

**Methodenentwicklung und Validierung von neuen Verfahren zur
Charakterisierung und Quantifizierung von anthropogenen Nanopartikeln
in der aquatischen Umwelt**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

an der Universität Hamburg

vorgelegt von

M. Sc. Florian Dutschke

Geb. 17.03.1988 in Hamburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2014 bis März 2017 am Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Zentrum für Material- und Küstenforschung in der Abteilung Marine Bioanalytische Chemie angefertigt

Tag der Disputation: 31.08.2018

Druckfreigabe: 24.04.2019

1. Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Prange

Helmholtz Zentrum Geesthacht, Marine und Bioanalytische Chemie



2. Gutachter

Prof. Dr. Michael Steiger

Universität Hamburg, Anorganische und Angewandte Chemie



Für meine Sarah und meine Familie, ohne die ich nie die Kraft dazu gehabt hätte.

Kurzzusammenfassung

Anthropogene Titandioxid-Nanopartikel (TiO_2 -NP) sind mittlerweile in für den Massenmarkt zugänglichen Produkten wie Farben, Kosmetika oder Sonnenschutzmitteln weit verbreitet. Trotz des starken Anstiegs der Nutzung dieser NP wurden ihre potenziellen Auswirkungen auf die Umwelt und auf biologische Systeme bisher nicht ausreichend untersucht. Zur genaueren Charakterisierung dieser neuen Materialien sind daher zuverlässige analytische Methoden erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Detektion und Trennung von TiO_2 -NP eine Kopplung zwischen der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) und der Sedimentations-Feldflussfraktionierung (SdFFF) verwendet. Dadurch sollten Informationen über Größe und Zustand der Agglomeration der untersuchten NP und über die elementare Zusammensetzung der untersuchten Partikel gewonnen werden. In einem ersten Schritt wurden Experimente und methodische Optimierungen zur Online-Kopplung von SdFFF mit der induktiv gekoppelten Tandem-Massenspektrometrie (ICP-MS/MS) durchgeführt, die den Nachweis und die Trennung von TiO_2 -NP ermöglichen. Die Anwendung der ICP-MS/MS-Technologie unter Verwendung von NH_3 als Reaktionsgas ermöglichte die Entfernung der verschiedenen molekularen und isobaren Interferenzen, die einen zuverlässigen Nachweis und die Quantifizierung von Titan (Ti) erschweren. Unter optimierten Bedingungen lagen die erreichbaren instrumentellen Nachweisgrenzen von Ti in Matrixlösungen unter 10 ng L^{-1} . Die Trennparameter des SdFFF-Systems wurden mit 'NIST SRM 1898', einem TiO_2 -NP-Referenzmaterial (Durchmesser: 25 nm), optimiert. Das Material wurde außerdem hinsichtlich des hydrodynamischen Durchmessers und des Aggregatzustands unter Verwendung eines Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs(MALS)-Analysedetektors charakterisiert. Eine Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde angewendet, um die Größen und die Formen der TiO_2 -NP sowie das Vorhandensein von Aggregaten zu verifizieren.

Die quantitative Rückgewinnung von Nanopartikeln aus Umweltproben stellt einen kritischen Schritt bei der Implementierung routinemäßiger analytischer Überwachungsmethoden zur zuverlässigen quantitativen Bestimmung von Nanomaterialien dar, da durch die hohen Verdünnungseffekte der Freisetzung von Nanopartikeln aus der Verwendung von Produkten des täglichen Lebens in die aquatische Umwelt eine niedrige Konzentration zu erwarten ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze auf Basis unterschiedlicher Extraktionsmittel auf ihre Eignung zur Extraktion von TiO_2 -Nanomaterialien aus Sedimenten untersucht. Die SdFFF, die mit der ICP-MS/MS gekoppelt wurde, wurde zur Trennung der extrahierten NP sowie zur Überwindung des bekannten Interferenzproblems bei der Ti-

spezifischen Detektion eingesetzt. Die SdFFF-ICP-MS/MS-Methodenvalidierung umfasste dabei insbesondere die Parameter ‚Partikelwiederfindung‘ und ‚Stabilität der Größenverteilung‘. Es konnten Spike-Wiederfindungen im Rahmen der kolloidalen Extraktion von bis zu 95 ± 11 % erreicht werden.

Außerdem wurde in dieser Arbeit erstmalig eine vollständige Charakterisierung unterschiedlichster, kommerziell erhältlicher TiO₂-NP durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Methode zur Bestimmung von elementaren Fingerabdruckprofilen und der Größenverteilung von 14 kommerziell erhältlichen TiO₂-Partikeln auf der Basis einer ICP-MS/MS-Messung entwickelt. Es war möglich, mithilfe von statistischen Verfahren Gruppen verwandter Partikel zu unterscheiden; jedoch konnten nicht alle 14 Partikel unter Verwendung der eingesetzten Methode differenziert werden. Allerdings bieten die gewonnenen Ergebnisse, die eine Kombination aus Element-, Größen- und Isotopeninformation darstellen, erste valide Einblicke in die Eigenschaften der untersuchten Partikel und können bei entsprechender Auswertung erste Rückschlüsse auf die Quelle der Partikel zulassen. Perspektivisch bieten diese Erkenntnisse die Möglichkeit, anthropogene Partikel von natürlichen zu unterscheiden.

In einem von 2015 bis 2016 durchgeführten Anwendungsversuch wurde die entwickelte Methode zur Untersuchung der Freisetzung von TiO₂-Materialien am Hohendeicher See, einem stark frequentierten Erholungsgebiet im Großraum Hamburg, eingesetzt. In den untersuchten Sedimentproben wurde im Untersuchungszeitraum ein signifikanter Konzentrationsanstieg von $26,2 \pm 2,7$ mg kg⁻¹ Ti-Partikeln im Juni 2015 auf $40,2 \pm 4,6$ mg kg⁻¹ im Dezember 2016 gemessen. Dies deutet auf eine anthropogene Freisetzung von Ti-basierten Partikeln im untersuchten Probenahmegebiet hin.

In einem zweiten Feldversuch wurden Sedimentkerne, die aus dem Skagerrak stammen, auf das Element- und Partikeltiefenprofil hin untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass ein anthropogener Einfluss sowohl auf die Ti-Partikelkonzentration als auch auf typische Schwermetallkonzentrationen (Arsen (As), Zink (Zn), Blei (Pb), Cadmium (Cd)) besteht. Die gefundenen Trends stimmten mit den Ergebnissen aus früheren Studien zur Elementverteilung im Skagerrak überein.^{1, 2}

Abstract

Manufactured titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles (TiO₂ NPs) are nowadays widely present in products that are accessible to the mass market, such as paints, cosmetics, or sunscreens. Despite the significant increase in their use, the potential effects of these nanoparticles on the environment and biological systems have not been sufficiently studied until now; therefore, reliable analytical methods are required to better characterize these emerging materials. This work uses the hyphenation of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with a separation technique, such as sedimentation field-flow fractionation (SdFFF), to obtain information related to the size and state of agglomeration of the nanoparticles investigated. Initial experiments related to the online coupling of SdFFF with inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) were conducted, allowing the detection and separation of TiO₂ NPs. The first step involved the application of the ICP-MS/MS technology using an Ammonia (NH₃) mass shift mode, which allows the removal of the different molecular and isobaric interferences that complicate the reliable detection and quantification of titanium (Ti). Under optimized conditions, the achievable instrumental detection limits in matrix solutions were found to be below 10 ng L⁻¹ of Ti. The separation parameters of the SdFFF system were then optimized using NIST SRM 1898, a TiO₂ NPs reference material, with nominal sizes of 25 nm. This material is characterized by a hydrodynamic diameter and the state of aggregation; it also uses a multi-angle light scattering (MALS) analysis detector. Moreover, a transmission electron microscopy (TEM) technique was applied to confirm the sizes and shapes of the TiO₂ NPs as well as the presence of aggregates.

The quantitative recovery of nanoparticles from environmental samples represents a critical step during the implementation of routine, analytical monitoring methods for the reliable quantitative determination of nanomaterials released into the natural aquatic environment at expected low concentrations. Within this work, several approaches based on different extraction agents were evaluated as regards their suitability for the extraction of TiO₂ nanomaterials from sediments. Sedimentation field-flow fractionation (SdFFF) hyphenated to ICP-MS/MS was applied to separate the extracted nanoparticles and to overcome the known interference problem related to the Ti-specific detection when using ICP-based techniques. The validation of the SdFFF-ICP-MS/MS method included the parameters' particle recovery and the stability of the size distribution. Spike recoveries from the colloidal extraction of up to 95 ± 11% were achieved.

This work also provides a complete characterization of commercially available TiO₂ NPs for the first time. For this purpose, a method was developed to determine the elemental fingerprint profiles and the size distribution of 14 commercially available TiO₂ particles using inductively coupled plasma-mass spectrometry and SdFFF, combined with a principal component analysis (PCA) and a hierarchical cluster analysis (HCA). All 14 particles were analyzed using the proposed method. The findings indicate that it is possible to distinguish groups of related particles; however, not all 14 particles were distinguished using the proposed method. Nevertheless, the obtained results demonstrate that the combination of size distribution and elemental fingerprints is a prospective tool for the differentiation of commercially available particles. This combination also generates a first insight into the source of the particles and, in the long term, makes it possible to separate anthropogenic and natural particles. Notably, in combination with an isotopic analysis using MC-ICP-MS, it is possible to distinguish the pristine particles and gain a better view of the prospective origins of the particles analyzed.

In a case study conducted from 2015 to 2016, the developed method was applied to monitor the release of TiO₂ materials into the Hohendeicher See, a lake in Hamburg that is highly frequented for recreational activities. The investigated sediment samples showed a significant increase in concentration from $26.2 \pm 2.7 \text{ mg kg}^{-1}$ in June 2015 to $40.2 \pm 4.6 \text{ mg kg}^{-1}$ in December 2016, originating from TiO₂ particles. This indicates that there is an anthropogenic release of Ti-based particles in the investigated sampling area. Meanwhile, in a second case study, sediment cores originating from Skagerrak were analyzed for their elemental and particle-depth profiles. The results indicate that there is an anthropogenic influence on the Ti-particle concentration and on typical heavy metal concentrations (i.e. As, Zn, Pb, Cd).^{1, 2}

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Zielsetzung	2
2. Stand der Wissenschaft	5
2.1 Nanopartikel	5
2.1.1 Einsatzgebiete	5
2.1.2 Herstellungsverfahren	7
2.1.3 Eigenschaften von Titandioxid-Nanopartikeln	9
2.1.4 Potenzielle Gefahren durch Nanopartikel für Mensch und Umwelt	11
2.2 Methoden zur Quantifizierung und Charakterisierung von Nanopartikeln	13
2.2.1 Element- und Isotopenanalytik	14
2.2.1.1 Kollisionszellen-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie	14
2.2.1.2 Tandem-Massenspektrometrie	19
2.2.1.3 Isotopenanalytik mit dem Multikollektor-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometer	21
2.2.2 Größenbestimmung von Nanopartikeln	25
2.2.2.1 Trenntechniken	26
Hochdruckflüssigkeits-Chromatografie	26
Feldflussfraktionierung	28
2.2.2.2 Größenbestimmung über die Multiwinkel-Lichtstreuung	33
2.2.2.3 Elektronenmikroskopie	35
2.2.2.4 Einzelpartikel-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie	36
2.3 Methoden zur Probenvorbereitung für die Gewinnung von Nanopartikeln aus Umweltproben	38
3. Material und Methoden	41
3.1 Versuchsaufbau	41
3.1.1 Reagenzien und Standards	41
3.1.2 Verwendete Geräte und Software	45
3.2 Untersuchungsgebiete	46
3.2.1 Feldversuch 1: Hohendeicher See	46
3.2.2 Feldversuch 2: Skagerrak, Norwegen	47

3.3	<i>Probenahme</i>	48
3.3.1	Wasserproben	48
3.3.2	Oberflächensediment	48
3.3.3	Sedimentkerne	49
3.4	<i>Probenaufbereitung</i>	50
3.4.1	Mikrowellenvollaufschluss	50
3.4.2	Aufschluss der untersuchten Sedimentproben für die Multielementanalyse	51
3.4.3	Homogenisierung	52
3.4.4	Extraktion	52
3.5	<i>Verwendete Messtechniken</i>	54
3.5.1	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie und induktiv gekoppelte Plasma-Tandem-Massenspektrometrie	54
3.5.1.1	Allgemeine Einstellungen und Geräteparameter	54
3.5.1.2	Interferenzfreie Titan-Detektion	55
3.5.1.3	Bestimmung der Elementverteilung in Titandioxid-Partikeln	56
3.5.1.4	Evaluierung der Messergebnisse aus der Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie-Messung	57
3.5.1.5	Wiederfindung	57
3.5.1.6	Wiederholbarkeit	57
3.5.2	Feldflussfraktionierung	58
3.5.2.1	Allgemeine Einstellungen und Geräteparameter	58
3.5.2.2	Offline-CF2000-Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie mit Fraktionssammlung	59
3.5.2.3	Onlinekopplung CF2000-Multiwinkelstreuung-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie	59
3.5.2.4	Evaluierung der Messergebnisse der Sedimentations-Feldflussfraktionierung	60
3.5.3	Elektronenmikroskopie	61
3.5.4	Isotopenanalytik mit Multikollektor-induktiv-gekoppelter Plasma Massenspektrometrie	61
3.5.4.1	Onlinekopplung Multikollektor-induktiv-gekoppelte Plasma Massenspektrometrie gekoppelt an Sedimentations-Feldflussfraktionierung	62
3.6	<i>Evaluierung der Messergebnisse</i>	63

3.6.1	Statistische Auswertung	63
3.6.1.1	Kenndaten einer Kalibrierfunktion	63
3.6.1.2	Fehlerfortpflanzung	64
3.6.1.3	Normalisierung	64
3.6.1.4	F- und t-Test	65
3.6.1.5	Clusteranalyse	66
3.6.1.6	Faktoranalyse	69
4.	Ergebnisse und Diskussion	71
4.1	<i>Charakterisierung von Titandioxid-Nanopartikeln in der Umwelt</i>	71
4.1.1	Detektion von Titan in interferierenden Matrices	71
4.1.2	Quantifizierung des Titan-Gehaltes	76
4.1.3	Charakterisierung und Quantifizierung von Titandioxid-Partikeln mit der Sedimentationsfeldflussfraktionierung und induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie	77
4.1.3.1	Optimierung der Sedimentations-Feldflussfraktionierung	78
4.1.4	Extraktionsverfahren zur Anreicherung von Titandioxid-Mikro- und Nanopartikeln aus Sedimentproben	86
4.2	<i>Grundcharakterisierung von kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikeln</i>	93
4.2.1	Elementverteilung	93
4.2.2	Größenverteilung	104
4.2.3	Isotopenverhältnisse	106
4.3.1	Validierung des verwendeten Mikrowellendruckaufschlusses	111
4.3.2	Feldversuch 1: Beobachtungen am Hohendeicher See bei Hamburg	112
4.3.2.1	Bestimmung des Titangehaltes der Sedimentproben mittels induktiv gekoppelter Tandem-Massenspektrometrie	113
4.3.2.2	Bestimmung der Größenverteilungen	116
4.3.3	Feldversuch 2: Element- und Partikelverteilungen im Skagerrak	120
4.3.3.1	Tiefenprofile der Elementverteilungen	120
4.3.3.2	Tiefenprofil der Partikelverteilung	125
5.	Zusammenfassung/Ausblick	130
6.	Literaturverzeichnis	134

7. Anhang	141
7.1 <i>Ergänzende Informationen</i>	141
7.2 <i>Verwendete Gefahrstoffe</i>	154
7.3 <i>Zertifikate</i>	155
7.4 <i>Danksagung</i>	164
7.5 <i>Liste an wissenschaftlichen Beiträgen</i>	165

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Exemplarische Darstellung bekannter Nanomaterialien ^{27, 28}	5
Abbildung 2: Produktionsvolumen der verschiedenen Nanopartikel weltweit (in Anlehnung an Bundesamt für Risikobewertung und Verbraucherschutz 2010)	6
Abbildung 3: Schematische Darstellung der lichtinduzierten Katalyse von Titandioxidpartikeln (Huan et al. 2012).....	10
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometers mit Kollisionszelle (in Anlehnung an Präfrock et al. 2012).....	15
Abbildung 5: Temperaturverteilung in einer Plasmafackel in Abhängigkeit vom Abstand zur Spule (J. C. A. Broekaert et al., 1997) ¹¹⁵	16
Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Sekundärelektronenvervielfachers ¹¹⁵	17
Abbildung 7: Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Tandem-Massenspektrometers basierend auf dem ‚Agilent 8800‘ (in Anlehnung an Präfrock et al. 2012)	20
Abbildung 8: Multikollektor-induktiv-gekoppeltes-Plasma-Massenspektrometer-Schema (Yang et al. 2009) ¹²⁶	22
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Trennprinzips bei der Zentrifugal-Feldflussfraktionierung („Postnova Analytics GmbH“)	29
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Sedimentations-Feldflussfraktionierung von „Postnova“ („Postnova Analytics GmbH“)	30
Abbildung 11: Lichtstreutheorien zur Bestimmung der Größe von NP je nach Verhältnis der Größe zur eingesetzten Wellenlänge ¹³⁶	34
Abbildung 12: Vergleich des schematischen Aufbaus von Licht-, Transmissionselektronen- und Rasterelektronenmikroskopen ¹⁵⁵	36
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Nanopartikel-Detektion bei der Single-Particle-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie ³	37
Abbildung 14: A: Lokalisierung des Beprobungsareals in Relation zur Metropolregion Hamburg, B: Beprobungsareal mit den eingezeichneten Beprobungspunkten Badestelle West (Dreieck) und Badestelle Süd (Quadrat) (überarbeitet von LGV Hamburg, Digital Globe, „Microsoft“)	47
Abbildung 15: Streckenverlauf der Kampagne MSM 50 (Abschlussbericht MSM50)	48
Abbildung 16: Multicorer für die Probenentnahme von Sedimentkernen bis 50 cm an Deck der FS Maria S. Merian (Abschlussbericht MSM50).....	49

Abbildung 17: A: Sedimentkern mit einer Länge von ca. 40 cm, genommen im Skagerrak, B: Portionierung des Kerns in 1- und 2-cm-Schnitten (©Holger von Neuhoff).....	49
Abbildung 18: Beispielhafter Aufbau der Kopplung zwischen Sedimentations-Feldflussfraktionierung und induktiv gekoppelte Plasma-Tandem Massenspektrometrie	59
Abbildung 19: Kollektorblokkonfiguration am Multikollektor-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometer („Nu Plasma II“)	62
Abbildung 20: Instrumenteller Aufbau der Kopplung zwischen Feldflussfraktionierung und Multikollektor-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie.....	62
Abbildung 21: Bildung der Objektmatrix X aus den Objekten n und den Variablen n	67
Abbildung 22: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen dem euklidischen und dem „Manhattan-Abstand“ ¹⁷²	68
Abbildung 23: Darstellung zweier Hauptkomponenten in einem zweidimensionalen Raum ¹⁶⁸	70
Abbildung 24: Massenscan mit Vergleich zwischen der Intensität des ⁴⁸ Ti-Signals im No-Gas-Modus und der Intensität der Reaktionsprodukte im NH ₃ -Modus.....	71
Abbildung 25: Effekt von unterschiedlichen Detektionsmodi bei der Detektion von Titan unter Anwesenheit von 20 ppm Calcium ¹⁷⁹	74
Abbildung 26: Fraktogramme (links) und die zugehörigen Rotationsgeschwindigkeitsprofile (rechts) dreier Messungen des Materials „NIST SRM 1898“ mit einer Konzentration von 0,1 mg L ⁻¹ und einer 0,05-%-Fl-70-Lösung als Eluent (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor-Signal in V).....	78
Abbildung 27: Fraktogramme (links) und die zugehörigen Rotationsgeschwindigkeitsprofile (rechts) dreier Messungen des Materials „NIST SRM 1898“ mit einer Konzentration von 0,5 mg L ⁻¹ und einer 0,05-%-Fl-70-Lösung als Eluent (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor-Signal in V)	79
Abbildung 28: Überprüfung der Trennung nach der Fraktionierung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor-Signal in V).....	80
Abbildung 29: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen der Fraktionen 35 min (links) und 45 min (rechts) von der getrennten Probe „NIST SRM 1898“ 0,2 mg mL ⁻¹	80
Abbildung 30: Stabilität der Suspension bei Verwendung von unterschiedlichen Suspensionsmitteln (links: Wasser; Mitte: 0,05 % (w/v) SDS-Lösung; rechts: 0,05 % (v/v) wässriges FL-70). Bei Beginn (A) und nach 24 h (B)	81

Abbildung 31: Fraktogramme direkt nach der Aufarbeitung (links) und nach 24 h (rechts) (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor Signal in V)	81
Abbildung 32: Fraktogramm der Trennung der Mischung aus Silber-Nanopartikeln (30 nm, 60 nm) und Titandioxid-Nanopartikeln (,NIST SRM 1898‘) (,Agilent 8800-Detektor‘, NH ₃ -Modus (Titan), He-Modus (Silber))	82
Abbildung 33: Fraktogramm der in einem Meerwasserreferenzmaterial (,NASS 4‘) suspendierten Mischung aus Ttandioxid- und Silber-Partikeln (,Agilent 8800-Detektor‘, NH ₃ -Modus (Titan), He-Modus (Silber))	84
Abbildung 34: Vergleich der Intensitätsdaten der Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie-Messungen und der Größeninformationen, berechnet aus den Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Signalen (Punkte) für das Referenzmaterial (,NIST SRM 1898‘) vor (Blau) und nach (Rot) der Anwendung des entwickelten Probenaufbereitungsverfahrens (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus) ¹⁸⁶	86
Abbildung 35: Fraktogramme und Größenverteilung nach Zugabe von Titandioxid und Extraktion von natürlichen Sedimenten: Probenvorbereitung durch Gefriertrocknung (Blau); Probenvorbereitung durch Nasssiebung am frischen Sediment (Grün) (Detektor ,Agilent 7700‘, He-Modus)	89
Abbildung 36: Fraktogramme gemessen für Referenzsedimente ,NIST SRM 2702‘ dotiert mit 100 mg kg ⁻¹ ,NIST SRM 1898‘ für verschiedene Extraktionsmedien: Wasser (Rot), 0,05%iges ,Tego W752‘ (Lila), 0,05%iges FI-70 (Blau) (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus)	90
Abbildung 37: Flussdiagramm für die optimierte Aufarbeitung von Wasser- und Sedimentproben ¹⁸⁶	92
Abbildung 38: Auftragung der aus der Faktoranalyse erhaltenen 3 Hauptfaktoren mit einer Gesamtvarianz von 63 %	98
Abbildung 39: Grafische Auftragung der Faktorwerte 1 bis 3 aus der partiellen Faktoranalyse (NIPALS)	98
Abbildung 40: Baumdiagramm der nach der Ward-Methode mit quadrierten euklidischen Distanzen ermittelten Cluster für 14 kommerziell erhältliche Titandioxid-Partikel	100
Abbildung 41: Normalisierte Elementverteilung der Partikel ,NIST 154c‘, ,BASF UV‘ und ,USNANO 5 nm‘ mit den Clusterzugehörigkeiten 1, 2 und 3	102
Abbildung 42: Normalisierte Elementverteilung für die Partikel ,Rutil_trace‘ und ,Titandioxid-USP‘ mit der Clusterzugehörigkeit 4	102

Abbildung 43: Normalisierte Elementverteilung für die Partikel ,Evonik T805‘, ,Evonik P25‘, Chargen 1 und 2 von Evonik ,NIST 1898‘, ,USNANO 50 nm‘, ,USNANO 100 nm‘ und ,Sigma Aldrich kl. 100 nm‘ mit der Clusterzugehörigkeit 5	103
Abbildung 44: Fraktogramme der Gruppe aus den Partikeln ,Evonik P25‘ sowie den Partikeln mit dem Kürzel ,BASF UV‘ mit einer durchschnittlichen Größe zwischen 100 und 150 nm (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus)	105
Abbildung 45: Fraktogramme ausgewählter Titandioxid-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser > 150 nm (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus).....	106
Abbildung 46: Titan-Isotopenverteilung in Bulk-Aufschlüssen von verschiedenen kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikel-Produkten (ausgedrückt als $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 3162a}}$). Datenbalken reichen vom niedrigsten zum höchsten Wert und zeigen zudem die Standardabweichung der Einzelmessungen (Wiederholpräzision, $n = 3$) einer Probe	107
Abbildung 47: Titan-Isotopenverteilung in Bulk-Aufschlüssen von verschiedenen kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikel-Produkten (ausgedrückt als $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 3162a}}$). Datenbalken reichen vom niedrigsten zum höchsten Wert und zeigen zudem die Standardabweichung (Heterogenität) der Aufschlüsse ($n = 3$)	108
Abbildung 48: Titan-Isotopenverteilung in Bulk-Aufschlüssen von verschiedenen kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikel-Produkten (ausgedrückt als $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 1898}}$). Datenbalken reichen vom niedrigsten zum höchsten Wert und zeigen zudem die Standardabweichung der Wiederholanalyse der Aufschlüsse ($n = 3$).....	109
Abbildung 49: Lineare Regression für die Ergebnisse aus der Multikollektor-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie für ,NIST SRM 1898‘ und ,AeroDisp W740x‘.	110
Abbildung 50: Fraktogramm und Größenverteilungen, ermittelt über das Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Signal der aufgearbeiteten Sedimentprobe (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus) ¹⁸⁶	117
Abbildung 51: Fraktogramme und Größenverteilungen der aufgearbeiteten Sedimentprobe für die untersuchte Zeitperiode für das Süd- und Westufer (A) Juni 2015 Süd, (B) Juni 2015 West, (C) Juni 2016 Süd, (D) Juni 2016 West, (E) September 2016 Süd, (F) September 2016 West, (G) Dezember 2016 Süd, (H) Dezember 2016 West (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus) ¹⁸⁶	118
Abbildung 52: Größenverteilungshistogramm der ungespikten Probe des Sedimentextrakts (A) und die korrespondierende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (B)	119

Abbildung 53: Tiefenprofile ausgewählter Elemente von Station 10. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Elementkonzentrationen mit korrespondierender Standardabweichung gegen die Sedimenttiefe.....	122
Abbildung 54: Tiefenprofile ausgewählter Elemente von Station 14. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Elementkonzentrationen mit korrespondierender Standardabweichung gegen die Sedimenttiefe.....	124
Abbildung 55: Entwicklung der Titan-Partikelkonzentration im Sedimentkern aus Station 10	126
Abbildung 56: Fraktogramme für die Sedimentschichten 2 bis 10 cm, erhalten nach der Aufarbeitung der Sedimentkernproben der Ausfahrt MSM50 für Station 10 (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus).....	127
Abbildung 57: Fraktogramme für die Sedimentschichten 14 bis 22 cm, erhalten nach der Aufarbeitung der Sedimentkernproben der Ausfahrt MSM50 für Station 10 (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus).....	127
Abbildung 58: Fraktogramme für die Sedimentschicht 6 cm, erhalten nach der Aufarbeitung der Sedimentkernproben der Ausfahrt MSM50 für Station 10 für die Elemente Titan, Chrom, Kupfer und Zink (Detektor ‚Agilent 7700‘, He-Modus).....	128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispiele für auftretende Interferenzen bei der Detektion des Titans ^{117, 120}	18
Tabelle 2: Gegenüberstellung verschiedener Trenntechniken	26
Tabelle 3: Chemikalien und Reagenzien.....	42
Tabelle 4: Referenzmaterialien und Standards.....	43
Tabelle 5: Verwendete Materialien	44
Tabelle 6: Verwendete Geräte	45
Tabelle 7: Verwendete Software mit Herstellerangaben.....	46
Tabelle 8: Untersuchte Titandioxidnanomaterialien, verwendete Probenkürzel sowie weitere vom Hersteller zur Verfügung gestellte Informationen	50
Tabelle 9: Programm zum Totalaufschluss von Titandioxidmaterialien	51
Tabelle 10: ‚ICP-MS/MS-8800‘- und ‚ICP-MS-7700x‘-Geräteeinstellungen.....	54
Tabelle 11: Quantifizierung der eingesetzten Messmodi und Masse-Ladungs-Verhältnisse ..	56
Tabelle 12: Optimierte und verwendete Feldflussfraktionierungs-Geräteparameter	58
Tabelle 13: Multikollektor-induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie-Parameter	61
Tabelle 14: Fusionskriterien und Eigenschaften zur Durchführung einer Clusteranalyse ¹⁶⁸ ...	68
Tabelle 15: Ergebnisse der Wiederfindung und Richtigkeit einer sechsfachen Bestimmung einer 5 ng mL ⁻¹ -Titan-Lösung	73
Tabelle 16: Darstellung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für interferierte und nicht interferierte Matrices basierend auf dem ⁴⁸ Ti, dem Hauptisotop von Titan.....	74
Tabelle 17: Mittels saurem Aufschluss detektierte Titangehalte in den untersuchten Nanopartikeln	77
Tabelle 18: Wiederfindung für TiO ₂ direkt nach der Bearbeitung und nach 24 h als Einfachmessung mit dem Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor	82
Tabelle 19: Ergebnisse für unterschiedliche Aufarbeitungen (n = 3) bezogen auf die relative Wiederfindung und den mittleren Durchmesser der Partikel (0,2 mg mL ⁻¹ Titandioxid, ‚NIST SRM 1898‘, in 0,15 mmol L ⁻¹ Natriumhydroxid als Lauf- und Suspensionsmittel)	84
Tabelle 20: Optimierte Parameter für die Vorbereitung und Messung von Titandioxid-Nanopartikeln mit der Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie.....	85
Tabelle 21: Titan-Konzentration und Wiederfindung in Abhängigkeit von der Probenvorbereitung, gemessen mithilfe von Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie	

<i>(Dreifach-Messungen; Fehler sind ausgewiesen als Standardabweichung von den Ergebniswerten der Wiederholungsmessungen)</i>	88
Tabelle 22: Vergleich von unterschiedlichen Probenvorbereitungen sowie deren Einfluss auf die Extrakte, gemessen mit Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie. Fehler ausgedrückt als Standardabweichung vom Mittelwert	90
Tabelle 23: Erreichte Spikewiederfindung ($R_{Ti,total}$) in Bezug auf eine gegebene Konzentration an gespikten Titandioxid-Partikeln („NIST SRM 1898“) im Modellsediment (Juni 2015 Süd) vor und nach der Aufkonzentrierung ($n = 3$), gemessen mit Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie; Fehler sind als Standardabweichung vom Mittelwert angegeben.....	91
Tabelle 24: Leistungsfähigkeit der induktiv gekoppelten Tandem-Massenspektrometrie-Methode und Ergebnisse der Validierung, erhalten aus den Triplikats-Werten aus zwei aufeinanderfolgenden Aufschlüssen ($n = 6$). Der Fehler ist als Standardabweichung vom Mittelwert ausgedrückt.....	95
Tabelle 25: Elementkonzentrationen und Standardabweichungen ($n = 3$) der untersuchten Titandioxid-Nanopartikel	96
Tabelle 26: Partikel-Clusterzugehörigkeiten und die korrespondierenden Faktorwerte, berechnet über die partielle Faktorenanalyse (NIPALS)	97
Tabelle 27: Zusammenfassung der kalkulierten Eigenwerte und Varianzen für die aus der Faktoranalyse erhaltenen Faktoren.....	99
Tabelle 28: Messung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie der Wiederfindung des Mikrowellendruckaufschlusses	111
Tabelle 29: Gesamttitankonzentration im untersuchten Sediment und in gefilterten Wasserproben. Fehler sind als Standardabweichung vom Mittelwert ausgegeben ($Ti\ BG_{sed} = 37,74\ \mu g\ L^{-1}$, $NWG_{sed} = 12,17\ \mu g\ L^{-1}$, $BG_{water} = 0,51\ \mu g\ L^{-1}$, $NWG_{water} = 0,14\ \mu g\ L^{-1}$).....	114
Tabelle 30: Probenliste Hohendeicher See: Es wurden jeweils immer Sediment und Wasserproben genommen	141
Tabelle 31: Probenliste Skagerrak: Probenahmekampagne im Rahmen der Ausfahrt MSM 50	141
Tabelle 32: Ergebnisse der Multielementbestimmung in $\mu g\ kg^{-1}$ für den Sedimentkern der Forschungsfahrt MSM50 von Station 10, angegeben als Mittelwert ($n = 3$) und Standardabweichung	142
Tabelle 33: Probeneinwaagen für Aufschlusslösungen der Sedimentkerne von Station 10 ...	152

Tabelle 34: Probeneinwaagen für Aufschlusslösungen der Sedimentkerne von Station 14 ...	153
Tabelle 35: Auflistung der verwendeten Substanzen mit GHS-Symbolen, H-Sätzen, P-Sätzen und deren Entsorgung.....	154

Abkürzungsverzeichnis

AF4	Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung
Ai	Fläche unter Exponentialfunktion
α	halber Öffnungswinkel
b	Steigung
BG	Bestimmungsgrenze
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
cNP	Partikelanzahlverteilung
cP	Konzentration der Probe
CPS	Impulse pro Sekunde (engl. <i>counts per second</i>)
D	Diffusionskoeffizient
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DNS	Desoxyribonukleinsäure
E	Elektrische Feldstärke
Engl.	Englisch
EP	Einzelpartikel-Modus
ES	Gestreutes Feld
f	Reibungskoeffizient
F	Kraft des Querflusses
FC	Faraday-Cup, Faraday-Becher
FFF	Feldflussfraktionierung
FlFFF	Fluss-Feldflussfraktionierung
ggf.	Gegebenenfalls
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatografie
HS	Huminsäure/-n
I	Streuintensität
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
ICP-MS/MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Tandem-Massenspektrometrie
I_{NP}	Intensität vom NP-Signal
IS	Interner Standard
I_{UG}	Intensität vom Untergrund
I_V	Injektionsvolumen

k	Boltzmann-Konstante
l	Mittlere Schichtdicke
m	Masse
M	Molare Masse
MC-ICP-MS	Multikollektor-Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie
m/z -Verhältnis	Masse-zu-Ladungsverhältnis
n_0	Brechungsindex der durchstrahlten Lösung
NIST	National Institute of Standards and Technology
NM	Nanomaterial/-ien
NNP	Partikelanzahlkonzentration
NOM	Natürliche, organische Substanzen
NP	Nanopartikel
NWG	Nachweisgrenze
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyethersulfon
PFA	Perfluoralkoxyalkan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
q	Streuvektor
r_g	Gyratischer Radius
r_H	Hydrodynamischer Radius
R_{SdFFF}	Relative Wiederfindung des SdFFF-Systems
$R_{Ti, total}$	Totale Wiederfindung von Titan
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung
SdFFF	Sedimentations-Feldflussfraktionierung
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Sekundärelektronenmikroskopie
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
T	Temperatur
t_0	Todzeit
t_d	Integrationszeit

Verzeichnisse

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TIMS	Thermionenmassenspektrometrie
ThFFF	Thermische Feldflussfraktionierung
t_r	Retentionszeit
TSEM	Sekundärelektronenmikroskopie im Transmissions-Modus
u. a.	Unter anderem
V	Volumen
w	Kanaldicke
z. B.	Zum Beispiel
η	Dynamische Viskosität
η_0	Viskosität
λ	Wellenlänge
λ_r	Retentionsparameter

Verwendete Konstanten

k	Boltzmannkonstante ($1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
N_A	Advogadokonstante ($6,022140857 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
g	Erdbeschleunigung ($9,81 \text{ m s}^{-1}$)
π	Pi (3,141592653)

1. Einleitung

Die Nanotechnologie gehört zu den größten Entdeckungen des 20. und 21. Jahrhunderts.^{4,5} Die Produktion und Verwendung von künstlich hergestellten Nanopartikeln (NP) unterschiedlichster Zusammensetzung, Form und Größe stieg in den letzten Jahren kontinuierlich. Insbesondere in den Bereichen Kosmetik und Körperpflege konnte eine starke Zunahme der Produktionsmengen von anthropogenen NP beobachtet werden.^{6,7} Dies führt parallel allerdings zu einer kontinuierlichen Steigerung der Freisetzung entsprechender Partikel in die Umwelt. Diese Tatsache bewirkte ein gestiegenes Interesse an möglichen Auswirkungen der freigesetzten Partikel auf die Gesundheit von Mensch und Umwelt.

Titandioxid-(TiO₂-)NP gehören hierbei zu den meistgenutzten Nanomaterialien mit einem Produktionsvolumen von bis zu 4,2 Millionen t pro Jahr.^{8,9} Aktuelle Studien der letzten Jahre deuten auf eine erhöhte Toxizität der Nano- bzw. Submikrometer-Fractionen im Vergleich zu dem Bulkmaterial (grobem Material) dieser Partikel hin, wobei insbesondere oxidativer Stress und die steigende Langzeittoxizität bei unterschiedlichen Organismen im Fokus standen.^{7,10-14} Umso kritischer muss gesehen werden, dass die NP von der Wasser- oder Sedimentphase in die Nahrungskette gelangen können und dass somit auch gesundheitliche Risiken für den Menschen bestehen. Durch die geringe Größe können die Partikel über weite Strecken transportiert und akkumuliert werden. Zudem können aktuelle Filtertechniken noch nicht den kompletten Anteil von NP aus dem Wasser entfernen, womit eine Kontamination der Trinkwasserversorgung möglich ist.¹⁵ Hinzu kommt, dass viele der eingesetzten Nanomaterialien noch keiner Regulation unterliegen und dementsprechend nur zu Forschungszwecken überwacht werden.¹⁶ Ihre toxischen Eigenschaften sind teilweise noch unbekannt.^{7,14,17} Diese Fakten unterstreichen die Bedeutung entsprechender Kenntnisse über die Konzentrationen, die Prozesse und die Quellen von NP in der Umwelt.

In Bezug auf die Risikobewertung der Umweltkonzentrationen und die Charakteristiken der NP muss berücksichtigt werden, dass das Verständnis der Veränderungsprozesse dieser Partikel nach der Freisetzung in die Umwelt immer noch gering ist. Es mangelt somit noch an Wissen über mögliche Auswirkungen dieser Prozesse auf die Toxizität der Partikel. So kann bis heute keine valide Aussage darüber getroffen werden, wie sich die Partikel in der Umwelt verhalten – sei es in Bezug auf die Agglomeration, auf die Sedimentations- bzw. Resuspendierprozesse oder auf den Abbau der Partikel und dessen Einfluss auf mögliche Risiken.¹⁸⁻²¹

Um diese Prozesse zu verstehen, ist es von Bedeutung, die Partikel mit neuen und komplementären Analysetechniken umfassend zu untersuchen und zu quantifizieren. Aufgrund der Komplexität von Umweltproben stellt dies jedoch eine Herausforderung dar – insbesondere,

da viele der relevanten NP wie TiO_2 -, Zinkoxid(ZnO)-, Chromoxid(Cr_2O_3)- oder Silber(Ag)-Partikel in der Umwelt entweder nur in geringen Konzentrationen vorkommen oder weil ihre elementspezifische Analytik durch polyatomare und/oder isobare Interferenzen stark beeinflusst wird. Herausforderungen und Limitationen sind die bei konventionellen Techniken notwendigen hohen Zeitaufwände für die Generierung von Daten zu NP und fehlende Daten zum Verhalten während der Probenaufarbeitung, die es erlauben würden, Artefakte bei der Messung zu erkennen bzw. deren Bildung zu vermeiden. Zusätzlich zeigen die konventionellen Analysetechniken, wie beispielsweise die asymmetrische Feldflussfraktionierung (FFF), starke Wechselwirkungen mit den untersuchten NP (z. B. zwischen Membran und Partikel) oder es kann zu einem Verlust von Informationen durch die Abtrennung ionischer bzw. zu kleiner Partikel kommen.²²⁻²⁴

Die Bedeutung der Untersuchung von NP – nicht nur in kommerziellen Materialien, sondern auch in den entsprechenden Umweltproben – wurde bereits von nationalen wie internationalen Gesetzgebern wahrgenommen und durch eine entsprechende Förderung von Forschungsprojekten unterstützt. Beispiele hierfür sind die europäischen Projekte ‚Horizon 2020‘, ‚CORDIS‘ (Projekt-Identifikationsnummer 218433)²⁵ und ‚ENNSATOX‘ (Projekt-Identifikationsnummer: 229244). Innerhalb dieser Projekte hat sich gezeigt, dass bereits etablierte Techniken wie die Elektronenmikroskopie bei dem hohen Flexibilitätsanspruch für die systematische Untersuchung von Umweltproben zu zeitintensiv und zur Gewinnung von Verständnis von Umweltprozessen zu statisch sind. Es hat sich außerdem gezeigt, dass einzelne Analysetechniken zur vollumfänglichen Beantwortung der Fragestellungen nicht ausreichen, weshalb eine Kombination verschiedener Techniken von entscheidender Bedeutung ist. So können die Vorteile kombiniert und Schwächen kompensiert werden, um den größtmöglichen Informationsgehalt zu generieren. Ein weiterer bedeutsamer Schritt zur Analytik von Nanomaterialien in der Umwelt ist die Reduzierung der Komplexität der Proben durch eine angepasste und valide Probenaufarbeitung, da nur so eine fundierte Aussage über die Quantität und die entsprechenden Eigenschaften wie Oberflächenbeschaffenheit, Größenverteilung und Agglomerationsverhalten getroffen werden kann.

1.1 Zielsetzung

Prioritäres Ziel im Rahmen dieser Arbeit war die Charakterisierung und Quantifizierung von anthropogenen NP, insbesondere den TiO_2 -NP, in aquatischen Umweltproben. Zudem sollte das Verständnis von Freisetzung und Anlagerung von NP in der Umwelt weiter erhöht werden. Geeignete Analysetechniken sollten entwickelt und validiert werden, die für die geringen

Analytkonzentrationen und die hohe Matrixfracht geeignet sind, und wenn möglich die Unterscheidung zwischen natürlichen und anthropogenen Partikeln erlauben.

Die spezifischen Zielstellungen dieser Arbeit lauten:

- Optimierung der Titandetektion in Anwesenheit von Interferenzelementen wie Calcium (Ca) (Herausforderung: isobare Interferenz für das Hauptisotop von Titan (Ti) mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 48),
- Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur Charakterisierung von TiO_2 -NP-Suspensionen hinsichtlich Partikelgröße und Konzentration (Herausforderung: keine etablierten NP-Referenzmaterialien, schnelle Aggregation der Partikel und geringe Wiederfindungen),
- Etablierung eines validierten Verfahrens zur Extraktion von TiO_2 -NP aus Sediment- und Wasserproben (Herausforderung: hoher natürlicher Untergrund, spektrale Interferenzen, starke Tendenz der Agglomeration und Aggregation in Umweltproben),
- Grundcharakterisierung (Elementverteilung, Größenverteilung und Isotopenverhältnisse) von verfügbaren TiO_2 -Materialien, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob eine Unterscheidung zwischen den einzelnen anthropogenen NP und den natürlich vorkommenden Partikeln möglich ist (Herausforderung: TiO_2 chemisch inert, Komplettaufschluss problematisch),
- Anwendung auf Realproben zur Demonstration der Eignung für aktuelle Umweltfragestellungen.

Zur Erfüllung der Zielsetzungen wurden zunächst die Optimierung und Validierung der Detektion sowie die Quantifizierung von Ti in komplexen Proben mithilfe der Tandem-Massenspektrometrie (ICP-MS/MS) angestrebt. Auf dieser Basis sollte ein komplementäres Verfahren bestehend aus ICP-MS/MS und FFF zur Bestimmung der Größen- und Elementverteilung der untersuchten Nanomaterialien und Umweltproben entwickelt und validiert werden. Zudem sollten elektronenmikroskopische Analysen zur Verifizierung der erhaltenen Größeninformationen genutzt werden. Im Anschluss erfolgte die Entwicklung und Verifizierung eines Verfahrens zur Extraktion von TiO_2 -NP aus Sedimentproben (Referenz- und Realproben).

Im zweiten Schritt wurde eine Grundcharakterisierung kommerziell erhältlicher TiO_2 -NP vorgenommen. Dazu wurde die Elementverteilung der Partikel zur Charakterisierung und Konzentrationsermittlung von möglicherweise enthaltenen toxischen Schwermetallen sowie zur Identifikation möglicher Marker bei der Unterscheidung zwischen den Partikeln bestimmt.

Einleitung

Außerdem wurde die Größenverteilung der Partikel gemessen. Hierdurch sollte einerseits der Anteil an NP in den untersuchten Partikeln bestimmt und andererseits sollten weitere Anhaltspunkte für die Gruppierung der untersuchten Materialien gewonnen werden. In diesem Zusammenhang wurde auch die Isotopie der untersuchten Partikel ermittelt. Hierdurch sollte geklärt werden, ob eine Unterscheidung und Zuordnung der TiO_2 -Partikel über die Isotopie möglich ist.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die optimierten Methoden und Verfahren im Kontext aktueller Fragestellungen der Umweltanalytik von NP auf Realproben angewendet. Diese Untersuchungen dienten dabei der Beantwortung folgender Forschungsfragen:

- Gibt es saisonale, nachweisbare Schwankungen des Ti-Gehalts und der Ti-Partikelverteilung in einem frequentierten Badegewässer (Hohendeicher See bei Hamburg), die auf eine Freisetzung von anthropogenen NP hindeuten?
- Gibt es sichtbare anthropogene Einflüsse von NP in einer Sedimentations-Zone der Nordsee, die zeitlich mit der geschichtlichen Entwicklung des Industriearms Westeuropas korrelieren?

2. Stand der Wissenschaft

2.1 Nanopartikel

Das Synonym ‚Nano‘ leitet sich von dem griechischen Wort für Zwerg (‚nanos‘) ab. Der Begriff ‚Nanotechnologie‘ umfasst kolloidale Systeme im Partikelgrößenbereich von 0,1 bis 1000 nm, die nur ihre räumliche Ausdehnung gemeinsam haben. Laut Definition der ‚Internationalen Organisation für Normung‘ (ISO) ist ein NP ein Objekt, dessen Maße in mind. einer der drei Raumrichtungen im Bereich zwischen 1 und 100 nm liegen.^{5, 26} Daneben existiert auch die Bezeichnung ‚Nanomaterial‘, die zusätzlich solche Objekte einschließt, die zwar in ihrer räumlichen Ausdehnung größer sind, jedoch in ihrem Inneren oder auf ihrer Oberfläche Strukturen aufweisen, die den zuvor genannten Definitionen genügen – wie beispielsweise Aggregate und Agglomerate von NP. Eine Übersicht einiger bekannter Nanomaterialien ist in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1: Exemplarische Darstellung bekannter Nanomaterialien^{27, 28}

2.1.1 Einsatzgebiete

Laut den Europäische-Union(EU)-Verordnungen EU 2008/0002, 1223/2009 und 1169/2011 gehören NP in Kosmetika und Lebensmitteln zu den kennzeichnungspflichtigen Inhaltsstoffen, wenn der Definition folgend mind. 50 % der Substanz in mind. einer Dimension einen Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen. Die Nanotechnologie stellt eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts dar. Viele neue Entwicklungen aus der Medizin-, Material- und Elektrotechnik konnten nur aufgrund von nanoskaligen Materialien erreicht werden. Aber auch aus vielen Produkten des täglichen Lebens sind NP nicht mehr wegzudenken. So werden große Mengen an NP in vielen Kosmetikprodukten oder als Lebensmittelzuschlagstoffe eingesetzt.^{4, 29} Zu ihren einzigartigen Eigenschaften, die sie vom Bulk unterscheiden, zählt vor allem das hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Hier

weichen die Eigenschaften von Atomen an der Oberfläche, die im NP im Verhältnis zu denen im Volumen stark zunehmen, deutlich von denen der Atome im Inneren eines Partikels ab. Zusätzlich kommt es zu quantenmechanischen Phänomenen, da ab einer Größe zwischen 1 und 100 nm insbesondere bei Halbleitern und Isolatoren – anders als beim Valenz- und Leitungsband – eine Diskretisierung der möglichen Energieniveaus des Bulk-Materials (wie beispielsweise beim Ti) eintritt. Dadurch werden die elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmt und teilweise stark verändert, wie es beispielsweise an der Oberflächenplasmonenresonanz bei Edelmetall-NP zu beobachten ist siehe Abbildung 2.³⁰⁻³³

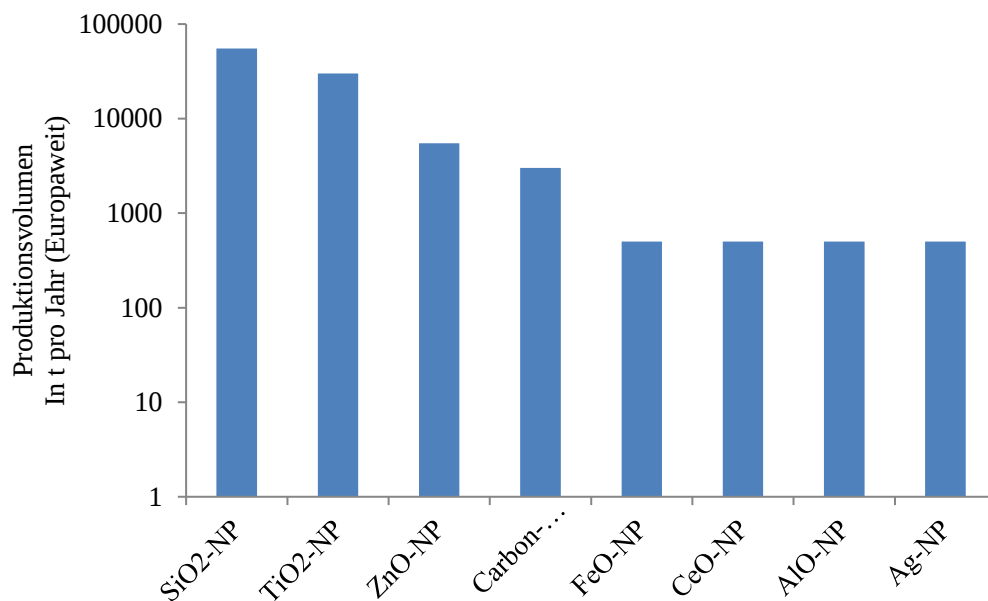


Abbildung 2: Produktionsvolumen der verschiedenen Nanopartikel weltweit (in Anlehnung an Bundesamt für Risikobewertung und Verbraucherschutz 2010)

Zu den NP mit den höchsten Produktionsvolumina gehören die TiO₂-NP (siehe Abbildung 2), die in vielen Kosmetika – vor allem in Sonnenschutzprodukten – als physikalischer UV-Schutz eingesetzt werden. Zusätzlich finden diese als Nahrungsergänzungsmittel, Weißpigment in Lacken oder als Beschichtung in vielen Materialien (bspw. in Papier und Polymerkompositen) Anwendung. Das derzeitige Produktionsvolumen variiert je nach Literaturquelle zwischen 10³⁴ und 10 000 kt pro Jahr.^{8, 35-38} Auch Ag-NP sind in vielen Produkten als antibakterieller Wirkstoff enthalten und werden in entsprechenden Volumina produziert; allerdings gehört das TiO₂ zu den Nanomaterialien mit dem höchsten Produktionsvolumen. Die umfangreiche Verwendung führt zwangsläufig zu einer erhöhten Freisetzung dieser Partikel in die Umwelt.⁶⁻

⁸ Dies stellt einen der Hauptgründe dafür dar, dass der Fokus im Rahmen dieser Arbeit auf die Untersuchung von TiO₂-NP gelegt wurde. Ein weiterer Grund für die Wahl des Materials ist,

dass das Verständnis des Verhaltens in der Umwelt und das Wissen über die Konzentration von oxidischen Nanomaterialien deutlich geringer ist als bei Edelmetall-NP, da die Vorgänge und Agglomerationen sowie die vorhandenen spektroskopischen Interferenzen und der natürliche Untergrund die Messung komplexer machen. Zudem können die vorhandenen Methoden und Erkenntnisse zu Edelmetall-NP und Metalloxiden nicht 1 zu 1 übertragen bzw. korreliert werden.^{16, 22, 39}

Nicht alle NP sind anthropogenen Ursprungs, also sogenannte ‚Engineered NP‘ (ENP), die technisch hergestellt werden. Eine Vielzahl bekannter NP, wie beispielsweise Viren, Proteine sowie natürliche Staub- und Rußpartikel, sind natürlicher Herkunft. Die Abgrenzung zwischen den natürlichen und den anthropogenen Partikeln ergibt sich aus der Entstehung: Alle Partikel, die durch industrielle bzw. gesteuerte Herstellungsprozesse entstehen, werden als ENP bezeichnet. Im Gegensatz dazu werden Partikel, die aus natürlichen Korrosions- und Verwitterungsprozessen sowie natürlichen Ereignissen resultieren, als natürliche NP (NNP) bezeichnet. Die Differenzierung zwischen anthropogenen und natürlichen TiO₂-NP stellt jedoch eine der größten Herausforderungen bei der Analytik von NP dar. Dies wird auch im Rahmen verschiedener Studien von F. v. d. Kammer und M. Baalousha et al. deutlich.⁴⁰ Als problematisch zeigen sich dabei vor allem der hohe natürliche Untergrund von Ti, die spektroskopische Interferenz mit Ca sowie die Neigung, in Umweltmatrices schnell zu agglomerieren. Auch die Angleichung des physikalischen Verhaltens bspw. durch Bildung einer Korona aus natürlichen Polymeren und Huminstoffen, die schnelle Aggregation von NP innerhalb der natürlichen Umgebung (hohe Ionenstärke, hohe Konzentration von bivalenten Ionen wie Ca und Mg), die starken spektroskopischen Interferenzen auf den Zielanalyten bspw. durch Ca und die geringen Konzentrationen der anthropogenen Partikel im Vergleich zu den natürlich vorkommenden stellen eine Herausforderung für die analytische Charakterisierung und Quantifizierung der NP dar.^{39, 41}

2.1.2 Herstellungsverfahren

Die Herstellung von NP kann in zwei Hauptprozesse untergliedert werden, die wiederum in viele weitere Verfahren oder Prozesse unterteilt sind. Zu den Hauptverfahren zählt das Bottom-up-Verfahren, bei dem die NP aus molekularen Vorläuferverbindungen nach dem ‚Von-klein-nach-groß-Prinzip‘ synthetisiert werden. Ein Beispiel dafür ist die Synthese von Gold(Au)-NP aus Au-Säure durch die Zugabe eines Oxidationsmittels, wodurch sich erst kleine Keime bilden, die im weiteren Verlauf bei entsprechender Steuerung zu monodispersen NP zwischen 5 und 100 nm heranwachsen.⁴²⁻⁴⁴ Das zweite Verfahren, das in der großindustriellen Herstellung

häufig Verwendung findet, ist das Bottom-down-Verfahren, bei dem durch mechanische oder chemische Verfahren aus größeren Partikeln oder Pigmenten kleinere, deutlich polydispersere Materialien hergestellt werden. Exemplarisch für dieses Verfahren ist die Herstellung von TiO_2 -Pigmenten bzw. -Nanomaterialien. Hier werden die erhaltenen Partikel nach dem Oxidieren der Tetrachlor-Vorläuferverbindungen über mechanisches Mahlen und Sieben auf die gewünschte Körnung eingestellt, wobei sich allerdings, wie bereits erwähnt, häufig polydisperse Materialien bilden.^{45, 46}

Da der Fokus dieser Arbeit hauptsächlich auf TiO_2 -Materialien liegt, wird im weiteren Verlauf nur auf die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung von Nano- TiO_2 detaillierter eingegangen. In der großindustriellen Herstellung von reinem TiO_2 werden zwei Hauptsynthesewege verwendet: das Sulfat- und das Chloridverfahren.^{47, 48} Beide Herstellungsverfahren gehen vom Titaneisenerz Ilmenit aus, einem schwärzlich glänzenden Mineral mit der chemischen Summenformel FeTiO_3 , das meist mit dem magnetisierbaren Eisenerz Magnetit (Eisenoxid) und anderen Begleitmineralien vermischt ist.⁴⁸ Bei der Herstellung von besonders reinem TiO_2 wird FeTiO_3 durch das seltenere und weniger eisenhaltige Titanerz Rutil ersetzt (TiO_2). Die Förderung des Erzes erfolgt im Tagebau. Die bedeutendsten Lagerstätten in Europa befinden sich in Norwegen (Ekersund-Soggendal), in Finnland und im Ilmengebirge im südlichen Ural. Weitere Vorkommen gibt es in Kanada, in den USA, in Australien, in China und in Südafrika.⁴⁸ Das Verständnis beider Verfahren ist zur Rückverfolgung und Ermittlung möglicher Freisetzungsquellen notwendig, um potenzielle Verunreinigungen aus den Prozessen identifizieren und interpretieren zu können.⁴⁹⁻⁵¹

Die Basis des Sulfatverfahrens, das 1915 von den Norwegern F. Farup und G. Jebsen entwickelt wurde, wird seit 1919 zur TiO_2 -Herstellung industriell angewendet und ist bis heute von Bedeutung.^{48, 51} Das fein gemahlene und angereicherte Titanerz wird dabei mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) aufgeschlossen, wobei das im Erz enthaltene Eisenoxid zu Eisensulfat und das Titanerz zu Titansulfat ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) reagiert.⁴⁸ Bei diesem Prozess entstehen große Mengen an Schwefeldioxid (SO_2), das mit Natronlauge aber weitgehend neutralisiert wird, sodass heute nur noch verhältnismäßig wenig SO_2 in die Umwelt gelangt. Die Abtrennung des Eisensulfats (FeSO_4) vom Titansulfat erfolgt durch Kristallisation: Aufgrund seiner höheren Wasserlöslichkeit kristallisiert das Eisensulfat zu grünem FeSO_4 aus. Durch das Kochen in großen Kesseln mit Wasser zerfällt das $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ dann relativ problemlos wieder in Titanoxidhydrat ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), das nach einem aufwendigen Waschprozess in einem großen, drehbaren Rohrfen bei 800 bis 1000 °C zu reinweißem TiO_2 geglüht wird. Bis in die späten

1980er-Jahre wurde die anfallende Dünnsäure (eine Mischung aus TiO_2 und verdünnter Schwefelsäure) in Deutschland noch in großen Maßstäben bei Helgoland in der Nordsee verklappt, was auch heute noch anhand negativer Effekte auf die Tiere und die Umwelt der Umgebung nachweisbar ist.⁴⁸ Dieses Vorgehen wurde ab 1990 in der Bundesrepublik verboten und in den Folgejahren schlossen sich viele Industrieländer diesem Beispiel an. Heutzutage wird die Dünnsäure mithilfe effizienter Verfahren aufgereinigt und recycelt.⁴⁸

Das zweite Verfahren, das heute teilweise einen noch größeren Stellenwert besitzt als das Sulfatverfahren, ist das Chloridverfahren. Bei diesem wird angereichertes Titanerz oder Rutil mit Koks vermischt und in einem besonders chlorbeständigen Wirbelschichtofen bei ca. 1000 °C mit Chlorgas vermischt. Dabei reagiert das Chlor (Cl) mit dem Titanoxid des Erzes und dem eingebrachten Kohlenstoff (C) zu gasförmigem Titantetrachlorid (TiCl_4) und Kohlenstoffdioxid (CO_2). Das bei der Chlorierung entstehende FeSO_4 wird in Wasser gelöst und abgetrennt. Gleichzeitig entsteht als Folge der Reaktion des Cl mit der in der Schlacke enthaltenen Restfeuchtigkeit Salzsäure (HCl), die ausgewaschen wird und als Rohprodukt verkauft werden kann. Danach wird das gasförmige Titanchlorid zu einem Feststoff kondensiert und einer nochmaligen Reinigung von Fremdstoffen durch Destillation unterzogen. Nach erneutem Kondensieren entsteht reines Titanchlorid, das der nächsten Verarbeitungsstufe zugeführt werden kann. Das reine TiO_2 wird durch Erhitzen des Titanchlorids auf hohe Temperaturen und durch Zugabe von reinem Sauerstoff (O_2) gebildet.⁴⁸

Zurzeit gehören TiO_2 und Siliciumdioxid zu den weltweit volumenmäßig am meisten hergestellten und verwendeten NP bzw. Submikronpartikeln.^{5, 8, 14, 15} Die Produktionsmengen erreichen teilweise Werte von mehr als 1,5 Millionen t pro Jahr. Verwendung finden diese in unterschiedlichen Produkten und Materialien – seien es Werkstoffe, Nahrungsergänzungsmittel oder Kosmetika.^{4, 5, 12, 18, 52-55}

2.1.3 Eigenschaften von Titandioxid-Nanopartikeln

Die Anwendung von TiO_2 -Partikeln basiert auf drei wesentlichen Materialeigenschaften. So wird TiO_2 schon seit Jahrzehnten als Weißpigment in unterschiedlichen Produkten eingesetzt, z. B. in Farben, Nahrungsmitteln, Polymeren und Kosmetika. Hierbei wird die Eigenschaft genutzt, dass reines TiO_2 einen Brechungsindex von 2,7 aufweist und somit das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts reflektiert.⁴⁸ In den letzten zehn Jahren hat außerdem die Erkenntnis, dass Nano- TiO_2 in Suspensionen transparent erscheint, zu einem exponentiellen Anstieg der Verwendung der Partikel als UV-Blocker in allen Bereichen der Kosmetik und des UV-Schutzes geführt, da sie eingesetzt werden können, ohne die Transparenz der Produkte

einzuschränken.⁵⁶⁻⁶² Das dritte große Anwendungsfeld von Nano-TiO₂ ergibt sich aus seiner Eigenschaft als fotoaktiver Halbleiter. Bei Einwirkung von UV-Strahlung begünstigt besonders Nano-TiO₂ im Vergleich zu Bulk-Material durch sein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die Oxidation von organischen Verbindungen.⁶³ Dies ermöglicht den vielseitigen Einsatz von TiO₂ als Fotokatalysator – beispielsweise in Oberflächenbeschichtungen, in fotokatalytisch wirksamen Farben, in Solarzellen und bei der Nutzung als umweltschonender, industrieller Katalysator bei neuartigen, lichtinduzierten Synthesen.⁶⁴ Der fotoinduzierte Ladungstransfer von Halbleitern auf Akzeptormoleküle hängt dabei maßgeblich von der Lage der Bandkante und von dem Redoxpotenzial der adsorbierten Moleküle ab. Das Potenzial eines Akzeptors muss für einen Reduktionsprozess unterhalb des Leitungsbandniveaus des Halbleiters liegen, also negativer sein. Das Potenzial eines Donors muss hingegen oberhalb des Leitungsbandes liegen, um einen Elektronentransfer auf den Halbleiter zu erreichen. Zur fotokatalytischen Reduktion eignen sich aufgrund des negativen Redoxpotenzials des Leitungsbandes sowie des positiven Potenzials des Valenzbandes damit Halbleiter mit großer Bandlückenenergie, wie TiO₂, ZnO oder Siliziumcarbid (SiC).⁶³⁻⁶⁶ Die benötigte Anregungsenergie hängt außerdem stark von der Kristallstruktur des Materials ab. Beim TiO₂ wird Rutil bei 3,23 eV und Anatas bei 3,06 eV angeregt. Die Absorption dieser Halbleiter liegt somit im UV-Bereich, der weniger als 10 % des Sonnenspektrums ausmacht. Zusätzlich weisen metalloxidische Halbleiter eine hohe Stabilität unter Bestrahlung auf. In der Umwelt ist hauptsächlich die fotokatalytische Bildung von hochreaktiven Sauerstoffspezies relevant.^{18, 67, 68} In Abbildung 3 ist deren Bildung aus Wasser durch die Anregung von TiO₂-Partikeln mit UV-Strahlung dargestellt.

