellulosenitrat-Membran (Porengröße von 0,45 µm) eingesetzt.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung des diffusive gradients in thin films

Nach der Exposition des DGTs, während einer definierten Zeitspanne  $t$ , wird die Sammelphase extrahiert und mit dem AAS oder dem ICP-MS die Analytkonzentration  $C_e$  bestimmt. Mit Hilfe der Konzentration kann die Masse der Metallionen, die über die Zeit von der Sammelphase akkumuliert wurden, mit Gleichung 6 berechnet werden, wobei  $V_g$  das Volumen des Sammelgels und  $V_e$  das Volumen des Extraktionsmittels ist.

$$m = C_e \frac{V_g + V_e}{f_e} \quad (6)$$

Der Elutionsfaktor  $f_e$  ergibt sich aus dem Verhältnis akkumulierte / extrahierte Masse der Ionen. Der Elutionsfaktor wurde schon in einigen Publikationen bestimmt und liegt zwischen 0,7 und 0,98 für eine große Auswahl an Metallen (Zhang and Davison, 1995; Garmo *et al.*, 2003).

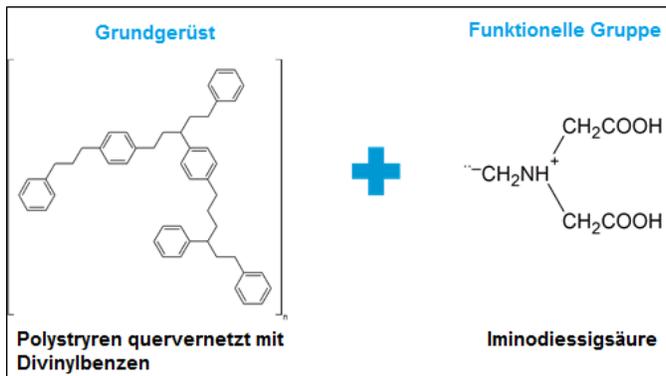
Unter gut durchmischten Bedingungen kann die diffuse Wassergrenzschicht vernachlässigt und die zeitlich- gemittelte Wasserkonzentration der gelösten Fraktion der Metalle  $C_{TWA}$  über Gleichung 7 bestimmt werden, wobei  $A$  die Fläche der Öffnung in dem Plastikgehäuse des DGTs und damit die Diffusionsebene darstellt und  $\Delta g$  die Gesamtlänge des Diffusionstransportweges.

$$M = \frac{D C_{TWA} A t}{\Delta g} \quad (7)$$

Obwohl sehr viele Studien über diesen Passivsammlertyp veröffentlicht wurden, die sich sowohl mit Laborstudien als auch mit Feldversuchen beschäftigen, sind diese nur auf wenige Elemente beschränkt (Garofalo *et al.*, 2004; Dočekalová and Diviš, 2005; Lerner *et al.*, 2006). Die bisher erschienenen Publikationen beschränken sich größtenteils auf Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, da deren Diffusionskoeffizienten in der Herstelleranleitung von dgtresearch (Zhang, 2003) benannt sind. Aus diesem Grund sollte der DGT- Sammler in dieser Arbeit auf die Anwendbarkeit auf weitere Metalle überprüft und die metall-spezifischen Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Eine weitere Aufgabenstellung sollte es sein, den DGT Sammler mit dem Chemcatcher®-Metal zu vergleichen, hinsichtlich ihrer Anwendung im Routinebereich, da der DGT Sammler gegenwärtig einige Einschränkungen aufweist. Der DGT ist momentan nur bei der Universität Lancaster kommerziell erhältlich, was zu längeren Lieferzeiten führen könnte. Zwar könnten, das im DGT, verwendete Hydrogel und Sammelgel auch autonom hergestellt werden, jedoch ist hierbei eine große Expertise notwendig, um eine reproduzierbare Herstellung der Gele zu gewährleisten. Diese Gele sind nur begrenzt haltbar, hinzukommt das Einweg-Gehäuse, das nach der Exposition weggeworfen wird, was hinsichtlich der Nutzung als Überwachungstool zum Schutz der Umwelt nicht plausibel erscheint.

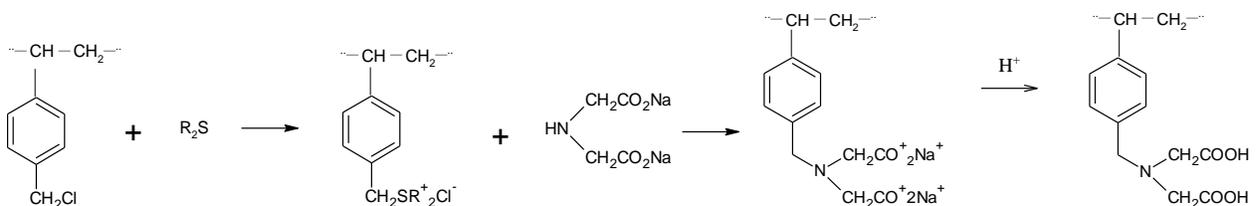
### 3.3.3 Bindungsverhalten von Metallen an den chelatbildenden Sammelphasen des DGTs und des Chemcatchers®

Im Allgemeinen besteht eine chelatbildende Phase aus einer chelatbildenden funktionellen Gruppe und einer Polymermatrix (Niehus, 2006). Die vorwiegend genutzten chelatbildenden Ionenaustauscher nutzen ein Polystyren-Grundgerüst mit Divinylbenzen als Vernetzer. In dem Styren-Divinylbenzen Polymer können verschiedene chelatbildende funktionelle Gruppen eingebaut werden, zum Beispiel Iminodiessigsäure (IDE) siehe Abbildung 9.



**Abbildung 9:** Aufbau eines chelatbildenden Granulats mit Iminodiessigsäure als funktionale Gruppe (Quelle aus Niehus, 2006)

Um Iminodiessigsäure an eine Polystyren Matrix zu binden, wird eine Reaktion zwischen querverbundenem Polystyren mit Iminodiacetat und anschließender Hydrolyse (Sahni and Reedijk, 1984), siehe Abbildung 10 durchgeführt.

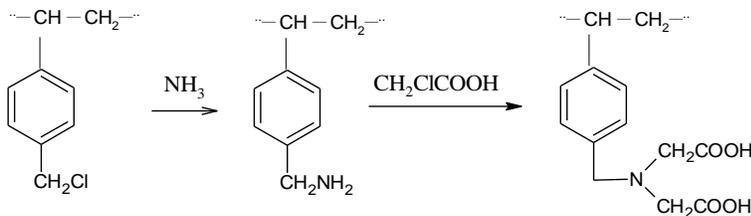


**Abbildung 10:** Synthese von IDE-Ionenaustauscher (Quelle aus Sahni and Reedijk, 1984)

Chelatbildene IDE-Ionenaustauscher sind kommerziell unter verschiedenen Herstellernamen erhältlich. Als Sammelphasen werden im DGT als Chelatbildner der IDE-Ionenaustauscher Chelex-100 (Bio-Rad, Berkeley, Kalifornien) und im Chemcatcher®-Metal die Empore™ Chelatbildner Festphasenextraktionsdisks (3M, St. Paul, USA) verwendet.

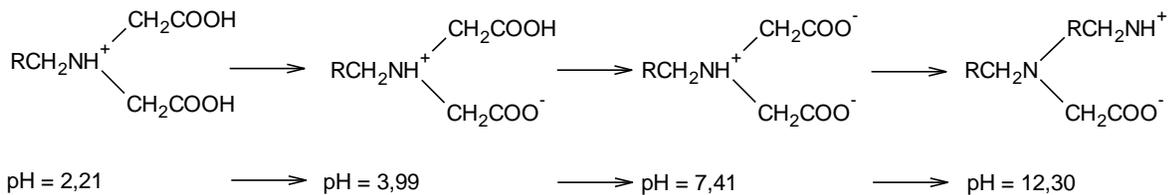
Die Empore™ Chelatbildner Festphasenextraktionsdisk besteht aus einem Styren-Divinylbenzen Harz, welches eingeschlossen ist in einem Netzwerk aus Polytetrafluorethylen (PTFE) Fibrillen, welches funktionalisiert wurde mit dem Natriumsalz der Iminodiessigsäure (90 % Sorbens: 10% PTFE) (3 M Deutschland GmbH, 2009). Der DGT Passivsammler arbeitet mit einer Sammelphase aus Chelex-100, welches in ein Polyacrylamid-Hydrogel eingebettet ist (Warnken *et al.*, 2006).

Bei der Synthese von Chelex-100 reagiert chlormethyliertes Styrol-Divinylbenzen mit Ammoniak und anschließend mit Monochloressigsäure zu dem IDE-Ionenaustauscher (Schmuckler, 1965) siehe Abbildung 11.



**Abbildung 11:** Synthese von Chelex 100 (Quelle aus Schmuckler, 1965)

IDE ist ein dreizähliger Ligand und bildet stabile Chelatkomplexe mit zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallionen. Die funktionale Gruppe IDE weist unterschiedliche ionische Ladungen auf, da sie stark pH-abhängig ist. Die pH-Abhängigkeit der Iminodiessigsäure ist in Abbildung 12 dargestellt (Sahni and Reedijk, 1984).



**Abbildung 12:** pH-Abhängigkeit von Iminodiessigsäure (Quelle aus Sahni and Reedijk, 1984)

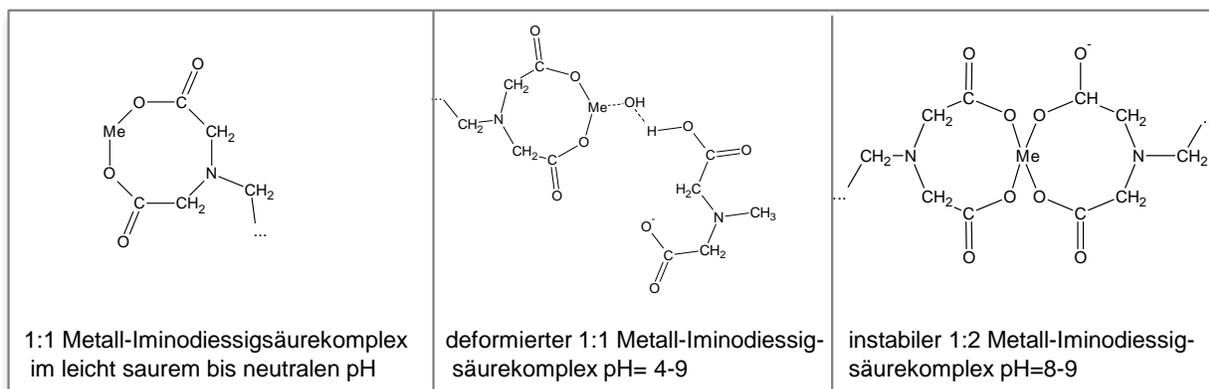
Bei pH= 2 sind die Carboxylgruppen neutral und das Stickstoff-Atom positiv geladen, was folglich einen Ionenaustausch unmöglich macht. Mit steigendem pH werden die Carboxylgruppen ionisiert. Nach Ablösen des ersten Protons wandert das zweite Proton innerhalb des Moleküls an das Stickstoffatom der funktionalen Gruppe (Niehus, 2006), wodurch

der Stickstoff eine verstärkte Donatorwirkung erhält. Bei weiterer pH-Steigerung (pH=12-13) wird auch das letzte Proton vom Stickstoff abgelöst und es entsteht die Dialkaliform, welche der Hydrolyse unterliegt und bei Wasserbehandlung wieder in die Monoalkaliform übergeht (Niehus, 2006).

Die Formation von Komplexen mit zwei- oder dreiwertigen Metallionen mit dem IDE-Ionenaustauscher erfolgt durch Bildung von ionogenen und koordinativen Bindungen. Die Stabilität der Komplexe nimmt bei einer höheren Anzahl koordinativer Bindungen zu und mit einem größeren Anteil von ionogenen Bindungen ab (Niehus, 2006). Im Falle der koordinativen Bindung werden die Metallionen über eine Donator-Akzeptor Wechselwirkung an die funktionellen Gruppen des IDE-Ionenaustauscher gebunden, dabei bildet das Metallion eine LEWIS-Säure und die funktionale Gruppe die LEWIS-Base, welche die Elektronen für die Bindung zur Verfügung stellt (Niehus, 2006). In Polymerkomplexen werden, aufgrund der eingeschränkten räumlichen Flexibilität der Liganden, die Metallionen meist mit den Koordinationszahlen 4 (tetraedrisch, quadratisch-planar) und 6 (oktaedrisch) belegt (Niehus, 2006). Metallionen mit Elektronen nur in s und p Orbitalen zeigen nur eine geringe Tendenz zu Komplexbildung, dementsprechend bilden Alkali- und Erdalkalielemente keine Komplexe mit IDE-Ionenaustauschern (Niehus, 2006), bzw. nur Komplexe mit Ionenbindung,

### 3.3.3.1 Zweiwertige Metallionen

Falls eine rein koordinative Bindung vorliegt, bilden zweiwertige Metallionen im leicht sauren bis neutralen pH Bereich ausschließlich 1:1 Komplexe, die durch Säureelution wieder zerlegbar sind. Mit steigendem pH-Wert kommt es zu einer Stabilitätsschwächung der 1:1 Komplexe, allerdings noch nicht zur Bildung von 1:2 Komplexen (Niehus, 2006).

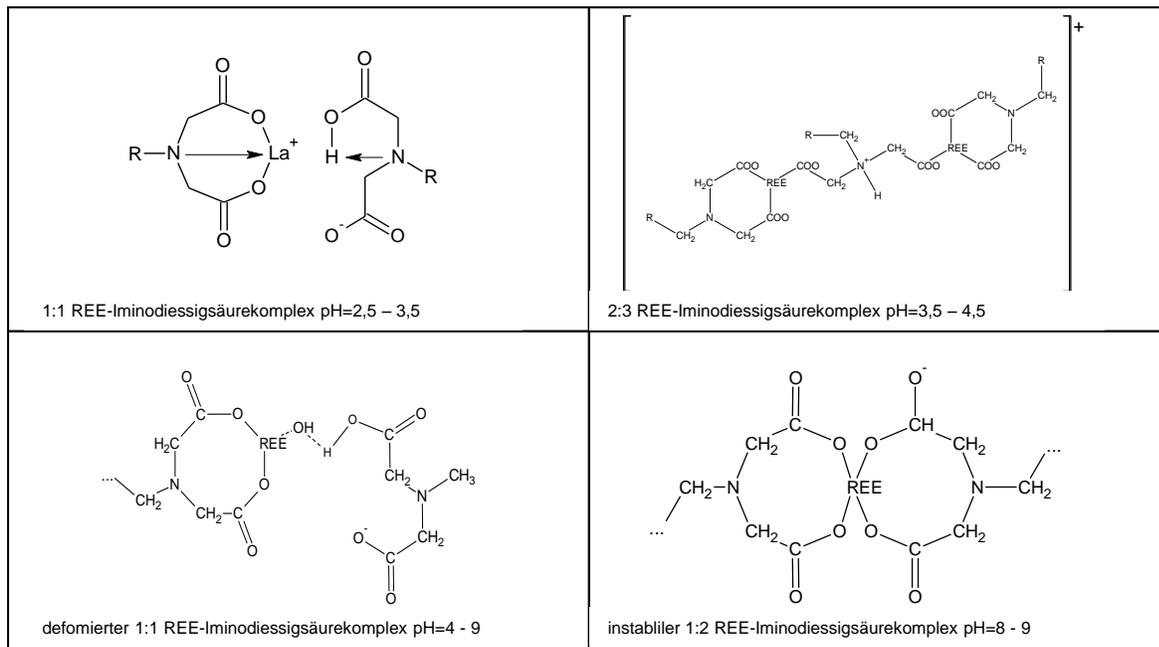


**Abbildung 13:** Komplexbildung von zweiwertigen Metallionen mit Iminodiessigsäure (Inczedy, 1968)

Bei leicht bis mittleren basischen pH-Bereich kommt es zur Deformation der 1: 1 Metallkomplexe bedingt durch den nukleophilen Charakter der Hydroxidionen (Hering, 1964). Wenn die Konzentration der Hydroxidionen steigt (pH= 8-9) (Hering and Haupt, 1966) kommt es zur Ausbildung von 1:2 Komplexen. Diese Komplexe sind deformiert und instabiler als die 1:1 Komplexe (Hering, 1967). Die Instabilität der 1:2 Komplexe wird durch die Bildung von sehr großen Chelatringstrukturen erreicht. Bedingt durch die höhere Anzahl von Ringstrukturen nimmt der Chelateffekt ab und die Komplexe werden instabil.

### 3.2.3.2 Dreiwertige Metallionen

Für dreiwertige Metallionen gelten ähnliche Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Bindungsverhaltens wie für zweiwertige Metallionen. Bei einem pH-Wert von 2,5 – 3,5 liegt der kationische Komplex zusätzlich zur der neutralen Salzform bzw.- sauren Pufferform vor, die mit einer Ionenbindung miteinander verbunden sind (Hering, 1967). Um einer sterischen Hinderung eines 1:2 Komplexes zu entgehen, bindet der 1:1 kationische Komplex Hydroxidionen an und bildet so eine Pseudobase mit geringerer Stabilität im pH-Bereich 4-9 (Hering, 1967). Bei pH=8-9 bildet sich dann der sterisch gehinderte 1:2 Komplex. Zwischen dem pH=3,5- 4,5 kann es auch zur Bildung von 2:3 kationischen Seltene Erden-Iminodiessigsäurekomplexen kommen (Hering, 1962).



**Abbildung 14:** Komplexbildung von dreiwertigen Metallionen, am Beispiel der Seltene Erden mit Iminodiessigsäure nach Hering, 1967

### 3.3.4 Herausforderungen an die Anwendung von Passivsammlern im Freiland

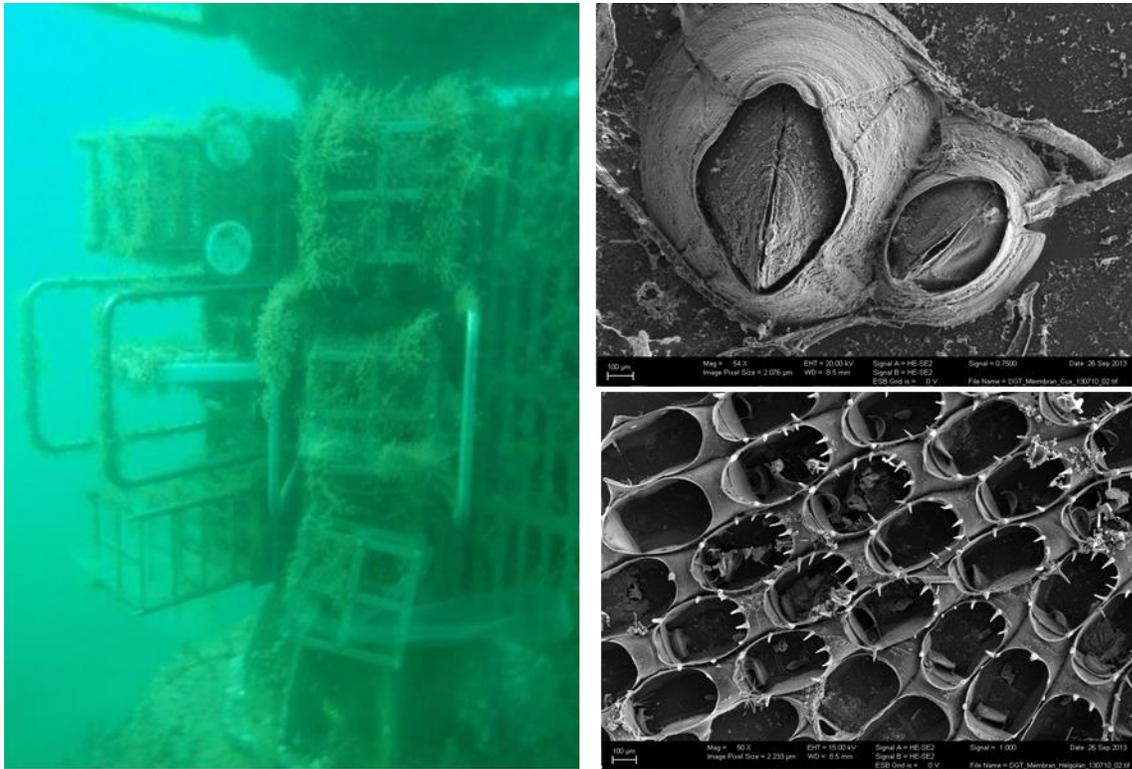
Die Problematik bei der Anwendung von Passivsammlern im realen Feld liegt in der Fülle von Parametern, die die passive Diffusion der Analyten beeinflussen. Umweltfaktoren, die die Diffusion bestimmen können sind die hydrodynamischen Einflüsse und damit eingeschlossen die diffuse Wassergrenzschicht, der pH, die Temperatur, der mögliche Bewuchs auf der Membran und der Salzgehalt.

Die hydrodynamischen Einflüsse haben einen großen Anteil an der Aufnahmegeschwindigkeit der Analyten aus der Wasserphase. Bei einer höheren Wassergeschwindigkeit verkürzt sich der Diffusionsweg der Analyten entlang der diffusen Wassergrenzschicht an der Sammleroberfläche (Allan *et al.*, 2011). Somit resultiert aus einer höheren Fließgeschwindigkeit auch eine höhere Aufnahme rate (Booij *et al.*, 2002). Der Einfluss der Fließgeschwindigkeit ist besonders beim Chemcatcher®-Metal sehr groß, da die diffusionslimitierende Membran sehr dünn ist (Persson *et al.*, 2001). Auch der Einfluss des pH-Wertes auf die Aufnahme rate muss untersucht werden, bevor die Passivsammler zur Aufnahme von zeitlich-gemittelten Wasserkonzentrationen im Feld genutzt werden, abhängig von dem zu beprobenden Gewässer. Der pH-Wert in natürlichen Gewässer liegt zwischen 4-9 (Zhang and Davison, 1995). Basierend auf der pH-Abhängigkeit der funktionellen Gruppe Iminodiessigsäure bilden sich die stabilsten Metallkomplexe in einem pH-Bereich von 5-9 (Persson *et al.*, 2001). Bei steigender Temperatur steigen theoretisch die Geschwindigkeiten der Teilchen und damit auch die Geschwindigkeit der Diffusion.

Um den Einfluss der Parameter zu untersuchen werden metall-spezifische Sammelraten im Labor unter Variation der Einflussparameter bestimmt. Je genauer die Laborbedingungen mit dem Parametern im Zeitraum der Feldexposition übereinstimmen, desto höher ist die Genauigkeit der Passivsammlerergebnisse. Allerdings führen schwankende hydrodynamische Einflüsse und der biologische Bewuchs auf der diffusionslimitierenden Membran zu Herausforderungen. Dieser Einfluss kann kaum oder nicht annähernd genau im Labor simuliert werden, was zu einer Beeinträchtigung der Genauigkeit der Ergebnisse führt. Aus diesem Grund sollte im Rahmen der Dissertation eine neue Expositionsvorrichtung für die Ausbringung von Passivsammlern im Feld entwickelt werden, bei der diese Einflüsse minimiert oder sogar eliminiert werden können.

### 3.3.4.1 Biologischer Aufwuchs

Dem biologischen Aufwuchs auf der diffusionslimitierenden Membran der Passivsammler soll im Folgenden ein eigenständiges Kapitel gewidmet werden, da dieser Einfluss der am schwierigsten einzuschätzende Parameter ist. Allerdings wurde dieser in der Vergangenheit in der einschlägigen Literatur kaum betrachtet oder als nicht signifikant in den Publikationen dargestellt (Uher *et al.*, 2012). Da zum einen kaum anwendbare Lösungsansätze bekannt sind, um Bewuchs zu minimieren oder viele Nutzer Passivsammler in Gewässern anwenden, in denen eine starke und kontinuierliche Strömung (Flüsse) besteht, stellt in diesem Zusammenhang der biologische Bewuchs kaum ein Problem dar (Booij *et al.*, 2006). Bei der Nutzung von Passivsammlern in marinen Gewässern ist der biologische Bewuchs ein sehr bedeutender Einflussparameter, der stark Jahreszeitabhängig ist. Der marine Bewuchs besteht aus einer Besiedlung von kleinen marinen Mikroorganismen auf der Oberfläche der Membran, die als Diffusionsbarriere dient. Der Bewuchs ist problematisch, weil er zu einer Minimierung der Diffusion von Analyten durch die Membran führt, da diese in einem unbekanntem Ausmaß an dem Bewuchs haften bleiben und sich dadurch der Ionenfluss verringert. Der biologische Bewuchs ist von der Wasserturbulenz abhängig, so können die Mikroorganismen bei hohen Wasserturbulenzen nur schwer an der Oberfläche der Membran haften, dementsprechend ist bei der Ausbringung von Passivsammlern in fließenden Gewässern wie Flüssen, wie bereits erwähnt, kaum biologischer Bewuchs zu erwarten. Durch den biologischen Bewuchs in marinen Gewässern werden die Ergebnisse von Passivsammlern nicht reproduzierbar und führen zu einer hohen Unsicherheit. Zudem ist der biologische Bewuchs orts- und zeitabhängig, so dass eine Modellierung der reduzierten Diffusionsrate nicht möglich ist. Die nachfolgende Abbildung 15 zeigt verschiedene Mikroorganismen, die mit einem Elektronenrastermikroskop auf verschiedenen Celluloseacetat-Membranen des Chemcatchers<sup>®</sup>, während einer Exposition in Helgoland im Sommer 2013 gefunden wurden. Aus dieser Abbildung wird deutlich wie variabel der Bewuchs an ein und derselben Station sein kann. Es gibt bisher nur wenige Ansätze, um das Problem des Bewuchses erfolgreich zu lösen. Auf der einen Seite könnten Biozide oder sogenannte Antifouling Coatings (Malaisamy *et al.*, 2010; Natalio *et al.*, 2012) verwendet werden, basierend meist auf Metallkomplexen, die die Oberfläche der Membran modifizieren. Diese Lösung ist in Hinblick auf die Diffusion sehr problematisch, da durch den Überzug der Membrane mit einem Coating auch die Eigenschaften der Membran und in diesem Zusammenhang die Diffusion der Analyten durch die Poren der Membran verändert werden.



**Abbildung 15:** links: Fotografie von ausgebrachten Passivsammlern im Mare Gate Helgoland, rechts: Elektronenraster-Mikroskopaufnahmen von verschiedenen Mikroorganismen, die während einer Feldexposition des Chemcatcher® in der Station Helgoland auf der Celluloseacetat-Membran gewachsen sind (Quelle rechts: P. Fischer, AWI Biologische Anstalt Helgoland, links C. Abetz, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

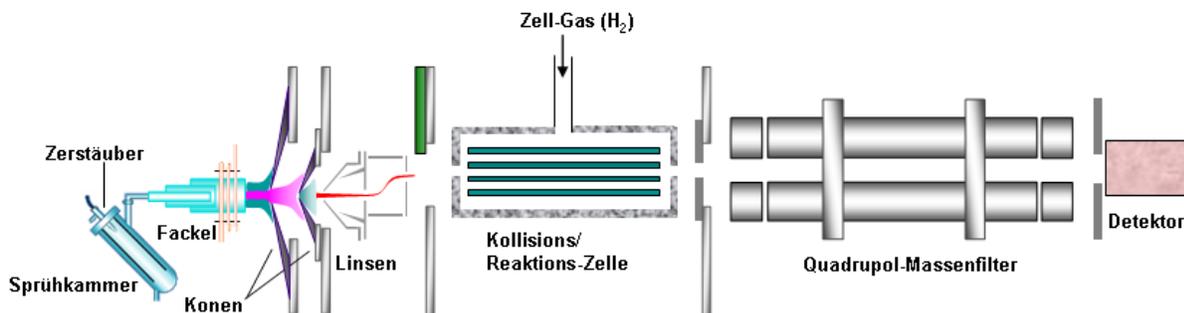
Alternative Lösungsansätze aus der Literatur (Runeberg, 2005) beschreiben den Versuch die Sammelrate der Passivsammler im Labor mit bewachsenen Membran zu bestimmen. Dafür wurden Passivsammler im Feld exponiert und anschließend die bewachsende Membran auf neue Sammelphasen im Labor gesetzt, welche anschließend im Durchflussexpositionstank für 14 Tage mit einer konstanten Metallkonzentration exponiert wurden. Diese Aufnahmerate wurde dann mit der Aufnahmerate von nicht bewachsenden Passivsammlern verglichen und der Einfluss des Bewuchses berechnet. Dieser Lösungsansatz ist jedoch nicht auf das marine System übertragbar, da der Bewuchs in diesem System nicht verallgemeinert werden kann. Bisher sind die einzigen umsetzbaren Lösungsansätze die Reduzierung der Expositionszeit der Passivsammlersysteme oder die Ausbringung der Systeme in Zeitperioden, in denen der biologischen Bewuchs als gering einzuschätzen ist (Herbst und Winter). Für die Zukunft wäre eine Modifikation der Membrane mit Vanadumpentoxid-Nanodrähten (Natalio *et al.*, 2012) denkbar. Diese Nanodrähte verhindern den biologischen Bewuchs auch unter geringen hydrodynamischen Einflüssen und sind weniger toxisch als die bekannten Antibewuchsmittel. Die Funktionsweise der Vanadumpentoxid-Nanodrähten orientiert sich an dem natürlich

vorkommenden Enzym Vanadiumhaloperoxidase der Meeresalge. In der Gegenwart von Bromid- oder Chlorid-Ionen und Hydrogenperoxid katalysieren die Nanodrähte die Oxidation von Bromid-Ionen bzw. Chlorid-Ionen zu Hypobromigsaure (HOBr) (Natalio *et al.*, 2012). Sowohl Hypobromigsaure, als auch Hypochlorigsaure sind bekannt Biofilm zu verhindern (Borchardt *et al.*, 2001). Da es mit Umsetzung dieser Idee auch zu einer Veränderung der Membranstruktur kommt und damit verbunden eine veränderte Aufnahme rate im Vergleich zu dem herkömmlichen Celluloseacetat-Membran resultiert, müsste eine neue Kalibrierung des Passivsammlersystems erfolgen. Eine weitere denkbare Lösungsansatz könnte die Entwicklung eines Expositionssystems sein, dass das zu analysierende Seewasser kontinuierlich mit einem Rührsystem durchwirbelt. Folglich kann mit diesem System eventuell eine Verminderung des Bewuchses erreicht werden, da die Wasserturbulenz erhöhet wird.

### 3.4 Elementanalyse mit induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (ICP-MS)

#### 3.4.1 ICP-MS

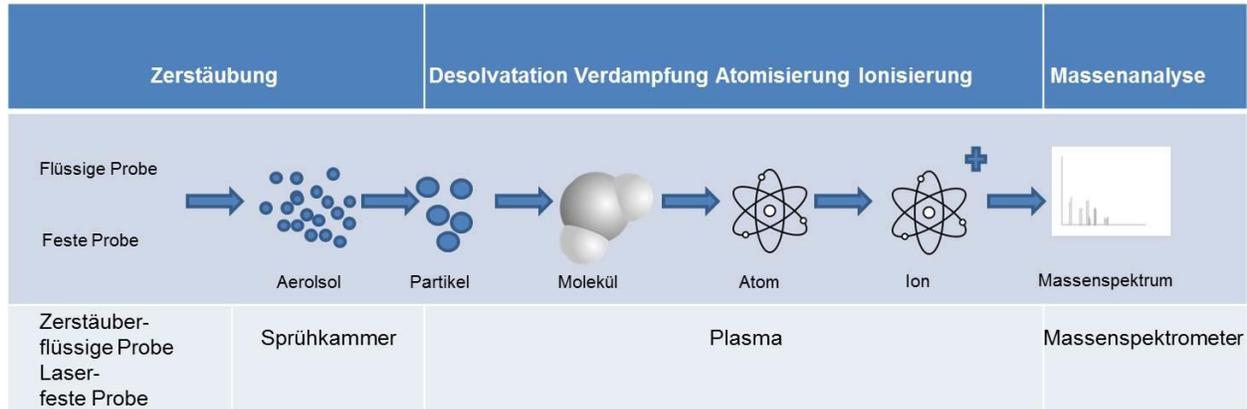
Das induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometer (engl. *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) ist ein hocheffizientes analytisches Messinstrument für die Multielementanalyse im Ultraspurenbereich. Der allgemeine Aufbau eines ICP-MS mit Kollisions- und Reaktionszelle ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt.



**Abbildung 16:** Allgemeiner Aufbau eines ICP-MS

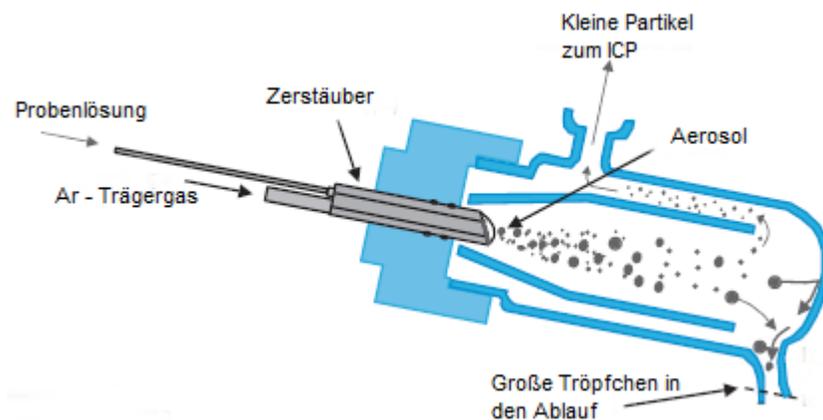
Die meist flüssige Probe wird mittels einer peristaltischen Pumpe in den Zerstäuber transportiert, der aus der Probenlösung ein feines Proben aerosol generiert. Das feine Aerosol, circa 1-2 % der Probe, wird in der Sprühkammer von größeren Tröpfchen > 10 µm getrennt und in das Plasma über ein Probeneinlasssystem geleitet (Thomas, 2013). Im Plasma wird das Aerosol getrocknet, zerlegt, atomarisiert und ionisiert (siehe Abbildung 17). Der resultierende Ionenstrahl wird über ein Paar Interface Konen gebündelt und in den Vakuumbereich des ICP-MS

transportiert. Durch ein Linsensystem wird der Ionenstrahl fokussiert, beschleunigt und in den Quadrupol Massenfilter geleitet. Dort werden die Ionen durch elektrische Felder nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis getrennt und im Detektor erfasst.



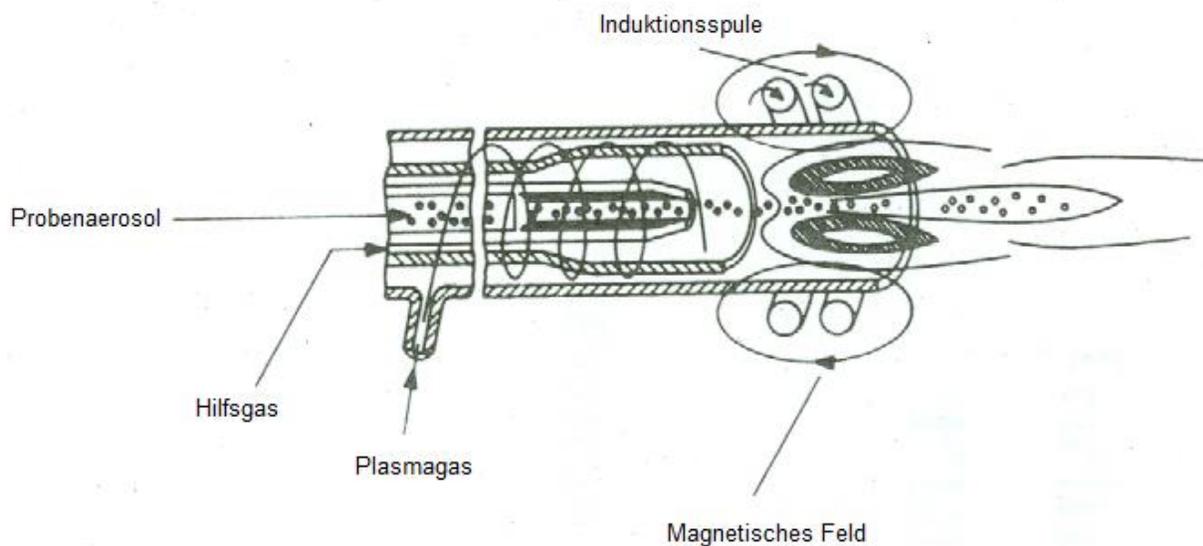
**Abbildung 17:** Schematische Funktionsweise der Prozesse im ICP-MS nach Primer 2005 S. 6

Für den Probeneintrag von flüssigen Proben in das Plasma wird eine Kombination von Zerstäuber und Sprühkammer verwendet, mit dem Ziel ein möglichst feines Probenaerosol zu produzieren, da dieses das Plasmas stabilisiert und die Ionisationsrate erhöht. Abbildung 18 stellt den schematischen Aufbau einer Scott Doppelpass Sprühkammer mit Zerstäuber dar. In der Sprühkammer werden die großen Tropfen von dem Probenaerosol separiert, durch Kondensation dieser an der Sprühkammerwandlung, die meist noch zusätzlich gekühlt wird, um die Kondensation zu beschleunigen (Leonhard, 2002). So gelangen nur die kleinen Tröpfchen des Probenaerosols < 10 µm in die Plasmaregion.



**Abbildung 18:** Schematischer Aufbau einer Doppelpass-Sprühkammer (Quelle: Primer 2012 S. 11)

Das offene Ende der Fackel (meist Fassel design) wird zentral in einer Induktionsspule positioniert. Durch einen Hochfrequenzgenerator wird ein hochfrequentes elektromagnetisches Feld (typischerweise je nach Probe zwischen 750-1500 W) über die Spule in einen Argonstrom induziert. Aus dem kontinuierlich in die Fackel einströmenden Argon-Gas werden durch die hohe kinetische Energie Elektronen herausgelöst. Durch das angelegte magnetische Feld kollidieren die Elektronen wiederum mit Argon Molekülen und erzeugen weitere freie Elektronen und einfach positiv geladene Argon-Ionen, woraus ein kontinuierliches Plasma entsteht (Thomas, 2004).



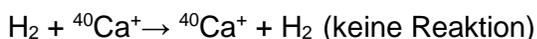
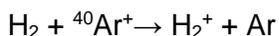
**Abbildung 19:** ICP-MS Fackel basierend auf dem Fassel-Design (Quelle: Boumans 1987 S.73)

Um die generierten positiven Ionen, welche im Plasma bei Atmosphärendruck produziert werden, in den Massenanalysator zu leiten, der im Hochvakuum arbeitet, ist eine Schnittstelle, das Interface notwendig. Das Interface besteht aus zwei metallischen Konen (Nickel oder Platin), dem Sampler-Konus und dem Skimmer-Konus, die nur sehr kleine Eingangsöffnungen für den Ionenstrahl besitzen. Da ein direkter Übergang von Atmosphärendruck auf Hochvakuum nicht möglich ist, ist an der Interface-Region eine mechanische Pumpe angelegt, die zwischen den Konen einen reduzierten Druck erzeugt (Primer, 2005). Beim Übergang von dem Atmosphärendruck zum Vorvakuum kommt es zu einer schlagartigen adiabatischen Expansion des Plasmas und damit zu einer gerichteten Bewegung der Ionen durch den zweiten Konus zu den elektrostatischen Linsen der Ionenoptik (Leonhard, 2002).

Die Aufgabe dieser Linsensysteme ist die Trennung der positiven Ionen von Neutronen und Photonen und der Transfer der Ionen von der Interface Region in das Hochvakuum des Massenspektrometers. Das Linsensystem besteht aus einer oder mehreren zylindrischen Linsen, an denen ein Potential angelegt wird und somit ein elektrisches Feld entsteht. Der Ionenstrahl wird durch das Linsensystem geleitet, gebündelt und fokussiert, wobei die Ionen von den Neutralteilchen und Photonen separiert werden. Der gebündelte Ionenstrahl wird dann zum Massenanalysator beschleunigt (Thomas, 2013).

Bei den meisten kommerziell erhältlichen ICP-MS Geräten schließt sich an die Ionenoptik eine Kollision-/Reaktionszelle an, die entwickelt wurde, um die Störungen, die bei der Elementbestimmung mit der ICP-MS auftreten können, zu minimieren. Zu den Interferenzen, die eine Bestimmung der Elemente erschweren gehören die doppelt geladenen Ionen, Oxide der Elemente und die polyatomaren Interferenzen, die durch eine Reaktion der Ionen mit Argon, Luft oder Matrixbestandteilen entstehen und die gleiche nominale Masse wie die Zielanalyten besitzen (Leonhard, 2002).

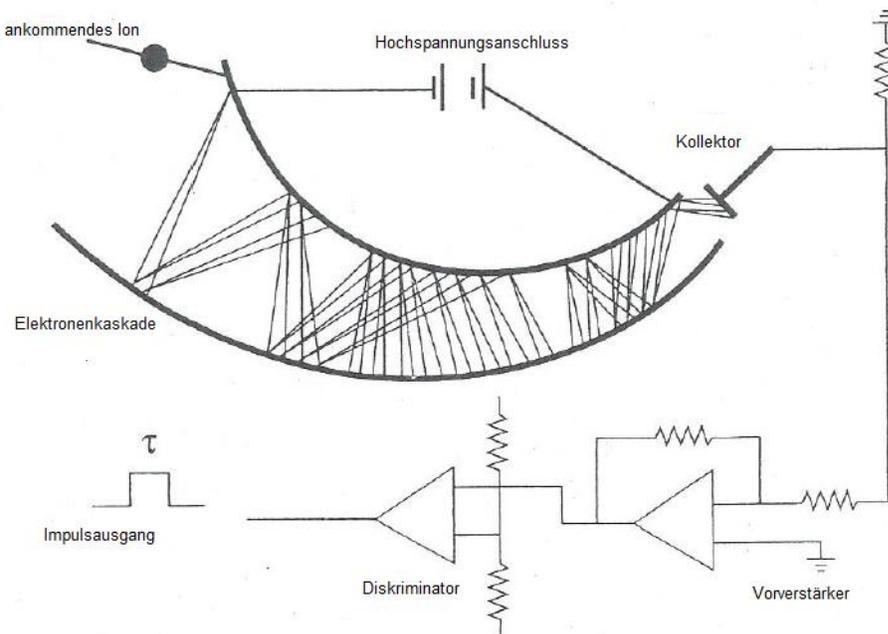
In einer Kollisions-/Reaktionszelle wird mit unterschiedlichen Reaktionsgasen gearbeitet, um eine Kollision bzw. Reaktion der polyatomaren Spezies zu erzwingen, um diese aufzubrechen oder in neutrale Spezies umzuwandeln. In dem in dieser Arbeit verwendeten Agilent-7500cx-ICP-MS System wird eine linear angeordnete Oktopol-Reaktionszelle verwendet, in die optional ein Kollisions- oder Reaktionsgas eingeleitet werden kann, um die auftretenden Interferenzen zu minimieren. Die Funktionsweise der Kollision-/Reaktionszelle soll exemplarisch für den Einsatz von Wasserstoff als Reaktionsgas bei der Quantifizierung von  $^{40}\text{Ca}^+$  demonstriert werden, welche von  $^{40}\text{Ar}^+$  interferiert wird.



Durch den Einsatz von Wasserstoff als Reaktionsgas kann das Kalzium interferenzfrei bestimmt werden, da nur die Argon-Störung mit dem Wasserstoff eine Reaktion eingeht (Thomas, 2013). Nachdem die Ionen die Kollisions-/Reaktionszelle passiert haben, werden sie in den Massenanalysator befördert, wo sie nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis aufgetrennt werden. Standardmäßig wird meist ein Quadrupol als Massenanalysator verwendet, der aus zwei Paaren paralleler zylindrischer Stabelektroden besteht, an denen unterschiedliche Spannungen angelegt sind. Durch die anliegende Gleich- und Wechselspannung werden die Ionen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen und je nach Spannung werden nur Ionen mit einem definierten Masse/Ladungsverhältnis auf eine stabile Flugbahn in den Detektor geleitet (Primer, 2005). Statt

eines Quadrupol-Massenanalysators können auch andere Massenanalysatoren eingesetzt werden z.B. das hochauflösende Massenspektrometer oder der Time-of-Flight (TOF) Massenanalysator.

Nach der Separation der Ionen nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis werden diese in den Detektor, meist ein Sekundärelektronenvervielfacher geleitet und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Abbildung 20 stellt das Prinzip eines Elektronenvervielfachers dar. Ein positives Ion trifft auf die erste Dynode des Elektronenvervielfachers, an dem eine hohe negative Ladung angelegt ist, dadurch werden Elektronen aus der Dynode emittiert. Diese werden zur nächsten Dynode transportiert, wo sie wiederum Elektronen aus der Oberfläche emittieren (Becker, 2007). Dadurch erfolgt eine Kettenreaktion entlang der Dynoden des Detektors und eine „Elektronenvervielfachung“, die dann an der letzten Dynode als Zählimpuls (count) des Ions detektiert wird.



**Abbildung 20:** Prinzip eines Elektronenvervielfachers (Quelle: Broekaert 2005, S.81)

### 3.4.2 ICP-MS-MS

Im Jahr 2012 wurde von Agilent Technologies das Triple-Quadrupole ICP-MS auf den Markt gebracht. Diese sehr neue Technologie enthält eine Octopole Kollisionszelle, die zwischen zwei Quadrupol-Massenfiltern lokalisiert ist (Primer, 2012) (siehe Abbildung 21). Durch dieses

Tandem Massenspektrometer sind zwei Massenselektionschritte möglich und dementsprechend eine kontrollierte Abtrennung von bekannten Interferenzen, da auch mit Einsatz einer Kollision-/Reaktionszelle nicht alle Interferenzen bei stark interferierten Analyten in komplexen Matrices entfernt werden können. Die Funktionsweise des ICP-MS-MS wird exemplarisch am Beispiel des Selen demonstriert. Das Hauptselenisotop auf der  $m/z$  80 wird stark interferiert durch doppelt geladene Ionen der Elemente Gd oder Dy bzw. durch  $40 \text{ Ar}^{2+}$ . Der erste Quadropol des ICP-MS-MS wird als Massenfilter eingesetzt und so werden alle Ionen eliminiert, die nicht eine  $m/z=80$  besitzen. Die Ionen des  $m/z=80$  treten in die Kollision-/Reaktionszelle ein und reagieren mit dem Reaktionsgas, in diesem Beispiel Sauerstoff (Primer, 2012). Dabei reagiert das Selen zu Selenoxid  $m/z=96$  („mass-shift“) und tritt in den zweiten Massenanalysator ein, der nur Ionen mit  $m/z=96$  passieren lässt. Da die restlichen Interferenzen nicht mit Sauerstoff reagieren, werden diese Interferenzen abgetrennt.

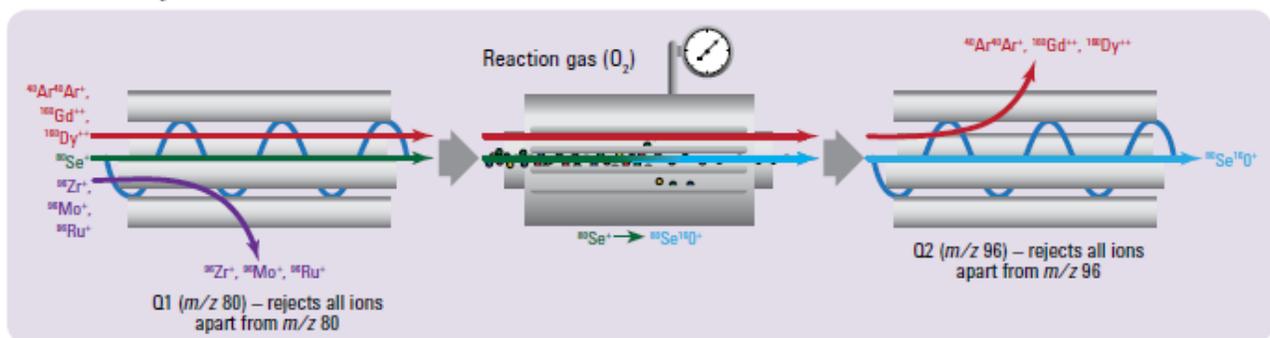


Abbildung 21 Schematischer Aufbau und Funktionsweise der einzelnen Bestandteile des 8800-Agilent-Triple Quadrupole ICP-MS am Beispiel des Selens (Quelle: Agilent Technologies 2012)

#### 4. Experimenteller Teil

Im dem folgenden Abschnitt werden zunächst die verwendeten Chemikalien und Reagenzien (Tabelle 2), die Verbrauchsmaterialien (Tabelle 3), Geräte (Tabelle 4) sowie die, für die Analyse der Proben und Auswertung der Daten genutzte Software (Tabelle 5) mit den jeweiligen Herstellerangaben aufgelistet. Die zugehörigen H/P-Sätze und Gefahrensystembole der Chemikalien sind als Anlage Tabelle A1 angehängt, entsprechend dem europäischen Kennzeichnungssystem *Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals* (GSH). Die Zertifikate der verwendeten Multielementstandards von Elemental Scientific-Standards (Inorganic Ventures, Christiansburg, USA) sind im Anhang hinterlegt. Bei den Arbeiten mit den benannten Gefahrstoffen wurden die entsprechenden Sicherheitsanweisungen befolgt und die Abfälle nach ihrer Einstufung getrennt gesammelt und fachgerecht entsorgt. Reinstwasser (18 M $\Omega$  cm), produziert mit einem Millipore Elix 3/Milli-Q Element Reinstwassersystem diente als Basis zur Herstellung aller Lösungen. Leitungswasser, welches über eine Ionenaustauscherkartusche gereinigt wurde, wurde als Basis für alle Kalibrierversuche der Passivsammler verwendet. Wenn möglich wurden die Laborarbeiten in einem Reinraum der Klasse 10000 durchgeführt. Bei Arbeitsschritten in anderen Laboratorien wurde unter einer Reinraumwerkbank (*clean bench*) der Klasse 100 gearbeitet. Alle verwendeten Gefäße und Passivsammlergehäuse wurden vor Verwendung mindestens 24 h in 1 % HNO<sub>3</sub> eingelegt. Für die Reinigung der Suprapure<sup>®</sup> Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Salzsäure (HCl) wurde eine zweifache Quarzdestillation (AHF Analysentechnik), angewendet.

**Tabelle 2:** Verwendete Chemikalien mit zugehörigen Herstellerangaben

Chemikalien und Reagenzien	Hersteller
Ammoniumacetat Bioultra	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, Dtl.
Essigsäure suprapure <sup>®</sup>	Merck, Darmstadt, Dtl.
ESI-Mix 35 in 7 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-Mix 36 in 7 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-MIX 37 in 7 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-MIX 38 in 10 % HCl	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-114 in 7% HNO <sub>3</sub> & 1,2 % HF	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-112 in 7 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-113 in 7 % HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
Indium	Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Dtl.
Natriumhydroxid	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, Dtl.
Natriumchlorid >99.8	Carl Roth, Karlsruhe, Dtl.
Natriumchlorid	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, Dtl.

**Tabelle 2 (Fortsetzung):** Verwendete Chemikalien mit zugehörigen Herstellerangaben

Chemikalien und Reagenzien	Hersteller
Scandium	Sigma-Aldrich Chemie, Steinheim, Dtl
Salpetersäure 65% suprapure®	Merck, Darmstadt, Dtl.
Salzsäure 30 % suprapure®	Merck, Darmstadt, Dtl.
Thallium	VWR International, Leicestershire, Dtl.
Titan	VWR International, Leicestershire, Dtl.

**Tabelle 3:** Verwendete Materialien mit zugehörigen Herstellerangaben

Materialien	Hersteller
Empore Chelating Disk, 47 mm	Bioanalytical Technologies 3M, St.Paul, USA
Celluloseacetat- Filter 0,45 µm	Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen, Dtl.
Diffusive gradient in thin films	Dgtreserach, Lancaster, England
Nucleopore Polycarbonate Membrane, 0,4µm	Whatman, Kent, England
Polycarbonate Druckfiltrationsystem	Sartorius, Göttingen, Germany
50 mL Digitubes	SCP Science, BaieD´Urfé, Kanada
Pipetten	Eppendorf AG, Hamburg, Dtl.
1,5 ml Eppendorf Reaktionsgefäße (safe lock tubes)	Eppendorf AG, Hamburg, Dtl.
Fackel + Schild	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Scott Sprühkammer, Quarz	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Chemcatcher Gehäuse	Universität Portsmouth, England

**Tabelle 4:** Verwendete Geräte mit zugehörigen Herstellerangaben

Geräte	Hersteller
Agilent 7500 cs ICP-MS	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Agilent 8800 cx ICP-MS-MS	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
ESI SC-4 DX Autosampler	Elemental scientific, Mainz, Germany
ASX-500 Autosampler	Cetec, Omaha, USA
“Durchflussbox”	Technikum, Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Titan Expositionssystem	Technikum, Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Titan Karussell	Technikum, Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Passivsammlerhalterungen Titan	Technikum, Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Passivsammlerhalterungen PTFE	Technikum, Helmholtz-Zentrum Geesthacht
Peristaltische Pumpe Perimax 12	Spectec, Erding, Dtl.
Pocket-FerryBox System	4H- JENA engineering GmbH, Jena, Dtl.
Leitfähigkeitssensor LM 1 S	Arno Willers GmbH, Hamburg, Dtl.
YSI Professional Plus Multisonde	Ecotech, Yellow Springs, USA
Laborrührer Eurostar 200 digital	IKA, Staufen, Germany
Waage	Sartorius, Göttingen, Dtl.
pH-Meter, inoLab pH Level 2	WTW GmbH, Weilheim, Dtl.
Membrandosierpumpe gamma/L	ProMinert, Heidelberg, Dtl.

**Tabelle 4 (Fortsetzung):** Verwendete Geräte mit zugehörigen Herstellerangaben

Geräte	Hersteller
Chromatographieschrank REC3004V24	Thermo Fisher, Asheville, USA
Chromatographieschrank	Nunc, Wiesbaden, Dtl.
Ultraschallbad	NeoLab®, Heidelberg, Dtl.
Mischbettpatrone Typ DF22	Arno Willers GmbH, Hamburg, Dtl.

**Tabelle 5:** Verwendete Software mit zugehöriger Herstellerangabe

Software	Hersteller
Microsoft Office Excel 2010	Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA
Din Test	Universitätsklinikum Heidelberg, Heidelberg, Dtl.
Microsoft® Office Excel 2003, SP2	Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA
ICP-MS ChemStation B.04.00	Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA
ICP-MS MassHunter B.01.01	Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA
ICP-MS MassHunter B.01.02	Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA

## 4.1 Anwendung der Passivsammler

### 4.1.1 Reinigung und Präparation der Passivsammler vor der Probennahme

#### *Chemcatcher®-Metal*

Für die Reinigung und Vorbereitung des Chemcatcher®-Metals, der mit einer Celluloseacetat-Membran (CA) (0,45 µm dick) und einer Chelatbildner Empore Disk™ Sammelphase ausgestattet ist, wurde eine Vorschrift von (3 M Deutschland GmbH, 2009) genutzt und leicht abgewandelt.

Als Filtrationseinheit wurde eine 47 mm Polycarbonat Druckfiltrationseinheit (Sartorius, Göttingen, Deutschland) verwendet.

Die Aufreinigung und Konditionierung erfolgte nach folgendem Schema:

1. Reinigung der PTFE-Passivsammlerteile in 1% HNO<sub>3</sub> für mindestens 24 h
2. Einlegen der CA-Membrane in 1 % HNO<sub>3</sub> über Nacht
3. Waschen der CA-Membrane mit Reinstwasser
4. Platzierung der Empore Disk auf der Basis der Filterapparatur, Filtrationseinheit zusammenbauen
5. Druck auf die Disk geben, danach mit 50 mL Reinstwasser benetzen
6. Reinstwasser durch die Disk saugen

7. 50 mL 3 M HNO<sub>3</sub> auf die Disk geben und mit Druck durch die Disk pressen, danach mit Druck Disk trocknen
8. 150 mL Reinstwasser auf die auf die Disk geben und mit Druck durch die Disk pressen, danach mit Druck Disk trocknen
9. 100 mL 0,1 M Ammoniumacetatpuffer (pH=5,3) auf die Disk geben und mit Druck durch die Disk pressen, danach mit Druck Disk trocknen
10. 150 mL Reinstwasser auf die Disk geben und mit Druck durch die Disk pressen, danach mit Druck trocknen
11. Disk auf die Unterlegscheibe des Chemcatchers<sup>®</sup> geben
12. Feuchte Membran auf die Disk legen, Oberteil des Chemcatcher<sup>®</sup>-Gehäuses festschrauben
13. Etwas Reinstwasser auf die Membran geben, Transportdeckel festschrauben
14. Fertig montierten Chemcatcher<sup>®</sup> in eine Polyethylen (PE)-Tüte legen, etwas Reinstwasser zugeben, bis zur Probenausbringung im Kühlschrank bei 4 °C lagern

#### *DGT-Sammler*

Der DGT Sammler wurde direkt ohne Vorreinigung oder Konditionierung exponiert, da er fertig montiert von DGT-Research ([www.dgtresearch.com](http://www.dgtresearch.com), Polyacrylamid-Hydrogel: 0,78 mm) bezogen wurde.

#### **4.1.2 Exposition der Passivsammler**

Die Passivsammler wurden zum jeweiligen Ausbringungsort in einer Kühlbox transportiert. An den Stationen wurden die Sammler möglichst schnell für die Ausbringung vorbereitet. Chemcatcher<sup>®</sup> wurden mit Kabelbinder an den Titankäfigen befestigt und die DGTs in PTFE-Käfige geschoben. Die Transportblanks werden im gleichen Zeitrahmen, der benötigt wurde, um die Passivsammler auszubringen, an der Luft exponiert und nach der Probenausbringung in PE-Tüten mit etwas Reinstwasser bei 4 °C kühl gelagert.

#### **4.1.3 Reinigung und Extraktion der Passivsammler**

##### *Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal*

Die Extraktion erfolgte nach der Vorschrift von 3 M (3 M Deutschland GmbH, 2009) in leicht abgewandelter Form.

1. Chemcatcher<sup>®</sup> nach Exposition von der Halterung lösen und mit Reinstwasser abspülen

2. Transportdeckel aufschrauben; Chemcatcher® in PE-Tüte mit einem geringen Volumina an Reinstwasser versetzen
3. Chemcatcher® in einer Kühlbox ins Labor transportieren
4. Transportdeckel abschrauben, oberes Gehäuse des Chemcatchers® entfernen
5. Membran von der Disk nehmen und Disk eventuell mit Reinstwasser reinigen
6. Disk auf der Druckfiltrationsanlage platzieren, Filtrationssystem zusammenbauen
7. Disk mit Druck trocknen, ein 50 mL Digitube als Probenauffanggefäß unter dem Filtrationssystem platzieren
8. 30 mL 3 M HNO<sub>3</sub> auf die Disk geben und mit Druck durch die Disk pressen, danach mit Druck Disk trocknen
9. 50 mL Probengefäß gegebenenfalls auf 30 mL mit 3 M HNO<sub>3</sub> auffüllen und mit 30 µL einer 1 ng/µl Lösung des Internen Standards Indium versetzen

#### *DGT Sammler*

Die Extraktion erfolgt nach einer Arbeitsanweisung von dgtresearch (Zhang, 2003) in leicht abgewandelter Form.

1. DGT nach der Exposition aus der Halterung nehmen und mit Reinstwasser abspülen
2. DGT in einer PE-Tüte mit geringen Volumina an Reinstwasser versetzen
3. DGT in einer Kühlbox ins Labor transportieren
4. DGT Halterung mit einem sauberen Schraubenzieher an der Seite öffnen
5. Membran und Hydrogel entnehmen, Sammelgel in ein 1,5 mL Eppendorf Reaktionsgefäß mit einer Pinzette überführen
6. 1 mL konz. HNO<sub>3</sub> in das Reaktionsgefäß pipettieren
7. Reaktionsgefäß über Nacht auf einem Laborschüttler stellen
8. Sammelgel aus dem Reaktionsgefäß entnehmen Schritt 6-7 wiederholen
9. Sammelgel entnehmen und Extrakte vereinigen und mit 2 µL eines 1 ng/µl Lösung des Internen Standards Indium versetzen
10. Für die Analyse 1 mL Extrakt in ein 10 mL Tube pipettieren und auf 10 mL mit Reinstwasser auffüllen





studiert  
 Interner Standard

Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85
		Ac 89														
			Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
			Th 90	Pa 91	U 92											

**Abbildung 24:** Ausgewählte Elemente, die in der Dissertation untersucht wurden

#### 4.2.2 Analytik der Schöpfproben

Während der Expositionen der Passivsammler wurden punktuell Meerwasserproben entnommen. Alle Meerwasserproben wurden in vorgereinigte Probenflaschen gefüllt und gekühlt ins Labor transportiert. Die Bearbeitung der Meerwasserproben erfolgte auf Basis einer Vorschrift von Kremling und Brüggmann (1999).

##### *Filterblank*

1. Polycarbonate Druckfiltrationsystem gründlich mit Reinstwasser reinigen
2. Platzierung des Nucleopore Polycarbonate Filters auf der Basis der Filterapparatur, Filtrationseinheit zusammenbauen
3. 350 mL angesäuertes Reinstwassers aus einer 500 mL PE-Flasche mit Druck durch den Filter ziehen
4. Restliche 150 mL aus der PE-Flasche über die Disk geben und PE-Flasche als Auffanggefäß unter das Filtrationssystem stellen, mit Druck das Wasser durch den Filter ziehen

##### *Meerwasserprobe*

1. Polycarbonate Druckfiltrationsystem gründlich mit Reinstwasser reinigen

2. Platzierung des Nucleopore Polycarbonate Filters auf der Basis der Filterapparatur, Filtrationseinheit zusammenbauen
3. 500 mL angesäuertes Reinstwasser aus einer 500 mL PE-Flasche mit Druck durch den Filter ziehen
4. Circa 50 mL Probe auf den Filter geben und mit Druck durch den Filter pressen, Wasser verwerfen
5. Leere 500 mL PE-Flasche als Auffanggefäß platzieren, Wasserprobe auf den Filter geben und mit Druck durch den Filter pressen (möglichst 500 mL Probe auffangen, bei hohem Schwebstoffanteil weniger Probe)
6. Probe mit 500 µl konz. HNO<sub>3</sub> versetzen und in einer PE-Tüte bei 4°C lagern
7. Zur Analyse 50 mL Probe in ein gereinigtes 50 mL Digtube überführen

Für die Analyse von den salzhaltigen Schöpfproben wurde ein Agilent 8800 ICP-MS-MS (Agilent Technologies, Waldbronn, Deutschland) verwendet, welches an einen ESI SC-4 DX Fast Autosampler (Elemental Scientific, Mainz, Deutschland) gekoppelt wurde. Das Gerät wurde vor der Benutzung standardmäßig mit einer 10 ppb Tunelösung getunt. Um den Einfluss der salinen Matrix und damit entstehenden Interferenzen zu minimieren, wurde der high matrix introduction (HMI) Mode des 8800-ICP-MS-MS verwendet. Der HMI-Mode ist eine Modifikation des Probeneinlasssystems, mit dem es möglich wird, durch die zusätzliche Zugabe von Argongas zwischen Sprühkammer und Fackel, das Probenaerosol zu verdünnen, bevor es in das Plasma eintritt. Zusätzlich wurde ein Argonbefeuchter angeschlossen, um die Salzablagerung am Zerstäuber zu verringern und damit eine Stabilität der Messung über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten. Die für die Messung verwendeten optimierten Parameter sind in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6:** Geräteparameter des Agilent 8800 -ICP-MS-MS für die Quantifizierung der Wasserproben

<b>8800 -ICP-MS-MS</b>	
Probeneinführung	Argon-Befeuchter
Zerstäuber	Konzentrisch ESI PFA
Sprühkammer	Quartz Scott
Interface	Sampler Cone: Nickel Skimmer: Nickel
Linsensystem	cx
Wiederholungen	10
Plasma Mode	High matrix introduction (HMI-mode) 1:10

### 4.2.3 Analyse der Passivsammlerextrakte

Die Quantifizierung aller Passivsammlerextrakte erfolgte mit einem Agilent 7500-cs-ICP-MS System, das an einem Cetac-ASX500 Autosampler gekoppelt war. Die Sprühkammer, die Fackel, die Konen und das Linsensystem wurden nach Bedarf mit Reinstwasser im Ultraschallbad gereinigt. Das Instrument wurde vor Benutzung mit einem 10 ppb Tunelösung standardmäßig getunt.

Die verwendeten Geräteparameter für die Analyse der Passivsammlerextrakte sind in der folgenden Tabelle beschrieben:

**Tabelle 7:** Geräteparameter am Agilent 7500 cs-ICP-MS für die Quantifizierung der Passivsammlerextrakte

<b>7500 cs-ICP-MS</b>	
Zerstäuber	Konzentrisch ESI PFA
Sprühkammer	Quartz Scott
Interface	Sampler Cone: Nickel Skimmer: Nickel
Linsensystem	cs
Zellgas	Helium 4 mL/min; Hydrogen 5 mL/min
Wiederholungen	10
Trärgas	0.90 – 0.99 mL/min
Make up Gas	0.14 – 0.20 mL/h
Rf. power	1600
Sample depth	6 mm

### 4.2.4 Berechnung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration

Chemcatcher®

Die Berechnung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration erfolgt im einfachsten Fall unter der Verwendung geeigneter Kalibrierdaten, die im Labor unter ähnlichen Bedingungen (z.B. Fließgeschwindigkeit, Temperatur, pH...) aufgenommen wurden. Da die zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration im linearen Bereich nur von der Expositionszeit und der Sammelrate abhängig ist, kann diese über Gleichung (8) berechnet werden.

$$c_{TWA} = \frac{(m - m_o)}{R_s t} \quad (8)$$

### Beispiel- Berechnung für Lanthan

Bespielhaft sollte die Berechnung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration für Lanthan demonstriert werden.

Die Substanzmenge an Lanthan auf der Empore Disk betrug 8,6 ng nach 14-tägiger Exposition, der Mittelwert der drei Feldblindwerte 2,5 ng. Als Sammelrate wurde eine experimentelle Sammelrate für 13 °C und 0,5 m s<sup>-1</sup> eingesetzt, da die durchschnittliche Wassertemperatur während der Exposition bei 13,3 °C lag und von einer mittleren Fließgeschwindigkeit ausgegangen wurde.

$$m = 8,6 \text{ ng}$$

$$m_o = 2,5 \text{ ng}$$

$$R_{sLanthan} = 1,14 \text{ mL h}^{-1}$$

$$t = 14 \text{ d} = 336 \text{ h}$$

$$C_{TWA} = \frac{(8,6 \text{ ng} - 2,5 \text{ ng})}{1,14 \text{ mL h}^{-1} \times 336 \text{ h}}$$

Somit ergab sich nach Einsetzen aller Parameter eine zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration  $C_{TWA}$  für Lanthan von 0,016 ng mL<sup>-1</sup>.

### DGT

Die Berechnung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration erfolgte unter Verwendung experimentell ermittelter Diffusionskoeffizienten. Da die zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration in der linearen Aufnahme phase nur vom Diffusionskoeffizienten und der Expositionszeit abhängt, kann diese über Gleichung 9 berechnet werden.

$$C_{TWA} = \frac{m \Delta g}{DtA} \quad (9)$$

### Beispiel Berechnung für Lanthan

Bespielhaft sollte die Berechnung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration für Lanthan demonstriert werden.

Die Substanzmenge in dem Sammelgel des DGT wurde berechnet über Gleichung 10.

$$m = \frac{C_e(V_{HNO_3} + V_{Gel})}{f_e} \quad (10)$$

$$c_{eLanthan} = 0,5 \text{ ng mL}^{-1}$$

$$V_{HNO_3} = 2 \text{ mL}$$

$$V_{Gel} = 0,15 \text{ mL}$$

$$f_{eLanthan} = 0,73$$

$$m = \frac{0,5 \text{ ng mL}^{-1} \times (2 \text{ mL} + 0,15 \text{ mL})}{0,73}$$

Die Substanzmenge von Lanthan, die von dem Sammelgel des DGT während einer 14-tägigen Expositionsphase aufgenommen wurde, entsprach 1,15 ng.

Die zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration konnte anschließend über Gleichung 9 berechnet werden.

$$m_{Lanthan} = 1,15 \text{ ng}$$

$$\Delta g = 0,94 \text{ mm (Dicke des Hydrogels + Dicke der Membran)}$$

$$D = 3,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$A = 3,14 \text{ cm}^2$$

$$t = 14 \text{ d} = 336 \text{ h} = 1209600 \text{ s}$$

$$c_{TWA} = \frac{1,15 \text{ ng} \times 0,094 \text{ cm}}{3,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \times 1209600 \text{ s} \times 3,14 \text{ cm}^2}$$

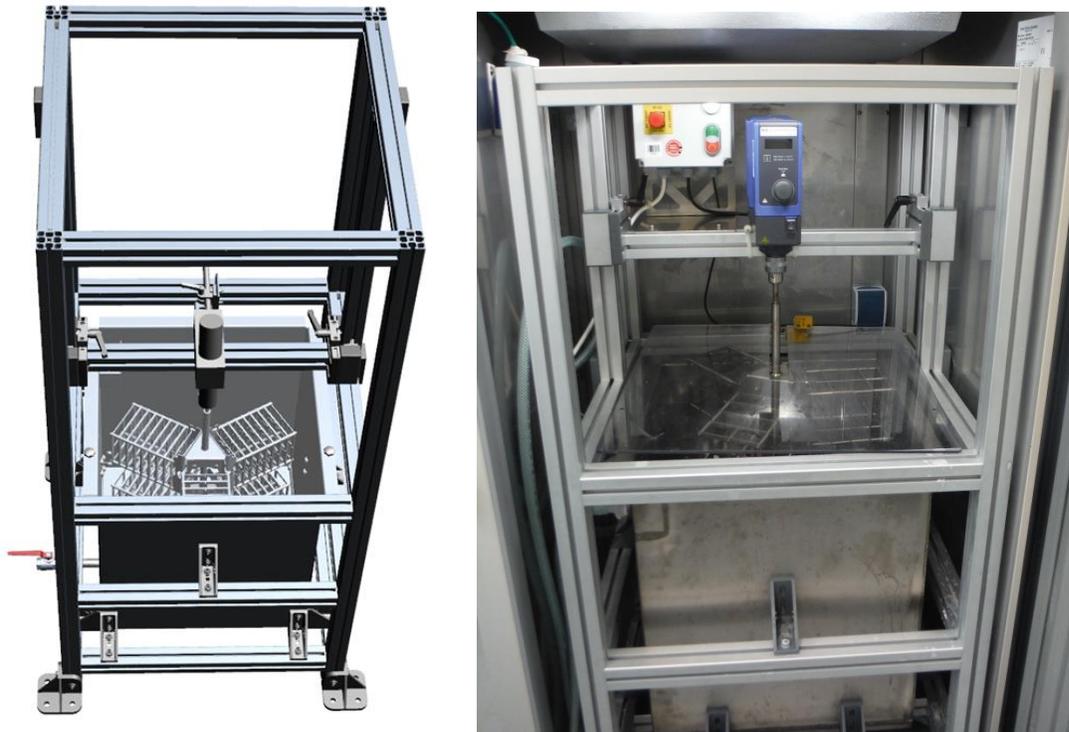
Damit ergab sich nach Einsetzen aller Parameter eine zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration  $c_{TWA}$  für Lanthan von  $0,009 \text{ ng mL}^{-1}$ .

### 4.3 Kalibrierung der Passivsammler

#### 4.3.1 Laborkalibrierung des Chemcatchers®

Die Kalibrierung erfolgte in einen Tankexpositionssystem, welches in der hauseigenen Werkstatt nach vorheriger Konstruktion angefertigt wurde (Abbildung 25). Der Aufbau bestand aus einem rechteckigen Titantank (Volumen 120 L), in dessen Mitte sich ein Titan-Karussell befand. Das Karussell wurde durch einen elektronischen Laborrührer (Heidolph IKA Eurostar 200 digital, Staufen, Deutschland) auf eine kontinuierliche Fließgeschwindigkeit eingestellt. An dem Karussell wurden sechs Passivsammlerhalterungen, Titankäfige für die Exposition von Chemcatchern® und PTFE-Käfige für DGTs, befestigt. Das Tanksystem besaß einen Abfluss und einen Überlauf. Während der Experimente wurden zwei 250 L Polyethylen- Dosierbehälter

(ProMinert, Heidelberg, Deutschland) als Vorratsgefäß für demineralisiertes Wasser, Leitungswasser, das über eine DF22 Mischbettpatrone der Arno Willers GmbH (Hamburg, Deutschland) geleitet wurde, verwendet.



**Abbildung 25:** Tankexpositionssystem: links technische Zeichnung; rechts Foto des Versuchsaufbaus (Quelle: links V. Langhans, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, rechts: J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

Das demineralisierte Wasser wurde mit einer Magnet-Membrandosierpumpe gamma/ L (ProMinert, Heidelberg, Deutschland) mit  $5 \text{ L h}^{-1}$  in den Durchflusstank gepumpt. Die Elementlösung mit einer Nominalkonzentration von  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  wurde mit einer peristaltischen Pumpe (Spetec Perimax 12, Erding, Germany) mit einer Geschwindigkeit von  $5 \text{ mL h}^{-1}$  in den Tank gepumpt, um eine nominale Elementkonzentration von  $1 \text{ ng mL}^{-1}$  einzustellen. Die Ionenstärke wurde auf  $0.005 \text{ M NaCl}$ -Lösung eingestellt und mit einer peristaltischen Pumpe (Spetec Perimax 12, Erding, Germany) in das Tanksystem geleitet. Das Tanksystem befand sich in einem Klimaschrank zur konstanten Temperatureinstellung. Die pH-Wert Einstellung erfolgte durch manuelle Zugabe von 20 % Natriumhydroxid-Lösung. Die Temperatur und der pH-Wert wurden während der Versuchsdauer mehrmals täglich mit einer YSI- Multisonde (Ecotech, Bonn, Deutschland) gemessen. Der Versuchsaufbau wurde mindestens 24 h vor der Probenexposition im Leerlauf gestartet, um eine Sättigung der Metalle im System zu erhalten.

Bei jedem Experiment wurden zweimal täglich Wasser aus dem Ablauf des Tanksystems entnommen. Dazu wurde ein 50 mL Gefäß mit Wasser aus dem Ablaufschlauch gefüllt und mit 50  $\mu\text{L}$  konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt. Jede Chemcatcher<sup>®</sup> Probenahme erfolgte in einer Dreifachbestimmung und für jedes Experiment wurden drei Sammler als Blindwert vermessen, um eine eventuell vorhandene Kontamination durch den Produktions- oder Aufarbeitungsprozess zu detektieren. Die Blindwertpassivsammler wurden während der Experimente in Reinstwasser bei 4 °C aufbewahrt.

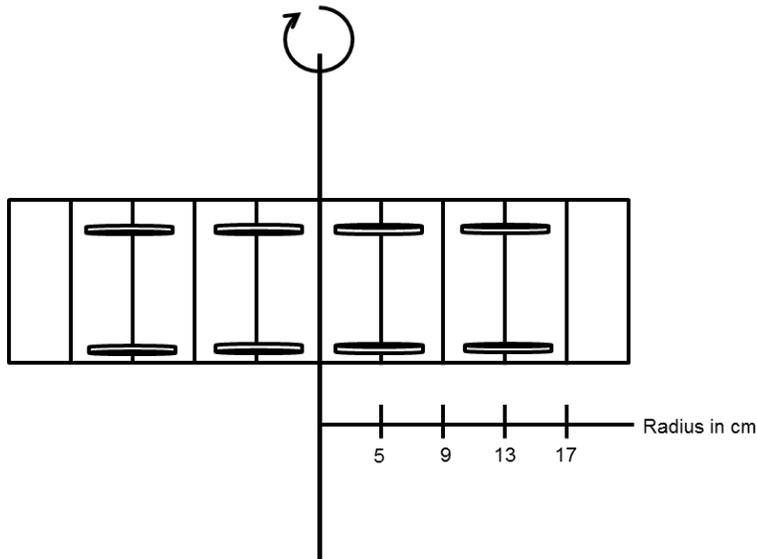
Die Kalibrierlösung wurde in einer vorgereinigten 500 mL PE-Flasche angesetzt. Dazu wurden 200 mL Reinstwasser vorgelegt und von den Multielementstandards von Inorganic Ventures ESI- 35, 36, 37, 38 je 5000  $\mu\text{L}$  und den Einzelementstandards Yttrium, Titan, Thallium und Scandium von Sigma Aldrich je 500  $\mu\text{L}$  zugegeben. Anschließend wurden 500  $\mu\text{L}$  konz.  $\text{HNO}_3$  zur Stabilisierung der Elemente hinzu pipettiert und mit Reinstwasser auf 500 mL aufgefüllt.

Die Natriumhydroxidlösung 20 % wurde in einem 100 mL Glasmaßkolben durch Vorlage von 20 g Natriumhydroxid-Pellets und Auffüllen mit Reinstwasser bis zum Eichstrich angesetzt.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Aufnahmekinetik der Metalle zu überprüfen, wurden die Laborexperimente unter verschiedenen Temperaturen durchgeführt (7°C, 13°C, 21°C). Zur Durchführung des 7 °C Laborexperimentes wurde der Expositionstank in einen Chromatographieschrank (Thermo Fisher REC3004V24, Asheville, NC USA) aufgestellt und der Klimaschrank auf 4 °C gekühlt. Für den 13°C Kaliberversuch wurde ein Chromatographieschrank (Nunc, Wiesbaden, Dtl.) verwendet, der durch einen technischen Defekt ausschließlich nur noch auf einer Temperatur von 13 °C arbeitete. Bei der Durchführung des 21 °C Versuches wurde der Klimaschrank ausgestellt und die Laborklimaanlage auf 21 °C reguliert. Alle Temperaturversuche wurden bei einer konstanten Rührgeschwindigkeit von 30 U  $\text{min}^{-1}$  und einer Konzentration von 1 ng  $\text{mL}^{-1}$  durchgeführt.

Um den Einfluss der Wasserturbulenz auf die Aufnahmekinetik der Metalle zu überprüfen, wurden die Laborexperimente unter verschiedenen Wasserturbulenzen durchgeführt. (0,25  $\text{m s}^{-1}$ , 0,5  $\text{m s}^{-1}$  und 1  $\text{m s}^{-1}$ ). Zur Durchführung des 0,25  $\text{m s}^{-1}$  und 0,5  $\text{m s}^{-1}$  Versuches wurde der Rührer auf eine Rührgeschwindigkeit von 30 U  $\text{min}^{-1}$  eingestellt. Für die Einstellung von einer nominalen Geschwindigkeit von 0,25  $\text{m s}^{-1}$  wurden die Chemcatcher<sup>®</sup> an den innersten Käfigbereich und für 0,5  $\text{m s}^{-1}$  in den 3. äußersten Bereich angebracht. Diese Vorgehensweise wird in Abbildung 26 verdeutlicht. Für die Kalibrierung von 1  $\text{m s}^{-1}$  wurde der Rührer auf eine

Rührgeschwindigkeit von  $70 \text{ U min}^{-1}$  eingestellt. Alle Versuche zur Untersuchung der Wasserturbulenz wurden bei  $13 \text{ °C}$  und einer Elementkonzentration von  $1 \text{ ng mL}^{-1}$  durchgeführt.



**Abbildung 26:** Versuchsaufbau für die gleichzeitige Kalibrierung der Chemcatcher® bei einer Wasserturbulenz von  $0,25 \text{ m s}^{-1}$  und  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  durch Veränderung des Radius der Chemcatcher® am Käfig

Um den Einfluss des Salzgehaltes auf die Aufnahmekinetik der Metalle zu überprüfen, wurden die Laborexperimente unter verschiedenen Salinitäten ( $0 \text{ PSU}$  und  $15 \text{ PSU}$ ) durchgeführt. Für die Herstellung von  $15 \text{ PSU}$ -haltigem Wasser wurden  $3,75 \text{ kg}$  Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) auf  $250 \text{ L}$  demineralisiertes Wasser eingewogen. Dabei wurde die  $\text{NaCl}$ -Menge auf kleinere Mengen aufgeteilt und vor Zugabe in das Vorratsgefäß mit Wasser vorgelöst. Die drei Vorratsgefäße wurden mit jeweils 3 Aquariumpumpen am Boden bestückt, um das  $\text{NaCl}$  in Lösung zu halten und das gesamte Wasservolumen gut zu durchmischen. Auf dem dritten Vorratsgefäß wurde eine Magnet-Membrandosierpumpe gamma/ L (ProMinert, Heidelberg, Deutschland) befestigt und aus diesem Vorratsgefäß kontinuierlich salzhaltiges Wasser in die anderen Dosierbehälter gepumpt. Die Leitfähigkeit ( $L$  in  $\text{ms cm}^{-1}$ ) wurde, während der Versuche, mehrmals täglich mit einer YSI Multisonde (Ecotech, Bonn, Deutschland) gemessen und anschließend in den Salzgehalt ( $S$  in  $\text{PSU}$ ) mit Gleichung 11 umgerechnet.

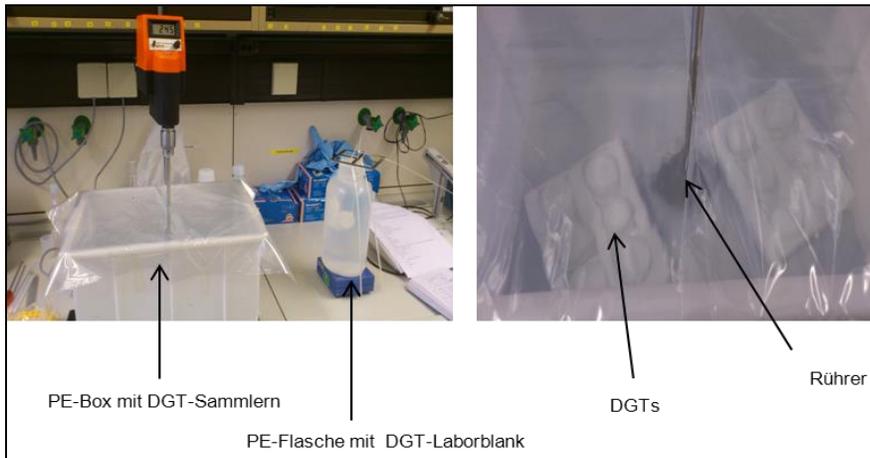
$$S = \frac{L_{20^\circ\text{C}} - 0,7}{1,44} \quad (11)$$

Alle Versuche zur Untersuchung des Einflusses des Salzgehaltes wurden bei  $13 \text{ °C}$  und einer Elementkonzentration von  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$  durchgeführt. Der Salzversuch wurde bei einer

geringeren Konzentration als die anderen Kalibrierversuche durchgeführt, um die Aufnahmeraten unter möglichst realer Feldkonzentration bestimmen zu können.

#### 4.3.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für ausgewählte Elemente

In einer mit  $\text{HNO}_3$ -gereinigten Polyethylen- (PE) -Kiste wurden 12 DGT Sammler in 10 L mit  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  multielementhaltigem Wasser exponiert. Das Wasser wurde für die gesamte Expositionszeit mit einem Laborrührer durchwirbelt. 2 DGTs wurden als Blindwerte für 32 h in Reinstwasser aufbewahrt. Bei 4h, 8h, 24h und 32h wurden jeweils 2 DGTs entnommen und in einer PE-Tüte mit etwas Reinstwasser bei  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Temperatur und der pH-Wert wurden zu jedem Probenentnahmepunkt mit einer YSI Multisonde gemessen und eine Wasserprobe genommen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27** Versuchsaufbau zur Bestimmung des metall- spezifischen Diffusionskoeffizienten unter Verwendung des DGT-Sammlers (Quelle: J.Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

#### 4.3.3 Berechnung der Sammelrate

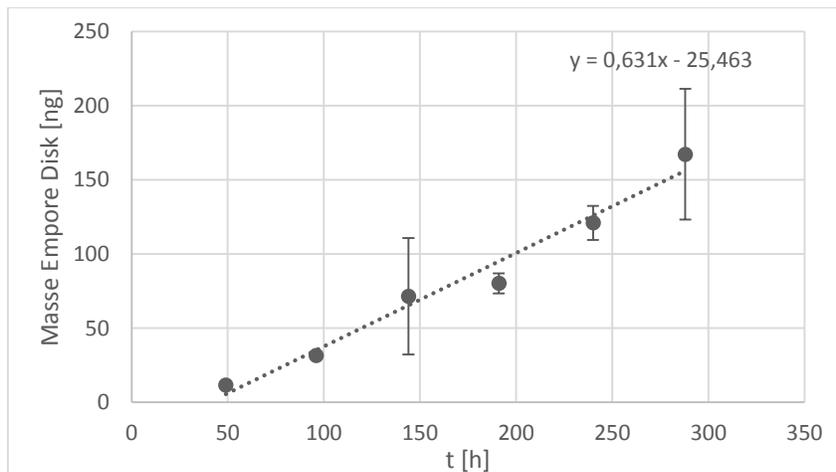
Die metall- spezifische Sammelrate wurde durch experimentelle Laborversuche unter Verwendung eines Expositionstanksystems ermittelt. Zu definierten Zeitpunkten wurden Passivsammler aus dem System entnommen und analysiert. Die angereicherte Masse wurde gegen die Expositionszeit aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die metall-spezifische Sammelrate ( $R_s$ ) ergibt sich als der Quotient des Anstieges der Regressionsgeraden ( $m_{\text{Gerade}}$ ) dividiert durch den Mittelwert der Wasserkonzentration des Metalls über den Expositionszeitraums ( $c_{w(t)}$ ), dargestellt in Gleichung 12.

$$R_s = \frac{m_{\text{Gerade}}}{c_{w(t)}} \quad (12)$$

Die Unsicherheit der Sammelrate kann mit Hilfe des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet werden, dabei werden die verschiedenen Unsicherheitsfaktoren der Sammelrate berücksichtigt, im vorliegendem Fall die Abweichung der Wasserkonzentration über den Expositionszeitraum ( $s_{c_w(t)}$ ) und der Fehler der linearen Regressionsgeraden ( $s_{m_{Gerade}}$ ). Die Unsicherheit der Sammelrate ( $s_{R_s}$ ) wird berechnet nach Gleichung 13.

$$s_{R_s} = R_s \sqrt{\frac{s_{c_w}^2}{c_{w(t)}^2} + \frac{s_{m_{Gerade}}^2}{m_{Gerade}^2}} \quad (13)$$

Die Berechnung der Sammelrate soll am Beispiel des Lanthans, da dieses Element repräsentativ für alle Seltenen Erden steht, demonstriert werden.



**Abbildung 28:** Darstellung der linearen Regressionsgeraden für Lanthan des Kalibrierversuchs bei 13°C, 0,5 m s<sup>-1</sup> und pH=8

In Abbildung 28 wurde die lineare Regressionsgerade des Lanthan dargestellt, die sich ergab bei der Auftragung der Masse der Empore Disk (n=3) gegen die Expositionszeit bei dem Kalibrierversuch für 13°C; 0,5 m s<sup>-1</sup> und pH=8. Die Regressionsgerade wurde mit dem F-Test nach Mandel mit dem Programm DinTest (Universität Heidelberg, Heidelberg, Dtl.) auf Linearität getestet. Der Anstieg der Geraden betrug 0,63 ± 0,05 ng h<sup>-1</sup>. Der Mittelwert der täglich entnommenen Wasserproben betrug 0,86 ± 0,21 ng mL<sup>-1</sup>.

$$R_s = \frac{0,63}{0,86}$$

$$s_{R_s} = 0,73 \text{ ng mL}^{-1} \sqrt{\frac{0,21 \text{ ng mL}^{-1^2}}{0,86 \text{ ng mL}^{-1^2}} + \frac{0,05 \text{ ng h}^{-1^2}}{0,63 \text{ ng h}^{-1^2}}}$$

Damit ergab sich eine Sammelrate von  $0,73 \text{ mL h}^{-1} \pm 0,18 \text{ mL h}^{-1}$  für Lanthan für  $13^\circ\text{C}$ ,  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  und  $\text{pH}=8$ .

#### 4.3.4 Berechnung des Diffusionskoeffizienten

Der metall-spezifische Diffusionskoeffizient wurde experimentell für eine definierte Temperatur ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurde mit dem experimentell ermittelten Labordiffusionskoeffizienten über die *Stokes-Einstein Gleichung* für alle weiteren Temperaturen berechnet. Zu definierten Zeitpunkten wurden DGTs aus dem System entnommen und analysiert. Der Quotient der angereicherte Masse dividiert durch den Mittelwert der Wasserkonzentration wurde gegen die Expositionszeit aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Der metall-spezifische Diffusionskoeffizient ( $D$ ) ergibt sich als der Quotient aus dem Anstieg der Regressionsgeraden ( $m_{\text{Gerade}}$ ) multipliziert mit der Dicke der diffusionslimitierenden Barriere ( $\Delta g = \text{Dicke Membran} + \text{Dicke Hydrogel}$ ) dividiert durch die Aufnahme­fläche des DGT Sammlers ( $A$ ), siehe Gleichung 14.

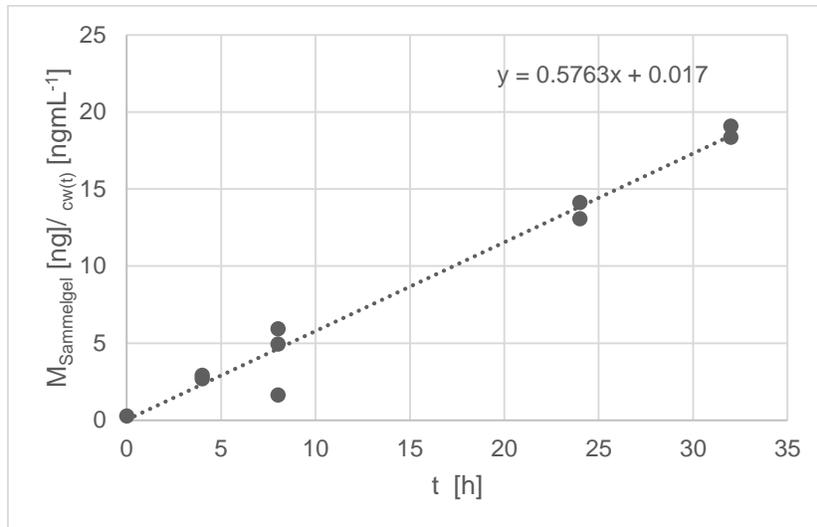
$$D = \frac{m_{\text{Gerade}} \Delta g}{A} \quad (14)$$

Der erhaltene Wert wird anschließend in die *Stokes-Einstein Gleichung* (Zhang and Davison, 1995) eingesetzt unter Variation der Temperatur ( $T$ ), siehe Gleichung 15.

$$\log D_T = \frac{1,370223(T-25) + 8,3610^{-4}(T-25)^2}{109+t} + \log \frac{D_{25}(273+T)}{298} \quad (15)$$

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten soll beispielhaft an Lanthan demonstriert werden.