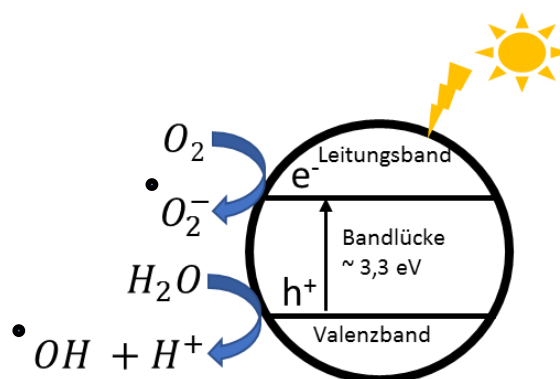


Abbildung 3: Schematische Darstellung der lichtinduzierten Katalyse von Titandioxidpartikeln (Huan et al. 2012)

Die Bildung hochreaktiver Spezies in der aquatischen Umwelt bei erhöhten Konzentrationen von TiO₂-Partikeln ist einer der kritischen Parameter bei der Betrachtung der Toxizität. Dieser wird im folgenden Kapitel behandelt. Er führt im Umkehrschluss aber auch zu einer Vielzahl

von Anwendungen, wie der Zersetzung von polyzyklischen Systemen, wodurch Abwasser und Altlasten unter kontrollierten Bedingungen aufbereitet werden können.^{64, 66-69}

2.1.4 Potenzielle Gefahren durch Nanopartikel für Mensch und Umwelt

Die Freisetzung von NP in die Umwelt ist weder eine neue Erscheinung noch eine Erfindung des Menschen, sondern sie geschieht schon seit Jahrmillionen durch Vulkanausbrüche, Korrosion und Bildung von Kolloiden wie Huminsäuren.⁷⁰ Kritischer zu betrachten ist jedoch die Vielfalt an NP, die seit Beginn der industriellen Herstellung in die Umwelt gelangen. Mit ihr ist auch die Konzentration dieser Stoffe in der Umwelt deutlich gestiegen. Besonders bedenklich sind die anthropogenen NP, bei denen vermutet wird, dass diese den größten negativen Einfluss auf die Gesundheit von Mensch und Umwelt haben. Diese können verschiedenen Gruppen zugeordnet werden.^{10, 71-73} Hier sind einerseits die Partikel zu nennen, die durch Abrieb z. B. von Bremsen (Chrom (Cr)) oder durch Verbrennungsprozesse (Rußpartikel, Palladium (Pd), Au) freigesetzt werden, bzw. die Partikel, die zur Optimierung von Produkten vorsätzlich in die Produkte integriert werden (beispielsweise TiO₂ (UV-Schutz, Basis für Farbpigmente), Ag (Sportkleidung), ZnO-NP (Kosmetika und Medizinprodukte)).⁷⁴⁻⁷⁷ In einer Studie von Gottschalk et al.⁶ wurden basierend auf aktuellen Kenntnissen über Produktion und Umweltverhalten der Materialien zu erwartende Umweltkonzentrationen (Predicted Environmental Concentrations, PEC) von nanopartikulärem TiO₂, ZnO und Ag sowie von C-Nanoröhren und -Fullerenen modelliert. Für die Studie wurden aquatische Sedimente als Hauptsenke der Kontaminanten in der Umwelt identifiziert und es wurden Nano-TiO₂-Akkumulationsraten in europäischen Sedimenten von bis zu 1,4 mg kg⁻¹ jährlich berechnet. Die vorhergesagten Belastungen mit Nano-TiO₂ liegen damit mit einem Faktor von etwa 1000 deutlich über den Belastungen, die für die übrigen Nanomaterialien vorhergesagt wurden.⁸ Sie bergen aus diesem Grund besonders hohe Risiken für aquatische Ökosysteme. Mangelnde Erkenntnisse über die ökotoxikologische Wirkung dieser Kontaminanten – besonders in dem am stärksten belasteten Kompartiment der Sedimente – erfordern hier umfassende Untersuchungen zum Verhalten und zur Toxizität der Materialien in aquatischen Ökosystemen. Um diese Untersuchungen in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen durchführen und anschließend abschätzen zu können, wieviel von dem vorhandenen TiO₂ bioverfügbar ist, müssen allerdings zunächst empfindliche analytische Methoden entwickelt werden, die eine hohe Robustheit aufweisen, sodass die Analyten auch in der komplexen Probenmatrix in den relevanten Konzentrationen nachgewiesen werden können.^{53, 54}

Das Verhalten der NP in der Umwelt und die Toxizität der Partikel in exponierten Organismen hängen von der Art, Größe, Beschaffenheit und der elementaren Zusammensetzung der Partikel ab. Die für die Ermittlung der Wirkung relevante Größe der mittleren effektiven Konzentration (EC_{50}) liegt für die TiO_2 nur bei mehreren $mg\ L^{-1}$, womit Nano- TiO_2 nach jetzigem Erkenntnisstand als schädliche Substanz einzuordnen sind.^{10, 21, 54, 72, 78} Ein Großteil der Studien zur Toxizität von Nanomaterialien wurde in aquatischen Testsystemen durchgeführt, wobei besonders der Flohkreb *Daphnia magna* als Testorganismus Verwendung fand.^{70, 73, 79-82} Auffallend ist, dass die akute Toxizität von TiO_2 bei den Organismen gering ist und dass hohe Konzentrationen ($g\ L^{-1}$) erforderlich sind, um überhaupt einen Effekt feststellen zu können.⁸² Die chronische Toxizität von TiO_2 weist aber einen deutlich niedrigeren Schwellenwert auf und kann schon bei geringen Konzentrationen, wie sie auch in der Umwelt auftreten können.⁸² Ein weiterer bedeutender Faktor ist die Toxizität von Nano- TiO_2 an benthischen Organismen, deren Analyse aber aufgrund mangelnder Kenntnisse über die Prozesse und den Zustand der Partikel im Sediment erschwert wird. Einige Studien konnten jedoch bereits zeigen, dass NP wie TiO_2 oder ZnO einen toxischen Effekt auf diese Organismen haben.⁸³

Die reine NP-Konzentration und deren Wirkung auf die Umwelt sowie die Organismen sind allerdings nur ein Effekt der NP. Da TiO_2 u. a. fotokatalytisch hochreaktiv ist, bilden sich bei Anwesenheit dieser Partikel und der entsprechenden UV-Strahlung reaktive Sauerstoffspezies (ROS) wie Superoxid, Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und freie Radikale, die im Organismus zu Zell- oder Desoxyribonukleinsäure(DNS)-Schäden und bei erhöhter Konzentration im Organismus zum Zelltod führen.^{73, 81} Ein weiterer Aspekt der nanopartikulären Toxizität ist die Bindung von Co-Kontaminanten an der Oberfläche der NP durch elektrostatische Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte, die den Transport der an der Oberfläche der Partikel gebundenen organischen und anorganischen Kontaminanten ins Zellinnere ermöglichen. Die Anzahl der Studien zur Mischtoxizität von konventionellen Kontaminanten in Kombination mit NP ist gering, dennoch sollte das Risiko hier nicht unterschätzt werden, da die NP in Kombination mit Cadmium (Cd) und/oder Phenanthren eine deutlich höhere Toxizität nach sich ziehen, als es die Einzelkomponenten vermuten lassen.^{2, 21, 84-86}

Eine detaillierte Beurteilung des Gesundheits- und Umweltrisikos ist nur möglich, wenn die analytischen Verfahren dazu geeignet sind, Konzentrationen von NP in wässrigen Proben, seien es Extrakte aus Sediment^{10, 18}, Biota⁷³ oder Wasserproben, effektiv zu bestimmen. Ein besonderer Fokus muss hier auf ein unkompliziertes und möglichst robustes Verfahren gelegt

werden, das auch im Routinebetrieb von Ämtern und Laboratorien mit vertretbarem Aufwand verlässliche Datensätze über die Konzentration und die Beschaffenheit der Partikel liefert.

Wesentlich ist auch, dass die anthropogenen NP, wie sie in alltäglichen Produkten wie z. B. in Kosmetika eingesetzt werden, in dieser Form in der Umwelt selten anzutreffen sind.^{24, 87} Der Grund dafür ist die Oberflächenreaktivität von NP, die dafür sorgt, dass die sich in dieser Umgebung befindenden Partikel mit unterschiedlichen Substanzen interagieren. Bei den TiO₂-NP findet hauptsächlich eine Oberflächenfunktionalisierung bzw. ein Ligandenaustausch statt. Hierbei kommen hauptsächlich Huminsäuren infrage, die einen Biofilm bzw. eine Proteinkorona um die betreffenden Partikel bilden und damit sowohl die Eigenschaften als auch die Toxizität der Partikel beeinflussen, da die katalytische Aktivität und die Freisetzung von toxischen Elementen wahrscheinlich gehemmt werden. Ähnliche Effekte sind auch bei bestimmten Oberflächenbeschichtungen der Partikel zu beobachten.⁸⁸⁻⁹⁰ Der Einfluss des Biofilms ist noch weitestgehend unbekannt, obwohl bereits in einigen Studien eine Beschäftigung mit dem Thema der Oberflächenmodifikationen und dem Einfluss dieser Modifikationen auf die Schädlichkeit der Partikel erfolgt ist.^{86, 91-96} Zurzeit herrscht auch keine Klarheit darüber, welche Liganden welchen Effekt auf die NP haben.⁷⁰

Zur Analyse und zum Verständnis der NP in der Umwelt ist es entscheidend, dass die analytische Methode die Möglichkeit bietet, die Partikel in Realproben als Gesamtheit zu erfassen.⁹⁷

2.2 Methoden zur Quantifizierung und Charakterisierung von Nanopartikeln

Die Lösung der Probleme, die sich aus den Rahmenbedingungen ergeben ist Aufgabe der analytischen Chemie, die durch die Entwicklung und Validierung einer geeigneten Methode Antwortmöglichkeiten auf diese Herausforderungen bieten soll. Kritisch hierbei ist die Gewährleistung einer möglichst unkomplizierten und der Fragestellung angepassten Probenvorbereitung und Messung. Wesentliche Anforderungen an die Methode sind eine hohe Matrixtoleranz, hohe Wiederfindungen und niedrige Nachweisgrenzen, die bei vielen Fragestellungen im ng-l⁻¹-Bereich liegen müssen, wofür auch Techniken zur Anreicherung bzw. Extraktion aus den ursprünglichen Proben verwendet werden können.⁹⁷⁻⁹⁹ Ebenso muss der selektive Nachweis der untersuchten Partikel in Gegenwart von Matrixelementen – z. B. bei Ti in Gegenwart von Ca – gegeben und der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung muss möglichst gering sein, um Minder- oder Überbefunde zu vermeiden.¹⁰⁰⁻¹⁰² Die Anwesenheit von Ca ist daher ein entscheidender Parameter, da Ca einerseits zu isobaren spektroskopischen Interferenzen bei der ICP-MS führt, andererseits das

Agglomerationsverhalten der Partikel nachhaltig beeinflusst.¹⁰³ Die vorhandenen Methoden und Ansätze sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

2.2.1 Element- und Isotopenanalytik

Die Element- und Isotopenanalytik ist eine der vielseitigsten und empfindlichsten Methoden zur Quantifizierung und Charakterisierung von Elementen in der aquatischen Umwelt. Mit modernen Verfahren wie der induktiv gekoppelten Massenspektrometrie (ICP-MS) und der Multikollektor(MC)-ICP-MS kann im Ultraspurenbereich gearbeitet werden und es können Herkunftsanalysen anhand von Element- und Isotopenmustern erstellt werden.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ Die neuesten Entwicklungen in der ICP-MS ermöglichen durch Verkürzung der Integrations(Dwell)-Zeiten die Bestimmung der Konzentration und Größe von NP durch die Aufnahme von Einzelpartikel-Events und entsprechende Kalibrierungen sowie durch mathematische Umformungen und Annahmen.^{3, 108, 109} Im Folgenden werden daher die ICP-MS, die ICP-MS/MS als eine erweiterte Form und die für die Isotopenanalytik eingesetzte MC-ICP-MS sowie die Einzelpartikel-ICP-MS (SP-ICP-MS) (Kapitel 2.2.2.5) vorgestellt. Zudem werden die Anwendungsgebiete und Entwicklungen kurz erläutert.

2.2.1.1 Kollisionszellen-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Das ICP-MS ist das Messinstrument auf dem neuesten Stand der Technik zur Bestimmung von Elementkonzentrationen in wässrigen Medien bzw. von Aufschlüssen bis in den Ultraspurenbereich.

Die ICP-MS ist eine Analysemethode, die die Vorteile der hohen Empfindlichkeit, der Multielementfähigkeit, des weiten linearen Arbeitsbereichs und der Möglichkeit zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen vereint. Die macht die ICP-MS bei der Quantifizierung von anorganischen Kontaminanten in der Umweltanalytik zum geeigneten Instrument der Wahl. Die Ionenquelle in dieser Form der Massenspektrometrie (MS) ist ein Argon(Ar)-Plasma, das die Ionen aus den meist flüssigen Lösungen bildet. Ausnahmen hierzu sind beispielsweise Kopplungen mit Laser-Ablation oder der Gaschromatografie, bei denen der Proben transfer direkt über Gase erfolgt.^{110, 111} Bei den im Plasma erreichten Temperaturen lässt sich ein großes Spektrum an Elementen quantitativ ionisieren, solange die notwendige Ionisationsenergie erreicht wird, was zu einem breiten Spektrum an bestimmbar Elementen führt. Der generelle Aufbau eines ICP-MS mit Kollisions- und Reaktionszelle ist in Abbildung 4 veranschaulicht.

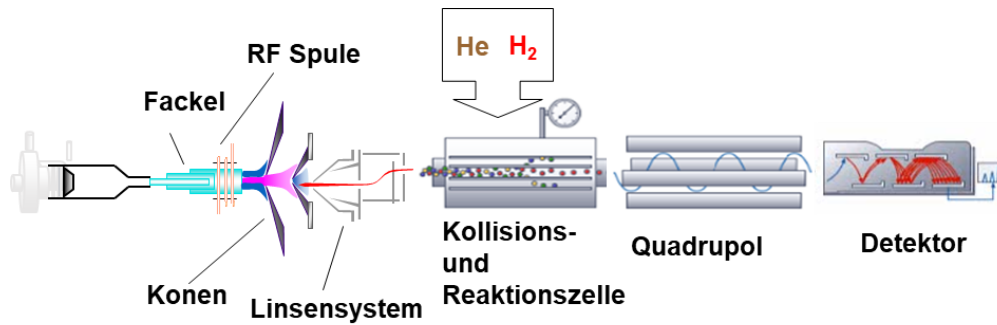


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometers mit Kollisionszelle (in Anlehnung an Prüfrock et al. 2012)

Die Probenzufuhr erfolgt über eine Pumpe (Peristaltik-Pumpe) zu einem Zerstäuber (Micromist). Durch einen hohen Ar-Gasdruck und den geringen Druck der Probe erfolgt die Zerstäubung in ein feines Probenaerosol. Anschließend wird das Aerosol über das Ar-Trärgas weitertransportiert. Die Zerstäubung erfolgt über das Ar-Gas, das sich beim Verlassen der inneren Kapillare stark ausdehnt, dabei reißt es feine Tröpfchen der Probenflüssigkeit mit und erzeugt so das Aerosol. Ein Teil des feinen Probennebels wird über eine Zerstäuber- und Ionisationskammer und die Plasmafackel in das Plasma geleitet.^{104, 112} Der Volumenfluss des Gases ist dabei typischerweise mit mehr als 15 l/min vergleichsweise hoch und setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen. Den größten Anteil macht hierbei der äußere Plasmagasfluss von 10–12 l/min aus. Hinzu kommen ein Hilfsgasfluss, der häufig etwa 1 l/min beträgt, sowie ein variabler Zentralgasfluss für die Probenzuführung durch den Injektor. Das im Zerstäuber erzeugte Probenaerosol gelangt über die Sprühkammer ins Plasma. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Scott-Doppelpass-Sprühkammer verwendet. Die Sprühkammer sorgt durch das Abtrennen der großen Tropfen von $>10\ \mu\text{m}$, die durch Kondensation an der zur Beschleunigung der Kondensation zumeist noch zusätzlich gekühlten Sprühkammerwandlung abgetrennt werden, von dem Probenaerosol für eine hohe Stabilität des Plasmas und reproduzierbare Ergebnisse. Allerdings liegt der im Probentransfer erreichbare Wirkungsgrad hier nur zwischen 1 und 12 %. Höhere Wirkungsgrade können nur durch die Verwendung eines „Desolvators“ oder eines Ultraschallzerstäubers erreicht werden.¹¹³ Von der Sprühkammer gelangt das Probenaerosol zur Ionisierung der Probe in die Plasmafackel. Innerhalb des Plasmas wird das Probenaerosol zunächst getrocknet, dann atomisiert und schließlich ionisiert. Die Reaktionszone innerhalb des Plasmas weist dabei Temperaturen zwischen 6000 und 10 000 K auf und besteht aus angeregten Elektronen, Ionen sowie metastabilen und neutralen Spezies.^{113, 114} Durch die hohen Energien von 11–15 eV können ca. 2/3 der Elemente des Periodensystems mit einer Ionisierungsenergie von $> 8\ \text{eV}$ zu 90 % ionisiert und Elemente mit einer Ionisierungsenergie von $< 6\ \text{eV}$ mit 99 % nahezu vollständig im Plasma ionisiert werden. Nach

außen ist das Plasma neutral. Die maximal verfügbare Anregungsenergie ist von der Temperatur abhängig.¹¹⁴ Beim induktiv gekoppelten Plasma wird das Plasma durch Anlegen eines Hochfrequenzfeldes (Elektro-Magnetfeld) induktiv erzeugt. Die Temperatur des Plasmas ist proportional zur Frequenz der Induktionsspulen. Dabei wird als ‚Plasma‘ ein partiell ionisiertes Gas – hier Ar – bezeichnet. Durch das angelegte magnetische Feld kollidieren die Elektronen mit Ar-Molekülen und erzeugen weitere freie Elektronen und einfach positiv geladene Ar-Ionen, woraus ein kontinuierliches Plasma entsteht.¹¹⁴

Die Temperaturen und damit die Anregungsenergien im Plasma sind so hoch, dass die meisten Atome ionisiert werden. In Abbildung 5 ist die Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Position innerhalb des Plasmas dargestellt. Die Probe wird in den heißesten Bereich der Fackel eingebracht.

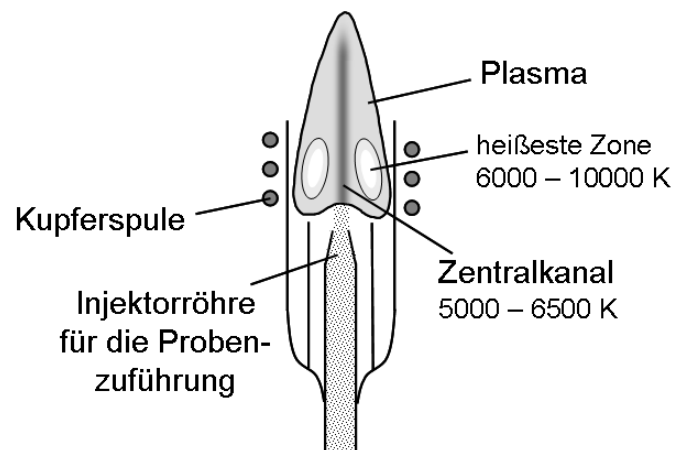


Abbildung 5: Temperaturverteilung in einer Plasmafackel in Abhängigkeit vom Abstand zur Spule (J. C. A. Broekaert et al., 1997)¹¹⁵

Um die generierten positiven Ionen, die im Plasma bei Atmosphärendruck produziert werden, in den Massenanalysator zu leiten, der im Hochvakuum arbeitet, ist eine Schnittstelle – das ‚Interface‘ – notwendig. Die gebildeten Ionen werden über das Interface, das aus zwei metallischen Konen (Nickel (Ni) oder Platin (Pt)), dem Proben-Konus (Sampler-Konus) und dem Abschöpf-Konus (Skimmer-Konus) besteht, die nur kleine Eingangsöffnungen für den Ionenstrahl besitzen, in das Linsensystem geleitet. Dabei wird der Atmosphärendruck an das Hochvakuum angeglichen.^{114, 115} Im folgenden Linsensystem wird der Ionenstrahl fokussiert und gelangt in die Kollisions- bzw. Reaktionszelle. Im Quadrupol (Q) erfolgt anschließend die Selektion des zu detektierenden Masse-zu-Ladungs(m/z)-Verhältnisses.^{114, 115} Die Abtrennung des zu bestimmenden Elementes über das m/z -Verhältnis wird im Q über ein oszillierendes

elektrisches Feld vorgenommen. Die Q stellen Massenfiter dar und bestehen aus vier parallel angeordneten Metallstäben, die jeweils paarweise miteinander elektrisch geschaltet sind.^{107, 116} Die beiden Stäbe werden gleichzeitig mit Gleichspannungen und Wechselspannungen, welche um 180° in ihrer Phase verschoben sind, daraus resultiert ein oszillierendes elektrisches Feld. Die Einstellung des Feldes beeinflusst, welche Ionen mit definiertem m/z -Verhältnis eine stabile Flugbahn im Ionenkanal erreichen.¹¹⁴ Alle Ionen die nicht das m/z -Verhältnis besitzen kollidieren mit den Stäben und entladen sich. Der Detektor kann durch den schnellen Wechsel zwischen der Oszillation des elektrischen Feldes, zwischen der Detektion von unterschiedlichen m/z -Verhältnissen wechseln. Dieser sequenzielle Vorgang wird auch als ‚Scan-Modus‘ bezeichnet. Die Detektion erfolgt meist mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), siehe dazu Abbildung 6.¹¹⁵

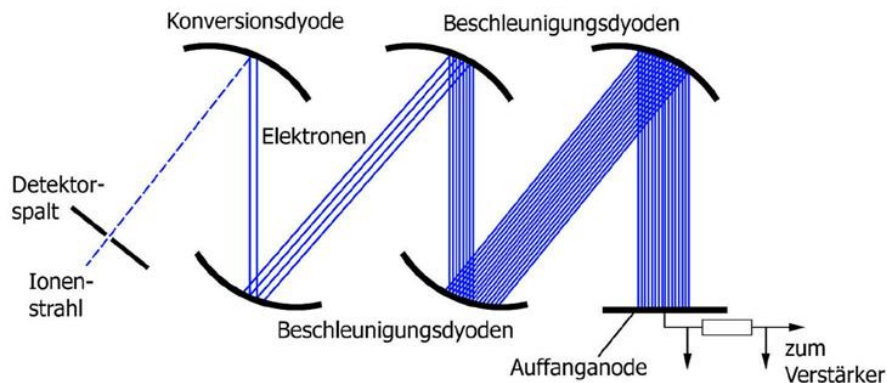


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Sekundärelektronenvervielfachers¹¹⁵

Zur Verstärkung des Signals trifft ein Kation im SEV auf die erste Konversionsdynode. Dort liegt eine hohe negative Ladung an, wodurch 2–3 Elektronen abgegeben werden. Diese treffen auf eine weitere Dynode, an der erneut mehrere Elektronen emittiert werden. Durch weitere Dynoden kommt es zu einer Elektronenkaskade und somit zu einer Vervielfachung des Signales. Damit wird die Möglichkeit eröffnet, selbst geringste Konzentrationen zu detektieren und zu quantifizieren.

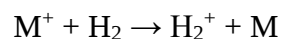
Ein Q verfügt über eine limitierte Massenauflösung, sodass Ionen mit ähnlicher Masse nicht voneinander getrennt werden können. Dadurch wird die Detektion einer Vielzahl von Elementen durch polyatomare sowie isobare Interferenzen erschwert. Diese können entweder durch Isotope gleicher Masse oder durch polyatomare Ionen ausgelöst werden, die sich im Plasma bilden. Hauptursachen hierfür sind bei wässrigen Proben die Elemente Ar, Stickstoff (N), O, Schwefel (S), Cl, Kohlenstoff © und Wasserstoff (H). Typischerweise auftretende Interferenzen bei der Quantifizierung von Ti sind in Tabelle 1 dargestellt.^{106, 117-119}

Tabelle 1: Beispiele für auftretende Interferenzen bei der Detektion des Titans^{117, 120}

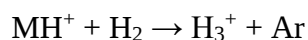
Element	Häufigkeit des Isotops [%]	Interferenzen
⁴⁶ Ti	8,25	³² S ¹⁴ N ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺ , ¹⁵ N ₂ ¹⁶ O ⁺
⁴⁷ Ti	7,44	³² S ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ³⁰ Si ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹⁵ N ₂ ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ¹² C ³⁵ Cl ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ⁺
⁴⁸ Ti	73,72	⁴⁸ Ca ⁺ , ³⁶ Ar ¹² C ⁺ , ³⁷ Cl ¹² C ⁺ , ³² S ¹⁶ O
⁴⁹ Ti	5,41	³² S ¹⁷ O ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁴ O ⁺
⁵⁰ Ti	5,19	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺ , ⁴³ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ²⁴ Mg ³⁵ Cl ⁺

Die im Plasma entstehenden Ar-, N- und O₂-basierenden Polyatome sind hauptsächlich für den spektralen Untergrund verantwortlich, der bereits ohne Probenzufuhr in das Plasma gemessen werden kann. Dieser ist insbesondere auf das verwendete Plasmagas (Ar) und die in ihm enthaltenen Verunreinigungen sowie auf die Umgebung (N₂, O₂, CO₂), in der das Plasma brennt, zurückzuführen.¹¹⁴ Der Einsatz von Kollisions- bzw. Reaktionszellen dient dazu, die Anzahl der entstandenen Polyatome durch Kollisionen bzw. Reaktionen mit eingeleiteten Gasen zu reduzieren. Durch Zugabe von Reaktions- bzw. Kollisionsgasen wie H₂ oder He kann eine Abtrennung dieser Interferenzen erfolgen.¹¹⁵ Bei der kollisionsinduzierten Dissoziation wird ein neutrales Kollisionsgas – bspw. He – eingesetzt. Dabei kollidieren die neutralen Gas-Atome mit den geladenen Ionenclustern, wobei es im Idealfall zur Dissoziation der Cluster und damit zur Reduktion der Interferenzen kommt. Allerdings ist die Reaktion nur für polyatomare Interferenzen mit einer entsprechend niedrigen Dissoziationsenergie anwendbar.¹²¹ Bei der Interferenzminimierung durch den Effekt der Energiediskriminierung wird die kinetische Energie des Analyten beim Auftreffen auf das Zellgas auf den Analyten übertragen (kinetische Energiediskriminierung). Dieser Effekt ist insbesondere bei Ionenclustern zu beobachten, da hier der Einfluss auf die kinetische Energie am größten ist. Diese Energiedifferenz führt dann zu einer Abtrennung dieser Cluster in der Kollisionszelle.¹²² Eine weitere Möglichkeit der Interferenzreduktion ist die über Ionen-Molekülreaktionen in der ICP-MS. Diese Reaktionen können in fünf Kategorien eingeteilt werden, wobei M⁺ die Reaktion mit dem Analyten darstellt:

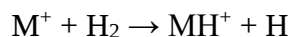
- Ladungstransfer



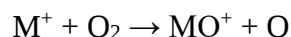
- Protonen-Transfer



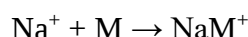
- H₂-Atom-Transfer



- Oxidation



- Assoziation



Die Voraussetzung zur Interferenzreduktion besteht dabei darin, dass die angestrebte Reaktion energetisch begünstigt ist. Ferner darf die Masse des sich ergebenden Produkts nicht mit anderen Massen interferieren.

Zur Vermeidung oder Reduktion von Interferenzen gibt es unterschiedliche Ansätze. Zu den chemischen Maßnahmen zählt z. B. die Minimierung von Interferenzquellen durch die Verwendung von hochreinen Reagenzien bzw. die Vermeidung von Reagenzien, die Elemente enthalten, die zur Interferenzbildung beitragen können (z. B. S, Cl). Aber auch die Abtrennung von Interferenzelementen durch eine Ionenaustausch-Chromatografie wird in aktuellen Untersuchungen häufig eingesetzt.¹²³

2.2.1.2 Tandem-Massenspektrometrie

Zur Interferenzminimierung sowie zur Quantifizierung von Elementverteilungen und der NP-Konzentration wurde die instrumentelle Reduktion der Interferenzen durch die Verwendung der ICP-MS/MS durchgeführt. Bei der ICP-MS/MS sind zwei Q und die Kollisionszelle (Octopol, OP) eingebaut. Die beiden Q dienen als vollwertige Massenfiter, der erste (Q1) kann bei der Selektierung der Zielionen und der zweite (Q2) als vollwertiger Massenfiter für die Reaktionsprodukte eingesetzt werden, während das OP als Kollisions- bzw. Reaktionszelle genutzt wird. In der Reaktions- bzw. Kollisionszelle können mit zusätzlichen Gasen wie Ammoniak (NH₃) oder O₂ Reaktionsprodukte aus dem Analyten generiert und die dadurch entstehenden neuen *m/z*-Verhältnisse gezielt im Q2 eingestellt und detektiert werden. Dabei ist z. B. die Detektion von Ti-Spuren in Umwelt- oder biologischen Matrices im ng·kg⁻¹-Bereich möglich.^{119, 124, 125} In Abbildung 7 ist die schematische Abbildung eines Tripel-Q dargestellt.

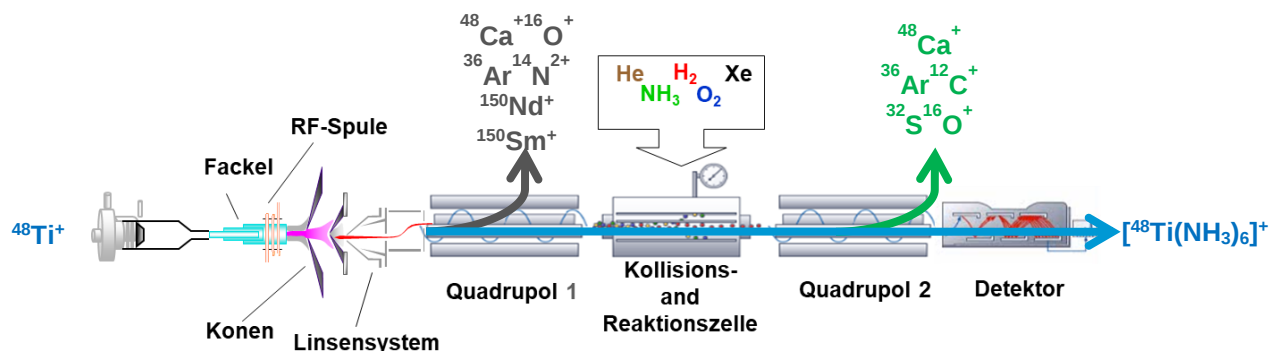


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines induktiv gekoppelten Tandem-Massenspektrometers basierend auf dem ‚Agilent 8800‘ (in Anlehnung an Prüfrock et al. 2012)

Die Funktionsweise des ICP-MS/MS lässt sich am Beispiel der Analyse von Ti in Umweltmatrices veranschaulichen.¹¹⁷ Hierbei muss das in der Natur in hohen Konzentrationen vorkommende Ca (^{40}Ca (96,41 %), ^{44}Ca (2,08 %), ^{48}Ca (0,19 %)) abgetrennt werden (insbesondere das Ca-Isotop 48). Nur so kann ein valides Ergebnis erhalten werden, da hohe Ca-Frachten durch die auftretenden isobaren Interferenzen zu Überbefunden bei der Ti-Detektion führen können. Zur Minimierung von Ca bei der Ti-Detektion wird häufig O_2 als Reaktionsgas verwendet. Dieses bildet mit den Ti-Ionen ein Molekülcluster mit einer Massenverschiebung von $m/z = +16$. Hierbei kann ein großer Teil der vorkommenden Interferenzen abgetrennt werden. Allerdings haben Balcaen et al. in ihrer Studie über die Optimierung der Ti-Detektion in Blutserum festgestellt, dass die Abtrennung des Ca – insbesondere bei der Detektion von Ti im ng L^{-1} -Bereich – mit O_2 als Reaktionsgas nicht ausreicht, da zwar die thermodynamische und kinetische Stabilität von Ti-O-Clustern deutlich höher ist als von Ca, diese aber in geringen Mengen dennoch gebildet werden.¹¹⁷ In ihrer Studie konnten sie zeigen, dass die Verwendung von NH_3 durch die Vielzahl an möglichen NH_3 -Clustern die Analyse von Ti praktisch interferenzfrei mit dem m/z -Verhältnis 150 ($^{48}\text{Ti}(\text{NH}_3)_6^+$) möglich ist, da andere Clusterkombinationen für Ca kinetisch und thermodynamisch stabiler sind, als dies für Ti der Fall ist.

Die durch ICP-MS/MS erreichbare Minimierung von Interferenzen und deren Auswirkungen auf die Analyse können auch durch weitere in der Forschung eingesetzte Massenselektoren ermöglicht werden. Beispiele hierfür sind das hochauflösende ICP-MS über ein Sektorfeld oder die Trennung über die Time-of-Flight (TOF)-Massenanalysatoren.

2.2.1.3 Isotopenanalytik mit dem Multikollektor-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometer

Die Isotopenanalytik gehört zu den herausforderndsten Techniken bei Umweltfragestellungen, da hier schon geringe Einflüsse durch Interferenzen und geringe Konzentrationen – wie es in Umweltproben häufig der Fall ist – die Bestimmung der Zielisotope und einen Vergleich der Verhältnisse von unterschiedlichen Isotopen schwierig macht. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt auf die verwendete Technik zur Charakterisierung von Isotopenverhältnissen näher eingegangen.

Traditionell wurde zur präzisen und akkuraten Bestimmung der Isotopenverhältnisse insbesondere das thermale Ionisationsmassenspektrometer (TIMS) verwendet.¹²⁶ Allerdings sind viele Elemente bzw. Moleküle mit einer hohen Ionisationsenergie, wie beispielsweise TiO_2 , mit dieser Methode nicht oder nur schwer analysierbar.¹⁰⁶ Da auch Elemente mit hoher Ionisierungsenergie mithilfe eines induktiv gekoppelten Plasmas im Vergleich zu TIMS-Systemen relativ problemlos ionisiert werden können, wurde mit dem MC-ICP-MS eine gängige Technik bei der Analyse und Bestimmung von Isotopenverhältnissen eingesetzt.¹⁰⁶ Seit den 1990er-Jahren steigt die Verwendung von MC-ICP-MS-Geräten massiv an, was insbesondere durch die Zunahme von Veröffentlichungen zu diesem Thema deutlich wird.¹²⁷ ¹²⁸ Von anfänglichen ein bis zwei Publikationen in den ersten Jahren konnten nach zwei Jahren schon über hundert Veröffentlichungen identifiziert werden, in denen dieses Thema behandelt wurde. Zu den wesentlichen Vorteilen der MC-ICP-MS gegenüber anderen Techniken – wie der TIMS – gehören die problemlose Probenezufuhr aus wässrigen Säureaufschlüssen und die unkomplizierte Möglichkeit der Verbindung mit der Laserablation der FFF, der Flüssig-Chromatografie oder anderer instrumenteller Analysetechniken. Zusätzlich sind ein hoher Probendurchsatz sowie eine deutlich höhere Massenauflösung möglich als bei konventionellen Q-basierten ICP-MS-Techniken.^{123, 126, 128}

In einem MC-ICP-MS-Instrument wird eine ICP-Ionenquelle mit einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer und mehreren Detektoren wie beispielsweise Faraday-Bechern (Faraday-Cups, FC) oder Sekundärelektronenvervielfachern kombiniert.^{106, 128} Typischerweise orientiert sich der Aufbau dieser Fokussierungsgeometrie an Nier-Johnson.¹⁰⁶ Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Nu-Plasma II basiert auf der schematischen Darstellung aus Abbildung 8. Das ICP dient dabei als Ionenquelle, die Drehschieber- bzw. Turbopumpen sorgen für das entsprechende Hochvakuum von 10^{-8} – 10^{-9} mbar. Die Hochspannung an der Schnittstelle beschleunigt die generierten Ionen, die in das Vakuum gelangen. Hierbei wird der Ionenstrahl

erst durch einen elektrostatischen Analysator (ESA, geschwindigkeits- bzw. energiefokussierend) aufgetrennt und anschließend durch ein magnetisches Sektorfeld (richtungsfokussierend) geführt. Das elektrostatische Sektorfeld besteht aus zwei leicht gekrümmten Kondensatorplatten, die auf konstantem Gleichstrompotenzial gehalten werden. In dieses homogene elektrische Feld treten die beschleunigten Ionen ein. Sie werden von der negativen Platte angezogen und auf eine Kreisbahn gelenkt. Für Ionen gleicher m/z -Verhältnisse, aber unterschiedlicher kinetischer Energien, unterscheidet sich der Radius der Kreisbahnen. Der Elektromagnet dient der Umlenkung des Ionenstrahls. Ionen mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen fliegen im Magnetfeld auf Kreisbahnen mit unterschiedlichen Radien. Die Radien hängen neben der Masse auch von der magnetischen Feldstärke B und der Beschleunigungsspannung U ab. Da das Magnetfeld als Massenanalysator lediglich richtungsfokussierend wirkt, ist die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen beim Verlassen der Ionenquelle der Faktor, der die Auflösung von magnetischen Sektorfeldgeräten entscheidend beschränkt. In dem zusätzlichen elektrostatischen Feld können die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses bezüglich der mittleren Geschwindigkeit korrigiert werden.¹⁰⁶ Die aufgeteilten Ionenströme werden anschließend auf entsprechend positionierte Detektoren fokussiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden FC als Detektoren verwendet.^{105, 106, 126, 128}

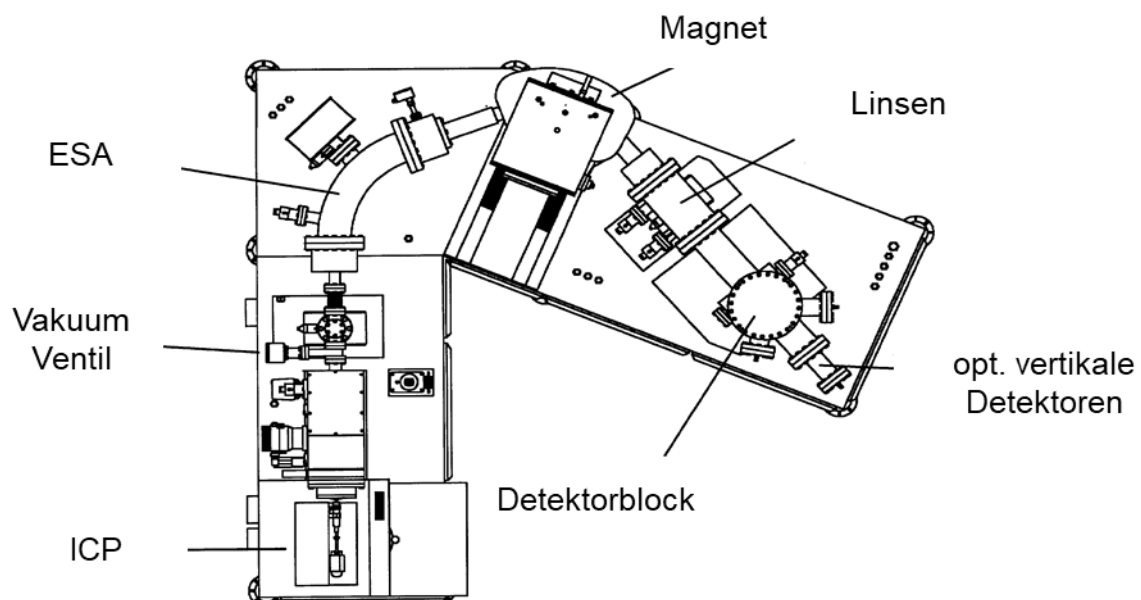


Abbildung 8: Multikollektor-induktiv-gekoppeltes-Plasma-Massenspektrometer-Schema (Yang et al. 2009)¹²⁶

Die FC sind insbesondere wegen ihrer hohen Stabilität und Linearität bei der Bestimmung von hochpräzisen Isotopenverhältnismessungen die Detektoren der Wahl.¹²⁹ Sie werden

typischerweise bei der Detektion von starken Ionenströmen und bei der simultanen Detektion von mehreren Isotopen eingesetzt, wobei jeder Becher je ein m/z -Verhältnis detektiert.^{105, 106, 129} Zur Messung wird der Ionenstrahl in den FC gelenkt; dieser wird dabei auf konstantem Potenzial gehalten. Hierzu müssen die aufgefangenen Ionen durch Elektronen, die über einen angeschlossenen hochohmigen Widerstand (typisch 10^8 – $10^{13} \Omega$) in den FC zu- bzw. abfließen können, ausgeglichen werden.¹²⁶ Am Widerstand fällt deswegen eine Spannung ab, die ein Maß für die Stärke des Stroms ist und z. B. mit einem Elektrometer gemessen werden kann. Die Detektionseffizienz liegt bei nahezu 100 %, sodass der Großteil aller einkommenden Ionen detektiert werden kann.¹⁰² Bei der Bestimmung der Isotopenverhältnisse wird das Ergebnis oft über die Deltanotation angegeben. Bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen werden die Ergebnisse in Bezug auf einen Isotopenstandard wiedergegeben, der als Bezugsgröße (Nullanker) dient. Die Isotopenverhältnisse werden dann über die Abweichung vom Standard definiert. Sollten kein Isotopenstandard verfügbar sein, kann das Isotopenverhältnis auch in Bezug zu einem Konzentrationsstandard angegeben werden.¹³⁰ Die Bestimmung der Ti-Isotopen-Verhältnisse ist aufgrund fehlender Standards und geringer natürlicher Variabilität ($\delta < 4 \text{ ‰}$) sowie vieler möglicher Interferenzen eine analytische Herausforderung. Derzeit sind nur wenige valide Literaturquellen bekannt, in denen eine Beschäftigung mit der Bestimmung von Ti-Isotopenverhältnissen in natürlichen bzw. oder in Asteroidenproben erfolgt ist. So beschrieben Niemeyer et. al erstmalig 1985 Ti-Isotopenverhältnisse über TIMS von Asteroiden. Die ersten Studien mit der MC-ICP-MS-Technik wurden von Leya und Schönbächler et. al publiziert.¹³¹ Sie beschrieben die Schwierigkeit der Isotopenanalytik von Ti und stellten die Notwendigkeit der Nutzung von Separationstechniken zur Abtrennung von Störelementen wie Ca, Cr oder Vanadium (V) und eine erste Möglichkeit, diese zu realisieren, vor. Der Nachteil der hier vorgestellten Technik ist die Nutzung von vielen Trennschritten mit konzentrierter Flusssäure (HF, 40 % w/w) und daraus resultierende Isotopenfraktionierung, die anschließend mit Korrekturfaktoren ausgeglichen werden muss.¹³¹ In einer weiteren Studie von Zhang et. al wird die Erweiterung der Aufarbeitungstechnik von Leya et. al. durch die zusätzliche Möglichkeit, die Störelemente in einer kürzeren Sequenz einzeln abzutrennen und damit die Isotopenverhältnisse dieser Elemente im Vergleich messen zu können, benannt.^{130, 131} Zusätzlich stellten Zhang et. al. in der Arbeit neue Ti-Isotopenverhältnisse von Asteroiden im Vergleich zu Gesteinsproben der Erde vor. Genutzt wurde hierbei die hochauflösende MC-ICP-MS, weil hiermit mit einer Massenauflösung von $m/\Delta m > 11\,000$ häufige polyatomare Interferenzen herausgefiltert werden können (Zhang et. al, 2011). Millet und Daupas präsentierten die Ermittlung des Isotopenverhältnisses von ^{47}Ti und $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ über die

Bestimmung der Isotopie über einen Doppel-Spike aus mit ^{49}Ti und ^{47}Ti angereichertem (80 %) TiO_2 .¹³² Dabei stellten sie die gemessenen Isotopenverhältnisse von Asteroiden und die Eignung eines hochreinen Ti-Drahts als Bezugsstandard vor. Die Messungen zeigen eine hohe Wiederfindung und eine geringe Variabilität der Ergebnisse. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzeugten Ergebnisse basieren auf der Arbeit von Zhang et. al., die ebenfalls ‚NIST SRM 3162a‘ als Ti-Bezugsstandard einsetzten.¹³⁰ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde –soweit bekannt – zum ersten Mal die Isotopenzusammensetzung von TiO_2 -NP bestimmt. Insbesondere der Aspekt, nicht nur gelöste Partikel nach einem sauren Mikrowellendruckaufschluss zu bestimmen, sondern auch die Isotopenverteilung während der Onlinekopplung zwischen MC-ICP-MS und Sedimentations-Feldflussfraktionierung (SdFFF), wurde so zum ersten Mal durchgeführt. Die theoretische Berechnung der Isotopenverhältnisse basiert auf der Arbeit von Kappel et. al. Sie beschrieben die Berechnung der Isotopenverhältnisse eines zeitaufgelösten Signales von Uran (U) aus der Laserablation und berechneten das Verhältnis, wie in dieser Arbeit beispielsweise von $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$, durch die Auftragung der Intensität des Signals des jeweiligen Isotops ^{49}Ti gegen ^{47}Ti .¹³³ Das Isotopenverhältnis ergibt sich dann aus der Steigung nach einer linearen Regression.¹³³

2.2.2 Größenbestimmung von Nanopartikeln

Die Größenbestimmung von partikulären Systemen ist ein wesentlicher Bestandteil bei der Charakterisierung und der Beurteilung ihrer Toxizität. Dies ist insbesondere deswegen von Bedeutung, weil die meisten in Umweltproben vorkommenden Partikel keine einheitliche Größe und Form aufweisen, sondern sich voneinander unterscheiden. Daher müssen Methoden verwendet werden, die sowohl einen Eindruck von der Morphologie als auch von der Oberflächenbeschaffenheit und der Größenverteilung vermitteln können. Die Größe und Morphologie von Partikeln können am exaktesten über elektronenmikroskopische Methoden wie das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und das Rasterelektronenmikroskop (REM) ermittelt werden. Diese sind jedoch aufwendig und ermöglichen bei einer Vielzahl von Proben nur einen Blick auf einen kleinen Ausschnitt der Gegebenheiten. Techniken wie die Einzelpartikelanalyse, die in Kapitel 2.2.2.5 näher erläutert wird, verschaffen hingegen bei bestimmten Proben einen hohen Informationsgehalt zur nummernbasierten Größenverteilung. Trenntechniken wie beispielsweise die FFF ermöglichen außerdem die Auftrennung von komplexen Probengemischen und durch eine zusätzliche Kopplung mit ICP-MS- und Multiwinkellichtstreu(MALS)-Detektoren einen hohen Informationsgehalt bezüglich der Konzentration bestimmter Elemente und der korrespondierenden Größenverteilung.^{24, 134}

Obwohl die NP über eine bestimmte Größe definiert werden, weisen die Partikel selbst in stabilisierten Suspensionen immer eine Verteilung der Durchmesser auf. Je nach untersuchtem Material (z. B. Ti oder Zn) kann sich die Größenverteilung über mehrere Größenordnungen erstrecken. Enge Größenverteilungen, wie sie z. B. bei kontrollierten Synthesen erhalten werden, werden als ‚monodispers‘ bezeichnet. Bei vielen anderen anthropogenen und natürlichen Partikeln kann im Wesentlichen von einer polydispersen Größenverteilung gesprochen werden, da hier eine hohe Varianz der Partikelgrößen vorhanden ist.^{62, 135, 136}

2.2.2.1 Trenntechniken

Die Bestimmung des Durchmessers einer stark polydispersen Probe oder eines Gemisches von NP mit unterschiedlichen Durchmessern mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) oder mithilfe von SP-ICP-MS¹³⁷ stellt aufgrund der Interferenzen oftmals eine Herausforderung dar, da sich einzelne Signale nicht mehr einem bestimmten Partikel zuordnen lassen. Dies geht auf die Überlagerung der Signale bei polydispersen Verteilungen zurück und es kann hierbei zu Über- oder Unterbefunden kommen.¹³⁸ Deshalb werden Trennverfahren wie die FFF, die Hochdruck-Flüssigchromatografie (HPLC) oder die Größenausschlusschromatografie (GPC) – eine Variante der HPLC – eingesetzt. Die verschiedenen Trenntechniken separieren die NP vor der eigentlichen Detektion nach bestimmten physikalischen und chemischen Parametern. Die Auftrennung der Partikel nach Größe reduziert die Komplexität der Probe. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Trenntechnik der SdFFF wird in der Tabelle 2 der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (AF4) und der HPLC gegenübergestellt und kurz erläutert.^{138, 139}

Tabelle 2: Gegenüberstellung verschiedener Trenntechniken

Trenntechnik	Größenbereich	Trennkraft	Anwendung
AFI-FFF (AF4) ¹³⁹	1–10.000 nm	90°-Fluss	Nanopartikel (Ag, Au)
SdFFF ¹⁴⁰⁻¹⁴²	10–50.000 nm	Gravitationsfeld	Nano- und Mikropartikel
ThFFF	10–1000 nm	Temperaturgradient	Polymere
GPC	100 kDa–1 MDa	Diffusionsgradient	Polymere
HPLC	0,1–60 nm	Van-der-Waals-Kräfte	Trennung zwischen Partikeln und ionischen Spezies

Die verschiedenen Trenntechniken haben in der Analytik von NP Vor- und Nachteile. So lässt sich mithilfe der SdFFF im Vergleich zur AF4 ein deutlich umfangreicherer Größenbereich auftrennen, während die maximale Auftrennung zwischen verschiedenen Partikelgrößen mit der AF4 deutlich problemloser zu realisieren ist. Die HPLC ermöglicht eine feine Auftrennung sowie eine Unterscheidung zwischen partikulären und ionischen Spezies, hier können jedoch nur kleine Fraktionen untersucht werden.^{94, 143, 144}

Hochdruckflüssigkeits-Chromatografie

Die HPLC ist ein chromatografisches Trennverfahren für flüssige Proben und kann u. a. für organische und biologische Moleküle sowie für Polymere verwendet werden. Erste Methoden zur Trennung von NP und ihrer korrespondierenden Ionen wurden bereits erfolgreich entwickelt.^{94, 143, 144} Allerdings zeigen die in der Fachliteratur genannten Daten auch eindeutig

die Limitationen dieser Technik auf. So können Partikel ab einem Durchmesser von weniger als 60 nm nicht mehr verlässlich detektiert werden, was diese Technik für die Untersuchung von komplexen Systemen wie Sedimentextrakten und für die Bestimmung von polydispersen TiO_2 -Suspensionen ungeeignet macht, da die feinen Kapillaren der stationären Phase der HPLC-Säulen bei den Analysen schnell verstopft werden und selbst die Verwendung von Vorsäulen nur einen vorübergehenden Effekt hat. Zusätzlich ist die Wiederfindung selbst bei monodispersen Systemen wie Au oder Ag relativ niedrig, da Wechselwirkungen mit dem Material und der stationären Phase trotz der großen Vorteile, dass eine eindeutige Trennung von partikulären und ionischen Bestandteilen unterschieden werden kann und dass kurze Messzeiten realisiert werden können, zu deutlichen Verlusten der injizierten Partikel führen. Für die in dieser Arbeit untersuchte Fragestellung zur Bestimmung der Konzentration und Größenverteilung von NP in verschiedenen Umweltkompartimenten ist die FFF mit dem weiten, dynamischen Bereich geeigneter und wird daher in dieser Arbeit ausschließlich verwendet.

Feldflussfraktionierung

Das Prinzip der FFF wurde erstmals 1966 von J. C. Giddings beschrieben.¹⁴⁵ Der Begriff FFF beschreibt eine Gruppe von Trenntechniken, die auf entgegengesetzten Flüssen bzw. Feldern basieren. So wird z. B. bei der SdFFF auf ein im 90°-Winkel zur Fließrichtung stehendes Gravitationsfeld gesetzt, das entweder durch die reine Erdbeschleunigung oder über eine Zentrifuge erzeugt wird. Anders als bei der Chromatografie ist dabei keine stationäre Phase vorhanden, mit der die Probe in Wechselwirkung treten kann. Realisiert wird das Prinzip mit einem dünnen Kanal, der von einem Eluenten durchflossen wird. Durch die geringe Kanalhöhe zwischen 0,1 und 0,5 mm wird ein laminarer Fluss mit einem parabolischen Flussprofil erzeugt. Senkrecht zu diesem Fluss wird die Trennkraft angelegt. Die Techniken, zur Bestimmung der Größenverteilungen hängen von der Wahl des zu untersuchenden Materials ab. Besitzt das untersuchte Material eine elektrische Ladung, kann ein elektrisches Feld zur Trennung angelegt werden (elektrische FFF). Heterogene Partikelsuspensionen, die auch Partikel mit einem Durchmesser >100nm aufweisen, können mit der SdFFF (Zentrifugalfeld) bestimmt werden. Bei Partikeln zwischen 10 und 100 nm kann die Fluss-FFF bei der Bestimmung von Partikelgröße oder Molmassenverteilung eingesetzt werden. Bei der regulären FFF wird durch die feldinduzierte Wanderung der Teilchen ein exponentielles Konzentrationsprofil gebildet, dem die Diffusion entgegenwirkt. Im Vergleich zur Chromatografie ist die Trennkraft jedoch relativ schwach, weshalb die FFF auch als schonendes Trennverfahren bezeichnet wird. Als Trennkraften können, wie oben bereits beschrieben, eine Gravitations- oder Zentrifugalkraft (SdFFF, CFFF), ein zusätzlicher senkrechter Fluss (Fluss-FFF [FlFFF]) oder ein thermisches Feld fungieren (thermische FFF [ThFFF]). Je nach Art des angelegten Trennfeldes wird die Probe nach ihren physikalischen Eigenschaften getrennt.¹⁴⁶

Bei der in dieser Arbeit verwendeten SdFFF basiert die Trennung auf einem Massenunterschied zwischen dem Eluenten und den Partikeln. Je höher hier die Unterschiede ausfallen, desto eher werden zwei Partikel voneinander getrennt, wobei bei bekannter Dichte auf die Größe der untersuchten Partikel geschlossen werden kann. In Abbildung 9 sind die Trennung und das Trennprinzip schematisch für die Zentrifugal-FFF dargestellt. Das im 90°-Winkel wirkende Feld kann dabei durch ein beliebiges Trennfeld ersetzt werden, wodurch z. B. die Trennung von magnetischen NP durch ein elektromagnetisches Feld möglich wird.