In Abbildung 32 ist die lineare Regressionsgerade des Lanthan dargestellt, die sich ergab bei der Auftragung der Masse des Sammelgels gegen die Expositionszeit bei  $19^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 29:** Darstellung der linearen Regressionsgerade, die sich bei der experimentellen Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei 19 °C für Lanthan unter Nutzung des DGT ergab. Es wurde die Masse des Lanthans als Quotient von Sammelgel und Wasserkonzentration gegen die Expositionszeit aufgetragen.

$$m = 0,58 \text{ ng/ng mL}^{-1} = 0,58 \text{ cm}^3$$

$$D = \frac{0,58 \text{ cm}^3 \times 0,094 \text{ cm}}{3,14 \text{ cm}^2}$$

Es ergab sich ein Diffusionskoeffizient von  $4,7923 \cdot 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für Lanthan bei 19 °C.

Anschließend wurde der Diffusionskoeffizient für 25 °C berechnet. Für die Berechnung von  $D_{25}$  wurde die Gleichung 15 nach  $D_{25}$  umgestellt und der experimentelle Diffusionskoeffizient für 19 °C eingesetzt:

$$\log D_{25} = \log 4,7923 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} - \frac{1,370223(19-25) + 8,3610^{-4}(19-25)^2}{109+19} + \log(298) - \log(273 + 19)$$

Somit ergab sich für Lanthan ein  $D_{25}$  von  $5,8474 \cdot 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dieser  $D_{25}$  wurde in Gleichung 15 eingesetzt und der Diffusionskoeffizient für jede weitere Temperatur berechnet.

#### 4.4 Entwicklung einer alternativen Feldexpositionsapparatur für Passivsammler

Für die Entwicklung eines neuartigen Feldexpositionssystems wurden in enger Zusammenarbeit mit dem Konstrukteur Herrn Volker Langhans verschiedene Konstruktionsskizzen erarbeitet und die finale Version vom Technikum des Helmholtz-Zentrum Geesthacht als Prototyp in zweifacher Ausführung angefertigt.

Die Vorgaben an das System waren:

- transportabel und leicht
- passend für den Anschluss an gängige Wasserpumpensysteme
- Verwendung von Materialien, die sowohl beständig sind bei Einsatz in Küstengewässern sowie kontaminationsfrei von Spurenmetallen
- integriertes Rührsystem, das extern ansteuerbar ist
- Einsatz von mindestens 6 Replikaten eines jeden Passivsammlersystems
- erste Probeneinsätze sollten für den Einsatz von DGT und Chemcatcher® angefertigt werden

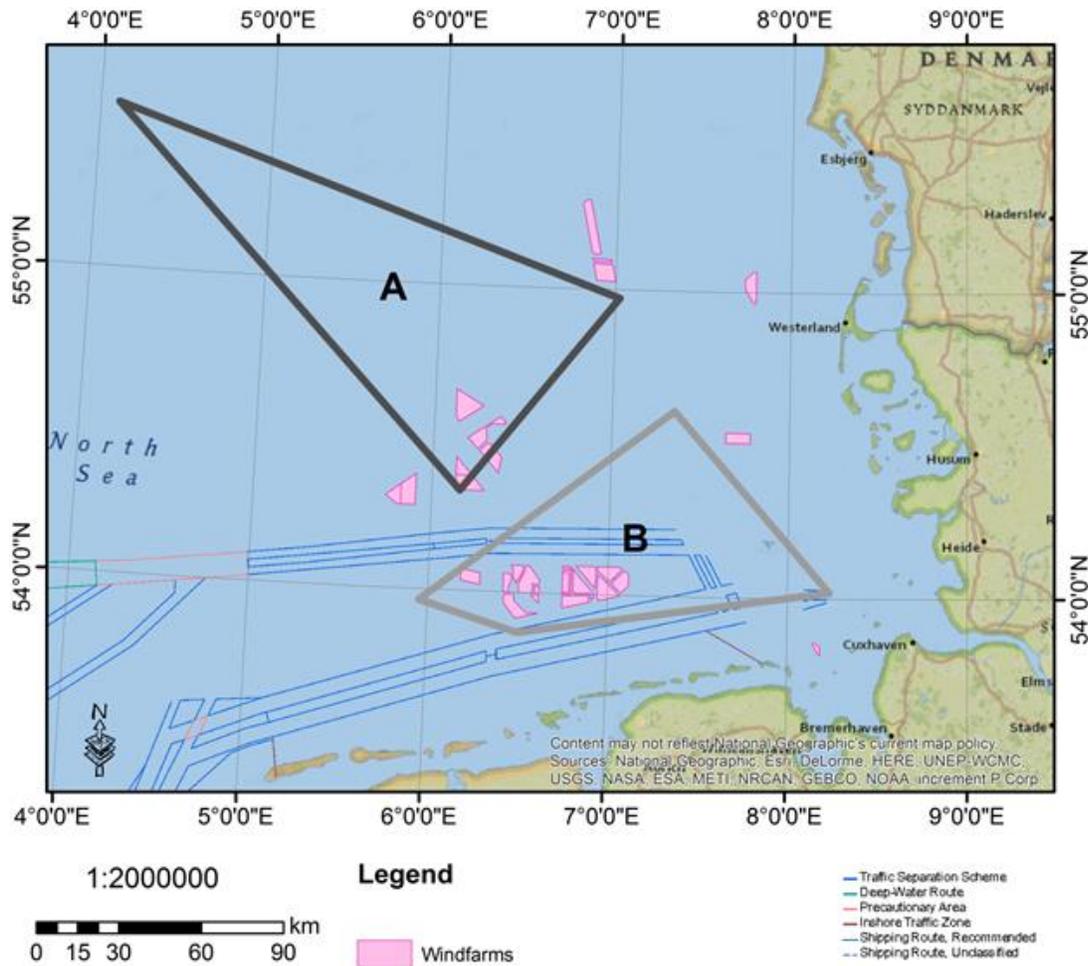
## **4.5 Anwendung der Passivsammlern in Feldexpositionen**

### **4.5.1 Feldtest eines Prototypen der mobilen Durchflussbox**

Ziel dieser Forschungsausfahrt sollte es sein die mobile Anwendung der Durchflussbox auf einem Schiff zu demonstrieren und erste zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentrationen von Seltenen Erden in der Deutschen Bucht aufzunehmen. Dazu wurde ein Prototyp auf einer Forschungsfahrt mit dem Forschungsschiff (FS) Heincke (Alfred-Wegener Institut, Bremerhaven) im Mai 2014 in der Deutschen Bucht eingesetzt (HE422). Die Forschungsfahrt wurde im Rahmen des NOAH-Projektes durchgeführt (North Sea – Observation and Assessment of Habitat).

#### ***4.5.1.1 Beschreibung des Beprobungsareal***

Das Feldexperiment wurde in der Deutschen Bucht ausgeführt. Dabei wurden zwei Felder für die Beprobung mit Passivsammlern ausgewählt, die einem unterschiedlichen anthropogenen Einfluss unterliegen. Dabei besaß Feld A (off-shore) einen geringen industriellen und Feld B (near-shore) einen hohen industriellen Input. Abbildung 30 soll anhand einer Karte der Deutschen Bucht wichtige Einflüsse der industriellen Belastung veranschaulichen, dabei sind in der Farbe Rosa die momentan bestehenden Windparks und in Blau die hochfrequentierten Schiffsrouten eingezeichnet.

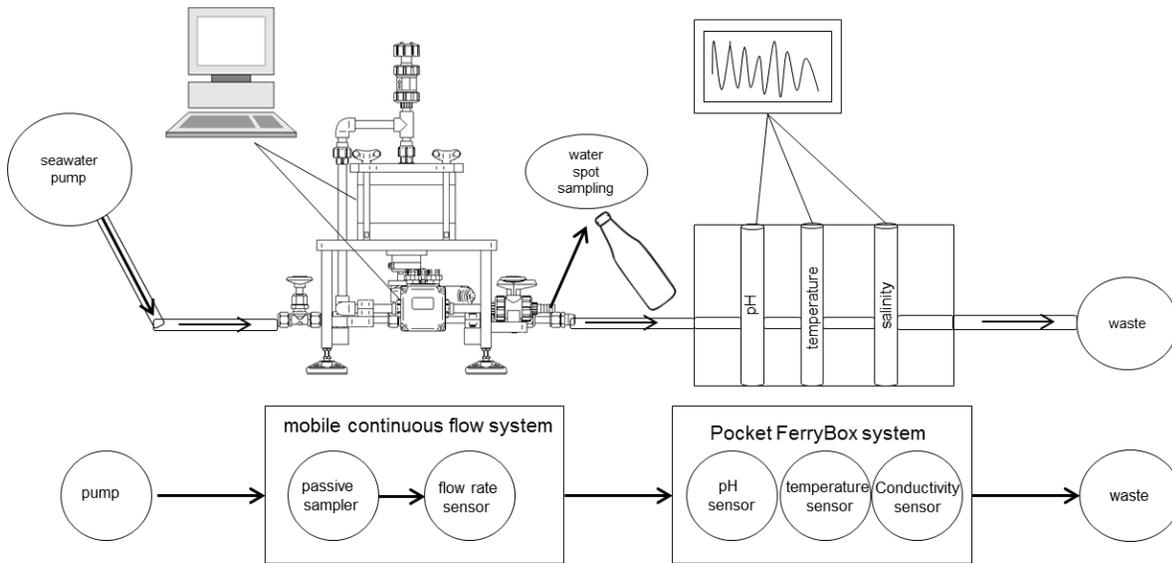


Quelle: [https://www.geoseaportal.de/wss/service/CONTIS\\_Administration/guest?](https://www.geoseaportal.de/wss/service/CONTIS_Administration/guest?)

**Abbildung 30:** Karte der Probenahmestationen mit bestehenden Windparks (rosa) und den Schifffahrtsrouten (blau) der Heincke Fahrt 422 im Mai 2014, Feld A: gering anthropogen beeinflusst und Feld B: stark anthropogen beeinflusst (Quelle: [https://geoseaportal.de/wss/service/Contis\\_Administration/gues?](https://geoseaportal.de/wss/service/Contis_Administration/gues?))

#### 4.5.1.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau wurde schematisch in Abbildung 31 dargestellt. Als externer Pumpenanschluss wurde ein Reinstseewasseranschluss im vorderen Labortrakt des Nasslabors des Schiffs genutzt. Das Seewasser wurde mit einer PE-Pumpe aus einer Tiefe von mindestens 3 m gefördert, dabei waren alle Schläuche und Schlauchverbindungen aus metallfreien Polyvinylchlorid (PVC-U) (Kocker, 2014). Das Pumpensystem wurde 24 h vor Beginn des Versuchs angeschaltet, um alle Rohrleitungen mit frischem Meerwasser durchzuspülen.



**Abbildung 31:** Verwendeter experimenteller Versuchsaufbau eines Prototyps der Durchflussbox auf dem FS Heincke im Mai 2014

An den Prototypen wurde am Abflussschlauch ein Pocket-FerryBox System angeschlossen. Das FerryBox-System, das als kontinuierliches automatisiertes Messsystem entwickelt wurde (Petersen *et al.*, 2008), detektierte kontinuierlich (eine Messung pro Minute) während des gesamten Expositionszeitraumes die physikochemischen Parameter Salinität, pH-Wert und Temperatur. Die Ergebnisse der kontinuierlichen Beprobung des FerryBox-Systems sind in Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8:** Physikochemischen Parameter aufgenommen mit einem Pocket-FerryBox System in der Deutschen Bucht auf der Forschungsausfahrt mit der Heincke 422 im Mai 2014, Werte basieren auf einem Mittelwert n=9101 Probenahmeareal A und n=5700 für Probenahmeareal B

Parameter	Probenareal A	Probenareal B
	03.05.2014 – 09.05.2014 (n=9101)	09.05.2014 – 14.05.2014 (n=5700)
Salzgehalt [PSU]	34.4 ± 0.4	32.3 ± 1.4
Temperatur [°C]	14 ± 1	17 ± 1
pH	8.2 ± 0.6	8.2 ± 0.1

Der DGT-Sammler konnte während dieser Forschungsfahrt nicht eingesetzt werden, da durch Schwierigkeiten des DGT-Herstellers keine DGTs geliefert werden konnten. Der experimentelle Aufbau wurde vor der Exposition der Passivsammler für 6 h kontinuierlich mit Seewasser durchgespült. Die konditionierten Chemcatcher® wurden in einer PE- Tüte in MQ- Wasser in einer Kühlbox zum Schiff transportiert und dort bei 4°C im Kühlschrank bis zur Anwendung gelagert. Für die Felder A und B wurden jeweils sechs Chemcatcher® in der Durchflussbox bei

einer Rührdrehzahl von  $30 \text{ U min}^{-1}$  exponiert. Im Feld A wurden die Chemcatcher® für 152 h und im Feld B für 118 h exponiert. Nach Entnahme wurden alle Passivsammler mit Reinstwasser abgespült und in PE-Plastiktüten mit etwas Reinstwasser bei  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Für jedes Feld wurden drei Chemcatcher® als Blindwerte vorbereitet und in Reinstwasser bei  $4^\circ\text{C}$  gelagert. Zweimal täglich wurden 500 mL Wasser aus einem Probenahmeventil an der Durchflussbox entnommen und über einen Nucleopore Tracked reached Polycarbonate Membran ( $0.4 \mu\text{m}$  Porengröße, Whatman, Kent, UK) in einer Sartorius Druckfiltrationseinheit unter Stickstoffdruck filtriert. Anschließend wurden die Filtrate mit  $500 \mu\text{L}$  konz.  $\text{HNO}_3$  angesäuert und bei  $4^\circ\text{C}$  im Kühlschrank aufbewahrt. Alle Arbeiten mit den Wasserproben und Passivsammlern wurden an Bord in einer Klasse 100 Clean-Beach durchgeführt, um eventuelle schiffbedingte Kontaminationen zu vermeiden. Die Messung der Filtrate und den Chemcatcher®-Extrakten erfolgte zwei Wochen nach der Schifffahrt im Labor unter Verwendung eines Agilent ICP-MS-MS System.

#### 4.5.2 Probenahme in Cuxhaven „Seebäderbrücke“

Auf der „Seebäderbrücke“ in Cuxhaven stand eine Infrastruktur zur Beprobung von Aktivsammlern und Passivsammlern zur Verfügung. Diese bestand aus einer Art Fahrstuhl, der als Grundgerüst aus einer Trommel bestand, siehe Abbildung 32. An dieser Trommel konnten verschiedene Halterungen befestigt werden.



**Abbildung 32:** Probenstation Cuxhaven „Seebäderbrücke“, rechtes Bild Grundgerüst der Station doppelte Trommel, mittleres Bild (Quelle: J. Gandraß, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

Bisher wurden Halterungen konstruiert und eingesetzt für die kontinuierliche Beprobung der gemeinen Mismuschel *Mytilus Edulis* als Aktivsammler, Passivsammlerhalterungen für die Integration von Silikonsheet, Chemcatcher® und DGTs sowie sogenannte Sinkstofffallen für die Anreicherung von Schwebstoffen. Im Januar und März 2015 wurden zwei jeweils zweiwöchige Kampagnen mit Passivsammlern an der Station „Seebäderbrücke“ in Cuxhaven durchgeführt. Ziel der Probenausbringung sollte es sein, die Käfigexposition und die Exposition in dem neuentwickelten Durchflusssystem miteinander zu vergleichen.

#### **4.5.2.1 Beschreibung der Probenahmestation**

Cuxhaven liegt an der Mündung der Elbe zur Nordsee. Im westlichsten Teil der Hafenanlage Cuxhaven befindet sich die „Seebäderbrücke“. Die Station ist gezeitenabhängig und hat durch den Elbeeinstrom einen niedrigeren Salzgehalt als die Nordsee.

#### **4.5.2.2 Experimenteller Aufbau**

Alle verwendeten Chemcatcher® wurden vor der Exposition konditioniert, in PE-Tüten mit einem geringen Volumina an Reinstwasser aufbewahrt und in einer Kühlbox nach Cuxhaven transportiert.

##### *Normale Probenahme*

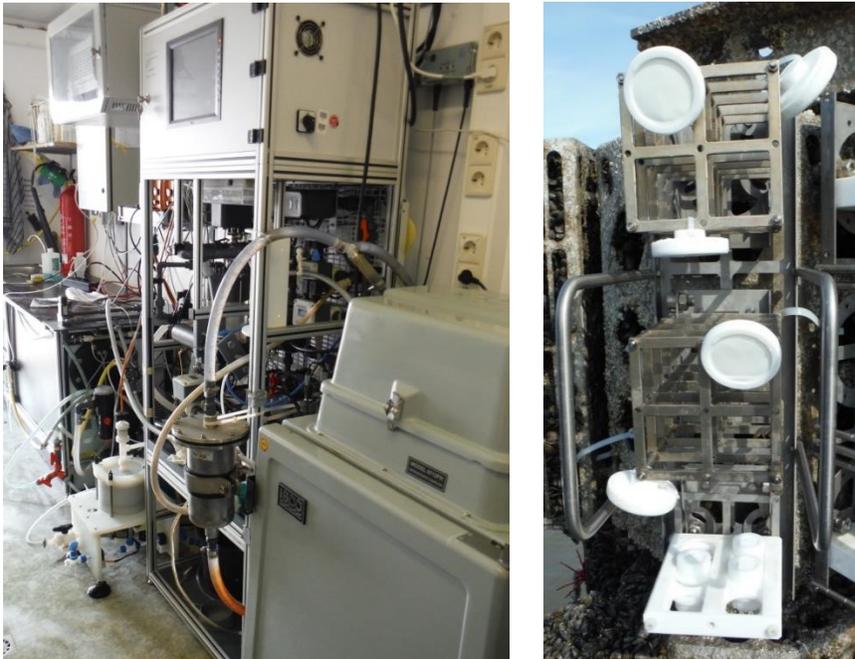
Für jeden Expositionszeitraum wurden Käfige mit Passivsammlern an dem speziell für die Probennahme konstruierten Fahrstuhl befestigt. Dazu wurden sechs Chemcatcher® mit Kabelbindern an einem Titankäfig befestigt.

##### *Probenahme mit der Durchflussbox*

Die Durchflussbox wurde in den vorhandenen *Coastal Observing System for Northern and Arctic Seas* (COSYNA) Messcontainer integriert. Die Durchflussbox wurde an das Pumpsystem des FerryBox- Messsystem angeschlossen. Dabei wurde die Durchflussbox so angeschlossen, dass das anströmende Wasser keine Bestandteile der FerryBox durchläuft, sondern direkt  $5 \text{ L min}^{-1}$  Seewasser durch die Durchflussbox geleitet wurde, um Kontamination zu vermeiden. Die physikochemischen Parameter wurden kontinuierlich mit der FerryBox aufgenommen. Es wurden für jede Exposition sechs Chemcatcher® bei einer Drehzahl von  $30 \text{ U min}^{-1}$  in der Durchflussbox exponiert.

### Wasserschöpfer

Ein automatisierter Wasserschöpfer (ISCO, ZYE-FC24B, Ejer Tech, Zhejiang, China) nahm über den gesamten Expositionszeitraum täglich 1 L Seewasser in vorreinigten 1 L (Polypropylen) PP-Flaschen. Der Wasserschöpfer wurde dabei kontinuierlich auf eine Temperatur von 4 °C gekühlt. Die Wasserproben wurden nach Expositionsende verschlossen und in einer Kühlbox ins Labor nach Geesthacht transportiert. Im Labor wurden alle Wasserproben filtriert, angesäuert und bis zur Messung kühl aufbewahrt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 33 dargestellt.



**Abbildung 33:** Probenahme in Cuxhaven „Seebäderbrücke, rechtes Bild „normale“ Probenausbringung von Passivsammlern an Käfigen, linkes Bild „Durchflussbox“ Probenexposition von Passivsammlern in dem neu konstruierten mobile Durchflusssystem angeschlossen an die FerryBox Cuxhaven (Quelle: J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

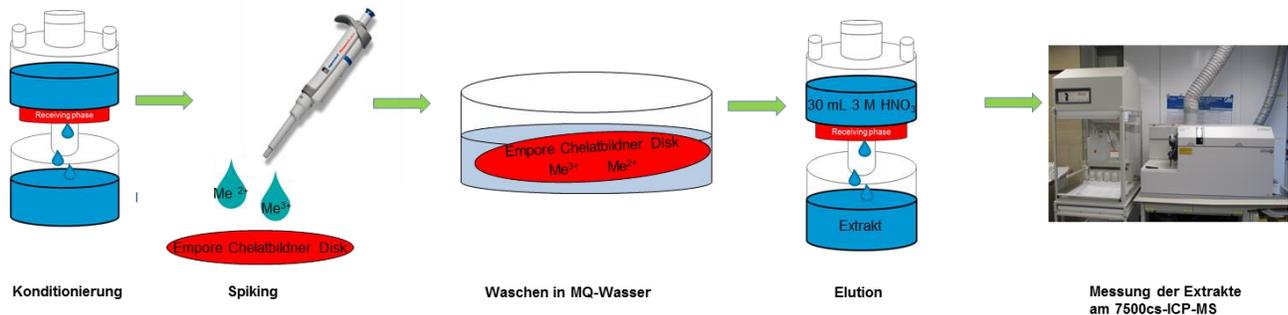
## 4.6 Validierung der Methodik und Qualitätssicherung

### 4.6.1 Bestimmung des Elutionsfaktors für die ausgewählten Metalle

#### 4.6.1.1 Wiederfindung der ausgewählten Metalle unter Verwendung des Chemcatcher®

Um den Elutionsfaktor zu bestimmen, wurde die konditionierte Sammelphase des Chemcatchers mit 400 µL einer Multielementstammlösung der Konzentration 1 ng µg<sup>-1</sup> beladen. Der verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 34 dargestellt. Nach dem Beladen der

Sammelphase mit Metallionen, wurde die Disk luftgetrocknet und anschließend in Reinstwasser gewaschen. Danach wurde die Disk eluiert und am ICP-MS vermessen.



**Abbildung 34:** Versuchsaufbau für die Bestimmung des Elutionsfaktors der zwei- und dreiwertigen Metallionen an der Sammelphase des Chemcatchers®

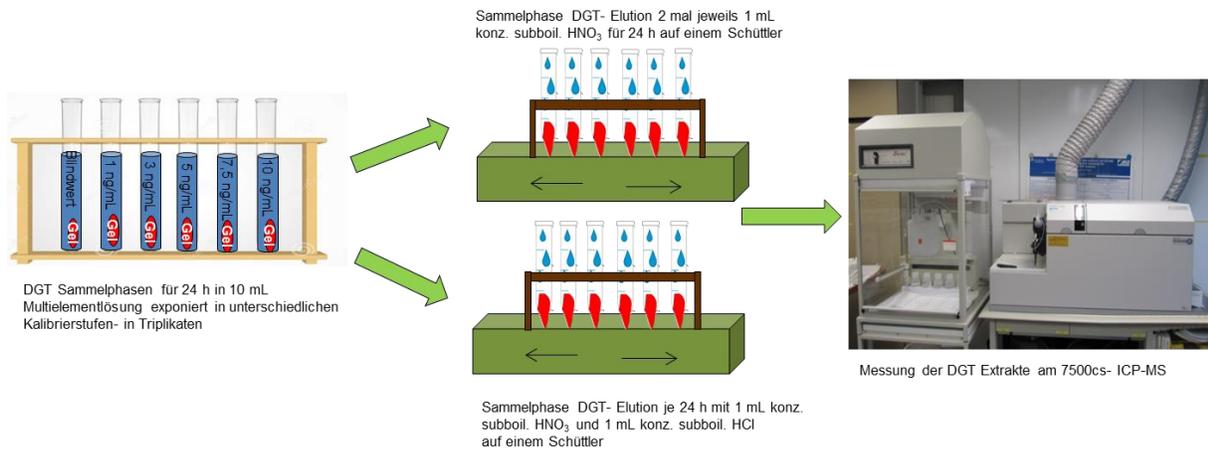
#### 4.6.1.2 Bestimmung des Elutionsfaktors für die ausgewählten Metalle unter Verwendung des DGTs

In der Literatur werden zwei verschiedene Methoden beschrieben, um den Elutionsfaktor einzelner Elemente zu bestimmen. Beide Methoden wurden für alle ausgewählten Metalle durchgeführt.

##### Variante A (nach Zhang und Davison 1995)

In der Abbildung 35 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Zunächst wurde eine Kalibrierreihe im Bereich von 1 bis 10 ng mL<sup>-1</sup> hergestellt. Jede Kaliberstufe wurde dreifach angesetzt. Zudem wurden drei Blindwerte hergestellt. Die Sammelphasen wurden aus den DGTs entnommen und in den jeweiligen Kalibrierstufen und Blindwerten eingelegt. Nach 24 h wurden die Gele mit einer Pinzette aus den jeweiligen Lösungen entnommen und in 2 mL Eppendorfer Tubes überführt und für 24 h mit 1 mL konz. HNO<sub>3</sub> unter Schütteln eluiert. Anschließend wurden die Gele in neue 2 mL Tubes überführt und erneut mit 1 mL HNO<sub>3</sub> für 24 h unter Schütteln eluiert. Das Gel wurde nach der Elution verworfen und die Extrakte der beiden Elutionsschritte vereinigt und wenn notwendig auf 2 mL aufgefüllt. 1 mL Extrakt wurde in 10 mL vorgereinigte Vials überführt, mit Reinstwasser auf 10 mL aufgefüllt und mit dem ICP-MS mit einer externen Kalibrierung vermessen.

Die Elutionsfaktor ergab sich als der Anstieg der Regressionsgeraden durch Auftragung der extrahierten Elementmasse in den jeweiligen Kalibrierstufen gegen die dotierte Elementmasse.



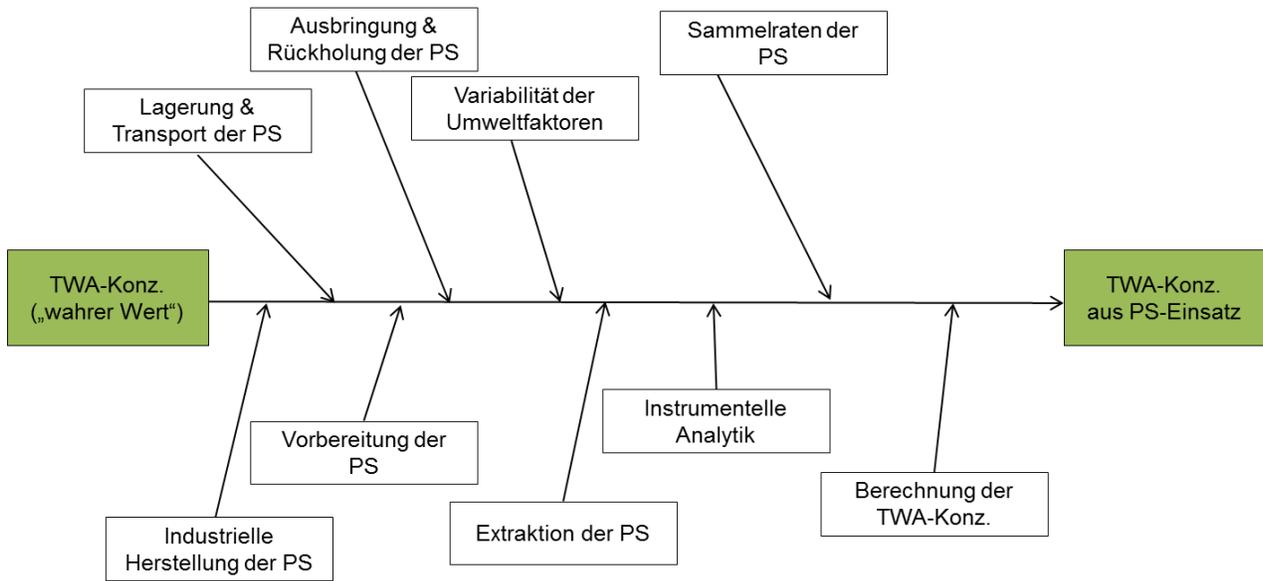
**Abbildung 35 Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung des Elutionsfaktors der ausgewählten Elemente an der DGT Sammelphase**

*Variante B (nach Garmo et al. 2003 )*

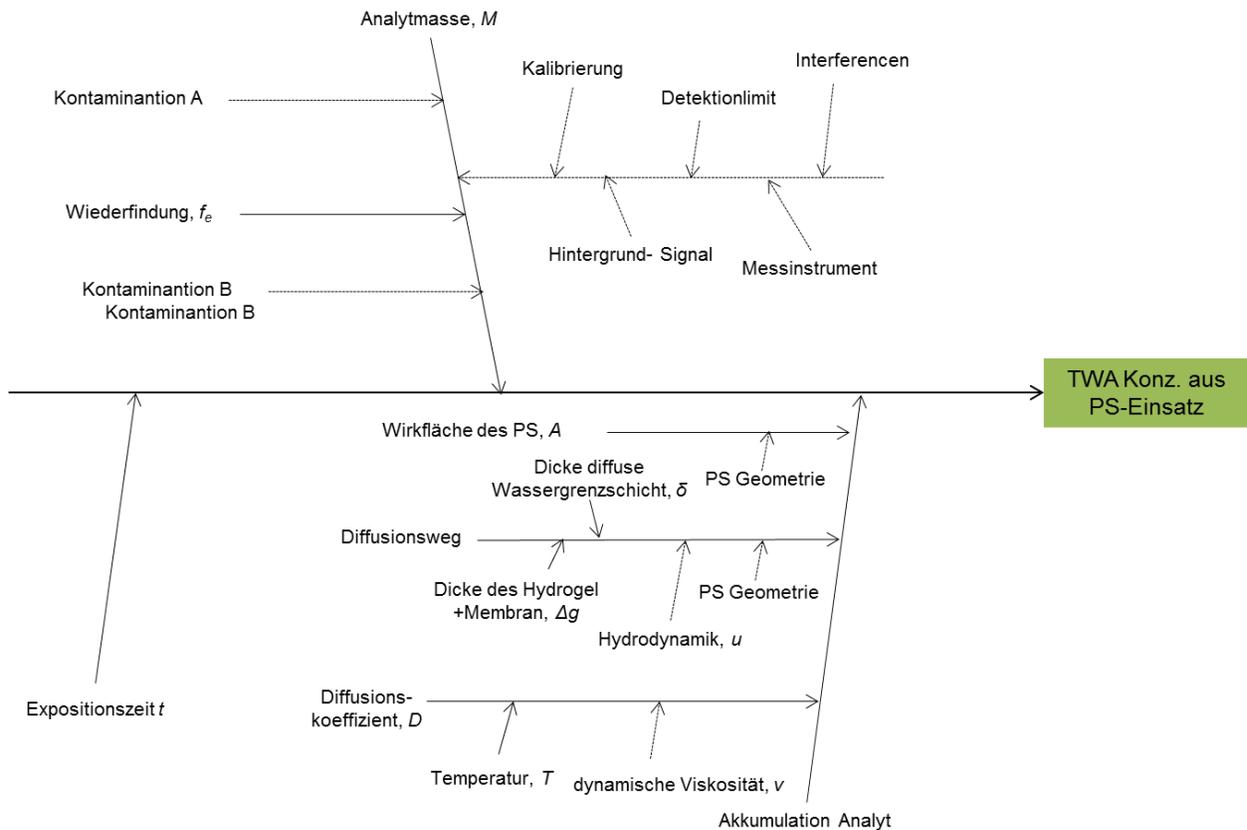
Aus neun DGT- Sammlern wurde das Sammelgel entnommen und auf die Oberseite des Untergehäuses des DGT gelegt. Anschließend wurden sechs DGT- Sammler mit jeweils 500  $\mu\text{L}$  einer 1  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$  Metallstammlösung gespickt und drei mit 500  $\mu\text{L}$  Reinstwasser. Nach Lufttrocknung wurden die Sammelphasen jeweils in ein 2 mL Eppendorf Vial überführt und mit jeweils 1 mL HNO<sub>3</sub> versetzt und für 24 h auf einem Laborschüttler geschüttelt. Die Extrakte wurde 1:10 verdünnt und mit dem ICP-MS vermessen. Die Berechnung des Elutionsfaktor erfolgte über Gleichung 9 und 10.

#### 4.6.2 Abschätzung der Unsicherheit der Passivsammler

Die Unsicherheit der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration, die mit einem Passivsammlersystem aufgenommen wird, kann durch ein Ursache-Wirkungsdiagramm dargestellt werden. Dabei wird die Unsicherheit aller Schritte des analytischen Prozesses abgeschätzt, die Vorbereitung, Ausbringung und Extraktion der Passivsammler miteingeschlossen. Abbildung 36 stellt die Unsicherheitsfaktoren der Bestimmung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration basierend auf der Passivsammleranwendung in Form eines Ursache-Wirkungsdiagramms sehr allgemein dar. Jeder einzelne der Unsicherheitsanstriche enthält mehrere Beiträge. So enthält der Anstrich „Variabilität der Umweltfaktoren“ zum Beispiel die Variabilität der Temperatur, der Fließgeschwindigkeit, des pH-Wertes oder des biologischen Aufwuchses auf der diffusionslimitierenden Membran.



**Abbildung 36:** Ishikawa-Diagramm zur Darstellung der Gesamtheit der Unsicherheiten zur Bestimmung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration mittels Passivsammler ( nach Kraus *et al.* 2015 )



**Abbildung 37:** Ursache-Wirkungsdiagramm für den DGT- Passivsammler (Quelle nach Knutsson *et al.* 2014 )

Die verschiedenen Beiträge des Anstriches „Berechnung der TWA-Konz.“ enthalten sowohl die Standardabweichung der Replikate der Ausbringung, die Abweichung der experimentellen Sammelraten von den realen Feldbedingungen, als auch die nur modellhaft beschriebene Berechnung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration. Um einen Eindruck zu gewinnen, wie viele Beiträge zur Unsicherheitsbetrachtung der TWA- Konzentration herangezogen werden müssten, soll die nachfolgende Abbildung 37 die verschiedenen Fehlerquellen am Beispiel des DGT- Sammlers wiedergeben.

Da es sich bei den Unsicherheiten, die im Ursache-Wirkungsdiagramm der Passivsammler dargestellt sind, um mehrere voneinander unabhängige Größen handelt, wird die totale kombinierte Unsicherheit über das Gauß´sche Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet, wobei die quadrierten Beiträge aus den Einzelmessunsicherheiten addiert werden, siehe Gleichung 16 (Knutsson *et al.*, 2014).

$$\partial Q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x} \delta x\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \delta z\right)^2} \quad (16)$$

Unter Anwendung des Gauß´schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes und Gleichung 16 kann die totale kombinierte Unsicherheit von  $c_{TWA}$  ausgedrückt werden als (Kraus *et al.*, 2015):

$$s_{c_{TWA}}^2 = \left(\frac{\partial c_{TWA}}{\partial m} s_m\right)^2 + \left(\frac{\partial c_{TWA}}{\partial m_o} s_{m_o}\right)^2 + \left(\frac{\partial c_{TWA}}{\partial R_s} s_{R_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial c_{TWA}}{\partial t} s_t\right)^2 \quad (17)$$

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Validierung und Qualitätsicherung

#### 5.1.1 Geräteperformance

##### *Richtigkeit und Präzision*

Die Bestimmung der Richtigkeit und Präzision der Methode am 7500 cs-ICP-MS erfolgte nach der DIN ISO 5725: "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results" (Richtigkeit und Präzision). Da kein zertifiziertes Referenzmaterial für den Chemcatcher® oder DGT- Passivsammler kommerziell erhältlich ist, wurde zur Bestimmung der Richtigkeit das Referenzmaterial SRM 1640a, Trace Elements in Natural Water“ vom National Institut of Standards & Technology (USA) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Für alle Elemente, die nicht im Referenzmaterial enthalten waren, wurde ein Chemcatcher® Blindwert dotiert und vermessen, siehe dazu Tabelle 10.

**Tabelle 9:** Ergebnisse der Richtigkeit und Präzisionsmessung von einer 6-fachen Messung vom zertifizierten Referenzmaterial NIST 1640a mit dem 7500cs-ICP-MS

Element	Zertifizierter Wert NIST 1640a [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	STD [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Mittelwert n=6 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	STD n=6 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Wiederfindung [%]
Cd	3,99	0,07	4,11	0,05	102,90
Co	20,24	0,24	19,33	0,23	95,50
Cu	85,75	0,51	82,16	0,70	95,82
Pb	12,10	0,05	11,54	0,06	95,39
Mn	40,39	0,36	39,60	0,50	98,04
Mo	45,6	0,61	42,50	0,34	93,19
Ni	25,32	0,14	24,58	0,31	97,06
U	25,35	0,27	24,00	0,11	94,68
Zn	55,64	0,35	67,39	0,81	121,11

**Tabelle 10:** Ergebnisse der Richtigkeit bei einer sechsfachen Messung einer dotierten Chemcatcher® Blindwertprobe [ $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ]

Element	Mittelwert n=6 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	STD n=6 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Wiederfindung [%]
La	1,00	0,01	100,11
Ce	0,99	0,01	99,22
Pr	1,00	0,01	100,00

**Tabelle 10 (Fortsetzung):** Ergebnisse der Richtigkeit bei einer sechsfachen Messung einer dotierten Chemcatcher® Blindwertprobe [ $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ]

Element	Mittelwert n=6 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	STD n=6 [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Wiederfindung [%]
Nd	1,00	0,01	100,00
Sm	0,99	0,01	99,41
Eu	1,00	0,01	100,33
Gd	0,99	0,01	98,48
Tb	0,99	0,01	99,02
Dy	0,99	0,01	99,26
Ho	1,00	0,01	99,59
Er	0,99	0,01	98,99
Tm	1,00	0,01	100,07
Yb	0,98	0,01	98,26
Lu	1,00	0,01	99,52
Y	1,00	0,01	99,95
Sc	0,96	0,01	95,51
Ti	0,94	0,02	94,09
Ga	0,97	0,01	96,62
Zr	0,99	0,01	98,47

Die Wiederfindung aller Elemente lag zwischen 93,19 % (Mo) und 121,11 % (Zn) und damit bei Zink im nicht mehr tolerierbaren Bereich der 20 % Abweichungsgrenze vom „wahren“ Wert. Die Richtigkeit der Methode wurde damit für alle Elemente außer Zink bewiesen. Zink gehört in die Gruppe der schwierig zu messenden Elemente mit dem ICP-MS, da auf den Zink-Isotopen eine Vielzahl an Interferenzen liegen, so wird das  $66$  Zinkisotop von  $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{32}\text{S}_2$ ,  $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ ,  $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$  interferiert. Zudem ist Zink ein Element, das durch viele Kontaminationsquellen zum Beispiel Raumluft, Staub, Handschuhe usw. in die Proben gelangen kann.

#### *Nachweis- und Bestimmungsgrenze*

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde nach der DIN- Norm 32645 überprüft. Die Nachweis- $x_{\text{NG}}$ , Bestimmungs-  $x_{\text{BG}}$  und Erfassungsgrenze  $x_{\text{EG}}$  wurden aus der Unsicherheit des Leerwertes berechnet (Leerwertmethode).

**Tabelle 11:** Darstellung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze am 7500cs- ICP-MS und 8800-ICP-MS-MS für den Chemcatcher® nach DIN 32645

Element	7500cs-ICP-MS $x_{NG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]*	8800-ICP-MS-MS $x_{NG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]*	7500cs-ICP-MS $x_{BG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]*	8800-ICP-MS-MS $x_{BG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]*
Sc	10	7	15	19
Ti	166	31	296	84
Mn	871	257	1860	687
Co	120	15	253	32
Ni	222	102	358	277
Cu	1908	183	3351	501
Zn	15000	13000	29000	36000
Ga	168	20	292	54
Y	7	1	11	2
Zr	183	16	330	44
Mo	37	47	62	128
Cd	134	5	265	14
La	66	1	98	3
Ce	21	4	41	12
Pr	36	0.3	51	0.7
Nd	38	0.4	58	1
Sm	36	0.3	63	0.8
Eu	21	0.2	42	0.5
Gd	43	4	70	9
Tb	18	0.1	39	0.4
Dy	26	0.1	49	0.4
Ho	18	0.1	39	0.3
Er	23	0.1	46	0.3
Tm	122	0.1	282	0.1
Yb	28	0.4	53	1
Lu	19	0.1	41	0.1
Pb	113	135	227	340
U	114	0.5	260	1

\* Nachweisgrenze basierend auf der wiederholten Messung von 10 Chemcatcher®- Blindwerten

Das 8800-ICP-MS-MS besaß für fast alle Elemente deutlich bessere Nachweisgrenzen. Allerdings wurde bei beiden Geräten eine hohe Zinknachweisgrenze gefunden, was auf eine Zinkkontamination der Empore Disk hinweist. Obwohl die Extraktionsdisk vor der Nutzung mit 3 M HNO<sub>3</sub> gereinigt wurde, reichte diese Reinigung für das Element Zink nicht aus. Eine Kontamination während der Aufarbeitung oder Extraktion konnte ausgeschlossen werden, da der Versuch wiederholt wurde, unter der Verwendung von ausschließlich hochreinen Chemikalien, so wurde das Ammoniumacetat nicht aus einem Feststoff eingewogen, sondern

aus suprapurer Ammoniaklösung und Eisessig hergestellt. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen konnte keine Veränderung der Nachweisgrenze festgestellt werden.

### *Linearität*

Die Kalibrierkurven aller untersuchten Elemente ( $n=3$ ) wies eine hohe Linearität auf, auch im unteren Konzentrationsbereich, mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2$  zwischen 0,9996 und 0,9999. Alle Kalibrierkurven wurden auf Linearität (F-Test nach Mandel) mit dem Programm DINTest (Universität Heidelberg, Version 2005 DE) getestet. Das Bestimmtheitsmaß aller detektierten Elemente ist in Tabelle 12 dargestellt.

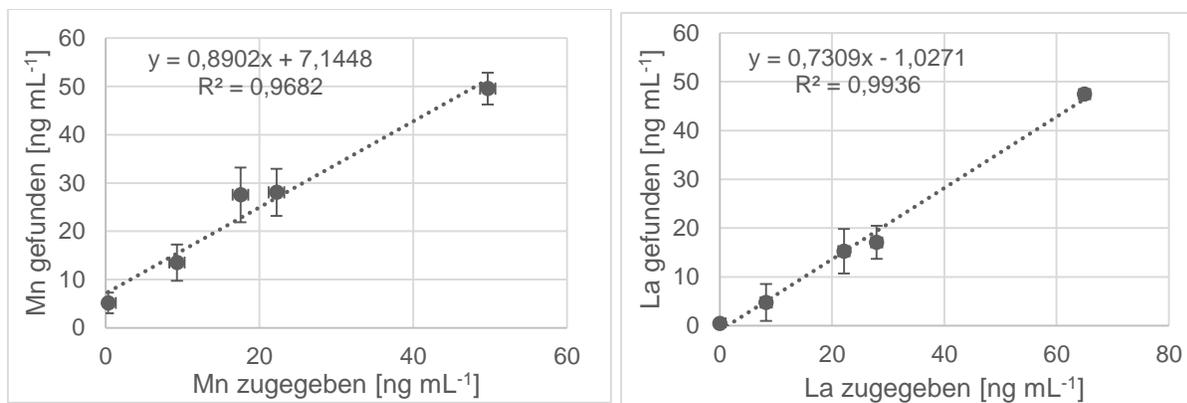
**Tabelle 12:** Darstellung des Bestimmtheitsmaßes der Kalibrierung ausgewählter Metalle am 7500cs-ICP-MS

<i>Element</i>	<i>Isotop</i>	<i>Messmodi</i>	<i>Bestimmtheitsmaß 7500cs-ICP-MS</i>
Sc	45	He	1,00
Ti	47	He	1,00
Mn	55	He	1,00
Co	59	He	1,00
Ni	60	He	1,00
Cu	63	He	1,00
Zn	66	He	1,00
Y	89	No gas	1,00
Mo	95	He	1,00
Cd	111	He	1,00
La	139	No gas	1,00
Ce	140	No gas	1,00
Pr	141	No gas	1,00
Nd	146	No gas	1,00
Sm	147	No gas	1,00
Eu	153	No gas	1,00
Gd	157	No gas	1,00
Tb	159	No gas	1,00
Dy	163	No gas	1,00
Ho	165	No gas	1,00
Er	166	No gas	1,00
Tm	169	No gas	1,00
Yb	172	No gas	1,00
Lu	175	No gas	1,00
Pb	208	No gas	1,00
U	238	No gas	1,00

### 5.1.2 Bestimmung des Elutionsfaktors für ausgewählte Metalle

Die Bestimmung des Elutionsfaktor der ausgewählten Elemente unter Verwendung des DGT Sammlers erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden.

Bei der Verwendung von Variante A (Zhang and Davison, 1995) wurde der Elutionsfaktor durch den Anstieg der Regressionsgeraden ermittelt, die sich ergab durch die Auftragung der dotierten Elementmasse in den verschiedenen Kalibrierstufen gegen die extrahierte Elementmasse nach der Exposition der Sammelphasen. Exemplarisch sollten die Graphen für Mangan und Lanthan in Abbildung 38 dargestellt werden.



**Abbildung 38:** Graphische Darstellung der Ermittlung des Elutionsfaktors für Mangan und Lanthan bei Verwendung des DGT Sammler nach einer Methode von Zhang und Davison (1995) bei zweifacher Elution mit 1 mL HNO<sub>3</sub>

Aus den Graphen für Mangan und Lanthan konnte der Elutionsfaktor aus dem Anstieg der Geradengleichung ablesen werden. Dementsprechend wies Mangan einen Elutionsfaktor von 0,89 und Lanthan von 0,73 auf.