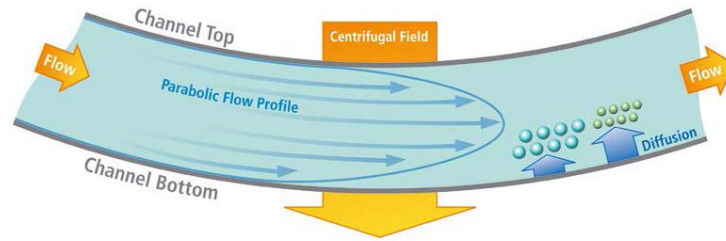


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Trennprinzips bei der Zentrifugal-Feldflussfraktionierung (,Postnova Analytics GmbH‘)

Der Ablauf eines FFF-Experimentes ist für alle Trennfelder gleich und besteht aus vier Hauptabschnitten: der Injektion, der Fokussierung/Equilibrierung, der Trennung und der Elution der Partikel. Nach der Injektion der Probe werden die injizierten Partikel durch die angelegte Trennkraft in Richtung Kanalboden gedrängt. Anschließend erfolgt die Relaxation bzw. Fokussierung der Probe im Kanal, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen der angelegten Trennkraft und der Diffusion der Partikel durch die Brown'sche Molekularbewegung einstellt. Es kommt zu einer horizontalen Verteilung der Partikel im Kanal, je nachdem, wie stark oder schwach diese vom angelegten Trennfeld beeinflusst werden. Während der Elution, die auch als ‚Brown'sche Elution‘ bezeichnet wird, werden die Partikel als erstes detektiert, die keine oder nur eine geringe Wechselwirkung mit dem angelegten Trennfeld haben und somit am weitesten vom Kanalboden entfernt und der höchsten Flussrate ausgesetzt sind. Zum Schluss folgen die Partikel, die durch das Trennfeld am stärksten beeinflusst wurden und am dichtesten am Kanalboden entlangwandern. Bei der Analyse von besonders polydispersen Proben mit Partikeln, die größer als 1–2 μm sind, kann es aufgrund der Größe auch zu einer sterischen Elution kommen, da sich die Partikel trotz der großen Wechselwirkung mit dem Bereich mit hoher Fließgeschwindigkeit überschneiden und somit schneller eluieren.^{145, 146}

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Variante ist die SdFFF, die erstmals ebenfalls von J. C. Giddings beschrieben und eingesetzt wurde.¹⁴⁵ Die Fraktionierung erfolgt in einem parabolischen Kanal, der aus zwei Edelstahlplatten und einem Teflon-Abstandshalter (Spacer) besteht. Der Kanal ist nach dem Prinzip einer Durchlaufzentrifuge konzipiert und kann auf eine definierte Rotationsgeschwindigkeit beschleunigt werden. Der trapezförmige Abstandshalter bestimmt dabei die Höhe des Kanals. In Abbildung 10 ist der schematische Aufbau der verwendeten SdFFF der Firma ‚Postnova‘ dargestellt.

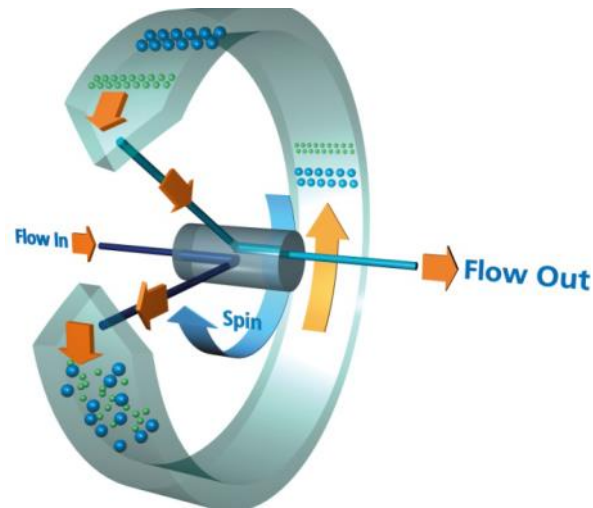


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Sedimentations-Feldflussfraktionierung von ‚Postnova‘ (‚Postnova Analytics GmbH‘)

Im Vergleich zur asymmetrischen FFF bietet die SdFFF durch die Abwesenheit einer Membran innerhalb des Trennkanals den Vorteil, dass es keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Membran gibt, die die Wiederfindungen während der Trennung deutlich negativ beeinflussen, wie es in den Studien von Sötebier et al.¹⁴⁷ bereits beschrieben wurde. Hier wurde über Wiederfindungsraten zwischen 20 und 45 % der injizierten Partikel berichtet sowie über die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Membran. Die Membran erschwert die Detektion und Charakterisierung von natürlichen Partikeln. Um die Einflüsse auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Partikel durch die Membran zu minimieren, wurde die SdFFF eingesetzt. Ein weiterer Grund für den Einsatz der SdFFF ist der deutlich größere dynamische Größenbereich über mehrere Größenordnungen im Vergleich zur AF4. Ein großer bestimmbarer dynamischer Bereich für die Partikelgröße ist wesentlich für die Charakterisierung, da die untersuchten Partikel im Rahmen dieser Arbeit eine breite und die untersuchten Umweltproben eine heterogene Größenverteilung aufweisen. Nachteilig beim Einsatz der SdFFF ist die niedrigere Größenauflösung im Vergleich zur AF4. Ein weiterer Nachteil bei der Untersuchung von unbekannten NP ist die Voraussetzung, dass die Dichte der untersuchten Partikel bekannt ist, da die entsprechende Größenverteilung ansonsten nicht bestimmt werden kann.

Die theoretischen Grundlagen zur Umrechnung der Retentionszeiten, die mit der SdFFF aufgenommen wurden, in eine Partikelgrößenverteilung basieren auf den Arbeiten von J. C. Giddings. Zur Berechnung des theoretischen Durchmessers wurde zunächst angenommen, dass die Flussdichte (J_x) für verdünnte Lösungen in der SdFFF gemäß Gleichung 1 definiert ist.

$$J_x = -D \frac{dc}{dx} + U_c \quad (1)$$

Gemäß Konvention ist die Koordinate x die Distanz zwischen den beiden Wänden des Trennkanals. Weiterhin stellt D den Diffusionskoeffizienten, c die Partikelkonzentration und U die feldinduzierte Driftgeschwindigkeit dar. Daraus ergibt sich für ein durch Zentrifugation induziertes Sedimentationsfeld (siehe Gleichung 2):¹⁴⁸

$$U = \frac{F}{f} = - \frac{m(1-\frac{\rho}{\rho_s})\omega^2 r_0}{f} \quad (2)$$

r_0 = Rotationsradius, ρ = Dichte Lösungsmittel, ρ_s = Partikeldichte

Bei Annahme, dass U konstant ist, und dass sich in dem betrachteten Segment eine Gleichgewichtsverteilung der Lösung gebildet hat, kann aus Umformung und Substitution der Gleichung 2 folgende Differenzialgleichung erhalten werden (Gleichung 3):¹⁴⁸

$$\frac{d \ln c}{dx} = - \frac{m(1-\frac{\rho}{\rho_s})\omega^2 r}{fD} \quad (3)$$

Bei Annahme, dass die rechte Seite konstant ist, ergibt sich für die Integration für $x = 0$ bis $x = \omega$ (Gleichung 4):¹⁴⁸

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left(- \frac{m(1-\frac{\rho}{\rho_s})\omega^2 r}{fD}\right) = \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \quad (4)$$

Daraus ergibt sich, dass sich die Konzentration c_0 bei $x = 0$ herleiten lässt. Diese exponentielle Gleichung hat eine Schichtdicke, definiert über den Längenparameter l , der komplett über die Gleichung 4 definiert ist. Nach Umformung und Einsetzen der Einsteinbeziehung $D = kT/f$, kann fD durch kT ersetzt werden; außerdem kann $\omega^2 r$ durch den Beschleunigungsparameter G ersetzt werden. Dies ist möglich für Zentrifugal- und Gravitationskräfte. Abschließend wird $(1-\rho/\rho_s)$ durch $\Delta\rho/\rho_s$ ersetzt, wobei $\Delta\rho = \rho_s - \rho$ definiert ist. Daraus ergibt sich Gleichung 5:^{146,}

148

$$l = \frac{kT}{mG\Delta\rho/\rho_s} \quad (5)$$

Wenn Gleichung 5 durch ω dividiert wird, ergibt sich der dimensionslose Retentionsparameter λ ($\lambda=l/\omega$). Aus der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt, kann m durch $\rho\pi d^3/6$ ersetzt werden. Daraus ergibt sich Gleichung 6:

$$\lambda = \frac{6kT}{\pi d^3 G \omega \Delta \rho} \quad (6)$$

k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur in K, w = Kanaldurchmesser,
 ω = Winkelbeschleunigung, m = Partikelmasse

Aus Gleichung 6 lässt sich die Retentionskonstante (R) berechnen; diese ist definiert als t_0/t_r .¹⁴⁶
 Sie kann experimentell mit der SdFFF bestimmt werden und ist eine Funktion des Parameters λ (siehe Gleichung 7):

$$R = \frac{t_0}{t_r} = 6\lambda \left[\coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 2\lambda \right] \quad (7)$$

t_0 = Todzeit, t_r = Retentionszeit

Die theoretische Partikelgröße lässt sich jetzt durch die Umformung beider Formeln über die gemessene Retentionszeit errechnen (siehe Gleichung 8):

$$d = \left[\left(\frac{6kT}{\pi G w \Delta \rho t_0} \right) t_r \right]^{1/3} \quad (8)$$

G = zentrifugale Beschleunigung, $\Delta \rho$ = Dichtedifferenz zwischen Partikeln und Laufmittel

2.2.2.2 Größenbestimmung über die Multiwinkel-Lichtstreuung

Die Umrechnung der Retentionszeit t_r in den Durchmesser d (siehe Gleichung 3) anhand der FFF-Theorie von Giddings gilt nur für annäherungsweise sphärische Partikel. Aber auch Wechselwirkungen mit dem Kanal oder den Kapillaren sowie eine Überladung des Trennkanals können zu einer Verfälschung der Werte führen. Als sinnvolle Ergänzung zum Konzentrationssignal der ICP-MS hat sich die Onlinekopplung mit MALS erwiesen.

Voraussetzung für die Messung der Größenverteilung ist die elastische Streuung an den gewünschten Zielpartikeln. Hierzu sollte das Brechungsindexinkrement (Δn) zwischen Lösungsmittel und Partikel festgestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei allen Versuchen ein 21-Winkel-MALS-Detektor verwendet, um zusätzlich zu dem Konzentrationssignal eine weitere Möglichkeit zu haben, die Größenverteilung zu bestimmen. Die Partikelgröße wird in Form des Streumassen- bzw. Gyrationradius (r_g) ermittelt und lässt sich über die von Wyatt im Jahr 1998^{149, 150} postulierte Theorie berechnen. Die Größe ergibt sich dabei aus der Summe der Masse der Atome (m_i) und dem mittleren Abstand der Atome vom Streuzentrum (r_i) bzw. dem Gyrationradius (siehe Gleichung 9):

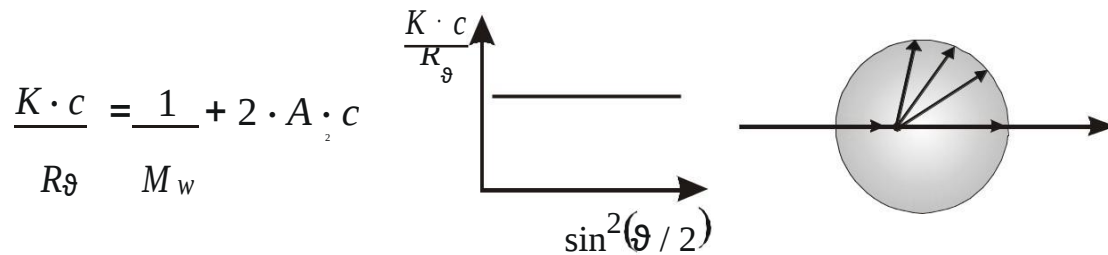
$$r_g = \frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} \quad (9)$$

Aus r_g lässt sich mithilfe von Umrechnungsfaktoren auch der geometrische Radius für entsprechende Partikelformen wie Kugeln, Hohlkugeln oder Stäbchen bestimmen.¹⁵¹ Für größere Partikel ist damit eine hohe Zahl an detektierten Winkeln notwendig. Eine Möglichkeit der Radienbestimmung größerer sphärischer Partikel ist z. B. die Mie-Theorie für größere sphärischere Partikel oder die Theorie der Debye-Streuung für mittlere Partikel im Bezug zur Wellenlänge. Partikel, deren Durchmesser deutlich kleiner als die Wellenlänge λ des Lasers $d \leq \lambda/20$ sind, werden als Punktstreuer betrachtet und ihr Streulicht als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Bei der Lichtstreuung an Objekten mit einer Größe von $\lambda < d < \lambda/20$ besteht eine Winkelabhängigkeit der Streuintensität (I_θ , Debye-Streuung) für vertikal polarisiertes Licht. Dies ist damit zu erklären, dass diese Objekte im Gegensatz zu den kleinen Partikeln (Rayleigh, $d \leq \lambda/20$), die nur ein Streuzentrum pro Objekt aufweisen, mehrere Streuzentren pro Objekt aufzeigen können. Für Teilchen, deren Durchmesser d kleiner als die Wellenlänge λ ist, kann nur destruktive Interferenz auftreten.

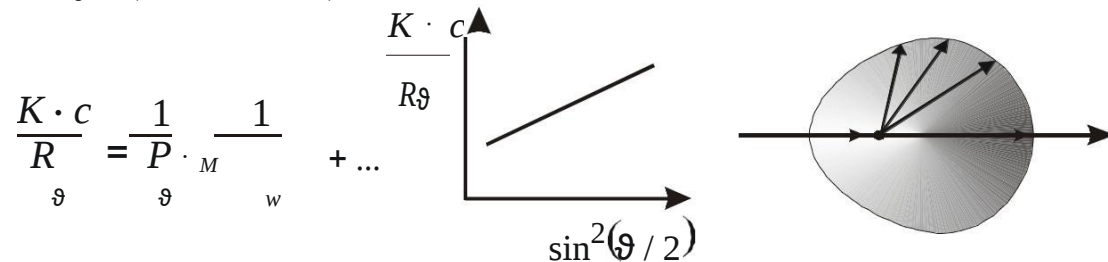
Dabei ist bei der Winkelabhängigkeit der Streuintensität der Gangunterschied bei einem Winkel von 0° gleich null und weist bei einem Winkel von 180° sein Maximum auf.

Die Lichtstreuung an großen Objekten (Mie-Streuung): Objekte, deren Größe angegeben als Durchmesser d gleich oder größer der Wellenlänge λ ist, weisen wie auch bei der Debye-Streuung mehrere Streuzentren pro Partikel auf. Die Distanz zwischen den einzelnen Streuzentren, sind zum Teil so groß, dass die elastisch gestreute Strahlung sowohl konstruktiv als auch destruktiv interferiert werden. In Abbildung 11 sind die verschiedenen Streutheorien dargestellt.¹³⁶

1. Rayleigh ($d < \lambda/20$)



2. Debye ($\lambda/20 < d < \lambda$)



3. Mie ($d > \lambda$)

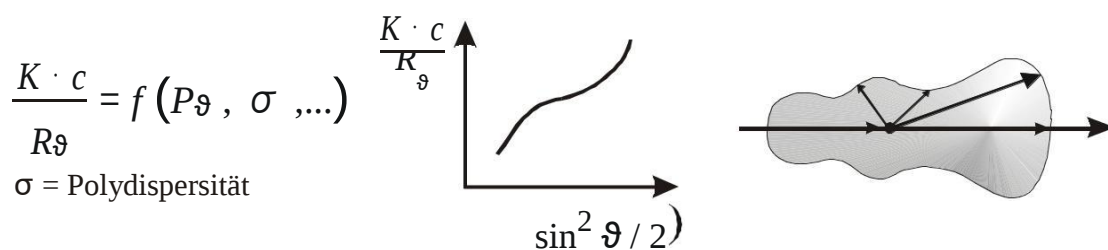


Abbildung 11: Lichtstreutheorien zur Bestimmung der Größe von NP je nach Verhältnis der Größe zur eingesetzten Wellenlänge¹³⁶

Der Kanal dient bei SdFFF-MALS damit nur der Trennung, während die Berechnung von absoluten Molmassen oder die Größenbestimmung mithilfe eines MALS- und Konzentrationsdetektors (UV/VIS oder ICP-MS) erfolgt. Die gewonnenen Parameter können zusätzlich Informationen zur Partikelform bzw. zur Offenheit der untersuchten Struktur liefern.^{40, 108, 138, 150}

2.2.2.3 Elektronenmikroskopie

Die zur Visualisierung und Messung geeignetste Methode zur Bestimmung der Größe und Form von NP ist die Elektronenmikroskopie mit den beiden Haupttechniken der TEM und der REM. Die Elektronenmikroskopie besitzt als einzige optische Methode eine Auflösung, die je nach verwendetem Mikroskop und Verfahren bis in den Subnanometerbereich reicht.¹⁵² Das Auflösungsvermögen ist entsprechend der Gleichung von Abbe von der Wellenlänge λ abhängig (siehe Gleichung 10):

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (10)$$

d = Auflösungsvermögen, $n \cdot \sin(\alpha)$ = numerische Apertur, α = halber Öffnungswinkel des Objektivs, n = Brechungsindex der Probe

Die TEM und die REM sind zwar aufwendig, gehören aber auch zu den Standardverfahren zur Charakterisierung von partikulären Systemen. Die erreichbare Auflösung liegt bei 50 pm (TEM) bzw. bei 1 nm (REM). Basierend auf der hohen Auflösung werden beide Verfahren in der Nanotechnologie zur Größenbestimmung^{152, 153} und zur Berechnung der Polydispersität nanoskaliger Partikel verwendet. Die Auflösung hängt, wie beschrieben, von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ab, die sich umgekehrt proportional zur Beschleunigungsspannung verhält. Bei einer Beschleunigungsspannung von 180 kV liegt die Wellenlänge bei ca. 3 pm, während bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV die Wellenlänge bei ca. 2 pm liegt. Folglich lässt sich durch die Erhöhung der Beschleunigungsspannung auch die Auflösung des Mikroskops erhöhen. Der Aufbau der Elektronenmikroskope orientiert sich stark am Aufbau von Lichtmikroskopen, nur dass statt sichtbarem Licht ein Elektronenstrahl zur Bildgebung verwendet wird (siehe Abbildung 12). Elektronenmikroskope werden außerdem im Hochvakuum betrieben, um eine unnötige Streuung an Gasatomen/-molekülen zu verhindern bzw. zu minimieren. Als Elektronenquelle wird meist eine klassische Wolfram-Glühkathode oder für die hochauflösende TEM (HR-TEM) eine Feldemissionskathode verwendet.^{41, 102, 154}

Der gebildete Elektronenstrahl wird über ein elektrisches Feld von der Kathode zur Anode beschleunigt. So wird er über mehrere Linsensysteme fokussiert und auf die Probe gelenkt. Die Bildgebung erfolgt entweder über einen Detektor unter der Probe, der die Transmission misst (TEM), oder über Detektoren, die die zurückgestreuten Elektronen detektieren („Backscatter-TEM“). Bei REM-Versuchen wird der Elektronenstrahl über die Probe gefahren (Raster) und die gestreuten Elektronen erzeugen ein 3-D-Bild.

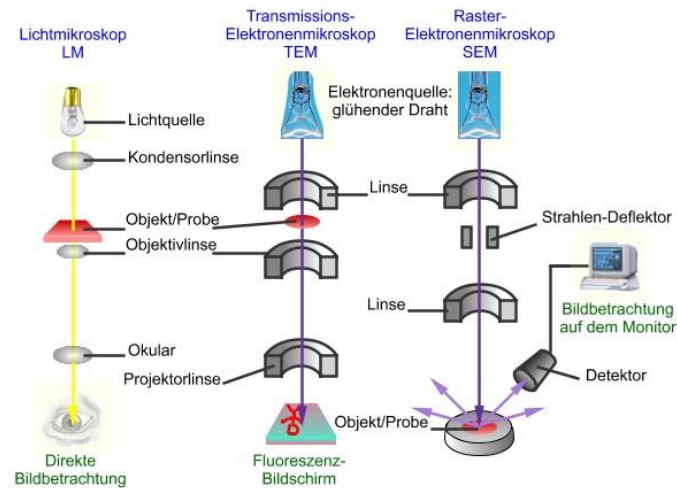


Abbildung 12: Vergleich des schematischen Aufbaus von Licht-, Transmissionselektronen- und Rasterelektronenmikroskopen¹⁵⁵

2.2.2.4 Einzelpartikel-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

In der SP- oder Einzelpartikel-ICP-MS wird ein Messmodus mit kurzen Integrationszeiten (Dwell-Times) von weniger als 10 ms gewählt.^{3, 156} Heutige Messinstrumente können mit Integrationszeiten von weniger als 5 μ s sowie schnellen und großen Speichermöglichkeiten eine hohe Auflösung und niedrige Nachweisgrenzen der Partikelgröße erreichen.^{22, 157} Die Vorzüge der SP-ICP-MS liegen in der simplen und schnell durchzuführenden Analyse. Ziel ist es, im vorgegebenen Integrationszeitraum am Detektor maximal ein Partikelevent aufzuzeichnen. Aus diesem Grund ist nicht nur die kurze Integrationszeit von Bedeutung, sondern die zu messenden Proben müssen auch eine hohe Verdünnung aufweisen. Bei zu hohen Konzentrationen oder zu langen Integrationszeiträumen nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass während der Detektion zwei oder mehr Partikel detektiert werden, was zu einer Unterschätzung des gemessenen Durchmessers führt (siehe Abbildung 13, Zeitpunkt 2). Außerdem muss die Detektion von abgeschnittenen Partikelevents (siehe Abbildung 13, Zeitpunkt 3) ebenfalls minimiert werden. Im Idealfall wechseln sich Einzelpartikelevents (siehe Abbildung 13, Zeitpunkt 1) und Untergrund (siehe Abbildung 13, Zeitpunkt 4) ab, da so eine optimale Aussage über die Partikel getroffen werden kann.

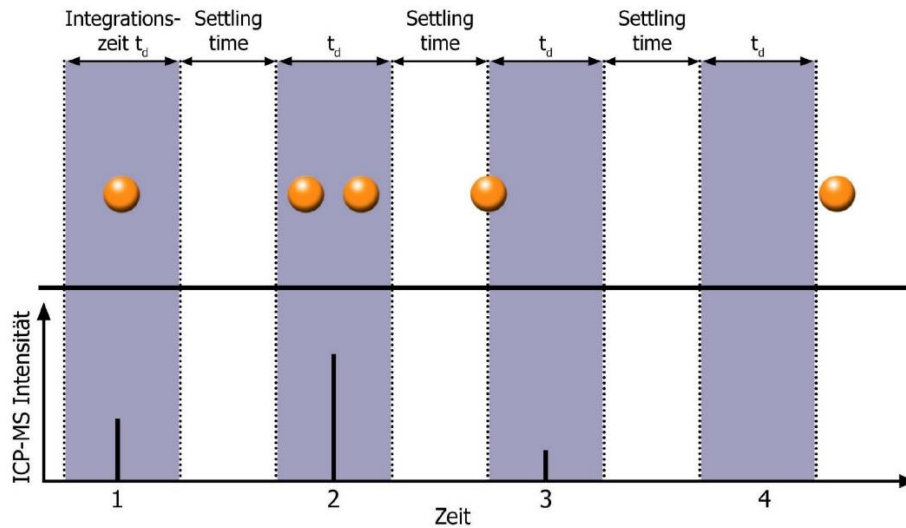


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Nanopartikel-Detektion bei der Single-Particle-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie³

Die Verdünnung und der gesamte Detektionszeitraum sollten außerdem so gewählt werden, dass eine Mindestanzahl von 1000 Partikeln detektiert wird, um eine aussagekräftige statistische Verteilung zu erhalten und die gewünschten Informationen möglichst präzise ableiten zu können. Aus den erhaltenen Messdaten lassen sich drei Klassen von Informationen ableiten¹³⁷:

(I) Unter der Annahme, dass es sich um sphärische Partikel handelt, kann der Partikeldurchmesser errechnet werden (Gleichung 11).

$$d_{NP} = \sqrt[3]{\frac{6 m_{NP}}{\pi \cdot \rho_{NP}}} \quad (11)$$

Durchmesser Nanopartikel = d_{NP} , Masse der Nanopartikel = m_{NP} , Dichte der Nanopartikel = ρ_{NP}

(II) Auf Grundlage des Untergrundsignals und anhand von dessen Intensität lässt sich auf den Anteil an ionischen und gelösten Spezies schließen.

(III) Die Anzahl der Partikelevents gibt Aufschluss über die Anzahl und die Verteilung der Partikel.

Die Verteilung der Partikelgrößen und -anzahl wird im Normalfall mittels einer Auswertungsdatei, die von Peters et al.¹³³ entwickelt wurde, bestimmt. Hierbei wird zunächst die Signalverteilung eines Experiments (Signalintensität gegen Häufigkeit) aufgetragen.

Die Ergebnisse können visuell die Grenzen zwischen Untergrund- und Partikelsignalen darstellen. Aus dem Signal des Untergrundes kann auch der gelöste Anteil an Ionen ermittelt werden. Durch eine Kalibriergerade mit wässrigen Standardlösungen und der zuvor bestimmten Transporteffizienz wird aus der Intensität der erhaltenen Signale die Masse pro NP berechnet.

Wenn die Form des Partikels ebenfalls bekannt ist, kann aus der Masse des Partikels dessen geometrischer Durchmesser berechnet werden.

Die SP-ICP-MS ist eine potente Methode, um geringe Konzentrationen von NP in unterschiedlichen Milieus zu detektieren. Sie eignet sich auch zur Detektion von NP und besonders komplexen und hochverdünnten Proben, wie es z. B. Studien v. d. Kammer belegen.^{99, 158} Allerdings kann auch die SP-ICP-MS nicht alle Facetten in der NP-Analytik abdecken. So scheitert sie z. B. an der Messung von interferierten Elementen in Umweltmatrices oder an der Messung von äußerst polydispersen Proben. Einige Ansätze zum Ausgleich dieser Schwächen lieferten D. Günther et al. und F. v. d. Kammer et al.^{159, 160} durch den Einsatz und die Entwicklung eines ICP-TOF-MS, durch das die simultane Bestimmung und Quantifizierung von mehreren m/z -Verhältnissen und dadurch auch die Bestimmung von Elementmustern in Einzelpartikelevents möglich wurde. Diese Technik erlaubt z. B. die Unterscheidung von anthropogenen NP von natürlich entstandenen Partikeln über die Kalkulation von Elementverhältnissen.¹⁶⁰ Dennoch bleibt in vielen Fällen der Einsatz von robusten Trenntechniken bei der Analytik von komplexen Umweltmatrices unerlässlich.

2.3 Methoden zur Probenvorbereitung für die Gewinnung von Nanopartikeln aus Umweltproben

Die Probenvorbereitung stellt einen der wesentlichen Aspekte bei der Analytik von NP und Nanomaterialien in komplexen Matrices wie Umwelt- oder Biotaprobe dar. Zurzeit besteht eine Forschungslücke in Bezug auf die Einflüsse der Probenahme, des Probenhandlings, der Lagerung und der Aufbereitung.⁹⁸ Nanopartikuläre Systeme sind besonders empfindlich gegenüber externen Faktoren wie dem pH-Wert, der Ionenstärke, der Lichteinstrahlung und der Temperatur.^{41, 53, 103, 161} Erschwerend kommt hinzu, dass diese Systeme praktisch nie im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen und damit auch ständigen Veränderungsprozessen unterworfen sind.^{102, 134, 162-164} Des Weiteren muss bei der Untersuchung von Sediment- und Bodenproben beachtet werden, dass die Verteilung der NP in den Proben auch eine gewisse Heterogenität beinhalten kann.^{22, 163, 165}

So beschrieben von der Kammer et al.^{98, 166} beispielsweise die Aufarbeitung von Boden- und Sedimentproben zur Gewinnung und Quantifizierung von CeO₂-Partikeln und weisen in ihrer Arbeit auf die Probleme bei der Aufbereitung dieser Art von Proben und der wenig aussagekräftigen Extraktion und Quantifizierung der in den Proben enthaltenen NP hin. Es konnten hier eine verstärkte Agglomeration sowie niedrige Wiederfindungsraten zwischen

15 % und 30 % beobachtet werden. Sie konnten zeigen, dass mit den aktuellen Methoden eine quantitative Bestimmung von Metalloxidpartikeln mit den im Folgenden vorgestellten Techniken der Aufbereitung nicht möglich war. So wurden die Auswirkungen auf die Größenverteilung und die Wiederfindung der NP in Bezug auf die Aufarbeitungsmethode der genommenen Sedimentproben untersucht. Die Proben wurden gesiebt und anschließend mit den Zielpartikeln versetzt, worauf sich die Aufarbeitung durch Extraktion und Homogenisierung sowie milde Techniken wie die Ultraschallbehandlung mit geringer Inputenergie anschlossen. Dabei wurden Bedenken aufgezeigt, dass die quantitative Extraktion durch eine irreversible Bindung der NP an größere Partikel nicht möglich sei.

Ein weiteres verbreitetes Verfahren zur Extraktion von Metall-NP, insbesondere von Ag- und Au-NP aus wässrigen Lösungen, ist die Cloud-Point-Extraktion (CPE). Hier werden Mizellenbildner wie Triton X-114 zugegeben. Das eingebrachte Reagenz bindet sich im Idealfall reversibel an die Partikel und bei Erreichen der kritischen Mizellen-Konzentration sowie der benötigten Temperatur bilden sich entsprechende Mizellen, in denen die NP eingeschlossen sind. Anschließend können die Partikel durch Zentrifugation abgetrennt werden. Für Au und Ag kann dabei eine hohe Anreicherung bis zu einem Faktor von 100 erreicht werden. Zudem kann die Wiederfindung bei entsprechender Optimierung und Matrix bis zu 100 % betragen.^{164, 167} Allerdings ist diese Technik nur auf Partikel beschränkt, die eine entsprechende Bindung mit den Mizellenbildnern eingehen. Bis jetzt wurde sie hauptsächlich bei metallischen NP angewendet. Die Verwendung bei Metalloxiden, insbesondere bei TiO₂, ist laut der vorliegenden Fachliteratur schwierig und bei komplexen Matrices mit einer Vielzahl an Partikeln nicht selektiv genug.^{22, 23, 164, 168}

Weitere bekannte Verfahren wie die Festphasenextraktion (SPE, von engl.: Solid-Phase-Extraction) können nur bei geringer Matrixfracht eingesetzt werden, da diese signifikante Beeinflussungen durch Matrixkomponenten aufweisen können. Bei der SPE beispielsweise erfolgt die Extraktion des Analyten auf einer Säule, die üblicherweise mit alkylfunktionalisiertem Kieselgel beladen ist. Die zu extrahierende Probe wird über die Säule geleitet, wobei der Analyt zurückgehalten wird. Dieser kann anschließend unter geeigneten Bedingungen wieder freigesetzt werden, wozu meist nur eine geringe Menge organischen Lösungsmittels notwendig ist. In einer der wenigen zu diesem Thema erschienenen Arbeiten von L. Zhao (2012) über das Verhalten von mesoporösen Materialien bei der Probenpräparation und von K. Leopold über die Liganden-unterstützte Extraktion von Edelmetall-NP aus Trinkwasser wird ein Anreicherungsfaktor von bis zu 250 für die Edelmetallpartikel (Ag, Au)

erreicht.^{169, 170} Die zitierten Arbeiten zeigen jedoch auch die Schwachstellen dieser Extraktionsmethode: Die Analysezeit für eine Probe betrug mehrere Stunden und selbst geringe Konzentrationen von natürlichem organischem Material (NOM) konnten die Ergebnisse signifikant beeinflussen und zu Artefakten führen, die selbst durch eine Behandlung mit H₂O₂ für 24 h nicht komplett unterdrückt wurden. Bei höheren NOM-Konzentrationen, wie sie in Gewässerproben vorkommen, versagte diese Methode vollständig.^{169, 170}

Diese und weitere Arbeiten zeigen, dass es bei der Extraktion von NP aus Umweltproben noch Unsicherheiten gibt und dass große Lücken bezüglich der Ausgestaltung des quantitativen Extraktionsprozesses bestehen, sodass valide Aussagen über den Gehalt und die Charakteristiken der NP in der Umwelt kaum getroffen werden können.^{40, 102, 160, 171}

3. Material und Methoden

3.1 Versuchsaufbau

Bei jeglicher Tätigkeit mit den für diese Untersuchung benötigten Gefahrenstoffen müssen die entsprechenden Sicherheitsanweisungen befolgt und die Abfälle nach der erfolgten Einstufung getrennt, gesammelt und anschließend fachgerecht entsorgt werden. Zur Herstellung der wässrigen Lösungen wurde mit einem ‚Millipore-Elix3/Milli-Q-Element-Reinstwassersystem‘ hergestelltes Reinstwasser verwendet. Die Arbeitsschritte wurden, wenn durchführbar, in einem Reinraum der Klasse 10 000 oder der Klasse 1000 durchgeführt. Bei Arbeiten in Laboratorien ohne Reinraumklassifikation wurde unter einer Reinraumwerkbank der Klasse 100 gearbeitet. Alle verwendeten Gefäße wurden vor der erstmaligen Verwendung 7 Tage in 1 % hochreiner Salpetersäure (HNO_3) eingelegt und anschließend gründlich mit Reinstwasser gespült. Für die Reinigung der HNO_3 (‚Suprapure‘, ‚Merck‘, Darmstadt, D) und der Salzsäure (HCl) (‚Suprapure‘, ‚Merck‘, Darmstadt, D) wurde eine zweistufige Quarzsubboilinganlage (‚AHF analysentechnik AG‘) angewendet.

3.1.1 Reagenzien und Standards

Im Rahmen dieser Dissertation wurden nur die im nächsten Abschnitt aufgelisteten Chemikalien und Reagenzien (siehe Tabelle 3), Referenzmaterialien und Standards (siehe Tabelle 4) sowie Verbrauchsmaterialien (siehe Tabelle 5) verwendet

Tabelle 3: Chemikalien und Reagenzien

Chemikalien und Reagenzien	Hersteller/Händler
Aeroxide P25	Evonik Industries, Marl, D
AeroDisp W740x	Evonik Industries, Marl, D
Aeroxide T805	Evonik Industries, Marl, D
Ammoniak-Heliumgemisch (10/90, N5)	Air Liquide, Hamburg, D
Argon N5	Linde Gas, Hamburg, D
BASF UV (TiO ₂)	BASF AG, Ludwigshafen, D
FI-70	Fischer-Scientific Inc., Waltham, Ma, USA
Flusssäure (HF, 40 %)	Carl Roth, Karlsruhe, D
Natriumchlorid > 99.9 %	Carl Roth, Karlsruhe, D
Natriumdodecylsulfat > 99.9 %	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, D
Natriumhydroxid > 99.9 %	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, D
Methanol (70 %)	ACS
Rutil < 5 µm (TiO ₂ -Pigment)	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, D
Rutil < 100 nm(TiO ₂ -Nano)	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, D
Rutil tracemetals (TiO ₂ -Pigment)	Sigma Aldrich Chemie, Steinheim, D
TEGO Dispers W752 (Polycarboxylat Ether)	Evonik Industries, Marl, D
Tetrafluoroborsäure (HBF ₄)	Chem-Lab NV, Zedelgem, B
USNANO 5 nm (TiO ₂ -Nano)	US Nano Inc., Houston, TE, USA
USNANO 50 nm (TiO ₂ -Nano)	US Nano Inc., Houston, TE, USA
USNANO 100 nm (TiO ₂ -Nano)	US Nano Inc., Houston, TE, USA

Tabelle 4: Referenzmaterialien und Standards

Standards und Referenzmaterialien	Hersteller/Händler
Calcium (10 g L ⁻¹) in 7 % HNO ₃	Merck, Darmstadt, D
ESI 38 in 7 % HNO ₃	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-112 in 7 % HNO ₃ (Multielement)	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-113 in 7 % HNO ₃ (Multielement)	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
ESI-114 in 7% HNO ₃ & 1,2 % HF (Multielement)	Inorganic Ventures, Christiansburg, USA
GBW 07313 (marines Sediment)	National Research Center for CRMs, Beijing, China
Indium (1 g L ⁻¹) in 7 % HNO ₃	Merck, Darmstadt, D
Iridium (1 g L ⁻¹) in 7 % HNO ₃	Merck, Darmstadt, D
NIST SRM 154c (TiO ₂ -Pigment)	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md, USA
NIST SRM 1640a (natural water)	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md, USA
NIST SRM 1898 (TiO ₂ -Nano)	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md, USA
NIST SRM 2702 (marines Sediment)	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md, USA
NIST SRM 3162a (Titan)	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md, USA
NIST SRM 154c (TiO ₂ -Pigment)	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Md, USA
Rhodium (1 g L ⁻¹) in 7 % HNO ₃	Merck, Darmstadt, D
Silber-Nanopartikel (10 nm, 50 nm, 100 nm)	NanoComposix, San Diego, CA, USA
Titan (1.00 g L ⁻¹) in 7 % HNO ₃	Merck, Darmstadt, D

Material und Methoden

Tabelle 5: Verwendete Materialien

Material	Hersteller
1.5 ml Glasvials	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
15 ml Sarstedt-Röhren	Sarstedt AG & Co, Nümbrecht, D
30 ml Sarstedt-Röhren	Sarstedt AG & Co, Nümbrecht, D
50 ml Digtubes	SCP Science, BaieD´Urfé, Kanada
ICP Fackel + Schild	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Nucleopore Polycarbonat-Membran, 0,4µm	Whatman, Kent, GB
Pipetten	Eppendorf AG, Hamburg, D
Saphire-Injektor	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Scott Sprühkammer, PFA	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Scott Sprühkammer, Quarz	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Xpress Behälter aus Perfluoralkoxy- (PFA) bzw. Polytetrafluorethylen (PTFE/TFM®)	CEM GmbH, Kamp-Lintfort, D

3.1.2 Verwendete Geräte und Software

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräte (siehe Tabelle 6) sowie die für die Erstellung der Arbeit notwendigen Softwarepakete (siehe Tabelle 7) sind im Folgenden aufgelistet.

Tabelle 6: Verwendete Geräte

Geräte	Hersteller
Agilent 7700 cs CC-ICP-MS	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Agilent 8800 cx ICP-MS/MS	Agilent Technologies, Tokyo, Japan
Branson Sonifier 450	Branson Ultrasonics Ltd., London, GB
Eppendorf Centrifuge 5804 R	Eppendorf AG, Hamburg, D
ESI SC-4 DX Autosampler	Elemental scientific, Omaha, Nebraska, USA
Neslab RTE 300	Thermofischer, Bremen, D
Postnova Analytics CF 2000 Centrifugal FFF	Postnova Analytics GmbH, Landsberg, D
Ultraschallbad	NeoLab®, Heidelberg, D
Analysewaage (0,01 mg–200 g)	Sartorius, Göttingen, D
pH-Meter, inoLab pH Level 2	WTW GmbH, Weilheim, D
Mars Express	CEM GmbH, Kamp-Lintfort, D
Mars 6	CEM GmbH, Kamp-Lintfort, D
Multicorer (MUC)	Ocean Instruments Inc., Edinburgh, GB
SEM LEO Gemini 1530	Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, D
TEM JEM2000ExII	Jeol Ltd, Tokyo, Japan
Alpha 2–4 LDplus	Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode, D
Autosampler SC2 DX	Elemental scientific, Omaha, Nebraska, USA

Tabelle 7: Verwendete Software mit Herstellerangaben

Software	Hersteller
Microsoft Office 2010	Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA
DIN Test	Universitätsklinikum Heidelberg, Heidelberg, D
ICP-MS MassHunter B.01.02	Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA
ICP-MS MassHunter 4.2	Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA
Statistica V 12.7	Statsoft Europe GmbH, Hamburg, D
CF2000 Control	Postnova Analytics GmbH, Landberg am Lech, D
Analytics	Postnova Analytics GmbH, Landberg am Lech, D
OriginPro 2015	OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA

3.2 Untersuchungsgebiete

Im Rahmen der Beweisführung, dass die entwickelten und optimierten Verfahren zur Charakterisierung und Quantifizierung von TiO₂-NP auch auf Realproben anwendbar sind und auch zu verlässlichen Ergebnissen führen, wurden zwei Probenahmegebiete ausgewählt: zum einen ein stark frequentiertes Badegewässer in der Nähe von Hamburg, da hier die Wahrscheinlichkeit am höchsten war, Einflüsse und detektierbare Konzentrationen von anthropogenen TiO₂-NP in den genommenen Proben nachweisen zu können. Im zweiten Feldversuch sollten Sedimentkerne im Zuge einer Forschungsfahrt im Skagerrak genommen und untersucht werden. Das Ziel war es, an einem deutlich komplexeren System die Methodik anzuwenden und aus den Ergebnissen Rückschlüsse über die Verteilung und eine mögliche Akkumulation von anthropogenen NP in der Hauptsink-Zone der Nordsee zu untersuchen. Die NP sollten zudem in Bezug auf die Element- und Partikelverteilung charakterisiert werden.

3.2.1 Feldversuch 1: Hohendeicher See

Als erste Fallstudie zum Nachweis und zur Charakterisierung von TiO₂-NP bzw. TiO₂-Submikronpartikel in realen Umweltproben wurde das Naherholungsgebiet am ‚Hohendeicher See‘ in Hamburg an vier Zeitpunkten über insgesamt 1,5 Jahre beprobt. Der ‚Hohendeicher See‘ wurde als Beprobungsareal ausgewählt, da er im Sommer für Wassersportaktivitäten stark frequentiert wird. Zusätzlich sind hier Tauchvereine, Surfschulen sowie ein Campingplatz ansässig, die den See für ihre Aktivitäten nutzen.

Entstanden ist der See 1970 aus einer Kiesgrube, aus der Material für die Erhöhung der Elbdeiche gewonnen wurde. Im Jahr 1973 wurde die Grube geflutet und dient aufgrund der Nähe zur Hansestadt Hamburg (siehe Abbildung 14) und der hohen Wasserqualität seither als Naherholungsgebiet. Mit einem Wasserkörper von ca. $6.2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ gilt er als einer der größten Seen in der Metropolregion Hamburg.



Abbildung 14: A: Lokalisierung des Beprobungsareals in Relation zur Metropolregion Hamburg, B: Beprobungsareal mit den eingezeichneten Beprobungspunkten Badestelle West (Dreieck) und Badestelle Süd (Quadrat) (überarbeitet von LGV Hamburg, Digital Globe, ‚Microsoft‘)

3.2.2 Feldversuch 2: Skagerrak, Norwegen

Die Reise MSM50 KÜNO INTERFACE (Coastal benthic environments in North and Baltic Sea: Evaluation of processes and transports at the sediment-water interface) von Januar 2016 bis Februar 2016 war eine gemeinsame Unternehmung der Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF-geförderten Projekte ‚NOAH‘ und ‚SECOS‘ mit dem Ziel, das Verständnis der geochemischen, biologischen und physikalischen Prozesse an der Sedimentwassergrenzfläche in Nord- und Ostsee zu erweitern. Der Fokus der Fahrt lag auf der Komplettierung saisonaler Daten dieser Region. Schwerpunkte wurden auf die Bestimmung biogeochemischer Funktionen sowie ihrer Kontrollmechanismen für die relevanten Habitattypen und auf Turbulenzmessungen in bodennahen Wasserschichten gelegt. An fünf NOAH-Stationen in der Nordsee wurden Sedimentproben mittels Multicorer (MUC) und van-Veen-Greifer genommen sowie CTD-Messungen durchgeführt. Während der Passage von Skagerrak und Kattegat wurden zusätzlich zu den klassischen ozeanografischen Untersuchungen an 19 Stationen Benthosfauna-Proben genommen, die dem Vergleich mit historischen Daten dienen sollten. Im Zuge dieser Ausfahrt sollten die an mehreren Stellen geborgenen Sedimentkerne aus dem Skagerrak – eine der Hauptsink-Zonen der Nord- und Ostsee – auf eine ganze Reihe von anthropogenen Verunreinigungen hin untersucht werden, wobei der Fokus insbesondere auf TiO_2 -NP lag. Das für diese Arbeit relevante Untersuchungsgebiet ist zur Veranschaulichung in Abbildung 15 dargestellt.¹⁷²

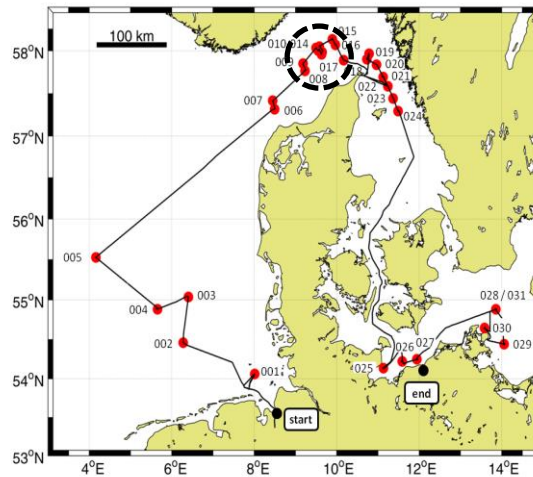


Abbildung 15: Streckenverlauf der Kampagne MSM 50 (Abschlussbericht MSM50)

3.3 Probenahme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Wasser- als auch Oberflächensedimentproben und Sedimentkerne im Rahmen von unterschiedlichen Kampagnen genommen. Das komplette Equipment zur Probenlagerung (Polyethylen (PE)-Flaschen, Zentrifugenröhrchen) wurde mit verdünnter hochreiner Salpetersäure (1 %) vorgereinigt, mit Reinstwasser gespült und in Plastikbeuteln gelagert.

3.3.1 Wasserproben

Alle im Rahmen dieser Arbeit genommenen Wasserproben vom Hohendeicher See wurden in gereinigten 2l-PE-Flaschen von der Oberfläche (< 1 m) genommen. Dabei wurde die verwendete Flasche mehrmals mit dem Wasser der Probenahmestelle gespült, um mögliche Verdünnungseffekte durch Reste von Reinstwasser zu vermeiden. Die genommenen Proben wurden auf dem Weg zum Labor gekühlt und durch Transport in einer Transportbox vor Licht und Umwelteinflüssen geschützt.

3.3.2 Oberflächensediment

Alle Oberflächensedimente wurden, wenn möglich, mit PE-Stechrohren oder Van-Veen-Greifern genommen. Bei der Probenahme mit Stechrohren wurden nur die obersten 5 cm Sediment verwendet. Die gesammelten Sedimentproben von einem Standort wurden mechanisch homogenisiert, entsprechend in PE-Flaschen überführt und in diesen im Dunkeln und im Kühlschrank bei 2 bis 8 °C gelagert.

3.3.3 Sedimentkerne

Die untersuchten Sedimentkerne wurden im Skagerrak mithilfe eines MUC (siehe Abbildung 16) aus 350 m bis 420 m Tiefe geborgen.



Abbildung 16: Multicorer für die Probenentnahme von Sedimentkernen bis 50 cm an Deck der FS Maria S. Merian (Abschlussbericht MSM50)

Die geborgenen Sedimentkerne wurden noch vor Ort in jeweils 1- bzw. 2-cm-Scheiben unterteilt, in gereinigte Gefäße gegeben und bis zur weiteren Aufarbeitung bei -20°C gelagert (siehe Abbildung 17).



Abbildung 17: A: Sedimentkern mit einer Länge von ca. 40 cm, genommen im Skagerrak, B: Portionierung des Kerns in 1- und 2-cm-Schnitten (©Holger von Neuhoff)

3.4 Probenaufbereitung

3.4.1 Mikrowellenvollaufschluss

Die TiO₂-NP wurden zur Charakterisierung der Element- und Isotopenverteilung mit einem optimierten Mikrowellendruckaufschluss aufgeschlossen. Eine detaillierte Auflistung der untersuchten TiO₂-NP ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Untersuchte Titandioxidnanomaterialien, verwendete Probenkürzel sowie weitere vom Hersteller zur Verfügung gestellte Informationen

Code	Proben- bezeichnung	Hersteller/ Zulieferer	Charge	Land der Herstellung	Größe (nm)	Kristall- struktur	Reinheit (%)
R1	NIST SRM 1989	Evonik/ NIST	n. a.*	USA	19–37	Anatase 76 % Rutile 24 %	99,4
R2	NIST SRM 154c	NIST	n. a.*	D	< 45000	Rutile > 99 %	99,5
T1	Aeroxide T805	Evonik	154101067	D	n. a.*	n. a.*	97
T2	AeroDisp W740x	Evonik	n. a.*	D	70	n. a.*	39–40
T3	UV-Filter	BASF	n. a.*	D	< 100	n. a.*	n. a.*
T4	Aeroxide P25 A	Evonik/ Sigma Aldrich	MKBP3480V	D	21–25	Anatase 76 % Rutile 24 %	99,5
T5	Sigma Aldrich <100 nm	n. a.*	BCBJ9101V	GB	< 100	Rutile > 99 %	98–99
T6	Aeroxide P25 B	Evonik / Sigma Aldrich	MKBV3126V	D	21–25	Anatase 76 % Rutile 24 %	99,5
T7	TiO ₂ nach USP	Sigmar Aldrich	SZBD0300V	D	< 1000	Rutile > 99 %	99,5
T8	TiO ₂ rutil trace metal	Sigmar Aldrich	MKBP0724V	USA	< 5000	Rutile > 99 %	99,9
T9	TiO ₂ rutil <100 nm	Sigmar Aldrich	MKBS1832V	C	< 100	Rutile > 99 %	99,5
T10	US 5 nm	US Nano Inc.	US3838	USA	5	Anatase	99,5
T11	US 50 nm	US Nano Inc.	US3520	USA	50	Rutil > 99 %	99,9
T12	US 100 nm	US Nano Inc.	US3535	USA	100	Rutil > 99 %	99,9

*Nicht verfügbar bzw. nicht bekannt

Die Partikel ($50 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$) wurden in 4 ml konzentrierter Flusssäure (40 %), 1 ml Wasserstoffperoxid (30 %) und 0,5 ml Reinstwasser suspendiert. Zusätzlich wurden vor dem Mikrowellenaufschluss 10 μl einer Rhodium(Rh)-Standardlösung (10 mg L^{-1}) als interner Standard zugegeben. Der Aufschluss wurde in inerten Perfluoralkoxy(PFA)- bzw. Polytetrafluorethylen (PTFE/TFM®)-Gefäßen von ‚CEM‘ durchgeführt. Als Mikrowellenofen wurden eine ‚MARS-Express‘- bzw. eine ‚MARS-6‘-Mikrowelle von ‚CEM‘ verwendet. Die erhaltene, klare Aufschlusslösung wurde mit Reinstwasser auf 50 ml aufgefüllt und für die Bestimmung im Anschluss 1/10 verdünnt. Das verwendete Mikrowellenprogramm ist in

Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Programm zum Totalaufschluss von Titandioxidmaterialien

Energie/Temperatur	Zeit	Modus
1600 W/180 °C	60 min	Rampe
1600 W/180 °C	180 min	Halten
1600 W/180 °C	60 min	Halten
0 W	30 min	Abkühlen

3.4.2 Aufschluss der untersuchten Sedimentproben für die Multielementanalyse

Die Sedimentproben für die Multielementanalyse wurden gefriergetrocknet („Alpha 2-4 LDplus“, „Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH“, Osterode am Harz, Deutschland) und anschließend über eine Achatkugelmühle für den Mikrowellendruckaufschluss homogenisiert und zerkleinert. Anschließend wurden je $50 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ in ein TFM-Mikrowellengefäß eingewogen. Zum Aufschluss wurde ein dreistufiges Temperaturprogramm gefahren (siehe

Tabelle 9). Die verwendete Säuremischung bestand aus 3 ml Salpetersäure (HNO_3 , 65 % (w/w), zweifach destilliert), 2 ml Salzsäure (HCl , 32 % (w/w), zweifach destilliert), 1 ml Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 30 %, Ultrapure) und 1 ml Tetrafluorborsäure (HBF_4 , 38 %, Ultrapure). Zur Driftkontrolle wurde je 10 μl Rh (100 mg l^{-1}) als interner Standard zugegeben. Nach dem Druckaufschluss wurden die Proben in ein 50 ml-Digitube mit Kalibriermarke überführt und mit Reinstwasser auf 50,0 ml aufgefüllt. Die Messung der klaren Aufschlusslösungen erfolgte am „Agilent 8800“, einem ICP-MS/MS, zur Minimierung von polyatomaren und isobaren Interferenzen. In manchen Aufschlüssen war es notwendig, die Probelösungen noch weiter zu verdünnen, um Matrix-Effekte und die Auslastung des Detektors zu minimieren.

3.4.3 Homogenisierung

Zur Größencharakterisierung von TiO_2 -NP wurden diese auf $10 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$ eingewogen und in einem geeigneten Suspensionsmittel (wässrige 15 mmol NaOH, Reinstwasser oder 0,07 % Fl-70 (Mischung aus Natriumoleyleat, Polyethylenglycol und Polyvinylalkoholen) gelöst. Die Suspension wurde mechanisch vorgemischt, anschließend wurde die Stammlösung mit fokussiertem Ultraschall („Branson Sonifier“ 450W) homogenisiert, um ggf. gebildete Agglomerate zu zerkleinern. Anschließend wurde die Suspension auf die notwendige Konzentration verdünnt.

3.4.4 Extraktion

Die Charakterisierung über SdFFF-MALS-ICP-MS bzw. ICP-MS/MS wurde in den Kopplungsversuchen mit Umweltproben ausschließlich mit der ICP-MS durchgeführt; das ICP-MS/MS wurde nur zur Quantifizierung der Sedimentaufschlüsse verwendet. Die Sedimentproben wurden auf $< 2 \text{ mm}$ in feuchtem Zustand gesiebt und anschließend bis zur Messung bei 4°C und lichtgeschützt gelagert. Die entwickelte und optimierte Methode zur Separierung der NP von Partikeln, die $> 2 \mu\text{m}$ waren, erfolgte nach K. Plathe und F. v. d. Kammer et al.¹⁰² Das feuchte Sediment wurde in gereinigte 15-ml-Plastikröhrchen eingewogen ($0,50 \text{ g} \pm 0,10 \text{ g}$). Im Anschluss wurden 10 ml von $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl („Ultrapure“) mit den Sedimentproben vermischt und mit einem hoch fokussierten Ultraschallbad („Branson Sonifier“ 450 W) homogenisiert. Daraufhin wurden die Partikel abzentrifugiert und der Überstand wurde verworfen. Die Prozedur wurde mit den Partikeln zweimal wiederholt. Anschließend wurde das überschüssige NaCl mit Reinstwasser herausgewaschen. Die Minimierung der freien Ca-Ionen wurde mithilfe der ICP-MS geprüft. Die Suspensionen wurden für mindestens 25 min bei 10^4 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert, um alle Partikel aus der Lösung zu entfernen. Die Abwesenheit von Partikeln wurde durch einen grünen Laserpointer bestätigt, der ohne Partikel keine Streuung aufwies. Die Extraktion der $< 2 \mu\text{m}$ großen Partikel von den Sedimentproben wurde durch die Zugabe von geeigneten Extraktionslösungen durchgeführt. Während dieser Arbeit wurden zur Extraktion folgende Extraktionsmedien eingesetzt: das Dispergiermittel von „Evonik“ (Tego W752) mit 0,05 % (v/v) in Reinstwasser, Reinstwasser ohne Zusätze sowie eine NaOH-Lösung ($0,15 \text{ mmol L}^{-1}$). Die so entstandenen Suspensionen wurden gründlich durchmischt und anschließend 10 min mit einem fokussierten Ultraschallbad homogenisiert, um mögliche Agglomerate bzw. Aggregate aufzubrechen. Die so vorbereiteten Suspensionen wurden zusammengeführt, nachdem die Partikel $> 2 \mu\text{m}$ abgetrennt worden waren. Der

Extraktionsprozess wurde zweimal wiederholt und die entstandenen Lösungen wurden vereinigt sowie durch Abtrennen des Überstandes und durch Volumenreduktion auf das Fünffache aufkonzentriert. Vor der Analyse wurden die Proben auf $\text{pH} = 8$ eingestellt und mithilfe von Ultraschall homogenisiert und stabilisiert.

Sowohl für die Quantifizierung als auch für die Bestimmung der kompletten Wiederfindung ($R_{\text{Ti, total}}$, siehe Gleichung 17) wurde die Ti-Konzentration von mit ‚NIST SRM 1898‘ gespikten und ungespikten Sedimenten miteinander verglichen. Hierzu wurden alle Sedimentproben in 6 Subproben á $0,5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ vorbereitet. Jeweils drei Proben wurden vor der Probenvorbereitung mit einer bekannten Konzentration von TiO_2 -Partikeln (‚NIST SRM 1898‘) dotiert und derselben Probenvorbereitung unterzogen wie die Originalproben. Die daraus gewonnenen Informationen lieferten einen Einblick in die Veränderungen der Größenverteilung und über den Verlust an Partikeln während des Prozesses.

3.5 Verwendete Messtechniken

3.5.1 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie und induktiv gekoppelte Plasma-Tandem-Massenspektrometrie

3.5.1.1 Allgemeine Einstellungen und Geräteparameter

Als ICP-MS(/MS)-Geräte wurden das ‚Agilent 7700cx‘ mit Kollisionszelle und das Tandem-Massenspektrometer ‚Agilent 8800cx‘ eingesetzt. Für die Kopplung mit der FFF wurden Optimierungsläufe mit geringer Matrix mit dem ‚Agilent 7700cx‘ durchgeführt. Umweltproben und Fraktionen, die mit einem Fraktionssammler nach der FFF-Trennung aufgenommen wurden, sowie die Mikrowellendruckaufschlüsse wurden aufgrund höherer Empfindlichkeit und der Möglichkeit, Interferenzen instrumentell zu minimieren und dadurch ein vorteilhafteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen, mit dem ‚Agilent 8800‘ untersucht. Die mittels Fraktionssammler gesammelten Fraktionen wurden in Plastikröhrchen abgefüllt mit einem an die ICP-MS/MS gekoppelten ESI-SC-4-DX-Autosampler analysiert. In Tabelle 10 sind die verwendeten ICP-MS-Geräteparameter zusammengefasst.

Tabelle 10: ‚ICP-MS/MS-8800‘- und ‚ICP-MS-7700x‘-Geräteeinstellungen

ICP-MS/MS (‚Agilent 8800‘)

RF-Power	1600 W
Fackel/Injektor	Quarz oder Saphir
Sprühkammer	Quarz oder PFA
Probenehmer- und Abschöpfer-Konen	Cu-Ni, Ni
Linsensystem	cx-Linsen
Trärgas	1,12 L min ⁻¹
Spülgas	0,11 L min ⁻¹
Reaktions-/Kollisionsgas (He, H ₂),	4–5 mL min ⁻¹
O ₂ Grade N5	1–4 mL min ⁻¹
NH ₃ Grade N5	0,6 –1,5 mL/min
Integrationszeit	0,3 s
Tuning-Lösung	10 µg L ⁻¹ (Li, Y, Tl, Ce in 2 wt% HNO ₃)

ICP-MS („Agilent 7700cx“)

RF-Power	1600 W
Fackel/Injektor	Quartz/Quartz
Sprühkammer	Quartz
Sampler und Skimmer Konen	Cu-Ni, Ni
Linsensystem	cx-Linsen
Trägergasfluss	1,12 L min ⁻¹
Spülgasfluss	0,11 L min ⁻¹
Zellgas-Flussrate (He)	4,5 mL min ⁻¹
Integrationszeit	0,3 s
Tuning-Lösung	10 µg L ⁻¹ (Li, Y, Tl, Ce in 2 % (w/w) HNO ₃)

Die in diesem Kapitel dargestellten Geräteeinstellungen sind die allgemeingültigen Einstellungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Quantifizierung von Elementkonzentrationen.

3.5.1.2 Interferenzfreie Titan-Detektion

Es wurde eine Methode für die interferenzfreie Detektion von Ti und seiner Elementverunreinigungen im Ultraspurenbereich basierend auf der Arbeit von Balcaen et al.¹¹⁷ entwickelt und mit Referenzstandards validiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die interferenzfreie Detektion von Ti sowohl NH₃/He als auch O₂ als Reaktionsgase eingesetzt. Die Messung der Elementkonzentrationen in den Proben erfolgte in dem für das jeweilige Element robustesten und empfindlichsten Messmodus. Dabei wurde die optimale Konfiguration aus den Messungen mit Referenzstandards ermittelt. Die in dieser Arbeit verwendeten Messmodifikationen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Quantifizierung der eingesetzten Messmodi und Masse-Ladungs-Verhältnisse

Element	<i>m/z</i>	Messmodus	Element	<i>m/z</i>	Messmodus
Aluminium	27	H ₂	Magnesium	24	H ₂
Antimon	121	He	Mangan	55	H ₂
Arsen	75	O ₂	Molybdän	95	He
Barium	137	He	Nickel	60	H ₂
Blei	206	He	Scandium	45	O ₂
Cer	140	O ₂	Strontium	88	NO-Gas
Chrom	52	He	Thorium	232	He
Dysprosium	163	O ₂	Titan	47/48	O ₂ , NH ₃
Eisen	56	H ₂	Uran	238	He
Erbium	166	No Gas	Vanadium	51	He
Gallium	69	H ₂	Wolfram	182	O ₂
Holmium	165	No Gas	Ytterbium	172	O ₂
Kalium	39	H ₂	Zink	66	He
Kupfer	63	He	Zirkonium	90	O ₂

3.5.1.3 Bestimmung der Elementverteilung in Titandioxid-Partikeln

Die erhaltene, klare Aufschlusslösung (siehe Kapitel 3.4.1) wurde mit Reinstwasser auf 50 mL aufgefüllt und für die Bestimmung im Anschluss 1/10 verdünnt. Es wurden sowohl die unverdünnten als auch die verdünnten Proben gemessen. Die Proben und die Referenzmaterialien wurden als Dreifachbestimmung angesetzt und vermessen. Die Kalibrierung des ICP-MS-Systems für die Aufschlüsse erfolgte über die Messung von 3 Blindwerten und einer 9-Punkt-Kalibrierung von 0,1 µg L⁻¹ bis 100 µg L⁻¹. Dabei wurden Iridium (Ir) und Rh als interner Standard verwendet und darüber wurde eine Driftkorrektur durchgeführt. Vor dem Start jeder Messung wurde das ICP-MS-System messtäglich mit einer Tune-Lösung aus Li, Tl, Y und Ce auf die optimalen Parameter eingestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die bereits in Tabelle 8 aufgeführten folgenden Nanomaterialien untersucht und

sowohl in Bezug auf ihre Größe als auch auf ihre elementare Zusammensetzung hin charakterisiert.

3.5.1.4 Evaluierung der Messergebnisse aus der Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie-Messung

Aus den Kenngrößen einer Kalibrierfunktion (Kapitel 3.6.1.2) können auch die Nachweisgrenze (siehe Gleichung 12) und die Bestimmungsgrenze (siehe Gleichung 13) der zugrunde liegenden Methode berechnet werden (Leerwertmethode). Dabei wird der Mittelwert des Blindwertes mit der dreifachen (NWG) bzw. zehnfachen (BSG) Standardabweichung vom Blindwert addiert.

$$NWG_{ICP-MS} = \bar{x}_{bw} + 3\sigma \quad (12)$$

$$BSG_{ICP-MS} = \bar{x}_{bw} + 10\sigma \quad (13)$$

3.5.1.5 Wiederfindung

Bei der Bestimmung der Elementverteilung ist die Wiederfindung eine der bedeutsamsten Kenngrößen in Bezug auf die Charakterisierung eines optimierten Verfahrens. Berechnet wurde die Wiederfindung für alle Verfahren nach demselben Prinzip (siehe Gleichung 14). Der gemessene Wert (W_g) musste durch den zertifizierten Wert (W_z) geteilt werden. Diese Werte, die Flächenverhältnisse, Intensitäten oder Konzentrationen darstellen können, wurden mit einem Korrekturfaktor (f_k) multipliziert, der sich beispielsweise aus der Reinheit des eingesetzten Referenzmaterials oder bekannten Responsefaktoren ergibt.

$$R_{ICP-MS} = \frac{W_g}{W_z} \cdot f_k \cdot 100 \% \quad (14)$$

3.5.1.6 Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit oder auch Wiederholpräzision wird durch die Standardabweichung vom Mittelwert wiedergegeben und steht für die Stabilität der Ergebnisse bei der Wiederholung von Messungen im gleichem Labor durch den gleichen Bearbeiter unter den gleichen Messbedingungen.

3.5.2 Feldflussfraktionierung

3.5.2.1 Allgemeine Einstellungen und Geräteparameter

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur FFF eine ‚CF2000‘ von ‚Postnova Analytics‘ verwendet. Dabei handelt es sich um eine Zentrifugal-FFF mit einem rotierenden Trennkanal, die durch die wirkenden Zentrifugalkräfte die masseabhängige Trennung ermöglicht. Die Auflösung hängt hierbei vom Dichteunterschied zwischen dem Laufmittel (meist einer gepufferten, wässrigen Lösung) und den untersuchten Partikeln ab. Durch die Variation der Relaxationszeiten, der Rotationsgeschwindigkeit und des programmierten Abfalls der Initialrotation können die Trennung, die Auflösung, das Limit der Größentrennung und die notwendige Retentionszeit optimiert und angepasst werden. Zusätzliche Parameter für die Optimierung der FFF-Methode stellen die Zusammensetzung des Laufmittels (pH-Wert, Detergenzien und Salzgehalt), die Anpassung der Flussrate und die Anpassung des Injektionsvolumens (meist zwischen 20 μL und 100 μL) dar. Die Optimierung und die Ergebnisse bei der Einstellung der einzelnen Parameter sind in Kapitel 4.1.3 näher beschrieben. Die optimalen Parameter sind in Tabelle 12 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 12: Optimierte und verwendete Feldflussfraktionierungs-Geräteparameter

Parameter	Wert
End-zu-End-Kanallänge	89,5 cm
Kanalbreite	2,1 cm
Kanalhöhe (W)	0,0231 cm
Injektionsvolumen	21,54 μL
Todvolumen (V^0)	2,0 mL
Relaxationszeit	5 min
Flussrate	0,5 mL min^{-1}
Initial-Rotationsgeschwindigkeit	2500 rpm
Programmierter Abfall der Anfangsrotation	$t_1 = 8 \text{ min}$ (Relaxationszeit), und $t_a = -64$ (Feldabfallkonstante)
Minimale Umdrehungszeit	100 rpm
Laufmittel	0,15 mM NaOH (pH = 8–9)

Die dargestellten Parameter gelten allgemein; abweichende Einstellungen werden in den Beschreibungen der Experimente in den folgenden Kapiteln dargestellt.

3.5.2.2 Offline-CF2000-Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie mit Fraktionssammlung

Vor der Verwendung des ‚CF2000‘-Systems wurde die gesamte Anlage für mehr als 60 min bei 0.5 mL min^{-1} mit dem jeweiligen Laufmittel gespült und konditioniert. Es erfolgten messtäglich die Messung des Untergrunds und die Bestimmung des Blindwertes. Die Fraktionen für die ICP-MS-Analyse wurden in 5-min-Intervallen gesammelt und 1:1 mit einer Lösung, bestehend aus 4 % HNO_3 und $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ Rh als interner Standard, versetzt. Zusätzlich wurden die Fraktionen in Übereinstimmung mit Kapitel 3.5.3 für die Elektronenmikroskopie vorbereitet.

3.5.2.3 Onlinekopplung CF2000-Multiwinkelstreuung-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Während der Onlinekopplung zwischen SdFFF, MALS und ICP-MS wurde dem Laufmittel Rh als interner Standard ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) zugesetzt. Wenn nicht anders aufgeführt, wurde eine wässrige NaOH-Lösung mit $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ als Laufmittel verwendet, was möglichen Verlusten durch elektronische Wechselwirkungen vorbeugte. Die Nachweisgrenze (NWG) wurde über eine Konzentrationsreihe von injizierten Ti-Ionenstandards nach DIN 32645 ermittelt. Es fand eine Wiederholung mit einer Konzentrationsreihe von TiO_2 -Partikelsuspensionen statt. Die standardmäßig verwendeten Parameter sind in Tabelle 12, der beispielhafte Aufbau der Kopplung ist in Abbildung 18 dargestellt.



Abbildung 18: Beispielhafter Aufbau der Kopplung zwischen Sedimentations-Feldflussfraktionierung und induktiv gekoppelte Plasma-Tandem Massenspektrometrie

3.5.2.4 Evaluierung der Messergebnisse der Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Größennachweisgrenze

Die Größennachweisgrenze ist eine Kenngröße, die sich bei der Analytik von NP ergibt, und ein bedeutendes Kriterium für die Charakterisierung der verwendeten Trenntechniken darstellt. Sie ist vergleichbar mit der Auflösung. Bei FFF-Verfahren wird die minimal abtrennbare Partikelgröße mit der FFF-Theorie nach Giddings¹⁴⁵ berechnet (siehe Gleichung 15):

$$d_{NWG} = \left[\left(\frac{6kT}{\pi G_{max} w \Delta \rho} \right) \right]^{1/3} \quad (15)$$

k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur in Kelvin, w = Kanaldurchmesser, G_{max} = Zentrifugales Beschleunigungsmaximum, $\Delta \rho$ = Dichtedifferenz zwischen Lösungsmittel und Partikel

Größenschnitt

Der angenommene, durch Zentrifugieren erreichte Größenschnitt ($d_{cut-off}$) wurde für Partikel mit einer durchschnittlichen Dichte von 4 g cm^{-3} ($\Delta \rho \sim 3 \text{ g cm}^{-3}$) nach Gleichung 16 bestimmt, die die Berechnung der Abtrennung von Partikeln, die größer als der Toleranzgrenzen-Durchmesser sind, und der Absetzzeit, die notwendig ist, um von der Oberfläche des Gefäßes zum Boden zu wandern, erlaubt:

$$d_{cut-off} = \sqrt{\ln\left(\frac{r_{out}}{r_{in}}\right) \cdot \frac{18\eta}{4\pi^2 \Delta \rho t_s \left(\frac{rpm}{60}\right)^2}} \quad (16)$$

Rotationsgeschwindigkeit = rpm, Absetzzeit = t_s , Distanz zwischen Motorachse und Probenoberfläche = r_{in} , Distanz zwischen Motorachse und Boden des verwendeten Röhrchens = r_{out} , Viskosität der Lösung = η

Wiederfindungsraten

Die Wiederfindung für die Ti-Konzentration berechnet sich dabei aus dem Vergleich der Ti-Konzentration des gespikten Sedimentes ($c_{Ti,spiked}$), der Ti-Konzentration der Originalprobe ($c_{Ti,original}$) und der Ti-Konzentration der zugespikten Partikel ($c_{Ti,spike \text{ NIST SRM 1898}}$). Die Wiederfindung des SdFFF-Systems (R_{SdFFF}) berechnet sich aus dem Verhältnis der Fläche des Standards bei definierter Anzahl an Umdrehungen pro Minute (A_{rpm}) und bei 0 Umdrehungen pro Minute (A_0).

$$R_{Ti,total} = \frac{(c_{Ti,spiked} - c_{Ti,original})}{c_{Ti,spike \text{ NIST SRM 1898}}} \quad (17)$$

$$R_{SdFFF} = \frac{A_{rpm}}{A_0} \cdot 100 \quad (18)$$

Berechnung der Konzentration der Titanpartikel

Die Konzentration der Ti-Partikel berechnet sich aus den Flächen des Ti-Signals der Originalproben ($A_{original}$) im Vergleich zu den Flächen des gespikten Sediments (A_{spike}), der Konzentration des Spikes ($C_{Ti,spike\ NIST\ SRM\ 1898}$) und der relativen Wiederfindung des SdFFF-Systems (R_{SdFFF}) (siehe Gleichung 19):

$$C_{Ti,SdFFF} = \frac{A_{original}}{A_{spike}} \cdot C_{spike,TiO_2} \cdot \frac{100\ \%}{R_{SdFFF}} \quad (19)$$

3.5.3 Elektronenmikroskopie

Zur Bestimmung und zur Verifizierung von Form und Größe wurden sowohl die TEM als auch die REM verwendet. Hierfür wurden jeweils 20 µL Probe auf einen mit Grafit beschichteten Kupfergitter (‘Plano’, Wetzlar, Deutschland) pipettiert. Anschließend wurden diese min. 6 h luftgetrocknet und daraufhin mit den entsprechenden Elektronenmikroskopen vermessen. Die Messungen wurden im REM bei bis zu 60 kV Beschleunigungsspannung und die Messungen am TEM wurden bei einer Spannung von bis zu 100 kV durchgeführt.

3.5.4 Isotopenanalytik mit Multikollektor-induktiv-gekoppelter Plasma Massenspektrometrie

Für die Isotopenanalyse für Ti-Isotope wurde ein MC-ICP-MS (‘Nu Plasma II’, ‘Nu Instruments Ltd.’, Wrexham, UK) gekoppelt und mit einem Autosampler (‘SC2 DX’, ‘ESI’, Omaha, USA) verwendet. Das Tuning des Instruments erfolgte durch die Anwendung einer verdünnten Lösung von ‘NIST SRM 3162a’ für Ti, der auch als Nullanker für alle anderen durchgeführten Analysen genutzt wurde. Die verwendeten ICP-MS-Einstellungen sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Multikollektor-induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie-Parameter

Parameter	Wert
Zerstäuber	Micromist
RF power (W)	1300
Auxiliar Gas (L min ⁻¹)	1.2
Kühlgasfluss (L min ⁻¹)	13
Konen	Ni-CU
Massentrennung	3:1
Gemessene Isotope	⁵¹ Ti, ⁵⁰ Ti, ⁴⁹ Ti, ⁴⁸ Ti, ⁴⁷ Ti, ⁴⁶ Ti
Beschleunigungsspannung (V)	6000 V
Massenauflösung m/Δm	300

Die verwendete Kollektorblokkonfiguration für Messungen ist in Abbildung 19 dargestellt. Mit dem axialen Detektor wurde auf dem m/z -Verhältnis 49 gemessen.

Faraday cup	IC4	IC3	L6	IC2	IC1	L5	IC0	L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
Ti m/z			46			47			48			49			50						

Abbildung 19: Kollektorblokkonfiguration am Multikollektor-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometer („Nu Plasma II“)

Zur weiteren Charakterisierung wurden die nach Kapitel 3.4.1 aufgeschlossenen Partikel in gereinigten PFA-Gefäßen im Heißblock bei 80–90 °C eingedampft und mit 5 ml verdünnter, über zwei Mikrowellenaufschlussanlagen destillierter Salpetersäure (2 % w/w) aufgenommen, um die Reste der aus dem Aufschluss stammenden Flusssäure zu entfernen. Die erhaltenen Lösungen wurden auf eine Ti-Konzentration zwischen 5 mg L⁻¹ und 7 mg L⁻¹ verdünnt, wobei die Verdünnung jeweils so gewählt wurde, dass das Ti-48-Signal zwischen 20 und 30 V Detektorspannung auswies.

3.5.4.1 Onlinekopplung Multikollektor-induktiv-gekoppelte Plasma Massenspektrometrie gekoppelt an Sedimentations-Feldflussfraktionierung

Für die Kopplung der MC-ICP-MS mit der FFF wurden die gleichen Parameter wie für das FFF-System und die Quantifizierung über die ICP-MS oder die ICP-MS/MS gewählt (siehe Kapitel 3.5.1 und 3.5.2.). Zur Veranschaulichung sind die verwendeten Geräte in Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 20: Instrumenteller Aufbau der Kopplung zwischen Feldflussfraktionierung und Multikollektor-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie

Die Auswertung der Rohdaten erfolgte in Anlehnung an Kappel et al. über eine lineare Regression.¹³¹ Die Steigungen ergeben das respektive Isotopenverhältnis der betrachteten Isotope.¹³³

Evaluierung

Die Ergebnisse der Messungen wurden über das Proben-Standard-Bracketing-Verfahren ausgewertet; die Ergebnisse wurden in der Deltanotation angegeben (Gleichung 20). Die Unsicherheit wurde als Standardabweichung vom Mittelwert angegeben; wobei die Unsicherheit aus drei Einzelmessungen (Wiederholpräzision) und die Unsicherheit aus der Messung von jeweils drei unterschiedlichen Aufschlusslösungen der gleichen Partikel (Wiederholbarkeit) unterschieden wurde.

$$\delta^{i/j}\text{Ti} = \left(\frac{\frac{i}{j}\text{Ti}_{\text{Probe}}}{\frac{i}{j}\text{Ti}_{\text{Standard}}} - 1 \right) \quad (20)$$

3.6 Evaluierung der Messergebnisse

3.6.1 Statistische Auswertung

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurden mithilfe der Statistiksoftware STATISICA® durchgeführt. Die Konsistenz des Datensatzes wurde über den F- und den t-Test ermittelt. Bei Nichtbestehen der Testung wurden die Daten nicht für die weitere statistische Betrachtung herangezogen. Die geprüften Daten wurden zusätzlich auf Normalverteilung geprüft und, falls notwendig, korrigiert und autoskaliert. Es wurden die Hauptkomponentenanalyse (PCA), die hierarchische Clusterung nach Ward sowie deskriptive, statistische Untersuchungen durchgeführt (siehe nachfolgende Kapitel). Die Signifikanzschwelle wurde bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $p \leq 0,05$ angenommen.

3.6.1.1 Kenndaten einer Kalibrierfunktion

In allen vergleichenden quantitativen Messverfahren (z. B. ICP-MS, FFF-MALS), in denen Zahlenwerte generiert werden (seien es Elementkonzentrationen oder Größeninformationen), werden Standards eingesetzt, um eine möglichst lineare Kalibrierfunktion zu erhalten. Hierzu werden N_c Kalibrierstandards mit n Wiederholmessungen für jeden Kalibrierstandard aufgenommen, wodurch N Wertepaare (x_i, y_i) erhalten werden. Daraus lassen sich für alle x - und y -Werte die Mittelwerte berechnen. Anhand einer linearen Regression wird die Steigung b der resultierenden Kalibriergrade nach Gleichung 18 bestimmt:

$$b = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (18)$$

Der Achsenabschnitt a berechnet sich nach Gleichung 19:

$$a = \bar{y} - \bar{x}b \quad (19)$$

Ein Maß dafür, wie genau die erhaltenen Messwerte in das berechnete Regressionsmodell passen, wurde über den quadrierten Korrelationskoeffizienten (R^2) definiert (siehe Gleichung 20):

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2 \sum_i^N (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2 \quad (20)$$

3.6.1.2 Fehlerfortpflanzung

Die Messung von bspw. Konzentrationen ist von Fehlern Δx_i unterschiedlicher Variablen x_i , (mit $i = 1 \dots n$) bzw. deren Funktionen $f(x_1, \dots, x_n)$ abhängig. Der resultierende Fehler Δf der zu ermittelnden Größe lässt sich nach der allgemeinen Gleichung 21 berechnen:

$$\Delta f = \left| \sum_i^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right| \quad (21)$$

Diese Gleichung wird als ‚Gauß’sche Fehlerfortpflanzungsformel‘ bezeichnet. Allerdings gilt die Gleichung nur dann, wenn die eingehenden Fehler voneinander unabhängig sind. Bei den typischen Messfehlern, wie Standardabweichung von unterschiedlichen Einzelmessungen oder bei Fehlern die aus der Probenvorbereitung resultieren, kann von dieser Unabhängigkeit ausgegangen werden.¹⁷³

3.6.1.3 Normalisierung

Im Zuge der statistischen Betrachtung wurden die Werte zur Vergleichbarkeit normalisiert. Das heißt, dass die Werte auf eine Skalenebene gebracht werden, um z. B. Konzentrations sprünge zwischen einzelnen Elementen auszugleichen. Beim Normalisieren wird der Wert einer Variable x_i mit dem Mittelwert aller aus einer Reihe stammenden Werte multipliziert und mit der entsprechenden Standardabweichung dividiert (siehe Gleichung 22). Die erhaltenen Werte x_n befinden sich dann meist zwischen +10 und -10 und besitzen keine Einheit mehr.

$$x_n = \frac{(x_i - \bar{x})}{\sigma} \quad (22)$$

3.6.1.4 F- und t-Test

Beim F- und beim t-Test handelt es sich um Zweistichprobenverfahren. Mit diesen Verfahren soll geprüft werden, ob unabhängig voneinander genommene Zufallsstichproben einer gemeinsamen, normalverteilten Grundgesamtheit angehören.¹⁷⁴ In einem ersten Schritt wurde hierzu der F-Test durchgeführt, mit dessen Hilfe die Varianz der beiden Stichproben verglichen wurde. Entsprechend wurden für die Berechnung dieses Wertes die beiden Schätzwerte der Standardabweichungen σ_1 und σ_2 sowie die Freiheitsgrade f_1 und f_2 benötigt. Sind diese Werte anhand des Datensatzes bekannt, lässt sich der F-Wert gemäß Gleichung 23 ermitteln:^{173, 175-177}

$$F = \frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \quad (23)$$

Der Quotient muss dabei per Definition so gebildet werden, dass ein Wert größer 1 resultiert. Die Hypothese, die es mit diesem Test anzunehmen bzw. abzulehnen gilt, ist in Gleichung 24 dargestellt:¹⁷⁴

$$\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2 \quad (24)$$

Zu verwerfen ist die Hypothese, wenn $F > F(\bar{P}; f_1; f_2)$ gilt. Eine Signifikanz des Unterschiedes der beiden Varianzen liegt dementsprechend vor, wenn $F < F(\bar{P}; f_1; f_2)$ ist.

Liegt nach dem Ergebnis des F-Tests kein signifikanter Unterschied bei den Varianzen vor, kann ein t-Test durchgeführt werden, der auf dem gleichen Prinzip beruht. Hierbei werden jedoch nicht die Varianzen auf Signifikanz hin untersucht, sondern die Mittelwerte. Dementsprechend gilt, analog zur bereits dargestellten Hypothese für die Varianz, Gleichung 25 für die Hypothese des t-Tests. Allerdings muss beachtet werden, dass auf den gleichen Mittelwert $\bar{x}$ der Grundgesamtheit getestet wird:¹⁷⁴

$$\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \bar{x} \quad (25)$$

Um diese Hypothese zu überprüfen, kann unter Verwendung von Gleichung 26 der t-Wert für zwei unabhängige Proben berechnet werden.¹⁷⁴ In der Gleichung sind $\bar{x}_1$ und $\bar{x}_2$ jeweils die Mittelwerte der unterschiedlichen Messserien, n_1 und n_2 der Probenumfang des jeweiligen Mittelwertes und s_1 und s_2 die Standardabweichungen dieser Mittelwerte, wie sie auch schon für den F-Test verwendet wurden:

$$\hat{t} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1 \cdot n_2} \cdot \frac{(n_1-1) \cdot s_1^2 + (n_2-1) \cdot s_2^2}{n_1+n_2-2}}} \quad (26)$$

Der aus dieser Formel erhaltene Wert kann mit den entsprechenden tabellierten Werten für $t(P, f^*)$ verglichen werden. Im Zuge der Auswertung wurden der F- und der t-Test für die Prüfung auf Validität der Ergebnisse angewendet. Die Elementkonzentrationen, die sowohl den t- als auch den F-Test nicht bestanden haben, wurden bei der Berechnung der Cluster nicht berücksichtigt.

3.6.1.5 Clusteranalyse

Im Rahmen der Beurteilung von statistischen Zusammenhängen gehört die Clusteranalyse zu den Instrumenten, mit denen auch komplexe Zusammenhänge aufgedeckt werden können. Dies gilt insbesondere dann, wenn die zu betrachtenden Datenmengen zu umfangreich und zu unübersichtlich gewordenen sind, sodass durch einen direkten Vergleich keine Zusammenhänge und Gruppierungen mehr erkannt werden können. Dies ist fast immer dann gegeben, wenn die Datensätze, wie im Rahmen dieser Arbeit, aus analytischen Fragestellungen stammen. Zur Lösung hochdimensionaler Datensätze, die durch chemische bzw. physikalische Analysen erzeugt wurden, wird eine Vielzahl von Algorithmen verwendet, um höhere und komplexe dimensionale Daten zu strukturieren und Zusammenhänge aufzudecken. Ziel einer Clusteranalyse und der damit verbundenen Ansprüche an einen solchen Algorithmus ist neben einem vertretbaren Zeitaufwand, dass sich die Objekte innerhalb eines Clusters möglichst ähnlich sind, während die Objekte unterschiedlicher Cluster eine möglichst große Distanz zueinander aufweisen sollten. Eine Datenreduktion unter Verwendung dieser Methode ist insoweit möglich, als dass ein Objekt aus dem gesamten Cluster ausgewählt werden kann, um dieses Cluster zu repräsentieren.^{174, 178}

Innerhalb der Clusteranalyse kann zwischen zwei Verfahren unterschieden werden: der hierarchischen und der nichthierarchischen Clusteranalyse. Da im Rahmen dieser Arbeit nur mit der hierarchischen Clusteranalyse gearbeitet wurde, wird die nichthierarchische in diesem Kontext nicht weiter behandelt. Die hierarchische Clusteranalyse kann wiederum in agglomerative und divisive Methoden unterteilt werden. Das grundlegende Prinzip bei dem agglomerativen Verfahren ist das Finden und Zusammenfügen von ähnlichen Objekten, sodass den entstandenen Clustern weitere Objekte hinzugefügt bzw. sodass ähnliche Cluster zusammengeführt werden können.

Das grafische Resultat dieser Analyse ist, zur visuell unkomplizierten Darstellung von Zusammenhängen, in der Regel ein Dendrogramm.^{168, 172} Als multivariate Distanz wird meist die euklidische bzw. quadrierte euklidische Distanz gewählt; der am meisten verwendete Algorithmus ist der Algorithmus nach Ward^{168, 172} Zur Berechnung der visuellen Darstellung über Dendrogramme wird in der Clusteranalyse erst die Objektmatrix $\underline{X}$ mit den durch die Analyse gegebenen Objekten n und Variablen p erstellt (siehe Abbildung 21).

$$X(n, p) = x_{i,j} = \begin{pmatrix} \text{Objektmuster 1} \\ \text{Objektmuster 2} \\ \text{Objektmuster 3} \\ \vdots \\ \text{Objektmuster n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V & V & V & \dots & V \\ a & a & a & \dots & a \\ r & r & r & \dots & r \\ i & i & i & \dots & i \\ a & a & a & \dots & a \\ b & b & b & \dots & b \\ l & l & l & \dots & l \\ e & e & e & \dots & e \\ 1 & 2 & 3 & \dots & p \end{pmatrix}$$

Abbildung 21: Bildung der Objektmatrix $\underline{X}$ aus den Objekten n und den Variablen n

Als Abstandsmaß in der Clusteranalyse wird in der Regel der euklidische Abstand verwendet. Dieser bildet sich aus dem Abstand ($r = 2$) zweier Objekte aus der Objektmatrix $\underline{X}$ und lässt sich dabei gemäß Gleichung 27 für eine beliebige Anzahl von Variablen berechnen.¹⁷²

$$d_{AB} = \left[\sum_{j=1}^p (x_{Aj} - x_{Bj})^r \right]^{r^{-1}} \quad (27)$$

Ein weiteres relevantes Abstandsmaß ist der ‚Manhattan‘- oder ‚City-Block‘-Abstand. Der Unterschied der Ermittlung der beiden Abstände liegt in der Bestimmung der Entfernung zwischen den Punkten. Die euklidische Distanz stellt die kürzeste Entfernung zwischen zwei Punkten dar (‚Luftlinie‘), wohingegen bei der ‚Manhattan-Distanz‘ die Entfernung nur durch Linien parallel zu den Achsen bestimmt wird.¹⁷² Zur Visualisierung der Unterschiede sind die verschiedenen Abstandsmaße in Abbildung 22 dargestellt.

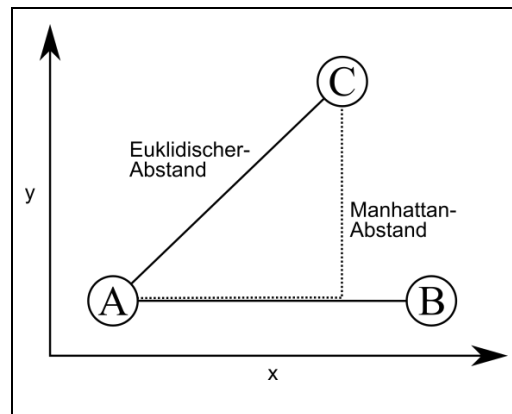


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Unterschiedes zwischen dem euklidischen und dem „Manhattan-Abstand“¹⁷²

Bei den divisiven Strategien wird zu Beginn der Analyse ein Cluster gebildet, aus dem Schritt für Schritt die inhomogensten Objekte entfernt werden. Diese können dann ihrerseits in homogene Cluster unterteilt werden.¹⁷⁵ Im Rahmen dieser Arbeit wurde die hierarchische Clusteranalyse nach Ward für die Eingruppierung und Abschätzung von Gruppenzugehörigkeiten von Partikeln verwendet und über den Vergleich der Datensätze wurden die Gruppenzugehörigkeiten verifiziert. In Tabelle 14 sind weitere mögliche Verfahren bzw. Algorithmen abgebildet.

Tabelle 14: Fusionskriterien und Eigenschaften zur Durchführung einer Clusteranalyse¹⁶⁸

Verfahren/Algorithmus	Kriterium	Eigenschaft
<i>Single Linkage</i>	Minimale Distanz der nächsten Objekte zweier Cluster	Bildung großer Cluster, bei denen die Objekte aneinandergereiht sind. Ausreißer werden isoliert.
<i>Complete Linkage</i>	Minimale Distanz der entferntesten Objekte zweier Cluster	Bildung kleinerer Cluster
<i>Average Linkage</i>	Distanz zwischen zwei Clustern wird durch den Mittelwert aller Distanzen zwischen allen Objekten bestimmt	Reale Struktur des Datensatzes wird angemessen wiedergegeben
Methode nach WARD	Bildung des Clusters, bei dem die Gesamtvarianz (beim Einsatz von quadrierten euklidischen Distanzen) am wenigsten ansteigt.	Reale Struktur des Datensatzes wird angemessen wiedergegeben, wenn die Cluster eine vergleichbare Größe besitzen.

3.6.1.6 Faktoranalyse

Ziel der Faktoranalyse oder Principal-Component-Analysis (PCA) ist eine Datenreduktion und somit eine Reduzierung der gemessenen Variablen in eine geringere Anzahl an Faktoren unter Beibehaltung einer möglichst großen Gesamtvarianz. Die PCA kann sowohl vor als auch nach einer Clusteranalyse durchgeführt werden. Bei sehr großen Datensätzen ist es empfehlenswert, die Anzahl an Variablen vor einer Clusteranalyse durch die PCA zu reduzieren.¹⁵⁹ Ziel bei der PCA ist es, die Datenpunkte so in einen m -dimensionalen Unterraum zu projizieren, dass dabei möglichst wenig Information verloren geht und vorliegende Redundanzen in Form von Korrelationen in den Datenpunkten zusammengefasst werden. Um die Analyse durchführen zu können, bietet es sich an, die Daten zunächst zu normalisieren (siehe Kapitel 3.6.2.4), bevor sie anschließend in einer Wertematrix dargestellt werden. In einer solchen X -Matrix werden die Objekte durch n repräsentiert, während m für die Anzahl der Variablen steht.

$$\begin{bmatrix} n_1 \cdot m_1 & \cdots & n_1 \cdot m_m \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ n_n \cdot m_1 & \cdots & n_n \cdot m_m \end{bmatrix}$$

Hieraus folgt, dass sich die n -Objekte in einem m -dimensionalen, euklidischen Raum darstellen lassen. Um aus dieser Matrix die Faktoren extrahieren zu können, muss jedoch das Eigenwertproblem gelöst werden. Jeder aus dieser Berechnung erhaltene Eigenwert und sein zugehöriger Eigenvektor bilden dabei einen eigenen Faktor.

Als Ergebnis einer PCA wird ein in seinen Dimensionen reduzierter Raum erhalten, dessen Achsen die (synthetischen) Faktoren bilden. Das Ziel dabei ist die Identifikation der bedeutsamsten Variablen der Datensätze, die die Streuung des Datensatzes abbilden. So können redundante Informationen reduziert oder eliminiert werden, bevor die Daten zur Interpretation weiterer Analysen herangezogen werden (z. B. zur Redundanzanalyse). Die PCA kann also als eine erweiterte Form der Regression betrachtet werden. Dabei wird eine Reduktion des Datenraums auf eine Dimension ermöglicht und so werden die bedeutsamsten Informationen des Datensatzes dargestellt. Bei der Bestimmung von mehreren Hauptkomponenten stehen alle Achsen des Koordinatensystems senkrecht zueinander, wobei jede weitere Hauptkomponente jeweils in Richtung der höchsten verbleibenden Varianz zeigt.¹⁷² Als Ursprung des Koordinatensystems wird der Schwerpunkt aller Daten gewählt. Dieses Vorgehen dient der höheren Interpretierbarkeit der Daten, da die in das Koordinatensystem eingetragenen Objekte problemloser in einen relativen Bezug gesetzt werden können. Die eingetragenen Objekte werden auch als ‚Faktorenwerte‘ bzw. ‚Scores‘ bezeichnet (siehe Abbildung 23).

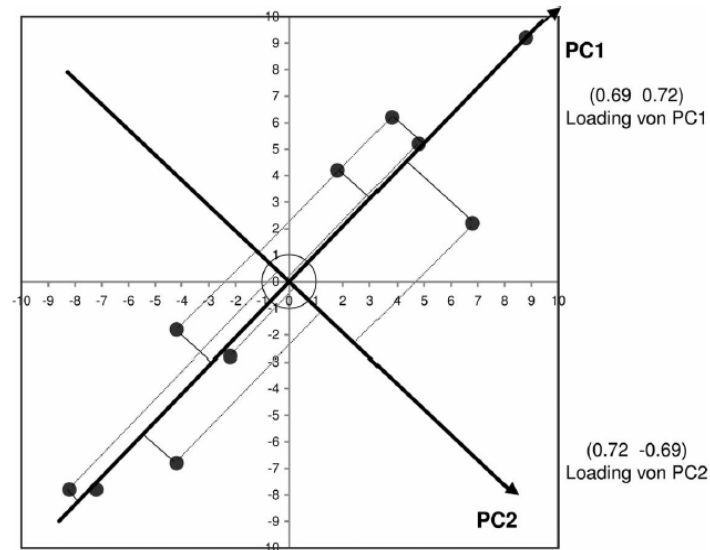


Abbildung 23: Darstellung zweier Hauptkomponenten in einem zweidimensionalen Raum¹⁶⁸

Diese Vorgehensweise macht es möglich, den Wert zu ermitteln, um den das Koordinatensystem in Richtung der x- und y-Achse gedreht werden muss, sodass die Koordinatensysteme in Deckung gebracht werden. In dem Beispiel sind es der Dimension entsprechend zwei. Die Werte werden als ‚Faktorenladung‘ bzw. ‚Loading‘ bezeichnet. Je stärker der erhaltene Wert sich 1 nähert, umso deutlicher orientiert sich die Hauptachse entlang der Ausrichtung dieser Variablen.¹⁷²

Anders als bei der Regression ist die unabhängige Variable allerdings nicht vorgegeben, sondern wird aus den Daten hergeleitet. Dies macht diese Analyse zu einem wertvollen Werkzeug bei der Identifizierung von Zusammenhängen und der Veranschaulichung von gewonnenen Daten. Da insbesondere Umweltproben einen großen und meist unübersichtlichen Datensatz ergeben, kann hier die Faktoranalyse genutzt werden, um sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede sichtbar zu machen. Im Kontext dieser Arbeit wurde die Faktoranalyse zur Reduktion der vorhandenen multidimensionalen Daten verwendet, sodass die Faktoren und in diesem Zusammenhang die Elemente mit den größten Beiträgen für diese Faktoren bestimmt und sodass über diese dann auch Gruppen von Partikeln in elementbezogene Cluster eingeordnet werden konnten.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung von Titandioxid-Nanopartikeln in der Umwelt

Aus den aus der Literaturanalyse abgeleiteten Problemstellungen ergab sich die Notwendigkeit, die vorhandenen Methoden zur Elementquantifizierung und Größencharakterisierung in Hinblick auf die Analytik von NP in komplexen Umweltproben zu optimieren, um belastbare und aussagekräftige Ergebnisse erhalten zu können. In diesem Zusammenhang wurde auch eine neue Methode zur Extraktion von TiO_2 -NP in Sediment- und Wasserproben entwickelt. Das Ziel war es, eine Methode zu finden, die sowohl eine hohe Wiederfindungsrate als auch Reproduzierbarkeit aufweist. In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Entwicklungen und Optimierungen mit den erhaltenen Ergebnissen zusammengestellt und diskutiert.

4.1.1 Detektion von Titan in interferierenden Matrices

Die Detektion von Ti in natürlichen Proben (seien es Umwelt- oder biologische Proben) erfordert entweder eine aufwendige Probenaufarbeitung zur Abtrennung von Matrixelementen wie Ca, V oder Cr oder die Möglichkeit, die Interferenzen – wie in dieser Arbeit – online abzutrennen. Grundlage der folgenden Optimierung und Validierung ist die Möglichkeit, Interferenzen über ein ICP-MS/MS abzutrennen. Dazu wurde, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, dass „Agilent 8800“ verwendet, um unerwünschte Interferenzen vom Hauptisotop des Ti auf $m/z = 48$ zu minimieren oder sie bestenfalls vollständig zu entfernen. Dabei wurde hauptsächlich mit einem Gemisch aus He (90 %) und NH_3 (10 %) gearbeitet, um NH_3 -Ti-Cluster mit einem definierten -Verhältnis ($m/z = 150$) zu erzeugen und zu detektieren. In Abbildung 24 sind die Intensitätsverteilung und die entstandenen Reaktionsprodukte von Ti und NH_3 dargestellt.

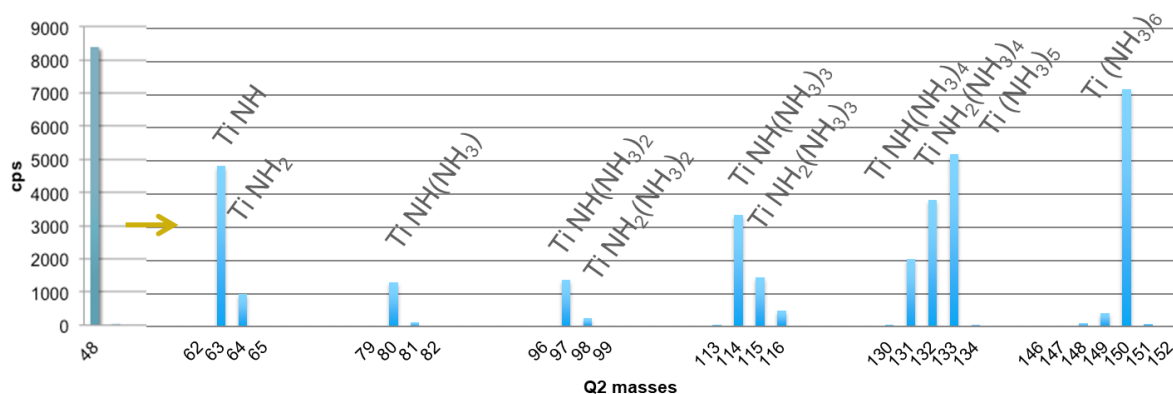


Abbildung 24: Massenscan mit Vergleich zwischen der Intensität des ^{48}Ti -Signals im No-Gas-Modus und der Intensität der Reaktionsprodukte im NH_3 -Modus

Die Intensitätsverteilung der Reaktionsprodukte von Ti und von dem Reaktionsgas NH_3 zeigt, dass die Intensität des Detektorsignals stark von den beobachteten Ti- NH_3 -Clustern abhängt. So verringert sich beispielsweise die anfängliche Intensität des Ti-Signals von 8500 cps auf 4800 cps, wenn das gemessene m/z -Verhältnis 63 betrachtet wird. Dies entspricht einer Massenverschiebung von $m/z +15$. Im Gegensatz dazu kann bei der Detektion des m/z -Signals bei 150 nur ein Abfall des Signals auf 7100 cps beobachtet werden. Zusätzlich kann bei diesem m/z -Verhältnis das natürliche Isotopenverhältnis von Ti reproduzierbar gemessen werden, was für eine störungsfreie Detektion des NH_3 -Ti-Clusters ($\text{Ti}(\text{NH}_3)_6$) spricht.

Die hier vorgestellte Optimierung basiert auf der Arbeit von Vanhaecke et al., die die Detektion von Ti im Ultrapurenbereich in Blutproben untersucht haben.¹¹⁷ Ziel im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es, Ti auch in Umweltproben wie Meerwasser und Sedimentaufschlüssen interferenzfrei mit hohen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zuverlässig detektieren zu können. Dabei wurde die Wiederfindung basierend auf einem Ti-ICP-Standard, der sich auf 'NIST SRM 3162a' zurückführen ließ, definiert. Die verschiedenen Ti-Isotope einer 5 ng mL^{-1} -Lösung wurden dafür in Reinstwasser bestimmt und mit der Wiederfindung der Ti-Isotope der 5 ng mL^{-1} -Lösung, die zusätzlich mit 10 mg mL^{-1} Ca versetzt war, mit unterschiedlichen Methoden verglichen. Die Ergebnisse zur Wiederfindung sind in Tabelle 15 dargestellt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden aus der Unsicherheit des Leerwertes berechnet (Leerwertmethode). Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 gegenübergestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse der Wiederfindung und Richtigkeit einer sechsfachen Bestimmung einer 5 ng mL⁻¹-Titan-Lösung

Methode	Isotop	Lösung basierend auf Reinstwasser		Lösung basierend auf zusätzlich 10 mg mL ⁻¹ Ca	
		Konzentration [ng mL ⁻¹]	Wiederfindung [%]	Konzentration [ng mL ⁻¹]	Wiederfindung [%]
No-Gas- Modus	⁴⁶ Ti	5,023 ± 0,113	100,46 ± 0,02	5,232 ± 0,113	104,46 ± 0,02
	⁴⁷ Ti	5,068 ± 0,168	101,36 ± 0,03	5,168 ± 0,168	103,36 ± 0,13
	⁴⁸ Ti	4,982 ± 0,018	99,64 ± 0,01	5,382 ± 0,018	108,64 ± 0,26
	⁴⁹ Ti	4,808 ± 0,192	96,16 ± 0,04	5,808 ± 0,192	116,16 ± 0,43
	⁵⁰ Ti	5,113 ± 0,113	102,26 ± 0,02	5,313 ± 0,113	109,26 ± 0,21
O ₂ -Modus (+16 <i>m/z</i>)	⁴⁶ Ti	5,201 ± 0,201	104,02 ± 0,04	5,010 ± 0,201	101,02 ± 0,04
	⁴⁷ Ti	5,042 ± 0,042	100,84 ± 0,01	5,050 ± 0,055	101,84 ± 0,01
	⁴⁸ Ti	4,939 ± 0,061	98,78 ± 0,01	5,039 ± 0,061	98,78 ± 0,01
	⁴⁹ Ti	4,927 ± 0,073	98,54 ± 0,02	5,102 ± 0,073	102,35 ± 0,21
	⁵⁰ Ti	5,002 ± 0,002	100,04 ± 0,01	4,987 ± 0,073	99,54 ± 0,02
NH ₃ -Modus (+102 <i>m/z</i>)	⁴⁶ Ti	5,051 ± 0,051	101,02 ± 0,01	5,051 ± 0,051	100,84 ± 0,41
	⁴⁷ Ti	5,066 ± 0,066	101,32 ± 0,01	5,066 ± 0,664	99,78 ± 0,21
	⁴⁸ Ti	4,998 ± 0,092	99,16 ± 0,02	4,980 ± 0,925	98,54 ± 0,02
	⁴⁹ Ti	4,971 ± 0,029	99,42 ± 0,01	4,970 ± 0,295	100,04 ± 0,01
	⁵⁰ Ti	5,063 ± 0,063	101,26 ± 0,01	5,063 ± 0,063	100,84 ± 0,01

Tabelle 16: Darstellung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für interferierte und nicht interferierte Matrices basierend auf dem ^{48}Ti , dem Hauptisotop von Titan

Methode	Lösung basierend auf Reinstwasser		Lösung basierend auf zusätzlich 10 mg mL ⁻¹ -Ca	
	NWG [ng L ⁻¹]	BG [ng L ⁻¹]	NWG [µg L ⁻¹]	BG [µg L ⁻¹]
No-Gas-Modus	3,01	12,11	5,20	10,51
O ₂ -Modus	0,51	3,17	0,14	0,51
(+16 m/z)				
NH ₃ -Modus	2,02	7,20	0,10	0,53
(+102 m/z)				

Die Messung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die untersuchten optimierten Methoden zeigt, dass die Verwendung von O₂ oder NH₃ in der Kollisionszelle zu deutlich niedrigeren Bestimmungs- und Nachweisgrenzen führt. Dies bestätigen auch die Ergebnisse, die beispielsweise von Vanhaecke et al. 2014 erhoben wurden.¹¹⁷ Auch hinsichtlich der Isotopenverhältnisse konnte gezeigt werden, dass sie die geeignetsten Methoden für die Quantifizierung von Ti in Proben mit hohen Konzentrationen von Matrixelementen darstellen. Außerdem konnte die Probenvorbereitung auf ein Minimum reduziert werden. In Abbildung 25 ist der Effekt einer 20-ppm-Ca-Matrix auf die Kalibrierung vor und nach der Verwendung der Reaktionszelle grafisch dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Minimierung des Einflusses der Matrix bei Verwendung von NH₃ als Reaktionsgas.

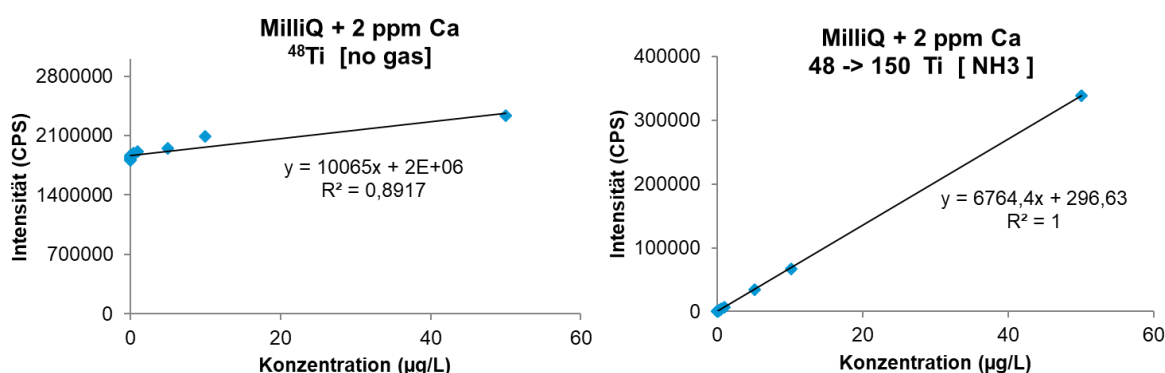


Abbildung 25: Effekt von unterschiedlichen Detektionsmodi bei der Detektion von Titan unter Anwesenheit von 20 ppm Calcium¹⁷⁹

Es wird deutlich, dass die Verwendung von NH₃ bei einem Massenshift von $m/z + 102$ eine deutliche Reduktion des Untergrundes zur Folge hat und damit auch zu niedrigeren NWG oder

BG-Ergebnissen führt, als wenn im No-Gas-Modus gemessen wird. So konnte die Nachweisgrenze für Ti (Messung auf ^{48}Ti) von $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ auf $7,3 \text{ ng L}^{-1}$ minimiert werden, was einer Absenkung der instrumentellen Nachweisgrenze (berechnet automatisch über „MassHunter“) um den Faktor 160 entspricht. Die optimierten Parameter haben ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Kalibrierfunktion, da durch diese die Korrelation deutlich erhöht werden konnte. Die Verwendung der Reaktionszelle konnte den Matrixeffekt nicht vollständig unterdrücken, aber die Störfaktoren der Interferenzen deutlich reduzieren. Eine vollständige Interferenzunterdrückung des Signals ist nicht möglich, da die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen Reaktionsgas und Analyt nicht bei 100 % liegt, weshalb auch keine quantitative Reaktion des Analyten stattfindet.¹¹⁷ Umgekehrt ist aber ebenfalls nicht vollständig ausgeschlossen, dass sich Reaktionscluster mit der isobaren Interferenz bilden und damit detektiert werden. Allerdings deuten die hier gefundenen Ergebnisse darauf hin, dass die Detektion von Ti auf dem m/z -Verhältnis 150 im Wesentlichen interferenzfrei möglich ist, da die Bildung von Ca-NH_3 -Clustern aufgrund der Elektronenkonfiguration eher energetisch benachteiligt ist, zumal für die Bildung des $\text{Ti}(\text{NH}_3)_6$ die Nutzung der d -Orbitale notwendig ist.^{117, 180}

Die Ergebnisse für ionisches Ti sind mit den Ergebnissen von Balcaen et al. aus dem Jahr 2014¹¹⁷ (siehe Kapitel 3.5.1.2) vergleichbar. Die Nachweisgrenze liegt in der gleichen Größenordnung wie in der Fachliteratur ($\text{NWG}_{\text{LIT}} = 3 \text{ ng L}^{-1}$; $\text{NWG}_{\text{DISS}} = 7,2 \text{ ng L}^{-1}$ siehe Tabelle 15). Die Ergebnisse sind ein Fortschritt bei der Detektion von Spuren von Ti in interferierten Matrices und ermöglichen die Detektion von Ti im Ultraspurenbereich. Da die Detektion von Ti im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich im Bereich der partikulären TiO_2 relevant war, wurden die Ergebnisse für die Ti-Detektion durch die Messung einer Kalibrierreihe von TiO_2 -Partikeln mit der optimierten Methode überprüft und miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die NWG für direkt injizierte TiO_2 -NP mit 75 ng L^{-1} höher ausfiel als für die Detektion von ionischem Ti. Einer der Gründe für die um den Faktor 10–15 höheren NWG für partikuläres Ti kann ein sinkender Wirkungsgrad durch höhere Verluste im Zerstäubungsprozess sein. Zusätzlich können die Prozesse bei der Ionisierung zu Intensitätsverlusten führen, da zunächst die chemisch stabile TiO -Bindung gespalten werden muss. Hier kann es insbesondere bei Partikeln $> 100 \text{ nm}$ zu Ti-Signalverlusten durch eine nicht vollständige Ionisation kommen. Dies wurde beispielsweise in der Arbeit von Nischwitz et al. aus dem Jahr 2012 über die Optimierung der Probenvorbereitung von Kosmetikproben zur Bestimmung der TiO_2 -Partikel⁶² nachgewiesen. Allerdings liegen die gefundenen NWG für Ti

noch immer in einem Bereich, in dem auch Spuren von TiO_2 nach der Trennung mit der SdFFF problemlos detektiert und auch quantifiziert werden können.

4.1.2 Quantifizierung des Titan-Gehaltes

Der Gesamtgehalt an Ti in den untersuchten TiO_2 -Partikeln wurde mittels eines sauren Flusssäureaufschlusses bestimmt (siehe Kapitel 3.2.2). Die ermittelten Werte wurden als Korrekturfaktor für die Berechnung der Wiederfindungsrate bzw. für die Berechnung der Ti-Partikelkonzentration in den Suspensionen verwendet und sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Die Gehalte wurden basierend auf dem Feststoffgehalt der untersuchten Partikel und Suspensionen korrigiert.

Die ermittelten Varianzen (relative Standardabweichung vom Mittelwert bei $n = 3$) lagen in einem Bereich zwischen 2 und 5 % und damit innerhalb akzeptabler Grenzen. Der zertifizierte Ti-Gehalt für die beiden Standardmaterialien R1 („NIST SRM 1898“) und R2 („NIST SRM 154c“) mit $0,60 \text{ g/g} \pm 0,062 \%$ korrespondierte mit den mittels ICP-MS gemessenen Werten. Der leichte Überbefund kann durch Verschleppungen bzw. Interferenzen verursacht worden sein, liegt aber noch im Toleranzbereich. Dies stimmt auch mit den bereits vorgestellten Studien von Balcaen et al., van Bussel et al. und Bunhu et al. überein, die bereits TiO_2 in anderen komplexen Matrices wie beispielsweise Sonnencreme, Lebensmitteln oder Blutplasma quantifizierten oder andere Verfahren zur Quantifizierung von TiO_2 heranzogen.^{117, 120, 181}

Die entsprechenden Verunreinigungen, die in den Partikeln zu finden sind, wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Erstellung eines elementaren Fingerabdrucks verwendet und sind in Kapitel 4.2 näher beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass das entwickelte Verfahren zur Quantifizierung von Ti nicht nur in den Bereichen ng kg^{-1} insbesondere auch bei höheren Ti-Konzentrationen valide Ergebnisse lieferte. Dies ist von Relevanz, da bspw. in Sedimentproben aus Küstengewässern eine hohe Ti-Untergrundkonzentration erwartet werden kann, wie auch aus den Werten für Küstenreferenzmaterialien wie „NIST SRM 2704“ (g kg^{-1}) erkennbar wird.

Tabelle 17: Mittels saurem Aufschluss detektierte Titangehalte in den untersuchten Nanopartikeln

Probenkürzel	Ti-Gehalt in (g/gTiO ₂)
R1	0,603 ± 0,018
R2	0,605 ± 0,021
T1	0,612 ± 0,021
T2	0,577 ± 0,013
T3	0,511 ± 0,016
T4	0,632 ± 0,018
T5	0,598 ± 0,013
T6	0,599 ± 0,011
T7	0,583 ± 0,013
T8	0,596 ± 0,020
T9	0,592 ± 0,015
T10	0,611 ± 0,022
T11	0,551 ± 0,015
T12	0,582 ± 0,013

4.1.3 Charakterisierung und Quantifizierung von Titandioxid-Partikeln mit der Sedimentationsfeldflussfraktionierung und induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie

Aus der Fachliteratur ergibt sich, dass die geeignetste Methode zur Quantifizierung und Charakterisierung von TiO₂-NP die Kopplung von Größenfraktionierung und Elementdetektoren darstellt, da so ein möglichst umfangreiches Bild der untersuchten Proben erhalten werden kann.^{53, 163}

Das daraus resultierende Ziel dieser Kopplung waren neben einer möglichst hohen Auflösung auch das Erreichen von hohen Wiederfindungsraten und die Minimierung bzw. Vermeidung der Bildung von Agglomeraten. Ein weiteres Ziel der Optimierung war es, das Optimum zwischen Gesamtlaufzeit und Auflösung zu erreichen. Dafür wurde neben dem ICP-MS als empfindlichem Elementdetektor auch ein MALS-Detektor eingesetzt. Untersucht wurden die systematischen Anpassungen der Startrotationsgeschwindigkeit, das Injektionsvolumen, das Abfall-Programm sowie die Änderung des Eluenten.

4.1.3.1 Optimierung der Sedimentations-Feldflussfraktionierung

Die Methodenoptimierung wurde mit einem TiO_2 -Referenzmaterial („NIST SRM 1898“) durchgeführt. Die Bestimmung der Größenverteilung erfolgte sowohl mithilfe der Lichtstreuung als auch mit der ICP-MS als empfindlichem Element- und Konzentrationsdetektor. Zur Verifizierung der gewonnenen Größeninformationen wurden die NP stichprobenartig mittels SEM oder TEM überprüft und mit den Ergebnissen der FFF-Trennung verglichen.

Im ersten Schritt wurden die anfängliche Rotationsgeschwindigkeit im Hinblick auf eine möglichst hohe Auflösung und die Basislinientrennung des Partikelsignals vom Void-Peak überprüft. Hierzu wurde eine Referenzstandardlösung aus TiO_2 („NIST SRM 1898“; $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeitsprofilen gemessen (siehe Abbildung 26). Die Basislinientrennung der injizierten Partikel konnte, wie in Abbildung 26 erkennbar, erst bei einer Anfangsrotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm erreicht werden. Bei den Messungen 1–3 wurden die Rotationsgeschwindigkeitsgradienten konstant gehalten, um die Vergleichbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Im nächsten Versuch wurde zur optimierten Darstellung eine höhere Konzentration von $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ verwendet und die Laufzeit der Messungen wurde von 70 auf 90 min erhöht, um eventuelle Verschiebungen der Retentionszeit auszugleichen. Dabei wurden, wie ebenfalls in Abbildung 27 dargestellt, Startgeschwindigkeiten zwischen 1000 und 2000 Umdrehungen gewählt. Außerdem wurde ein schnellerer Abfall der Rotationsgeschwindigkeit programmiert, wobei die Abfallkonstante von -80 auf -60 hochgesetzt wurde, um so einen Kompromiss zwischen einer hohen Auflösung und dem Messaufwand zu wählen.