**Tabelle 13:** Darstellung des Elutionsfaktor der ausgewählten Metalle bei Verwendung des DGT-Sammlers nach einer Methode von Zhang und Davison (1995)

Element	Elutionsfaktor [%] 2* 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Element	Elutionsfaktor [%] 2* 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3
Sc	65,9 ± 5,5	Nd	69,8 ± 3,7
Ti	65,9 ± 5,4	Sm	69,1 ± 3,7
Mn	89,0 ± 9,3	Eu	62,3 ± 3,2
Co	80,6 ± 0,0	Gd	68,6 ± 3,5
Ni	86,6 ± 15,4	Tb	72,0 ± 2,9
Cu	88,8 ± 21,3	Dy	67,3 ± 3,5

**Tabelle 13 (Fortsetzung):** Darstellung des Elutionsfaktor der ausgewählten Metalle bei Verwendung des DGT-Sammlers nach einer Methode von Zhang und Davison (1995)

Element	Elutionsfaktor [%] 2* 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Element	Elutionsfaktor [%] 2* 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3
U	66,3 ± 3,2	Ho	72,0 ± 2,9
Ga	77,1 ± 10,6	Er	76,1 ± 7,5
Y	70,9 ± 3,3	Tm	72,4 ± 4,0
Mo	72,2 ± 7,7	Yb	67,4 ± 3,5
Cd	76,2 ± 4,0	Lu	71,4 ± 2,9
La	73,1 ± 3,4	Pb	81,4 ± 9,0
Ce	72,3 ± 3,3	Pr	72,9 ± 4,3

Zhang and Davison (1995) publizierten Elutionsfaktoren für: Cd 83,9 ± 2,7 %; Ni 81,6 ± 6,9; Cu 79,3 ± 6,4 % und Mn 81,4 ± 2,2 %. Für die Elemente Cd, Ni, Cu und Mangan wurden in dieser Arbeit höhere Elutionsfaktoren als in der Literatur detektiert, welches durch die Anwendung eines stärkeren Extraktionsmittels begründet werden kann. Im dem durchgeführten Experiment wurde konz. HNO<sub>3</sub>, statt wie in der Literatur beschrieben 2 M HNO<sub>3</sub> verwendet. Obwohl höhere Elutionsfaktoren für die zweiwertigen Metalle als in der Literatur gefunden wurden, waren die Ergebnisse insgesamt ungenügend. Für die Seltenen Erden wurden nur Elutionsfaktoren von 70 % und weniger bestimmt. Diese geringe Wiederfindung steht im Widerspruch zu den in der Literatur publizierten Wiederfindungsraten von Seltenen Erden bei Verwendung von Chelex-100 Sammelphasen (Elemental Scientific). Aus diesem Grund wurde der Elutionsfaktor nach einer Methode von Garmo *et al.* (2003) vergleichend bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle im Vergleich zu den Elutionsfaktoren von Garmo *et al.* 2003 dargestellt.

**Tabelle 14:** Vergleich der Elutionsfaktoren, die über die Methode von Garmo *et al.* (2003) bestimmt wurden. (i) Ergebnisse dieser Studie, (ii) Ergebnisse aus Garmo *et al.* (2003)

Element	Elutionsfaktor <sup>(i)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Elutionsfaktor <sup>(ii)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Element	Elutionsfaktor <sup>(i)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Elutionsfaktor <sup>(ii)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3
Sc	94,9 ± 5,0	-	Sm	81,4 ± 1,5	97,6 ± 1,5
Ti	111,8 ± 4,6	-	Eu	87,7 ± 1,9	97,7 ± 1,4
Mn	93,2 ± 1,5	98,3 ± 1,1	Gd	81,7 ± 2,1	97,5 ± 1,6
Co	93,8 ± 3,9	98,6 ± 1,2	Pr	88,9 ± 2,3	97,6 ± 1,5
Ni	94,3 ± 6,4	93,5 ± 0,8	Tb	87,4 ± 2,4	97,6 ± 1,5
Cu	91,0 ± 3,2	97,7 ± 1,0	Dy	80,4 ± 1,9	97,7 ± 1,5

**Tabelle 14 (Fortsetzung):** Vergleich der Elutionsfaktoren, die über die Methode von Garmo et al. (2003) bestimmt wurden. (i) Ergebnisse dieser Studie, (ii) Ergebnisse aus Garmo et al. (2003)

Element	Elutionsfaktor <sup>(i)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Elutionsfaktor <sup>(ii)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Element	Elutionsfaktor <sup>(i)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3	Elutionsfaktor <sup>(ii)</sup> [%] 1 mL HNO <sub>3</sub> n=3
Zn	93,7 ± 9,0	96,3 ± 1,6	Ho	87,5 ± 2,6	97,7 ± 1,5
Ga	90,3 ± 2,2	97,3 ± 1,2	Er	82,1 ± 3,0	97,7 ± 1,5
Mo	95,1 ± 4,3	93,9 ± 4,0	Tm	86,2 ± 2,4	97,7 ± 1,5
Cd	93,3 ± 4,4	98,7 ± 1,1	Yb	82,0 ± 3,1	97,7 ± 1,5
La	91,1 ± 0,9	97,7 ± 1,4	Lu	84,3 ± 1,5	97,8 ± 1,5
Ce	88,1 ± 3,5	97,7 ± 1,5	Pb	80,1 ± 2,1	97,8 ± 1,5
Pr	88,9 ± 2,4	97,6 ± 1,5	U	84,6 ± 1,1	96,2 ± 1,3
Nd	82,1 ± 1,7	97,7 ± 1,5			

<sup>(i)</sup> Elutionsfaktoren aus dieser Arbeit

<sup>(ii)</sup> Elutionsfaktoren aus (Garmo *et al.*, 2003)

Die Elutionsfaktoren, die nach der Methode von Garmo *et al.* (2003) bestimmt wurden, lagen zwischen 80,1 % für Blei und 111,8 % für Titan. Festgestellt werden konnte, dass die zweiwertigen Metalle meist bessere Elutionsfaktoren über 90 %, aufwiesen, als die dreiwertigen Metalle. Im Vergleich zu Garmo *et al.* (2003) wurde für die Mehrzahl der Elemente niedrigere Elutionsfaktoren bestimmt. Obwohl die Elutionsfaktoren niedriger sind als in der Literatur beschrieben, liegen alle in einem Bereich zwischen 80 und 120 % und zeigen, dass die gewählte Elutionsmethode für den DGT für alle ausgewählten Metalle reproduzierbar funktioniert.

### 5.1.3 Bestimmung der Wiederfindung für ausgewählter Metalle

Bevor der Chemcatcher<sup>®</sup> für die ausgewählten Metalle kalibriert wurde, sollte die Extraktionsmethode auf Vollständigkeit überprüft werden. Die Empore Disk des Chemcatcher<sup>®</sup> wurde dazu mit allen ausgewählten Metallen einer definierten Konzentration dotiert, extrahiert und die Wiederfindung der dotierten Metalle berechnet. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle 15 dargestellt, wobei die Wiederfindung in % angegeben wurde. Die Wiederfindung der ausgewählten Elemente liegt zwischen 62,6 % für Co und 96,3 % für Yb. Die gebildeten Chelatkomplex der Seltenen Erden, mit Ausnahme von Gadolinium, Samarium und Neodym konnten fast vollständig von der Empore Disk mit 3 M HNO<sub>3</sub> als Extraktionsmittel gelöst werden. Anscheinend bilden Nd, Sn und Gd stabilere Chelatkomplexe, die schwerer von der Sammelphase gelöst werden.

**Tabelle 15:** Darstellung der Wiederfindung [%] ausgewählter Metalle, ermittelt durch die Dotierung der Empore Chelatbildner Disk mit einer Multielementstammlösung

Element	Wiederfindung [%] <sup>(i)</sup>	Element	Wiederfindung [%] <sup>(i)</sup>
Sc	86,4 ± 3,1	Eu	95,7 ± 2,1
Ti	82,9 ± 7,2	Gd	70,5 ± 2,3
Mn	68,1 ± 2,8	Tb	93,4 ± 2,2
Co	62,6 ± 2,0	Dy	96,6 ± 2,3
Ni	77,0 ± 3,4	Ho	93,7 ± 2,4
Cu	76,1 ± 3,9	Er	95,7 ± 2,3
Zn	91,1 ± 24,8	Tm	91,7 ± 2,3
Ga	67,0 ± 6,5	Yb	96,3 ± 2,3
Y	90,9 ± 1,9	Lu	93,1 ± 2,5
La	91,1 ± 2,0	Pb	90,8 ± 2,6
Ce	91,8 ± 1,9	U	90,1 ± 4,0
Pr	92,7 ± 1,9	Cd	72,4 ± 3,0
Nd	69,3 ± 1,7	Mo	63,7 ± 8,0
Sm	70,1 ± 1,7		

(i) Messung basiert auf 6 dotierten konditionierten Empore Chelatbildner Disk mit 400 µL einer Multielementstammlösung [1ng µL<sup>-1</sup>] und zweifacher Messung am 7500cs-ICP-MS

Bei Gd könnte dabei die Elektronenkonfiguration mit einer halbbesetzten f-Schale zum Tragen kommen, die dem Komplex zusätzliche Stabilität verleiht. Auffällig sind die schlechten Wiederfindungsraten für die Elemente Mn, Co, Ga und Mo. Die Aussagekraft dieses Versuches auf das Verhalten des Chemcatcher unter realen Bedingungen ist mit besonderer Vorsicht zu betrachten, da durch die Dotierung einer Empore Disk mit einer Stammlösung nicht das tatsächliche Einsatzgebiet der Empore Disk wiedergespiegelt wird. Die Empore Disk reichert im Normalfall aus einem großen Wasservolumen passiv die Metalle an nach einer bevorzugten Selektivitätsreihenfolge, die je nach pH-Wert unterschiedlich sein kann. Aus diesem Grund kann dieser Versuch nur genutzt werden, um einen Eindruck zu gewinnen, ob die Sammelphase für die Analyten von Interesse generell geeignet ist.

## 5.2 Kalibrierung der Passivsammler

### 5.2.1 Kalibrierung des Chemcatchers®

Um die zeitlich- gemittelte Durchschnittskonzentration eines Metalls im Küstengewässer mit Hilfe des Chemcatchers® zu bestimmen, wird eine elementspezifische Sammelrate benötigt. Die Bestimmung der element- spezifischen Sammelrate wird durch Kalibrierversuche im Labor durchgeführt.

Die Kalibrierung für die ausgewählten Metalle wurde für drei Temperaturen, drei Wasserturbulenzen und mit künstlich hergestellten Seewasser durchgeführt. Für die jeweiligen Bedingungen wurden zweiwöchige Expositionsversuche der Chemcatcher® im Durchflussexpositionstank durchgeführt. Die Zusammenfassung der durchgeführten Kalibrierversuche ist in Tabelle 16 dargestellt.

**Tabelle 16:** Darstellung der durchgeführten Kalibrierversuche für den Chemcatcher® unter Verwendung eines Durchflussexpositionssystems

Nummer des Kalibration- Experiments	1	2	3	4	5	6
Wassertemperatur [°C]	13	13	13	21	7	13
Lineare Strömungs-geschwindigkeit <sup>a</sup> [m/s]	0,25	0,5	1	0,5	0,5	0,5
Salinität [PSU]	0	0	0	0	0	15

<sup>a</sup> Die lineare Strömungsgeschwindigkeit wurde über  $2\pi r f$ , wo  $r$  der Radius zwischen dem Mittelpunkt des Karussells und dem Mittelpunkt des Chemcatcher® darstellt und  $f$  die Geschwindigkeit des Rührers (Vrana *et al.*, 2006)

Die Elementwasserkonzentrationen waren mit Ausnahme des Versuches bei 21°C über den Expositionszeitraum konstant, siehe Tabelle 17. Bei dem Versuch bei 21°C fiel über ein Wochenende die peristaltische Förderpumpe der Metallstammlösung aus, woraus eine hohe Standardabweichung des Mittelwertes der Wasserkonzentration resultierte.

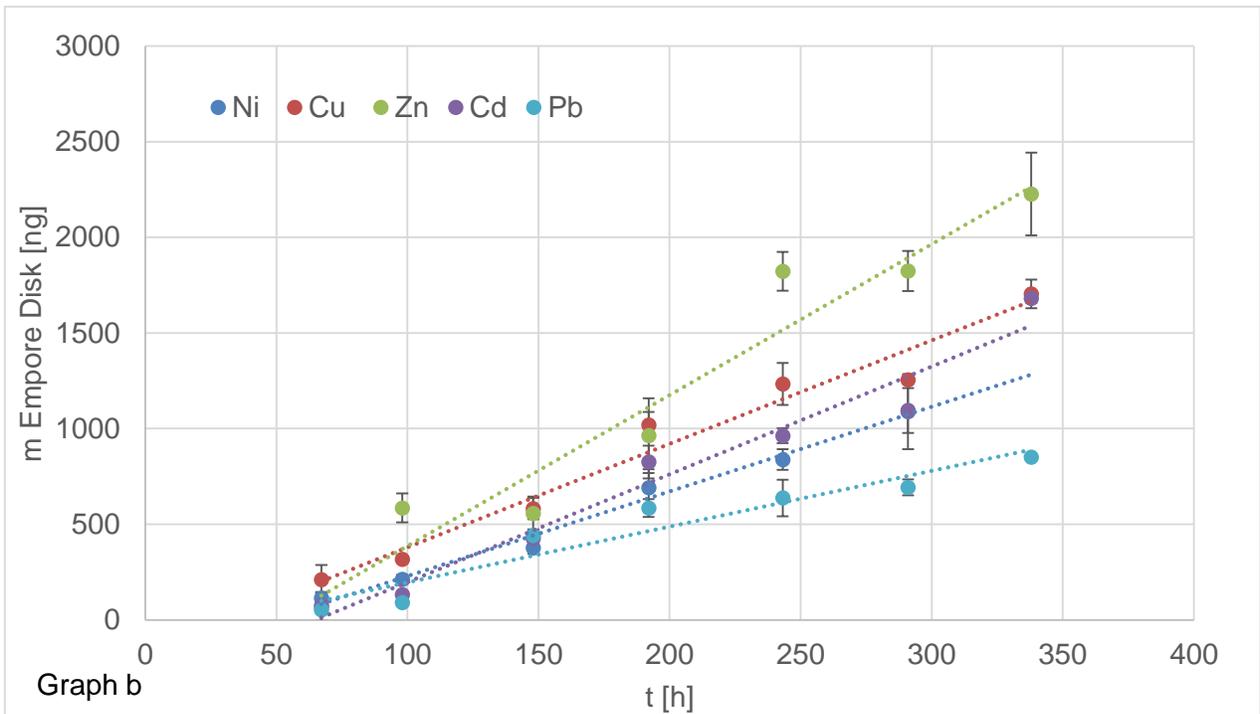
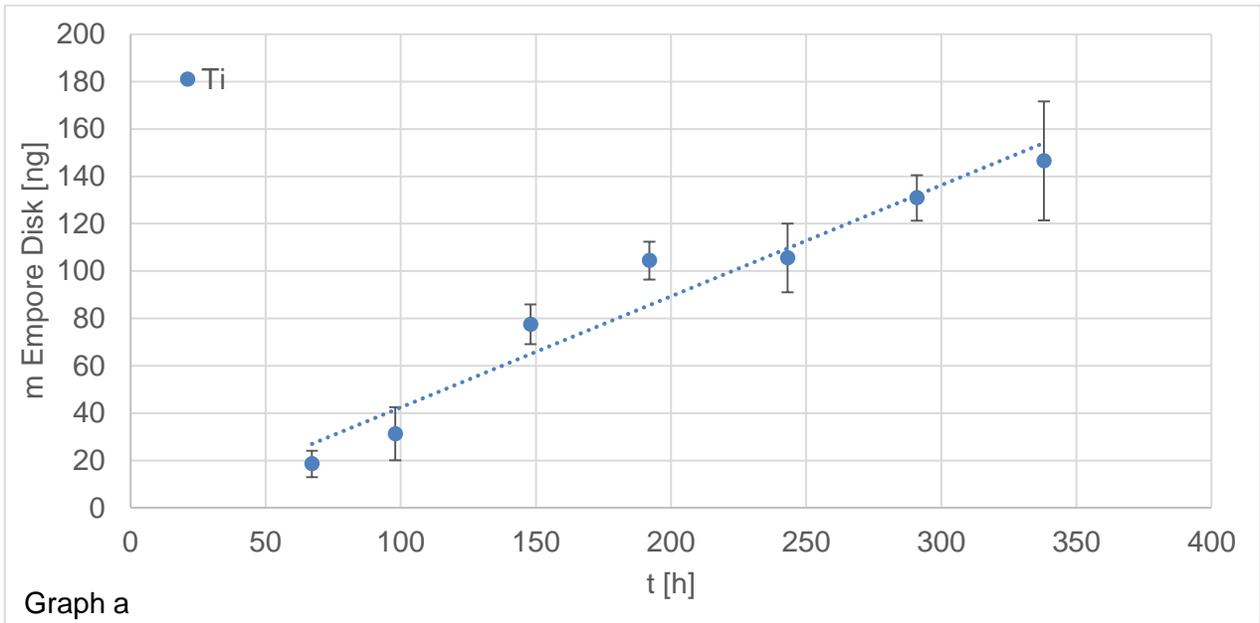
**Tabelle 17:** Mittelwert und Standardabweichung der Element Wasserkonzentration, während der jeweiligen 14-tägigen Expositionsversuchen, die Werte resultieren aus täglich entnommenen Schöpfproben aus dem Ablauf des Systems

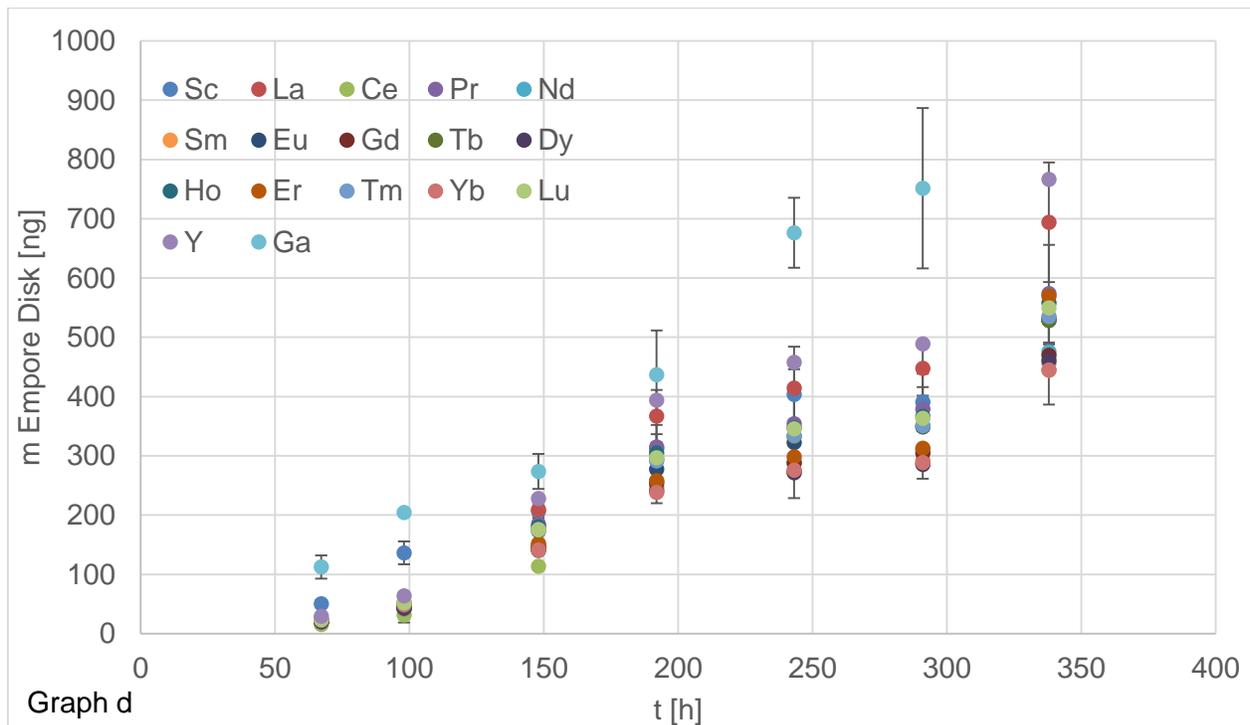
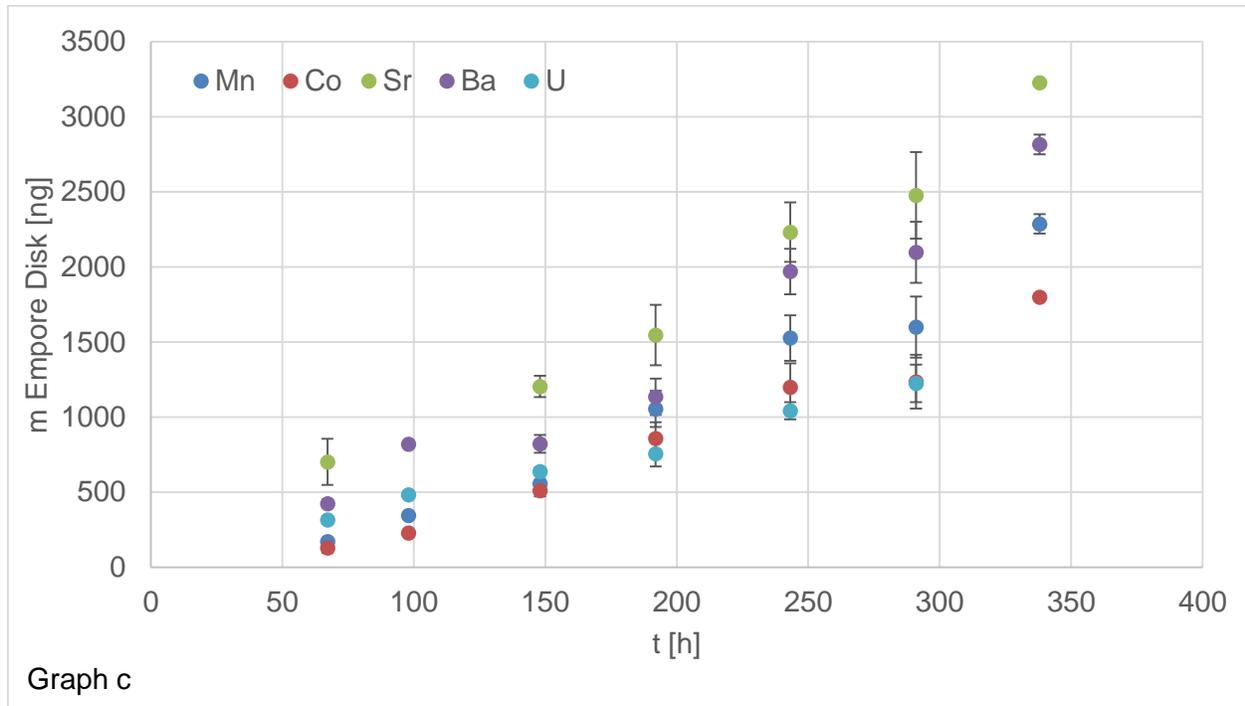
Element	$c_w$ [ng L <sup>-1</sup> ]				
	21°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> n=20	13°C, 1 m s <sup>-1</sup> n= 20	7°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> n=16	13°C 0,25 + 0,5m s <sup>-1</sup> n=19	13°C 0,5 m s <sup>-1</sup> 15 PSU, n=16
Sc	1,9 ± 1,4	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,6 ± 0,4	0,04 ± 0,01
Ti	1,0 ± 0,7	2,9 ± 1,3	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,4	0,11 ± 0,07
Mn	0,9 ± 0,4	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	3,3 ± 2,3
Co	0,6 ± 0,4	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,06 ± 0,02
Ni	1,2 ± 0,5	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,3 ± 0,3	0,62 ± 0,11
Cu	2,2 ± 1,3	1,3 ± 0,2	1,3 ± 0,2	3,1 ± 0,9	2,8 ± 1,5
Ga	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,17 ± 0,07
Y	1,5 ± 1,0	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,04 ± 0,02
Mo	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,11 ± 0,03
Cd	2,3 ± 0,9	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,3	1,5 ± 0,2	0,08 ± 0,04
La	1,1 ± 0,8	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Ce	1,2 ± 0,8	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,03 ± 0,01

**Tabelle 17 (Fortsetzung):** Mittelwert und Standardabweichung der Element Wasserkonzentration, während der jeweiligen 14-tägigen Expositionsversuchen, die Werte resultieren aus täglich entnommenen Schöpfproben aus dem Ablauf des Systems

Element	$c_w$ [ng L <sup>-1</sup> ]				
	21°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> n=20	13°C, 1 m s <sup>-1</sup> n= 20	7°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> n=16	13°C 0,25 + 0,5m s <sup>-1</sup> n=19	13°C 0,5 m s <sup>-1</sup> 15 PSU, n=16
Pr	1,1 ± 0,8	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,05 ± 0,01
Nd	1,5 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,05 ± 0,01
Sm	1,6 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,1 ± 0,3	0,05 ± 0,01
Eu	1,2 ± 0,7	0,6 ± 0,9	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,05 ± 0,01
Gd	1,5 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Tb	1,1 ± 0,7	0,6 ± 0,9	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,05 ± 0,01
Dy	1,4 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Ho	1,1 ± 0,7	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,9	0,9 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Er	1,2 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Tm	1,2 ± 0,9	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,9	0,9 ± 0,3	0,05 ± 0,02
Yb	1,2 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Lu	1,1 ± 0,7	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,05 ± 0,02
Pb	1,9 ± 1,5	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,5	0,18 ± 0,10
U	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,06 ± 0,01

Die Sammelraten wurden für jedes Element einzeln bestimmt, indem die akkumulierte Masse aus dem Chemcatcher® gegen die Expositionszeit aufgetragen wurde. Der Anstieg der Regressionsgrade wurde dividiert durch den Mittelwert der Elementwasserkonzentration während des Versuches. Für alle ausgewählten Analyten konnte in den Kalibrierversuchen eine lineare Aufnahme beobachtet und daraus resultierend auch eine Kalibrationsdatenbank erstellt werden. Exemplarisch sollten die Kalibriergraden für alle untersuchten Elemente für die Bedingung 21°C und 0,5 m s<sup>-1</sup> dargestellt werden. Um die Übersichtlichkeit der Graphen zu gewährleisten, wurden beispielhaft nur für die Elemente Ti, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb die linearen Regressionsgraden eingezeichnet. In den Aufnahmekurven ist deutlich die Tendenz der funktionellen Gruppe Iminodiessigsäure zur bevorzugten Komplizierung von zweiwertigen Metallen (Abbildung 39, Graph b-c) gegenüber dreiwertigen Metallen (Abbildung 39, Graph d) zu erkennen. Die Selektivitätsreihe der Empore Disk scheint darstellbar als  $Me^{2+} > Me^{3+} > Ti^{2+}$  für pH=8. Die zweiwertigen Metalle wurden offensichtlich in sehr stabilen 1:1 Chelatkomplexen gebunden, während dagegen die Komplexe der dreiwertigen Metalle eine geringere Komplexstabilität aufwiesen. Auffällig war jedoch bei allen Versuchen das Element Titan (Graph a), das im Vergleich zu allen anderen Elementen in nur sehr geringem Maße an die Empore Disk gebunden wurde.



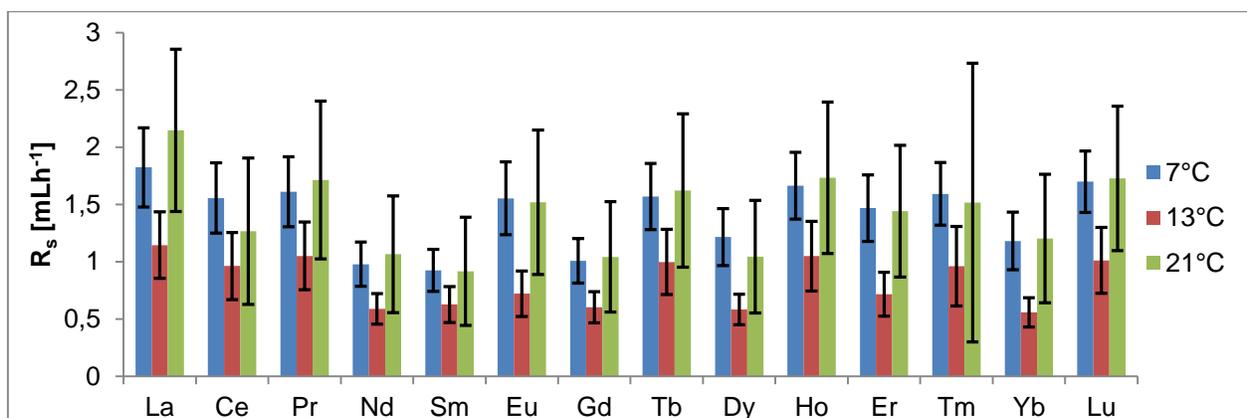


**Abbildung 39:** Elementspezifische Kalibrierkurven für den Chemcatchers®, die aufgenommen wurden während eines 14-tägigen Durchflusse xpositionsversuches bei 21°C, 30 U min<sup>-1</sup> (0,5 m s<sup>-1</sup>) und einer Elementkonzentration von 1 ng mL<sup>-1</sup>. Alle zwei Tage wurden Chemcatcher® entnommen (n=3) und der Mittelwert der extrahierten Masse gegen die Zeit aufgetragen. Für die Elemente Ni, Cu, Zn, Cd, Ti und Pb wurden exemplarisch die linearen Regressionsgeraden eingezeichnet.

Die geringe Akkumulation von Titan während aller durchgeführten Kalibrierversuche bei  $\text{pH} = 8$  kann durch seine komplexe Wasserchemie erklärt werden. Das Element Titan bildet Hydroxy-/Oxy-Komplexe im Wasser, deren Stabilität mit steigendem pH-Wert zunimmt und so demensprechend die Akkumulation an die Iminodiessigsäure der Empore Disk mit steigendem pH- Wert (Royset *et al.*, 2002) abnimmt.

### 5.2.3.1 Einfluss der Temperatur auf die Sammelrate

Um den Einfluss der Temperatur auf die Aufnahme der ausgewählten Metalle in den Chemcatcher® zu bestimmen wurden Kalibrierversuche bei unterschiedlichen Temperaturen ( $7^\circ$ ,  $13^\circ$  und  $21^\circ$ ) durchgeführt. Die experimentell erhaltenen Sammelraten für die unterschiedlichen Temperaturen sind in Tabelle 18 zusammenfassend dargestellt. Theoretisch müsste eine Temperaturerhöhung eine Erhöhung der Sammelrate bewirken. Der spezifische Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig, da es zu einer Viskositätsveränderung in der Wasserphase kommt, speziell in der diffusen Wassergrenzschicht und in den Membranporen (Yuan-Hui and Gregory, 1974) (Mauerhofer *et al.*, 2003). Die Sammelraten der Seltenen Erden sind in Abbildung 40 dargestellt, stellvertretend für alle weiteren untersuchten Elemente. Anhand der Graphik 40 kann man erkennen, dass im Gegensatz zu der theoretischen Annahme von steigenden Sammelraten mit steigender Temperatur, keine klare Abhängigkeit der Sammelrate von der Temperatur experimentell bestimmt werden konnte. So wurde in den durchgeführten Experimenten ein Minimum bei  $13^\circ\text{C}$  und bei  $21^\circ\text{C}$  ein Maximum der Sammelrate festgestellt. Allerdings überschneiden sich die Standardabweichungen der Sammelraten der jeweiligen Temperaturen und es konnte keine signifikante Abhängigkeit der Temperatur bewiesen werden.



**Abbildung 40:** Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Sammelrate der Seltenen Erden im Bereich  $7^\circ\text{C}$ -  $21^\circ\text{C}$ , Sammelraten wurden experimentell ermittelt durch Durchflusstankexperimente bei konstanter Elementkonzentration von  $1 \text{ ng mL}^{-1}$ ,  $\text{pH}=8$  und einer Fließgeschwindigkeit von  $0,5 \text{ m s}^{-1}$ , Abbildung aus Petersen *et al.* (2015b)

Dieses Ergebnis ist in guten Übereinstimmung im Vergleich zu den Kalibrierdaten von Aguilar-Martinez *et al.* 2008 für organische Zinnspezies, der im Bereich von 11°C und 18 °C keinen signifikanten Unterschied feststellte und den Daten von Runeberg (2005), in denen keine signifikanten Unterschiede bei Cd, Cu, Ni, Zn und Pb (Runeberg, 2005) im Bereich von 11°C bis 18°C festgestellt wurden. Der Temperatureinfluss scheint erst unter extremeren Temperaturunterschieden zum Tragen zu kommen, wenn in Temperaturbereichen < 4°C bzw. höher als 25 °C gearbeitet wird. Dies ist bedingt durch die höheren dynamischen Viskositätsunterschiede im Wasser und damit stärkeren dynamischen Interaktionen der Ionen im Wasser als auch an der diffusionslimitierenden Membran (Cussler, 2007; Aguilar-Martinez *et al.*, 2008).

**Tabelle 18:** Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche Temperaturen; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14- tägige Kalibrierversuche bei 7°; 13°C und 21°C, einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 m s<sup>-1</sup>, pH=8 und einer konstanten Elementkonzentration von 1 ng mL<sup>-1</sup>

Element	$R_s$ [mL h <sup>-1</sup> ]		
	7°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>	13°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>	21°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>
Ni	2,2 ± 0,6	1,7 ± 0,4	3,6 ± 0,4
Cu	2,2 ± 0,5	1,1 ± 0,4	2,5 ± 0,6
Zn	0,6 ± 0,4	1,2 ± 0,5	2,6 ± 0,6
Cd	1,9 ± 0,5	2,3 ± 0,6	3,2 ± 0,5
Pb	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,2	1,5 ± 0,8
La	2,1 ± 0,6	1,1 ± 0,3	2,2 ± 0,7
Ce	1,8 ± 0,4	1,0 ± 0,3	1,3 ± 0,6
Pr	1,6 ± 0,3	1,1 ± 0,3	1,7 ± 0,7
Nd	1,6 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,5
Sm	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,5
Eu	0,9 ± 0,2	0,7 ± 0,2	1,5 ± 0,6
Gd	1,6 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,5
Tb	1,0 ± 0,2	1,0 ± 0,3	1,6 ± 0,7
Dy	1,6 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,5
Ho	1,2 ± 0,3	1,1 ± 0,3	1,7 ± 0,7
Er	1,7 ± 0,3	0,7 ± 0,2	1,4 ± 0,6
Tm	1,5 ± 0,3	1,0 ± 0,4	1,5 ± 1,2
Yb	1,6 ± 0,3	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,6
Lu	1,2 ± 0,3	1,0 ± 0,3	1,7 ± 0,6
Sc	1,7 ± 0,3	0,6 ± 0,2	1,4 ± 0,6
Ti	0,38 ± 0,07	0,7 ± 0,2	0,5 ± 0,7
Mn	5,5 ± 0,9	3,9 ± 0,6	8,6 ± 0,5

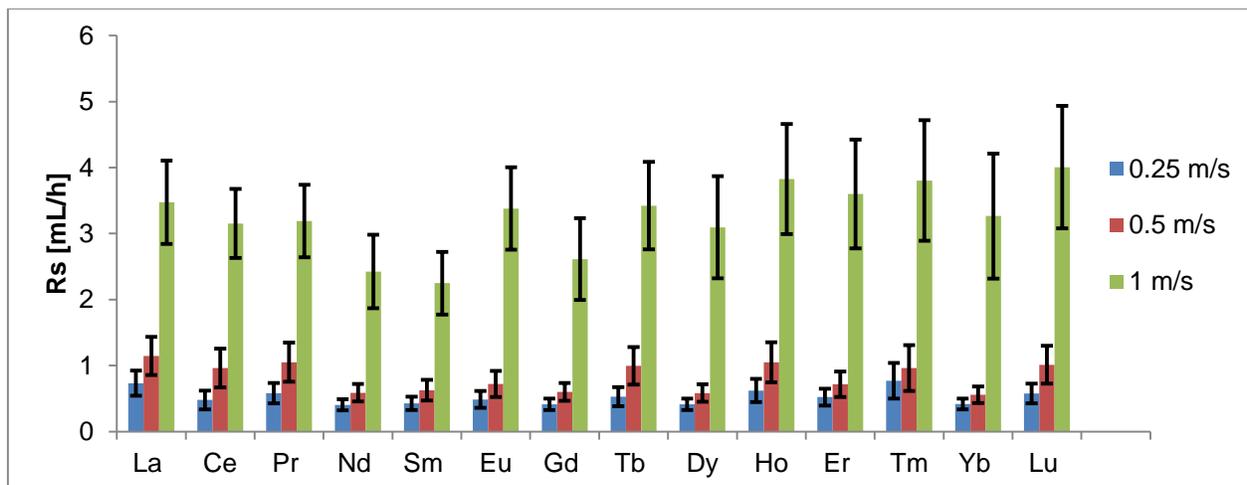
**Tabelle 18 (Fortsetzung):** Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche Temperaturen; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14-tägige Kalibrierversuche bei 7°; 13°C und 21°C, einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 m s<sup>-1</sup>, pH=8 und einer konstanten Elementkonzentration von 1 ng mL<sup>-1</sup>

Element	$R_s$ [mL h <sup>-1</sup> ]		
	7°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>	13°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>	21°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>
Co	4,0 ± 0,9	3,34 ± 0,54	10,1 ± 0,8
Ga	5,4 ± 1,1	2,1 ± 0,3	3,5 ± 0,1
Sr	6,3 ± 0,6	5,6 ± 0,4	13,3 ± 0,2
Y	2,8 ± 0,5	1,9 ± 0,6	1,7 ± 0,7
Ba	5,9 ± 1,1	5,2 ± 0,4	6,3 ± 0,2
U	4,0 ± 0,4	3,8 ± 0,4	6,1 ± 0,3

### 5.2.3.2 Einfluss der Hydrodynamik

Der Einfluss der Hydrodynamik auf die Sammelrate wurde bestimmt durch den Vergleich der Sammelraten der ausgewählten Metalle bei drei verschiedenen Strömungsverhältnissen (0,25 m s<sup>-1</sup>, 0,5 m s<sup>-1</sup> und 1 m s<sup>-1</sup>), einer konstanten Temperatur von 13°C und konstanten Elementkonzentration von 1 µg L<sup>-1</sup>.

Die Ergebnisse der elementspezifischen Sammelraten sind zusammenfassend in Tabelle 19 dargestellt. In Abbildung 41 soll die Abhängigkeit der Wasserfließgeschwindigkeit für die Seltenen Erden dargestellt werden, die stellvertretend das Verhalten aller untersuchten Elemente, außer Titan widerspiegeln.



**Abbildung 41:** Darstellung der Fließgeschwindigkeitsabhängigkeit der Sammelrate der Seltenen Erden im Bereich 0,25 m s<sup>-1</sup> – 1 m s<sup>-1</sup>, Sammelraten wurden experimentell ermittelt durch Durchflusstankexperimente bei konstanter Elementkonzentration von 1 ng mL<sup>-1</sup>, pH=8 und einer Temperatur von 13°C, Abbildung aus Petersen *et al.* (2015b)

Für alle untersuchten Metalle, außer Titan, wurde eine zunehmende Sammelrate mit zunehmender Wasserturbulenz bestimmt. Die Wasserfließgeschwindigkeit hat einen großen Anteil an der Aufnahmegeschwindigkeit der Analyte aus der Wasserphase. Der Diffusionsweg der Ionen in dem Chemcatcher® setzt sich aus zwei Kompartimenten zusammen: Erstens die diffuse Wassergrenzschicht über der Membran und zweitens die mit Wasser gefüllten Poren der Membran. Bei einer höheren Wassergeschwindigkeit verkürzt sich auch der Diffusionsweg der Analyten entlang der diffusen Wassergrenzschicht an der Sammleroberfläche, da die Schichtstärke der diffusen Wassergrenzschicht minimiert wird (Allan *et al.*, 2011). Somit resultiert aus einer höheren Fließgeschwindigkeit auch eine höhere Aufnahme rate (Booij *et al.*, 2002). Der Einfluss der Fließgeschwindigkeit sollte besonders beim Chemcatcher®-Metal groß sein, da die diffusionslimitierende Membran sehr dünn ist (Persson *et al.*, 2001). Wie man anhand der Abbildung 41 klar erkennen kann, scheint es einen sprunghaften Anstieg der Sammelrate zwischen  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  und  $1 \text{ m s}^{-1}$  zu geben. Offensichtlich tendiert bei  $1 \text{ m s}^{-1}$  die diffuse Wassergrenzschicht gegen 0. Interessant wäre es, in diesem Zusammenhang Laborversuche über  $1 \text{ m s}^{-1}$  durchzuführen, um aufzuklären, ob die Aufnahme des Chemcatcher® das maximale Plateau bei  $1 \text{ m s}^{-1}$  erreicht hat und dementsprechend die diffuse Wassergrenzschicht =0 ist. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Kalibrierung von organischen Zinnverbindungen (Aguilar-Martinez *et al.*, 2008) und für Cd, Cu, Ni, Pb und Zn (Runeberg, 2005) festgestellt.

**Tabelle 19:** Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche hydrodynamische Einflüsse; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14-tägige Kalibrierversuche bei  $0,25 \text{ m s}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ m s}^{-1}$  und  $1 \text{ m s}^{-1}$ , einer Temperatur von  $13^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=8$  und einer konstanten Elementkonzentration von  $1 \text{ ng mL}^{-1}$

Element	$R_s \text{ [mL h}^{-1}\text{]}$		
	$13^\circ\text{C}, 0,25 \text{ m s}^{-1}$	$13^\circ\text{C}, 0,5 \text{ m s}^{-1}$	$13^\circ\text{C}, 1 \text{ m s}^{-1}$
Ni	$1,3 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,4$	$3,6 \pm 1,0$
Cu	$0,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,6$
Zn	$0,8 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,5$	$3,9 \pm 1,3$
Cd	$1,5 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,7$
Pb	$0,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$
La	$0,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,6$
Ce	$0,5 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,5$
Pr	$0,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,6$
Nd	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,6$
Sm	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,5$
Eu	$0,5 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,6$
Gd	$0,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,6$

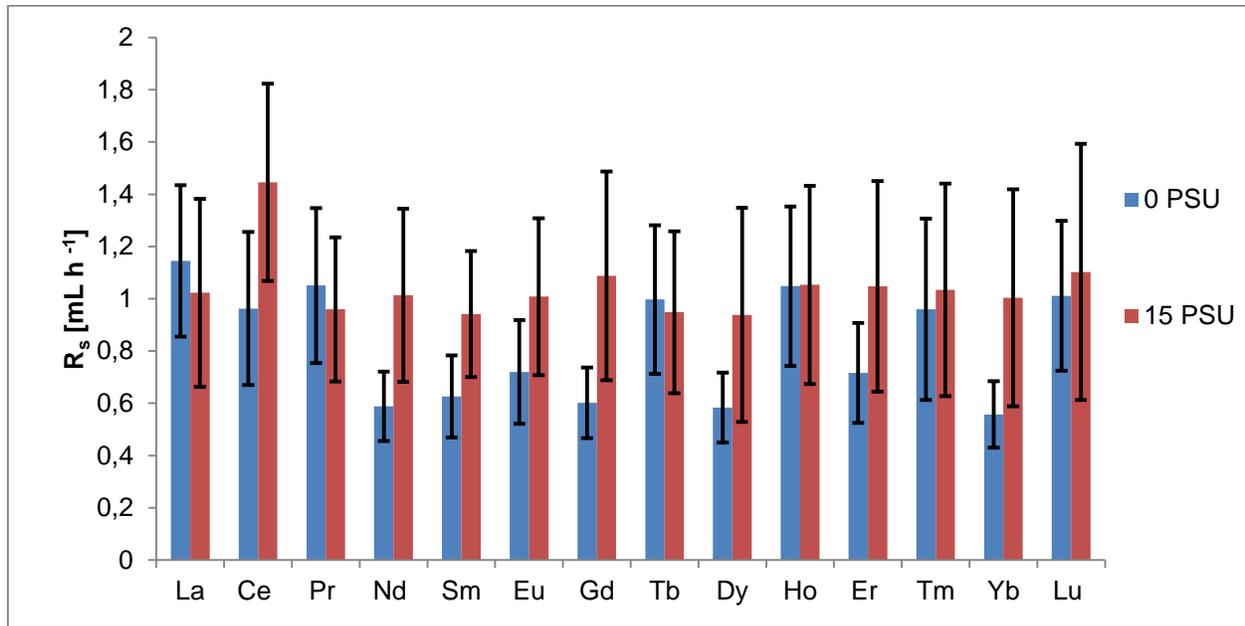
**Tabelle 19 (Fortsetzung):** Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche hydrodynamische Einflüsse; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14-tägige Kalibrierversuche bei 0,25 m s<sup>-1</sup>, 0,5 m s<sup>-1</sup> und 1 m s<sup>-1</sup>, einer Temperatur von 13°C, pH=8 und einer konstanten Elementkonzentration von 1 ng mL<sup>-1</sup>

Element	$R_s$ [mL h <sup>-1</sup> ]		
	13°C, 0,25 m s <sup>-1</sup>	13°C, 0,5 m s <sup>-1</sup>	13°C, 1 m s <sup>-1</sup>
Tb	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,3	3,4 ± 0,7
Dy	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	3,1 ± 0,8
Ho	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,3	3,8 ± 0,8
Er	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,2	3,6 ± 0,8
Tm	0,8 ± 0,3	1,0 ± 0,4	3,8 ± 0,9
Yb	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	3,3 ± 1,0
Lu	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,3	4,0 ± 0,9
Sc	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	5, ± 1,7
Ti	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,4 ± 0,2
Mn	2,4 ± 0,3	3,9 ± 0,6	8,2 ± 1,7
Co	1,7 ± 0,3	3,3 ± 0,5	6,0 ± 1,3
Ga	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	5,7 ± 1,1
Sr	4,5 ± 0,5	5,6 ± 0,4	10,2 ± 2,1
Y	1,0 ± 0,2	1,9 ± 0,6	4,5 ± 1,0
Ba	4,3 ± 0,4	5,2 ± 0,4	9,5 ± 2,0
U	3,0 ± 0,4	3,8 ± 0,4	6,2 ± 1,3

### 5.2.3.3 Einfluss der Salinität

Der Einfluss der Salinität auf die Sammelrate wurde bestimmt durch den Vergleich der Sammelraten der ausgewählten Metalle bei zwei verschiedenen Salinitäten (0 PSU und 15 PSU), einer konstanten Temperatur von 13°C und konstanten Elementkonzentration von 1 µg L<sup>-1</sup> bei dem 0 PSU Versuch. Da der Einfluss des Salzes auf die Diffusion unter möglich realen Bedingungen überprüft werden sollte, wurde die Konzentration der Metalle auf 0,1 µg L<sup>-1</sup> herabgesetzt.