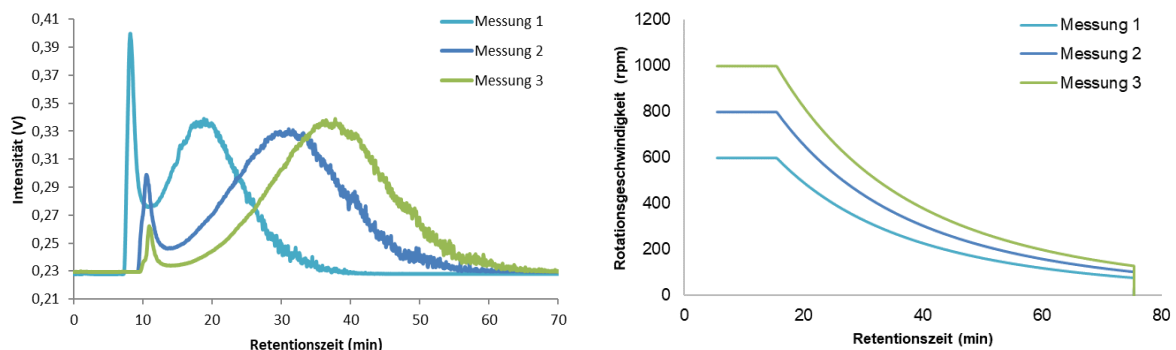


Abbildung 26: Fraktogramme (links) und die zugehörigen Rotationsgeschwindigkeitsprofile (rechts) dreier Messungen des Materials „NIST SRM 1898“ mit einer Konzentration von $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ und einer 0,05%-F1-70-Lösung als Eluent (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor-Signal in V)

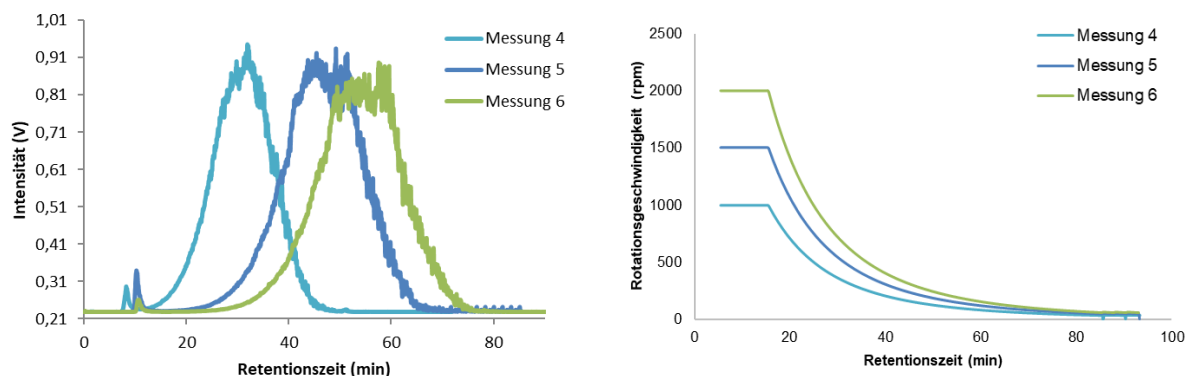


Abbildung 27: Fraktogramme (links) und die zugehörigen Rotationsgeschwindigkeitsprofile (rechts) dreier Messungen des Materials ‚NIST SRM 1898‘ mit einer Konzentration von $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ und einer 0,05%-Fl-70-Lösung als Eluent (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor-Signal in V)

Die in Abbildung 27 dargestellten Messungen zeigen, dass die Auflösung durch Erhöhung und Steuerung der Abfallkonstante noch weiter optimiert werden konnte und dass sich so auch konzentrierte Lösungen ohne Artefaktbildung analysieren ließen. Die erhöhten Konzentrationen führten aber auch zu einem Plateau beim Maximum ($t_{r,M4} = 30 \text{ min}$, $t_{r,M5} = 50 \text{ min}$, $t_{r,M6} = 55 \text{ min}$), wodurch die Auftrennung jedoch nicht negativ beeinflusst wurde.

Für die weitere Optimierung wurde allerdings aus diesem Grund eine Konzentration von maximal $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ eingesetzt. In einem weiteren Schritt wurde eine Fraktionierung durchgeführt und die aufgenommenen Fraktogramme wurden sowohl elektronenmikroskopisch als auch über die SdFFF-MALS untersucht (siehe Abbildung 28). Bei diesem Versuch wurden eine Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm sowie ein Gradientenverlauf der Rotationsgeschwindigkeit mit einer Abfallkonstante von -40 eingesetzt; als Laufmittel wurde 0,05 %iges Fl-70 verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die einzelnen Fraktionen (35 min, 45 min und 55 min) auch bei einer erneuten Messung eine zwar deutlich schmalere Größenverteilung, aber immer noch eine relativ hohe Polydispersität aufwiesen. Der mutmaßliche Grund für die Verbreiterung ist die kinetisch und thermodynamisch begünstigte Agglomeration der Partikel, die schon nach relativ kurzen Zeiträumen eintritt.^{88, 182} Die Agglomeration lässt sich auch deutlich in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen. Abbildung 29 zeigt, dass die Form der Partikel trotz der Verwendung als Referenzmaterial variiert und dass sowohl sphärische als auch längliche Partikel detektiert werden konnten.

Ergebnisse und Diskussion

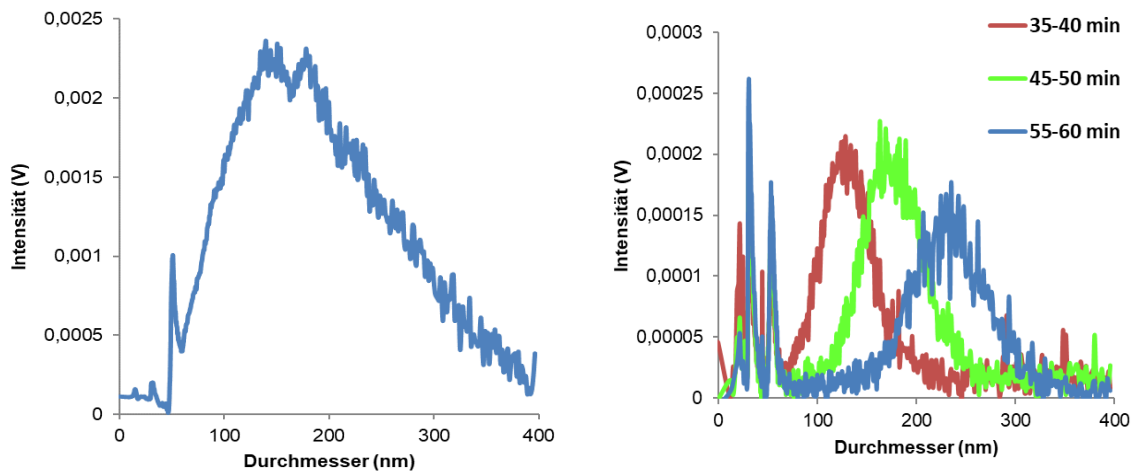


Abbildung 28: Überprüfung der Trennung nach der Fraktionierung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor-Signal in V)

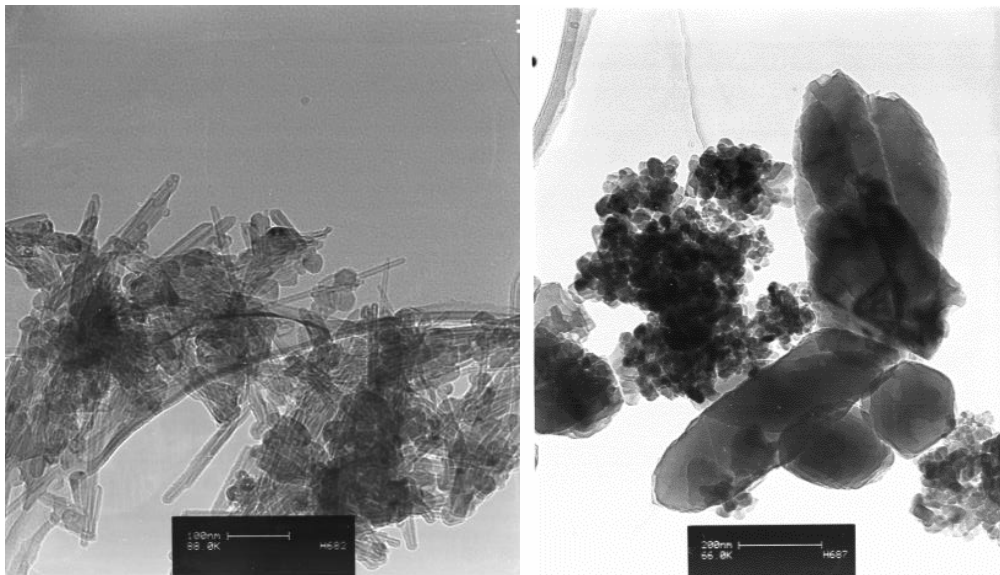


Abbildung 29: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen der Fraktionen 35 min (links) und 45 min (rechts) von der getrennten Probe ‚NIST SRM 1898‘ $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$

Für die weitere Optimierung wurden die instrumentellen Einstellungen von Messung 6 verwendet. Im nächsten Schritt sollte das Laufmittel optimiert werden, um eine hohe Auflösung und eine stabile Messung über mehrere Stunden hinweg zu gewährleisten. Vorversuche mit den verschiedenen Laufmitteln konnten zeigen, dass bei der Beobachtung der Sedimentierungsrate die Verwendung von Reinstwasser ohne Zusätze von Detergenzien wie Fl-70 (eine Mischung aus verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen wie Oleyloeat oder Natriumcarbonat) und Natriumdodecylsulfat (SDS) für die höchste Stabilität der Suspensionen sorgte (siehe Abbildung 30).

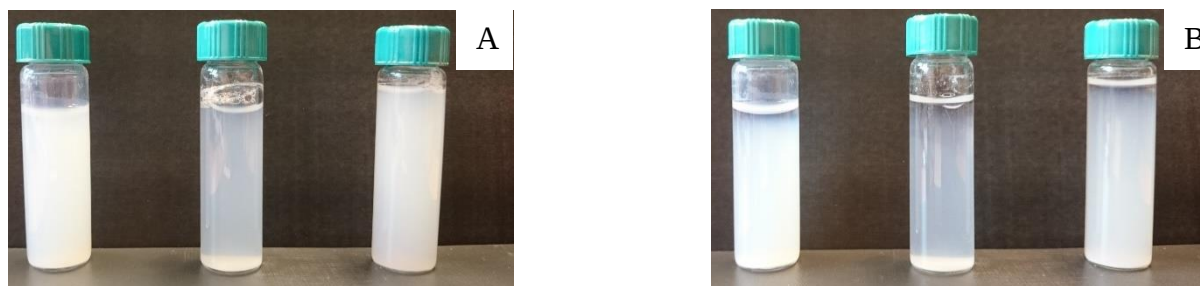


Abbildung 30: Stabilität der Suspension bei Verwendung von unterschiedlichen Suspensionsmitteln (links: Wasser; Mitte: 0,05 % (w/v) SDS-Lösung; rechts: 0,05 % (v/v) wässriges FL-70). Bei Beginn (A) und nach 24 h (B)

Die Stabilität der Suspensionen mit FL-70 als Zusatz war am zweithöchsten; FL-70 eignet sich daher ebenfalls für die Verwendung als Lauf- und/oder Suspensionsmittel. Zu erkennen ist dies an den langsameren Sedimentierungsraten aus den Vorversuchen. Der optische Eindruck aus den Vorversuchen konnte beim Vergleich der Fraktogramme der drei Proben bei gleicher Konzentration von $0,02 \text{ mg mL}^{-1}$ $\text{TiO}_2\text{-NP}$ (NIST SRM 1898) bestätigt werden (siehe Abbildung 31). Untersucht wurden dabei die Auftrennung und die Entwicklung der Größenverteilung direkt nach der Aufarbeitung und nach 24 h. Zusätzlich wurden die Wiederfindungsraten für das FFF-System bei angepasstem Lauf- und Suspensionsmittel ermittelt. Als Bezugsgröße (100 %) wurde die Injektion von $20 \text{ }\mu\text{L}$ bei ausgeschaltetem Trennfeld verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 312 dargestellt.

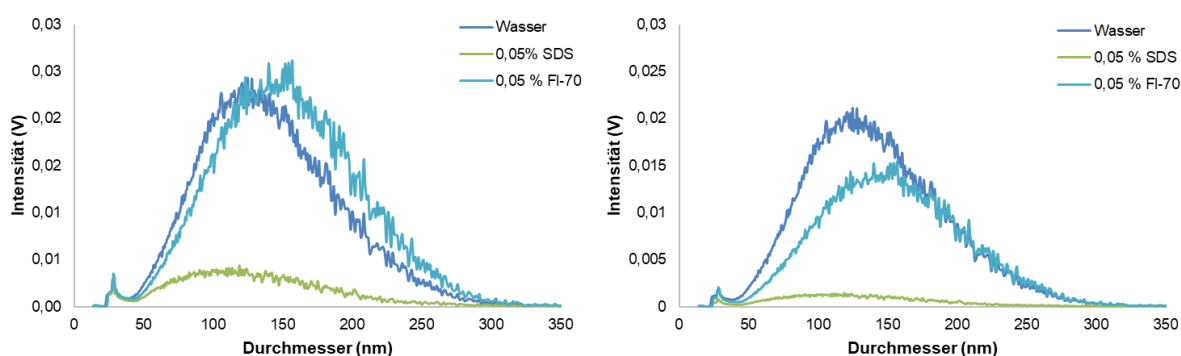


Abbildung 31: Fraktogramme direkt nach der Aufarbeitung (links) und nach 24 h (rechts) (Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor Signal in V)

Die Änderung der Wiederfindung im untersuchten Zeitraum ist in Tabelle 18 dargestellt. Insbesondere die Wiederfindung bei der Verwendung von 0,05 % SDS als Lauf- und Suspensionsmittel zeigt einen deutlichen Abfall. So wurde für den MALS-Detektor eine Wiederfindung von 15 % direkt nach der Probenaufarbeitung gemessen, während diese nach 24 h nur noch bei 4 % lag. Die geringen Wiederfindungsraten für das TiO_2 bei Verwendung

von SDS deuten auf eine unzureichende Stabilisierung der Proben und auf hohe Verluste im Kanal hin. Die Messungen wurden dabei jedoch nur einfach durchgeführt, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Wartezeit im Autosampler zu vermeiden, weshalb keine Aussage über die Standardabweichung der Wiederfindung getroffen werden kann.

Tabelle 18: Wiederfindung für TiO₂ direkt nach der Bearbeitung und nach 24 h als Einfachmessung mit dem Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Detektor

Laufmittel/Suspensionsmittel	Wiederfindung nach 0 h	Wiederfindung nach 24 h
	(%)	(%)
Wasser	88 %	64 %
0,05 % Fl-70	55 %	35 %
0,05 % SDS	15 %	4 %

Da die Ergebnisse mit Reinstwasser am aussichtsreichsten waren, wurde für alle weiteren Versuche Wasser als Eluent und Suspensionsmittel verwendet. Praktische Versuche zeigten außerdem, dass die Zugabe von 0,15 mmol L⁻¹ NaOH die Wiederfindung deutlich stabilisierte, da die Partikel negativ aufgeladen wurden und mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit durch elektrostatische Abstoßungen am Trennkanal hängen blieben. Die Negativierung der neutralen Partikel wurde durch die Anlagerung von Hydroxyl-Ionen an die Oberfläche der Partikel erreicht. Zur Verdeutlichung der Trennleistung und der Möglichkeit, gleichzeitig verschiedene Elemente zu detektieren, wurde eine Mischung aus TiO₂-NP und Ag-NP (30 nm, 100 nm) injiziert (siehe Abbildung 32). Es zeigte sich, dass sowohl die TiO₂- als auch die Ag-Partikel aufgetrennt und innerhalb eines Messlaufs von der ICP-MS detektiert werden konnten.

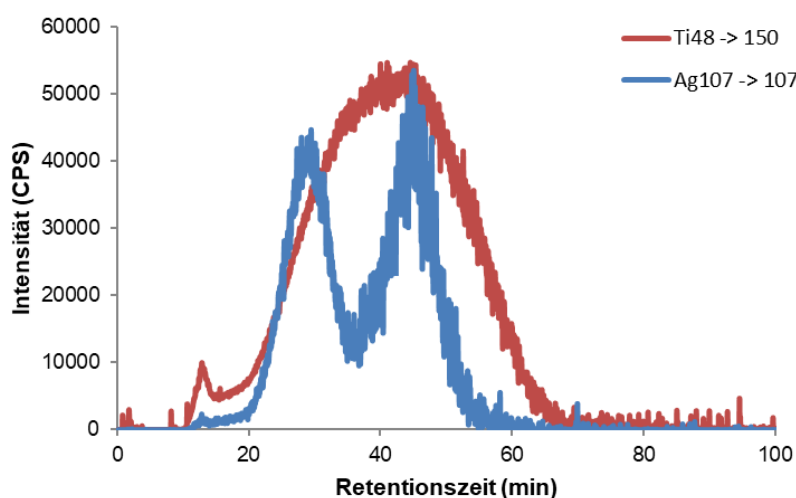


Abbildung 32: Fraktogramm der Trennung der Mischung aus Silber-Nanopartikeln (30 nm, 60 nm) und Titandioxid-Nanopartikeln (NIST SRM 1898) (Agilent 8800-Detektor, NH₃-Modus (Titan), He-Modus (Silber))

Das Ti-Signal wurde von der ICP-MS/MS durch Reaktion von NH_3 und ^{48}Ti auf der Masse $m/z = 150$ detektiert und das Ag-Signal wurde mit He als Kollisionsgas aufgenommen und auf dem Ag-Isotop ^{107}Ag gemessen. Die Auftrennung der beiden zugegebenen Ag-NP (30 und 60 nm) war erfolgreich, erbrachte aber keine vollständige Basislinientrennung. Die Überschneidung der beiden Größenverteilungen in dem Fraktogramm weist ggf. auf vermehrte Wechselwirkungen zwischen den TiO_2 - und den Ag-Partikeln hin. Diese können entstehen, da die TiO_2 -Partikel durch ihre breite Größenverteilung fast über die gesamte Laufzeit eluieren und damit auch das Elutionsverhalten der Ag-Partikel beeinflussen. Das beschriebene Szenario ist auch für die Messung von Umweltproben relevant, da die Vielzahl an vorhandenen Partikeln einen großen Einfluss auf die gemessene Größenverteilung und auf das Aggregationsverhalten der Partikel nimmt. Gleichmaßen beeinflusst auch das Umfeld der Partikel die resultierenden Messergebnisse.

Das in Abbildung 32 dargestellte Fraktogramm wurde mit Wasser als Suspensionsmittel aufgenommen. Bei einem Vergleich der Wiederfindung von 100 % mit Wasser als Suspensionsmittel und einer Wiederfindung von unter 5 % (hauptsächlich ionische Spezies) bei der Verwendung von einem Meerwasserstandard („NASS 4“) kann die Notwendigkeit des passenden Suspensionsmittels deutlich belegt werden. Wie in Abbildung 33 dargestellt, konnte selbst direkt nach der Aufarbeitung der Partikel kein Partikelsignal der entsprechenden Massen aufgenommen werden. In Bezug auf Ag lässt sich feststellen, dass nur noch die ionischen Ag-Spezies detektiert werden konnten (Peak bei 13 min). Die Aggregation der Partikel war auch optisch einwandfrei zu erkennen. Direkt nach Zugabe des „NASS 4“ sanken die TiO_2 -Partikel ab und ließen sich weder durch Ultraschall noch durch starkes Schütteln wieder suspendieren. Dieses Szenario stellt den wahrscheinlichsten Verbleib von anthropogenen TiO_2 -NP dar, die in die Umwelt freigesetzt werden. Ausnahmen können stabilisierte Partikel bilden, die über eine entsprechende Oberflächenfunktionalisierung verfügen und eine Agglomeration durch sterische und elektronische Wechselwirkungen energetisch unwahrscheinlicher werden lassen. Damit stellt die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit ein wesentliches Untersuchungskriterium für folgende Arbeiten auf diesem Gebiet dar, da die Charakterisierung von Oberflächenüberzügen mit den bisher entwickelten Verfahren, auch mit denen aus dieser Arbeit, nicht möglich ist.

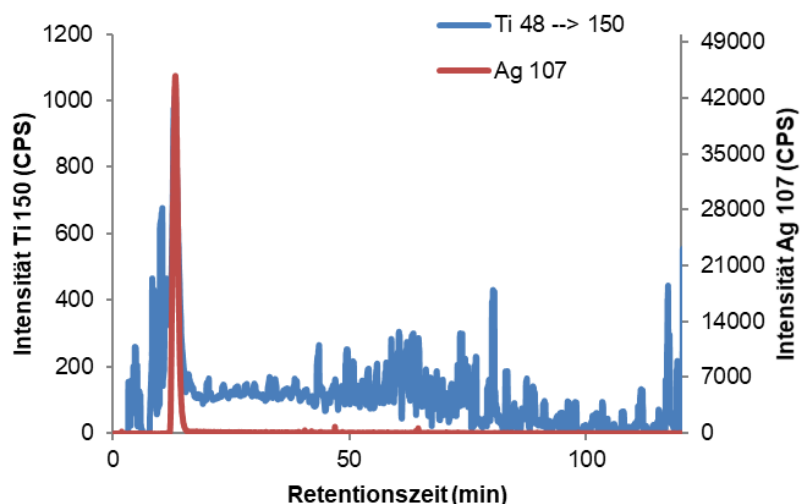


Abbildung 33: Fraktogramm der in einem Meerwasserreferenzmaterial („NASS 4“) suspendierten Mischung aus Ttandioxid- und Silber-Partikeln („Agilent 8800-Detektor“, NH_3 -Modus (Titan), He-Modus (Silber))

Einen ebenfalls großen Einfluss auf die Wiederfindung und die Stabilität der Suspensionen hat die Probenaufarbeitung. Hierbei ist es entscheidend, die schwächeren Agglomerate aufzubrechen und eine neue Bildung zu minimieren. Ein bewährtes Verfahren zur Stabilisierung und zum Aufbrechen von schwächeren Agglomeraten ist die Ultraschallbehandlung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Auswirkungen der Aufarbeitung sowohl mit einem unfokussierten als auch mit einem leistungsfähigeren, fokussierten Ultraschallbad untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass mit der Verwendung eines leistungsfähigeren Ultraschallgerätes eine deutliche Verbesserung der Stabilität einhergeht, was auch schon in vorherigen Studien zur Stabilisierung von NP-Suspensionen gezeigt werden konnte. Bei diesen wurden allerdings Sonotroden mit Ti-Spitze verwendet, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht infrage kamen.^{62, 182, 183} Exemplarisch sind in Tabelle 19 die über MALS ermittelten Durchmesser für drei verschiedene Aufarbeitungstechniken einander gegenübergestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse für unterschiedliche Aufarbeitungen ($n = 3$) bezogen auf die relative Wiederfindung und den mittleren Durchmesser der Partikel ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ Titandioxid, „NIST SRM 1898“, in $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ Natriumhydroxid als Lauf- und Suspensionsmittel)

Aufarbeitung	Mittlerer Durchmesser (nm)	Wiederfindung (%)
Schütteln (2 min)	233 ± 56	53 ± 13
Ultraschallbad (15 min)	196 ± 34	75 ± 8
Fokussiertes Ultraschallbad (5 min)	121 ± 33	88 ± 10

Die optimalen Parameter, die für alle folgenden Experimente verwendet wurden, sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Optimierte Parameter für die Vorbereitung und Messung von Titandioxid-Nanopartikeln mit der Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie

Parameter	Wert
Suspensionsmittel	Wasser
Homogenisierung	Fokussiertes Ultraschallbad für 5 min
Eluent	0,15 mmol L ⁻¹ NaOH
Initialrotationsgeschwindigkeit	2500 rpm
Relaxationszeit	8 min
Injektionsvolumen	20 µL
Flussrate	0,5 mL min ⁻¹
Laufzeit	120 min

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Ergebnisse aus den Experimenten mit der SdFFF-ICP-MS und die Ergebnisse aus den mikroskopischen Aufnahmen problemlos miteinander vergleichen ließen. Der mittlere Durchmesser bei beiden Prüfmethode lag zwischen 120 und 150 nm mit Aggregaten im Mikrometerbereich, der sich im deutlichen Gegensatz zu dem im trockenen Zustand angegebenen Größenbereich von 25 bis 45 nm befand. Allerdings deckte sich dieses Ergebnis mit weiteren Ergebnissen aus früheren Studien zum Verhalten von Metalloxiden im Nanometerbereich. Diese zeigten, dass die Agglomeration von Suspensionen von Metalloxid-NP innerhalb weniger Minuten eintritt,^{9, 16, 75, 184} da insbesondere TiO₂, ZnO und Cr-Oxide in wässrigen Lösungen zur schnellen und irreversiblen Bildung von größeren Agglomeraten neigen, wohingegen Edelmetall-NP eher zur Auflösung als zur Aggregation tendieren. Dennoch ließen sich mit dem entwickelten und optimierten Verfahren verwertbare Ergebnisse in Bezug auf die Wiederfindung, die Standardabweichung und die Stabilität der untersuchten NP-Suspensionen erzielen. Zusätzlich konnte eine niedrige methodische Nachweisgrenze (NWG_{SdFFF-ICP-MS}) für die TiO₂-Partikel von 20 µg L⁻¹ (in Anlehnung an DIN 32645) erreicht werden, die teilweise mit aus der Fachliteratur bekannten Werten für TiO₂ in Kosmetik oder Lebensmitteln übereinstimmte oder diese übertraf.^{90, 125, 181,}

¹⁸⁵ Basierend auf den Ergebnissen der Optimierung für die Detektion und Auftrennung der TiO₂-NP wurde deutlich, dass in natürlichen Proben ein valides Verfahren zur Probenvorbereitung unerlässlich ist, das insbesondere die Abtrennung und Anreicherung der Sub-Mikro- bzw. Nanofraktion ermöglicht, sodass Aussagen über die Charakteristiken und Konzentrationen von TiO₂-Partikeln in der Umwelt getroffen werden können.¹⁷⁹

4.1.4 Extraktionsverfahren zur Anreicherung von Titandioxid-Mikro- und Nanopartikeln aus Sedimentproben

Der Startpunkt der Entwicklung war die kolloidale Extraktionsmethode, die von Plathe und F. v. d. Kammer et al.¹⁰² veröffentlicht wurde. Diese Methode wurde für die quantitative Extraktion von TiO₂ aus natürlichen Sedimenten weiterentwickelt und optimiert (siehe Abbildung 34). Dafür wurden TiO₂-Partikel („NIST SRM 1898“) in Reinstwasser suspendiert und vor und nach der Probenaufarbeitung vermessen (siehe Abbildung 34). Die Ergebnisse zeigen, dass die entwickelte Probenaufarbeitung keinen signifikanten Einfluss auf die Intensität und die gemessene Größenverteilung hat. Dies stellt einen der größten Vorteile der entwickelten Methode dar, da bei vielen in der Fachliteratur beschriebenen Ansätzen eine deutliche Veränderung der Größenverteilung während der Aufarbeitung zu verzeichnen ist. Es kann also angenommen werden, dass die verwendete Methode für die Messung und Aufarbeitung von TiO₂-Partikeln geeignet ist und nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse der Konzentration und der Größenverteilung des Referenzmaterials hat.¹⁸⁶

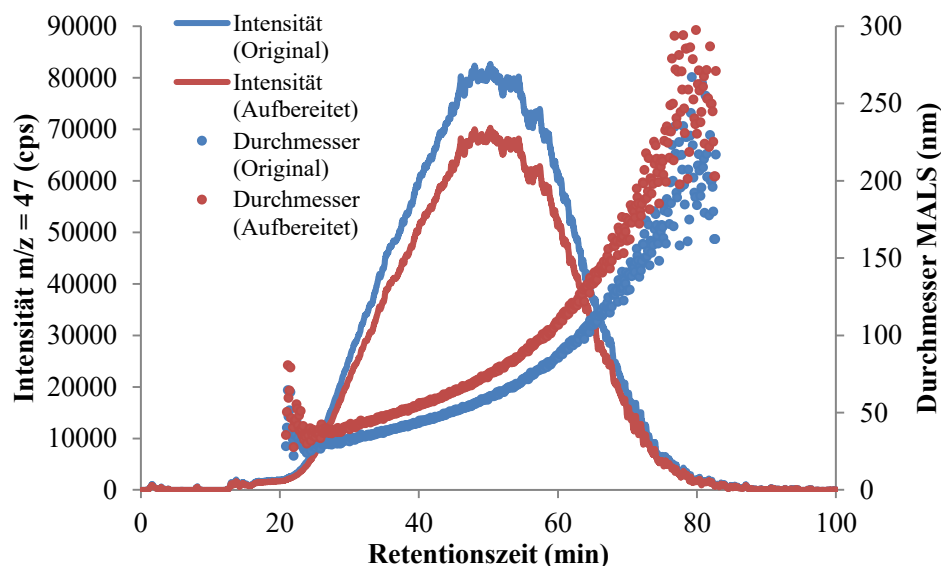


Abbildung 34: Vergleich der Intensitätsdaten der Induktiv-gekoppelte-Plasma-Massenspektrometrie-Messungen und der Größeninformationen, berechnet aus den Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Signalen (Punkte) für das Referenzmaterial („NIST SRM 1898“) vor (Blau) und nach (Rot) der Anwendung des entwickelten Probenaufbereitungsverfahrens (Detektor „Agilent 7700“; He-Modus)¹⁸⁶

Die Ergebnisse zeigen hohe Wiederfindungen von über 90 % (R_{SdFFF}) für das ICP-MS-Signal und eine Verschiebung der Größenverteilung zwischen 10 und 15 nm. Messungen des Referenzmaterials ‚NIST SRM 1898‘ waren bei allen zukünftigen Messsequenzen zur Kontrolle der Stabilität des Messverfahrens inkludiert. Wie bereits in vorherigen Veröffentlichungen von Baalousha et al.⁴⁰ publiziert, hängt die Stabilität der Suspensionen stark von der Ionenstärke und vom pH-Wert der verwendeten Lösungen ab. Eine zu hohe Ionenstärke führt zu einer schnellen Agglomeration der untersuchten Partikel, weshalb es notwendig ist, bivalente Ionen wie Mg^{2+} und Ca^{2+} so quantitativ wie möglich zu entfernen, um eine möglichst hohe Extraktionseffektivität und Stabilität zu erreichen. Aus diesem Grund wurde die Effektivität zur Entfernung von bivalenten Ionen durch die Variation des Verfahrens zur Extraktion weitergehend untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Einfluss des Waschvorgangs mit NaCl-Lösung (1:10 bzw. 1:20 NaCl zu Wasser) mit verschiedenen Verfahren analysiert.

Dazu wurden die Ergebnisse der Behandlung von gespiktem Referenzsediment (‚NIST SRM 2702‘) mit einer 1:10-NaCl-Lösung für 24 h ohne Ultraschallbehandlung mit den Ergebnissen einer fokussierten Ultraschallbehandlung verglichen, die zweimal für 10 min mit einer 1:20-NaCl-Lösung durchgeführt wurde (siehe Tabelle 21). Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass eine Probenvorbereitung mit hoher Energieeinbringung durch fokussierte Ultraschallbehandlung und einer kurzen Inkubationszeit eine höhere Wiederfindung und stabilere Suspensionen ermöglicht, als dies bei fehlender Ultraschallbehandlung und langen Kontaktzeiten mit der NaCl-Lösung der Fall ist, wie es in den aus der Fachliteratur bekannten Verfahren gehandhabt wurde. Mögliche Gründe für die höheren Wiederfindungsraten im Vergleich zu den Fachliteraturdaten sind die Erhöhung der Anzahl der Waschschrte und das effizientere Einbringen der Ultraschallenergie in die Proben und damit die deutlich gestiegene Effizienz in Bezug auf die Minimierung von Störfaktoren wie bivalenten Ionen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch die optimierte Aufarbeitung Wiederfindungen von mehr als 90 % für die Konzentrationen im zertifizierten Referenzmaterial erreicht werden. Nichtsdestotrotz gehört die Berechnung und Ausweisung der Wiederfindung aus natürlichen Sedimenten aufgrund der hohen Untergrundkonzentrationen von Ti noch immer zu den größeren Herausforderungen. Selbst Spikes mit $0,20 \text{ g kg}^{-1}$ von TiO_2 -NP sind schwierig von natürlichen Partikeln zu unterscheiden. Aus diesem Grund ist es essenziell, Verfahren zu entwickeln, um natürliche von anthropogenen Partikeln zu unterscheiden. Erste Ansätze dazu liefert eine Studie von v. der Kammer et al.¹⁶⁰

Tabelle 21: Titan-Konzentration und Wiederfindung in Abhängigkeit von der Probenvorbereitung, gemessen mithilfe von Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (*Dreifach-Messungen; Fehler sind ausgewiesen als Standardabweichung von den Ergebniswerten der Wiederholungsmessungen*)

Probe	Probenvorbereitung (siehe Abb. 37)	Ti-Konzentration (mg kg ⁻¹)	R _{Ti,total} (%)
TiO ₂ -ENP (NIST SRM 1898)	Ia	166 ± 14	83 ± 7
	Ib diese Arbeit	195 ± 21	97 ± 10
	Original nach [30]	155 ± 12	78 ± 6
	Ib – V diese Arbeit	196 ± 18	98 ± 9
NIST SRM 2702	Ia	9670 ± 150	110 ± 2 [*]
	Ib diese Arbeit	8103 ± 88	92 ± 1 [*]
	Original nach [30]	3466 ± 128	39 ± 2 [*]
	Ib – V diese Arbeit	4703 ± 115	53 ± 1 [*]
NIST SRM 2702 +TiO ₂ ENPs	Ia	10099 ± 160	107 ± 3 [#]
	Ib diese Arbeit	9070 ± 113	100 ± 2 [#]
	Original nach [30]	3574 ± 170	53 ± 2 [#]
	Ib – V diese Arbeit	5106 ± 118	101 ± 2 [#]

^{*} Wiederfindung basierend auf der Bulk-Ti-Konzentration, zertifiziert in NIST SRM 2702,

[#] Wiederfindung basierend auf der zu dotierenden Konzentration,

Ia = Manuelle Durchmischung für 24 h in 0,1 mol L⁻¹ NaCl,

Ib = Behandlung mit 0,1 mol L⁻¹ NaCl und fokussierter Ultraschallbehandlung

Aufgrund des hohen Ti-Untergrunds im verwendeten Referenzmaterial wurden alle weiteren Untersuchungen, an einem Modellsediment aus dem Hohendeicher See durchgeführt. Die Proben wurden im Rahmen einer Probenahmekampagne genommen. Der totale Ti-Untergrund in diesem Sediment lag bei durchschnittlich 400 mg kg⁻¹ und war damit mindestens 20-mal niedriger als die Konzentration im verwendeten marinen Referenzmaterial (,NIST SRM 2702‘).

Für ein tiefergehendes Verständnis der Vorgänge und des Verhaltens von TiO₂-Partikeln im Modellsediment (Proben-ID: Juni 2015 Süd) wurden die Sedimentproben mit 100 mg kg⁻¹ TiO₂ dotiert. Erste Beobachtungen bezüglich der Stabilität der Suspensionen, der Ti-Wiederfindung sowie der Abhängigkeit von der Input-Energie durch Ultraschallbehandlung zeigten, dass Proben, die nur mit einem normalen Ultraschallbad ohne besondere Fokussierung der Energie behandelt wurden, eine deutlich breitere Größenverteilung mit häufiger auftretenden großen Agglomeraten, einer geringeren Stabilität sowie geringeren Wiederfindungen aufwiesen als vergleichbare Proben, die mit fokussiertem Ultraschall behandelt wurden. Die Ergebnisse

deuten auf eine signifikante Abhängigkeit auf die Stabilität der Probelösungen und der Wiederfindung vom verwendeten Homogenisierungsprozess hin.

Weiterhin wurden die Ergebnisse der Optimierung mit den Ergebnissen verglichen, die durch die Behandlung mit der originalen Methode¹⁰² aus der Fachliteratur erhalten wurden, bei der die Probe zusätzlich gefriergetrocknet und anschließend trockengesiebt wurde (siehe Tabelle 22). Es zeigte sich, dass die Gefriertrocknung einen signifikanten Einfluss auf die Größenverteilung und die Wiederfindung hat. Proben, die ohne Gefriertrocknung aufgearbeitet wurden, zeigten eine deutlich höhere Wiederfindung als Proben mit Gefriertrocknung. Auch der mittlere Durchmesser erhöhte sich deutlich im Vergleich zu der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prozedur ohne Gefriertrocknung. Zusätzlich zur Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 22 sind die unterschiedlichen Fraktogramme zwischen Trockensiebung nach der Gefriertrocknung und der Nasssiebung zum Vergleich in Abbildung 35 einander gegenübergestellt.

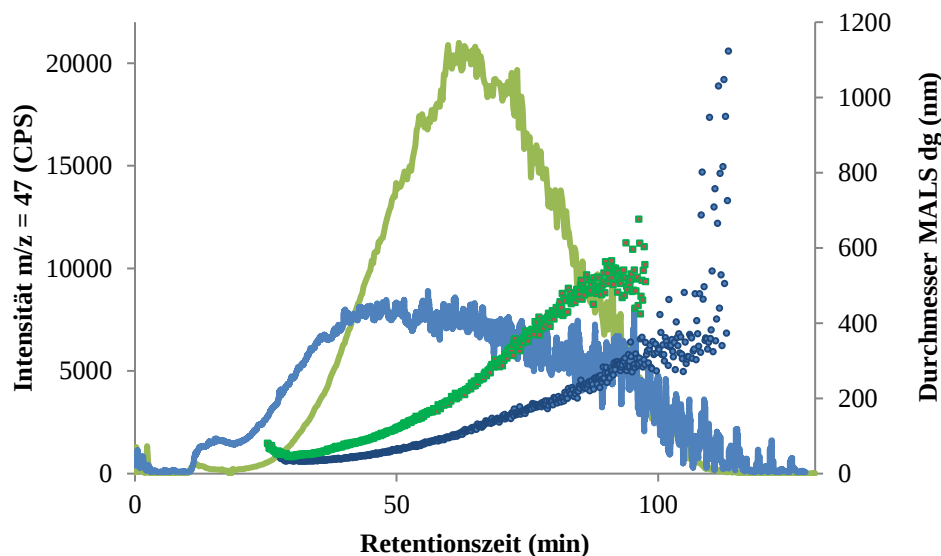


Abbildung 35: Fraktogramme und Größenverteilung nach Zugabe von Titandioxid und Extraktion von natürlichen Sedimenten: Probenvorbereitung durch Gefriertrocknung (Blau); Probenvorbereitung durch Nasssiebung am frischen Sediment (Grün) (Detektor „Agilent 7700“, He-Modus)

Tabelle 22: Vergleich von unterschiedlichen Probenvorbereitungen sowie deren Einfluss auf die Extrakte, gemessen mit Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie. Fehler ausgedrückt als Standardabweichung vom Mittelwert

Gefrier-trocknung	Probenvorbereitung	Wiederfindung Ti_{total} (%)	Wiederfindung $SdFFF$ (%)	Durchmesser d_n (nm)
Nein	NaCl 0,1 mol L ⁻¹ 24 h	49 ± 7*	46 ± 9*	182 ± 19
Ja	NaCl 0,1 mol L ⁻¹ 24 h	37 ± 12*	35 ± 7*	246 ± 39
Nein	NaCl 0,1 mol L ⁻¹ 2*10 min US	95 ± 11*	92 ± 11*	176 ± 17
Ja	NaCl 0,1 mol L ⁻¹ 2*10 min US	48 ± 8*	52 ± 5*	260 ± 21

* Wiederfindung basierend auf der dotierten Ti-Konzentration

Für ein tieferes Verständnis des Einflusses der Probenvor- und -aufbereitung auf die Ergebnisse wurde der Einfluss von unterschiedlichen Extraktionsmedien auf die Wiederfindung und die Größenverteilung untersucht und die Ergebnisse wurden verglichen. Es konnte eine Wiederfindung (R_{SdFFF} , R_{total} , Ti) von ca. 95 % bei einer Spikekonzentration von 100 mg kg⁻¹ und bei Verwendung von 0,05 % ‚Tego W752‘ als Extraktionsmittel erreicht werden.

In Abhängigkeit vom verwendeten Extraktionsmittel schwankten die Ergebnisse stark (siehe Tabelle 23). Dies wird auch an den Fraktogrammen der mit den TiO₂-Partikeln gespickten Referenzsedimente der unterschiedlichen Extraktionsmedien deutlich (siehe Abbildung 36).

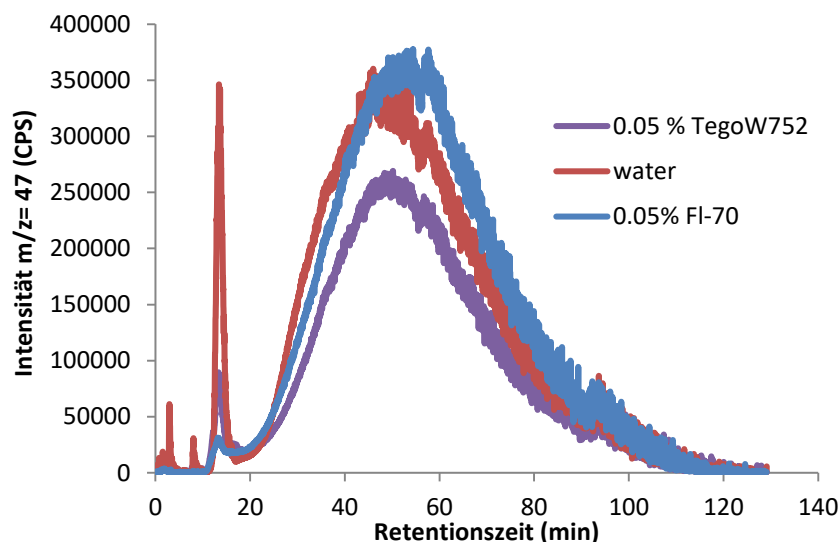


Abbildung 36: Fraktogramme gemessen für Referenzsedimente ‚NIST SRM 2702‘ dotiert mit 100 mg kg⁻¹ ‚NIST SRM 1898‘ für verschiedene Extraktionsmedien: Wasser (Rot), 0,05%iges ‚Tego W752‘ (Lila), 0,05%iges FI-70 (Blau) (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus)

Die Wiederfindungsraten gingen deutlich zurück, wenn die Spikekonzentration im Rahmen der Validierung zur Darstellung der Anwendbarkeit auch bei realistischeren Konzentrationen von anthropogenem TiO_2 in den Sedimenten immer weiter reduziert wurde. Geringe Spikekonzentrationen zeigten deutliche Rückgänge in den Wiederfindungsraten, wenn keine weitere Aufkonzentrierung erfolgte. Durch die im Rahmen dieser Arbeit eingefügten Aufkonzentrierungsschritte konnte die Wiederfindung bei einer Spikekonzentration von 3 mg kg^{-1} jedoch wieder auf bis zu 95 % gesteigert werden, was im Detail in Tabelle 23 dargestellt ist. Im Zuge der Aufkonzentrierung blieb die gemessene Größenverteilung während der gesamten Probenaufbereitung größtenteils stabil, weshalb der Aufarbeitungsprozess für alle weiteren Experimente als Standard festgelegt wurde.

Tabelle 23: Erreichte Spikewiederfindung ($R_{\text{Ti,total}}$) in Bezug auf eine gegebene Konzentration an gespikten Titandioxid-Partikeln (NIST SRM 1898¹) im Modellsediment (Juni 2015 Süd) vor und nach der Aufkonzentrierung ($n = 3$), gemessen mit Sedimentations-Feldflussfraktionierung-Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-induktiv-gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie; Fehler sind als Standardabweichung vom Mittelwert angegeben.

Extraktionslösungen	Spikewiederfindung (%) ohne Aufkonzentrierung			Spikewiederfindung (%) mit Aufkonzentrierung	
	Spike 100 mg kg^{-1}	Spike 12 mg kg^{-1}	Spike 3 mg kg^{-1}	Spike 12 mg kg^{-1}	Spike 3 mg kg^{-1}
Wasser	82 ± 2	73 ± 4	56 ± 5	91 ± 3	95 ± 7
0,05 % Fl-70	75 ± 13	51 ± 9	42 ± 16	79 ± 8	77 ± 10
0,05 % Tego W752	96 ± 8	62 ± 5	52 ± 2	89 ± 6	88 ± 14

Zusammenfassend kann die optimierte Methode für die Extraktion wie folgt beschrieben werden: Begonnen wird mit zwei Zyklen mit NaCl für den Ionenaustausch, zwei bis drei Waschzyklen mit Reinstwasser und fokussierter Ultraschallbehandlung. Für die Extraktion wird zur Vermeidung von Interferenzen mit dem Messsystem Reinstwasser als Extraktionsmittel in zwei Zyklen verwendet. Die Sedimentextrakte werden um den Faktor 4 aufkonzentriert. Zwischen allen Schritten wird die Probe zur Homogenisierung mit fokussiertem Ultraschall behandelt. In dem Flussdiagramm in Abbildung 37 sind die für alle weiteren Aufarbeitungen verwendeten Schritte dargestellt.

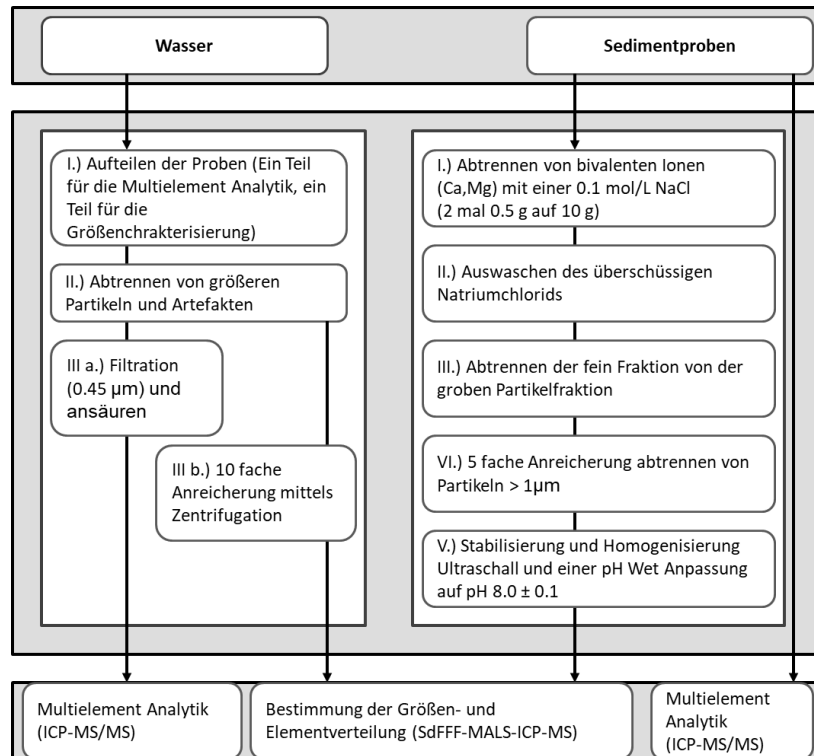


Abbildung 37: Flussdiagramm für die optimierte Aufarbeitung von Wasser- und Sedimentproben¹⁸⁶

Diese Methode bietet eine zum ersten Mal in der Fachliteratur publizierte und charakterisierte quantitative Extraktionsmethode für TiO₂-Partikel in komplexen Sedimentproben. Die größten Unterschiede zu den bereits bekannten Verfahren sind die Vermeidung von Prozessen wie der Gefriertrocknung und die Verwendung von fokussierter Ultraschallbehandlung während des gesamten Probenaufbereitungsprozesses, was zu einer deutlichen Reduktion von Agglomeraten und damit zu einer wesentlichen Stabilisierung der Partikelsuspensionen beiträgt. Des Weiteren verringern die zwischengeschalteten Waschschrte die Konzentration von freien bivalenten Ionen wie Ca oder Mg, die einen deutlichen negativen Effekt auf die Wiederfindung von NP aus den Sedimentextrakten haben. Ebenso wie die Substitution von SDS als Suspensions- und Dispergiermittel erhöhte die Reduktion von Ca und Mg-Ionen die Wiederfindung und Reproduzierbarkeit bei der Methode im Vergleich zu den in den Studien verwendeten Methoden aus der Fachliteratur deutlich.

Dennoch hat diese Methode den Nachteil, dass bei dem verwendeten Messsystem die Fraktion, die <100 nm ist, eine geringere Auflösung erfährt, als dies mit anderen Messsystemen wie bspw. mit der AF4 möglich wäre.¹⁸⁶ Allerdings bietet die verwendete Methode den entscheidenden Vorteil der Robustheit und deckt einen umfassenden, dynamischen Größenbereich ab, ohne die Ergebnisse durch starke Wechselwirkungen mit einer möglichen Trennmembran zu beeinflussen.

4.2 Grundcharakterisierung von kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikeln

Die Vielfalt an erhältlichen Endprodukten und die damit einhergehende Vielfalt an möglichen Quellen von Nanomaterialien, die über verschiedene Wege in die Umwelt gelangen können, macht es notwendig, ein möglichst genaues Bild von verfügbaren TiO₂-Materialien zu kreieren, um im Idealfall eine Aussage darüber treffen zu können, welche anthropogenen Materialien in der Umwelt wiederzufinden sind und ob es sich um Partikel natürlichen oder menschlichen Ursprungs handelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 14 unterschiedliche Materialien hinsichtlich ihrer Größe, der Elementverteilung und der Ti-Isotopie untersucht. Aufgrund des Dispersionsverhaltens und der teilweise (laut Hersteller) in den zweistelligen Mikrometerbereich gehenden Größenverteilung konnten nicht alle vorhandenen Produkte mit der SdFFF auf die Größenverteilung hin untersucht werden.

4.2.1 Elementverteilung

Ein wesentlicher Punkt in Bezug auf die Grundcharakterisierung stellte die elementare Zusammensetzung der untersuchten Partikel dar. Durch einen Mikrowellendruckaufschluss der Partikel und anschließende Quantifizierung der Elemente über die ICP-MS/MS sollte ein Elementfingerabdruck generiert werden, der typisch für das zu untersuchende Material ist. Dadurch sollten unbekannte Proben mithilfe von statistischen Verfahren den untersuchten Partikeln zugeordnet werden können. Der Aufschluss von TiO₂-Partikeln war dabei eine besondere Herausforderung, da das Material eine hohe chemische Widerstandsfähigkeit aufweist und es nur durch eine Mischung aus Flusssäure, Wasserstoffperoxid und den Zusatz einer geringen Menge zusätzlichen Wassers möglich war, dieses vollständig aufzuschließen. Die analytische Leistungsfähigkeit und die Vergleichbarkeit der erhaltenen Messwerte wurde durch die stetige Kontrolle des TiO₂-Standards („NIST SRM 154c“) mit den Referenzwerten aus der Fachliteratur¹⁸⁷ und Zertifikaten (siehe Anhang) sichergestellt. Die Methode wurde zusätzlich mittels des Standards („NIST 154c“) validiert. Die Wiederfindung sowie die Methodenparameter der Nachweis- und der Bestimmungsgrenze wurden als Leistungsindikatoren und für den Nachweis der Systemeignung (SST) für das untersuchte System verwendet. Die Systemeignung wurde durch die stetige Kontrolle mit den beiden verfügbaren Standards „NIST SRM 154c“ und „NIST SRM 1898“ geprüft. Zusätzlich wurde ein interner KBA-QC-Standard mit 40 Elementen verwendet. Im Rahmen der Bestimmung der Methodenparameter zeigten einige Elemente wie U oder Scandium (Sc), dass diese sich am Rand oder unterhalb der Bestimmungsgrenze bewegten. Für diese wurde bei den betreffenden Partikeln eine Prüfung auf Plausibilität und Stabilität der Cluster durchgeführt, indem die

erhaltenen Werte um 50 % erhöht oder erniedrigt wurden. Dabei wurde der Einfluss auf die Cluster untersucht. Veränderte sich das Cluster durch die Beeinflussung signifikant, wurden die betreffenden Elemente bei allen weiteren statistischen Betrachtungen nicht weiter miteinbezogen. Alle Elemente, die in Tabelle 24 aufgelistet sind, wurden jedoch für die statistische Betrachtung herangezogen und sind nach F- und t-Test valide. Die in Tabelle 24 dargestellten Elemente wurden in allen untersuchten Partikeln quantifiziert und in die statistische Betrachtung von Ähnlichkeiten und Unterschieden miteinbezogen. Die Partikel decken dabei einen weiten Konzentrationsbereich ab: So zeigten 12 Elemente Konzentrationen im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich und 14 Elemente lagen eher im unterem $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ -Bereich. Dies macht eine Unterscheidung hinsichtlich der Elementverteilung jedoch erst möglich, da auch unter den untersuchten Partikeln Unterschiede zwischen den Elementkonzentrationen nachgewiesen werden konnten. Insgesamt wurden 392 Datensätze (14 Partikel, 28 Elemente) erhoben, die für die statistische Betrachtung herangezogen werden konnten. Die errechneten Mittelwerte der Konzentrationen ($n = 3$) sind zusammen mit der Standardabweichung vom Mittelwert in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 24: Leistungsfähigkeit der induktiv gekoppelten Tandem-Massenspektrometrie-Methode und Ergebnisse der Validierung, erhalten aus den Triplikats-Werten aus zwei aufeinanderfolgenden Aufschlüssen ($n = 6$). Der Fehler ist als Standardabweichung vom Mittelwert ausgedrückt.

Elemente	Methoden NWG _{TiO₂} ^a ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Methoden BG _{TiO₂} ^a ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	NIST SRM 154c ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Wiederfindung (%)
Ag	298,1	992,7	27.550 $\pm$ 2204	95 $\pm$ 8
Al	5739,23	18807,75	123.500 $\pm$ 2470	79 $\pm$ 2
As	46,70	133,03	665 $\pm$ 66,5	95 $\pm$ 10
Ba	91,70	279,65	760 $\pm$ 60,8	97 $\pm$ 8
Ce	8,77	17,81	9,56 $\pm$ 0,05	n. v. ^b
Co	7,5	22,5	66,5 $\pm$ 0,67	98 $\pm$ 1
Cr	278,99	759,86	12.350 $\pm$ 617,5	92 $\pm$ 5
Cu	20,59	52,06	13.300 $\pm$ 1463	116 $\pm$ 11
Dy	6,48	21,60	1,67 $\pm$ 0,02	n. v. ^b
Er	48,13	159,06	0,53 $\pm$ 0,05	n. v. ^b
Fe	210,95	673,21	95.000 $\pm$ 10.450	79 $\pm$ 11
Ho	9,59	31,48	1,04 $\pm$ 0,21	n. v. ^b
K	272,83	524,94	29.450 $\pm$ 2.650,5	93 $\pm$ 9
Mg	96,35	314,06	16.150 $\pm$ 969	72 $\pm$ 6
Mn	110,21	317,25	1.425 $\pm$ 99,75	95 $\pm$ 7
Mo	13,89	28,20	4.940 $\pm$ 49,4	99 $\pm$ 1
Ni	22,48	65,17	190 $\pm$ 13,3	102 $\pm$ 7
Pb	10,75	33,96	1.045 $\pm$ 62,7	92 $\pm$ 6
Sb	9,22	28,62	2.850 $\pm$ 142,5	102 $\pm$ 13
Sc	0,35	0,35	0,01 $\pm$ 0,01	n. v. ^b
U	0,09	0,09	0,08 $\pm$ 0,01	n. v. ^b
V	53,58	171,70	7.410 $\pm$ 666,9	96 $\pm$ 9
W	3,00	11,25	1.520 $\pm$ 106,4	102 $\pm$ 7
Yb	1,63	3,29	0,66 $\pm$ 0,01	n. v. ^b
Zn	355,71	1126,77	1.425 $\pm$ 128,25	99 $\pm$ 9
Zr	0,87	2,1	0,89 $\pm$ 0,04	94 $\pm$ 3

^a LOD = errechnet aus 3σ /Blindwert; LOQ errechnet aus 10σ /Blindwert;

^b n. v. = nicht verfügbar; diese Elemente wurden weder in der Literatur noch in den Zertifikaten definiert;

^c Wiederfindung, berechnet durch NIST SRM 154c, Zertifikatswerte und Aramendia et al.¹⁸⁷

Tabelle 25: Elementkonzentrationen und Standardabweichungen (n = 3) der untersuchten Titandioxid-Nanopartikel

		NIST SRM 1898	NIST SRM 154c	Aerolisp W740x	Evonik T805	BASY UV	Evonik P25 Lot1	Evonik P25 Lot2	Signar Aldrich < 100 nm	TiO2_USP	Rutile Trace	Rutile Trace < 100 nm	US Nano 5 nm	US Nano 50 nm	US Nano 100 nm
Sr	µg kg ⁻¹	121,52 ± 9,58	750,02 ± 97,31	131,58 ± 14,35	103,2 ± 8,56	2081,06 ± 83,18	117,48 ± 6,46	100,32 ± 12,62	116,51 ± 8,6	636,93 ± 30,37	360,13 ± 28,92	150,07 ± 14,06	363,98 ± 30,81	143,58 ± 5,2	133,93 ± 8,51
Ho	µg kg ⁻¹	0,53 ± 0,04	1,7 ± 0,11	1,4 ± 0,06	3,83 ± 0,23	5,43 ± 0,25	4,04 ± 0,4	4,81 ± 0,23	2,39 ± 0,19	3,29 ± 0,24	2,65 ± 0,17	0,68 ± 0,03	2,96 ± 0,1	2,98 ± 0,31	0,49 ± 0,05
Er	µg kg ⁻¹	1,98 ± 0,18	5,32 ± 0,19	5,38 ± 0,62	14,34 ± 1,73	23,16 ± 1,95	16,87 ± 0,86	18,88 ± 1,47	9,87 ± 0,85	13,48 ± 0,43	11,45 ± 0,92	1,77 ± 0,22	13,9 ± 1,2	11,9 ± 1,07	0,57 ± 0,02
V	mg kg ⁻¹	1,99 ± 0,17	12,13 ± 1,09	2,01 ± 0,06	1,69 ± 0,15	1,4 ± 0,06	1,62 ± 0,2	1,58 ± 0,07	1,92 ± 0,12	6,2 ± 0,68	1,8 ± 0,13	2,11 ± 0,12	4,24 ± 0,31	2,33 ± 0,19	3,28 ± 0,24
Cr	mg kg ⁻¹	0,95 ± 0,03	11,04 ± 0,63	0,15 ± 0,02	0,17 ± 0,02	3,14 ± 0,29	0,5 ± 0,03	0,39 ± 0,02	0,61 ± 0,04	3,08 ± 0,3	0,83 ± 0,09	2,15 ± 0,13	2 ± 0,08	0,52 ± 0,05	0,36 ± 0,04
Cu	mg kg ⁻¹	1,34 ± 0,06	27,81 ± 1,66	1,01 ± 0,08	0,96 ± 0,05	1,73 ± 0,19	1,06 ± 0,1	1,06 ± 0,04	1,02 ± 0,09	1,2 ± 0,08	1,57 ± 0,17	1,44 ± 0,17	4,4 ± 0,41	1,22 ± 0,08	1,18 ± 0,04
Zn	mg kg ⁻¹	9,62 ± 0,8	4,45 ± 0,36	771,55 ± 24,66	7,35 ± 0,88	5,07 ± 0,55	7,85 ± 0,78	8,02 ± 0,3	110,02 ± 12,79	9,16 ± 1,13	10,07 ± 0,88	14,96 ± 0,9	295,32 ± 18,87	17,29 ± 1,15	9,75 ± 1,13
Mo	µg kg ⁻¹	30,86 ± 1,59	537,97 ± 61,96	41,22 ± 1,72	41,12 ± 2,48	264,02 ± 16,67	32,28 ± 2,39	21,68 ± 2,43	87,18 ± 6,4	3000,91 ± 201,15	19,74 ± 2,18	371,25 ± 35,68	3637,56 ± 222,82	8,01 ± 0,8	5,74 ± 0,32
Sb	µg kg ⁻¹	1030,5 ± 65,58	1918,98 ± 224,54	248,41 ± 14,3	306,62 ± 28,12	209,68 ± 13,71	167,84 ± 12,34	183,68 ± 20,85	4458,32 ± 366,18	359,86 ± 38,17	181,11 ± 22,43	2049,21 ± 94,64	1387,58 ± 116,77	4477,04 ± 302,09	967,35 ± 82,85
Ba	µg kg ⁻¹	104,23 ± 9,69	2889,4 ± 209,44	72,37 ± 2,51	222,02 ± 22,07	9103,07 ± 428,89	611,26 ± 58,12	44 ± 4,41	6315,79 ± 487,45	6570,2 ± 764,88	6570,2 ± 764,88	216,61 ± 23,62	514,14 ± 39,62	60,44 ± 7,46	34,99 ± 1,54
Pb	µg kg ⁻¹	43,41 ± 3,16	1721,47 ± 211,16	38,58 ± 3,65	5,63 ± 0,5	3235,91 ± 228,71	8,92 ± 0,84	5,67 ± 0,22	891,24 ± 104,98	998,86 ± 49,7	140,26 ± 4,97	92,62 ± 4,02	26209,07 ± 1975,51	38,12 ± 1,83	10,51 ± 0,61
Th	µg kg ⁻¹	17,4 ± 1,11	59,78 ± 3,58	14,62 ± 0,48	42,28 ± 4,21	196,39 ± 6,23	46,36 ± 5,06	50,98 ± 1,69	102,18 ± 10,36	64,09 ± 8,29	20,79 ± 2,63	2,43 ± 0,15	899,06 ± 32,38	32,57 ± 3,42	2,11 ± 0,21
U	µg kg ⁻¹	0,09 ± 0,01	58 ± 5,01	6,56 ± 0,81	17,65 ± 1,15	64,28 ± 4,35	19,54 ± 1,19	23,62 ± 2,28	45,9 ± 4,44	34,9 ± 1,94	17,55 ± 2,17	15,21 ± 0,65	590,59 ± 57,58	15,31 ± 1,73	0,2 ± 0,01
Mg	mg kg ⁻¹	9,14 ± 0,33	40,73 ± 2,13	8,62 ± 1,09	6,34 ± 0,51	71,54 ± 8,55	6,94 ± 0,64	6,92 ± 0,85	6,92 ± 0,89	12,3 ± 1,13	8,71 ± 0,49	8,79 ± 0,88	16,05 ± 0,95	8,91 ± 0,77	8,68 ± 1,05
Al	mg kg ⁻¹	5,35 ± 0,49	190,27 ± 16,43	84,24 ± 9,65	3,81 ± 0,46	162,17 ± 13,63	8,25 ± 0,28	3,38 ± 0,38	14,82 ± 1,2	79,69 ± 7,57	10,81 ± 0,91	19,14 ± 1,8	13,35 ± 0,68	9,35 ± 0,44	5,51 ± 0,45
K	mg kg ⁻¹	1,08 ± 0,06	156,96 ± 10,72	8,07 ± 0,33	1,08 ± 0,05	80,59 ± 4,4	3,5 ± 0,28	0,45 ± 0,06	5,55 ± 0,64	1799 ± 82,23	1,4 ± 0,07	11,92 ± 0,47	19,67 ± 1,11	0,98 ± 0,1	0,67 ± 0,04
Mn	µg kg ⁻¹	61,56 ± 5,64	1535,54 ± 57,53	64,71 ± 2,62	54,68 ± 3,88	547,69 ± 41,7	43,88 ± 3,68	18,4 ± 1,36	79,77 ± 4,7	73,59 ± 3,99	210,82 ± 26,78	369,97 ± 45,78	252,39 ± 27,9	91,97 ± 5,59	100,74 ± 4,16
Fe	mg kg ⁻¹	4,9 ± 0,36	124 ± 15,96	1,6 ± 0,13	1,66 ± 0,14	37,09 ± 3,6	2,28 ± 0,13	2,08 ± 0,2	10,2 ± 0,77	5,85 ± 0,54	1,75 ± 0,11	23,64 ± 1,5	8,8 ± 0,62	10,16 ± 0,35	16,08 ± 1,66
Ni	µg kg ⁻¹	431,7 ± 37,44	122,7 ± 5,58	187,72 ± 17,74	287,49 ± 33,49	1381,32 ± 103,73	1470,12 ± 58,16	684,18 ± 56,04	260,87 ± 32,4	207,8 ± 20,7	106,62 ± 9,03	1315,92 ± 158,55	552,17 ± 41,3	232,49 ± 22,51	91,07 ± 11,74
Ga	µg kg ⁻¹	36,13 ± 4,22	489,9 ± 43,07	10,16 ± 0,83	7,21 ± 0,54	199,39 ± 9,21	8,44 ± 0,97	5,75 ± 0,2	21,17 ± 2,5	216,75 ± 27,59	135,88 ± 16,56	12,12 ± 1,42	69,1 ± 6,92	9,12 ± 0,95	11,18 ± 0,68
Sc	µg kg ⁻¹	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	2,46 ± 0,08	8,67 ± 0,87	91,74 ± 7,02	10,47 ± 1,24	9,41 ± 0,85	10,34 ± 1,07	51,93 ± 3,79	7,64 ± 0,78	7,23 ± 0,87	51,78 ± 6,16	7,16 ± 0,66	2,11 ± 0,18
Ti	g kg ⁻¹	623,49 ± 73,92	658,09 ± 81,89	568,91 ± 26,48	612,06 ± 79,25	518,78 ± 64,46	664,41 ± 21,49	635,84 ± 63,59	643,58 ± 49,72	667,74 ± 20,83	687,97 ± 48,26	661,04 ± 50,63	608,2 ± 45,35	682,13 ± 85,14	680,21 ± 85,53
As	µg kg ⁻¹	135,61 ± 16,15	777,37 ± 35,71	753,53 ± 33,68	725,69 ± 48,97	53,5 ± 1,82	19,93 ± 2,01	0,01 ± 0	2419,48 ± 82,89	1158,03 ± 121,74	835,98 ± 97,14	848,41 ± 37,35	6454,5 ± 663,38	1316,94 ± 42,19	769,87 ± 71,65
Zr	µg kg ⁻¹	120,5 ± 11,5	179842,73 ± 16509,35	890,77 ± 112	1398,89 ± 175,27	43965,64 ± 1913,08	1799,46 ± 214,7	2023,56 ± 117,07	2043,08 ± 239,98	27756,75 ± 2624,74	3765,14 ± 332,07	14415,45 ± 646,97	31729,11 ± 1790,65	1533,27 ± 61,8	1799,04 ± 112,84
Ce	µg kg ⁻¹	5,17 ± 0,28	236,42 ± 15,25	14,59 ± 1,46	3,28 ± 0,39	542,58 ± 42,8	19,34 ± 1,87	6,45 ± 0,68	30,68 ± 2,47	47,91 ± 2,68	787,49 ± 76,85	5495,91 ± 392,04	79,31 ± 4,36	6,53 ± 0,21	19,58 ± 0,95
Dy	µg kg ⁻¹	2,47 ± 0,23	11,79 ± 1,16	3,5 ± 0,23	11,82 ± 1,35	22,62 ± 1,76	14,34 ± 1,56	16,36 ± 1,19	8,31 ± 0,72	12,43 ± 1,42	55,53 ± 5,14	1,8 ± 0,14	13,31 ± 1,65	8,44 ± 0,54	0,45 ± 0,06
Yb	µg kg ⁻¹	0,01 ± 0,01	24,55 ± 2,41	10,4 ± 0,98	8,61 ± 0,93	28,47 ± 3,5	31,66 ± 1,67	23,05 ± 1,24	20,41 ± 1,93	22,22 ± 2,27	2428,7 ± 310,92	7,48 ± 0,81	8,67 ± 0,57	17,53 ± 0,82	0,01 ± 0,01
W	µg kg ⁻¹	15,3 ± 0,65	1082,65 ± 76,81	37,09 ± 2,8	60,76 ± 6,55	79,99 ± 9,93	43,78 ± 4,27	5,22 ± 0,43	1055,18 ± 120,06	851,33 ± 60,77	647,8 ± 50,83	157,9 ± 8,71	15505,7 ± 1091,36	90,24 ± 9,38	0,01 ± 0,01

Die erhaltenen Elementkonzentrationen wurden zur Feststellung möglicher Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede zwischen den Partikeln normalisiert und die Werte wurden einer partiellen Faktoranalyse unterzogen. Die partielle Faktoranalyse wird immer dann durchgeführt, wenn die Anzahl an Fällen (bspw. an TiO_2 -Partikeln) kleiner als die Anzahl der Variablen (Elementkonzentrationen) ist. Im Rahmen der partiellen Faktoranalyse konnten aus den gemessenen Elementkonzentrationen 4 Hauptfaktoren mit einer Gesamtvarianz von 69 % identifiziert werden. Die restliche Varianz konnte aus Mangel an weiteren TiO_2 -Proben nicht weiter aufgeschlüsselt werden. Allerdings ließ sich mithilfe der erhaltenen Faktoren bereits ein Überblick über die Ähnlichkeit der Partikel gewinnen. Die aus der partiellen Faktoranalyse mit dem NIPALS-Algorithmus berechneten vier Faktoren aus der gemessenen Gesamtheit der Elementkonzentrationen sind mit ihren Faktorwerten/Scores für die einzelnen Partikel in Tabelle 26 zusammengefasst. Die Faktorwerte spiegeln hier die Gewichtung der einzelnen Faktoren in Bezug auf das untersuchte Material wider. So bedeutet ein hoher Wert, dass dieses Material signifikant durch diesen Faktor bestimmt wird, wobei das Vorzeichen die entsprechende Orientierung im Koordinatensystem beschreibt.

Tabelle 26: Partikel-Clusterzugehörigkeiten und die korrespondierenden Faktorwerte, berechnet über die partielle Faktorenanalyse (NIPALS)

Partikel	Cluster	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
R1	5	-0,570661	0,28266	-0,25119	-0,24665
R2	2	2,881064	1,2671	-1,50194	-0,260054
T1	5	-0,576973	0,22037	-0,1136	-0,313896
T2	5	-0,638993	0,14109	-0,09629	-0,197991
T3	5	-0,615724	0,1721	-0,02522	-0,191524
T4	5	-0,637294	0,15475	-0,04107	-0,205633
T5	3	1,21084	0,15425	3,1269	-0,86567
T6	5	-0,494949	-0,06073	-0,26021	-0,261882
T7	4	0,30152	-0,01014	0,5287	3,278639
T8	4	-0,353274	0,24147	0,1242	0,27372
T9	5	-0,294788	0,31297	-0,35937	-0,381802
T10	1	0,849466	-3,35453	-0,5246	-0,248035
T11	5	-0,537132	0,18173	-0,22489	-0,218732
T12	5	-0,523103	0,29691	-0,38142	-0,160489

Um die in der Tabelle gelisteten Ergebnisse visuell darzustellen und die Zusammenhänge verständlicher zu machen, wurden die Faktoren grafisch gegeneinander aufgetragen. Dabei wurden die drei Faktoren mit der größten Varianz aufgetragen. Das gibt einen ersten Eindruck über die Ähnlichkeit der Partikel untereinander und spiegelt auch die Clusterzugehörigkeiten in der Tabelle wider (siehe Abbildung 38).

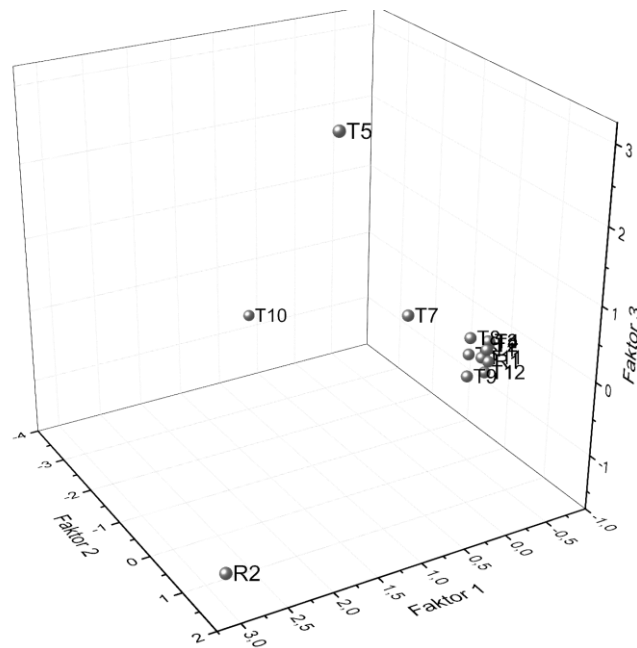


Abbildung 38: Auftragung der aus der Faktoranalyse erhaltenen 3 Hauptfaktoren mit einer Gesamtvarianz von 63 %

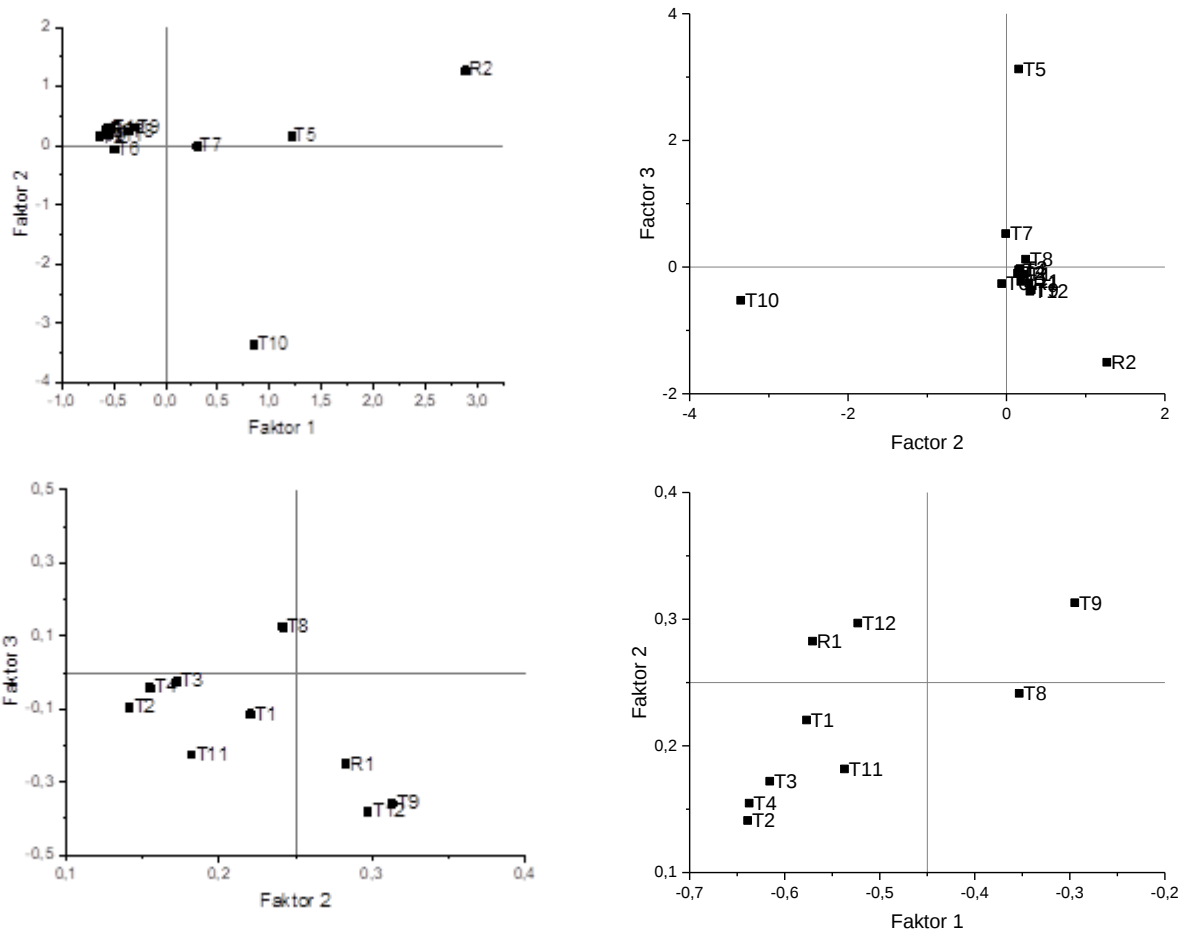


Abbildung 39: Grafische Auftragung der Faktorwerte 1 bis 3 aus der partiellen Faktoranalyse (NIPALS)

Aus den Auftragungen ergeben sich fünf Hauptcluster. Hierbei bilden die Partikel ‚USNANO 5 nm‘ (T10, 1), ‚NIST SRM 154c‘ (R2, 2) und ‚BASF UV‘ (T5, 3) jeweils ein eigenes Cluster. Die Unterscheidung und der signifikante Unterschied gerade dieser drei Partikel untereinander und zum Rest der Partikel lässt sich dadurch begründen, dass sich sowohl die Basis-Partikel als auch die Oberflächenstrukturen unterscheiden. Der Hauptteil der Partikel lässt sich in einem Cluster (5) zusammenfassen. Eine Erklärung für diese Ballung an Materialien ist, dass diese in dem Cluster 7 beschriebenen Partikel auf dem Basismaterial ‚TiO₂-Material Aerodisp P25‘ von ‚Evonik‘ basieren und dass sich daher nur die Oberflächenbeschaffenheit und die Funktionalisierung unterscheiden.

Die aus der PCA berechneten Faktoren bilden als Gesamtheit eine Varianz von 69 % ab, wobei die ersten 3 Faktoren den Großteil der Varianz ausmachen. Um einen Eindruck in Bezug auf eine mögliche Clusterbildung zu gewinnen, wurden diese in Abbildung 39 einander gegenübergestellt. Schon bei optischer genauerer Betrachtung aller Faktoren können, die in Tabelle 27 gelisteten fünf Cluster isoliert werden. Die Charakteristiken, wie Eigenwerte und Varianzen, die für die Clusterbildung verantwortlich sind, sind in Tabelle 27 abgebildet.

Tabelle 27: Zusammenfassung der kalkulierten Eigenwerte und Varianzen für die aus der Faktoranalyse erhaltenen Faktoren

	Eigenwert	Varianz (%)	Kumulativer Eigenwert	Kumulative Varianz
Faktor 1	7,955331	28,41190	7,95533	28,41190
Faktor 2	5,536533	19,77333	13,49186	48,18523
Faktor 3	4,122489	14,72318	17,61435	62,90840
Faktor 4	1,783874	6,37098	19,39823	69,27938

Aus den errechneten Faktorladungen für die einbezogenen Elemente ergibt sich, welche Elemente den größten Einfluss auf die Ähnlichkeit der untersuchten Partikel haben. So hat der Faktor 1 den größten Einfluss auf die Varianz der Partikel (28 %) und wird von den Elementen V, Cu, Mg, Al, Mn, Fe, Ga und Zr dominiert. Diese Elemente sind bis auf Ga bekannte Verunreinigungen aus den verwendeten Erzen und dem Aufarbeitungsprozess. Insbesondere sind hier Fe, V und Mn hervorzuheben, die durch das Oxidieren des gewonnenen Titantrichlorids bei Kontakt mit den Materialien der Öfen entstehen können. Der zweite Faktor mit einer Gesamtvarianz von 19,8 % bildet sich hauptsächlich aus Pb, Th, U, As und W, die mit großer Wahrscheinlichkeit hauptsächlich aus den Verunreinigungen der verwendeten Erze (Ilmenit und Rutil) stammen. Sie können aber aufgrund der Veränderung der Elementkonzentrationen durch den Aufarbeitungsprozess keinem speziellen Erz zugeordnet

werden. Zusätzlich zu der NIPALS-Analyse wurde eine Clusteranalyse mit der Methode nach Ward mit quadrierter euklidischer Distanz für die Materialien durchgeführt. Diese diente als Anhaltspunkt und zur Verifizierung der NIPALS-Analyse für die Zuordnung der untersuchten Materialien in die entsprechenden Gruppen. Um die Robustheit der aus dieser Analyse resultierenden Gruppen und Untergruppen zu testen, wurden 5 % des Datensatzes um je $\pm 15\%$ bzw. je $\pm 25\%$ variiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt zehnmal durchgeführt und es zeigte sich, dass es zu keiner Veränderung der gebildeten Cluster kam. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die gewählten Algorithmen der PCA zur gleichen Gruppeneinteilung wie die Methode nach Ward führten. Das aus der Analyse resultierende Dendrogramm ist in Abbildung 40 dargestellt. Die einzelnen Gruppen von Partikeln werden durch die rote Trennlinie im Baumdiagramm festgelegt. Alle Cluster, die oberhalb der Linie ein Cluster bilden, werden dem nächsthöheren zugeordnet. Dabei bilden sich insgesamt fünf sinnvolle Partikelcluster, wobei drei Cluster durch die Limitierung der Distanz nur jeweils ein TiO_2 -Material enthalten.

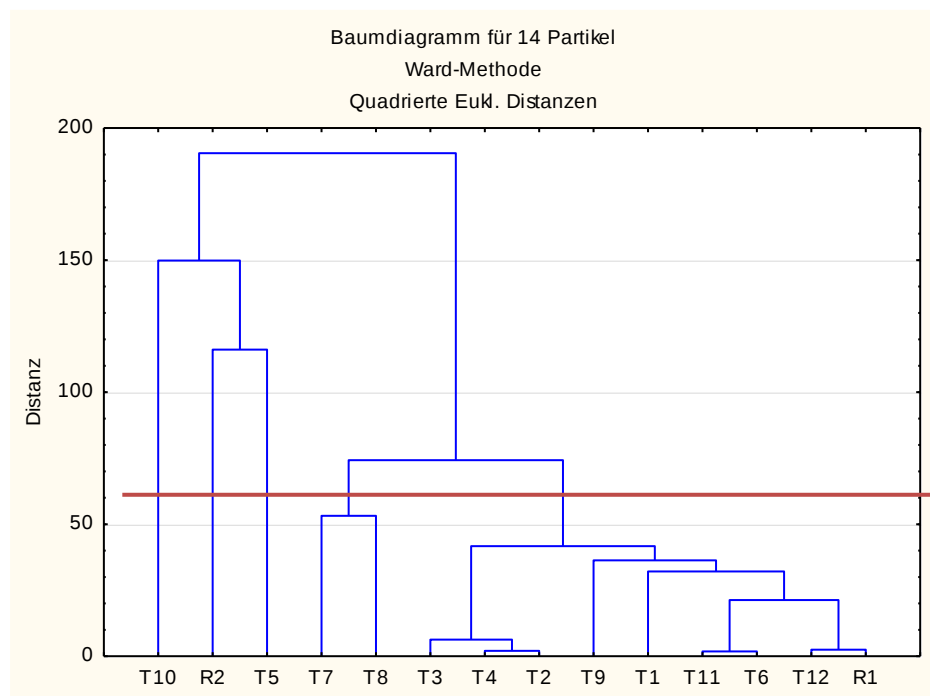


Abbildung 40: Baumdiagramm der nach der Ward-Methode mit quadrierten euklidischen Distanzen ermittelten Cluster für 14 kommerziell erhältliche Titandioxid-Partikel

Die Unterschiede der normalisierten Elementverteilungen der untersuchten Partikel innerhalb der Clusterzugehörigkeiten und über diese hinaus sind in den Abbildung 41, Abbildung 42 und Abbildung 43 grafisch dargestellt. Die in Abbildung 41 gezeigte Elementverteilung der normierten Elementkonzentrationen macht deutlich, dass in bestimmten Partikeln eine direkte Unterscheidung einzelner Elemente nur eingeschränkt möglich ist. So lassen sich die Zugehörigkeit bzw. die Unterschiede der Partikel im zweiten und dritten Cluster (2. „NIST

SRM 154c‘ und 3. ‚BASF UV‘) durch die Betrachtung von Al, K, Mn, Fe und Sc erkennen. Ebenso zeigt sich hier, dass diese Partikel – verglichen beispielsweise mit den Partikeln aus dem vierten und fünften Cluster – eine deutlich größere Bandbreite an Elementverunreinigungen enthalten. Das Material ‚USNANO 5 nm‘ ist auffallend, da hier im Vergleich zu allen anderen untersuchten Partikeln die größten Anteile an elementaren Verunreinigungen detektiert wurden. Insbesondere die erhöhten Werte von As, Pb und W sind hier auffällig und können auch bei der Toxizitätsbetrachtung des Nanomaterials in Kombination mit der geringen Größe eine Rolle spielen – je nachdem, ob die toxischen Elemente an die NP reversibel gebunden und damit bioverfügbar sind. Bei der Betrachtung der in Abbildung 42 dargestellten Elementverteilung für die beiden Partikel, die innerhalb des vierten Clusters (TiO₂-‚Rutil.Trace‘ und TiO₂ nach ‚USP‘) eingeordnet wurden, wird deutlich, dass die Ähnlichkeit insbesondere auf der hohen Reinheit und den vergleichbaren Werten für Ba und Ga beruht. Unterschieden werden können die beiden Partikel anhand der Werte für Al, K und Mo. Das letzte Cluster (siehe Abbildung 43) weist die höchste Anzahl an zugeordneten Partikeln und im Vergleich mit den Partikeln aus den Clustern 1, 2 und 3 insgesamt eine geringe Konzentration an Elementverunreinigungen auf. Allerdings sticht der Wert für Sb für die Partikel ‚USNANO 50 nm‘ und ‚Sigma-Aldrich < 100 nm‘ heraus, was als Unterscheidungskriterium beim Vergleich der zugehörigen TiO₂-Partikel herangezogen werden kann, ebenso wie die Werte für Ni bei den ‚Evonik-P25-Lot-1‘-TiO₂-Partikeln. Die nachfolgenden Auftragungen visualisieren die in der Cluster- und der Faktoranalyse gewonnenen Erkenntnisse über Ähnlichkeiten, aber auch über Unterschiede der einzelnen Partikel in der Elementverteilung, sodass die Unterteilung in die getroffenen Gruppen offensichtlicher wird. Es ist aber auch beispielsweise abgebildet, welche Partikel in Gruppe 5 sich bei welchem Element unterscheiden.

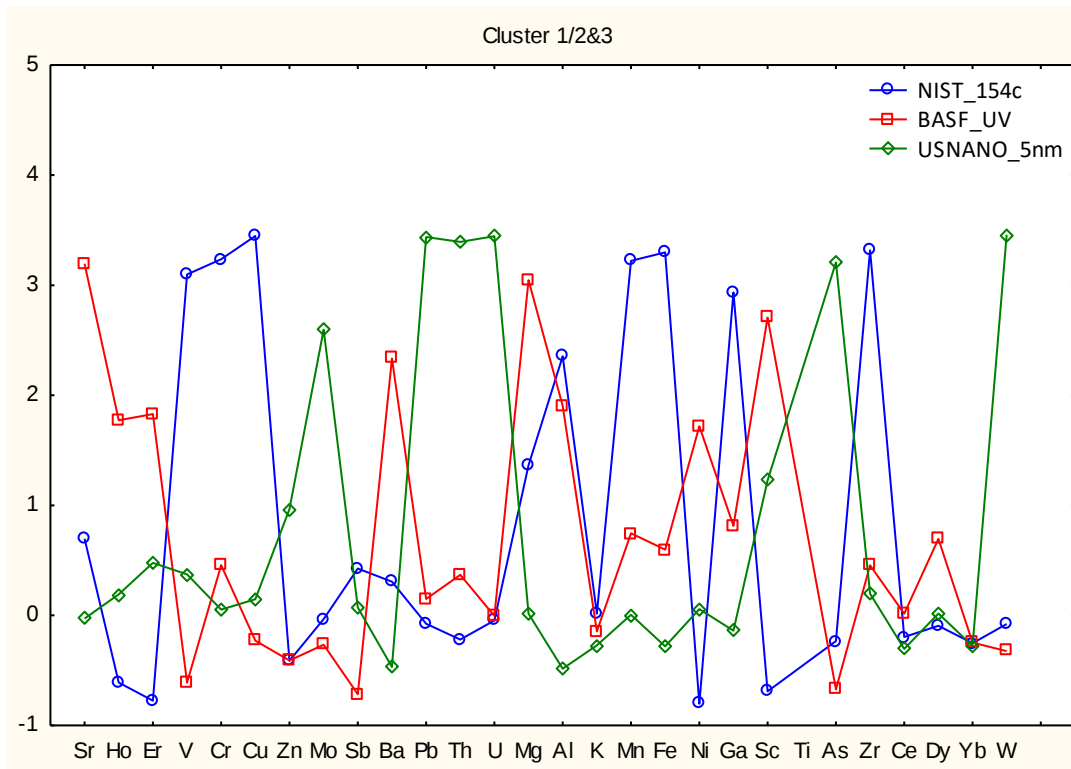


Abbildung 41: Normalisierte Elementverteilung der Partikel ‚NIST 154c‘, ‚BASF UV‘ und ‚USNANO 5 nm‘ mit den Clusterzugehörigkeiten 1, 2 und 3

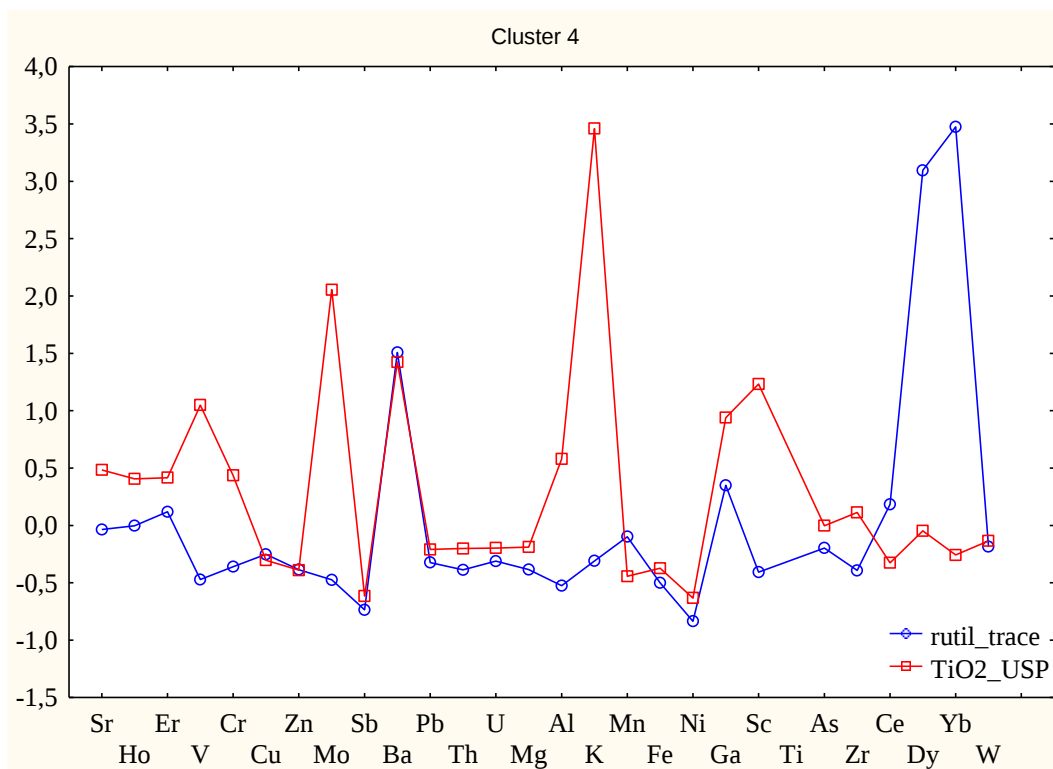


Abbildung 42: Normalisierte Elementverteilung für die Partikel ‚Rutil_trace‘ und ‚Titandioxid-USP‘ mit der Clusterzugehörigkeit 4

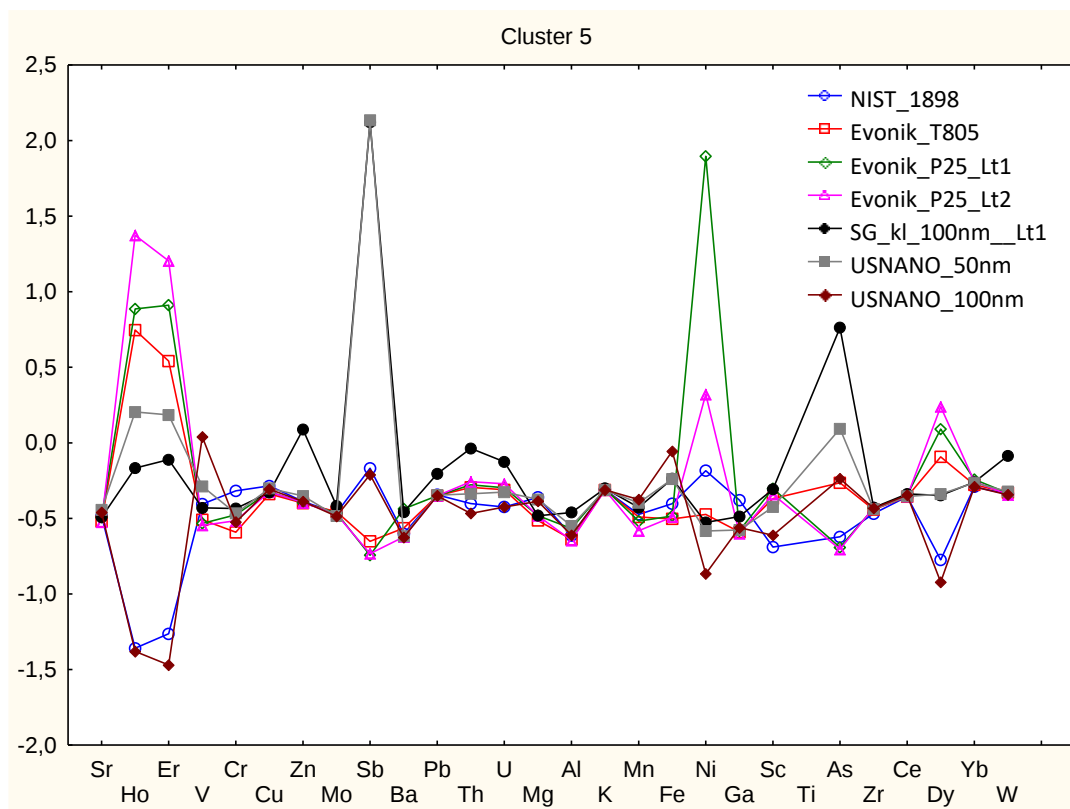


Abbildung 43: Normalisierte Elementverteilung für die Partikel ‚Evonik T805‘, ‚Evonik P25‘, Chargen 1 und 2 von Evonik, ‚NIST 1898‘, ‚USNANO 50 nm‘, ‚USNANO 100 nm‘ und ‚Sigma Aldrich kl. 100 nm‘ mit der Clusterzugehörigkeit 5

Insgesamt zeigt sich, dass die hier sichtbaren Unterschiede auf drei Gruppen von Elementen zurückgehen. In der ersten Gruppe befinden sich Elemente, die für ein Oberflächenbeschichtung der Partikel eingesetzt werden. Hierzu zählen insbesondere Al-, Mg- und Zn-Verbindungen, die zur Optimierung von physikalischen und chemischen Eigenschaften genutzt werden, um beispielsweise die optische Streuung von UV-Strahlen auf den Partikeln zu steigern – wie an den deutlich erhöhten Konzentrationen von Mg und Al in den UV-Schutzpartikeln von ‚BASF‘ oder an den Partikeln von ‚Evonik AeroDisp W740x‘ zu erkennen ist, die ebenfalls für den UV-Schutz von Produkten (wie in Polymerkompositen) oder Personen (zum physikalischen UV-Schutz in Kosmetikprodukten) eingesetzt werden.¹⁸⁸ Die Partikel, die für den (foto)-katalytischen Einsatz entwickelt wurden, wie die ‚Aerooxide-P25-Partikel‘ von ‚Evonik‘, weisen hingegen eine äußerst niedrige Kontamination mit Schwermetallen und ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf. Partikel, die für den Einsatz als Farbpigmente entwickelt wurden – wie die, die für das Referenzmaterial ‚NIST SRM 154c‘ verwendet wurden –, sind deutlich stärker mit Schwermetallen belastet. Somit lassen sich mithilfe der Elementverteilung drei Gruppen von TiO_2 -Partikeln unterscheiden: die oberflächenbehandelten, die hochreinen für katalytische Anwendungen und die für Pigmentanwendungen entwickelten TiO_2 -Partikel. Die Ergebnisse dienen außerdem dazu, zu

beleuchten, wie sich deren Toxizität in Korrelation mit dem Gehalt an toxischen Schwermetallen wie As, Pb oder Cd verhält. So könnten Toxizitätsuntersuchungen von ‚USNANO 5 nm‘ zu anderen Resultaten führen, als es für ein vergleichbares Material mit geringerer As-Belastung zu erwarten wäre, sofern das vorhandene As bioverfügbar ist. Zusätzlich können die erhaltenen Daten in neue Datenbanken zur Charakterisierung von Nanomaterialien eingepflegt und für den Aufbau von Algorithmen des maschinellen Lernens zur automatischen Identifikation der analysierten Partikel verwendet werden.¹⁶⁰

Allerdings zeigt sich an den bisher vorliegenden Ergebnissen, dass für statistisch signifikante Aussagen über Ähnlichkeiten und Zuordnungen oder gar für die automatische Identifikation und Zuordnung der Partikel über Algorithmen eine deutlich höhere Datenmenge erforderlich ist. So müssten noch 15 bis 30 weitere Partikel, die von unterschiedlichen Herstellern stammen und für unterschiedliche Anwendungen vorgesehen sind, untersucht werden, um auch unbekannte Partikel den entsprechenden Gruppen zuordnen zu können.

Da nach aktuellem Stand bis auf die Publikation von Aramendia keine Veröffentlichung mit der Thematik der möglicherweise schädlichen Elementverunreinigungen im TiO₂ bzw. mit der Nutzung der Elementdaten für die Identifikation und die Unterscheidung von TiO₂-Partikeln existiert, gibt es auch keine Fachliteraturdaten, um diese fehlenden Informationen zu ersetzen. Die Notwendigkeit einer deutlich höheren Probengesamtheit wird auch aus bisherigen Arbeiten zum Thema der statistischen Unterscheidung von Lebensmitteln wie Wein- oder Biersorten deutlich, für die mindestens 30 unterschiedliche Proben untersucht wurden, um ein entsprechend abgesichertes Ergebnis zu erhalten.¹⁸⁹⁻¹⁹² Zusätzlich wären weitere Eingruppierungsvariablen – wie der Produktionsprozess, der Gewinnungsort und das eingesetzte Erz – sowie mögliche Verfeinerungsschritte wie die Oberflächenbehandlung hilfreich. Diese Informationen für diese Art von Proben sind jedoch aufgrund des fehlenden Interesses der Unternehmen, die Informationen zu Forschungszwecken herauszugeben, schwer zugänglich.

4.2.2 Größenverteilung

Nachdem die Analyse der Elementverteilung der untersuchten Partikel als erster Schritt zur Ermittlung möglicher Gruppierungsvariablen vorgenommen wurde, sollte als weiterer Parameter die entsprechende Größenverteilung analysiert werden. Mit den vorhandenen Methoden war dies jedoch nicht für alle Partikel möglich. Dies lag zum einen an den teilweise zu breiten Größenverteilungen. Die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von $> 1 \mu\text{m}$ konnten nicht über die SdFFF bestimmt werden, da durch sterische Elutionseffekte eine artefaktfreie Bestimmung der Größe nicht realisierbar gewesen wäre. Zum anderen konnten

nicht alle Partikel in den nutzbaren Suspensionsmitteln stabil suspendiert werden – insbesondere, wenn diese eine entsprechend hydrophobe Oberflächenbeschichtung aufwiesen. Für 7 von 14 Partikeln ließ sich allerdings eine entsprechende Größeninformation über die Kopplung von SdFFF und ICP-MS ermitteln. Abbildung 44 zeigt die aus den Partikeln ‚BASF UV‘ und ‚Evonik P25‘ bestehende Gruppe an TiO₂-Partikeln, die einen mittleren Durchmesser zwischen 100 nm und 150 nm aufweisen. Diese Größe ist einerseits optimal, um bestimmte lichtaktive Prozesse zu katalysieren, andererseits sind die Partikel ab einer Größe von < 100 nm in der Suspension bei entsprechender Verteilung auf der Haut nicht mehr als weißer Film erkennbar. Dies ist insbesondere für Sonnenschutzprodukte eine wertvolle Eigenschaft, da ein etwaiger Film von den Konsumenten als störend empfunden werden kann. Diese Partikel bieten aber trotz der transparenten Erscheinung einen hohen Sonnenschutz, weswegen sie ab einem Lichtschutzfaktor > 30 auch nicht mehr ersetzbar sind. Seit der EU-Verordnung (EU-Verordnung 1169/2011, EU-Verordnung 1223/2009) zur Kennzeichnung von NP sind sie in Lebensmitteln und Kosmetikprodukten an dem Präfix ‚nano‘ vor der Zutatenbezeichnung – beispielsweise Nano-TiO₂ – zu erkennen.^{56, 57, 181, 193, 194}

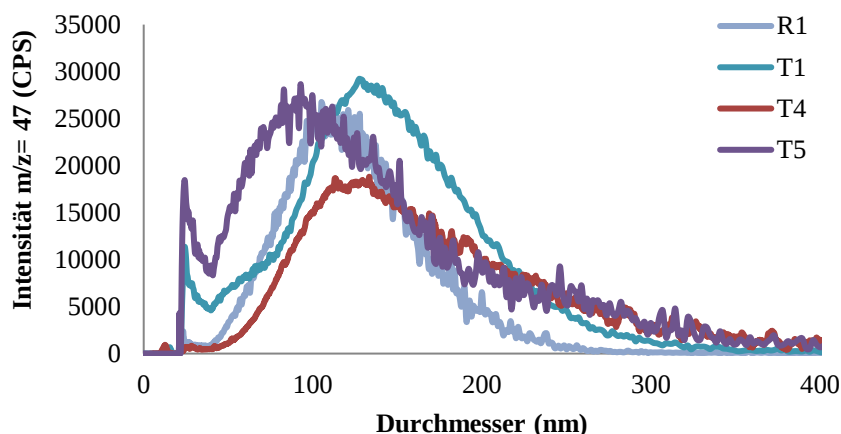


Abbildung 44: Fraktogramme der Gruppe aus den Partikeln ‚Evonik P25‘ sowie den Partikeln mit dem Kürzel ‚BASF UV‘ mit einer durchschnittlichen Größe zwischen 100 und 150 nm (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus)

Bei den Partikeln, die nicht für fotokatalytische Einsätze entwickelt wurden, ist – wie in Abbildung 45 dargestellt – zu erkennen, dass diese in Suspension oft mittlere Durchmesser von > 200 nm aufweisen, obwohl laut Herstellerangaben eine Größenverteilung von < 100 nm vorliegt. Diese Erkenntnis beschränkt sich allerdings nur auf die Partikel, die durch die angewandte Trenntechnik analysiert werden konnten.

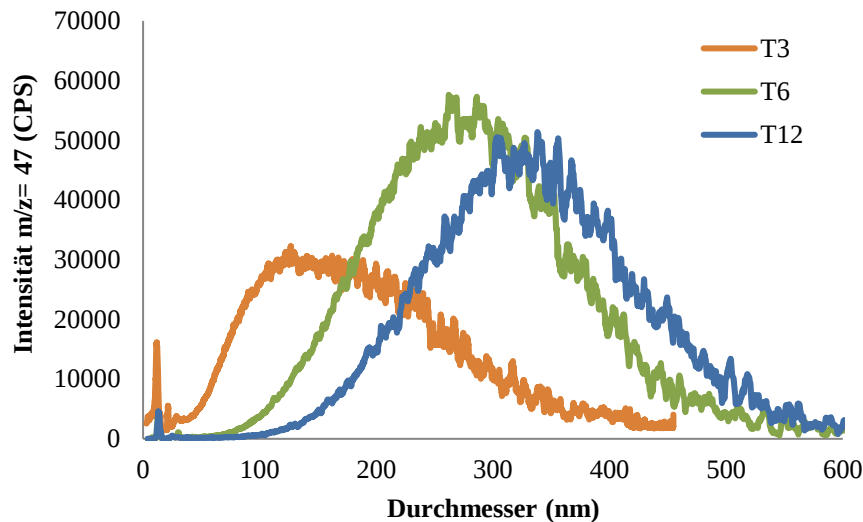


Abbildung 45: Fraktogramme ausgewählter Titandioxid-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser > 150 nm (Detektor ,Agilent 7700‘; He-Modus)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Größenverteilung von TiO_2 -Partikeln zwar im Einzelfall unterschiedlich sein kann, dass dies aber schon bei einer Vermischung von zwei und mehr Partikeln nicht mehr möglich ist. Der Grund dafür ist die Überlappung der Fraktogramme, da durch die hohe Polydispersität der TiO_2 -Partikel eine exakte Auftrennung in mehrere Partikelklassen nicht durchgeführt werden kann. Hier müssten wesentlich sensitivere Verfahren zum Einsatz kommen, wie beispielsweise die asymmetrische FFF, bei der die Größenauflösung bedeutend höher ist als bei der SdFFF. Neuere Techniken wie die SP-ICP-MS zur Größenbestimmung kommen allerdings nicht infrage, da auch hier eine diskrete Trennung der Partikel vor der Analyse notwendig ist. Eine Lösung für dieses Problem könnte die sich aktuell in der Entwicklung befindliche Technik der TOF-SP-ICP-MS bieten, da hier eine simultane Bestimmung der Elementzusammensetzung und der Größe einzelner NP vorgenommen werden kann. Dadurch könnten Korrelationen zu verschiedenen Nanomaterialien hergestellt werden. In diesem Zusammenhang können auch die im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Daten von Größen- und Elementverteilungen einzelner Partikel zum tieferen Verständnis und zur Identifikation eingesetzt werden. Allerdings kann sich die Elementzusammensetzung von Einzelpartikeln von der des Bulk-Materials unterscheiden, wie schon in der Arbeit von F. v. d. Kammer et al. beschrieben wurde.¹⁶⁰

4.2.3 Isotopenverhältnisse

Basierend auf der Größen- und Elementverteilung lässt sich bereits ein recht umfassendes Bild der einzelnen Partikel gewinnen. Ein weiterer Faktor für die Charakterisierung der Nanomaterialien ist das Isotopenverhältnis. Da die Ti-Isotope ^{47}Ti und ^{49}Ti die geringsten

Interferenzen bei der ICP-MS-Analytik aufweisen, wurde dieses Verhältnis für die Charakterisierung herangezogen. Um die Bestimmung ohne Verwendung von Isotopen-Doppelspikes durchführen zu können, wurden die Isotopenverhältnisse als δ zu einem Bezugsmaterial angegeben (‘NIST SRM 3162a’ und ‘NIST SRM 1898’).

Isotopenverhältnisse über Multikollektor-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Zur Generierung der Ergebnisse wurden, wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, eine Blindwert-Subtraktion und ein Proben-Standard-Bracketing zur Korrektur des Messsignals eingesetzt. Die erhaltenen δ -Werte dienen als Basis für den Vergleich der Materialien untereinander. Aktuell steht kein zertifiziertes Referenzmaterial für die Isotopenverhältnisse von Ti zur Verfügung, weshalb die Materialien im ersten Schritt mit einem zertifizierten Konzentrationsstandard (‘NIST SRM 3162a’) verglichen werden mussten (siehe Abbildung 46). Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikel, wie auch schon bei der elementaren Zusammensetzung, einander ähneln und dass nur geringfügige Unterschiede in den Isotopenzusammensetzungen detektierbar sind. Einige Partikel lassen sich voneinander unterscheiden, wenn nur die Replikate von drei Einzelmessungen ($n = 3$) einer Probe miteinander verglichen werden. Hier ist die Standardabweichung vom Mittelwert so gering, dass die Unterschiede trotz Unsicherheit statistisch signifikant ermittelt werden können.

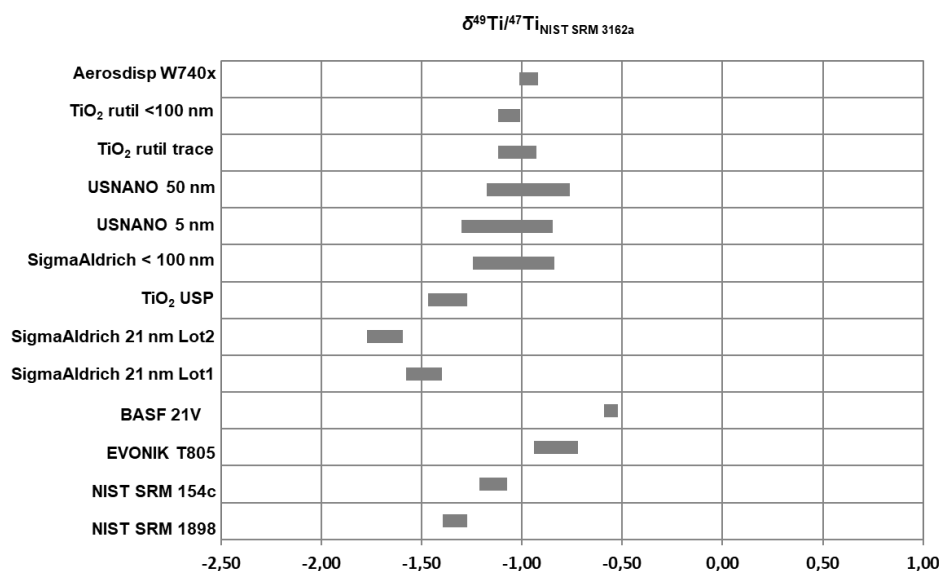


Abbildung 46: Titan-Isotopenverteilung in Bulk-Aufschlüssen von verschiedenen kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikel-Produkten (ausgedrückt als $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 3162a}}$). Datenbalken reichen vom niedrigsten zum höchsten Wert und zeigen zudem die Standardabweichung der Einzelmessungen (Wiederholpräzision, $n = 3$) einer Probe

Auch Ähnlichkeiten zwischen den Partikeln konnten hier aufgezeigt werden. So war der Unterschied der relativen Isotopenzusammensetzung für die Partikel ‚Sigma Aldrich 21 nm Lot1‘ und ‚Lot2‘ für $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 1898}}$ mit $-1,7\text{ ‰}$ und $-1,5\text{ ‰}$ gering. Zu erkennen war auch, dass diese beiden Partikel Ähnlichkeit mit dem Referenzmaterial ‚NIST SRM 1898‘ aufwiesen, was bereits bei der Betrachtung der Element- und Größenverteilungen deutlich wurde. Der Unterschied der relativen Isotopenzusammensetzung zwischen den beiden Batches von ‚Sigma‘ war mit einem $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 1898}}$ von $0,2\text{ ‰}$ nicht signifikant, insbesondere, wenn die Standardabweichung miteinbezogen wurde. Zusätzlich wurden jedoch auch die Grenzen für den Vergleich mittels der Ti-Isotopenverhältnisse aufgezeigt, da die meisten untersuchten Partikel nach Einbeziehung des Methodenfehlers aufgrund einer zu geringen natürlichen Variabilität nicht mehr voneinander unterschieden werden konnten. Dennoch zeigten einige Partikel signifikante Unterschiede in ihren Isotopenverhältnissen, auch wenn sich die Unterschiede der Materialien relativierten, wenn die erhaltenen $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ -Werte inklusive der Standardabweichungen für die Triplikate der Aufschlüsse eines Materials (Wiederholbarkeit) betrachtet wurden. Hierbei wurde auch deutlich, dass die Inhomogenität der Partikel eine Differenzierung der Ti-Partikel deutlich erschwerte, da sich die Standardabweichung bei den meisten Partikeln bei einem $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ -Wert $> 1\text{ ‰}$ befand; die Heterogenität machte im Vergleich zur Gesamtunsicherheit $> 99\text{ ‰}$ aus. Bei der geringen natürlichen Variabilität von Ti war die Differenzierung der TiO_2 -Partikel anhand der MC-ICP-MS so nicht mehr ohne Weiteres möglich (siehe Abbildung 47).

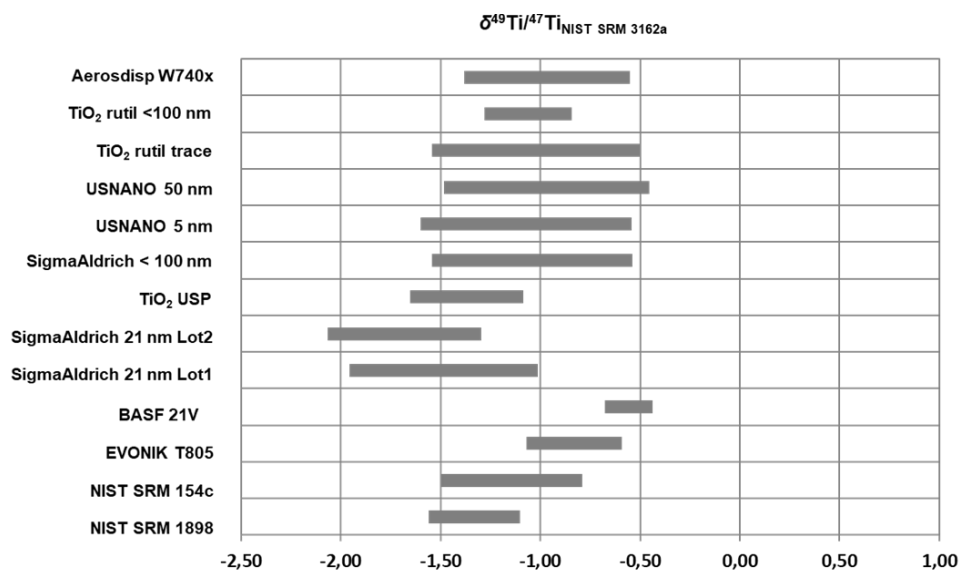


Abbildung 47: Titan-Isotopenverteilung in Bulk-Aufschlüssen von verschiedenen kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikel-Produkten (ausgedrückt als $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 3162a}}$). Datenbalken reichen vom niedrigsten zum höchsten Wert und zeigen zudem die Standardabweichung (Heterogenität) der Aufschlüsse ($n = 3$)

Um einen geeigneteren Bezugspunkt für die Verwendung der SdFFF als vorgeschaltete Trenntechnik zu haben, wurde von dem Bezug flüssigen Konzentrationsstandards auf die aufgeschlossene Lösung des TiO₂-Referenzmaterials ‚NIST SRM 1898‘ gewechselt. Zur Veranschaulichung sind die $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ mit dem ‚NIST SRM 1898‘ als Bezugsmaterial in Abbildung 48 dargestellt.

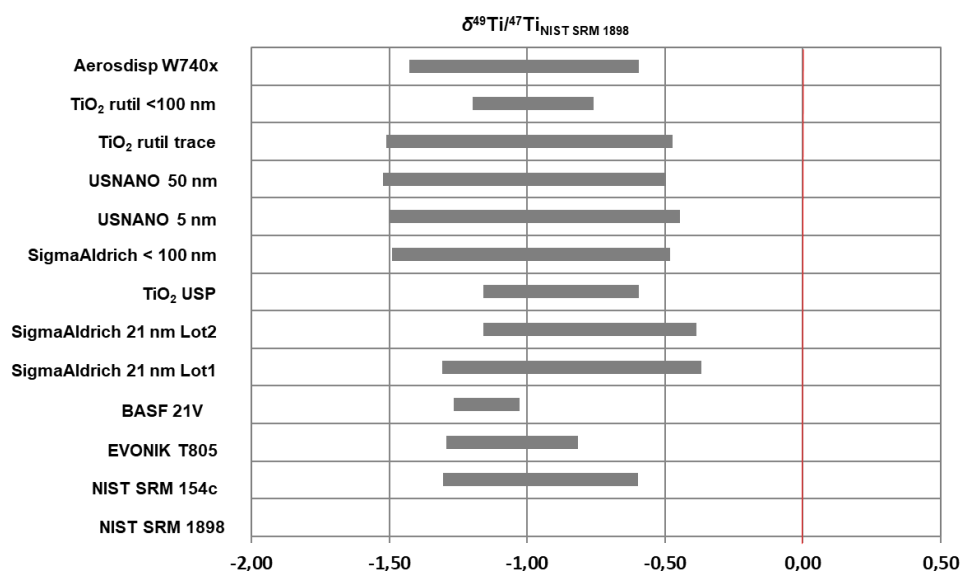


Abbildung 48: Titan-Isotopenverteilung in Bulk-Aufschlüssen von verschiedenen kommerziell erhältlichen Titandioxid-Nanopartikel-Produkten (ausgedrückt als $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{NIST SRM 1898}}$). Datenbalken reichen vom niedrigsten zum höchsten Wert und zeigen zudem die Standardabweichung der Wiederholanalyse der Aufschlüsse (n = 3)

Auch hier wird deutlich, dass eine direkte Unterscheidung der Partikel mithilfe dieser Analysetechnik eine komplexe Herausforderung darstellt und eine deutlich aufwendigere Probenaufarbeitung und Aufreinigung der Aufschlüsse erfordert. Allerdings stellt die MC-ICP-MS bei der Unterscheidung zwischen natürlichen und anthropogenen Materialien eine leistungsfähige Analysetechnik dar, wie auch J. Irrgeher et al.¹²⁷ bereits festgestellt haben. Dieses Potenzial in Kombination mit Trenntechniken wie der FFF eröffnen in der Umweltanalytik neue Anwendungsfelder wie die Ursprungsbestimmung von NP in Umweltproben.