Die Ergebnisse der element-spezifischen Sammelraten sind zusammenfassend in Tabelle 20 dargestellt. In der Abbildung 42 ist die Abhängigkeit der Sammelraten vom Salzgehalt für die Seltenen Erden abgebildet, die stellvertretend das Verhalten aller untersuchten Elemente, bis auf Barium widerspiegelt. Für Barium konnte keine lineare Akkumulation über die Zeit im Chemcatcher® festgestellt werden. Die zugeführten Barium-Ionen bilden vermutlich NaCl-Komplexe, die eine so hohe Stabilität besitzen, dass nur wenig freie Barium-Ionen vorliegen, um in den Passivsammler zu diffundieren.



**Abbildung 42:** Darstellung der Abhängigkeit der Sammelrate der Seltenen Erden von dem Salzgehalt, Sammelraten wurden experimentell ermittelt durch Durchflusstankeexperimente bei konstanter Elementkonzentration von  $1 \text{ ng mL}^{-1}$  (0 PSU) und  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$  (15 PSU),  $\text{pH}=8$  und einer Temperatur von  $13^\circ\text{C}$

Bei allen weiteren untersuchten Elementen konnte kein signifikanter Einfluss des Salzgehaltes auf die metall-spezifische Sammelrate gefunden, da sich die Standardabweichungen der Sammelrate überschneiden. Dieses Bild gibt auch die Literatur wieder, in der der Einfluss des Salzgehaltes auf den Diffusionskoeffizienten als sehr gering beschrieben wird. So wiesen Zhang und Davidson 1995 nur eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten von Metallen im Seewasser um 8% oder weniger im Vergleich zu Wasser ohne Salz mit derselben Temperatur nach. Aguilar–Martinez *et al.* (2008) fand keinen signifikanten Effekt für die Aufnahme von elementarem Quecksilber im Vergleich von künstlichen Seewasser und Leitungswasser (Aguilar-Martínez *et al.*, 2008). Auch für die Aufnahme von organischen Schadstoffen wurden ähnliche Ergebnisse publiziert (Petersen *et al.*, 2015a). Trotzdem sollte in der Dissertation der Einfluss von Salz auf die Aufnahme der ausgewählten Metalle überprüft werden, um eine vollständige Betrachtung der Feldeinflussparameter durchzuführen.

**Tabelle 20:** Darstellung der experimentell bestimmten Sammelraten der ausgewählten Metalle für unterschiedliche Salinitäten; die Sammelraten wurden ermittelt durch 14-tägige Kalibrierversuche bei 0 und 15 PSU, einer Temperatur von 13°, pH=8 und einer konstanten Elementkonzentration

Element	$R_s$ [mL h <sup>-1</sup> ]	
	13°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> ; 0 PSU	13°C, 0,5 m s <sup>-1</sup> , 15 PSU
Ni	1,7 ± 0,4	0,8 ± 0,2
Cu	1,1 ± 0,4	2,8 ± 1,5
Zn	1,2 ± 0,5	0,8 ± 0,5
Cd	2,3 ± 0,6	3,7 ± 1,9
Pb	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,3
La	1,1 ± 0,3	1,0 ± 0,4
Ce	1,0 ± 0,3	1,5 ± 0,4
Pr	1,1 ± 0,3	1,0 ± 0,3
Nd	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,3
Sm	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,2
Eu	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,3
Gd	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,4
Tb	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,3
Dy	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,4
Ho	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,4
Er	0,7 ± 0,2	1,1 ± 0,4
Tm	1,0 ± 0,4	1,0 ± 0,4
Yb	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,4
Lu	1,0 ± 0,3	1,1 ± 0,5
Sc	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,3
Ti	0,7 ± 0,2	0,3 ± 0,2
Mn	3,9 ± 0,6	5,4 ± 3,8
Co	3,3 ± 0,5	3,2 ± 0,9
Ga	2,1 ± 0,3	0,7 ± 0,4
Sr	5,6 ± 0,4	1,2 ± 0,2
Y	1,9 ± 0,6	2,6 ± 1,0
Ba	5,2 ± 0,4	n.n.
U	3,8 ± 0,4	2,1 ± 0,4

#### 5.2.3.4 Zusammenfassung der Kalibrierversuche

Die Ergebnisse der durchgeführten Kalibrierversuche für den Chemcatcher®-Metal sollen in diesem Kapitel noch einmal kurz zusammengefasst werden und mit bestehender Literatur verglichen werden. In Tabelle 21 ist, die in dieser Arbeit, durch experimentelle Laborversuche erstellte Kalibrierdatenbank dargestellt.

**Tabelle 21:** Zusammenfassung der metall-spezifischen Sammelraten, die in dieser Arbeit durch 14-tägige Durchflussexpositionsversuchen bestimmt wurden, die Sammelrate  $R_s$  wird mit der Standardabweichung dargestellt, welche über das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz in berechnet wurde.

Element	$R_s$ [mL h <sup>-1</sup> ]					
	13°C 0,25 m s <sup>-1</sup> , 0 PSU	13°C 0,5 m s <sup>-1</sup> 0 PSU	13°C 1 m s <sup>-1</sup> 0 PSU	7°C 0,5 m s <sup>-1</sup> 0 PSU	21°C 0,5 m s <sup>-1</sup> 0 PSU	13°C 0,5 m s <sup>-1</sup> 15 PSU
Ni	1,3 ± 0,3	1,7 ± 0,4	3,6 ± 1,0	2,2 ± 0,6	3,6 ± 0,4	0,8 ± 0,2
Cu	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,4	2,6 ± 0,6	2,2 ± 0,5	2,5 ± 0,6	2,8 ± 1,5
Zn	0,8 ± 0,4	1,2 ± 0,5	3,9 ± 1,3	0,6 ± 0,4	2,6 ± 0,6	0,8 ± 0,5
Cd	1,5 ± 0,4	2,3 ± 0,6	3,2 ± 0,7	1,9 ± 0,5	3,2 ± 0,5	3,7 ± 1,9
Pb	0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,5 ± 0,1	1,5 ± 0,8	0,5 ± 0,3
La	0,7 ± 0,2	1,1 ± 0,3	3,5 ± 0,6	2,1 ± 0,6	2,2 ± 0,7	1,0 ± 0,4
Ce	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,3	3,2 ± 0,5	1,8 ± 0,4	1,3 ± 0,6	1,5 ± 0,4
Pr	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,3	3,2 ± 0,6	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,7	1,0 ± 0,3
Nd	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	2,4 ± 0,6	1,6 ± 0,3	1,1 ± 0,5	1,0 ± 0,3
Sm	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2	2,3 ± 0,5	1,0 ± 0,2	0,9 ± 0,5	0,9 ± 0,2
Eu	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,2	3,4 ± 0,6	0,9 ± 0,2	1,5 ± 0,6	1,0 ± 0,3
Gd	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	2,6 ± 0,6	1,6 ± 0,3	1,0 ± 0,5	1,1 ± 0,4
Tb	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,3	3,4 ± 0,7	1,0 ± 0,2	1,6 ± 0,7	1,0 ± 0,3
Dy	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	3,1 ± 0,8	1,6 ± 0,3	1,0 ± 0,5	0,9 ± 0,4
Ho	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,3	3,8 ± 0,8	1,2 ± 0,3	1,7 ± 0,7	1,1 ± 0,4
Er	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,2	3,6 ± 0,8	1,7 ± 0,3	1,4 ± 0,6	1,1 ± 0,4
Tm	0,8 ± 0,3	1,0 ± 0,4	3,8 ± 0,9	1,5 ± 0,3	1,5 ± 1,2	1,0 ± 0,4
Yb	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	3,3 ± 1,0	1,6 ± 0,3	1,2 ± 0,6	1,0 ± 0,4
Lu	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,3	4,0 ± 0,9	1,2 ± 0,3	1,7 ± 0,6	1,1 ± 0,5
Sc	0,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	5, ± 1,7	1,7 ± 0,3	1,4 ± 0,6	0,9 ± 0,3
Ti	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,7	0,3 ± 0,2
Mn	2,4 ± 0,3	3,9 ± 0,6	8,2 ± 1,7	5,5 ± 0,9	8,6 ± 0,5	5,4 ± 3,8
Co	1,7 ± 0,3	3,3 ± 0,5	6,0 ± 1,3	4,0 ± 0,9	10,1 ± 0,8	3,2 ± 0,9
Ga	1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,3	5,7 ± 1,1	5,4 ± 1,1	3,5 ± 0,1	0,7 ± 0,4
Sr	4,5 ± 0,5	5,6 ± 0,4	10,2 ± 2,1	6,3 ± 0,6	13,3 ± 0,2	1,2 ± 0,2
Y	1,0 ± 0,2	1,9 ± 0,6	4,5 ± 1,0	2,8 ± 0,5	1,7 ± 0,7	2,6 ± 1,0
Ba	4,3 ± 0,4	5,2 ± 0,4	9,5 ± 2,0	5,9 ± 1,1	6,3 ± 0,2	n.n.
U	3,0 ± 0,4	3,8 ± 0,4	6,2 ± 1,3	4,0 ± 0,4	6,1 ± 0,3	2,1 ± 0,4

Der Vergleich der experimentell bestimmten Sammelraten kann nur für Cd, Cd, Pb und Cu durchgeführt werden, da für alle anderen untersuchten Elemente keine Literaturdaten existieren. Beim Vergleich der experimentell bestimmten Sammelraten dieser Arbeit mit den Literaturdaten konnte festgestellt werden, dass alle Daten im selben Größenbereich liegen,

allerdings sind die Aufnahmeraten von Runeberg (2005), mit Ausnahme von Pb höher als die Sammelraten, die in dieser Arbeit bestimmt wurden. Im Unterschied zur Arbeit Runebergs (2005), in der alle Versuche bei pH=7 durchgeführt wurden, sind alle Sammelraten in dieser Arbeit bei pH=8 bestimmt, um den pH-Wert des Seewassers zu simulieren.

**Tabelle 22:** Vergleich der Sammelraten von Runeberg (2005) mit den experimentellen Sammelraten aus dieser Arbeit

Element	$R_s$ [mL h <sup>-1</sup> ]			
	70 rpm, 11°C pH=7 <sup>(i)</sup>	13°C; 1 m s <sup>-1</sup> pH=8 <sup>(ii)</sup>	40 rpm, 18°C, pH=7 <sup>(i)</sup>	13°C; 0,5 m s <sup>-1</sup> pH=8 <sup>(ii)</sup>
Cd	5,1 ± 1,6	3,2 ± 0,7	4,4 ± 0,6	2,3 ± 0,6
Cu	4,3 ± 1,2	2,6 ± 0,6	3,5 ± 0,5	1,1 ± 0,4
Ni	4,7 ± 1,4	3,6 ± 1,0	3,5 ± 0,4	1,7 ± 0,4
Pb	0,5 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,2

<sup>(i)</sup> experimentelle Sammelraten aus (Runeberg, 2005)

<sup>(ii)</sup> experimentelle Sammelraten aus dieser Arbeit

Die Bindung der Metalle an die Sammelphase des Chemcatchers sind pH- Wert abhängig und bei pH-Werten  $\geq 8$  bilden sich zusätzlich zu den stabilen 1:1 Komplexen auch instabilere 1:2 Komplexe, woraus eine niedrigere Sammelrate resultierte. Zudem ist der Tankaufbau in der Dissertation von Runeberg nicht näher definiert worden, so dass ohne die publizierte Rührgeschwindigkeit keine Berechnung der Fließgeschwindigkeit erfolgen konnte.

Zusammenfassend konnte demonstriert werden, dass der Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal für die Anreicherung eines breiten Spektrums an Metallen geeignet ist. Für diese Metalle konnte erstmal eine Kalibrierdatenbank erstellt werden, in der die Haupteinflussparameter berücksichtigt und deren Einfluss auf die Aufnahme der ausgewählten Metalle bestimmt wurde. Der Haupteinflussparameter auf die Aufnahme der Metalle war die Fließgeschwindigkeit. Ein Einfluss von Temperatur und Salzgehalt auf die Sammelrate konnte in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Es konnte bewiesen werden, dass die Sammelphase des Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal bevorzugt zweiwertige-Metalle aufnimmt. So betrug die Akkumulation der dreiwertigen Metalle nur circa 1/3 an element-spezifischer Masse im Vergleich zu den zweiwertigen Metallen. Für das Element Titan konnte ein abnormales Verhalten festgestellt werden, da es nur in einem sehr geringen Maße von der Empore Disk aufgenommen. Da Titan nur sehr kleine Sammelraten aufwies, konnte auch kein Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Aufnahme detektiert werden. Eine Ursache für die geringe Aufnahme von Titan liegt in seiner pH-Abhängigkeit, da es bei höheren pH-Werten bevorzugt Hydroxy-/Oxy-Komplexe im Wasser bildet, deren Stabilität

höher ist als die Komplexe, die sich mit der Empore-Chelatbildner Disk bilden würden. Um Titan trotzdem mit dem Chemcatcher® im Feld bestimmen zu können, müsste die Expositionszeit dementsprechend lange gewählt werden, um auch bei Spurenkonzentrationen von Titan dieses in ausreichender Menge zu akkumulieren, um eine quantitative Aussage über die zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration treffen zu können.

### 5.2.2 Sensitivität des Chemcatchers

Aus dem instrumentellen Nachweis- und der Bestimmungsgrenze, die aus 10 Chemcatcher Blindwerten mit dem ICP-MS(MS) berechnet wurde, sollte die Sensitivität des Chemcatchers berechnet werden als die minimale Wasserkonzentration ( $c_w$ ), die nach einer typischen 14-tägigen Exposition detektiert werden kann (Aguilar-Martinez *et al.*, 2008). Die Konzentration wurde berechnet nach Gleichung 8, wobei als  $m$  die instrumentelle Nachweisgrenze bzw. Bestimmungsgrenze des Analyten am jeweiligen ICP-MS und für  $R_s$  die Sammelraten aus den Labor-Kalibrierversuchen eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt, als methodische Nachweisgrenze ( $M_{NG}$ ) und Bestimmungsgrenze ( $M_{BG}$ ) für die Messung am 7500cs ICP-MS und 8800-ICP-MS-MS, berechnet bei unterschiedlichen Temperaturen, Wasserturbulenzen oder Salzgehalten. Anhand der berechneten minimalen Wasserkonzentration in Tabelle 23 ist zu erkennen, dass für fast alle Analyten auch eine geringere Expositionsdauer als 14 Tage ausreichend wäre, da der Chemcatcher eine sehr hohe Sensitivität aufweist.

**Tabelle 23:** Methodennachweisgrenze und Bestimmungsgrenze für den Chemcatcher, berechnet aus der instrumentellen Nachweis- und Bestimmungsgrenze der jeweiligen Instrumentierung für eine 14-tägige Exposition bei unterschiedlichen Sammelraten

Element	7500cs-ICP-MS $M_{NG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]	8800-ICP-MS-MS $M_{NG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]	7500cs-ICP-MS $M_{BG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]	8800-ICP-MS-MS $M_{BG}$ [ng L <sup>-1</sup> ]
Ni	5 - 25	3 - 11	9 - 40	7 - 31
Cu	61 - 281	6 - 27	107 - 499	16 - 75
Zn	338 - 1649	305 - 1485	6600 - 32000	832 - 5407
Cd	3 - 8	0,1 - 0,3	6 - 16	0,3 - 0,8
Pb	7 - 34	8 - 40	14 - 67	20 - 101
La	2 - 9	0,1 - 0,2	3 - 13	0,1 - 0,4
Ce	1 - 4	0,1 - 0,8	1 - 7	0,3 - 2,1
Pr	1 - 5	0,01 - 0,04	1 - 8	0,02 - 0,11
Nd	1 - 9	0,02 - 0,09	2 - 13	0,04 - 0,25
Sm	1 - 8	0,01 - 0,07	3 - 14	0,03 - 0,19
Eu	1 - 4	0,01 - 0,03	1 - 8	0,01 - 0,09

**Tabelle 23 (Fortsetzung):** Methodennachweisgrenze und Bestimmungsgrenze für den Chemcatcher, berechnet aus der instrumentellen Nachweis- und Bestimmungsgrenze der jeweiligen Instrumentierung für eine 14-tägige Exposition bei unterschiedlichen Sammelraten

Element	7500cs-ICP-MS M <sub>NG</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	8800-ICP-MS-MS M <sub>NG</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	7500cs-ICP-MS M <sub>BG</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]	8800-ICP-MS-MS M <sub>BG</sub> [ng L <sup>-1</sup> ]
Gd	2 - 10	0,1 - 0,8	2 - 16	0,3 - 2,0
Tb	1 - 3	0,01 - 0,02	1 - 7	0,01 - 0,06
Dy	1 - 6	0,01 - 0,03	1 - 11	0,01 - 0,08
Ho	0,4 - 2,7	0,01 - 0,02	1 - 6	0,01 - 0,05
Er	1 - 4	0,01 - 0,02	1 - 8	0,01 - 0,05
Tm	3 - 14	0,01 - 0,01	7 - 32	0,01 - 0,01
Yb	1 - 6	0,01 - 0,10	1 - 12	0,03 - 0,24
Lu	0,4 - 2,9	0,001 - 0,007	1 - 6	0,01 - 0,02
Sc	0,2 - 1,3	0,1 - 1,1	0,3 - 2,3	0,4 - 2,9
Ti	21 - 74	4 - 14	38 - 132	11 - 38
Mn	9 - 32	3 - 10	19 - 69	8 - 26
Co	1 - 6	0,1 - 0,8	2 - 13	0,3 - 1,7
Ga	3 - 21	0,3 - 1,1	5 - 37	1 - 3
Y	0,1 - 0,6	0,02 - 0,07	0,2 - 1,0	0,04 - 0,19
U	2 - 5	0,01 - 0,02	4 - 11	0,02 - 0,05

### 5.2.3 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Eine theoretische Beschreibung des Diffusionskoeffizienten ist über Gleichung 18 möglich (Knutsson, 2013):

$$D = \frac{k_b T}{3\pi\mu d} \quad (18)$$

, mit  $k_b$  als Boltzmann-Konstante,  $T$  ist die Temperatur,  $\mu$  die dynamische Viskosität und  $d$  ist der Ionendurchmesser der Analyten.

Der metall-spezifische Diffusionskoeffizient wurde für alle ausgewählten Zielsubstanzen experimentell bei 19 °C bestimmt. Dabei wurde für jedes Element der Diffusionskoeffizient einzeln bestimmt, indem die akkumulierte Masse des Sammelgels des DGTs dividiert durch die Wasserkonzentration gegen die Expositionszeit aufgetragen wurde. Der Anstieg der Regressionsgrade wurde multipliziert mit der Dicke der diffusionslimitierenden Barriere ( $\Delta g$  = Dicke Membran + Dicke Hydrogel) und dividiert durch die Aufnahmefläche des DGT- Sammlers. Über den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizient bei 19°C wurden unter Verwendung der *Stokes-Einstein-Gleichung* die Diffusionskoeffizienten für alle weiteren Temperaturen mit

Gleichung 15 berechnet. Tabelle 24 stellt die experimentellen Diffusionskoeffizienten für die Temperatur 19°C (grün), sowie die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten zwischen 19°C - 25°C für alle ausgewählten Metalle zusammenfassend dar.

**Tabelle 24:** Zusammenfassung der experimentell bestimmten elementspezifischen Diffusionskoeffizienten bei 19°C, die Diffusionskoeffizienten aller weiteren Temperaturen wurden über die Stokes-Einstein-Gleichung berechnet, der Diffusionskoeffizient  $D$  wurde angegeben in [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]

Element/ Temperatur	19°C	20°C	21°C	22°C	23°C	24°C	25°C
Cd	6,4E-06	6,5E-06	6,7E-06	6,9E-06	7,1E-06	7,3E-06	7,5E-06
Pb	6,8E-06	7,0E-06	7,2E-06	7,5E-06	7,7E-06	7,9E-06	8,1E-06
Ni	6,8E-06	7,0E-06	7,2E-06	7,5E-06	7,7E-06	7,9E-06	8,1E-06
Cu	1,1E-06	1,1E-06	1,1E-06	1,1E-06	1,2E-06	1,2E-06	1,2E-06
Mn	5,0E-06	5,2E-06	5,3E-06	5,5E-06	5,6E-06	5,8E-06	5,9E-06
La	5,0E-06	5,1E-06	5,2E-06	5,4E-06	5,5E-06	5,7E-06	5,8E-06
Ce	4,7E-06	4,8E-06	4,9E-06	5,1E-06	5,2E-06	5,4E-06	5,5E-06
Pr	4,6E-06	4,1E-06	4,2E-06	4,3E-06	4,4E-06	4,5E-06	4,7E-06
Nd	4,6E-06	4,8E-06	4,9E-06	5,1E-06	5,2E-06	5,3E-06	5,5E-06
Sm	5,3E-06	5,5E-06	5,6E-06	5,8E-06	6,0E-06	6,1E-06	6,3E-06
Eu	5,1E-06	5,2E-06	5,4E-06	5,5E-06	5,7E-06	5,9E-06	6,0E-06
Gd	5,3E-06	5,4E-06	5,6E-06	5,7E-06	5,9E-06	6,0E-06	6,2E-06
Tb	5,3E-06	5,5E-06	5,6E-06	5,8E-06	6,0E-06	6,1E-06	6,3E-06
Dy	5,3E-06	5,4E-06	5,6E-06	5,7E-06	5,9E-06	6,1E-06	6,2E-06
Ho	5,5E-06	5,7E-06	5,8E-06	6,0E-06	6,2E-06	6,4E-06	6,5E-06
Er	5,2E-06	5,4E-06	5,5E-06	5,7E-06	5,8E-06	6,0E-06	6,2E-06
Tm	5,6E-06	5,8E-06	6,0E-06	6,1E-06	6,3E-06	6,5E-06	6,7E-06
Yb	5,2E-06	5,4E-06	5,5E-06	5,7E-06	5,8E-06	6,0E-06	6,2E-06
Lu	2,8E-06	2,9E-06	3,0E-06	3,1E-06	3,2E-06	3,3E-06	3,4E-06
U	6,4E-06	6,5E-06	6,7E-06	6,9E-06	7,1E-06	7,3E-06	7,5E-06
Co	5,1E-06	5,2E-06	5,4E-06	5,5E-06	5,7E-06	5,9E-06	6,0E-06
Ga	5,5E-06	5,6E-06	5,8E-06	5,9E-06	6,1E-06	6,3E-06	6,5E-06
Sc	1,1E-06	1,2E-06	1,2E-06	1,2E-06	1,3E-06	1,3E-06	1,3E-06
Y	7,5E-07	7,7E-07	7,9E-07	8,2E-07	8,4E-07	8,6E-07	8,8E-07
Mo	2,8E-08	2,9E-08	3,0E-08	3,1E-08	3,2E-08	3,3E-08	3,4E-08
Sr	2,8E-06	2,9E-06	3,0E-06	3,0E-06	3,1E-06	3,2E-06	3,3E-06

Für Zink und Barium konnte experimentell kein Diffusionskoeffizient bestimmt werden, da keine lineare Aufnahme dieser Elemente während der Expositionszeit von 32 h erfolgte.

Beide Elemente wiesen zu hohe Blindwerte auf, so dass bei der gewählten Wasserkonzentration von 1 ng mL<sup>-1</sup> keine lineare Aufnahme erkennbar war. Die Blindwertproblematik für diese Elemente wurde auch schon in Royset *et al.* (2002) näher beschrieben. Bei dem Vergleich der

experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten wurde für alle Elemente mit Ausnahme von Molybdän eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt. Molybdän zeigte auch bei Garmo *et al.* (2005) eine sehr geringe Aufnahme, die mit steigendem pH-Wert weiter abnahm. Da die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in dieser Arbeit bei einem höheren pH-Wert als in der ausgewählten Literatur durchgeführt wurde, kann damit die Aufnahme von Molybdän noch weiter heruntersetzt worden sein und damit ein Diffusionskoeffizient von nur  $3,4E-8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  erklärt werden. Der DGT- Sammler sollte daher nicht für die Anreicherung von Molybdän im Seewasser ( $\text{pH} \geq 8$ ) eingesetzt werden, da er bei den dort vorherrschenden Bedingungen dieses Element nicht im ausreichendem Maße anreichert.

**Tabelle 25:** Vergleich der experimentellen Diffusionskoeffizienten aus dieser Arbeit mit Literaturdaten, D wird dargestellt in [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ], Elemente die nicht bestimmt wurden, wurden mit n.b. bezeichnet

Element	D [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] <sup>(i)</sup>	D [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] <sup>(ii)</sup>	D [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] <sup>(iii)</sup>
Cd	7,5E-06	5,5E-6	6,09E-6
Pb	8,1E-06	9,4E-6	8,03E-6
Ni	8,1E-06	6,0E-6	5,77E-6
Cu	1,2E-06	5,5E-6	6,23E-6
Mn	5,9E-06	6,4E-6	5,85E-6
La	5,8E-06	4,0E-6	n.b.
Ce	5,5E-06	4,2E-6	n.b.
Pr	4,7E-06	5,4E-6	n.b.
Nd	5,5E-06	4,8E-6	n.b.
Sm	6,3E-06	5,1E-6	n.b.
Eu	6,0E-06	4,6E-6	n.b.
Gd	6,2E-06	8,1E-6	n.b.
Tb	6,3E-06	5,1E-6	n.b.
Dy	6,2E-06	5,6E-6	n.b.
Ho	6,5E-06	4,9E-6	n.b.
Er	6,2E-06	5,2E-6	n.b.
Tm	6,7E-06	4,8E-6	n.b.
Yb	6,2E-06	4,4E-6	n.b.
Lu	3,4E-06	4,3E-6	n.b.
U	7,5E-06	3,4E-6	n.b.
Co	6,0E-06	5,8E-6	5,94E-6
Sc	1,3E-06	n.b.	n.b.
Y	8,8E-06	4,5E-6	n.b.
Mo	3,4E-08	0,2E-6	n.b.
Sr	3,3E-06	6,1E-6	n.b.

<sup>(i)</sup> experimentelle Diffusionskoeffizienten eigene Arbeit für 25°C; pH= 6,7

<sup>(ii)</sup> experimentelle Diffusionskoeffizienten aus (Garmo *et al.*, 2003) für 25 °C; pH= 5,9

<sup>(iii)</sup> experimentelle Diffusionskoeffizienten aus (Zhang, 2003) 25°C, pH=?

#### 5.2.4 Vergleich des DGTs mit dem Chemcatcher®-Metal Passivsammler

Insgesamt erlauben beide Passivsammlersysteme die genaue und präzise Akkumulation eines breiten Spektrums an Metallen.

Dabei besitzt der DGT- Sammler den Vorteil, dass er bereits fertig montiert kommerziell erhältlich ist und ohne Vorbereitung eingesetzt werden kann. Zudem ist für diesen Sammlertyp für die Akkumulation von Metallen schon eine Vielzahl an Publikationen veröffentlicht wurden. Der gewichtige Nachteil des DGTs liegt darin, dass er nur bei einem Hersteller kommerziell erhältlich ist. Während dieser Doktorarbeit kam es bei diesem Hersteller sehr oft zu Lieferschwierigkeiten, so dass die DGTs teilweise erst 6 Monate nach Bestellung geliefert wurden. Aus diesem Grund stand der DGT auch für die Feldversuche nicht zur Verfügung. Natürlich gab es die Möglichkeit das Sammel- und Hydrogel autonom herzustellen, dafür bedarf es allerdings eine langjährige Erfahrung im Umgang mit Gelen und die dementsprechende Laborausstattung. Zudem sind die hergestellten Gele nicht unbegrenzt haltbar und unterliegen einem Gebrauchsdatum, bei dessen Überschreitung die präzise Arbeitsweise des Sammlers nicht mehr gegeben ist. Ein weiterer Nachteil des DGT- Sammlers liegt in seiner sehr kleinen Aufnahmeoberfläche, die nur  $3,14 \text{ cm}^2$  beträgt und dadurch vom dem biologischen Bewuchs stärker beeinflusst ist als der Chemcatcher®. Ferner konnte vermehrt beobachtet werden, dass die DGT-Gehäuse sehr leicht von Krabben oder anderen Meerestieren aufgebrochen werden können.

Für den Chemcatcher®-Metal wurden nur sehr wenige Veröffentlichungen bezüglich der Anreicherung von Metallen publiziert, so dass für den Feldeinsatz dieses Sammlers ein hoher experimenteller Aufwand durchgeführt werden musste. Der große Vorteil dieses Sammlertyps liegt zum einen in seinem wiederverwendbaren Gehäuse, welches leicht zu reinigen ist und durch sein festes Material auch nicht von Krabben etc. zerstört werden kann, als auch zum anderen darin, das die verwendete Membran wie auch die Sammelphase bei vielen Hersteller/Lieferanten erhältlich ist.

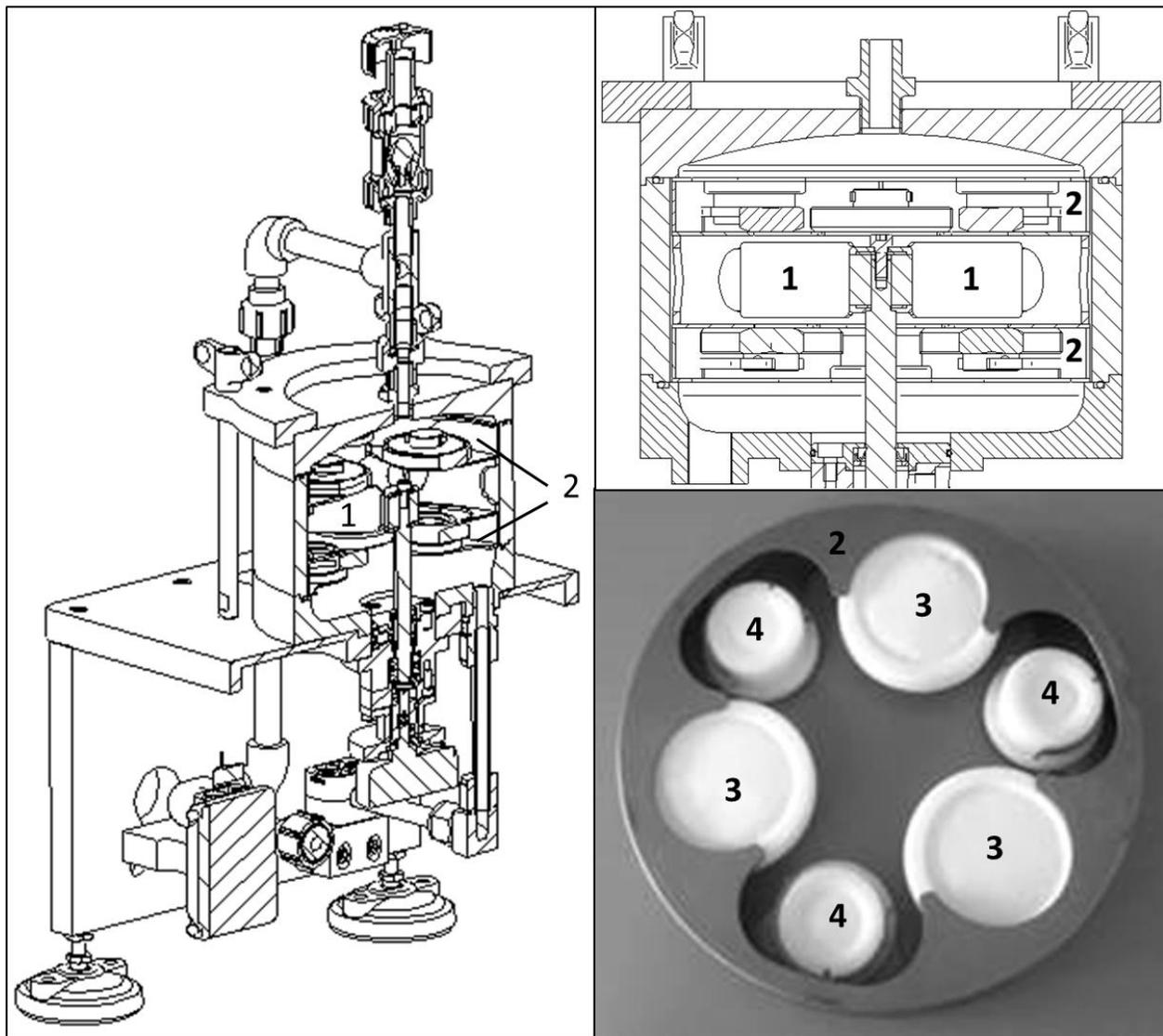
Prinzipiell sind beide Sammlersysteme für die Aufnahme von zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentrationen im Wasser geeignet, allerdings ist der Chemcatcher®-Metal nach Ansicht der Autorin das einfachere und kostengünstigere Passivsammlersystem.

### 5.3 Entwicklung einer neuen Apparatur für die Feldausbringung

Der Einsatz von Passivsammlern in marinen Gewässern ist immer noch mit großen Herausforderungen verbunden. Passivsammler werden im Normalfall frei hängend an Käfigen oder Stangen befestigt im Feld exponiert und sind dabei den schwankenden hydrodynamischen Einflüssen über den gesamten Expositionszeitraum ausgesetzt. Die Messung dieser Einflüsse ist schwierig und in den meisten Messstationen nicht vorgesehen. Die Simulation der hydrodynamischen Parametern im Labor ist nicht ohne weiteres möglich, bedingt durch die Limitierungen des Rührsystems. Als Ergebnis ist die Unsicherheit der Passivsammlerergebnisse sehr hoch, da die jeweilige spezifische Sammelrate nur für eine Wasserturbulenz gilt und diese Wasserturbulenz meist nur begrenzt auf die Feldbedingungen übertragbar ist. Zudem ist der Passivsammler durch die direkte Exposition im Wasser dem gesamten biologischen Bewuchs ausgesetzt, der die Unsicherheit der Passivsammlersysteme zusätzlich erhöht.

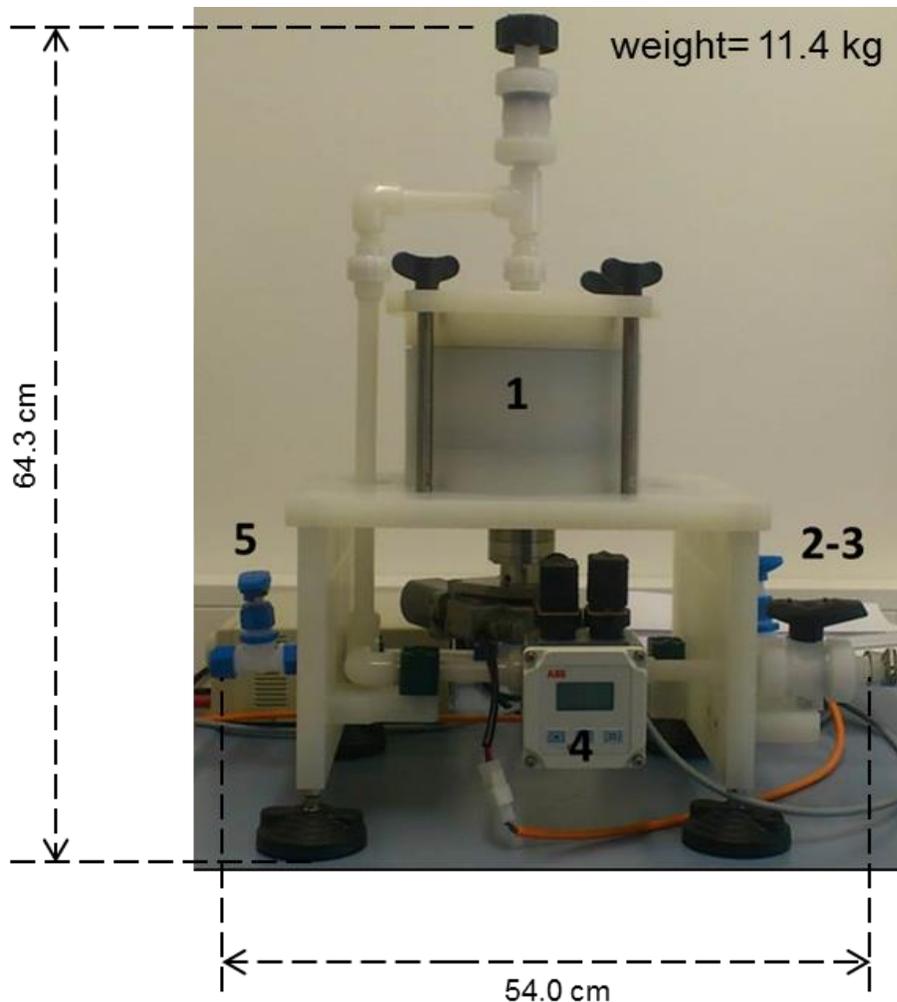
Um die genannten Probleme zu minimieren bzw. zu lösen wurde im Rahmen dieser Dissertation das „mobile continuous flow system“ entwickelt, kurz die Durchflussbox. Unter der Bezeichnung „Einrichtung zur Exposition von Probenkörpern in einer Flüssigkeit“ wurde ein Patentantrag in Zusammenarbeit mit dem Patentanwalt Herrn Harbsmeier erstellt und mit der Patentnummer 1553 eingereicht. Der Patentantrag ist im Anhang abgebildet. Der theoretische Aufbau der Durchflussbox ist in Abbildung 43 dargestellt. Herzstück dieser Konstruktion ist die Durchflusszelle (Abbildung 43, Schema rechts oben), in der sowohl zwei Passivsammlerhalterungen als auch ein Rührwerk integriert wurden. Das Rührelement ist mit einer Antriebswelle verbunden. Ein solcher Aufbau ermöglicht einen einfachen Antrieb des von außen steuerbaren Rührelements, und es ist nicht notwendig, im Inneren des Behälters einen in aufwändiger Weise gekapselten Antrieb vorsehen zu müssen. Das Rührwerk (Titan, Durchmesser 112 mm) kann auf eine definierte Rührgeschwindigkeit eingestellt werden und über ein Programm über die gesamten Expositionszeitraum überwacht und so gegebenenfalls die Rührgeschwindigkeit verändert werden. Dadurch ist es möglich klar definierte und reproduzierbare Strömungsverhältnisse zu schaffen und man ist damit unabhängig von den hydrodynamischen Wasserturbulenzvariationen im Feld. Die Probenkörperhalter sind so gestaltet, dass sich die Sammelphasen der Passivsammler in einer gemeinsamen Probenebene erstrecken, damit ist für alle Probenkörper eine identische Strömungsbedingung gewährleistet. Der erste Prototyp der Probenhalterungen wurde für die Integration des DGTs und des Chemcatcher® Probenkörper konstruiert (Abbildung 43, Foto rechts unten). Jeder Passivsammlerhalter (Titan) wurde konstruiert zur Integration von jeweils drei DGTs und drei Chemcatcher®. Die Passivsammler werden durch ein einfaches „Click“-System in den

Passivsammlerhalterungen befestigt. Die Entscheidung für diese beiden Sammlersysteme wurde getroffen, da beide Passivsammler in dieser Dissertation für die Anreicherung von Metallen untersucht wurden und beide Systeme auch für die Anreicherung von anderen Schadstoffgruppen geeignet sind. Viele Studien zeigten, dass mit dem DGT sowohl die Anreicherungen von Metallen (Denney *et al.*, 1999), als auch für Phosphor (Zhang *et al.*, 1998a) oder Antibiotika (Chen *et al.*, 2012) möglich ist. Der Chemcatcher® zeigte schon einen erfolgreichen Einsatz für die Anreicherung von hydrophoben organischen Substanzen (Vrana *et al.*, 2006), Pestiziden (Gunold *et al.*, 2008) oder Metallen (Aguilar-Martínez *et al.*, 2008).



**Abbildung 43:** Schematischer Aufbau der konstruierten „continuous flow box“. Links Querschnitt durch die Konstruktion, rechts oben schematischer Aufbau der Durchflusszelle mit dem Titanrührer (1) und Passivsammlerhalterungen (2), rechts unten Foto des Passivsammlerhalters mit Chemcatchern® (3) und DGT Passivsammlern (4) (Quelle: Abbildung links und rechts oben V. Langhans, Helmholtz-Zentrum Geesthacht; Foto rechts unten J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

Das Wasser wird durch Rohrleitungen ins Innere der Durchflusszelle mit den Probenkörpern gepumpt und aus diesem auch wieder entnommen. Dadurch kann die Einrichtung entfernt von der eigentlichen Messstelle angebracht werden und muss mit der Messstelle nur über Rohrleitungen bzw. Schläuchen verbunden werden. Dies ermöglicht den flexiblen mobilen Einsatz auf einem Schiff, Fähren oder statischen Stationen bei denen eine externe Pumpe für das Ansaugen von Wasser vorhanden ist.



**Abbildung 44:** Fotografie der Durchflussbox, Durchflusszelle (1), Einlass- und Auslaufhahn (2-3), Durchflusssensor (4), zusätzlicher Auslasshahn für eventuelle Wasserprobenahme (5) (Quelle: J. Petersen, Helmholtz-Zentrum Geesthacht)

Die Durchflussbox wiegt ohne Passivsammler 11,4 kg und ist 63,4 cm hoch und 54 cm lang. Die Durchflusszelle wurde aus hochreinem Polypropylen hergestellt. Die Durchflusszelle besteht aus drei Bestandteilen: dem oberen Klemmring, der geschlossen wird mit Spannmutter, dem Hauptklemmring, der die Passivsammlerhalterungen und das Rührsystem umschließt und den unteren Klemmring. Um die Passivsammler in die Durchflusszelle zu integrieren, bzw. diese

auszutauschen, werden zuerst die Spannmuttern gelöst und der 1. Klemmring abgenommen. Anschließend wird nach vorherigem Entleeren der Durchflusszelle über ein Auslassventil (Abbildung 44 Nr. 5) der erste Probenhalter aus dem Hauptklemmring entnommen. Die Antriebswelle des Rührelementes liegt jetzt frei und wird durch Lösen der Narbe entnommen. Der Hauptklemmring wird abgehoben und der zweite Probenhalter entnommen. Alle Bestandteile können so in einfacher Weise demontiert und gereinigt werden.

Das Wasser, angesaugt durch eine externe Versorgungspumpe, die einen konstanten Volumenstrom gewährleistet, strömt durch das Einlasssystem (Abbildung 44, Nr. 2) in das Innere des Behälters über eine Rohrleitung aus Perfluoralkylalkan (PFA). Nach dem Durchströmen der Durchflusszelle wird das Wasser über ein Auslasssystem aus einer Rohrleitung aus Polyvinylidenfluorid (PVDF), der mit einem Durchflusssensor (PeakTech FXL5000) verbunden ist, geleitet. Der Durchflusssensor kann dabei sowohl den Volumenstrom kontinuierlich als auch das Gesamtvolumen des Wassers messen. Durch einen zusätzlichen Absperrhahn (Abbildung 44 Nr. 5) können Wasserproben aus dem System entnommen werden. Das gesamte System ist für den Einsatz in Küstengewässern ausgelegt, da nur Materialien verwendet wurden, die keiner Korrosion durch Salzwasser unterliegen.

Zusammenfassend sollen die Vorteile dieses System gegenüber der herkömmlichen Passivsammlerexposition in Käfigen noch einmal dargestellt werden:

- Unabhängig von hydrodynamischen Strömungsgeschwindigkeit im Feld durch dem Einsatz eines externer Rührsystem
- Flexibler Einsatz des Systems durch den Anschluss an externe Versorgungspumpen zum Beispiel in Forschungsschiffen, Fähren oder FerryBox-Systemen
- Minimierung der Unsicherheit der TWA-Konzentrationen der Passivsammlersysteme durch exakt gleiche Bedingungen für alle Passivsammler
- Minimierung des biologischen Bewuchses durch kontinuierliche Durchwirbelung des System über der Membranoberfläche

## **5.4 Feldversuche**

### **5.4.1 Forschungsausfahrt in der Deutschen Bucht mit dem FS Heincke**

Ziel dieser Forschungsauffahrt sollte es zum einen sein die Durchflussbox im Einsatz auf einem Forschungsschiff zu testen und zum anderen erstmals TWA-Konzentrationen von Lanthaniden zu bestimmen. Der Fokus dieser Ausfahrt wurde auf die Konzentrationsbestimmung von Lanthaniden gesetzt, da diese Elemente bisher, bedingt durch ihre Ultraspurenkonzentrationen

im Küstengewässer, nicht detektiert werden konnten und dementsprechend im Bereich der Deutschen Bucht kaum Studien existieren, die Auskunft über die eventuelle Hintergrundkonzentrationen der Lanthanide geben.

Eine Bestimmung der TWA-Konzentrationen mit dem Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal war bisher nicht möglich, da keine spezifischen Sammelraten der Lanthanide bestimmt wurden.