Isotopenverhältnisse über Multikollektor-induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie, gekoppelt mit Sedimentations-Feldflussfraktionierung

Aus der bekannten Literatur geht hervor, dass es sich bei den Ergebnissen dieser Arbeit um die ersten Versuche mit der Kopplung des MC-ICP-MS mit der SdFFF handelt. Dazu wurde das ‚NIST SRM 1898‘ als Bezugspunkt verwendet und für die Ergebnisse wurde die Signalintensität der Isotope über eine multiple lineare Regression aufgetragen. Die berechnete

Steigung stellt die Isotopenverhältnisse der aufgetragenen Isotopen für die abgetrennten Partikelpopulationen dar. Die berechneten Ergebnisse wirken vielversprechend, da es möglich war, die eingesetzten TiO₂-Partikel aufzutrennen und online die Isotopenverteilung festzustellen. Die generierten Isotopenverhältnisse stimmten mit denen aus den Bulk-Analysen der Ti-Aufschlüsse überein und die generierte Unsicherheit, die als Standardabweichung vom Mittelwert ausgedrückt wurde, war nicht größer als die für die Ergebnisse der Bulk-Analyse. Die Ergebnisse der linearen Regression für die untersuchten Partikel ‚AeroDisp W740x‘ und ‚NIST SRM 1898‘ sind in Abbildung 49 dargestellt.

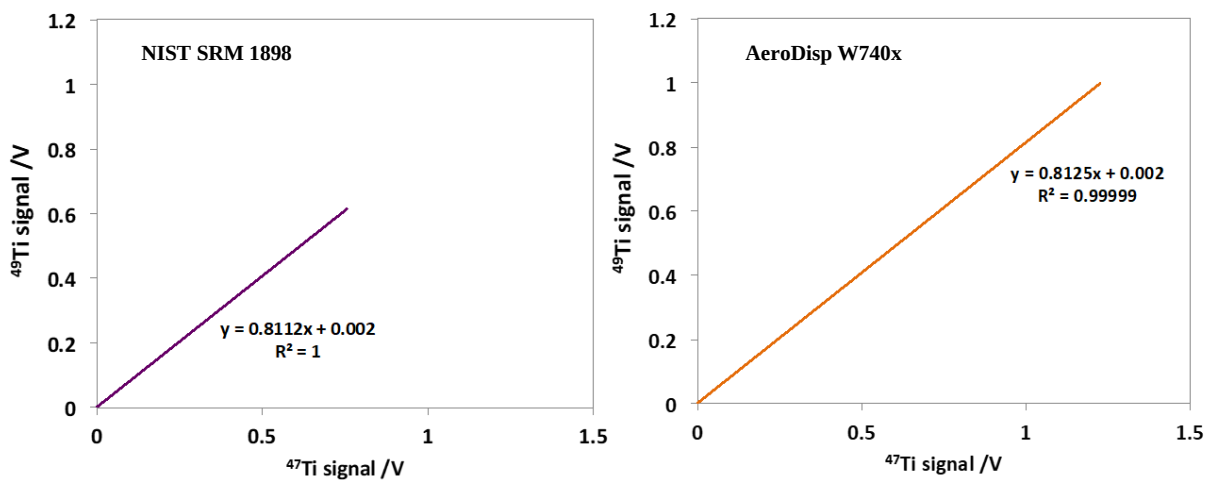


Abbildung 49: Lineare Regression für die Ergebnisse aus der Multikollektor-induktiv-gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie für ‚NIST SRM 1898‘ und ‚AeroDisp W740x‘

Für ‚NIST SRM 1898‘ liegt das Isotopenverhältnis $^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}$ bei 0,8112 und für die ‚AeroDisp-W740x‘-Partikel bei 0,8125. Werden die Werte für das ‚AeroDisp‘ zum ‚NIST 1898‘ ins Verhältnis gesetzt, ergibt sich für das ‚AeroDisp‘ ein $\delta^{49}\text{Ti}/^{47}\text{Ti}_{\text{SRM 1898}}$ von $-0,98\text{ ‰}$, was mit dem aus der Bulk-Analyse erhaltenen Ergebnis von $1,01\text{ ‰}$ für das untersuchte Material übereinstimmt. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Isotopenanalyse mithilfe der MC-ICP-MS ein geeignetes Tool darstellt, um weitere Informationen über die zu untersuchenden Partikel zu erhalten. Für auf Ti basierende Partikel bietet sich diese Technik jedoch nur dann an, wenn sichergestellt werden kann, dass die untersuchten Partikel in sich homogen sind, da der Hauptanteil der Unsicherheit ($> 99\%$) durch die Inhomogenität der Proben beeinflusst wird. Durch die Ergänzung mit einer Trenntechnik, wie der hier gezeigten SdFFF, können weitere neue Anwendungsfelder erschlossen werden, die insbesondere in der Umweltanalytik bei Submikronpartikeln und NP liegen.

4.3.1 Validierung des verwendeten Mikrowellendruckaufschlusses

Zur Validierung des verwendeten Mikrowellendruckaufschlusses für Sedimentproben wurden je zwei Sechsfachmessungen mit einem Sedimentreferenzmaterial („Marines Sediment CRM GBW 0713“) durchgeführt. Aus den erhaltenen Werten wurden die Wiederfindung sowie die Bestimmungs- und Nachweisgrenze ermittelt (siehe Tabelle 28). Die Ergebnisse zeigen, dass die Wiederfindung bei den meisten Elementen zwischen 90 und 110 % liegt – allerdings gibt es auch einige Elemente, bei denen sie weniger als 85 % (Mg, Zr) oder mehr als 115 % (Al, K) beträgt.

Tabelle 28: Messung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze sowie der Wiederfindung des Mikrowellendruckaufschlusses

Element	NWG [µg kg ⁻¹]	BG [µg kg ⁻¹]	Wiederfindung [%]
Mg	1.370	4.166,68	83,01
Al	5739,23	18807,75	174,38
K	272,83	524,94	183,63
Sc	54,56	149,67	86,91
Ti	12,17	37,74	97,74
V	66,35	198,38	92,41
Cr	458,76	1.212,09	96,82
Mn	161,39	466,8	98,47
Fe	210,95	673,21	110,74
Co	9,61	29,24	100,63
Ni	87,01	236,12	101,1
Cu	175,35	494,09	85,9
Zn	355,71	1126,77	91,94
Ga	24,55	24,55	105,43
As	46,70	133,03	107,09

Ergebnisse und Diskussion

Element	NWG	BG	Wiederfindung
	[$\mu\text{g kg}^{-1}$]	[$\mu\text{g kg}^{-1}$]	[%]
Rb	54,20	173,78	101,10
Sr	103,94	332,65	98,93
Zr	451,77	1502,07	82,65
Mo	5,86	15,19	97,78
Sb	120,83	248,42	108,62
Cs	24,24	79,27	100,12
Ba	115,65	343,72	110,20
La	19,27	63,59	105,59
Ce	38,11	125,25	103,28
Nd	14,18	46,89	97,48
Pr	5,02	15,88	107,46
Sm	2,86	8,04	98,56
Eu	1,84	5,24	101,67
Gd	3,78	11,14	101,29
Tb	0,93	2,55	100,45
Dy	4,82	15,5	101,29
Ho	1,08	3,16	91,41
Er	2,12	6,68	101,01
Tm	0,97	2,82	100,67
Yb	12,87	42,9	103,42
Lu	0,54	1,3	103,16
W	21,18	66,16	95,01
Pb	75,43	211,3	93,82
Th	8,77	28,7	103,6
U	6,53	21,47	91,06

4.3.2 Feldversuch 1: Beobachtungen am Hohendeicher See bei Hamburg

Die Messung der saisonalen Veränderungen des Ti-Gehalts und der Partikelgrößenverteilungen im Laufe eines Jahres stellt einen wesentlichen Aspekt beim Verständnis der Vorgänge von Freisetzung und Verbleib der Partikel in der Umwelt dar. Die Untersuchung eines Binnengewässers, das als Naherholungsgebiet einer Metropolregion wie Hamburg dient und

somit über eine starke Besucherfrequentierung verfügt, bietet die Möglichkeit, die durch Wassersportaktivitäten und Einbringen von TiO_2 -Partikeln über Sonnenschutzprodukte induzierten Schwankungen der NP-Konzentration genauer zu beobachten und Rückschlüsse auf den Anteil an anthropogenen Partikeln in den Proben ziehen zu können. Hierzu wurden im Verlauf von 1,5 Jahren zu vier repräsentativen Zeitpunkten Proben genommen, die den Anfang der Saison (Juni 2015 und Juni 2016), das Ende der Saison (September) und den Winter (Dezember) kennzeichnen. Es wurden immer zwei Probenpunkte von einem weniger frequentierten Badebereich am Westufer und einem hoch frequentierten Bereich am Südufer des Sees miteinander verglichen.

4.3.2.1 Bestimmung des Titangehaltes der Sedimentproben mittels induktiv gekoppelter Tandem-Massenspektrometrie

Im Zeitraum von Juni 2015 bis Dezember 2016 konnte im Hohendeicher See nach Aufschluss der Proben eine Zunahme der Ti-Konzentration im Gesamtsediment beobachtet werden. Die Steigerung der gesamten Ti-Konzentration war im Bereich des Hauptschwimmareales am Südufer im Vergleich zum Badebereich am Westufer deutlich höher. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde der Mittelwert des beprobten Areals zum entsprechenden Zeitraum aus jeweils einem Triplikat gebildet; die Ergebnisse wurden mithilfe der ICP-MS/MS gemessen. Die aus den Messungen erhaltenen Ergebnisse lassen sich mit den Ergebnissen vergleichen, die sich aus einer Studie an der alten Donau von A. Gondikas et al. ergaben.⁹⁹ Bei dieser waren ebenfalls deutliche Zunahmen und saisonale Schwankungen der Ti-Partikel zu beobachten, die wahrscheinlich auf abgewaschene Partikel von Sonnenschutzprodukten zurückzuführen waren. Eine genauere Betrachtung sowie ein Vergleich dazu folgen im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit. Eine direkte Möglichkeit, zwischen natürlichen und anthropogenen TiO_2 -Partikeln zu unterscheiden, ist in der gesamten Fachliteratur nicht auffindbar. Die detaillierten Ergebnisse sind in Tabelle 29 dargestellt.

Tabelle 29: Gesamttitankonzentration im untersuchten Sediment und in gefilterten Wasserproben. Fehler sind als Standardabweichung vom Mittelwert ausgegeben ($\text{Ti BG}_{\text{sed}} = 37,74 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{NWG}_{\text{sed}} = 12,17 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{BG}_{\text{water}} = 0,51 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{NWG}_{\text{water}} = 0,14 \mu\text{g L}^{-1}$)

Probe	c (Ti) (Bulk-Material) (mg kg^{-1})	c (Ti) ($< 2 \mu\text{m}$) (mg kg^{-1})	c (Ti) (Wasser) ($< 0.45 \mu\text{m}$) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Dezember 2016 (West)	490 ± 63	$42,4 \pm 4,6$	$0,06 \pm 0,05$
Dezember 2016 (Süd)	667 ± 38	$50,9 \pm 3,2$	$0,09 \pm 0,09$
September 2016 (West)	415 ± 49	$34,3 \pm 1,6$	$0,10 \pm 0,11$
September 2016 (Süd)	699 ± 24	$51,6 \pm 3,4$	$27,96 \pm 3,08$
Juni 2016 (West)	341 ± 36	$35,1 \pm 2,2$	$13,52 \pm 6,82$
Juni 2016 (Süd)	602 ± 13	$46,5 \pm 2,1$	$27,99 \pm 2,94$
Juni 2015 (West)	224 ± 26	$29,4 \pm 1,9$	$0,17 \pm 0,16$
Juni 2015 (Süd)	439 ± 36	$37,9 \pm 2,7$	$25,26 \pm 1,26$

Die Ergebnisse zeigen einen sukzessiven Anstieg der Gesamtkonzentration von Ti in den untersuchten Sedimentproben über den untersuchten Zeitraum. Der beobachtete Anstieg der Ti-Konzentration in der Feinfraktion ist nicht so signifikant wie der des gesamten Sedimentaufschlusses. Ein Grund für den Konzentrationsanstieg bei der Bulk-Probe könnte die Aggregationsneigung von TiO_2 -Partikeln sein – insbesondere, wenn diese aus Kosmetikprodukten stammen. Da diese oft mit einer hydrophoben Oberflächenbeschichtung versehen werden, um eine homogenere Suspension in den Kosmetikprodukten zu erreichen, liegt hier eine modifizierte Oberflächenbeschaffenheit der Partikel vor. Die schnelle Bildung von Aggregaten, die größer als $2 \mu\text{m}$ sind, wurde auch schon in vorherigen Studien beobachtet^{27, 41, 195}, in denen das Verhalten von reinen TiO_2 -Partikeln in natürlichen Gewässerproben beschrieben wird. Natürliche Gewässer zeichnen sich außerdem insbesondere dadurch aus, dass hier eine hohe Ionenstärke kombiniert mit hohen Konzentrationen von zweiwertigen Elementen wie Ca und Mg vorherrscht, was eine Aggregation der Partikel ebenfalls stark begünstigt. Das bestärkt die Annahme, dass nach einem bestimmten Zeitraum der Großteil der freigesetzten Partikel in Form von Aggregaten vorliegt, die $> 2 \mu\text{m}$ sind, in den oberen, frischen Sedimentschichten sedimentieren und somit in der Feinfraktion, die $< 2 \mu\text{m}$ ist, und in der Wasserphase nicht mehr detektiert werden können. In den Ergebnissen konnte ein deutlicher Anstieg des Ti-Gehaltes im Gesamtsediment des Südufers von 439 mg kg^{-1} im

Juni 2015 auf 667 mg kg^{-1} im Dezember 2016 gemessen werden, während der Ti-Gehalt am Westufer von 224 mg kg^{-1} auf 490 mg kg^{-1} anstieg. Der Anstieg in der Feinfraktion war mit $37,9 \text{ mg kg}^{-1}$ auf $50,7 \text{ mg kg}^{-1}$ am Südufer und mit $24,2 \text{ mg kg}^{-1}$ auf $42,4 \text{ mg kg}^{-1}$ am Westufer allerdings weniger ausgeprägt als der Anstieg im Gesamtsediment. Die deutliche Zunahme der Ti-Konzentration am Westufer und die Abnahme am Südufer nach Ende der Badesaison lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die durch Winde und Regenfälle verursachte Grundwasserströmung zurückführen, die zu einer Verteilung der Ti-Konzentration im gesamten Gewässer führt.

Anders als in den Sedimentproben konnten in den untersuchten Wasserproben nur während des Sommers am Südufer Ti-Partikel detektiert und nachgewiesen werden. Die entnommenen Proben zeigten Ti-Konzentrationen zwischen $27,99 \mu\text{g L}^{-1}$ (Juni) und $25,26 \mu\text{g L}^{-1}$ (September). Nach Ende der Badesaison ging der gemessene Ti-Gehalt auf $<0,51 \mu\text{g L}^{-1}$ zurück, womit die gemessene Ti-Konzentration kleiner ist als die im Rahmen dieser Studie erreichte Bestimmungsgrenze. Am Westufer konnte nur in den Wasserproben vom Juni 2016 ein Ti-Gehalt von $13,52 \mu\text{g L}^{-1}$ detektiert werden. Ein Grund für die geringe Konzentration in der Wasserphase ist vermutlich ebenfalls die schon erwähnte schnelle Aggregation der Ti-Partikel und die damit einhergehende schnelle Sedimentierung. Diese ist besonders am Westufer ausgeprägt, da hier während der beprobten Zeitpunkte kaum Badeaktivitäten stattfanden. Die am Südufer freigesetzten Partikel gelangten damit auch nur in geringfügigen Konzentrationen durch Verdünnungs- und Sedimentierungseffekte zum Westufer. Ein weiterer Grund kann die Entfernung von Partikeln mit einer Größe von über 500 nm während der Filtration der Wasserproben und damit die Verfälschung der gewonnenen Ergebnisse hin zu geringeren Messwerten im Vergleich zu den wahrscheinlichen Realwerten sein.

Die im Rahmen dieser Untersuchung gewonnenen Ergebnisse stimmen mit denen der in der Fachliteratur verfügbaren Vergleichsstudie von A. Gondikas et al. aus dem Jahr 2014 überein. Hier wurde die Freisetzung von TiO_2 -Partikeln in das Oberflächenwasser eines Badesees untersucht, indem über den Zeitraum von 12 Monaten im Wasser suspendiertes, partikuläres Material untersucht wurde und darin enthaltene Konzentrationen von TiO_2 -Partikeln mittels AF4 und analytischer Elektronenmikroskopie bestimmt wurden. Allerdings konnten im Rahmen dieses Szenarios für die Freisetzung von TiO_2 -Partikeln aus Kosmetikprodukten in Naherholungsgebieten nur geringe NP-Konzentrationen detektiert werden. In der gleichen Größenordnung wie die in der Studie von Gondikas gefundenen Konzentrationen zwischen $12 \mu\text{g L}^{-1}$ und $27 \mu\text{g L}^{-1}$ lag auch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Ti-Konzentration in der Wasserphase. Die in der vorliegenden Studie gegenüber den in der alten Donau gemessenen

zum Teil deutlich höheren Werte lassen sich ggf. auf den geringeren Wasserkörper und die geringeren Wasserwechselraten durch fehlende Ein- und Ausflüsse erklären. In der Studie von A. Gondikas et al. fehlt die Betrachtung der Ti-Konzentration in der Sedimentphase allerdings vollständig. Diese wiederum stellt, wie in dieser Arbeit deutlich wurde, einen wesentlichen Bestandteil der Beurteilung der Gesamtfreisetzung von anthropogenem TiO_2 dar – insbesondere, da TiO_2 -Partikel bei der in Gewässern vorkommenden Konzentration von bivalenten Ionen zu einer schnellen Agglomeration und Sedimentierung neigen.^{27, 100} Ein Großteil des in der Wasserphase vorkommenden Ti ist an Schwebstoffe gebunden und wird so in vielen Fällen bei der Filtration der Wasserproben herausgefiltert. Wird die Schwebstofffraktion aufkonzentriert, wie in der Arbeit von A. Gondikas et al.⁸⁹, können je nach Beprobungsgebiet und Zeitpunkt eine deutlich messbare Ti-Konzentration und saisonale Schwankungen festgestellt werden.

4.3.2.2 Bestimmung der Größenverteilungen

Das in Kapitel 4.1.4 entwickelte Verfahren zur Extraktion und Messung von TiO_2 -Partikeln ließ sich aufgrund der gemessenen Wiederfindung und Stabilität erfolgreich auf die Proben vom Hohendeicher See anwenden.

Die Freisetzung von TiO_2 -NP in Badegewässern korreliert im Allgemeinen mit der Frequentierung des Badegewässers (i), der aufgetragenen Menge an Sonnencreme pro Person (ii), dem Anteil an TiO_2 -NP innerhalb der verwendeten Sonnencreme sowie der Abwascheffizienz.^{99, 196} Diese Annahme ließ sich anhand der erhobenen Ergebnisse aufgrund mangelnder Datenlage nicht durchweg bestätigen. Die Ergebnisse der ersten Aufarbeitung sind anhand eines repräsentativen Fraktogramms in Abbildung 50 dargestellt. Dieses wurde aus dem Extrakt der untersuchten Probe vom September 2016 (Süd) erstellt. Abgebildet sind das ICP-MS-Signal in CPS ($m/z = 47$) und die Größenverteilung über den Durchmesser (d_g), berechnet aus dem MALS-Signal in nm.

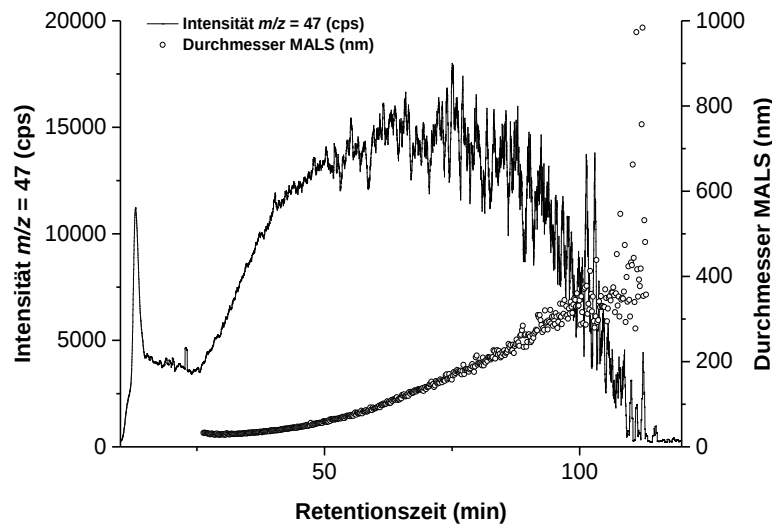


Abbildung 50: Fraktogramm und Größenverteilungen, ermittelt über das Mehrfachwinkel-Lichtstreuungs-Signal der aufgearbeiteten Sedimentprobe (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus)¹⁸⁶

Die Ergebnisse aus Abbildung 50 zeigen eine erfolgreiche Separierung der injizierten Partikel des Sedimentextraktes mit einem mittleren Durchmesser von 170 ± 70 nm. Die Konzentration der Ti-Partikel aus dem Extrakt wurde aus einem Vergleich der Peakfläche mit einem Ti-Konzentrationsstandard berechnet. Die Konzentrationen der Ti-Partikel zeigen einen deutlichen Anstieg während der beobachteten Probenahmezeitpunkte im südlichen Badebereich. Die Konzentration stieg von $34,7 \pm 3,8$ mg kg⁻¹ im Juni 2015 auf $50,2 \pm 6,5$ mg kg⁻¹ im September 2016 an. Die beobachtete Steigerung der Ti-Konzentration wurde vermutlich durch die Freisetzung von TiO₂-Partikeln aus Kosmetikprodukten wie Pudern, Sonnencremes oder vergleichbaren Produkten verursacht. Allerdings konnte die genaue Ursache für den Anstieg der Ti-Partikelkonzentration nicht identifiziert werden, da zum jetzigen Zeitpunkt eine Unterscheidung zwischen anthropogenen und natürlichen Partikeln in solch einer komplexen Matrix wie der der untersuchten Umweltproben (Wasser und Sediment) nicht möglich ist.^{160,}

¹⁹⁷ Es existieren jedoch bereits Ansätze, diese Probleme bei anderen Partikeln zu lösen.¹⁶⁰

Die Ti-Konzentration stieg nach der Sommersaison (Dezember 2016) auf $50,9 \pm 3,2$ mg kg⁻¹. Die bei den untersuchten Proben ermittelte Größenverteilung, die während der Messung über die FFF-Theorie¹⁴⁵ und über das MALS-Signal berechnet wurde, blieb während des untersuchten Zeitraumes stabil bei 170 ± 70 nm. Die gefundenen Ergebnisse waren für beide Berechnungen bei allen untersuchten Proben vergleichbar.

Im Gegensatz zum südlichen zeigte das westliche Badeufer eine Ti-Partikelkonzentration von $26,2 \pm 2,7$ mg kg⁻¹ im Juni 2015 und von $42,6 \pm 4,6$ mg kg⁻¹ im Dezember 2016. Bei den untersuchten Partikeln vom Westufer zeigte sich außerdem eine deutlich breitere Verteilung

der Partikeldurchmesser mit einem Durchschnitt von 182 ± 39 nm. Die Fraktogramme für die untersuchten Sedimentproben sind zur Veranschaulichung in Abbildung 51 dargestellt.

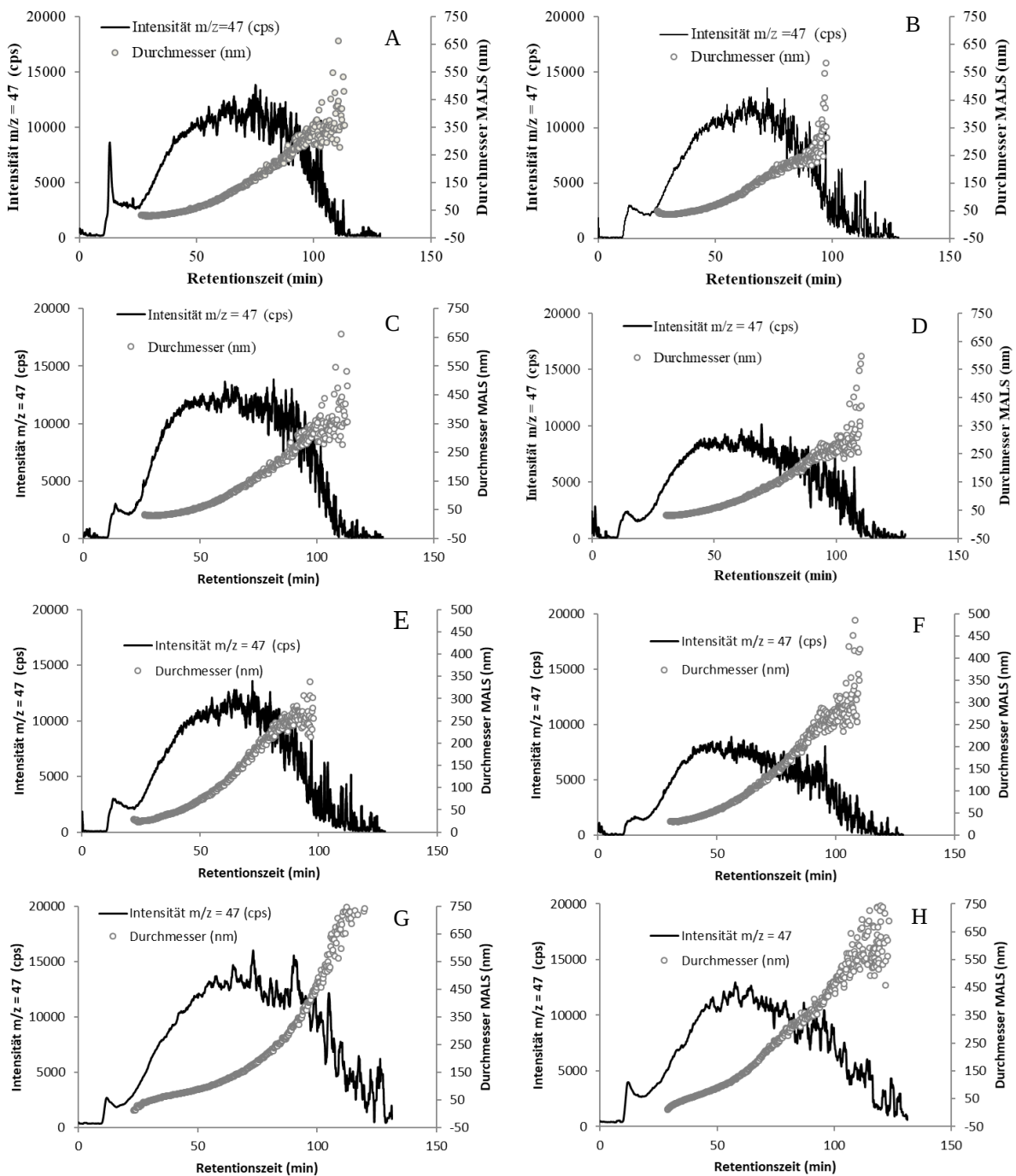


Abbildung 51: Fraktogramme und Größenverteilungen der aufgearbeiteten Sedimentprobe für die untersuchte Zeitperiode für das Süd- und Westufer (A) Juni 2015 Süd, (B) Juni 2015 West, (C) Juni 2016 Süd, (D) Juni 2016 West, (E) September 2016 Süd, (F) September 2016 West, (G) Dezember 2016 Süd, (H) Dezember 2016 West (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus)¹⁸⁶

Die mit der an die ICP-MS gekoppelten FFF gewonnenen Ergebnisse aus den Sedimentextrakten lassen sich durch den Vergleich mit den Ergebnissen aus der Größencharakterisierung mit REM-Aufnahmen und Elementidentifizierung mittels ‚EDX‘-

Detektors verifizieren. Abbildung 52 zeigt eine exemplarische REM-Aufnahme und ein Histogramm des Extraktes der Probe Juni 2016 Süd. Diese zeigte vereinzelt TiO_2 -Partikel, die von der Beschaffenheit und Reinheit anthropogenen Ursprungs sein können, was aber mit den vorhandenen Methoden nicht bewiesen werden kann.

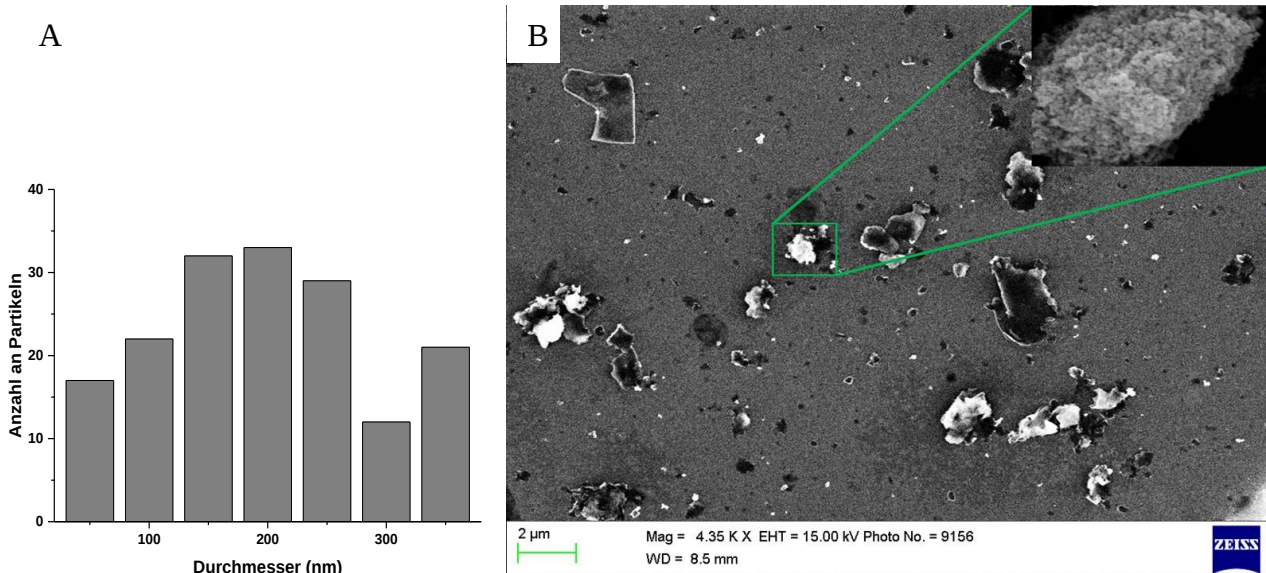


Abbildung 52: Größenverteilungshistogramm der ungespikten Probe des Sedimentextrakts (A) und die korrespondierende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (B)

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass TiO_2 -Partikel über den beobachteten Zeitraum kontinuierlich über Badeaktivitäten und Abwascheffekte in einer nicht vernachlässigbaren Konzentration in den Badensee freigesetzt wurden. Zudem kann anhand der Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass der Hauptteil der freigesetzten Partikel in den oberen, frischen Sedimentschichten akkumuliert.

Zum ersten Mal wurde eine systematische Methode für die quantitative Extraktion von TiO_2 -NP und -Mikropartikeln von aquatischen Sedimentproben mittels einer charakterisierten und validen Methodenkombination aus ICP-MS, SdFFF und MALS angewendet. Das Potenzial der entwickelten Methode ließ sich an den realen Umweltproben demonstrieren. Die in diesem Anwendungsbeispiel aufgezeigten hohen Wiederfindungsraten mit nur minimaler Beeinflussung der Größenverteilung durch den Probenaufarbeitungsprozess bieten neue Perspektiven für die NP-Analytik in komplexen Umweltproben für eine genauere Einschätzung von Risiken für die Umwelt durch die Freisetzung der Partikel. Dennoch ist die Trennung von natürlichen und anthropogenen Quellen von TiO_2 -Partikeln noch nicht verlässlich genug, um diese mit einem direkten analytischen Verfahren zu unterscheiden. Dahingehend müssen weiterhin dringend neue Messverfahren und/oder -methoden entwickelt werden. Neue instrumentelle Entwicklungen wie die SP-ICP-TOF-MS sind bereits vielversprechende

Ansätze, um dieser Herausforderung gerecht zu werden. Die SP-ICP-TOF-MS hat das Potenzial, das Problem der Differenzierung anthropogener Partikel von natürlichen, durch gleichzeitige Überwachung der elementaren Zusammensetzung und der Größe individueller Partikel sowie ihrer Verteilung zu lösen, wie es bereits in einer Veröffentlichung von F. v. d. Kammer bei der Unterscheidung von Cr-Oxid-NP¹²² präsentiert wurde.

4.3.3 Feldversuch 2: Element- und Partikelverteilungen im Skagerrak

Aus den vielversprechenden Ergebnissen der Betrachtung der TiO₂-Verteilung und -Konzentration aus Kapitel 4.3.2 ergab sich das Vorhaben, die entwickelte Methode und die Ergebnisse aus der Fallstudie vom Hohendeicher See auf die komplexere Untersuchung von Sedimentproben vom Skagerrak, eines der Ablagerungsgebiete der Nord- und Ostsee für organische wie anorganische Schadstoffe, anzuwenden. Hierzu wurden im ersten Schritt die Sedimentschichten der genommenen Proben auf die Elementverteilung hin untersucht. Im folgenden Schritt wurden die Konzentration und Größenverteilung von TiO₂-Partikeln in den unterschiedlichen Sedimenttiefen untersucht und charakterisiert.

4.3.3.1 Tiefenprofile der Elementverteilungen

Die Proben wurden entsprechend den Vorgaben aus Kapitel 3.3.2 und Kapitel 3.4.4 aufgearbeitet. Es wurden Teile für die Elementanalytik und Teile für die NP-Analytik verwendet. Der Fokus wurde auf die Analytik von Skagerrak-Proben gelegt, da hier die Wahrscheinlichkeit am höchsten war, anthropogene Einflüsse durch NP in marinen Sedimentproben detektieren und nachverfolgen zu können. Auch wurde ein potenzieller Trend der Größenverteilung zwischen den oberen frischeren Sedimentschichten und den unteren, schon älteren Sedimentschichten in Betracht gezogen, der mit den Elementverläufen korrelieren könnte. Im Rahmen der Betrachtung der Elementverteilung wurde der Fokus auf die am ehesten durch anthropogene Einflüsse betroffenen Elemente gelegt, die auch die höchsten Gefährdungspotenziale bergen. Alle weiteren gemessenen Elementkonzentrationen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden, sind im Anhang tabellarisch dargestellt.

Ergebnisse Station 10 (58° 2,01' N; 9° 30,00' E; Wassertiefe: 426 m)

Die Station 10 wurde ausgewählt, da es sich um die tiefste Stelle im Bereich des Skagerraks handelt, die im Rahmen der Forschungsausfahrt MSM50 angefahren wurde. Der Sedimentkern wurde mit einem MUC aus 426 m Wassertiefe geborgen und hatte eine verarbeitbare Größe von 40 cm. In den aufgeschlossenen Proben konnten anhand der Ergebnisse einige Auffälligkeiten festgestellt werden. So zeigte die Cu-Konzentration einen relativ konstanten Verlauf bei $19 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ bis ca. 10 cm Sedimenttiefe, in der – wie auch bei Zn und Pb – ein deutlicher Konzentrationssprung um ca. $44 \pm 5 \%$ festgestellt wurde. Das Konzentrationsplateau reichte bis zu einer Sedimenttiefe von 20 cm; anschließend näherten sich die Konzentrationen wieder den Ursprungswerten an. Ein systematischer Messfehler kann ausgeschlossen werden, da nicht alle Metalle einen derartigen Anstieg zeigten. Die Ar-Konzentration nahm beispielsweise im Laufe der Sedimenttiefe deutlich ab, stieg aber nach 14 cm langsam wieder an. Die Ti-Konzentration nahm bei der Untersuchung konstant ab, je tiefer in die untersuchte Sedimentschicht eingedrungen wurde. Die Cd-Konzentration blieb in den untersuchten Sedimentschichten vergleichsweise konstant bei $120 \pm 25 \mu\text{g kg}^{-1}$. Gründe für die detektierten Konzentrationsanstiege und -Peaks um ca. 10–14 cm können vergangene Freisetzungen von Schwermetallen oder Umwelteinflüsse sein, wie sie beispielsweise in der Studie von Robijn et al.¹⁹⁸ oder der von Brack et al.¹ festgestellt wurden. In der Studie von Robijn wurden im Jahr 2010 an der schwedischen Küste Sedimentkerne untersucht, bei denen ebenfalls das Phänomen der erhöhten Konzentration von Cu, Pb und Zn bei einer Sedimenttiefe von 10 bis 12 cm beobachtet wurde.¹⁹⁸ Als Gründe für den erhöhten Schwermetallgehalt wurden die Industrialisierung und der vermehrte Einsatz von chemischen Produkten genannt, was bei der Annahme einer Sedimentierungsrate von 2–3 mm pro Jahr¹ für eine Datierung der Sedimentproben zwischen 1970 und 1980 sprechen würde. Die detaillierteren Konzentrationsverläufe für die einzelnen Elemente sind zur Visualisierung in Abbildung 53 einander gegenübergestellt.

Ergebnisse und Diskussion

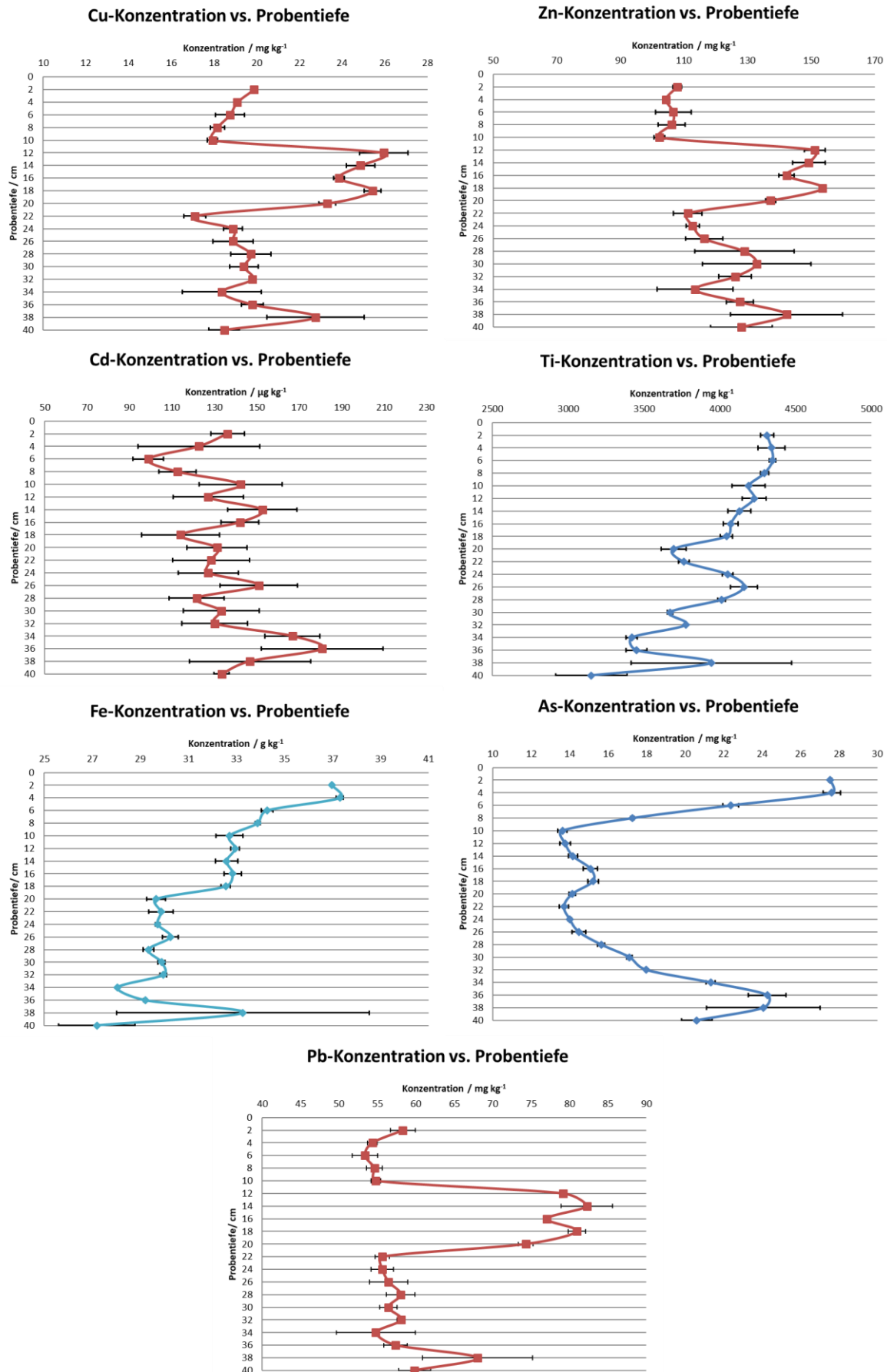


Abbildung 53: Tiefenprofile ausgewählter Elemente von Station 10. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Elementkonzentrationen mit korrespondierender Standardabweichung gegen die Sedimenttiefe.

Die Ergebnisse aus Station 10 liefern damit erste Anzeichen von anthropogenen Einflüssen für spezifische Elemente wie Cu, Pb und Zn. Im Rahmen der Untersuchung war eine Anreicherung der anthropogenen Schadstoffe im Tal der Hauptsinkzone zu beobachten. Zu klären ist, ob die Anreicherung der Konzentration nur außerhalb der Täler oder auch im gleichen Maße in deren Abbruchkanten zu beobachten ist oder ob hier eine andere Verteilung oder sogar eine Abnahme der Konzentrationen der anthropogenen Elemente stattfindet.

Ergebnisse für Station 14 (58° 2,88' N; 9° 34,82' E; Wassertiefe: 386,9 m)

Die Station 14, die sich in der Nähe einer Abbruchkante in 387 m Wassertiefe befindet, wurde ausgewählt, um den Verlauf der Kontaminationen entlang eines Abbruchs zu verfolgen und mit den Ergebnissen am Grund des Abbruchs zu vergleichen (Station 10). Auch in diesem Fall wurden die Proben mit dem MUC geborgen. Allerdings lag die verarbeitbare Sedimentkernlänge für die Analytik lediglich bei 20 cm, weshalb nur die ersten 20 cm miteinander verglichen werden konnten. Hier zeigte sich in Bezug auf die Elementkonzentrationen umweltrelevanter Kontaminanten ein leicht abweichendes Bild. So stimmte die Cu-Konzentration nicht mit dem in Station 10 detektierten Bild eines Konzentrationsmaximums bei ca. 15 cm überein. Die maximale Konzentration lag hier bei 10–12 cm und war mit $14 \mu\text{g kg}^{-1}$ um $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ niedriger als die im Maximum bei Station 10 detektierte Konzentration. Auch Pb und Zn zeigten eine um $10\text{--}20 \mu\text{g kg}^{-1}$ niedrigere Konzentration als in den Spitzen in Station 10 detektiert. Ähnliche Konzentrationen mit einem vergleichbaren Konzentrationsverlauf wiesen allerdings unter Berücksichtigung der gemessenen Unsicherheiten beispielsweise Ar und Fe auf. Die im Rahmen dieser Arbeit besonders betrachteten Werte der Ti-Konzentration bestätigen jedoch nicht den in Station 10 festgestellten Trendverlauf. In Station 14 wurde eine vergleichsweise konstante Ti-Konzentration ermittelt. Die einander gegenübergestellten grafischen Auftragungen der Tiefenprofile der Elementkonzentration sind in Abbildung 54 dargestellt. Auch bei den Proben von Station 14 zeigte sich der Trend und eine Beeinflussung der Konzentration der umweltrelevanten Elemente während der Zeit der Industrialisierung. Dieser konnte also auch auf der Abbruchkante bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben beobachtet werden.

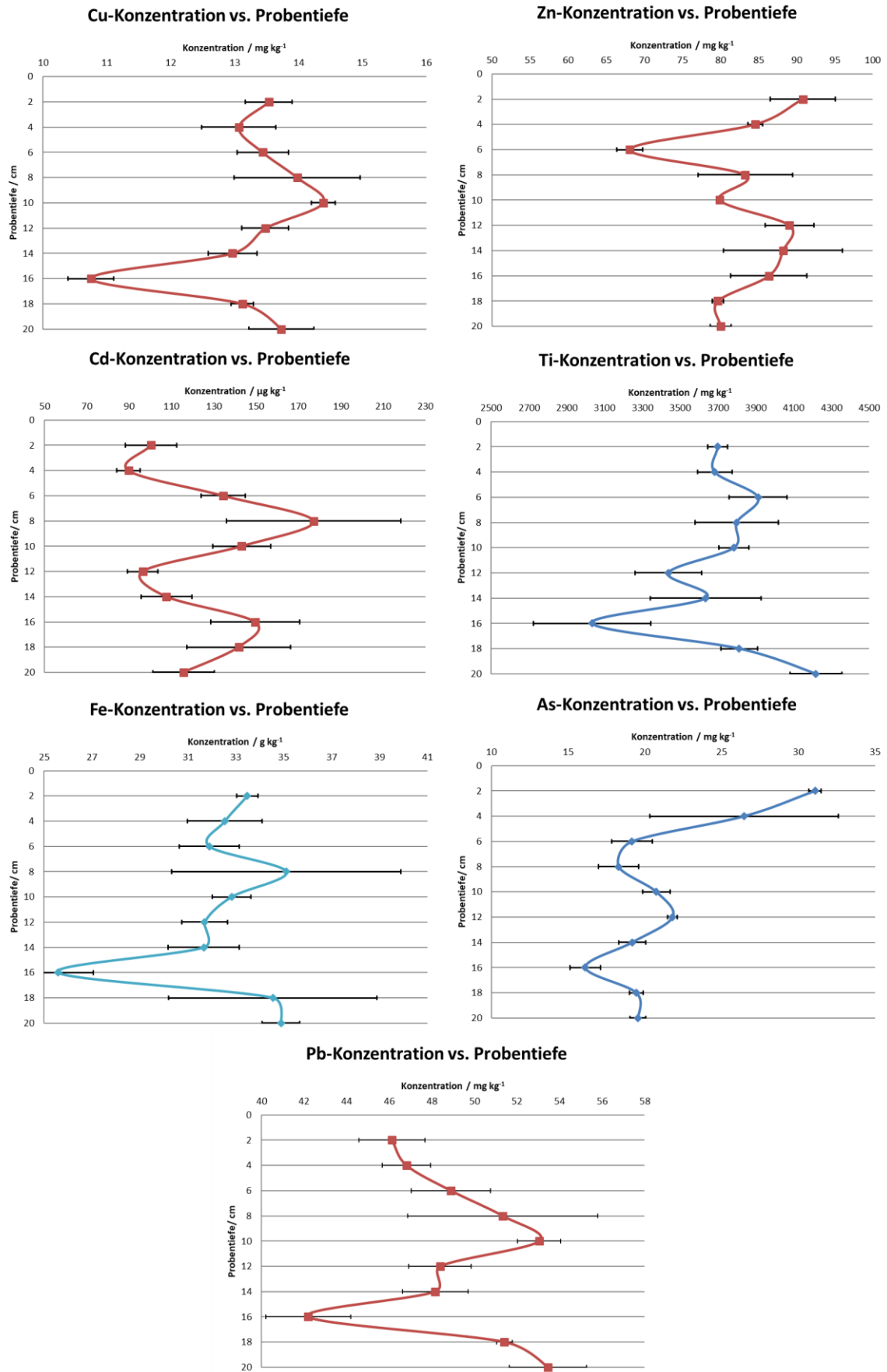


Abbildung 54: Tiefenprofile ausgewählter Elemente von Station 14. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Elementkonzentrationen mit korrespondierender Standardabweichung gegen die Sedimenttiefe.

Die gemessene Beeinflussung und Anreicherung der anthropogenen Elemente während der Industrialisierung im Bereich der Abbruchkante waren deutlich geringer. Mögliche Gründe für die niedrigeren Elementkonzentrationen sind stärkere Beeinflussungen durch Strömungen und dadurch bedingter Abtrag der obersten Sedimentschichten sowie hieraus resultierende Verdünnungseffekte. Diese Beobachtung deckt sich mit der Studie von Robijn et al.¹⁹⁸ die Elementkonzentrationen in Abhängigkeit von der beprobten Stelle untersuchten und feststellten, dass je nachdem, ob Talgrund oder Abbruchkante beprobt wurde, die Elementkonzentrationen von anthropogenen Elementen vom Talgrund zur Abbruchkante hin abnimmt. Auf Grundlage der Ergebnisse der Aufarbeitung der genommenen Sedimentkerne und der in Station 10 deutlich höheren Konzentrationen der anthropogenen Elemente wurde die partikuläre Ti-Konzentration an den Proben dieser Station insbesondere mit dem Fokus darauf untersucht, ob es bestimmte Partikelverläufe oder Trends über den Tiefenverlauf gibt.

4.3.3.2 Tiefenprofil der Partikelverteilung

Im Vergleich zu den Elementkonzentrationen zeigte die Ti-Partikelkonzentration $< 1 \mu\text{m}$ in den letzten 20 Jahren (bis zu 6 cm Sedimentschichttiefe) eine deutliche Zunahme (siehe Abbildung 55). Die Konzentration stieg dabei von durchschnittlich 0,8 bis 0,9 g kg^{-1} auf $1,2 \pm 0,1 \text{ g kg}^{-1}$. Ein Grund für diese deutliche Zunahme kann die massive Verklappung von Dünnsäure in den 1990er-Jahren in der Nordsee sein,² da sich die dabei entstandenen feinen TiO_2 -Partikel durch die Strömung und Sedimentierungsprozesse in den obersten Sedimentschichten absetzen.¹ Auch die großindustrielle Nutzung von TiO_2 -Partikeln in den unterschiedlichen Disziplinen kann in den letzten Jahren zu einem deutlichen Anstieg dieser Partikel in den oberen Sedimentschichten geführt haben. Allerdings können auch natürliche Korrosions- und Witterungseffekte gepaart mit Aufwirbelungen durch Unterwasserströmungen einen natürlichen Anstieg der Partikelkonzentration verursacht haben.

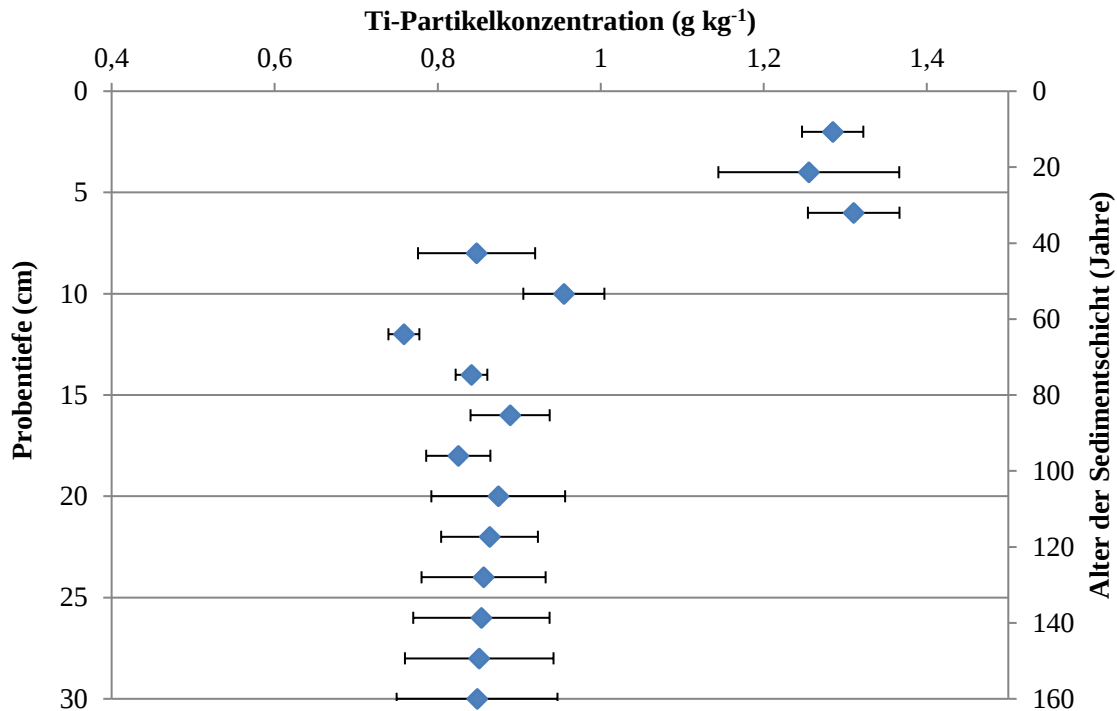


Abbildung 55: Entwicklung der Titan-Partikelkonzentration im Sedimentkern aus Station 10

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmung deuten auf eine Zunahme von partikulärem Ti in der jüngeren Vergangenheit hin. Um diese Annahme weiter zu untermauern, wurden die Fraktogramme der nach der Sedimentkernaufarbeitung (siehe Kapitel 3.4.4) erhaltenen Proben grafisch aufgetragen. Bei der Betrachtung der Peakflächen aus den Skagerrak Proben mit den Ergebnissen aus den Proben vom Hohendeicher See fällt auf, dass die absoluten Flächen der Extrakte auf einem ähnlichen Niveau liegen, während sich die aus den Kalibrierfunktionen erhaltenen Konzentrationen um den Faktor 10 unterscheiden. Ein Grund für diesen deutlichen Unterschied trotz nahezu identischer Flächen liegt in der Signalstabilität der Intensität. Da die Peakflächen nicht durch einen internen Standard korrigiert wurden, wirkt sich Signalstabilität massiv auf die berechneten Konzentrationen aus. Aus diesem Grund wurde in jeder Sequenz nach drei Proben ein Blank und ein Konzentrationsstandard injiziert. Wird dann die absolut gefundene Ti-Konzentration nach dem Vollaufschluss der Sedimentproben mit den Ti-Partikelkonzentrationen verglichen, liegt der Anteil an Ti-Partikeln im Hohendeicher See durch den hohen Sandanteil bei ca. 10–15 % und bei den Proben aus dem Skagerrak je nach Sedimenttiefe zwischen 20 % und 30 %. Deutlich wird aus der obigen Abbildung, dass die partikuläre Ti-Konzentration abnimmt, während die Größenverteilung der untersuchten Partikel weitestgehend stabil bleibt. Eine mögliche Erklärung dafür liegt darin, dass die Partikel bei Erreichen der Absinkzone bezogen auf die thermodynamisch günstigste Größe bereits ein Gleichgewicht erreicht haben. Wie aus anderen Studien zur Agglomeration von Metalloxid-NP

bekannt ist, ist eine schnelle Agglomeration schon bei geringer Zunahme der Ionenstärke in der Umgebung zu erwarten.^{179, 184} Die in den Abbildung 56 und Abbildung 57 gezeigten Fraktogramme stellen mittlere Durchmesser bei der Annahme von TiO_2 -Partikeln (Dichte: $4,17 \text{ g cm}^{-3}$) mit einer Größe von 150 bis 250 nm dar.

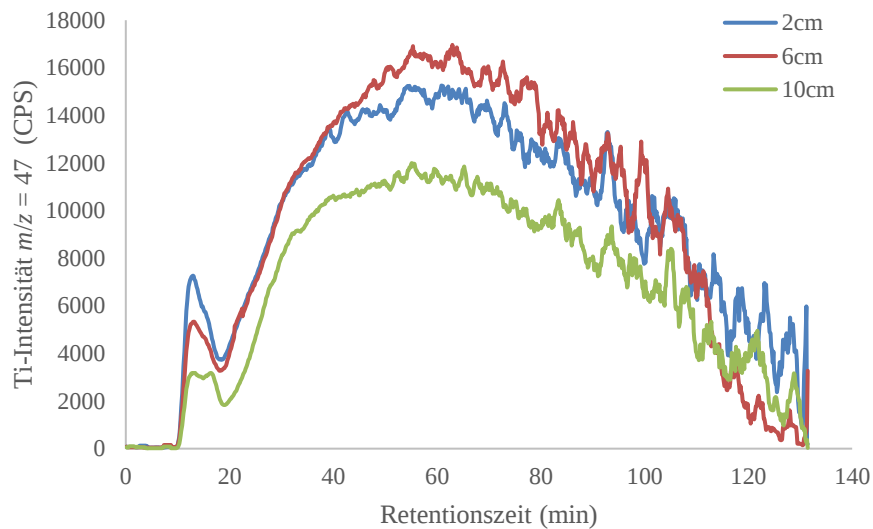


Abbildung 56: Fraktogramme für die Sedimentschichten 2 bis 10 cm, erhalten nach der Aufarbeitung der Sedimentkernproben der Ausfahrt MSM50 für Station 10 (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus)

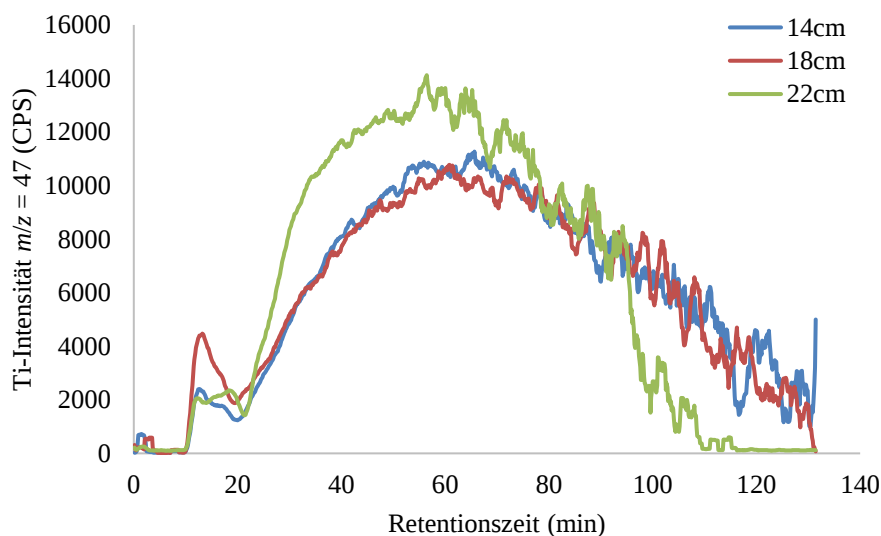


Abbildung 57: Fraktogramme für die Sedimentschichten 14 bis 22 cm, erhalten nach der Aufarbeitung der Sedimentkernproben der Ausfahrt MSM50 für Station 10 (Detektor ‚Agilent 7700‘; He-Modus)

Die Ti-Partikelkonzentration und die korrespondierende Größenverteilung stellen nur einen Teil der Beurteilung dar; ebenso kann durch den Vergleich der Fraktogramme von weiteren Elementen auf die Zusammensetzung der untersuchten Partikel geschlossen werden. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 58 beispielhaft die Fraktogramme der Sedimentschicht in 6 cm Tiefe der Station 10 für Ti, Cr, Cu und Zn einander gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass die Konzentration von Ti-assoziierten Partikeln (Peak bei 20 000 CPS) wesentlich höher

ist als die Partikelkonzentrationen von Zn (Peak bei 7600 CPS), von Cr (Peak bei 3500 CPS) und von Cu (Peak bei 1500 CPS). Der Verlauf der Fraktogramme deutet darauf hin, dass die Elemente Zn, Cr und Cu insbesondere bei der feineren Partikelfraktion ($t_{r,max}$ ca. bei 42 min) und bei der nicht auftrennbaren Fraktion (ionische Spezies und Partikel kleiner $LOD_{Durchmesser}$, bzw. bei Agglomeraten $>1-2 \mu m$ $t_r = 15$ min) vorliegen. Die Ti-Partikelfraktion erstreckt sich über den gesamten Elutionsbereich mit dem Maximum um $t_r = 64$ min, was einem mittleren Größendurchmesser von ungefähr 180 nm entspricht. Der mittlere Durchmesser von Zn und Cr liegt bei ungefähr 90 nm, je nachdem, welche Dichte als Berechnungsgrundlage angewendet wird. Dies entspricht den Ergebnissen aus ersten Studien zu natürlichen NP in den Feinfraktionen von Flusssedimenten der Gruppen von J. Ranville¹⁵⁴ und M. Baalousha et. al.⁴⁰,

199

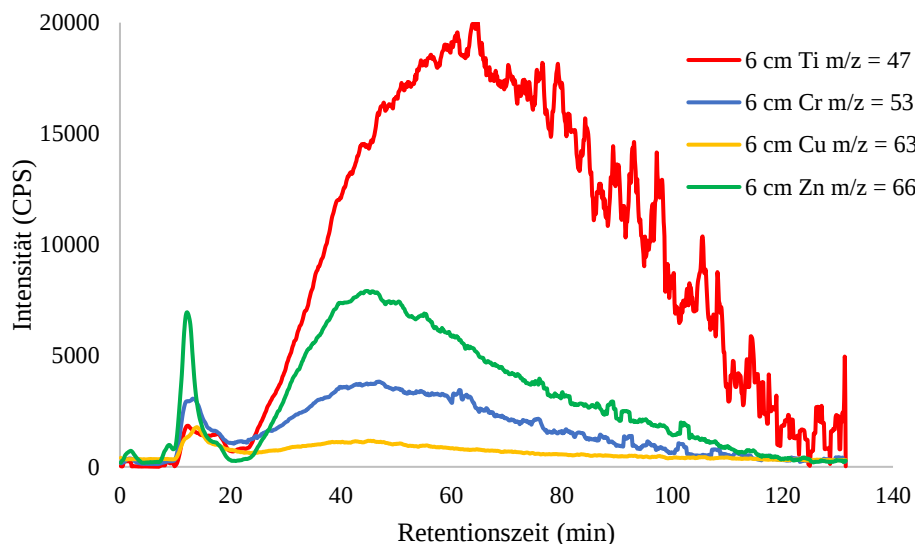


Abbildung 58: Fraktogramme für die Sedimentschicht 6 cm, erhalten nach der Aufarbeitung der Sedimentkernproben der Ausfahrt MSM50 für Station 10 für die Elemente Titan, Chrom, Kupfer und Zink (Detektor ‚Agilent 7700‘, He-Modus)

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Partikelkonzentration in den letzten 20–30 Jahren signifikant zugenommen hat, aber zurzeit noch unkritisch ist, da die korrespondierenden Partikelgrößen noch deutlich über 100 nm liegen. Dies spiegelte sich auch in der Gesamtkonzentration von Ti in den untersuchten Sedimentschichten wider. Wenn die Steigungsraten der Konzentrationen der Partikel mit der Gesamtkonzentration korreliert werden, ist zu erkennen, dass der Hauptteil des Konzentrationsanstiegs auf partikulär gebundenes Ti zurückgeht. Wie aus der Literaturrecherche hervorgeht, ist dies die erste Publikation, in der die Zusammenhänge der Ti-Konzentrationen und der Ti-Partikel-Konzentration korreliert werden. Um diese Ergebnisse entsprechend beurteilen zu können, sollten bei zukünftigen Ausfahrten und Beprobungen zur Bewertung der Gesundheit des

Ökosystems die partikulären Konzentrationen mitberücksichtigt werden. Zurzeit stellt die vorliegende Arbeit die einzige Publikation dar, in der die Partikelkonzentration innerhalb der marinen Umwelt und insbesondere in einer der Hauptsinkzonen charakterisiert wird.