#### **5.4.1.1 Verhalten der Durchflussbox bei Einsatz auf einem Forschungsschiff**

Ein Prototyp der Durchflussbox wurde während einer zweiwöchigen Forschungsausfahrt in der Deutschen Bucht auf dem FS Heincke (Eigentum des Alfred-Wegener Institut) getestet. Die Durchflussbox zeigte während der Forschungsausfahrt einen fehlerfreien Betrieb. Es konnte ohne Probleme an den Reinstseewasseranschluss in dem Nasslabor des Forschungsschiffs angeschlossen werden. Auch die Kopplung vom Pocket-FerryBox System an den Auslass des Durchflusssystem verließ ohne Komplikationen. Während der Exposition der Passivsammler konnte kontinuierlich die Rührgeschwindigkeit und der Volumenstrom aufgezeichnet werden. Das Rührsystem zeigte auch bei hohem Seegang (Windstärke 8) keine Beeinträchtigung in der Produktion einer kontinuierlichen und konstanten Drehgeschwindigkeit. Der Einsatz und der Wechsel der Passivsammler konnte durch das „Click“-System vorgenommen werden. Nach der Entnahme der Passivsammler wurde kein signifikanter Bewuchs auf der diffusionslimitierenden Membran festgestellt. Jedoch lag auf der Membran ein leichter gelblicher Belag, der durch Abspülen des Sammlers mit Reinstwasser entfernt werden konnte. Hingegen wurde an dem Rührwerk außerhalb der Durchflusszelle eine Salzkruste gefunden, vermutlich durch Seewasser, das bei dem Wechsel der Passivsammler freigesetzt wurde. Bei zukünftigen Feldeinsätzen der Durchflussbox sollte, um die Lebenszeit des Rührwerkes zu verlängern, dieses gesondert geschützt werden, z. B. durch eine Abdeckung. Eine weitere Verbesserung des System könnte es sein, zusätzlich zu den Durchflusssensor einen pH-Wert, Temperatur und Salinitätssensor, in Form einer Multisonde zu integrieren, um das System noch unabhängiger zu gestalten und damit den zusätzlichen Anschluss eines FerryBox-System zu vermeiden. Damit würde Platz eingespart werden, der auf einem Forschungsschiff bzw. in Fähren dringend benötigt wird.

#### **5.4.1.2 Ergebnisse der Probenahme**

Um die Passivsammlerergebnisse mit den punktuell entnommenen Schöpfproben zu vergleichen, wurde der Mittelwert der Schöpfproben für das jeweilige Feld gebildet. Tabelle 26

stellt die Ergebnisse der TWA-Konzentrationen des Chemcatcher®-Metals und die gemittelten Schöpfprobenwasserkonzentrationen der Seltenen Erden in dem Gebiet A (geringer anthropogener Einfluss) und Gebiet B (hoher anthropogener Einfluss) für die Deutschen Bucht dar. Die Wasserkonzentrationen der Schöpfproben waren meist unter dem Detektionslimit, da eine Verdünnung der Probe von 1:10 aufgrund des hohen Salzgehaltes notwendig war. Die Chemcatcher® TWA- Konzentrationen zeigten Konzentrationsbereiche der Lanthanide zwischen  $3.9 \text{ ng L}^{-1}$  und  $19.4 \text{ ng L}^{-1}$  für Probenareal A mit niedrig anthropogenen Einfluss und zwischen  $7.0 \text{ ng L}^{-1}$  and  $38.6 \text{ ng L}^{-1}$  für Probenareal B mit hohem anthropogenen Einfluss. In dem Probenareal B, das industriell mehr beeinflusst war, wurden für alle Seltenen Erden höhere Wasserkonzentration gefunden als im Vergleich zu Probenareal A. Eventuell stellen die im Feld A gefundenen zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentrationen der Seltenen Erden die natürlichen Hintergrundkonzentrationen dar. Um diese Hypothese zu beweisen, müssten allerdings weitere Beprobungen in kleineren Feldern durchgeführt werden.

**Tabelle 26:** Ergebnisse der TWA- Konzentration des Chemcatchers® und der Mittelwert der Schöpfprobenahme für Seltene Erden in der Deutschen Bucht in 1\* off-shore und 2\* near-shore Probenareal während der Heincke 422 Forschungsausfahrt

Element	Probenareal A 1* Chemcatcher® n=6 [ng L <sup>-1</sup> ]	Probenareal A 1* Schöpfproben n=12 [ng L <sup>-1</sup> ]	Probenareal B 2* Chemcatcher® n=6 [ng L <sup>-1</sup> ]	Probenareal B 2* Schöpfproben n=10 [ng L <sup>-1</sup> ]
Sc	16.0 ± 5.6	<DL	38.6 ± 15.3	<DL
Y	19.4 ± 3.9	10.4 ± 1.2	29.5 ± 3.9	13.8 ± 3.0
La	10.5 ± 3.9	<DL	16.8 ± 3.9	3.8 ± 1.9
Ce	12.3 ± 4.3	<DL	19.7 ± 4.3	5.5 ± 4.4
Pr	5.4 ± 2.7	<DL	9.5 ± 2.7	<DL
Nd	15.3 ± 6.4	3.5 ± 2.3	24.3 ± 6.4	5.7 ± 2.5
Sm	7.5 ± 4.1	<DL	14.3 ± 4.1	<DL
Eu	6.3 ± 3.5	<DL	10.8 ± 3.5	<DL
Gd	9.9 ± 5.3	<DL	17.5 ± 5.3	<DL
Tb	4.5 ± 2.9	<DL	7.9 ± 2.9	<DL
Dy	10.0 ± 4.8	<DL	18.3 ± 4.8	<DL
Ho	4.5 ± 2.6	<DL	8.1 ± 2.6	<DL
Er	7.7 ± 3.8	<DL	14.3 ± 3.8	<DL
Tm	4.4 ± 2.7	<DL	7.9 ± 2.7	<DL
Yb	10.2 ± 5.1	<DL	18.3 ± 5.1	<DL
Lu	3.9 ± 2.3	<DL	7.0 ± 2.3	<DL

Zusammenfassend konnte in dieser ersten Beprobung demonstriert werden, dass sich mit Hilfe von Passivsammler TWA-Konzentrationen von Ultrapurenanalyten einfach und präzise

detektieren lassen. Erstmals konnten TWA-Konzentrationen der Seltenen Erden in der Deutschen Bucht aufgenommen werden und es zeigten sich deutlich unterschiedlich hohe Konzentrationen abhängig vom industriellen Input, so dass durchaus der Eintrag der Seltenen Erden durch neuartige Technologien z.B Windparks nicht ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund ist es notwendig, zukünftig die Wasserkonzentrationen der Seltenen Erden zu überwachen, um rechtzeitig den Anstieg der Wasserkonzentrationen zu registrieren, der zum Beispiel durch den weiteren Ausbau von Offshore-Windparks in der Nordsee eintreten könnte.

#### **5.4.2 Cuxhaven**

An der Station Cuxhaven sollten die zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentrationen des Chemcatchers® verglichen werden, die bei der „normalen“ Käfigexposition und bei der Exposition in der Durchflussbox aufgenommen wurden. Zudem wurden die Passivsammler-Konzentrationen mit zeitgleich entnommenen Schöpfproben verglichen, die während der Exposition täglich von einem automatisierten Fraktionssammler entnommen wurden.

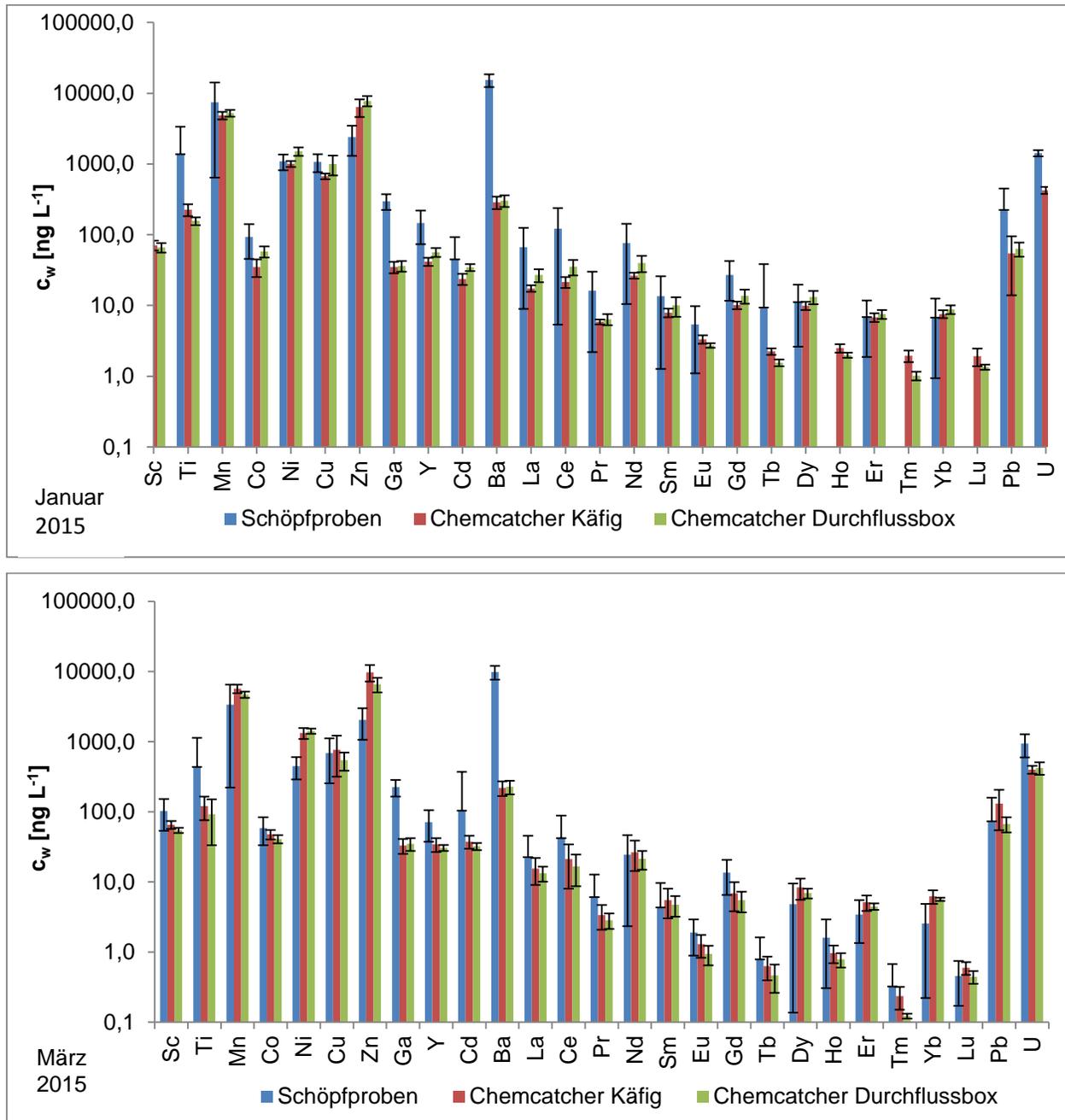
##### **5.4.2.1 Vergleich der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration in Cuxhaven von Passivsammlern mit punktuellen Schöpfproben**

Die aus den zwei Probenahmen ermittelten Ergebnisse sollten zunächst hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit von den traditionellen Wasserprobenahmen mit den Passivsammler-Beprobungen überprüft werden. Dazu wurde aus den punktuellen Schöpfproben, die während des Expositionszeitraumes genommen wurden, der Mittelwert gebildet und dieser mit der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration des Chemcatchers® verglichen.

In Abbildung 45 ist der Vergleich der beiden Probenahmemethoden für die jeweiligen Probenahme dargestellt, , zusätzlich wurde in Tabelle 26 die Wasserkonzentrationen der verschiedenen Methoden tabellarisch abgebildet.

Bei dem Vergleich der Schöpfproben mit Passivsammlern muss berücksichtigt werden, dass diese beiden Probenahmemethoden unterschiedliche Fraktionen der Metalle anreichern. Im Fall der Metall-Passivsammler umfasst die zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration sowohl den frei gelösten Anteils des Metalls als auch den Anteil an Metall, der an makromolekularen organischen Verbindungen gebunden ist, die in der Membran diffundieren, dissoziieren und somit von der Sammelphase aufgenommen werden können (ISO-5667-23, 2011). Diese Fraktion wird auch als die bioverfügbare Fraktion bezeichnet. Die mit Passivsammlern

aufgenommene Fraktion kann sich von der Fraktion, die mittels der klassischen Wasserprobenahme gewonnen wird, unterscheiden.



**Abbildung 45:** Darstellung des Vergleiches der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration  $c_w$  [ng L<sup>-1</sup>] bei unterschiedlichen Probenahmemethoden Schöpfproben, Chemcatcher® im Käfig und Chemcatcher® in der Durchflussbox. Im oberen Balkendiagramm ist die Probenahme Januar 2015 dargestellt und im unteren Diagramm die Probenahme im März. Die Wasserkonzentrationen sind in beiden Diagrammen in einer logarithmischen Skalierung aufgetragen.

Die mittels Schöpfprobenahme ermittelte Wasserkonzentration enthält zu der frei gelösten Fraktion, die mit den Passivsammlern aufgenommen wird, zusätzlich noch Partikel bzw. größere makromolekulare organische Verbindungen, die durch die Filtration, üblicherweise einen 0,45 µm Membran zum Teil nicht entfernt werden (ISO-5667-23, 2011). Demensprechend ist die Wasserkonzentration, die mit den Schöpfprobenahmen gewonnen wird, üblicherweise höher als die Passivsammlerkonzentration. Der Trend einer höheren Wasserkonzentration in den Schöpfprobenahmen ist klar erkennbar beim Vergleich mit den Chemcatcher® Ergebnissen aus Cuxhaven im Januar und März.

Die Schöpfproben zeigten untereinander eine höhere Standardabweichung als die Passivsammler. Die hohe Standardabweichung der Schöpfproben hängt mit den schwankenden Wasserkonzentrationen zusammen, die in Cuxhaven durch die Gezeiten beeinflusst sind. Auffällig bei den untersuchten Elementen war Barium, welches eine sehr starke Abweichung zwischen den Ergebnissen der klassischen Wasserprobenahme und Passivsammler aufwies. So wurde in den Schöpfproben ein Gehalt zwischen 6 -13 µg L<sup>-1</sup> gefunden, wo im Vergleich im Chemcatcher® nur eine Bariumkonzentration von 200 – 300 ng L<sup>-1</sup> bestimmt werden konnte. Der Unterschied von einer Größenordnung kann vielerlei Gründe haben, am wahrscheinlichsten ist jedoch, dass Barium sehr stark an Schwebstoff gebunden vorliegt und diese Komplexe bei der Filtration mit dem 0,45 µm Membran nicht vollständig herausgefiltert wurden und somit eine Gesamtkonzentration des Bariums in den Schöpfproben bestimmt wurde. Für einige Seltenen Erden lag die Wasserkonzentration in den Schöpfproben unter der analytischen Bestimmungsgrenze. Im Gegensatz dazu konnte durch Nutzung der Passivsammler alle Seltenen Erden in einem quantitativen Bereich angereicht und bestimmt werden.

**Tabelle 27:** Zusammenfassung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration [ng L<sup>-1</sup>] der untersuchten Elemente in Cuxhaven während zwei jeweils zweiwöchigen Probenahmen in Januar und März 2015. Die Ergebnisse wurden ermittelt aus punktuellen Schöpfproben, dem Chemcatcher® Passivsammler exponiert am Käfig und in der Durchflussbox.

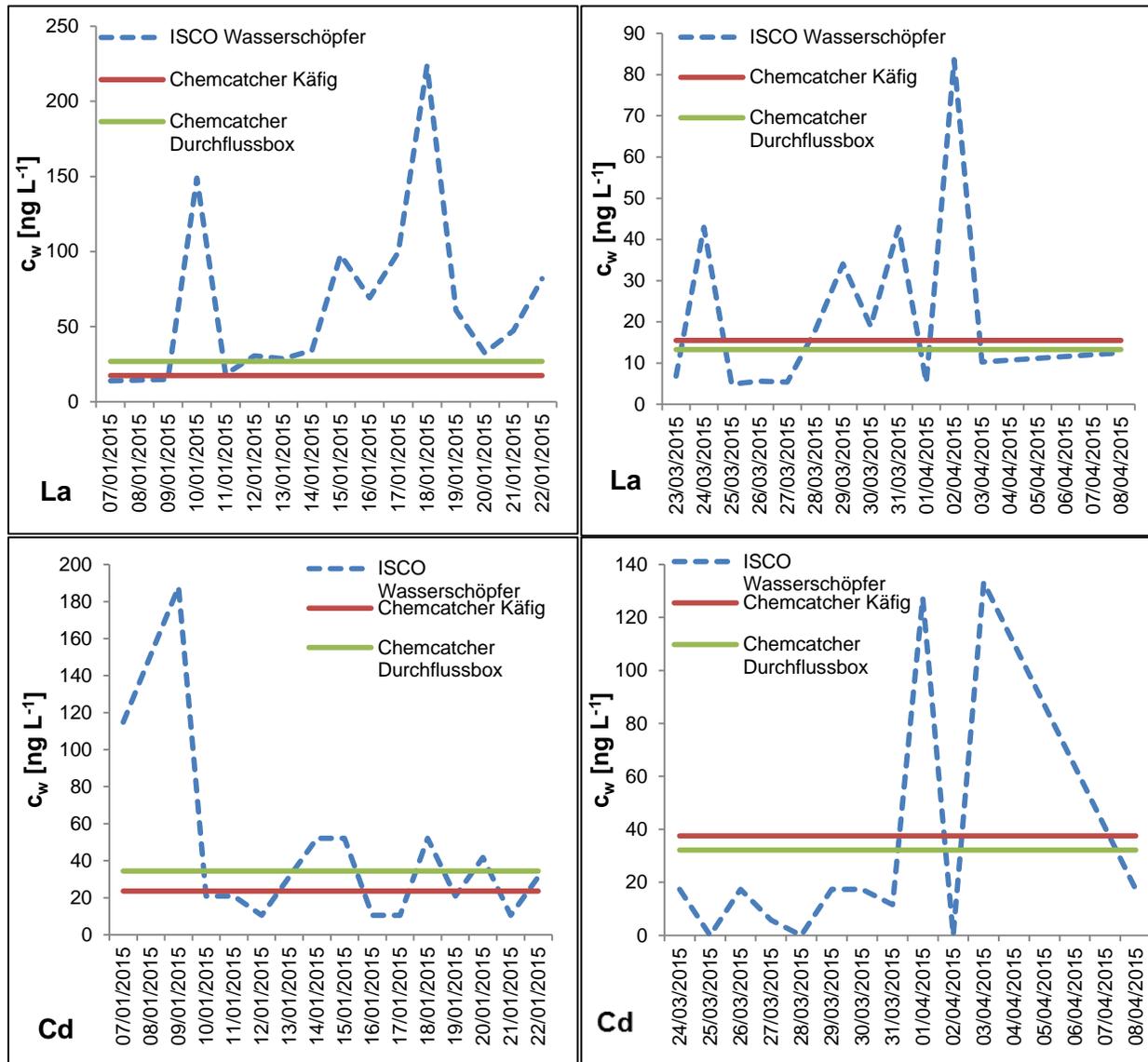
Element	Schöpfproben c <sub>w</sub> [ng L <sup>-1</sup> ] ± SD (n=14)		Chemcatcher® Käfig c <sub>w</sub> [ng L <sup>-1</sup> ] ± SD (n=6)		Chemcatcher® Durchflussbox c <sub>w</sub> [ng L <sup>-1</sup> ] ± SD (n=6)	
	Januar	März	Januar	März	Januar	März
Sc	130 ± 40	100 ± 50	71 ± 11	65 ± 9	66 ± 10	54 ± 5
Ti	1400 ± 2000	440 ± 700	230 ± 44	120 ± 45	160 ± 20	92 ± 59
Mn	7400 ± 6800	3400 ± 3200	4800 ± 610	5700 ± 800	5200 ± 590	4700 ± 490
Co	94 ± 48	58 ± 25	35 ± 10	47 ± 7	58 ± 10	41 ± 6
Ni	1100 ± 270	450 ± 160	1000 ± 209	1300 ± 232	1500 ± 209	1400 ± 120

**Tabelle 27 (Fortsetzung):** Zusammenfassung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration [ $\text{ng L}^{-1}$ ] der untersuchten Elemente in Cuxhaven während zwei jeweils zweiwöchigen Probenahmen in Januar und März 2015. Die Ergebnisse wurden ermittelt aus punktuellen Schöpfproben, dem Chemcatcher® Passivsammler exponiert am Käfig und in der Durchflussbox.

Element	Schöpfproben $c_w [\text{ng L}^{-1}] \pm \text{SD} (n=14)$		Chemcatcher® Käfig $c_w [\text{ng L}^{-1}] \pm \text{SD} (n=6)$		Chemcatcher® Durchflussbox $c_w [\text{ng L}^{-1}] \pm \text{SD} (n=6)$	
	Januar	März	Januar	März	Januar	März
Cu	1100 ± 307	690 ± 430	670 ± 320	770 ± 450	1000 ± 320	540 ± 160
Ga	300 ± 80	230 ± 59	35 ± 6	33 ± 8	36 ± 6	35 ± 7
Y	150 ± 73	72 ± 34	42 ± 8	34 ± 8	57 ± 8	31 ± 3
Cd	45 ± 48	100 ± 270	24 ± 4	38 ± 8	35 ± 4	32 ± 4
Ba	15000 ± 3200	9900 ± 2200	280 ± 57	220 ± 52	300 ± 57	230 ± 50
La	67 ± 58	22 ± 23	17 ± 2	16 ± 7	27 ± 6	13 ± 3
Ce	120 ± 120	42 ± 46	21 ± 4	21 ± 13	35 ± 9	16 ± 8
Pr	16 ± 14	6 ± 7	6 ± 1	3 ± 1	6 ± 1	2.8 ± 0.7
Nd	76 ± 66	24 ± 22	26 ± 3	26 ± 12	40 ± 1	21 ± 6
Sm	14 ± 12	4 ± 5	8 ± 1	6 ± 3	10 ± 3	5 ± 2
Eu	5 ± 4	2 ± 1	3.3 ± 0.4	1.3 ± 0.5	2.7 ± 0.2	0.9 ± 0.3
Gd	27 ± 15	14 ± 7	10 ± 1	7 ± 3	14 ± 3	6 ± 2
Tb	9 ± 29	0.8 ± 0.8	2.2 ± 0.2	0.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2	0.5 ± 0.2
Dy	11 ± 9	5 ± 5	10 ± 1	8 ± 3	13 ± 3	7 ± 1
Ho	<DL	2 ± 1	2.5 ± 0.3	1.0 ± 0.3	2.0 ± 0.2	0.8 ± 0.2
Er	7 ± 5	3 ± 2	7 ± 1	5 ± 1	8 ± 1	4.4 ± 0.5
Tm	<DL	< DL	1.9 ± 0.4	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.1 ± 0.1
Yb	7 ± 6	2 ± 2	8 ± 1	6 ± 1	9 ± 1	5.6 ± 0.3
Lu	<DL	0.5 ± 0.3	1.9 ± 0.5	0.6 ± 0.1	1.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Pb	220 ± 230	73 ± 86	54 ± 40	130 ± 75	63 ± 14	67 ± 16
U	1400 ± 140	940 ± 340	430 ± 49	400 ± 52	400 ± 59	420 ± 86

#### 5.4.2.2 Vergleich der Wasserkonzentrationen der unterschiedlichen Methoden über den zeitlichen Gesamtverlauf der Exposition

Da während beider Probenahmen eine kontinuierliche punktuelle Wasserprobennahme mit einem automatisierten Fraktionssammler erfolgte, konnte ein zeitlich- hochaufgelöster Verlauf der Wasserkonzentrationen während der Beprobungszeiträume aufgenommen werden. Dafür wurden die Wasserkonzentrationen der einzelnen punktuellen Wasserschöpfproben in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 46 dargestellt und die zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentrationen der Chemcatcher® eingezeichnet.



**Abbildung 46:** Darstellung des Vergleiches der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration von Cd und La, nach „normaler“ Exposition des Chemcatcher® (rote Linie) und in der Durchflussbox (grüne Linie) mit den täglich entnommenen Schöpfproben (blaue gestrichelte Linie). Wasserkonzentrationen wurden aufgenommen bei zwei jeweils zweiwöchigen Expositionen in Cuxhaven „Seebäderbrücke“.

Die zeitlich- hochaufgelöste Darstellung sollte repräsentativ an den Elementen Lanthan und Cadmium für die beiden Expositionszeiträume Januar und März 2015 dargestellt werden. Bei beiden Elementen konnten teilweise erhebliche Schwankungen zwischen den einzelnen punktuellen Schöpfproben detektiert werden. Diese Schwankungen könnten zum Beispiel durch natürliche Schadstoffschwankungen durch Niederschläge oder Gezeiten und der damit verbundenen Abnahme des Salzgehaltes beruhen (Kraus *et al.*, 2015). Die Chemcatcher® Ergebnisse, sowohl in der Käfig- als auch in der Exposition in der Durchflussbox, zeigen eine gute Übereinstimmung miteinander und liegen im unterem Bereich der Wasserkonzentration, die mittels der Schöpfproben detektiert wurden. Anhand dieser aufgelöster Darstellung kann

man deutlich das Potenzial der Passivsammler erkennen, die eine sehr gute Ergänzung der klassischen Wasserbeprobung darstellen, da sie von den starken Schwankungen innerhalb der Wasserkonzentration nicht beeinflusst sind und so eine repräsentative Wasserkonzentration über den Expositionszeitraum aufnehmen.

#### 5.4.2.3 Vergleich der Chemcatcher®-Exposition im Käfig und in dem Durchflusssystem

Obwohl die zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentrationen der Chemcatcher® für die unterschiedlichen Probenausbringungen, im Käfig und in der Durchflussbox, eine sehr gute Übereinstimmung zeigen, ist die Konzentration der Käfigexposition mit einer höheren Unsicherheit behaftet. Diese Unsicherheit resultiert aus der groben Schätzung der Fließgeschwindigkeit während der Feldexposition. Da die hydrodynamischen Einflüsse starken Schwankungen unterliegen und nicht aufgezeichnet werden konnten, kann die Anwendung der Laborsammelrate für die Berechnung der zeitlich- gemittelten Durchschnittskonzentration nur als grobe Schätzung der Durchschnittskonzentration dienen. In den vorliegenden Fällen wurde für Cuxhaven eine mittlere Fließgeschwindigkeit während der Expositionszeiträume angenommen, da es in diesen Zeiträumen zu keinen Extremwettererscheinungen wie Stürmen oder Unwettern kam. Im Gegensatz dazu konnte bei der Berechnung der Wasserkonzentration, der in dem Durchflusssystem exponierten Passivsammler eine exakte Laborsammelrate verwendet werden. Das Rührsystem in dem Durchflusssystem konnte, durch die direkte Steuerung des Rührsystems, auf die gleiche Rührgeschwindigkeit wie in der Laborkalibrierung eingestellt werden.

Um diese Hypothese der höheren Unsicherheit der TWA-Konzentration der Chemcatcher® in der Käfigexposition zu belegen, wurde eine Unsicherheitsbetrachtung der Feldexpositionen durchgeführt. Natürlich kann die Feldunsicherheit nur abgeschätzt werden, da über das Fehlerfortpflanzungsgesetz nur die Hauptunsicherheitsparameter berücksichtigt werden. Um eine vollständige Fehlerbetrachtung durchzuführen, müssten alle einzelnen Einflussparameter, siehe dazu detaillierter Abschnitt 4.6.2 in das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz eingepflegt werden.

Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 19 und beinhaltete die Hauptunsicherheiten für die Exposition der Chemcatcher® in der Durchflussbox. Die Unsicherheit der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration sollte beispielhaft für das Lanthan, welches im Chemcatcher® in der Durchflussbox im Januar 2015 exponiert wurde, berechnet werden.

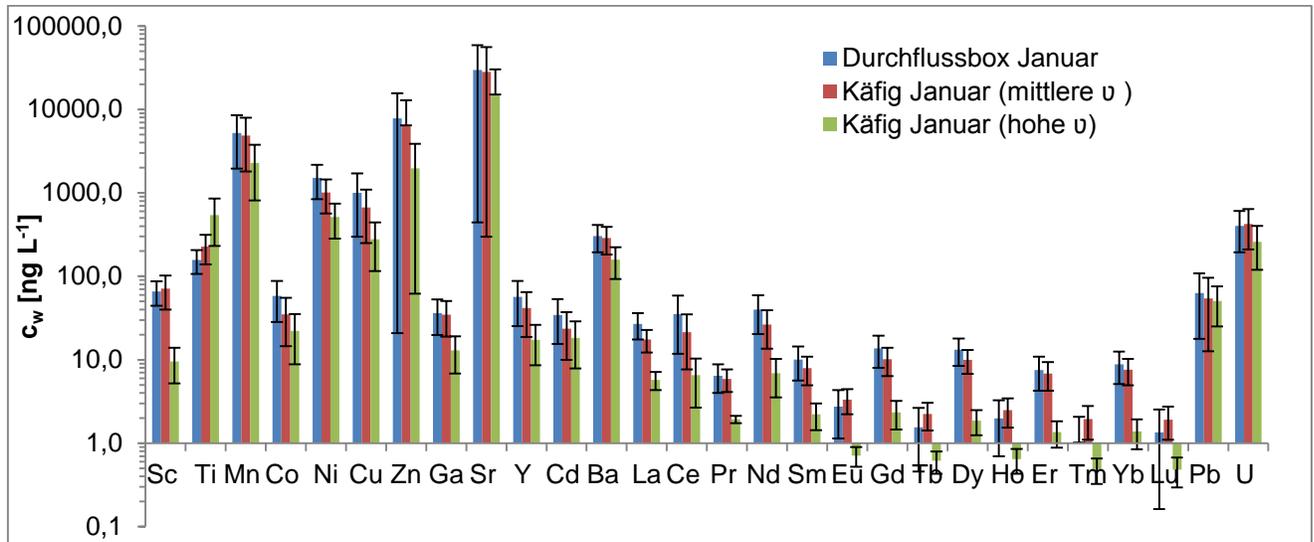
$$s_{c_{TWA}} = c_{TWA} \sqrt{\frac{s_{m_0}^2}{m_0^2} + \frac{s_m^2}{m^2} + \frac{s_{RS}^2}{R_s^2} + \frac{s_t^2}{t^2}} \quad (19)$$

Beispielrechnung für Lanthan Exposition Cuxhaven Januar 2015 Durchflussbox:

$$s_{CTWA} = 27 \frac{ng}{L} * \sqrt{\frac{0,3 \text{ ng}^2}{2,5 \text{ ng}^2} + \frac{2,6 \text{ ng}^2}{9,5 \text{ ng}^2} + \frac{0,3 \text{ mL/h}^2}{1,1 \text{ mL/h}^2} + \frac{2 \text{ h}^2}{332 \text{ h}^2}}$$

$$s_{CTWA} = 4 \frac{ng}{L}$$

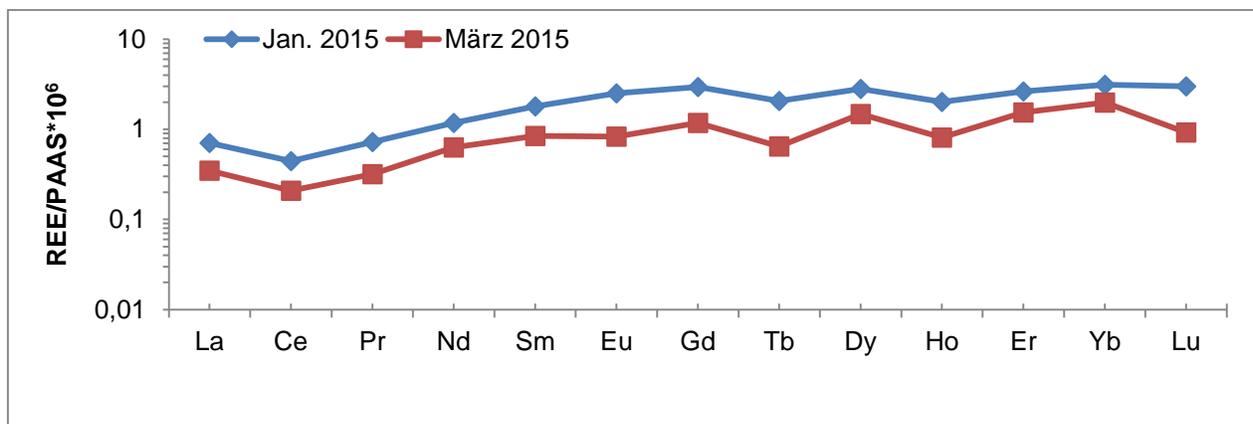
Die Abschätzung der Feldunsicherheit für die Passivsammler, die im Käfig exponiert wurde, stellte sich schwieriger dar. Um aufzuzeigen, wie groß der Fehler der Feldexposition bei einer unbekanntem Fließgeschwindigkeit sein könnte, wurde die zeitlich-gemittelte Durchschnittskonzentration jeweils für eine mittlere und für eine hohe Fließgeschwindigkeit mit der jeweiligen Unsicherheit berechnet. Abbildung 48 stellt den Vergleich der Durchschnittskonzentrationen mit ihren Feldunsicherheiten, berechnet über Gleichung 19, dar, die für den 07.01.2015 – 31.01.2015 in Cuxhaven bestimmt wurden. Man kann deutlich erkennen, dass die Chemcatcher® Ergebnisse der Durchflussbox und den Käfig-Chemcatcher®, die für eine mittlere Fließgeschwindigkeit berechnet wurden, sehr gut übereinstimmen. Wenn die Durchschnittskonzentration für die Käfig-Chemcatcher® für eine hohe Wasserturbulenz berechnet wurden wäre, wären deutlich niedrigere Durchflusskonzentrationen erhalten wurden. Da die Variabilität der Ergebnisse bei den traditionellen Probenausbringungen von Passivsammlern in Käfigen, wie in Abbildung 47, sehr hoch ist, muss eine Messung der Fließgeschwindigkeit zwingend erfolgen, ansonsten können diese Durchschnittskonzentrationen nur als grobe Schätzung dienen. Um die Fließgeschwindigkeit zu bestimmen, könnte man Fließgeschwindigkeitssensoren einsetzen, die meist jedoch sehr kostspielig und unhandlich in der Anwendung bei nicht stationären Stationen sind, oder sogenannte Gipskartuschen, deren Abtrag sich linear zur Fließgeschwindigkeit verhält und daraus die mittlere Fließgeschwindigkeit während des Expositionszeitraumes berechnen werden kann (O'Brien *et al.*, 2009). Obwohl sich durch die Gipskartuschen eine Fließgeschwindigkeit abschätzen lässt, stimmt diese nicht zwingend mit den im Labor simulierten hydrodynamischen Bedingungen überein. Dadurch kommt es auch bei der Erfassung der Fließgeschwindigkeit, während des Expositionszeitraumes zu einer Unsicherheit der Passivsammlerergebnisse, da die für die Berechnung notwendige Sammelrate nicht unter denselben Bedingungen bestimmt wurde. Dementsprechend können die genauesten Ergebnisse nur bei Einhaltung der exakten Bedingungen wie in den Laborkalibrierungen erhalten werden und das kann momentan nur mit der neuentwickelten Durchflussbox erzielt werden.



**Abbildung 47:** Darstellung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration und ihrer Standardabweichung (berechnet mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung) in Cuxhaven zwischen dem 07.01.2015 – 31.01.2015. Die Durchschnittskonzentrationen wurden mit dem Chemcatcher® ermittelt, blau Chemcatcher® exponiert in der Durchflussbox bei 30 U min<sup>-1</sup>, rot Chemcatcher® im Käfig bei Annahme einer mittleren Fließgeschwindigkeit und grün Chemcatcher® im Käfig bei Annahme einer hohen Fließgeschwindigkeit.

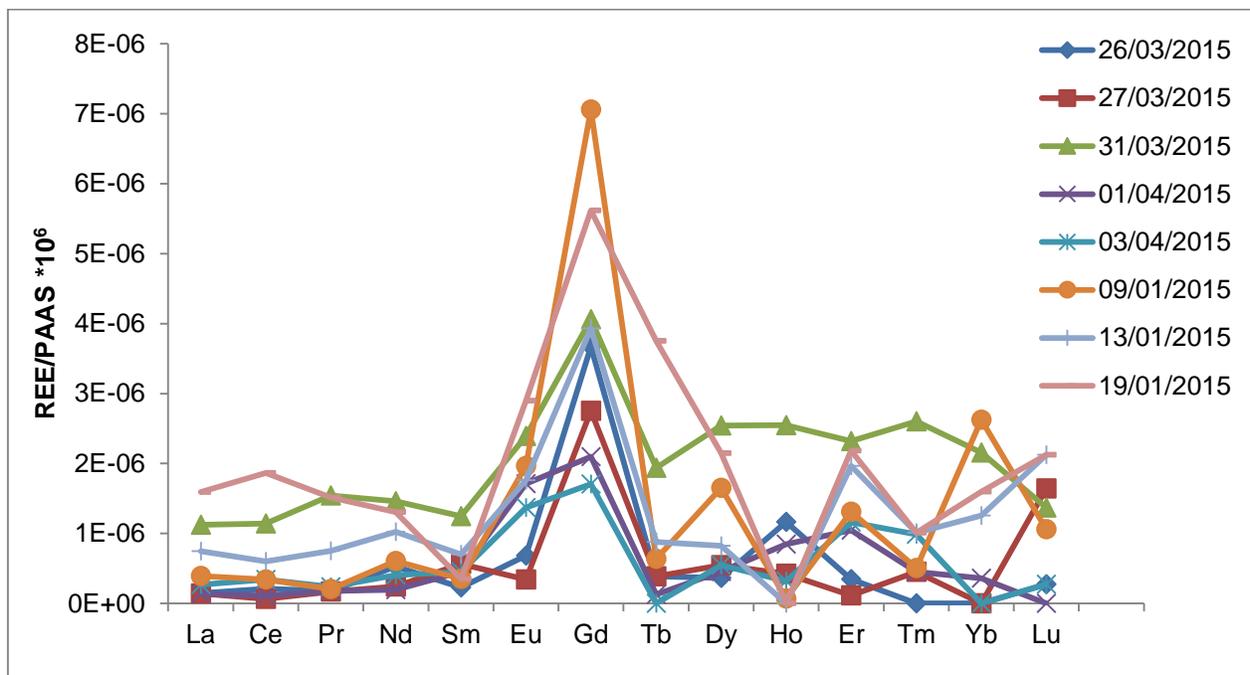
#### 5.4.2.4 Gadoliniumanomalie

In den letzten zehn Jahren konnte in einigen deutschen Flüssen bereits eine Gadoliniumanomalie nachgewiesen werden (Bau and Dulski, 1996; Kulaksız and Bau, 2007). Die Ursache für die ungewöhnliche Anomalie des Gadoliniums liegt in dessen anthropogenen Eintrag als Röntgenkontrastmittel, welches bei der Kernspintomographie eingesetzt wird.



**Abbildung 48:** REE<sub>Sn</sub> Muster in Cuxhaven unter Verwendung des Chemcatchers®, der in der Durchflussbox im Januar und März 2015 exponiert wurde. Die Ergebnisse sind dargestellt in logarithmischer Skalierung.

Da die Normierung nach der PAAShale in Meerwasser immer eine kleine natürliche Gadolinium-Anomalie aufweist, wird die Größenordnung der anthropogenen Gadoliniumanomalie in Meerwasser über Gleichung (20) (Bau and Dulski, 1996) bestimmt. Dabei sind die Elemente mit tiefsten „Sn“ die Seltenerd-Gehalte, die über den PAAShale von McLennan 1989 normiert wurden. Eine Gd Anomalie im Meerwasser ist vorhanden, wenn der Faktor  $Gd_{Sn}/Gd_{Sn^*} > 1,2$  ist. Um eine Gadoliniumanomalie zu identifizieren, werden die bestimmten Gehalte an Seltenen Erden auf ihr geogenes Vorkommen im Schiefer „PAAS“ (Post Archean Australien Shale nach (McLennan, 1989)) normiert, siehe Abbildung 48 für den Chemcatcher® während seiner Exposition in Januar und März 2015 in Cuxhaven „Seebäderbrücke“ und Abbildung 49 für exemplarische Schöpfproben während dieser Exposition in Cuxhaven.



**Abbildung 49:** REESn Muster in Cuxhaven in Schöpfproben, die mit einem automatisierten Fraktionssammler in Januar und März 2015 entnommen wurden.

Diese Gleichung resultiert aus der Annahme, dass die natürliche Konzentration eines Seltenelementes durch die Extrapolation der Verhältnisse aus den nächsten benachbarten Elementen vorhergesagt werden kann (Lawrence and Kamber, 2006). Diese Annahme ist nicht möglich, wenn die direkten Nachbarelemente auch Anomalien aufweisen. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung der Gadoliniumanomalie Europium als direktes Nachbarelement nicht verwendet, da dieses oft auch selbst Anomalien im Meerwasser zeigt.

$$\frac{Gd_{Sn}}{Gd_{Sn}^*} = Gd_{Sn} / (0,33 Sm_{Sn} + 0,67 Tb_{Sn}) \quad (20)$$

Die Berechnung einer eventuellen Gadoliniumanomalie erfolgte zum einen für die Chemcatcher®, welche in der Durchflussbox in Januar und März 2015 exponiert wurden, als auch für einzelne Schöpfproben aus diesen Zeiträumen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle abgebildet.

**Tabelle 28:** Darstellung der Gadoliniumanomalien in Form des Faktors  $Gd_{Sn}/Gd_{Sn}^*$  für Schöpfproben und Chemcatcher in Januar und März 2015 in Cuxhaven“Seebäderbrücke“

Probe	$Gd_{Sn}/Gd_{Sn}^*$	Salzgehalt [PSU]
Schöpfprobe 26/03/2015	10,97	23,5 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 27/03/2015	6,16	22,4 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 31/03/2015	2,37	20,3 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 01/04/2015	8,88	18,0 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 03/04/2015	1,14	15,8 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 09/01/2015	1,29	25,4 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 13/01/2015	4,79	21,1 <sup>(i)</sup>
Schöpfprobe 19/01/2015	2,14	12,1 <sup>(i)</sup>
Chemcatcher® Januar 2015	1,49	18,4 <sup>(ii)</sup>
Chemcatcher® März 2015	1,66	18,5 <sup>(ii)</sup>

<sup>(i)</sup> Salzgehalt am jeweiligen Tag der Schöpfprobe um 17.00, aufgezeichnet mit der FerryBox Cuxhaven

<sup>(ii)</sup> Mittelwert Salzgehalt, während des Expositionszeitraumes, aufgezeichnet mit der FerryBox Cuxhaven

Für alle ausgewählten Schöpfproben, außer für die Schöpfprobe entnommen am 03/04/2015, und für die ausgebrachten Chemcatcher® konnte eine Gadoliniumanomalie in Cuxhaven gefunden werden. Dass in den meisten Proben eine Gadoliniumanomalie gefunden wurde, weist darauf hin, dass durch den Fluss Elbe anthropogenes Gadolinium, vermutlich durch den Einsatz als Kontrastmittel in die Nordsee, eingetragen wird.

## 6. Ausblick

In Zukunft kann der Chemcatcher® als ergänzende Probenahmemethode für Metalle im Wasser eingesetzt werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Sammelraten sollen Behörden und anderen Endanwendern zur Verfügung gestellt werden, um den Einsatz von Passivsammlern in der Wasserüberwachung zu etablieren.

Damit auch Elemente wie Chrom oder Arsen, die keine Bindungstendenz an der eingesetzten Empore Chelatbildner-Sammelphase des Chemcatcher® aufweisen, mit Passivsammlern detektiert werden können, sollten weitere Sammelphasen als mögliche Anreicherungsphase überprüft werden. Um den Chemcatcher® auch für ein entsprechendes Umweltmonitoring in der Tiefsee bzw. Flüssen einzusetzen, müsste der Einfluss der Temperatur unter 7°C und verschiedene pH-Werte, in weiteren Durchflusseexpositionsexperimenten bestimmt werden.

Das in dieser Arbeit entwickelte Durchflusssystem bietet erstmals die Möglichkeit Passivsammler auch mobil einzusetzen.

Dadurch könnten Passivsammler zukünftig auch direkt an abgelegenen offshore Stationen wie zum Beispiel Windkraftanlagen zur Probenahme genutzt werden, um dort die Durchschnittswasserkonzentration zu detektieren und so kostenintensive Probenahmekampagnen zu vermeiden. Um die Vorteile, die das Durchflusssystem bietet, auch für andere Passivsammlersysteme z.B. Silikonsheets oder SPMDs zu erlauben, sollten weitere Passivsammlerhalterungen für das Durchflusssystem entwickelt werden, um diese in das Durchflusssystem zu integrieren.

## 7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit dient der weiteren Etablierung von Passivsammlern als alternatives Probenahmeinstrument für die Quantifizierung von Spurenmetallen in Küstengewässern.

Durch die Anwendung von Passivsammlern wird es möglich ohne großen zeitlichen Aufwand *in situ* auch Ultraspurenanalyten im Gewässer zu detektieren. Dazu wurden zwei voneinander unabhängige und kommerziell erhältliche Passivsammlersysteme, der sogenannte Chemcatcher®-Metal und der diffusive gradients in thin films (DGT) ausgewählt und charakterisiert. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Entwicklung eines neuen Feldausbringungssystems, um die Schwierigkeiten, die Passivsammler in der Freilandexposition unterliegen auf ein Minimum zu reduzieren und um den mobilen Einsatz von Passivsammler zu ermöglichen. Denn nur durch eine präzise und reproduzierbare Messung ist der Einsatz von Passivsammlern als alternatives Überwachungsinstrument denkbar.

Die ausgesuchten Passivsammler wurden zunächst auf ihre Eignung für die ausgewählten Metalle überprüft. Dazu wurden die Sammelphasen der Systeme mit einer Multielementlösung angereichert, eluiert und die Wiederfindungen (Chemcatcher®) bzw. die Elutionsfaktoren (DGT) für die ausgewählten Metalle bestimmt. Dabei lagen die Wiederfindungen des Chemcatchers® zwischen 62,6 % und 96,3 % und die Elutionsfaktoren des DGTs zwischen 80,1 % und 111,8 %.

Um elementspezifische Sammelraten zu bestimmen, die für die Ermittlung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration benötigt werden, wurde der Chemcatcher® in einem Titan-Expositionstanksystem, welches in der hauseigenen Werkstatt nach vorheriger Konstruktion angefertigt wurde, kalibriert. Es wurden elementspezifische Sammelraten für drei Wassertemperaturen (7°C, 13°C und 21°C), drei Wasserturbulenzen (0,25 m s<sup>-1</sup>; 0,5 m s<sup>-1</sup> und 1 m s<sup>-1</sup>) und zwei Salzgehalten ( 0 PSU und 15 PSU) aufgenommen.

Zum ersten Mal wurden Sammelraten für die Seltenen Erden, Sc, Ti, Mn, Co, Ga, Y, Mo, Ba, Sr und U unter Einsatz des Chemcatchers® bestimmt. Die Sammelraten lagen zwischen 0,2 mL h<sup>-1</sup> für Titan und 13,3 mL h<sup>-1</sup> für Strontium. Es wurde ein Unterschied in der Aufnahme von zweiwertigen und dreiwertigen Metallen gefunden. Die dreiwertigen Metalle wurden in einem geringeren Maße von der Sammelphase des Chemcatchers® als die zweiwertige Metalle aufgenommen. Bedingt durch die funktionale Gruppe Iminodiessigsäure werden bevorzugt die zweiwertigen Metalle in stabilen 1:1 Chelatkomplexen gebunden, wo hingegen die dreiwertigen Metalle in instabilen 1:1 oder 1:2 Komplexen gebunden werden. Titan zeigte ein abnormales Verhalten, da es nur in sehr geringem Maß von der Sammelphase des Chemcatchers®

aufgenommen wurde. Da Titan Ionen sehr stark vom pH-Wert beeinflusst sind, bilden sie bei höheren pH-Werten Hydroxy/Oxokomplexe im Wasser, deren Stabilität höher ist als die der Chelatkomplexe, die sich mit dem Chemcatcher® bilden. Der größte Einflussparameter auf die passive Diffusion von Metallen in den Chemcatcher® war die Fließgeschwindigkeit. So wurde festgestellt, dass bei ansteigender Hydrodynamik des Wassers auch die Aufnahme der Metalle in die Sammelphase signifikant steigt. Ausschlaggebend dabei ist die Minimierung des Diffusionsweges mit zunehmender Wasserturbulenz. Die Temperatur und der Salzgehalt sind anscheinend vernachlässigbare Parameter, da keine signifikanten Unterschiede der Sammelraten bei der Variation dieser Parameter in den Kalibrierexperimenten bestimmt werden konnten. Es müssten extremere Bedingungen in Form von sehr tiefen Temperaturen  $< 4^{\circ}\text{C}$  oder höheren Salinitäten  $> 30$  PSU eingestellt werden, um signifikante Unterschiede in den Sammelraten zu bestimmen.

Für den DGT- Sammler wurden metall-spezifische Diffusionskoeffizienten für alle ausgewählten Metalle, welche für die Berechnung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration benötigt werden, bestimmt. Diese lagen zwischen  $2,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $6,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $19^{\circ}\text{C}$  und waren damit in guter Übereinstimmung zu den Diffusionskoeffizienten von Garmo *et al.* (2003).

Beim Vergleich beider Passivsammlertypen liegen die Vorteile auf Seite des Chemcatcher®-Metals. Zum einen ist das Gehäuse dieses Sammlers wiederverwendbar, robust und lässt jegliche Kombination von 47 mm breiten Membranen und Sammelphasen zu, so dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Schadstoffgruppen angereichert werden können. Zum anderen können alle benötigten Verbrauchsmaterialien (Membran und Sammelphase) bei vielen Händlern käuflich erworben werden. Hingegen ist der DGT Anwendung von der Lieferzeit eines einzelnen Herstellers und der Haltbarkeit der Gele limitiert.

Der Einsatz von Passivsammlern im Feld ist bislang, aufgrund der stark variierenden Einflüsse der Feldbedingungen während der Exposition und der starke biologische Bewuchs auf der diffusionslimitierenden Membran, die größte Fehlerquelle bei der präzisen und reproduzierbaren Bestimmung der zeitlich-gemittelten Durchschnittskonzentration. Vor allem die einflussreichen hydrodynamischen Bedingungen unterliegen starken Schwankungen und werden zudem meist nicht aufgezeichnet und erhöhen so signifikant die Unsicherheit der Passivsammlerergebnisse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mobile Durchflussbox entwickelt und zum Patent angemeldet. Das mobile System besteht aus einer Durchflusszelle mit Passivsammlerhalterungen. Der Vorteil dieses Systems ergibt sich aus dem integrierten

Rührwerk in der Durchflusszelle, das angesteuert und damit auf eine beliebige Wasserturbulenz eingestellt werden kann. Dadurch ist dieses System unabhängig von der Variation der hydrodynamischen Einflüsse im Feld und es kommt zu einer Minimierung des biologischen Bewuchses durch die kontinuierliche Wasserbewegung direkt an der Oberfläche der Passivsammlermembran.

Zum ersten Mal wurden zeitlich-gemittelte Wasserkonzentrationen von Seltenen Erden in der Deutschen Bucht mit Passivsammler ermittelt. Dazu wurde während einer Forschungsausfahrt mit der Heincke im Mai 2015 zwei Felder mit unterschiedlichen anthropogenen Input mit dem Chemcatcher® beprobt, die während ihrer Exposition in der neuentwickelten Durchflussbox integriert waren. Während des zweiwöchigen Expositionszeitraumes zeigte die Durchflussbox keine Probleme und erzeugte auch bei höherem Seegang konstante Wasserturbulenzen. Die Wasserkonzentrationen der Seltenen Erden, die mit dem Chemcatcher® detektiert wurden, lagen für das Feld mit kaum industriellem Eintrag zwischen  $4 \text{ ng L}^{-1}$  für Lanthan und  $19 \text{ ng L}^{-1}$  für Yttrium und für das Feld mit stark industriellen Input zwischen  $7 \text{ ng L}^{-1}$  für Lanthan und  $39 \text{ ng L}^{-1}$  für Scandium. Beim Vergleich der Chemcatcher® Ergebnisse mit punktuellen Schöpfproben konnte festgestellt werden, dass der geringe Konzentrationsbereich der Seltenen Erden im Seewasser eine direkte Analyse der Wasserproben nahezu unmöglich macht und daher zeitintensive Anreicherungsverfahren notwendig wären.

Bei einem Feldversuch in Cuxhaven „Seebäderbrücke“ sollte die normale Exposition von Passivsammlern „am Käfig“ mit der Exposition in den Sammlern in der Durchflussbox verglichen werden. Beim Vergleich der Chemcatcher® Ergebnisse wurde festgestellt, dass die ermittelten zeitlich-gemittelten Durchschnittswasserkonzentrationen eine sehr gute Übereinstimmung zeigten. Allerdings weisen die Chemcatcher®, die unter normalen Bedingungen exponiert werden eine höhere Unsicherheit auf, da sie den schwankenden hydrodynamischen Bedingungen direkt ausgesetzt sind. Da zur Berechnung der TWA-Konzentration eine Laborsammelrate verwendet werden muss, die unter definierten Strömungsbedingungen aufgenommen wurde, ist die Unsicherheit der Passivsammlersysteme bei ungenügendem Wissen der Feldbedingungen fehlerbehaftet und unter diesen Umständen kann die ermittelte Wasserkonzentration nur als grobe Schätzung verwendet werden. Im Gegensatz dazu konnte in der Durchflussbox eine definierte Wasserturbulenz eingestellt werden, die exakt den Bedingungen der Laborkalibrierung entsprach und präzisere Ergebnisse lieferte. Die punktuellen Schöpfproben, die zeitgleich genommen wurden, wiesen für alle untersuchten Elemente starke Schwankungen über die Expositionszeiträume auf.

Zukünftig sollen die experimentell ermittelten Sammelraten Behörden und anderen Endanwendern zur Verfügung gestellt werden, um die Akzeptanz für die Passivsammlersysteme zu stärken und ihren Einsatz als alternative Probenahmemethode zu ermöglichen. Unter Anwendung der mobilen Durchflussbox könnten Passivsammler später auch direkt an abgelegenen Offshore Stationen wie zum Beispiel Windkraftanlagen integriert werden, um dort die Durchschnittswasserkonzentration zu detektieren und nicht kostspielige Schiffskampagnen zu organisieren, um in diesen Gebieten Schöpfproben zu entnehmen.

## Summary

This study was conducted to establish the passive sampler as an alternative monitoring tool for trace metal in coastal waters. For this reason two independent and commercial available passive sampling systems, the diffusive gradients in thin films (DGT) and the Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal, were tested.

In comparison to the Chemcatcher<sup>®</sup>, the DGT sampler could be ordered ready mounted with no preparation needed and immediately serviceable. There are many publications pertaining to the DGT sampler. Consequently less research is required for the application of the DGT in the field. In contrast to the DGT little is known about the operation of the Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal and further research is necessary.

Another goal aspect was to improve the sampling in the field with the passive sampler. In the past the output in the field was the highest source of error for the time-weighted average concentration detected with a passive sampler. To solve the problem, a mobile continuous flow system with an integrated stirrer was developed to offer the possibility of reproducible and constant hydrodynamic conditions.

First, both passive samplers were tested for the ability for the chosen metals. To do so, the receiving phases were spiked with multi-element solution, extracted and the recovery (Chemcatcher<sup>®</sup>) and elution factor (DGT) were determined for the chosen metals.

The calibration of the Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal was carried out in a titanium- flow-through exposure tank system, built in an in-house workshop. Sampling rates under the influence of temperature (7°C, 13°C, 21°C), water turbulence (0.25 m s<sup>-1</sup>; 0.5 m s<sup>-1</sup>; 1 m s<sup>-1</sup>) and salt content (0 PSU, 15 PSU) were assessed. Sampling rates for Rare earth elements, Sc, Ti, Mn, Co, Ga, Y, Mo, Ba, Sr and U were determined for the Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal for the first time. The sampling rates were in the range from 0.2 mL h<sup>-1</sup> for titanium and 13.3 mL h<sup>-1</sup> for strontium. A difference for the uptake of bivalent and trivalent metals was apparent. A lower mass of trivalent metals was accumulated in the Chemcatcher<sup>®</sup>-Metal in comparison to bivalent metals due to the higher tendency of the functional group IDE of the receiving phase to bind bivalent metals in 1:1 chelating complexes. Titanium showed an abnormal behavior during the calibration experiments owing to the low tendency to accumulate in the Chemcatcher<sup>®</sup> receiving phase. Titanium ions are strongly influenced by the pH. At higher pH levels Titanium ions build in water hydroxy- or oxo complexes, which have a high stability. The most influential parameter of the uptake of metals in the Chemcatcher<sup>®</sup> was the water turbulence. It was established that higher water turbulence

results in a higher uptake rate on account of the minimizing of the diffusive way as a function of the water turbulence. Increasing temperature and salt content during the calibration experiments showed no influence.

For the DGT sampler, metal-specific diffusion coefficients were determined for all chosen elements, which were in good agreement with published literature (Garmo *et al.*, 2003).

When comparing the two passive sampler systems with each other, the Chemcatcher® showed the better performance. An advantage of the Chemcatcher® is that it has a robust and reusable housing, where different combination of commercial, by many customer, available 47 mm membranes and receiving phases can be integrated to provide the possibility to accumulate various pollutants. An alternative to the Chemcatcher® is the application of the DGT sampler ,dependent on the delivery time of the unique producer and the durability of the gels.

At the moment one of the main sources of error in the TWA concentration is the application of a passive sampler in the field, due to the high variability of the hydrodynamic conditions, resulting in a high uncertainty through the calculation of TWA concentration with laboratory sampling rates.

To circumvent this problem a mobile continuous flow system was developed and is patent is pending. The main part of this system is a flow through cell with incorporated passive sampler holders. This system offers, as an advantage, an integrated stirrer between the passive sampler holders. The stirrer can be controlled manually to produce user-defined water turbulence, in the optimal case the water turbulence from the laboratory calibration experiments. As a result the passive sampler exposure is independent from hydrodynamic influence in the field and results in more precise TWA concentration with smaller uncertainty.

With the help of the mobile system, the first TWA concentrations of REEs in the German Bight were determined. The mobile system was tested on a ship cruise with the FS Heincke in May 2015 and passive samplers were deployed in two different area of the German bight with different anthropogenic input. During the ship cruise the new mobile system showed a failure-free operation during the ship campaign and, capable even during high sea disturbance. The TWA concentrations of the REE were in the field of low anthropogenic input in the range between 4 ng L<sup>-1</sup> for La and 19 ng L<sup>-1</sup> for Y, and in the field of high anthropogenic input between 7 ng L<sup>-1</sup> for La and 39 ng L<sup>-1</sup> for Sc. As opposed to the Chemcatcher® results, direct measurements of spot samples were nearly impossible due to the ultra-trace concentration range of REEs in the water phase and the high salinity of the water. For this reason passive

sampler seems to be the method of choice when monitoring REE or other ultra-trace metals in offshore waters.

The differences of the passive sampler deployment for the “normal cage deployment” and the mobile continuous flow system, were determined during two sampling campaigns in Cuxhaven “Seebäderbrücke” in January and March 2015. In spite of the spot samples, where the metal water concentration showed high variation between the different sampling points, the results of TWA concentration of both passive sampler deployment methods were in good agreement to each other. When comparing the Chemcatcher® in the mobile continuous flow system under controlled water turbulences with the Chemcatcher® in the cage, exposed under variation of the hydrodynamic conditions, the uncertainty of the cage deployment was higher. This is a result that the laboratory sampling rates used for calculation were not recorded under the same conditions as the field deployment. Accordingly the TWA concentration produced from cage deployment method can only be an estimation of the “real” concentration.

In conclusion, the Chemcatcher®-Metal offers as a large potential as complementary sampling approach for trace metal in coastal waters. Using the Chemcatcher® as sampling strategies, it is possible to determine easy, and without great expenditure of time, to detect *in situ* trace and ultra-trace metals in high matrix influenced water. Furthermore as a result of this work a passive sampler can be integrated inside the new mobile continuous flow system to solve the problems of the field exposure and make it feasible to use passive sample on research ships.

In the future, the results of the experimental sampling rates should be made available for other users and authorities to sustain the acceptance of alternative sampling approaches.

The mobile continuous flow system could be integrated in the future into offshore stations such as wind farms or research piles, where the monitoring of metal concentration is mandatory and difficult to implement with spot sampling.

## 8. Literaturverzeichnis

3 M Deutschland GmbH, (2009). Technische Informationen: Empore Festphasenextraktionsdisk, <http://multimedia.3m.com/mws/media/592031O/chelatbildner.pdf>, 27.07.2015.

Agilent Technologies, (2012). Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, [http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5991-0079EN\\_8800\\_ICPQQQ\\_Brochure.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/brochures/5991-0079EN_8800_ICPQQQ_Brochure.pdf), 30.04.2015.

Aguilar-Martínez, R., Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Palacios-Corvillo, M.A., Gómez-Gómez, M.M., (2008). Assessment of Chemcatcher passive sampler for the monitoring of inorganic mercury and organotin compounds in water. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* **88**, 75-90.

Aguilar-Martínez, R., Palacios-Corvillo, M., Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B., Gomez-Gomez, M., (2008). Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica chimica acta* **618**, 157-167.

Allan, I.J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G.A., Greenwood, R., (2009). Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. *Environmental Science & Technology* **43**, 5383-5390.

Allan, I.J., Nilsson, H.C., Tjensvoll, I., Bradshaw, C., Næs, K., (2011). Mobile passive samplers: Concept for a novel mode of exposure. *Environmental Pollution* **159**, 2393-2397.

Anke, M., (2004). Part II Effects of Elements in the Food Chain and on Human Health, Essential and Toxic Effects of Macro, Trace, and Ultratrace Elements in the Nutrition of Man. in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 343-367.

Bau, M., Dulski, P., (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* **143**, 245-255.

Becker, J.S., (2007). *Inorganic Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, Chichester, England.

Booij, K., Smedes, F., Van Weerlee, E.M., (2002). Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* **46**, 1157-1161.

Booij, K., van Bommel, R., Mets, A., Dekker, R., (2006). Little effect of excessive biofouling on the uptake of organic contaminants by semipermeable membrane devices. *Chemosphere* **65**, 2485-2492.

Bopp, S., Weiß, H., Schirmer, M., Grathwohl, p., Schirmer, K., (2004). Passive Probenahme in Grund- und Oberflächenwasser - Ein Überblick. *Grundwasser-Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* **2/2004**, 109-118.

Borchardt, S., Allain, E., Michels, J., Stearns, G., Kelly, R., McCoy, W., (2001). Reaction of acylated homoserine lactone bacterial signaling molecules with oxidized halogen antimicrobials. *Applied and Environmental Microbiology* **67**, 3174-3179.

- Borja, Á., Elliott, M., Carstensen, J., Heiskanen, A.-S., van de Bund, W., (2010). Marine management – Towards an integrated implementation of the European Marine Strategy Framework and the Water Framework Directives. *Marine Pollution Bulletin* **60**, 2175-2186.
- Boumans, P.W.J.M., (1987). *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*. John Wiley Sons, USA.
- Broekaert, J.A.C., (2005). *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Butow, R.A., Chevallier, J., (1971). Calcium binding to the sarcoplasmic reticulum of rabbit skeletal muscle. *Biochemistry* **10**, 2733-2737.
- Chen, C.-E., Zhang, H., Jones, K.C., (2012). A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. *Journal of Environmental Monitoring* **14**, 1523-1530.
- Cornelissen, G., Arp, H.P.H., Pettersen, A., Hauge, A., Breedveld, G.D., (2008). Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers. *Chemosphere* **72**, 1581-1587.
- Cussler, E.L., (2007). *Diffusion mass transfer in fluid systems*, Third ed. Cambridge University Press, New York.
- Davison, W., Zhang, H., (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* **367**, 546-548.
- Denney, S., Sherwood, J., Leyden, J., (1999). In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *Science of The Total Environment* **239**, 71-80.
- Dočekalová, H., Diviš, P., (2005). Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* **65**, 1174-1178.
- Dong, Z., Lewis, C.G., Burgess, R.M., Shine, J.P., (2015). The Gellyfish: An in situ equilibrium-based sampler for determining multiple free metal ion concentrations in marine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry* **34**, 983-992.
- Elemental Scientific, SC-DX seaFAST Method Guide Agilent 7500/7700, <http://www.icpms.de/PDF/seaFAST%20S2.pdf>, 27.07.2015.
- European Commission, (2008). Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. *Official Journal of the European Communities* **L348**.
- European Commission, (2000). Directive 2000/60/EC of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities* **L327**.
- European Commission, (2008). Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council of 17 June 2008, establishing a framework for community action in the field of marine environmental policy (Marine Strategy Framework Directive). *Official Journal of the European Union* **L164**, 19-40.

European Commission, (2012). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM(2011).

Garmo, Ø.A., Røyset, O., Steinnes, E., Flaten, T.P., (2003). Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical Chemistry* **75**, 3573-3580.

Garofalo, E., Ceradini, S., Winter, M., (2004). The Use of Diffusive Gradients in Thin-Film (DGT) Passive Samplers for the Measurement of Bioavailable Metals in River Water. *Annali di Chimica* **94**, 515-520.

Gerhardsson, L., (2004). Lead. in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 879-900.

Goering, P.L., (2004). The Lanthanides. in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment*, Wiley-VCH Verlag Weinheim, pp. 867-878.

Greenwood, R., Earnshaw, A., (1988). *Chemie der Elemente*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Aguilar-Martínez, R., Morrison, G., (2007). Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher passive sampling devices. in: Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B. (Eds.), *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, Amsterdam, pp. 199-229.

Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., (2008). Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environmental Pollution* **155**, 52-60.

Haley, T.J., (1965). Pharmacology and toxicology of the rare earth elements. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **54**, 663-670.

Hao, S., Xiaorong, W., Liansheng, W., Lemei, D., Zhong, L., Yijun, C., (1997). Bioconcentration of Rare Earth Elements lanthanum, gadolinium and yttrium in algae (*Chlorella Vulgarize* Beijerinck): Influence of chemical species. *Chemosphere* **34**, 1753-1760.

Hao, S., Xiaorong, W., Zhaozhe, H., Chonghua, W., Liansheng, W., Lemei, D., Zhong, L., Yijun, C., (1996). Bioconcentration and elimination of five light rare earth elements in carp (*Cyprinus carpio* L.). *Chemosphere* **33**, 1475-1483.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Ikonomou, M., Stern, G., (2006). Passive sampler derived air concentrations of PBDEs along an urban-rural transect: Spatial and temporal trends. *Chemosphere* **64**, 262-267.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., (2004). Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology* **38**, 4474-4483.

Hedrick, J., (2013). Rare earths. Mineral commodity summaries, U.S. Geological Survey, Washington DC., pp. 132-133.

Hedrick, J.B., (2000). Rare earths. Minerals yearbook-2000, U.S. Geological Survey,, Washington DC, pp. 132-133.

- HELCOM, (2010). Hazardous substances in the Baltic Sea- An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. Baltic Sea Environmental Proceedings No. 120B, pp. 60-61.
- Herber, R.F.M., (2004). Cadmium. in: Merian E., Anke M., Ihnat M., Stoeppler M. (Eds.). Elements and their Compounds in the Environment. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 689-708.
- Hering, R., (1962). Über Ionenaustauscherharze mit komplexbildenden ankergruppen-IV: Die bindungsverhältnisse der seltenerd-ionen am ide-austauscherharz. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **24**, 1399-1404.
- Hering, R., (1964). Über die Komplexchemie und Anwendbarkeit von chelatbildenden Ionenaustauscherharzen auf Polystyrolbasis, Habilitationsschrift, Universität Leipzig, Leipzig
- Hering, R., (1967). Chelatbildene Ionenaustauscher, Dissertation, Akademie Verlag, Berlin
- Hering, R., Haupt, D., (1966). Über Ionenaustauscherharze mit komplexbildenen Ankergruppen - die spezifischen Eigenschafteb verschiedener Metall-Ionen am Iminodiessigsäure-Chelon-Harz, 2. Anomale Metall-Ionen. Zeitschrift für Chemie **6**, 228-229.
- Holdgate, M.W., White, G.F., (1977). Environmental Issues. John Wiley & Sons, New York.
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., (1993). Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. Environmental Science and Technology **27**, 2489-2496.
- Inczédy, J., (1968). Ionenaustauscher in Einzeldarstellungen, Bd. 3 Chelatbildende Ionenaustauscher: Von R. Hering. Akademie-Verlag, Berlin 1967. Zeitschrift für Chemie **8**, 438-439.
- ISO-5667-23, (2011). Water quality- Sampling-Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters. International organization for standardization, German version.
- Kremling, K., Brüggemann, L.,(1999). Filtration and storage. in: Grasshof, K., Kremling, K., Ehrhards, M. (Eds.), Seawater analysis, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 27-38.
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Persson, L.B., (2000). Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. Journal of Environmental Monitoring **2**, 487-495.
- Knutsson, J., (2013). Passive sampling for monitoring of inorganic pollutants in water, Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- Knutsson, J., Knutsson, P., Rauch, S., Pettersson, T.J., Morrison, G.M., (2013). Evaluation of a passive sampler for the speciation of metals in urban runoff water. Environmental Science: Processes & Impacts **15**, 2233-2239.
- Knutsson, J., Rauch, S., Morrison, G.M., (2014). Estimation of Measurement Uncertainties for the DGT Passive Sampler Used for Determination of Copper in Water. International journal of analytical chemistry **2014**.
- Kocker, R., (2014). Reinstseewasseranschluss Heincke, Informationen über die verwendeten Materialien der Anschlüsse auf der FS Heincke, Schiffskoordinator FS Heincke, E-Mail.

Kramer, K.J.M., (2011). Monitoring of Pollutants: A Historical Perspective for the North-East Atlantic Region. in: Quevauviller P., Roose P., Verreet G. (Eds.), *Chemical Marine Monitoring: Policy Framework and Analytical Trends*, John Wiley & Sons, Chichester, pp. 4-5.

Kraus, U., Theobald, N., Gunold, R., Paschke, A., (2015). Prüfung und Validierung der Einsatzmöglichkeiten neuartiger Passivsammler für die Überwachung prioritärer Schadstoffe unter der WRRL, der MSRL und im Rahmen von HELCOM und OSPAR. Umweltbundesamt, Dessau, Deutschland.

Kulaksız, S., Bau, M., (2007). Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 361-371.

Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T., (1979). Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 511-525.

Larner, B.L., Seen, A.J., Snape, I., (2006). Evaluation of diffusive gradients in thin film (DGT) samplers for measuring contaminants in the Antarctic marine environment. *Chemosphere* **65**, 811-820.

Lawrence, M.G., Kamber, B.S., (2006). The behaviour of the rare earth elements during estuarine mixing—revisited. *Marine Chemistry* **100**, 147-161.

Leonhard, P., (2002). Entwicklung einer spurenanalytischen Methode zur direkten Bestimmung von Elementspuren in verdünntem Meerwasser mit Hilfe der induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometrie mit integrierter Reaktions-/Kollisionszelle, Dissertation, Universität Lüneburg, Lüneburg

Li, L., Pala, F., Haskins, J., Sukola, K., Wallace, G.T., (2011). Measurement of free Cu ion activity in seawater using a passive-equilibrium sonic-assisted free ion recorder (SAFIR). *Environmental science & technology* **45**, 5660-5667.

Llorca, J., Gutiérrez, C., Capilla, E., Tortajada, R., Sanjuán, L., Fuentes, A., Valor, I., (2009). Constantly stirred sorbent and continuous flow integrative sampler: New integrative samplers for the time weighted average water monitoring. *Journal of Chromatography A* **1216**, 5783-5792.

Lohmann, R., Booij, K., Smedes, F., Vrana, B., (2012). Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research* **19**, 1885-1895.

Malaisamy, R., Berry, D., Holder, D., Raskin, L., Lepak, L., Jones, K.L., (2010). Development of reactive thin film polymer brush membranes to prevent biofouling. *Journal of Membrane Science* **350**, 361-370.

Markert, B., Fraenzle, S., Fomin, A., (2004). From the biological System of the Elements to Biomonitoring. in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 235-254.

Mauerhofer, E., Zhernosekov, K., Rösch, F., (2003). Limiting transport properties of lanthanide and actinide ions in pure water. *Radiochimica Acta/International journal for chemical aspects of nuclear science and technology* **91**, 473-478.

- McLennan, S.M., (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **21**, 169-200.
- Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Greenwood, R., (2007). Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices. *Analytical and bioanalytical chemistry* **387**, 1153-1157.
- Momcilovic, B., (2004). The Copper Group. in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp. 731-750.
- Natalio, F., André, R., Hartog, A.F., Stoll, B., Jochum, K.P., Wever, R., Tremel, W., (2012). Vanadium pentoxide nanoparticles mimic vanadium haloperoxidases and thwart biofilm formation. *Nature nanotechnology* **7**, 530-535.
- Niehus, C., (2006). Untersuchungen zur Selektivität unterschiedlich substituierter Iminodiessigsäure-Ionenaustauscher gegenüber zweiwertiger Metallionen, Dissertation, Universität Potsdam, Potsdam
- Nolan, A.L., McLaughlin, M.J., Mason, S.D., (2002). Chemical Speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in Pore Waters of Agricultural and Contaminated Soils Using Donnan Dialysis. *Environmental Science & Technology* **37**, 90-98.
- O'Brien, D.S., Chiswell, B., Mueller, J.F., (2009). A novel method for the in situ calibration of flow effects on a phosphate passive sampler. *Journal of Environmental Monitoring* **11**, 212-219.
- Ospar Commision, (1997). Agreed ecotoxicological assessment criteria for trace metals, PCBs, PAHs, TBT and some organochlorine pesticides. *Summery Record OSPAR 97/15/1 Annex 6., 1-2.*
- OSPAR Commission, (2000). Chapter 4: Chemistry. in: Commission, O. (Ed.), *Quality Status Report 2000 for the North-East Atlantic*, London, pp. 53-81.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews* **9**, 269-298.
- Paschke, A., Vrana, B., Popp, P., Wennrich, L., Paschke, H., Schüürmann, G., (2007). Chapter 10 Membrane-enclosed sorptive coating for the monitoring of organic compounds in water. in: Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B. (Eds.), *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Wilson & Wilson's *Comprehensive Analytical Chemistry*, Amsterdam, pp. 231-249.
- Persson, L.B., Morrison, G.M., Friemann, J.-U., Kingston, J., Mills, G., Greenwood, R., (2001). Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *Journal of Environmental Monitoring* **3**, 639-645.
- Petersen, J., Paschke, A., Gunold, R., Schuurmann, G., (2015a). Calibration of Chemcatcher passive sampler for selected highly hydrophobic organic substances under fresh and sea water conditions. *Environmental Science: Water Research & Technology* **1**, 218-226.
- Petersen, J., Pröfrock, D., Paschke, A., Broekaert, J.A.C., Prange, A., (2015b). Laboratory calibration and field testing of the Chemcatcher-Metal for trace levels of rare earth elements in estuarine waters *Environmental Science and Pollution Research* **10.1007/s11356-015-4823-x.**

Petersen, W., Wehde, H., Krasemann, H., Colijn, F., Schroeder, F., (2008). FerryBox and MERIS—Assessment of coastal and shelf sea ecosystems by combining in situ and remotely sensed data. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **77**, 296-307.

Primer, A., (2005). ICP-MS- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Agilent Technologies, USA.

Primer, A., (2012). Agilent 8800 ICP-QQQ Application Handbook, [www.agilent.com/chem/icpms](http://www.agilent.com/chem/icpms), 27.07.2015.

Qiang, T., Xiao-Rong, W., Li-Qing, T., Le-Mei, D., (1994). Bioaccumulation of the rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental pollution* **85**, 345-350.

Royset, O., Garmo, O.A., Steinnes, E., Flaten, T.P., (2002). Performance study of diffusive gradients in thin films (DGT) for 55 elements. NIVA, Norwegian research Council, Oslo, Norway.

Runeberg, K., (2005). Chemcatcher-Performance of a passive sampling system for aquatic monitoring of metals, Dissertation, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

Sahni, S.K., Reedijk, J., (1984). Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. *Coordination Chemistry Reviews* **59**, 1-139.

Schmolke, S., (2013). System Nordsee - 2006 & 2007: Zustand und Entwicklungen. in: Loewe, P., Klein, H., Weigelt-Krenz, S. (Eds.), *Metalle, Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg und Rostock*, pp. 232 - 262.

Schmuckler, G., (1965). Chelating resins—their analytical properties and applications. *Talanta* **12**, 281-290.

Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F., (2009). Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* **75**, 1-7.

Sundermann, F.W., (2004). Nickel. in: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment, Wiley-VCH Verlag, Weinheim*, pp. 841-865.

Thomas, R., (2004). *Practical Guide to ICP-MS*. Marcel Dekker, New York.

Thomas, R., (2013). *Practical Guide to ICP-MS: A tutorial guide for beginners*. Taylor & Francis, Boca Raton.

Tyler, G., (2004). Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant Soil* **267**, 191-206.

Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H.I.n., Gourlay-Francé, C., (2012). Impact of biofouling on diffusive gradient in thin film measurements in water. *Analytical chemistry* **84**, 3111-3118.

Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., (2005a). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **24**, 845-868.

- Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G., (2005b). Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* **7**, 612-620.
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., (2006). Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* **142**, 333-343.
- Warnken, K.W., Zhang, H., Davison, W., (2006). Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations. *Analytical Chemistry* **78**, 3780-3787.
- Wennrich, L., Vrana, B., Popp, P., Lorenz, W., (2003). Development of an integrative passive sampler for the monitoring of organic water pollutants. *Journal of Environmental Monitoring* **5**, 813-822.
- Yuan-Hui, L., Gregory, S., (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**, 703-714.
- Zhang, H., (2003). DGT-for measurement in waters, soils and sediments, <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>, 27.07.2015.
- Zhang, H., Davison, W., (1995). Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* **67**, 3391-3400.
- Zhang, H., Davison, W., Gadi, R., Kobayashi, T., (1998a). In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* **370**, 29-38.
- Zhang, H., Davison, W., Knight, B., McGrath, S., (1998b). In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science & Technology* **32**, 704-710.
- Zhang, H., Davison, W., Mortimer, R.J.G., Krom, M.D., Hayes, P.J., Davies, I.M., (2002). Localised remobilization of metals in a marine sediment. *Science of The Total Environment* **296**, 175-187.

## 9. Anhang

**Tabelle A1: Verwendete Chemikalien und Reagenzien mit GefahrenEinstufung und Sicherheitshinweisen nach GHS ("Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals")**

Gefahrstoff	H-Sätze	P-Sätze	Piktogramme	Signalwort
Essigsäure 100%	226, 314	280, 305,+351+338, 310		Gefahr
Salpetersäure 65%	272, 290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 309+310		Gefahr
Salzsäure 30 %	290, 314,335	280, 301+330+331 305+351+338 308+310		Gefahr
Natriumhydroxid	314, 290	280, 301+330+331 305+351+338, 406		Gefahr
ICP-Mehrelement- standardlösung	290, 314, 317, 350, 373, 411	201, 273, 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310		Gefahr

Zertifikate der verwendeten Elemental Scientific-Standards (Inorganic Ventures, Christiansburg, USA)

## ESI-35



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 • USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 • 540.585.3030  
fax: 540.585.3012  
info@inorganicventures.com

**1.0** INORGANIC VENTURES is an ISO Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO 9001 registered manufacturer. Our manufacturing laboratory is accredited to ISO/IEC 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories."



**2.0 DESCRIPTION OF CRM** Custom Solution  
Catalog No.: ESI-35  
Lot Number: **F2-MEB451015**  
Matrix: 7% HNO<sub>3</sub>(v/v)

100 mg/L ea:

Ag,	Al,	As,	B,	Ba,	Be,	Bi,	Ca,	Cd,
Co,	Cr <sub>3</sub> ,	Cs,	Cu,	Fe,	Ga,	K,	Li,	Mg,
Mn,	Na,	Ni,	Pb,	Rb,	Re,	Se,	Sr,	Th,
Tm,	U,	V,	Zn					

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE
Aluminum, Al	100.0 ± 0.8 mg/L	Arsenic, As	100.0 ± 0.8 mg/L	Barium, Ba	100.0 ± 0.8 mg/L
Beryllium, Be	100.0 ± 0.7 mg/L	Bismuth, Bi	100.0 ± 0.6 mg/L	Boron, B	100.0 ± 0.7 mg/L
Cadmium, Cd	100.0 ± 0.8 mg/L	Calcium, Ca	100.0 ± 0.8 mg/L	Cesium, Cs	100.0 ± 0.7 mg/L
Chromium+3, Cr <sub>3</sub>	100.0 ± 0.8 mg/L	Cobalt, Co	100.0 ± 0.8 mg/L	Copper, Cu	100.0 ± 0.8 mg/L
Gallium, Ga	100.1 ± 0.7 mg/L	Iron, Fe	100.0 ± 0.7 mg/L	Lead, Pb	100.0 ± 0.8 mg/L
Lithium, Li	100.0 ± 0.7 mg/L	Magnesium, Mg	100.0 ± 0.8 mg/L	Manganese, Mn	100.0 ± 0.8 mg/L
Nickel, Ni	100.0 ± 0.8 mg/L	Potassium, K	100.0 ± 0.8 mg/L	Rhenium, Re	100.0 ± 0.7 mg/L
Rubidium, Rb	100.0 ± 0.6 mg/L	Selenium, Se	100.0 ± 0.7 mg/L	Silver, Ag	100.0 ± 0.6 mg/L
Sodium, Na	100.0 ± 0.8 mg/L	Strontium, Sr	100.0 ± 0.7 mg/L	Thorium, Th	100.0 ± 0.7 mg/L
Thulium, Tm	100.0 ± 0.7 mg/L	Uranium, U	100.0 ± 0.7 mg/L	Vanadium, V	100.0 ± 0.8 mg/L
Zinc, Zn	100.0 ± 0.8 mg/L				

Certified Density: 1.045 g/mL (measured at 20 ± 1 ° C)

ESI-36



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 • USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 • 540.585.3030  
fax: 540.585.3012  
info@inorganicventures.com

**1.0 INORGANIC VENTURES** is an ISO Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO 9001 registered manufacturer. Our manufacturing laboratory is accredited to ISO/IEC 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories."



**2.0 DESCRIPTION OF CRM** Custom Solution

Catalog No.: ESI-36  
Lot Number: **F2-MEB451016**  
Matrix: 7% HNO<sub>3</sub>(v/v),  
3.1% HF(v/v)

100 mg/L ea:

Mo, Sb, Si, Sn, Te, W, Zr

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE
Antimony, Sb	100.0 ± 0.8 mg/L	Molybdenum, Mo	100.0 ± 0.8 mg/L	Silicon, Si	100.0 ± 0.7 mg/L
Tellurium, Te	100.0 ± 0.8 mg/L	Tin, Sn	100.0 ± 0.7 mg/L	Tungsten, W	100.0 ± 0.6 mg/L
Zirconium, Zr	100.0 ± 0.7 mg/L				

**Certified Density:** 1.043 g/mL (measured at 20 ± 1° C)

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

( $\bar{x}$ ) = mean  
 $x_i$  = individual results  
 $n$  = number of measurements

$$\text{Uncertainty } (\pm) = 2 \left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$$

2 = the coverage factor.  
 $\left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$  = The square root of the sum of the squares of the most common errors (where 's' stands for the standard deviation) from instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, dilution to volume, homogeneity, long term stability and short term stability.

### 4.0 TRACEABILITY TO NIST AND VALUES OBTAINED BY INDEPENDENT METHODS

· "Property of the result of a measurement or the value of a standard whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties." (ISO VIM, 2nd ed., 1993, definition 6.10)

· This product is Traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRMs are available, the term 'in-house std.' is specified.

ESI-37



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 • USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 • 540.585.3030  
fax: 540.585.3012  
info@inorganicventures.com

**1.0 INORGANIC VENTURES** is an ISO Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO 9001 registered manufacturer. Our manufacturing laboratory is accredited to ISO/IEC 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories."



**2.0 DESCRIPTION OF CRM** Custom Solution  
Catalog No.: ESI-37  
Lot Number: **F2-MEB451017**  
Matrix: 7% HNO<sub>3</sub>(v/v)

100 mg/L ea:

Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd,  
Pr, Sm, Tb, Tm, Yb

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE
Cerium, Ce	100.0 ± 0.7 mg/L	Dysprosium, Dy	100.0 ± 0.5 mg/L	Erbium, Er	100.0 ± 0.6 mg/L
Europium, Eu	100.0 ± 0.6 mg/L	Gadolinium, Gd	100.0 ± 0.7 mg/L	Holmium, Ho	100.0 ± 0.6 mg/L
Lanthanum, La	100.0 ± 0.6 mg/L	Lutetium, Lu	100.0 ± 0.7 mg/L	Neodymium, Nd	100.0 ± 0.4 mg/L
Praseodymium, Pr	100.0 ± 0.5 mg/L	Samarium, Sm	100.0 ± 0.7 mg/L	Terbium, Tb	100.0 ± 0.8 mg/L
Thulium, Tm	100.0 ± 0.7 mg/L	Ytterbium, Yb	100.0 ± 0.5 mg/L		

**Certified Density:** 1.041 g/mL (measured at 20 ± 1° C)

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

( $\bar{x}$ ) = mean

$x_i$  = individual results

n = number of measurements

$$\text{Uncertainty } (\pm) = 2 \left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$$

2 = the coverage factor.

$\left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$  = The square root of the sum of the squares of the most common errors (where 's' stands for the standard deviation) from instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, dilution to volume, homogeneity, long term stability and short term stability.

ESI-38



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 · USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 · 540.585.3030

fax: 540.585.3012

info@inorganicventures.com

### 1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number 010105).



### 2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Multi Analyte Custom Grade Solution  
Catalog Number: ESI-38  
Lot Number: H2-MEB526145  
Matrix: 10% (v/v) HCl  
Value / Analyte(s): 100 mg/L ea:  
Au, Pd, Pt, Ru

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE
Gold, Au	100.0 ± 0.5 mg/L	Palladium, Pd	100.0 ± 0.7 mg/L	Platinum, Pt	100.0 ± 0.5 mg/L
Ruthenium, Ru	100.0 ± 0.5 mg/L				

Certified Density: 1.020 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

#### Assay Information:

ELEMENT	METHOD	NIST SRM#	SRM LOT#
Au	Calculated		See Sec. 4.2
Au	ICP Assay	3121	991805
Pd	Calculated		See Sec. 4.2
Pd	ICP Assay	3138	090629
Pt	Calculated		See Sec. 4.2
Pt	ICP Assay	3140	000615
Ru	ICP Assay		in - house std
Ru	Calculated		See Sec. 4.2

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

( $\bar{x}$ ) = mean  
 $x_i$  = individual results  
 $n$  = number of measurements  
 $2$  = the coverage factor.

$$\text{Uncertainty } (\pm) = 2 \left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$$

$\left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$  = The square root of the sum of the squares of the most common errors (where 's' stands for the standard deviation) from instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, dilution to volume, homogeneity, long term stability and short term stability.

### 4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term 'in-house std.' is specified.

ESI-112



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 · USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 · 540.585.3030

fax: 540.585.3012

info@inorganicventures.com

### 1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number (010105)).



### 2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Multi Analyte Custom Grade Solution

Catalog Number: ESI-112

Lot Number: H2-MEB526146

Matrix: 7% (v/v) HNO<sub>3</sub>

Value / Analyte(s): 100 mg/L ea:

Ag,	Al,	As,	B,	Ba,	Be,
Bi,	Ca,	Cd,	Co,	Cr <sub>3</sub> ,	Cs,
Cu,	Fe,	Ga,	K,	Li,	Mg,
Mn,	Na,	Ni,	Pb,	Rb,	Re,
Se,	Sr,	Th,	U,	V,	Zn

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE
Aluminum, Al	100.0 ± 0.7 mg/L	Arsenic, As	100.0 ± 0.8 mg/L	Barium, Ba	100.0 ± 0.6 mg/L
Beryllium, Be	100.0 ± 0.7 mg/L	Bismuth, Bi	100.0 ± 0.7 mg/L	Boron, B	100.0 ± 0.7 mg/L
Cadmium, Cd	100.0 ± 0.6 mg/L	Calcium, Ca	100.0 ± 0.6 mg/L	Cesium, Cs	100.0 ± 0.5 mg/L
Chromium+3, Cr <sub>3</sub>	100.0 ± 0.8 mg/L	Cobalt, Co	100.0 ± 0.6 mg/L	Copper, Cu	100.0 ± 0.8 mg/L
Gallium, Ga	100.0 ± 0.5 mg/L	Iron, Fe	100.0 ± 0.5 mg/L	Lead, Pb	100.0 ± 0.8 mg/L
Lithium, Li	100.0 ± 0.7 mg/L	Magnesium, Mg	100.0 ± 0.8 mg/L	Manganese, Mn	100.0 ± 0.6 mg/L
Nickel, Ni	100.0 ± 0.8 mg/L	Potassium, K	100.0 ± 0.6 mg/L	Rhenium, Re	100.0 ± 0.6 mg/L
Rubidium, Rb	100.0 ± 0.6 mg/L	Selenium, Se	100.0 ± 0.6 mg/L	Silver, Ag	100.0 ± 0.6 mg/L
Sodium, Na	100.0 ± 0.6 mg/L	Strontium, Sr	100.0 ± 0.6 mg/L	Thorium, Th	100.0 ± 0.7 mg/L
Uranium, U	100.0 ± 0.7 mg/L	Vanadium, V	100.0 ± 0.8 mg/L	Zinc, Zn	100.0 ± 0.7 mg/L

Certified Density: 1.046 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

ESI-113



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 - USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 - 540.585.3030  
fax: 540.585.3012  
info@inorganicventures.com

### 1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number 010105).



### 2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Multi Analyte Custom Grade Solution  
Catalog Number: ESI-113  
Lot Number: H2-MEB534089  
Matrix: 7% (v/v) HNO<sub>3</sub>  
Value / Analyte(s): 100 mg/L ea:  
Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho,  
La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb,  
Tm, Y, Yb

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ANALYTE	CERTIFIED VALUE	ANALYTE	CERTIFIED VALUE	ANALYTE	CERTIFIED VALUE
Cerium, Ce	100.0 ± 0.5 mg/L	Dysprosium, Dy	100.0 ± 0.5 mg/L	Erbium, Er	100.0 ± 0.7 mg/L
Europium, Eu	100.0 ± 0.6 mg/L	Gadolinium, Gd	100.0 ± 0.6 mg/L	Holmium, Ho	100.0 ± 0.7 mg/L
Lanthanum, La	100.0 ± 0.5 mg/L	Lutetium, Lu	100.0 ± 0.7 mg/L	Neodymium, Nd	100.0 ± 0.7 mg/L
Praseodymium, Pr	100.0 ± 0.7 mg/L	Samarium, Sm	100.0 ± 0.7 mg/L	Terbium, Tb	100.0 ± 0.5 mg/L
Thulium, Tm	100.0 ± 0.5 mg/L	Ytterbium, Yb	100.0 ± 0.6 mg/L	Yttrium, Y	100.0 ± 0.7 mg/L

Certified Density: 1.041 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

ESI-114



300 Technology Drive  
Christiansburg, VA 24073 - USA  
inorganicventures.com

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 · 540.585.3030

fax: 540.585.3012

info@inorganicventures.com

### 1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories".

Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number (010105).



### 2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Multi Analyte Custom Grade Solution  
Catalog Number: ESI-114  
Lot Number: H2-MEB526148  
Matrix: 7% (v/v) HNO<sub>3</sub>  
1.2% (v/v) HF  
Value / Analyte(s): 100 mg/L ea:  
Mo, Sb, Si, Sn, Te, Ti,  
Tl, W, Zr

### 3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE	ELEMENT	CERTIFIED VALUE
Antimony, Sb	100.0 ± 0.9 mg/L	Molybdenum, Mo	100.0 ± 0.7 mg/L	Silicon, Si	100.0 ± 0.7 mg/L
Tellurium, Te	100.0 ± 0.8 mg/L	Thallium, Tl	100.0 ± 0.7 mg/L	Tin, Sn	100.0 ± 0.6 mg/L
Titanium, Ti	100.0 ± 0.8 mg/L	Tungsten, W	100.0 ± 0.6 mg/L	Zirconium, Zr	100.0 ± 0.7 mg/L

Certified Density: 1.041 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

#### Assay Information:

ELEMENT	METHOD	NIST SRM#	SRM LOT#
Mo	Calculated		See Sec. 4.2
Mo	ICP Assay	3134	891307
Sb	Calculated		See Sec. 4.2
Sb	ICP Assay	3102A	061229
Si	Calculated		See Sec. 4.2
Si	ICP Assay	3150	071204
Sn	Calculated		See Sec. 4.2
Sn	ICP Assay	3161a	070330
Te	Calculated		See Sec. 4.2
Te	ICP Assay	3156	892901
Ti	ICP Assay	3162a	060808
Tl	Calculated		See Sec. 4.2
Tl	ICP Assay	3158	993012
W	Calculated		See Sec. 4.2
W	ICP Assay	3163	080331
Zr	Calculated		See Sec. 4.2
Zr	ICP Assay	3169	071226

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

$$\text{Certified Value } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{n}$$

( $\bar{x}$ ) = mean  
 $x_i$  = individual results  
 $n$  = number of measurements

$$\text{Uncertainty } (\pm) = 2 \left[ \sum (s_i)^2 \right]^{1/2}$$

2 = the coverage factor.  
[  $\sum (s_i)^2$  ]<sup>1/2</sup> = The square root of the sum of the squares of the most common errors (where 's' stands for the standard deviation) from instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, dilution to volume, homogeneity, long term stability and short term stability.

## Patentantrag:

Erfinder: Jördis Petersen (60%); Volker Langhans (20%), Daniel Prüfrock (10%), Andreas Prange (10%)

P 92957

17. Juni 2014

Einrichtung zur Exposition  
von Probenkörpern in einer Flüssigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Einrichtung zur kontinuierlichen Exposition von Probenkörpern in einer Flüssigkeit, die einen aktiven Flächenabschnitt aufweisen, durch den eine Messebene definiert wird, mit einem Behälter, der sich entlang einer Längsachse erstreckt, eine sich entlang der Längsachse erstreckende geschlossene Seitenwandung aufweist und eine erste und eine zweite sich quer zur Längsachse erstreckende Endfläche hat, und mit einem ersten Probenkörperhalter, der sich quer zur Längsachse erstreckt und ausgestaltet ist, wenigstens einen Probenkörper derart zu halten, dass sich dessen aktiver Flächenabschnitt senkrecht zur Längsachse in einer ersten Probenebene erstreckt und dass der aktive Flächenabschnitt von der ersten Endfläche weg weist, wobei der Behälter einen Einlass und einen Auslass aufweist.

Im Bereich der Umweltanalytik ist es seit vielen Jahren bekannt, sogenannte Passivsammler über einen längeren Zeitraum in dem Wasser eines Gewässers zu exponieren, sodass sich in den Passivsammlern bestimmte, für die Qualität des Wassers in dem Gewässer relevante organische und anorganische Schadstoffverbindungen akkumulieren. Anschließend kann die akkumulierte Menge der fraglichen Verbindungen extrahiert werden und eine zeitlich-gemittelte Konzentration der gelösten Schadstoffe bestimmt werden, um so eine Aussage über die Verschmutzung des Gewässers zu machen. Derartige Passivsammler sind beispielsweise aus der GB 1 566 253 A bekannt. Darüber hinaus gibt es aber auch andere Passivsammler, wie beispielsweise der sogenannte Chemcatcher®-Metal oder der DGT-Sammler, die für die Akkumulation anorganischer Schadstoffe genutzt werden.

Derartige Passivsammler sind so aufgebaut, dass sie eine Sammelphase aufweisen, die eine hohe Affinität für die Zielanalyten besitzt, und diese Sammelphase ist meist durch eine Membran, die den aktiven Flächenabschnitt bildet, von der Wasserphase getrennt. Die übrige Oberfläche des Sammlers ist für die fraglichen Substanzen nicht passierbar.

Grundsätzlich ist es möglich, diese Passivsammler zur Exposition unmittelbar in dem Gewässer in speziellen Käfigen oder Halterungen anzuordnen und dort von dem Wasser umspülen zu lassen. Dies ist jedoch mit dem Problem verbunden, dass sich bei hinreichend langem Aufenthalt der Sammler in dem Gewässer Bewuchs oder andere Ablagerungen auf dem aktiven Flächenabschnitt bilden, was zu einer reduzierten Diffusion der fraglichen Substanzen ins Innere in die Sammelphase der Sammler führt. Wenn dann später die Gesamtmenge der sich im Sammler akkumulierten fraglichen Substanzen bestimmt wird, um damit auch die Belastung des Gewässers zu bestimmen, kommt es durch die Ablagerungen und den Bewuchs dazu, dass die Belastung unterschätzt wird.

Ein weiteres Problem bei einer derartigen direkten Anordnung der Passivsammler im Gewässer besteht darin, dass die Strömungsbedingungen an dem ebenen aktiven Flächenabschnitt unklar sind. Da es aber gerade von der Umströmung des aktiven Flächenabschnitts abhängt, wie groß die Diffusion der fraglichen Substanzen ins Innere der Passivsammler ist, ergibt sich aus dieser Unklarheit eine weitere Ungenauigkeit der Bestimmung der Belastung des Gewässers.

Daher ist es grundsätzlich wünschenswert, die Passivsammler so anzuordnen, dass zum einen definierte Strömungsbedingungen im Bereich des aktiven Flächenabschnitts herrschen und zum anderen verhindert wird, dass sich Ablagerungen und Bewuchs auf dem aktiven Flächenabschnitt bilden.

Aus Gunold *et al.*, Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides and surface water, Environmental Pollution 155 (2008) 52 – 60, ist nicht für die eigentliche Konzentrationsmessung im Gewässer, sondern zum Kalibrieren unter Laborbedingungen bereits eine Anordnung bekannt, bei der Passivsammler auf einem drehend angetriebenen Halter in einem offenen Behälter angeordnet werden, durch den mit organischen Substanzen belastetes Wasser mit einer vorgegebenen Strömungsgeschwindigkeit gefördert wird. Dieser Aufbau ist jedoch deswegen nachteilhaft, weil die Strömungsbedingungen an dem aktiven Flächenabschnitt der Passivsammler nach wie vor unklar sind. Daher ist es ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Einrichtung zur Exposition von Probenkörpern, insbesondere Passivsammlern, in einer Flüssigkeit wie Wasser bereitzustellen, die über einen langen Zeitraum gleichbleibende Strömungsbedingungen im Bereich des aktiven Flächenabschnitts der Probenkörper bzw. Passivsammler sicherstellt. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass ein in einer Ebene senkrecht zur Längsachse des Behälters rotierend angetriebenes Rührelement vorgesehen ist, das auf der von der ersten Endfläche weg weisenden Seite der durch den aktiven Flächenabschnitt definierten Probenebene angeordnet ist.

In dem Probenkörperhalter können im Messbetrieb als sogenannte Passivsammler ausgebildete Probenkörper angeordnet sein, die ausgestaltet sind, dass sich in ihnen bestimmte, im Wasser als Verunreinigungen enthaltene Substanzen akkumulieren, wobei diese Substanzen durch einen aktiven Flächenabschnitt ins Innere des Probenkörpers diffundieren.

Des Weiteren stellt das Rührelement sicher, dass der Bereich über dem oder den aktiven Flächenabschnitt(en) kontinuierlich bewegt wird, sodass damit auch die Flüssigkeit kontinuierlich über die aktiven Flächenabschnitte hinweg bewegt wird. Damit sind gerade in dem relevanten Bereich die Strömungsverhältnisse klar definiert und reproduzierbar, in dem die Passivsammler so mit der Flüssigkeit oder dem Wasser wechselwirken, dass sie darin enthaltene Substanzen aufnehmen können.

Außerdem ist der Probenkörperhalter dann, wenn er mehrere Probenkörper aufnehmen kann, derart ausgestaltet, dass sich die durch die aktiven Flächenabschnitte definierten Messebenen der Probenkörper in einer gemeinsamen Probenebene erstrecken bzw. in dieser verlaufen. Dies hat den Vorteil, dass alle Probenkörper unter identischen Strömungsbedingungen angebracht sind. Schließlich kann durch eine gleichbleibende Rotationsgeschwindigkeit des Rührelements während des Messzeitraums erreicht werden, dass die Strömungsverhältnisse in diesem Bereich über den gesamten Messzeitraum, in dem die Passivsammler in dem Behälter angeordnet sind, gleichbleibend sind.

Bei der erfindungsgemäßen Einrichtung wird die Flüssigkeit bzw. das Wasser durch Rohrleitungen ins Innere des Behälters mit den Probenkörpern gepumpt und aus diesem auch wieder entnommen. Dadurch kann die Einrichtung entfernt von der eigentlichen Messstelle angebracht werden und muss mit der Messstelle nur über Rohrleitungen verbunden werden. Dies ermöglicht einen sehr flexiblen Einsatz, und es ist möglich, die Einrichtung auch auf einem Schiff oder dgl. einzusetzen. Dadurch, dass der Behälter durch die Endfläche verschlossen ist, wird außerdem ermöglicht, die Flüssigkeit bzw. das Wasser unter Druck durch den Behälter zu pumpen und so die Strömungsgeschwindigkeit über einen größeren Bereich zu variieren als dies bei einem offenen Behälter der Fall wäre.

In einer bevorzugten Ausführungsform rotiert das Rührelement um die Längsachse, und der erste Probenkörperhalter ist ausgestaltet, mehrere Probenkörper derart zu halten, dass deren Mittelpunkte parallel zur ersten Probenebene einen einheitlichen Abstand zur Längsachse haben. Damit sind die Probenkörper auf einem Kreis um die Längsachse angeordnet, und bei vorgegebener Rotationsgeschwindigkeit des Rührelements kann die Strömungsgeschwindigkeit am Ort der Probenkörper in einfacher Weise berechnet werden. Außerdem ist

diese Strömungsgeschwindigkeit für alle Probenkörper identisch, sodass diese auch unter identischen Bedingungen exponiert werden.

Vorzugsweise ist in dem Behälter ein zweiter Probenkörperhalter vorgesehen, der sich ebenfalls quer zur Längsachse erstreckt und ausgestaltet ist, ebenfalls wenigstens einen Probenkörper derart zu halten, dass sich dessen Messebene senkrecht zur Längsachse in einer zweiten Probenebene erstreckt, und dass der aktive Flächenabschnitt von der zweiten Endfläche weg weist, wobei das Rührelement zwischen dem ersten und dem zweiten Probenkörperhalter angeordnet ist. Ist der zweite Probenkörperhalter ausgestaltet, mehrere Probenkörper oder Passivsammler aufzunehmen, ist auch er so aufgebaut, dass sich die Messebenen in einer gemeinsamen zweiten Probenebene erstrecken bzw. in dieser verlaufen.

Damit sind dann der erste und der zweite Probenkörperhalter so angeordnet, dass die darin angeordneten Probenkörper bzw. Passivsammler mit ihren aktiven Flächenabschnitten zueinander weisen und einander gegenüberliegend angeordnet sind. Zwischen diesen Probenkörpern ist dann das Rührelement angeordnet, das die Flüssigkeit bzw. das Wasser kontinuierlich über die in beiden Probenkörperhaltern angeordneten Probenkörper hinweg bewegt. Eine solche Anordnung ermöglicht, eine größere Anzahl von Probenkörpern gleichzeitig unter klar definierten Bedingungen im Wasser zu exponieren. Insbesondere kann auch der zweite Probenhalter derart ausgestaltet sein, dass er mehrere Probenkörper derart halten kann, dass deren Mittelpunkte parallel zur zweiten Probenebene einen einheitlichen Abstand zur Längsachse haben. Damit kann auch für die Probenkörper im zweiten Probenhalter die Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden, und diese ist einheitlich für alle im zweiten Probenhalter gehaltenen Probenkörper.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn in einer aus der ersten und der zweiten Endfläche der Einlass und in der anderen aus der ersten und der zweiten Endfläche der Auslass vorgesehen ist. Bei einem derartigen Aufbau wird durch die Anordnung des Einlasses und des Auslasses in gegenüberliegenden Endflächen sichergestellt, dass der Behälter, in dem der oder die als Passivsammler ausgebildeten Probenkörper angeordnet sind, in axialer Richtung kontinuierlich durchströmt wird, ohne dass sich darin Totzonen bilden können, in denen sich Wasser staut und nicht kontinuierlich ausgetauscht wird.

Vorzugsweise ist das Rührelement derart ausgestaltet, dass es mit einer Antriebswelle verbunden ist, die sich parallel zur Längsachse durch eine aus der ersten und der zweiten Endfläche erstreckt, wobei das Rührelement zusätzlich radial von der Antriebswelle sich weg erstreckende Flügel aufweist. Ein solcher Aufbau ermöglicht einen einfachen Antrieb des von außen ansteuerbaren Rührelements, und es ist nicht notwendig, im Inneren des Behälters einen in aufwändiger Weise gekapselten Antrieb vorsehen zu müssen.

Vorzugsweise können dabei die Flügel lösbar an der Antriebswelle gehalten sein. Dies ist deswegen vorteilhaft, weil dann der Zugriff auf die in dem Probenkörperhalter aufgenommenen Probenkörper erleichtert wird, wenn die Flügel von der Antriebswelle abgenommen sind.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die erste Endfläche lösbar mit der Seitenwandung verbunden ist, wobei sich die Antriebswelle durch die zweite Endfläche erstreckt und der erste Probenkörperhalter lösbar an der Seitenwandung gehalten ist. Bei einem solchen Aufbau kann zum Wechseln der Probenkörper in der Weise vorgegangen werden, dass zunächst die erste Endfläche von der Seitenwandung gelöst wird und dann der benachbart zu der ersten Endfläche angeordnete erste Probenkörperhalter aus dem Behälter entnommen wird. Dann können die daran angebrachten Probenkörper bzw. Passivsammler vom Probenkörperhalter gelöst und ausgetauscht werden. Nach Entnahme des ersten Probenkörperhalters liegt das Rührelement frei und kann, da es lösbar an der Antriebswelle angebracht ist, ebenfalls aus dem Behälter entnommen werden. Nun liegt auch der zweite Probenkörperhalter frei, sodass die daran gehaltenen Probenkörper bzw. Passivsammler getauscht werden können. Damit ermöglicht dieser Aufbau einen einfachen Austausch der Passivsammler bzw. Probenkörper. Besonders bevorzugt ist es, wenn auch der zweite Probenkörperhalter lösbar an der

Seitenwandung gehalten ist, da dann kein Austausch der Probenkörper am zweiten Probenkörperhalter innerhalb des Behälters erforderlich ist, sondern dieser Austausch auch außerhalb des Behälters erfolgen kann.

Schließlich können in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Auslass oder der Einlass mit einer Durchflussmesseinrichtung verbunden sein, sodass die Strömungsgeschwindigkeit durch den Behälter kontinuierlich erfasst werden kann. Außerdem lässt dies zu, die gesamte, während einer Messung durch den Behälter geflossene Wassermenge zu bestimmen.

Weiterhin ist es bevorzugt, wenn der Behälter senkrecht zur Längsachse einen kreisförmigen Querschnitt aufweist und die Endflächen sich senkrecht zur Längsachse erstrecken. Ein solcher kreissymmetrischer Aufbau hat den Vorteil, dass es dann aufgrund des rotierenden Rührelements kaum Totzonen in dem Behälter gibt und ein kontinuierlicher Austausch der Flüssigkeit bzw. des Wassers darin stattfindet.

Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand einer lediglich ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zeigenden Zeichnung erläutert, wobei

Fig. 1 eine perspektivische Schnittdarstellung des Ausführungsbeispiels ist,

Fig. 2 eine Seitenansicht des in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiels ist,

Fig. 3 ein Schnitt entlang der Linie III-III aus Fig. 2 ist,

Fig. 4 ein vergrößerter Ausschnitt der Schnittdarstellung aus Fig. 3 ist und

Fig. 5 eine Draufsicht auf einen Probenkörperhalter des Ausführungsbeispiels aus Fig. 1 ist.

Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, ist das Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Einrichtung 1 zur Exposition von Probenkörpern in einer Flüssigkeit wie Wasser auf einem Tisch 3 abgestützt, der eine sich horizontal erstreckende Platte 5 aufweist und der vorzugsweise aus Kunststoff ausgebildet ist.

Die Einrichtung 1 umfasst einen geschlossenen Behälter 7, der zwischen einem oberen Klemmring 9 und der Tischplatte 5 angeordnet ist. Zwischen dem Klemmring 9 und der Tischplatte 5 erstrecken sich Gewindestangen 13, sodass der obere Klemmring 9 hin zu der Tischplatte 5 mit Hilfe von Spannmuttern 15 gespannt werden kann.

Der Behälter 7 ist in der Weise aufgebaut, dass er sich entlang einer Längsachse 17 erstreckt und senkrecht zu der Längsachse 17 einen kreisförmigen Querschnitt aufweist. Der Behälter 7 weist eine erste obere Endfläche 19 sowie eine zweite untere Endfläche 21 auf, zwischen denen eine sich parallel zur Längsachse 17 erstreckende geschlossene Seitenwandung 23 vorgesehen ist. Die Endflächen 19, 21 sowie die Seitenwandung 23 sind in dem hier beschriebenen bevorzugten Ausführungsbeispiel aus Polypropylen ausgebildet.

Die erste Endfläche 19, die Seitenwandung 23 und die zweite Endfläche 21 sind lösbar miteinander verbunden, wobei zwischen der ersten Endfläche 19 und der Seitenwandung 23 sowie zwischen der Seitenwandung 23 und der zweiten Endfläche 21 jeweils umlaufende Dichtungen angeordnet sind. Die Endflächen 19, 21 sowie die Seitenwandung 23 werden durch den über die Spannmuttern 15 gegen die Tischplatte 5 gespannten Klemmring 9 gegeneinander gedrückt, sodass der Behälter 7 im Bereich der Trennflächen zwischen den Endflächen 19, 21 und der Seitenwandung 23 abdichtet ist. Damit ist das Volumen im Inneren des Behälters 7 von der Umgebung abgeschlossen.

Wie weiter aus den Figuren 1, 3 und 4 zu erkennen ist, ist in der zweiten unteren Endfläche 21 radial versetzt zur Längsachse 17 ein Einlass 25 vorgesehen, durch den Wasser ins Innere des Behälters 7 einströmen kann, wobei der Einlass 25 über eine Rohrleitung 27, die in bevorzugter Weise aus Perfluoralkoxylalkan (PFA) hergestellt ist, mit einer nicht dargestellten Versorgungspumpe, die einen konstanten Volumenstrom sicherstellt, verbunden ist. In der oberen ersten Endfläche 19 ist zentral ein Auslass 31 vorgesehen, der über eine Rohrleitung 33, die aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) hergestellt ist, mit einer als Durchflusssensoranordnung 35 ausgebildeten

Durchflussmesseinrichtung verbunden ist, mit der der Volumenstrom durch die Rohrleitung 33 gemessen werden kann.

Außerdem kann mittels der Durchflusssensoranordnung 35 die Gesamtmenge des Wassers bestimmt werden, das in einem bestimmten Zeitraum durch den Behälter 7 geströmt ist.

Im Inneren des Behälters 7 ist ein erster Probenkörperhalter 37 angeordnet, wobei dieser benachbart zu der ersten Endfläche 19 vorgesehen und lösbar an der Seitenwandung 23 gehalten ist. Der Probenkörperhalter 37 ist aus Titan (Gr. 1; Werkstoff-Nr. 3.7025) gefertigt und nimmt im Messbetrieb Probenkörper 39 auf, die ausgestaltet sind, dass sich in ihnen bestimmte, im Wasser als Verunreinigungen enthaltene Substanzen akkumulieren, wobei diese Substanzen durch einen aktiven Flächenabschnitt 40 ins Innere des Probenkörpers 39 diffundieren können, in der eine Sammelphase enthalten ist, die eine hohe Affinität für die fraglichen Substanzen hat. Derartige sogenannte Passivsammler sind hinlänglich aus dem Stand der Technik beispielsweise als Chemcatcher®-Metal oder DGT-Sammler bekannt.

Dabei definiert der aktive Flächenabschnitt 40 des Probenkörpers 39 eine Messebene 41. Wenn der aktive Flächenabschnitt 40 als eine ebene Membran ausgebildet ist, fallen der aktive Flächenabschnitt 40 und die Messebene 41 zusammen. Es ist aber auch denkbar, dass der aktive Flächenabschnitt 40 einen gekrümmten Verlauf hat. Dann wird die Messebene 41 durch eine Tangentialebene definiert, die am Mittelpunkt des aktiven Flächenabschnitts 40 anliegt. Wie weiterhin aus Fig. 5 zu erkennen ist, können Probenkörper 39 unterschiedlichen Typs in dem ersten Probenkörperhalter 37 angebracht sein, wobei die Probenkörper 39 lösbar in entsprechenden Klemmvorrichtungen in dem Probenkörperhalter 37 befestigt sind. Die aktiven Flächenabschnitte 40 der Probenkörper 39 weisen in eine gemeinsame Richtung, und der erste Probenkörperhalter 37 ist derart ausgestaltet, dass er die Probenkörper 39 so lösbar halten kann, dass sich deren Messebenen 41 in einer gemeinsamen ersten Probenebene 43 erstrecken (siehe Fig. 4). Außerdem ist der erste Probenkörperhalter 37 so ausgestaltet, dass die Probenkörper 39 so darin gehalten sind, dass deren Mittelpunkte den gleichen einheitlichen Abstand  $d$  vom Mittelpunkt 44 des ersten Probenkörperhalters 37 haben. Die Probenkörper 39 sind also auf einem Kreis um den Mittelpunkt 44 herum angeordnet. Wenn der erste Probenkörperhalter 37 in dem Behälter 7 angebracht ist, weisen die aktiven Flächenabschnitte 40 von der ersten Endfläche 19 weg, und der Mittelpunkt 44 des ersten Probenkörperhalters 37 fällt mit der Längsachse 17 zusammen. Damit weisen die aktiven Flächenabschnitte 40 von der ersten Endfläche 19 weg hin zu einer Mittelebene des Behälters 7, die senkrecht zu der Längsachse 17 verläuft, und sind auf einem Kreis um die Längsachse 17 angeordnet. Damit haben die Mittelpunkte der Probenkörper 39 einen einheitlichen Abstand zur Längsachse 17. Außerdem ist in dem Behälter 7 ein zweiter Probenkörperhalter 45 vorgesehen, der auch lösbar an der Seitenwandung 23 gehalten und benachbart zu der zweiten unteren Endfläche 21 angeordnet ist. Der zweite Probenkörperhalter 45 ist ebenfalls aus Titan (Gr. 1; Werkstoff-Nr. 3.7025) hergestellt und so ausgestaltet, dass er die schon beschriebenen Probenkörper 39 derart lösbar halten kann, dass sich deren Messebenen 41 in einer zweiten Probenebene 47 erstrecken und die aktiven Flächenabschnitte 40 weg von der zweiten Endfläche 21 und hin zu der ersten Endfläche 19 und damit hin zu der ersten Probenebene 43 weisen. Damit sind die Probenkörper 39 in den Probenkörperhaltern 37, 45 derart angeordnet, dass sich deren aktive Flächenabschnitte 40 gegenüberliegen. Im Übrigen ist der zweite Probenkörperhalter 45 wie der erste ausgebildet, sodass die Probenkörper 39 auch hier einen identischen Abstand vom Mittelpunkt 44 haben und der Mittelpunkt 44 mit der Längsachse 17 zusammenfällt, wenn der zweite Probenkörperhalter 45 im Behälter 7 montiert ist. Zwischen den Probenebenen 43, 47 ist ein sich radial von der Längsachse 17 weg erstreckendes, Flügel 49 aufweisendes Rührelement 51 vorgesehen, das aus Titan (Gr. 1; Werkstoff-Nr. 3.7025) hergestellt ist, wobei die Flügel 49 lösbar an einer sich entlang der Längsachse 17 erstreckenden Antriebswelle 53 angebracht sind, die sich durch die zweite untere Endfläche 21 hin zu einem Antriebsmotor 55 erstreckt und die aus Titan (Gr. 2; Werkstoff-Nr. 3.7035) gefertigt ist. Die nicht dargestellte Dichtung zwischen der zweiten unteren Endfläche 21 und der Antriebswelle 53 ist als eine PTFE-Wellendichtung ausgebildet. Die Flügel 49 sind eben ausgebildet und

erstrecken sich im Wesentlichen parallel zur Längsachse 17. Außerdem sind die Flügel 49 an einer Nabe 57 befestigt, die wiederum auf die Antriebswelle 53 aufgeschraubt ist, sodass durch Lösen der Nabe 57 das die Flügel 49 aufweisende Rührelement 51 von der Antriebswelle 53 gelöst werden kann. Die zuvor beschriebene Einrichtung kann nun wie folgt betrieben werden, um die Probenkörper 39 kontinuierlich in einer Flüssigkeit, d. h. in Wasser aus einem Gewässer, zu exponieren. Dabei stellt die Wahl der Materialien für die Elemente, die mit dem zu analysierenden Wasser in Kontakt kommen, sicher, eine Kontamination durch Spurenelemente möglichst vollständig zu eliminieren, und es wird dadurch eine Anwendung in Salzwasser ermöglicht. Dazu wird das Wasser durch den Einlass 25 ins Innere des Behälters 7 gepumpt und verlässt den Behälter 7 durch den Auslass 31 und die Rohrleitung 33. Dies sorgt für eine Bewegung des Wassers durch den Behälter 7 im Wesentlichen parallel zu der Längsachse 17. Mittels des Durchflusssensors 35 wird erfasst, mit welchem Volumenstrom das Wasser durch den Behälter 7 strömt. Außerdem kann die Gesamtmenge an Wasser gemessen werden, die in einem bestimmten Zeitraum durch den Behälter gepumpt wird. Gleichzeitig rotiert das Rührelement 51 mit den Flügeln 49, sodass das Wasser über die aktiven Flächenabschnitte 40 der Probenkörper 39 bzw. Passivsammler hinweg kontinuierlich bewegt wird. Dies stellt eine kontinuierliche Verwirbelung und eine Umströmung der aktiven Flächenabschnitte 40 sicher und verhindert weiterhin, dass sich Schwebeteilchen auf den aktiven Flächenabschnitten 40 ablagern oder sich dort Bewuchs bildet, was beides die Diffusion der von den Probenkörpern 39 zu absorbierenden Substanzen durch die aktiven Flächenabschnitte 40 behindern würde. Durch die gleichmäßige Rotation des Rührelements 51 durch den Antriebsmotor 55 wird ferner erreicht, dass die Strömungsbedingungen im Bereich der aktiven Flächenabschnitte 40 zeitlich auch über lange Zeiträume konstant bleiben. Somit sind die Bedingungen, unter denen die Probenkörper 39 dem fraglichen Wasser ausgesetzt sind, reproduzierbar und zeitlich konstant. Dadurch, dass die Probenkörper 39 bzw. Passivsammler in den Probenkörperhaltern 37, 45 auf einem Kreis um den Mittelpunkt 44 angeordnet sind und aufgrund der Anordnung im Behälter 7 dieser Kreis konzentrisch zu der Längsachse 17 ist, um die das Rührelement 51 rotiert, ergibt sich die Strömungsgeschwindigkeit an den aktiven Flächenabschnitten 40 in einfacher Weise aus der Rotationsgeschwindigkeit des Rührelements 51 und dem Abstand  $d$  der Probenkörper 39 vom Mittelpunkt 44. Um nach einem Messzeitraum die Probenkörper 39 für eine Analyse aus der Einrichtung 1 zu entnehmen und gegen andere Probenkörper 39 auszutauschen, müssen zunächst die Spannmuttern 15 gelöst werden, und der Klemmring 9 muss abgenommen werden. Anschließend können nach einem vorherigen Entleeren des Behälters 7 die erste Endfläche 19 abgenommen und der erste Probenkörperhalter 37 aus dem Behälter 7 entnommen werden. Dann liegt das Rührelement 51 frei, und durch Lösen der Nabe 57 von der Antriebswelle 53 kann auch dieses aus dem Behälter 7 entnommen werden. Anschließend besteht Zugriff auf den zweiten Probenkörperhalter 45 benachbart zu der zweiten unteren Endfläche 21, und auch die daran gehaltenen Probenkörper 39 sind zugänglich, wobei ein Austausch aufgrund der lösbaren Halterung auch des zweiten Probenkörperhalters 45 gegebenenfalls außerhalb des Behälters 7 bzw. der Seitenwandung 23 erfolgen kann. Die Seitenwandung 23 und die erste Endfläche 21 können ebenfalls voneinander getrennt werden, sofern dies zu Reinigungszwecken erforderlich ist. Damit kann die Einrichtung auch in einfacher Weise demontiert werden, und ein Austausch der Probenkörper 39 ist in einfacher Weise möglich.

P 92957

17. Juni 2014

Patentansprüche

1. Einrichtung zur kontinuierlichen Exposition von Probenkörpern (39) in einer Flüssigkeit, die einen aktiven Flächenabschnitt (40) aufweisen, durch den eine Messebene (41) definiert wird, mit einem Behälter (7), der sich entlang einer Längsachse (17) erstreckt, eine sich entlang der Längsachse (17) erstreckende geschlossene Seitenwandung (23) aufweist und eine erste und eine zweite sich quer zur Längsachse erstreckende Endfläche (19, 21) hat, und

mit einem ersten Probenkörperhalter (37), der sich quer zur Längsachse (17) erstreckt und ausgestaltet ist, wenigstens einen Probenkörper (39) derart zu halten, dass sich dessen Messebene (41) senkrecht zur Längsachse (17) in einer ersten Probenebene (43) erstreckt und dass der aktive Flächenabschnitt (40) von der ersten Endfläche (19) weg weist, wobei der Behälter (7) einen Einlass (25) und einen Auslass (31) aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass ein in einer Ebene senkrecht zur Längsachse (17) rotierend angetriebenes Rührelement (51) vorgesehen ist, das auf der von der ersten Endfläche (19) wegweisenden Seite der ersten Probenebene (43) angeordnet ist.

2. Einrichtung nach Anspruch 1, wobei das Rührelement (51) um die Längsachse (17) rotiert und wobei der erste Probenkörperhalter (37) ausgestaltet ist, mehrere Probenkörper (39) derart zu halten, dass deren Mittelpunkte parallel zur ersten Probenebene (43) einen einheitlichen Abstand (d) zur Längsachse (17) haben.

3. Einrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei ein zweiter Probenkörperhalter (45) vorgesehen ist, der sich quer zur Längsachse (17) erstreckt und ausgestaltet ist, wenigstens einen Probenkörper (39) derart zu halten, dass sich dessen Messebene (41) senkrecht zur Längsachse (17) in einer zweiten Probenebene (47) erstreckt und dass der aktive Flächenabschnitt (40) von der zweiten Endfläche (21) weg weist, und wobei das Rührelement (51) zwischen dem ersten und dem zweiten Probenkörperhalter (37, 45) angeordnet ist.

4. Einrichtung nach Anspruch 2 und 3, wobei der zweite Probenkörperhalter (45) ausgestaltet ist, mehrere Probenkörper (39) derart zu halten, dass deren Mittelpunkte parallel zur zweiten Probenebene (47) einen einheitlichen Abstand (d) zur Längsachse (17) haben.

5. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei in einer aus der ersten und der zweiten Endfläche (19, 21) der Einlass (25) und in der anderen aus der ersten und

6. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Rührelement (51) mit einer Antriebswelle (53) verbunden ist, die sich parallel zur Längsachse (17) durch eine aus der ersten und der zweiten Endfläche (19, 21) erstreckt, und wobei das Rührelement (51) sich radial von der Antriebswelle (53) wegerstreckende Flügel (49) aufweist.

7. Einrichtung nach Anspruch 6, wobei die Flügel (49) lösbar an der Antriebswelle (53) gehalten sind.

8. Einrichtung nach Anspruch 6 oder 7, wobei die erste Endfläche (19) lösbar mit der Seitenwandung (23) verbunden ist, wobei sich die Antriebswelle (53) durch die zweite Endfläche (21) erstreckt und wobei der erste Probenkörperhalter (45) lösbar an der Seitenwandung (23) gehalten ist.

9. Einrichtung nach Anspruch 7 und 8, wobei der zweite Probenkörperhalter (45) lösbar an der Seitenwandung (23) gehalten ist.

10. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Einlass oder der Auslass (31) mit einer Durchflussmesseinrichtung (35) verbunden sind.

11. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Behälter (7) senkrecht zur Längsachse (17) einen kreisförmigen Querschnitt aufweist und

wobei sich die Endflächen (19, 21) senkrecht zur Längsachse (17) erstrecken.

P 92957

17. Juni 2014

#### Zusammenfassung

Dargestellt und beschrieben ist eine Einrichtung zur kontinuierlichen Exposition von Probenkörpern (39) in einer Flüssigkeit, die einen aktiven Flächenabschnitt (40) aufweisen, durch den eine Messebene (41) definiert wird, mit einem Behälter (7), der sich entlang einer Längsachse (17) erstreckt, eine sich entlang der Längsachse (17) erstreckende geschlossene Seitenwandung (23) aufweist und eine erste und eine zweite sich quer zur Längsachse erstreckende Endfläche (19, 21) hat, und mit einem ersten Probenkörperhalter (37), der sich quer zur Längsachse (17) erstreckt und ausgestaltet ist, wenigstens einen Probenkörper (39) derart zu halten, dass sich dessen Messebene (41) senkrecht zur Längsachse (17) in einer ersten Probenebene (43) erstreckt und dass der

aktive Flächenabschnitt (40) von der ersten Endfläche (19) weg weist, wobei der Behälter (7) einen Einlass (25) und einen Auslass (31) aufweist und wobei ein in einer Ebene senkrecht zur Längsachse (17) rotierend angetriebenes Rührelement (51) vorgesehen ist, das auf der von der ersten Endfläche (19) wegweisenden Seite der ersten Probenebene (43) angeordnet ist.

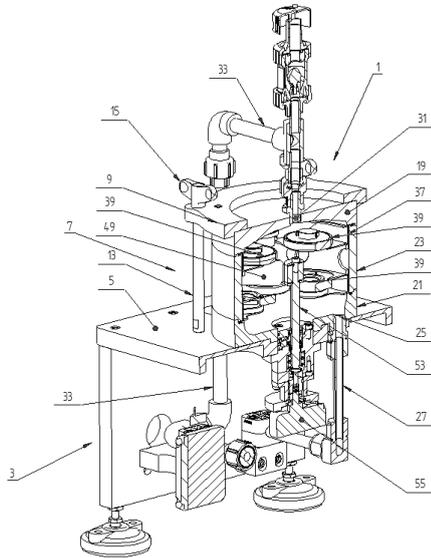


Fig. 1

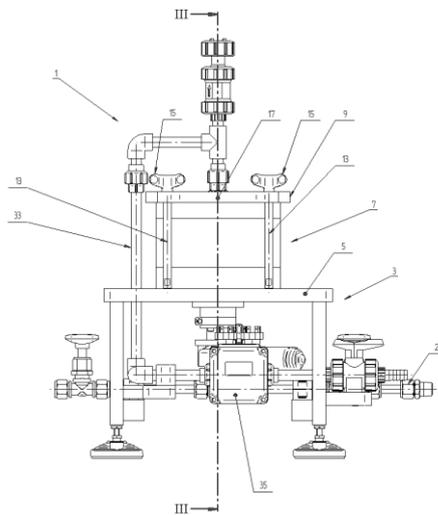


Fig. 2

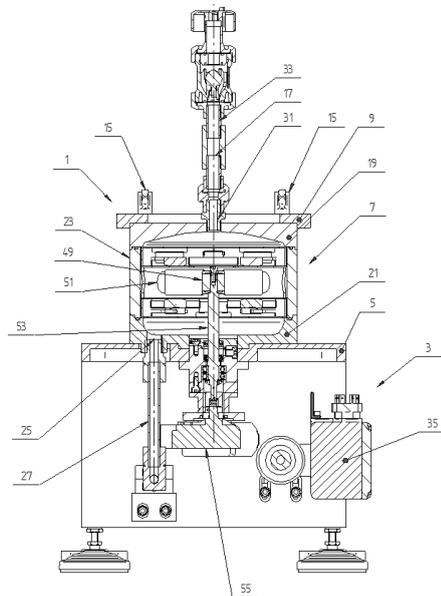


Fig. 3

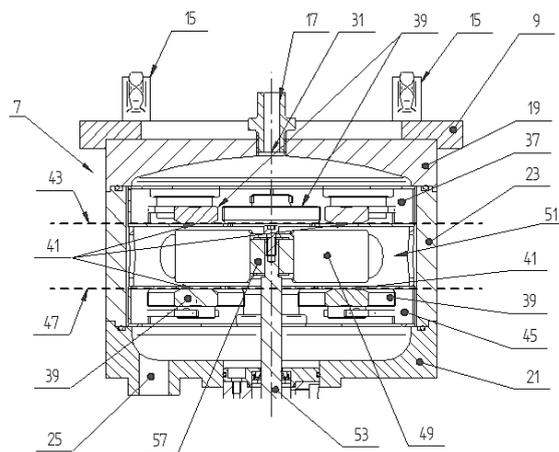


Fig. 4

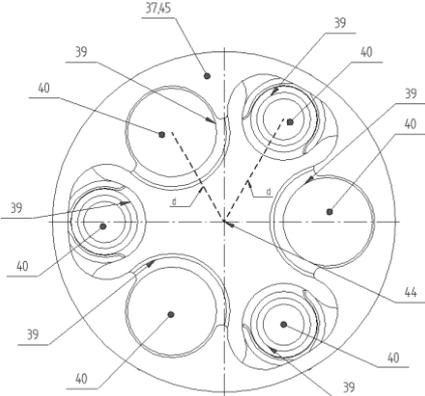


Fig.5

Aus dieser Arbeit sind bisher folgende Peer-Review Publikationen entstanden:

**Petersen J.**, Pröfrock D., Paschke A., Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert (2015) Laboratory calibration and field testing of the Chemcatcher®-Metal for passive sampling of Rare Earth element traces in estuarine waters, *in press Environmental Science and Pollution Research* 10.1007/s11356-015-4823-x.

ICES WKPSPD REPORT 2013

Report of the Workshop on the Application of Passive Sampling and Passive Dosing to Contaminants in Marine Media (WKPSPD); ICES CM 2013/SSGHIE: 02

**Petersen J.**, Paschke A, Gunold R, Schüürmann G (2015) Calibration of Chemcatcher® passive sampler for selected highly hydrophobic organic substances under fresh and sea water conditions. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 1, 218-226.

**Petersen J.**, Pröfrock D., Paschke A , Prange A., Broekaert J.A.C. Development and field test of a mobile continuous flow system utilizing passive samplers for chemical monitoring in marine environments. *Im Überarbeitungsprozess bei Environ. Sci. Water Res. Technol.*

Kees Booij, Craig D. Robinson, Robert M. Burgess, Cindy Roberts, Lutz Ahrens, Ian J. Allan, Jan Brant, Lisa Jones, Uta R. Kraus, Martin Mørk Larsen, Peter Lepom, Philipp Mayer, **Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Patrick Roose, Sabine Schäfer, Foppe Smedes, Celine Tixier, Katrin Vorkamp, Paul Whitehouse. Passive sampling and passive dosing in regulatory chemical monitoring of nonpolar contaminants in the aquatic environment. *eingereicht bei Environ. Sci. Res. Technol.*

Aus dieser Arbeit sind bisher folgende eingereichte Patentanträge entstanden:

**Jördis Petersen**, Volker Langhans, Daniel Pröfrock, Andreas Prange. „Einrichtung zur Exposition von Probenkörpern in einer Flüssigkeit“. Europäische Patentanmeldung Nr. 14172809.7

Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen:

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: “Development of integrative sampling approaches for marine environmental analysis - From concentrations to effects” 7th Franco-Spanish Workshop,01. - 3.07.2012, Gijon, Spanien

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: “Development of integrative sampling approaches for marine environmental analysis”  
Anwendertreffen: Plasmaspektrometrie 2014, 11.02.2014 , Hamburg, Deutschland

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: “Development of integrative sampling approaches for marine environmental analysis”  
Doktorandenseminar Hohenroda 2014, 04. - 07.01.2014, Hohenroda, Deutschland

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: „Application of the Chemcatcher®-Metal passive sampler as alternative sampling method for trace metals in the aquatic environment” 8th Franco-Spanish Workshop, 07. – 10.07.2014, Pau, Frankreich

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: „Application of the Chemcatcher®-Metal passive sampler as alternative sampling method for trace metals in the aquatic environment” 24. ICP-MS-Anwendertreffen, 15. – 18.09.2014, Geesthacht, Deutschland

Posterbeiträge auf wissenschaftlichen Tagungen:

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Hans-Burkhard Erbslöh, Adriana-Gonzalez Gago, Andreas Prange: "Interferenzminimierung im Bereich der Multielementanalytik mittels ICP-MS-MS - Einsatz, neue Möglichkeiten und erste Ergebnisse" 23. ICP-MS-Anwendertreffen, 10. - 13.09.2012, Tulln an der Donau, Österreich

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: "Passive sampling as a tool for time-integrated analysis of metal and metal species in marine waters using ICP-MS-MS" European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, 10. - 15.02.2013, Krakau, Polen

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: "Passive sampling as a tool for time-integrated analysis of metals in marine waters using ICP-MS-MS" International Passive Sampling Workshop & Symposium, 26.-29.06. 2013, Bordeaux, Frankreich

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: "Application of the Chemcatcher®-Metal passive sampler as alternative sampling method for trace metals in the aquatic environment" BNASS - TraceSpec Conference, 31.8 - 04.09.2014, Aberdeen, Schottland

**Jördis Petersen**, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jose A.C. Broekaert: "Development and field test of a mobile continuous flow passive sampler system utilizing passive samplers for chemical monitoring of trace elements in marine environments" SETAC Europe 25 th Annual Meeting, 03. – 07. 05.2015, Barcelona, Spanien

## Danksagung

Zurückblickend auf meine Promotionszeit möchte ich mich an dieser Stelle bei denjenigen Personen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Andreas Prange vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung, Abteilungsleiter der Abteilung „Marine bioanalytische Chemie“ möchte ich für die Bereitstellung des interessanten Themas danken und für die vielen Möglichkeiten, die ich von Ihm bekam, um meine Doktorarbeit voranzutreiben, wie die Anmeldung des Patenten und die Teilnahme an vielen Konferenzen.

Prof. Dr. Jose A. C. Broekaert von der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie heterogener Systeme danke ich für die Übernahme der Mentorenschaft, für die Möglichkeit zur freien Gestaltung meiner Arbeit und für die Teilnahme an meinen Panel-Meetings und in diesem Zusammenhang für die hilfreichen Hinweise bezüglich meiner Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bedanken bei Dr. Daniel Pröfrock, der mir immer hilfreich zur Seite stand auch bei nicht so „intelligenten“ Fragen und für die tolle Zeit auch während der Schiffskampagnen und bei Herrn Dr. Albrecht Paschke, der mir nicht nur die Grundlagen der Passivsammler schon während der Erarbeitung meiner Diplomarbeit vermittelt hat, sondern mir auch während der Arbeit an meiner Dissertation stets hilfreich zur Seite stand.

Der gesamten Arbeitsgruppe in Geesthacht danke ich für die gute Zusammenarbeit, die fachlichen Diskussionen und die vielfältige Unterstützung. Besonderer Dank geht an Heike, die mich immer auf den Boden der Tatsachen zurückgebracht hat und viel Zeit und Mühen investierte, um alle unfertigen Dokumente durchzusehen und Fragen zu beantworten. Burkhard für die tollen Gespräche, die nicht nur während der vielen Fahrten nach Cuxhaven stattfanden. Christiane, Heike und Doris für die schönen dienstlichen wie auch privaten Gespräche, die mir immer Mut machten, auch in nicht so produktiven Phasen der Doktorarbeit.

Adriana, Britta, Dana, Tristan, Danijela und Lisa möchte ich für die vielen schönen und auch z.T. aufbauenden Gespräche danken, die während meiner Zeit am Helmholtz-Zentrum geführt wurden.

Meiner Familie und meinem Mann Mario gilt ein besonderer Dank für die beständige Unterstützung während der Promotionszeit.



## **Erklärung über frühere Promotionsversuche und eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich, Jördis Karin Petersen, an Eides Statt, dass ich diese Arbeit mit dem Titel „Entwicklung und Einsatz von Passivsammlern als Probenahmeverfahren zur Bestimmung von Metallen in marinen Gewässern“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Andere als von mir angegebene Hilfsmittel und Quellen wurden nicht verwendet und die benutzten wörtlichen oder inhaltlichen entnommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form an keiner andern Universität als Promotionsarbeit eingereicht worden und es wurden zuvor keine weiteren Promotionsversuche von mir unternommen.

Geesthacht, den 19. August 2015