Zur Beurteilung der Toxizität der Feinfraktionen müssen auch enthaltene Schwermetalle und die damit verbundene höhere Bioverfügbarkeit dieser Elemente berücksichtigt werden, wenn sie an anorganische oder organische Partikel gebunden sind und in den Organismus eingetragen werden. Dadurch, dass diese Systeme die Möglichkeit haben, die Blut-Hirn-Schranke ohne eine größere Metabolisierung zu passieren und auch direkt in die Zellen gelangen können, kann es durch den Eintrag von toxischen Elementen außerdem zu einer Verstärkung der Toxizität der NP kommen.^{182, 200} Es wäre eine detailliertere Untersuchung der genommenen Proben mit komplementären Techniken wie SEM-EDX oder AF4-ICP-MS zusätzlich zu den durchgeführten Untersuchungen mit der SdFFF-ICP-MS notwendig gewesen. Für eine aussagekräftigere Untersuchung müssten außerdem eine wiederholte und breitere Beprobung des Untersuchungsgebietes auch unter Miteinbeziehung von Datierungsmethoden und eine Beprobung des Porenwassers durchgeführt werden. In zukünftigen Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten zusätzlich weitere metallische NP eingeschlossen werden. Die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erhoben wurden, zeigen, dass die verfolgte Zielstellung, NP in Sedimentproben nachzuweisen und die Anwendbarkeit der entwickelten und validierten Methoden auf diese komplexen Proben anzuwenden, erfolgreich umgesetzt werden konnte. Es war möglich, sowohl die Gesamtkonzentration an Ti als auch die Konzentration der Partikelfractionen zu ermitteln, diesbezüglich einen Trend innerhalb des untersuchten Sedimentkernes zu erkennen und hieraus durch Betrachtung der Zeitlinie der Proben erste Rückschlüsse auf die möglichen Gründe für den Anstieg zu ziehen. Die erhaltenen relativen Standardabweichungen der Partikelmessungen lagen im Bereich von 5–10 %, was innerhalb der Messunsicherheit für das betrachtete Gesamtsystem liegt, die sich aus der Methodvalidierung ergeben hat. Abschließend muss beachtet werden, dass noch viele Fragen zur Bewertung und Quantifizierung von Nanomaterialien in der Umwelt offengeblieben sind, da es sich um eine der komplexesten Fragestellungen der letzten Jahrzehnte im Bereich der Umweltanalytik handelt und eine eindeutige Unterscheidung von anthropogenen und natürlichen Partikeln zurzeit noch nicht möglich ist. Dennoch stellt diese Arbeit einen wesentlichen Schritt zur Erforschung des Verhaltens von Nanomaterialien dar.

5. Zusammenfassung/Ausblick

Die vorliegende Arbeit diente der Etablierung neuer Messverfahren zur Charakterisierung und Quantifizierung von TiO_2 -NP und der Anwendung dieser Verfahren auf verschiedene Umweltproben. Dadurch sollten das Verhalten und die Freisetzung der Partikel in der Umwelt charakterisiert werden. Die Arbeit ist in drei Hauptbereiche untergliedert. Zunächst sollten die Detektion und Quantifizierung von Ti in komplexen Proben optimiert und validiert werden. Mithilfe der ICP-MS/MS konnte die Detektion von Ti in interferierten Medien erfolgreich optimiert werden, was eine der Grundvoraussetzungen darstellt, um TiO_2 -NP in Umweltkompartimenten charakterisieren und quantifizieren zu können. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Anpassung und Optimierung des Analysesystems, bestehend aus SdFFF in Kombination mit der ICP-MS bzw. der ICP-MS/MS für die Quantifizierung und Charakterisierung von TiO_2 -NP. Des Weiteren sollte ein Verfahren zur quantitativen Extraktion von TiO_2 -NP aus Sediment- und Wasserproben entwickelt werden, da es nur mit einer verlässlichen Extraktion und einer ausreichenden Anreicherung der Zielanalyten möglich ist, diese in den komplexen Umweltproben verlässlich zu quantifizieren und zu charakterisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich ein aus drei Hauptkomponenten (Probenvorbereitung, Trennung, Detektion) bestehendes Verfahren zur Quantifizierung und Charakterisierung von TiO_2 -NP in Umweltkompartimenten entwickelt. Die Untersuchungen begannen mit der Optimierung der Detektion von Ti in stark interferierten Medien mittels ICP-MS/MS. Dazu wurden verschiedene Parameter wie die Art und die Flussrate des Reaktionsgases (O_2 , NH_3) untersucht, wobei niedrige Nachweisgrenzen für Ti durch mit Ca angereicherte Lösungen realisiert werden konnten. Diese lagen bei $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$ (O_2 -Modus) bzw. $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ (NH_3 -Modus) und ergaben Wiederfindungen zwischen 98 und 102 %. Im weiteren Verlauf wurde die Trennung mittels FFF analysiert. Durch Justage der Geräteparameter-Flussrate, des initialen Trennfelds, der Abfallkonstante bzw. der Eluenten und des Injektionsvolumens konnten die Kenngrößen wie Auflösung, Laufzeit und Wiederfindung optimiert werden. Die optimierte Methode zeigte eine für die Sedimentationsfraktionierung vergleichsweise hohe Auflösung. Zusätzlich konnten Wiederfindungsraten von ca. 90 % realisiert werden. Allerdings wurden bei dieser Methode im Vergleich zur asymmetrischen FFF bzw. zur HPLC-Analytik bedeutend längere Messzeiten nötig. Die untere Größenbestimmungsgrenze lag im Bereich zwischen 20 und 30 nm.

Dennoch kann die entwickelte Methode als robust bezeichnet werden und einen hohen dynamischen Bereich der messbaren Partikelgrößen abdecken, der von 20 bis zu 2000 nm reicht, wobei sich die Elution ab $> 1\mu\text{m}$ umdrehen kann. Die im Rahmen der Untersuchung festgestellten geringen Wiederfindungen konnten außerdem auf zwei Phänomene begrenzt werden, mit denen wie folgt umgegangen wurde: Effekte durch die Adsorption der Partikel am Kanalboden durch unzureichende Abstoßungskraft konnten durch die Einstellung eines leicht basischen pH-Wertes (pH 9–12) des Eluenten reduziert werden. Die Bildung von Aggregaten bzw. Agglomeraten bei der Suspension von Partikellösungen konnte durch den Einsatz von fokussierter Ultraschallbehandlung der Proben signifikant verringert werden. Die hohe Robustheit und der große dynamische Bereich bestätigen auch die Systemeignung für die Charakterisierung und Messung von komplexen Umweltproben wie Sedimentextrakten oder Wasserproben. Durch die Verbindung der Sd-FFF mit der ICP-MS konnten bereits niedrige Konzentrationen von Ti-Partikeln in den Umweltproben detektiert und zusätzlich weitere Elementinformationen aufgenommen werden. Die Versuche mit Umweltproben zeigten aber auch die Notwendigkeit, die Proben entsprechend aufzuarbeiten, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Diesbezüglich wurde im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich ein Verfahren zur Extraktion und Anreicherung von TiO_2 -Partikeln aus Sedimentproben auf der Basis der Arbeit von Plathe et al. entwickelt. Durch die Optimierung konnten hohe Wiederfindungsraten von bis zu 95 % für die TiO_2 -Partikel aus Sedimenten realisiert werden, wobei nur ein minimaler Einfluss auf die Größenverteilung während der Aufarbeitung bestand.

Nach der erfolgreichen Implementierung des Extraktionsverfahrens wurden verschiedene kommerziell erhältliche TiO_2 -Partikel anhand unterschiedlicher Parameter charakterisiert. Insbesondere die Elementverteilung, die Größenverteilung und die Isotopenverteilung wurden bei den Partikeln untersucht und miteinander verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass einzelne, aber nicht alle Partikel anhand ihrer Elementverteilung unterschieden werden können. Hierbei muss zudem die Einschränkung beachtet werden, dass die Unterscheidung nur in hochreinen Lösungen und bei der Aufarbeitung von reinen TiO_2 -Partikeln möglich ist, während in komplexeren Umweltproben eine Differenzierung durch die Einflüsse der Matrix nicht mehr getroffen werden kann. Bei der Größenverteilung können ebenfalls einzelne Partikel anhand des durchschnittlichen Durchmessers unterschieden werden. Dies ist aber schon bei einer Mischung aus zwei bis drei verschiedenen Partikeln nicht mehr durchführbar, da durch die Überschneidung der beiden Größenverteilungen eine Trennung nicht mehr vorgenommen werden kann. Um die Aussagekraft der Analysen zu erhöhen, müssten mehrere Analysetechniken kombiniert werden, um beispielsweise die Komplexität der Proben vor der

SP-ICP-MS deutlich zu reduzieren. Im Rahmen der Untersuchung der Isotopie konnte gezeigt werden, dass verschiedene Partikel auch unterschiedliche Isotopien aufweisen, dass sich die Isotopenverhältnisse nach Einbeziehung der Probeninhomogenität in die Berechnung der Gesamtunsicherheit allerdings überlappen, sodass eine Unterscheidung nicht mehr ohne Weiteres vorgenommen werden kann. Hier müssten Methoden entwickelt bzw. angewendet werden, um die Aufschlüsse von Spurenelementen zu bereinigen, die die Isotopie beeinflussen – beispielsweise über spezielle Anwendungen der Ionenaustauschchromatografie. Eine weitere Herausforderung stellt hier allerdings die in sich schon äußerst niedrige natürliche Variabilität der Titanisotopie von 3 bis 4 ppm dar, die selbst unter Einbeziehung aller Detektionstechniken eine Unterscheidung mit den bisherigen Werkzeugen der analytischen Chemie in Mischungen oder komplexen Proben nicht bzw. nur eingeschränkt ermöglicht.

Ziel der sich anschließenden Feldversuche am Hohendeicher See war es, das Verhalten von TiO_2 -NP in einem realen Umweltsystem und die Freisetzung sowie das Verhalten der Partikel im Verlauf einer Badesaison zu untersuchen. Hier konnte gezeigt werden, dass es Einflüsse anthropogener Partikel gibt, die auch mit der zeitaufwendigen SEM-EDX-Analyse identifiziert werden können. Dabei zeigte sich, dass in dem hochfrequentierten Badegewässer die Ti-Partikelkonzentration in der Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ pro Jahr um $13\text{--}14 \text{ mg kg}^{-1}$ zunimmt. Diese Zunahme kann nicht nur auf Korrosionseffekte innerhalb der vorhandenen TiO_2 -Partikel zurückgeführt werden. Die Zunahme kann sich in auf den Eintrag von TiO_2 durch anthropogene Einflüsse erklären. Dennoch ist eine sichere Unterscheidung zwischen anthropogenem TiO_2 und natürlichen Partikeln zurzeit nicht möglich, weswegen diese Ergebnisse nur als erster Schritt in Richtung der Quantifizierung von anthropogenen Einflüssen auf die Umwelt interpretiert werden können.

Im Rahmen der Untersuchung von Sedimentkernen aus dem Skagerrak wurden erhöhte Schwermetallkonzentrationen bei Station 10 zwischen 10 und 14 cm Probentiefe detektiert. Als mögliche Ursachen für den erhöhten Schwermetallgehalt wurden die Industrialisierung und der vermehrte Einsatz von chemischen Produkten vermutet, was durch die geschätzte Datierung auf Basis der Sedimentationsrate der Sedimentproben zwischen 1970 und 1980 realistisch ist. Die Untersuchung der Ti-Partikelkonzentration entlang des Tiefenprofils zeigte, dass nach ca. 10 cm Probentiefe eine deutliche Abnahme zu beobachten ist und dass die Konzentration nach dieser Sprungschicht verhältnismäßig konstant bleibt. Demnach hat die Partikelkonzentration in den letzten 20 bis 30 Jahren signifikant zugenommen, ist aber zurzeit noch unkritisch, da die korrespondierenden Partikelgrößen noch deutlich über 100 nm liegen und die Zunahme im

Vergleich zur Gesamtkonzentration vergleichsweise gering ist. Allerdings sollten zukünftige Ausfahrten und Beprobungen zur Bewertung der Gesundheit des Ökosystems und für zukünftige Risikobewertungen die partikulären Konzentrationen mitberücksichtigen, da diese Feinfraktionen auch entsprechende Schwermetalle enthalten können, die eine höhere Bioverfügbarkeit aufweisen, wenn sie an anorganische oder organische Partikel gebunden sind.

Zur Vertiefung des Verständnisses bedarf es regelmäßiger Untersuchungen zu diesem Thema, um Trends und mögliche Risikofaktoren aufdecken zu können und die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden und Ansätze weiter zu verfeinern. Hier sollten insbesondere weitere Proben aus dem Skagerrak untersucht werden, um die vorliegenden Ergebnisse weiter zu bestärken, weitere Einsichten zum Verhalten von anthropogenen NP in der marinen Umwelt zu gewinnen und die Größenverteilungen von Ti-Partikeln mit den Größenverteilungen von anderen Elementen zu vergleichen, um daraus Rückschlüsse auf assoziierte Partikel zu ziehen. Außerdem sollten entsprechende Risikoanalysen betrieben werden, beispielsweise hinsichtlich der Einflüsse, die an Partikel gebundene Schwermetalle auf die Toxizität dieser Verbindung haben. Zudem sollten weitere Methoden entwickelt und optimiert werden, die es erlauben, von einzelnen Partikeln simultan Größen- und Elementinformationen zu erhalten, da diese Techniken unter Umständen weitere und detailliertere Einblicke in das Verhalten von NP in der Umwelt bieten. In diesem Bereich existieren bisher hauptsächlich Techniken wie die SP-ICP-MS mit weiterentwickelten Detektoren wie der TOF-MassenspektrometrieMS. Es sollten jedoch Techniken mit einem wie im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten kombinierten Ansatz aus Trenntechniken mit Detektoren wie der SP-ICP-TOF-MS genutzt werden, um möglichst komplementäre Informationen zu erhalten. Wenn die injizierten Umweltproben entsprechend über die Zeit eluieren und damit bei Kombination mit Singlepartikeltechniken komplementäre Informationen (wie die Retentionszeit, die Peakintensität und -häufigkeit sowie die Elementverteilung) liefern, könnten weitere Verdünnungsschritte entfallen. Die gewonnenen Informationen lassen sich dann zur Gewinnung genauerer Einblicke in entsprechenden Risikobewertungen verarbeiten. Entscheidend für die zukünftige Betrachtung und den Erhalt von schlüssigen Ergebnissen ist ein gesamtheitlicher Blick auf diese Thematik unter der Zusammenarbeit von Biologen, Analytikern und Computertechnikern. Die validen Ergebnisse der Analysen müssen von Biologen über entsprechende Risikoanalysen beurteilt werden. Die erzeugten Daten sollten in weiteren Ansätzen in Computermodele gepflegt werden, um Freisetzungspfade zu modellieren und daraus weitere Orte für eine erweiterte Probenahme zu identifizieren, sodass schrittweise das Verständnis dieser Thematik im Bereich der Umweltanalytik gesteigert wird.

6. Literaturverzeichnis

1. K. Brack, L. T. Johannesson and R. L. Stevens, *Environ Geol*, 2001, **40**, 1232-1241.
2. R. Rosenberg, I. Cato, L. Forlin, K. Grip and J. Rodhe, *J Sea Res*, 1996, **35**, 1-8.
3. D. M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C. P. Higgins and J. F. Ranville, *J Anal Atom Spectrom*, 2012, **27**, 1131-1142.
4. S. M. Nickols-Richardson and K. E. Piehowski, *Minerva Biotechnol*, 2008, **20**, 117-126.
5. ISO/TS, *Journal*, 2008.
6. F. Gottschalk, T. Y. Sun and B. Nowack, *Environ Pollut*, 2013, **181**, 287-300.
7. C. Coll, D. Notter, F. Gottschalk, T. Y. Sun, C. Som and B. Nowack, *Nanotoxicology*, 2016, **10**, 436-444.
8. F. Gottschalk, C. Lassen, J. Kjoelholt, F. Christensen and B. Nowack, *Int J Env Res Pub He*, 2015, **12**, 5581-5602.
9. K. Aschberger, C. Micheletti, B. Sokull-Kluttgen and F. M. Christensen, *Environment International*, 2011, **37**, 1143-1156.
10. G. Federici, B. J. Shaw and R. D. Handy, *Aquat Toxicol*, 2007, **84**, 415-430.
11. V. H. Grassian, P. T. O'Shaughnessy, A. Adamcakova-Dodd, J. M. Pettibone and P. S. Thorne, *Environ Health Persp*, 2007, **115**, 397-402.
12. S. Singh and H. S. Nalwa, *J Nanosci Nanotechno*, 2007, **7**, 3048-3070.
13. L. Rocco, M. Santonastaso, F. Mottola, D. Costagliola, T. Suero, S. Pacifico and V. Stingo, *Ecotox Environ Safe*, 2015, **113**, 223-230.
14. R. Meena, K. Kajal and R. Paulraj, *Appl Biochem Biotech*, 2015, **175**, 825-840.
15. R. J. Honda, V. Keene, L. Daniels and S. L. Walker, *Environ Eng Sci*, 2014, **31**, 127-134.
16. V. Adam, S. Loyaux-Lawniczak and G. Quaranta, *Environ Sci Pollut R*, 2015, **22**, 11175-11192.
17. K. Syberg and S. F. Hansen, *Sci Total Environ*, 2016, **541**, 784-794.
18. K. A. D. Guzman, M. R. Taylor and J. F. Banfield, *Environ Sci Technol*, 2006, **40**, 1401-1407.
19. T. Papp, D. Schiffmann, D. Weiss, V. Castranova, V. Vallyathan and Q. Rahman, *Nanotoxicology*, 2008, **2**, 9-27.
20. M. Farre, K. Gajda-Schranz, L. Kantiani and D. Barcelo, *Anal Bioanal Chem*, 2009, **393**, 81-95.
21. A. Baun, N. B. Hartmann, K. D. Grieger and S. F. Hansen, *J Environ Monitor*, 2009, **11**, 1774-1781.
22. F. Laborda, E. Bolea, G. Cepria, M. T. Gomez, M. S. Jimenez, J. Perez-Arantegui and J. R. Castillo, *Anal Chim Acta*, 2016, **904**, 10-32.
23. A. Lopez-Serrano, R. M. Olivas, J. S. Landaluze and C. Camara, *Anal Methods-Uk*, 2014, **6**, 38-56.
24. M. D. Montano, G. V. Lowry, F. von der Kammer, J. Blue and J. F. Ranville, *Environ Chem*, 2014, **11**, 351-366.
25. H. J. Johnston, G. R. Hutchison, F. M. Christensen, S. Peters, S. Hankin, K. Aschberger and V. Stone, *Nanotoxicology*, 2010, **4**, 207-246.
26. P. Biswas and C.-Y. Wu, *J Air Waste Manage*, 2005, **55**, 708-746.
27. P. Christian, F. Von der Kammer, M. Baalousha and T. Hofmann, *Ecotoxicology*, 2008, **17**, 326-343.
28. E. Gaffet, *Cr Phys*, 2011, **12**, 648-658.
29. R. Kägi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt and M. Boller, *Environ Pollut*, 2008, **156**, 233-239.
30. L. P. Biró, K. Kertész, Z. Vértesy, G. I. Márk, Z. Bálint, V. Lousse and J. P. Vigneron, *Materials Science and Engineering: C*, 2007, **27**, 941-946.

31. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933-937.
32. S. Günter and C. Benedetto, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, **2003**, 3081-3098.
33. V. H. Grassian, *Acs Sym Ser*, 2010, **1045**, 15-33.
34. A. H. El-Sheikh and J. A. Sweileh, *Talanta*, 2007, **71**, 1867-1872.
35. G. V. Research, Marketresearch on Titanium dioxide, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/titanium-dioxide-industry>, (accessed 24.05.2018, 2018).
36. N. C. Müller and B. Nowack, *Environ Sci Technol*, 2008, **42**, 4447-4453.
37. M. H. Kathawala, S. J. Xiong, M. Richards, K. W. Ng, S. George and S. C. J. Loo, *Small*, 2013, **9**, 1504-1520.
38. T. Y. Sun, F. Gottschalk, K. Hungerbühler and B. Nowack, *Environ Pollut*, 2014, **185**, 69-76.
39. W. J. G. M. Peijnenburg, M. Baalousha, J. W. Chen, Q. Chaudry, F. von der Kammer, T. A. J. Kuhlbusch, J. Lead, C. Nickel, J. T. K. Quik, M. Renker, Z. Wang and A. A. Koelmans, *Crit Rev Env Sci Tec*, 2015, **45**, 2084-2134.
40. M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino and P. Le Coustumer, *J Chromatogr A*, 2005, **1093**, 156-166.
41. R. F. Domingos, M. A. Baalousha, Y. Ju-Nam, M. M. Reid, N. Tufenkji, J. R. Lead, G. G. Leppard and K. J. Wilkinson, *Environ Sci Technol*, 2009, **43**, 7277-7284.
42. L. O. Brown and J. E. Hutchison, *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 882-883.
43. T. G. Schaaff and A. J. Rodinone, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 10416-10422.
44. D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, J. M. Gardner, G. J. Meyer and G. Oskam, *P Soc Photo-Opt Ins*, 2007, **6650**, X6500-X6500.
45. J. X., H. T. and X. Y., *Advanced Materials*, 2003, **15**, 1205-1209.
46. M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, S. Feng and R. Xu, *Langmuir*, 1999, **15**, 8822-8825.
47. G. Yang, H. Ding, D. Chen, W. Ao, J. Wang and X. Hou, *Appl Surf Sci*, 2016, **376**, 227-235.
48. J. Winkler and U. Zorll, *Titandioxid*, Vincentz Network, Hannover, 2003.
49. D. S. R. Murthy, B. Gomathy, R. Bose and R. Rangaswamy, *Atom Spectrosc*, 1998, **19**, 14-17.
50. M. C. E. Lomer, R. P. H. Thompson, J. Commisso, C. L. Keen and J. J. Powell, *Analyst*, 2000, **125**, 2339-2343.
51. E. A. Abdel-Aal, I. A. Ibrahim, A. A. I. Afifi and A. K. Ismail, *Second International Conference on Processing Materials for Properties*, 2000, 955-960.
52. J. S. Tsuji, A. D. Maynard, P. C. Howard, J. T. James, C. W. Lam, D. B. Warheit and A. B. Santamaria, *Toxicol Sci*, 2006, **89**, 42-50.
53. M. Hassellöv, J. W. Readman, J. F. Ranville and K. Tiede, *Ecotoxicology*, 2008, **17**, 344-361.
54. K. Tiede, M. Hassellöv, E. Breitbarth, Q. Chaudhry and A. B. A. Boxall, *J Chromatogr A*, 2009, **1216**, 503-509.
55. A. Fairbrother and J. R. Fairbrother, *Ecotox Environ Safe*, 2009, **72**, 1327-1330.
56. T. Maier and H. C. Korting, *Skin Pharmacol Phys*, 2005, **18**, 253-262.
57. C. Contado and A. Pagnoni, *Anal Chem*, 2008, **80**, 7594-7608.
58. A. Popov, J. Lademann, A. Priezzhev and R. Myllyla, *Clinical and Biomedical Spectroscopy*, 2009, **7368**.
59. T. A. Robertson, W. Y. Sanchez and M. S. Roberts, *J Biomed Nanotechnol*, 2010, **6**, 452-468.

60. V. Sharma, S. K. Singh, D. Anderson, D. J. Tobin and A. Dhawan, *J Nanosci Nanotechno*, 2011, **11**, 3782-3788.
61. Y. Teow, P. V. Asharani, M. P. Hande and S. Valiyaveetil, *Chem Commun*, 2011, **47**, 7025-7038.
62. V. Nischwitz and H. Goenaga-Infante, *J Anal Atom Spectrom*, 2012, **27**, 1084-1092.
63. L. Suffner, Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg, 2013.
64. H. Matusiewicz and E. Stanisz, *Microchem J*, 2007, **86**, 9-16.
65. A. Cavicchioli and I. G. R. Gutz, *Anal Chim Acta*, 2001, **445**, 127-138.
66. J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez and J. A. Peres, *J Hazard Mater*, 2001, **83**, 255-264.
67. A. Cavicchioli and I. G. R. Gutz, *J Brazil Chem Soc*, 2002, **13**, 441-448.
68. Q. L. Li, S. Mahendra, D. Y. Lyon, L. Brunet, M. V. Liga, D. Li and P. J. J. Alvarez, *Water Res*, 2008, **42**, 4591-4602.
69. Y. C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto and I. Karube, *Anal Chem*, 2002, **74**, 3858-3864.
70. R. D. Handy, R. Owen and E. Valsami-Jones, *Ecotoxicology*, 2008, **17**, 315-325.
71. D. B. Warheit, C. M. Sayes, K. L. Reed and K. A. Swain, *Pharmacology & Therapeutics*, 2008, **120**, 35-42.
72. Z. N. Gheshlaghi, G. H. Riazzi, S. Ahmadian, M. Ghafari and R. Mahinpour, *Acta Bioch Bioph Sin*, 2008, **40**, 777-782.
73. M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H. C. Dubourguier and A. Kahru, *Chemosphere*, 2008, **71**, 1308-1316.
74. H. F. Wang, L. J. Du, Z. M. Song and X. X. Chen, *Nanomedicine-Uk*, 2013, **8**, 2007-2025.
75. A. Al-Kattan, A. Wichser, R. Vonbank, S. Brunner, A. Ulrich, S. Zuind and B. Nowack, *Environ Sci-Proc Imp*, 2013, **15**, 2186-2193.
76. J. Athinarayanan, V. S. Periasamy, M. A. Alsaif, A. A. Al-Warthan and A. A. Alshatwi, *Cell Biol Toxicol*, 2014, **30**, 89-100.
77. I. Hincapie, A. Caballero-Guzman, D. Hiltbrunner and B. Nowack, *Waste Manage*, 2015, **43**, 398-406.
78. A. Baun, N. B. Hartmann, K. Grieger and K. O. Kusk, *Ecotoxicology*, 2008, **17**, 387-395.
79. R. J. Griffitt, J. Luo, J. Gao, J. C. Bonzongo and D. S. Barber, *Environ Toxicol Chem*, 2008, **27**, 1972-1978.
80. A. Kahru, H. C. Dubourguier, I. Blinova, A. Ivask and K. Kasemets, *Sensors-Basel*, 2008, **8**, 5153-5170.
81. L. H. Hao, Z. Y. Wang and B. S. Xing, *J Environ Sci-China*, 2009, **21**, 1459-1466.
82. K. Wiench, W. Wohlleben, V. Hisgen, K. Radke, E. Salinas, S. Zok and R. Landsiedel, *Chemosphere*, 2009, **76**, 1356-1365.
83. T. J. Baker, C. R. Tyler and T. S. Galloway, *Environ Pollut*, 2014, **186**, 257-271.
84. N. B. Hartmann, S. Legros, F. Von der Kammer, T. Hofmann and A. Baun, *Aquat Toxicol*, 2012, **118**, 1-8.
85. I. Iavicoli, V. Leso, L. Fontana and A. Bergamaschi, *Eur Rev Med Pharmacol*, 2011, **15**, 481-508.
86. Q. L. Wu, A. Nouara, Y. P. Li, M. Zhang, W. Wang, M. Tang, B. P. Ye, J. D. Ding and D. Y. Wang, *Chemosphere*, 2013, **90**, 1123-1131.
87. B. Nowack, J. F. Ranville, S. Diamond, J. A. Gallego-Urrea, C. Metcalfe, J. Rose, N. Horne, A. A. Koelmans and S. J. Klaine, *Environ Toxicol Chem*, 2012, **31**, 50-59.
88. Y. Wu and T. Cheng, *Sci Total Environ*, 2016, **541**, 579-589.
89. C. Larue, H. Castillo-Michel, S. Sobanska, N. Trcera, S. Sorieul, L. Cecillon, L. Ouerdane, S. Legros and G. Sarret, *J Hazard Mater*, 2014, **273**, 17-26.

90. A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski and N. von Goetz, *Environ Sci Technol*, 2012, **46**, 2242-2250.
91. X. Y. Gao, S. T. Yin, M. L. Tang, J. T. Chen, Z. F. Yang, W. C. Zhang, L. Chen, B. Yang, Z. F. Li, Y. Y. Zha, D. Y. Ruan and M. Wang, *Biol Trace Elem Res*, 2011, **143**, 1616-1628.
92. J. Wang and W. X. Wang, *J Zhejiang Univ-Sc A*, 2014, **15**, 573-592.
93. H. H. Wang, R. M. Burgess, M. G. Cantwell, L. M. Portis, M. M. Perron, F. C. Wu and K. T. Ho, *Environ Toxicol Chem*, 2014, **33**, 1023-1029.
94. S. A. Cumberland and J. R. Lead, *J Chromatogr A*, 2009, **1216**, 9099-9105.
95. V. Chhasatia, Y. Sun, F. Zhou, L. W. Huang and H. Wang, *Imece 2008: Heat Transfer, Fluid Flows, and Thermal Systems, Vol 10, Pts a-C*, 2009, 1577-1586.
96. C. Vorster, L. Greeff and P. P. Coetzee, *S Afr J Chem-S-Afr T*, 2010, **63**, 207-214.
97. T. P. J. Linsinger, Q. Chaudhry, V. Dehalu, P. Delahaut, A. Dudkiewicz, R. Grombe, F. von der Kammer, E. H. Larsen, S. Legros, K. Löschner, R. Peters, R. Ramsch, G. Röbben, K. Tiede and S. Weigel, *Food Chem*, 2013, **138**, 1959-1966.
98. F. von der Kammer, P. L. Ferguson, P. A. Holden, A. Masion, K. R. Rogers, S. J. Klaine, A. A. Koelmans, N. Horne and J. M. Unrine, *Environ Toxicol Chem*, 2012, **31**, 32-49.
99. A. P. Gondikas, F. von der Kammer, R. B. Reed, S. Wagner, J. F. Ranville and T. Hofmann, *Environ Sci Technol*, 2014, **48**, 5415-5422.
100. M. Baalousha, F. V. Kammer, M. Motelica-Heino and P. Le Coustumer, *J Chromatogr A*, 2005, **1093**, 156-166.
101. M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino, H. S. Hilal and P. Le Coustumer, *J Chromatogr A*, 2006, **1104**, 272-281.
102. K. L. Plathe, F. von der Kammer, M. Hassellöv, J. Moore, M. Murayama, T. Hofmann and M. F. Hochella, *Environ Chem*, 2010, **7**, 82-93.
103. R. A. French, A. R. Jacobson, B. Kim, S. L. Isley, R. L. Penn and P. C. Baveye, *Environ Sci Technol*, 2009, **43**, 1354-1359.
104. L. J. Holmes, V. J. Robinson, P. R. Makinson and F. R. Livens, *Sci Total Environ*, 1995, **173**, 345-350.
105. W. M. White, F. Albarede and P. Telouk, *Chem Geol*, 2000, **167**, 257-270.
106. M. Rehkämper, M. Schönbächler and C. H. Stirling, *Geostandards Newsletter*, 2001, **25**, 23-40.
107. F. Albarede and B. Beard, *Rev Mineral Geochem*, 2004, **55**, 113-152.
108. R. J. B. Peters, G. van Bommel, Z. Herrera-Rivera, H. P. F. G. Helsper, H. J. P. Marvin, S. Weigel, P. C. Tromp, A. G. Oomen, A. G. Rietveld and H. Bouwmeester, *J Agr Food Chem*, 2014, **62**, 6285-6293.
109. F. Laborda, E. Bolea and J. Jimenez-Lamana, *Anal Chem*, 2014, **86**, 2270-2278.
110. R. J. Watling, B. F. Lynch and D. Herring, *J Anal Atom Spectrom*, 1997, **12**, 195-203.
111. H. W. Chen, T. Lee, D. C. Lee and Y. Iizuka, *Terr Atmos Ocean Sci*, 2009, **20**, 703-712.
112. M. Hadioui, S. Leclerc and K. J. Wilkinson, *Talanta*, 2013, **105**, 15-19.
113. R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS : a tutorial for beginners*, CRC Press, Boca Raton, Fla. u.a., 3. ed. edn., 2013.
114. J. A. C. Broekaert, in *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, DOI: 10.1002/3527606653.ch1, pp. 4-33.
115. H. Günzler, A. M. Bahadir, R. Borsdorf, K. Danzer, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, I. Lüderwald, G. Schwedt, G. Tölg, H. Wisser and SpringerLink, *Elementaranalytik: Highlights aus dem Analytiker-Taschenbuch*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996.
116. O. T. Butler, J. M. Cook, C. F. Harrington, S. J. Hill, J. Rieuwerts and D. L. Miles, *J Anal Atom Spectrom*, 2006, **21**, 217-243.

117. L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano and F. Vanhaecke, *Anal Chim Acta*, 2014, **809**, 1-8.
118. J. D. Fassett, E. S. Beary, X. X. Xiong and L. J. Moore, *Anal Chem*, 1994, **66**, 1027-1031.
119. T. Potouridis, J. Volker, H. Alsenz, M. Oetken and W. Puttmann, *Anal Bioanal Chem*, 2014, **406**, 2495-2502.
120. W. van Bussel, F. Kerkhof, T. van Kessel, H. Lamers, D. Nous, H. Verdonk, B. Verhöven, N. Boer and H. Toonen, *Atom Spectrosc*, 2010, **31**, 81-88.
121. S. D. Tanner, V. I. Baranov and D. R. Bandura, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, **57**, 1361-1452.
122. O. Borovinskaya, S. Gschwind, B. Hattendorf, M. Tanner and D. Günther, *Anal Chem*, 2014, **86**, 8142-8148.
123. A. Retzmann, T. Zimmermann, D. Präfrock, T. Prohaska and J. Irrgeher, *A fully automated simultaneous single-stage separation of Sr, Pb, and Nd using DGA Resin for the isotopic analysis of marine sediments*, 2017.
124. K. Khosravi, M. E. Hoque, B. Dimock, H. Hintelmann and C. D. Metcalfe, *Anal Chim Acta*, 2012, **713**, 86-91.
125. S. Faucher and G. Lespes, *J Trace Elem Med Bio*, 2015, **32**, 40-44.
126. L. Yang, *Mass spectrometry reviews*, 2009, **28**, 990-1011.
127. J. Irrgeher and T. Prohaska, *Anal Bioanal Chem*, 2016, **408**, 369-385.
128. J. Irrgeher and T. Prohaska, *Instrumental isotopic fractionation*, 2015.
129. L. Halicz, A. Galy, N. S. Belshaw and R. K. O'Nions, *J Anal Atom Spectrom*, 1999, **14**, 1835-1838.
130. J. Zhang, N. Dauphas, A. M. Davis and A. Pourmand, *J Anal Atom Spectrom*, 2011, **26**, 2197-2205.
131. I. Leya, M. Schönbächler, U. Wiechert, U. Krähenbühl and A. Halliday, *High precision titanium isotope measurements on geological samples by high resolution MC-ICPMS*, 2007.
132. M. A. Millet and N. Dauphas, *J Anal Atom Spectrom*, 2014, **29**, 1444-1458.
133. S. Kappel, S. F. Boulyga, L. Dorta, D. Günther, B. Hattendorf, D. Koffler, G. Laaha, F. Leisch and T. Prohaska, *Anal Bioanal Chem*, 2013, **405**, 2943-2955.
134. F. von der Kammer, P. L. Ferguson, P. A. Holden, A. Masion, K. R. Rogers, S. J. Klaine, A. A. Koelmans, N. Horne and J. M. Unrine, *Environ Toxicol Chem*, 2012, **31**, 32-49.
135. H. Zanker and A. Schierz, *Annu Rev Anal Chem*, 2012, **5**, 107-132.
136. S. B. Sant, *Materials and Manufacturing Processes*, 2012, **27**, 1462-1463.
137. P. Rossé and J. L. Loizeau, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, **217**, 109-120.
138. A. Ulrich, S. Losert, N. Bendixen, A. Al-Kattan, H. Hagendorfer, B. Nowack, C. Adlhart, J. Ebert, M. Lattuada and K. Hungerbühler, *J Anal Atom Spectrom*, 2012, **27**, 1120-1130.
139. H. Hagendorfer, R. Kaegi, M. Parlinska, B. Sinnet, C. Ludwig and A. Ulrich, *Anal Chem*, 2012, **84**, 2678-2685.
140. S. T. Kim, H. K. Kim, S. H. Han, E. C. Jung and S. Lee, *Microchem J*, 2013, **110**, 636-642.
141. S. T. Kim, D. Y. Kang, S. H. Lee, W. S. Kim, J. T. Lee, H. S. Cho and S. H. Kim, *J Liq Chromatogr R T*, 2007, **30**, 2533-2544.
142. P. J. P. Cardot, S. Rasouli and P. Blanchart, *J Chromatogr A*, 2001, **905**, 163-173.
143. J. Soto-Alvaredo, M. Montes-Bayon and J. Bettmer, *Anal Chem*, 2013, **85**, 1316-1321.
144. X. X. Zhou, R. Liu and J. F. Liu, *Environ Sci Technol*, 2014, **48**, 14516-14524.
145. J. C. Giddings, K. D. Caldwell, H. K. Jones and M. N. Myers, *Abstr Pap Am Chem S*, 1985, **190**, 115-Ine.

146. J. C. G. K. C. M. E. Schimpf, *Field-Flow Fractionation Handbook*, John Wiley and Sons, United States of America, 2001.
147. C. A. Sotebier, F. S. Bierkandt, S. Rades, N. Jakubowski, U. Panne and S. M. Weidner, *J Anal Atom Spectrom*, 2015, **30**, 2214-2222.
148. J. C. Giddings, F. J. F. Yang and M. N. Myers, *Anal Chem*, 1974, **46**, 1917-1924.
149. P. J. Wyatt, *J Colloid Interface Sci*, 1998, **197**, 9-20.
150. A. Zattoni, D. C. Rambaldi, P. Reschiglian, M. Melucci, S. Krol, A. M. C. Garcia, A. Sanz-Medel, D. Roessner and C. Johann, *J Chromatogr A*, 2009, **1216**, 9106-9112.
151. R. Winter and F. Noll, *Journal*, 1998, DOI: 10.1007/978-3-663-05794-9.
152. R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski and U. Dahmen, *Physical review letters*, 2009, **102**, 096101.
153. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott and N. J. Halas, *Chemical Physics Letters*, 1998, **288**, 243-247.
154. J. F. Ranville, D. J. Chittleborough and R. Beckett, *Soil Sci Soc Am J*, 2005, **69**, 1173-1184.
155. Z. X. Luo, Z. H. Wang, B. Xu, I. L. Sarakiotis, G. Du Laing and C. Z. Yan, *J Zhejiang Univ-Sc A*, 2014, **15**, 593-605.
156. K. Tiede, A. B. A. Boxall, D. Tiede, S. P. Tear, H. David and J. Lewis, *J Anal Atom Spectrom*, 2009, **24**, 964-972.
157. Y. Y. Su, W. Wang, Z. M. Li, H. Deng, G. Q. Zhou, J. Xu and X. J. Ren, *J Anal Atom Spectrom*, 2015, **30**, 1184-1190.
158. L. H. Liu, B. He, Q. Liu, Z. J. Yun, X. T. Yan, Y. M. Long and G. B. Jiang, *Angew Chem Int Edit*, 2014, **53**, 14476-14479.
159. O. Borovinskaya, S. Gschwind, B. Hattendorf, M. Tanner and D. Günther, *Anal Chem*, 2014, **86**, 8142-8148.
160. A. Praetorius, A. Gundlach-Graham, E. Goldberg, W. Fabienke, J. Navratilova, A. Gondikas, R. Kaegi, D. Günther, T. Hofmann and F. von der Kammer, *Environmental Science: Nano*, 2017, **4**, 307-314.
161. R. F. Domingos, N. Tufenkji and K. J. Wilkinson, *Environ Sci Technol*, 2009, **43**, 1282-1286.
162. A. Siripinyanond, R. M. Barnes and D. Amarasiriwardena, *J Anal Atom Spectrom*, 2002, **17**, 1055-1064.
163. K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David and M. Hassellöv, *Food Addit Contam A*, 2008, **25**, 795-821.
164. J. F. Liu, J. B. Chao, R. Liu, Z. Q. Tan, Y. G. Yin, Y. Wu and G. B. Jiang, *Anal Chem*, 2009, **81**, 6496-6502.
165. S. M. Khezri, S. M. Shariat and S. Tabibian, *Toxicol Ind Health*, 2013, **29**, 697-703.
166. J. Navratilova, A. Praetorius, A. Gondikas, W. Fabienke, F. von der Kammer and T. Hofmann, *Int J Env Res Pub He*, 2015, **12**, 15020.
167. L. X. Y. Li, G. Hartmann, M. Doblinger and M. Schuster, *Environ Sci Technol*, 2013, **47**, 7317-7323.
168. S. J. Yu, Y. G. Yin and J. F. Liu, *Environ Sci-Proc Imp*, 2013, **15**, 78-92.
169. L. X. Y. Li and K. Leopold, *Anal Chem*, 2012, **84**, 4340-4349.
170. L. Zhao, H. Q. Qin, R. A. Wu and H. F. Zou, *J Chromatogr A*, 2012, **1228**, 193-204.
171. J. Navratilova, A. Prätorius, A. Gondikas, W. Fabienke, F. von der Kammer and T. Hofmann, *Int J Env Res Pub He*, 2015, **12**, 15756-15768.
172. F. D. U. Bathmann, M. Glockzin, M. Gogina, M. Lipka, and T. S. C. Naderipour, K. Schulz, L. Umlauf, J. Wölfel, M. L. Zettler, T. Zimmermann, *Coastal benthic environments in North and Baltic Sea: Evaluation of processes and transports at the sediment-water interface*, 2016.

173. K. Danzer, in *Akkreditierung und Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, ed. H. Günzler, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994, DOI: 10.1007/978-3-662-11098-0_5, pp. 71–103.
174. K. Danzer, C. Fischbacher, H. Hobert and K.-U. Jagemann, eds., *Chemometrik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
175. J. W. Einax, H. W. Zwanziger and S. Geiß, *Chemometrics in Environmental Analysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 1997.
176. K. Danzer, C. Fischbacher, H. Hobert and K.-U. Jagemann, in *Chemometrik*, eds. K. Danzer, C. Fischbacher, H. Hobert and K.-U. Jagemann, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001, DOI: 10.1007/978-3-642-56584-7_1, pp. 1–11.
177. F. P. Varmuza K., *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
178. J. H. Ward, *Journal of the American Statistical Association*, 1963, **58**, 236–244.
179. J. Soto-Alvaredo, F. Dutschke, J. Bettmer, M. Montes-Bayon, D. Pröfrock and A. Prange, *J Anal Atom Spectrom*, 2016, **31**, 1549-1555.
180. G. A. Koyanagi, M+ Database, <http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/element/Ca.html>, (accessed 17.06.2018, 2018).
181. T. Bunhu, A. Kindness and B. S. Martincigh, *S Afr J Chem-S-Afr T*, 2011, **64**, 139-143.
182. J. Vidmar, R. Milacic, V. Golja, S. Novak and J. Scancar, *Anal Methods-Uk*, 2016, **8**, 1194-1201.
183. I. Lopez-Heras, Y. Madrid and C. Camara, *Talanta*, 2014, **124**, 71-78.
184. D. Beltrami, D. Calestani, M. Maffini, M. Suman, B. Melegari, A. Zappettini, L. Zanotti, U. Casellato, M. Careri and A. Mangia, *Anal Bioanal Chem*, 2011, **401**, 1401-1409.
185. G. A. Zachariadis and E. Sahanidou, *J Pharmaceut Biomed*, 2009, **50**, 342-348.
186. F. Dutschke, J. Irrgeher and D. Pröfrock, *Anal Methods-Uk*, 2017, **9**, 3626-3635.
187. M. Aramendia, M. Resano and F. Vanhaecke, *J Anal Atom Spectrom*, 2009, **24**, 41-50.
188. E. Industrie, Produktinformation, <http://corporate.evonik.de/de/produkte/productfinder/pages/product-details.aspx?productId=43529&searchText=AeroDisp>, (accessed 22.05.2018, 2018).
189. R. J. Watling, H. K. Herbert, D. Delev and I. D. Abell, *Spectrochim Acta B*, 1994, **49**, 205-219.
190. N. Mahmood, N. Petraco and Y. He, *Anal Bioanal Chem*, 2012, **402**, 861-869.
191. V. S. Selih, M. Sala and V. Drgan, *Food Chem*, 2014, **153**, 414-423.
192. S. Doker, O. Aydemir and M. Uslu, *Anal Lett*, 2014, **47**, 2080-2094.
193. J. C. Beani, *Ann Dermatol Vener*, 2012, **139**, 261-272.
194. F. F. F. Silva, E. Ricci and C. R. E. Mansur, *Drug Dev Ind Pharm*, 2013, **39**, 1378-1388.
195. M. Baalousha, B. Stolpe and J. R. Lead, *J Chromatogr A*, 2011, **1218**, 4078-4103.
196. T. Poiger, H. R. Buser, M. E. Balmer, P. A. Bergqvist and M. D. Müller, *Chemosphere*, 2004, **55**, 951-963.
197. S. Wagner, A. Gondikas, E. Neubauer, T. Hofmann and F. von der Kammer, *Angew Chem Int Edit*, 2014, **53**, 12398-12419.
198. A. Robijn, *Bachelor Thesis*, 2010, 26.
199. M. Baalousha, F. V. D. Kammer, M. Motelica-Heino, M. Baborowski, C. Hofmeister and P. Le Coustumer, *Environ Sci Technol*, 2006, **40**, 2156-2162.
200. K. Juganson, A. Ivask, I. Blinova, M. Mortimer and A. Kahru, *Beilstein J Nanotech*, 2015, **6**, 1788-1804.

7. Anhang

7.1 Ergänzende Informationen

Tabelle 30: Probenliste Hohendeicher See: Es wurden jeweils immer Sediment und Wasserproben genommen

Proben-ID	Beprobungsdatum	Luft-/Wasser- temperatur (°C)	pH-Wert	Leitfähigkeit ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Dezember 2016 (West)	20.12.2016	3 / 5,2	7,83	673
Dezember 2016 (Süd)	20.12.2016	2 / 5,3	7,68	699
September 2016 (West)	23.09.2016	17 / 19,6	8,15	690
September 2016 (Süd)	23.09.2016	12 / 19,6	8,06	689
Juni 2016 (West)	01.06.2016	24 / 19,2	8,08	684
Juni 2016 (Süd)	01.06.2016	21 / 19,1	7,98	685
Juni 2015 (West)	01.06.2015	22 / 18,5	8,14	674

Tabelle 31: Probenliste Skagerrak: Probenahmekampagne im Rahmen der Ausfahrt MSM 50

Probenahme	Datum	Koordinaten	Wassertiefe (m)	Kernlänge (cm)
Station 10	10.01.2016	58° 2,01' N; 9° 30,00' E	426	40
Station 14	11.01.2016	58° 2,88' N; 9° 34,82' E	386	22

Anhang

Tabelle 32: Ergebnisse der Multielementbestimmung in $\mu\text{g kg}^{-1}$ für den Sedimentkern der Forschungsfahrt MSM50 von Station 10, angegeben als Mittelwert (n = 3) und Standardabweichung

MSM50	Gemessenes Isotop		⁹ Be	⁴⁵ Sc	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr
Station 10	Massenshift							
	Messmodus		No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas
	LOD	$\mu\text{g kg}^{-1}$	22,87	1248,11	37,94	4265,45	15,30	149,24
	LOQ	$\mu\text{g kg}^{-1}$	75,61	4065,02	106,03	12502,96	46,82	483,51
2 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1205,54 ±21,21	23688,24 ±1078,92	14350,84 ±552,58	82669,47 ±3547,03	94322,66 ±2540,39	244573,57 ±6450,55
4 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1223,87 ±29,46	24530,57 ±764,54	14304,83 ±285,94	82694,1 ±1196,3	96678,21 ±865,31	240744,94 ±3046,58
6 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1263,21 ±12,88	24597,1 ±716,67	14650,22 ±496,26	88188,54 ±3723,93	98811,02 ±2269,69	243177,35 ±5681,1
8 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1296,46 ±65,74	24088,01 ±1325,09	14178,28 ±716,4	86405,18 ±1769,18	99962,82 ±4069	245076,66 ±10921,84
10 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1259,44 ±6,69	24162,27 ±1482,61	14171,69 ±479,84	84541,35 ±2670,98	99208,34 ±3878,23	242170,68 ±9682,56
12 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1304,91 ±27,34	24490,64 ±1335,48	14255,65 ±764,56	87578,2 ±2552,74	100944,15 ±2191,86	237674,6 ±3688,06
14 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1358,93 ±6,95	24105,62 ±951,12	14258,82 ±98,46	88987,45 ±1623,76	103847,39 ±2019,83	239429,51 ±5052,76
16 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1429,74 ±93,71	26509,2 ±2485,56	14867,92 ±785,68	91681,73 ±4947,4	107972,35 ±5488,24	259750,75 ±11641,86
18 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1363,6 ±50,41	23889,39 ±633,88	14698,19 ±321,73	91638,32 ±2148,31	105625,35 ±3389,26	258517,67 ±9213,28
20 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1255,41 ±52,33	24157,92 ±1764,68	13853,75 ±317,4	84202,16 ±2436,14	98798,12 ±1504,16	250344,1 ±4733,32
22 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1270,79 ±89,22	22248,04 ±828,41	13905,57 ±699,69	91846,94 ±1719,19	97683,07 ±4671,36	247810,51 ±12135,55
24 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1660,9 ±85,92	23132,63 ±746,82	15222,18 ±458,83	92339,92 ±2602,3	97421,22 ±2493,68	237864,96 ±5928,75
26 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1704,02 ±52,35	22763,84 ±1067,39	15224,03 ±646,78	93496,1 ±4268,63	97575,64 ±3474,9	235268,6 ±8536,4
28 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1659,23 ±31,44	22056,91 ±209,51	15253,09 ±427,84	99370,62 ±11434,96	95338,41 ±1266,69	236447,87 ±3102,53
30 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1654,3 ±83,05	21805,86 ±490,87	15247,78 ±389,2	103009,55 ±9417,18	96864,6 ±2252,39	256064,04 ±4509,17
32 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1707,2 ±74,67	23273,4 ±797,3	15889,95 ±788,88	100766,67 ±6387,68	100407,39 ±5035,93	289099,17 ±14484,58
34 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1603,58 ±13,13	21205,79 ±392,36	14491,6 ±379,71	88896,9 ±3969,66	90141,15 ±119,36	280675,44 ±4420,08
36 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1668,05 ±117,09	22070,04 ±1049,34	16054,21 ±788,46	100922,12 ±8375,2	98210,03 ±4264,73	278920,9 ±13506,72
38 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1860,06 ±256,11	24492,59 ±3028,71	17526,14 ±2215,53	107977,91 ±15675,65	105424,45 ±7516,79	300727,84 ±40105,15
40 cm	MW und SD(n=3)	$\mu\text{g kg}^{-1}$	1606,99 ±90,49	20963,06 ±737,29	14724,76 ±851,7	100301,5 ±12032,73	90425,04 ±6182,07	240282,03 ±13663,07

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		⁹⁰ Zr	¹⁰⁷ Ag	¹²⁵ Te	¹³³ Cs	¹³⁷ Ba	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce
Station 10	Massenshift								
	Messmodus		No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas
	LOD	µg kg ⁻¹	821,83	3,17	48,18	9,69	38,76	5,00	11,87
	LOQ	µg kg ⁻¹	2735,91	7,17	153,91	31,74	105,93	16,16	31,24
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	85617,54 ±2653,01	121,4 ±7,22	83,71 ±10,83	6496,28 ±169,05	567754,76 ±14150,08	31332,06 ±396,54	63374,53 ±841,75
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	90454,28 ±1682,67	119,82 ±3,72	120,03 ±47,98	6624,57 ±44,24	558682,3 ±4843,98	31679,35 ±127,8	64629,99 ±482,35
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	93806,7 ±1893,85	118,33 ±2,1	104,34 ±10,71	6748,33 ±106,33	577196,08 ±8300,03	32876,84 ±502,76	66848,31 ±959,22
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	94519,52 ±4724,64	130,72 ±9,25	76,94 ±16,32	6803,7 ±298,87	600181,56 ±24359,51	32992,92 ±1588,1	66679,63 ±2972,5
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	92564,32 ±4810,15	118,79 ±6,11	100,49 ±16,28	6676,64 ±236,16	618536,53 ±17038,49	33066,68 ±1034,1	66712,71 ±2392,38
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	93324,8 ±581,67	119,93 ±4,94	75,04 ±10,72	6750,22 ±103,75	666641,89 ±10498,79	33350,06 ±285,26	67402,1 ±355,52
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	93152,76 ±1648,24	120,69 ±5,55	48,2 ±26,8	7084,86 ±94,43	759726,25 ±16895,65	33953,74 ±586,73	69110,8 ±1368,16
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	97540,84 ±5357,05	133,18 ±14,9	106,93 ±9,41	7187,83 ±322,02	788301,06 ±30634,05	35355,18 ±1310,62	71138,77 ±2605,19
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	106960,67 ±1205,23	121,88 ±7,3	116,92 ±20,57	7035,18 ±218,47	762280 ±21393,51	34666,67 ±1090,54	70276,78 ±1625,62
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	95136,5 ±1363,24	130,44 ±4,93	82,35 ±3,2	6428,21 ±80,6	732183,09 ±3713,89	32593,83 ±239,19	66033,08 ±823,99
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	96837,08 ±1159,71	126,75 ±4,89	91,85 ±31,13	6472,25 ±287,57	675795,47 ±29957,85	32788,39 ±1530,75	65764 ±2965,16
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	96833,08 ±3246,02	130,45 ±5,52	121,9 ±8,47	6328,54 ±157,69	647044,58 ±15731,34	31608,05 ±669,32	63345,39 ±1234,79
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	96382,85 ±5102,38	128,17 ±8,95	93,75 ±7,34	6394,48 ±238	639716,61 ±23184,82	31858,55 ±1046,22	64380,74 ±1437,25
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	94230,07 ±2733,55	132,91 ±6,93	104,95 ±20,68	6260,35 ±76,02	630091,89 ±9995,4	30993,64 ±503,53	62733,18 ±1001,82
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	87590,36 ±1580,05	130,24 ±4,11	92,27 ±9,14	6387,55 ±129,4	664439,53 ±12322,32	31915,38 ±766,35	64030,38 ±1441,37
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	96954,38 ±2428,89	147,13 ±8,61	105,67 ±14,64	6608,77 ±323,99	705483,55 ±35565,95	33386,54 ±1624,78	66710,32 ±3229,84
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	88133,55 ±4982,77	138,28 ±10,24	117,02 ±28,14	5890,61 ±84,51	721655,66 ±12647,91	30390,48 ±446,64	61026,44 ±1003,23
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	87440,4 ±3609,08	149,77 ±14,14	69,02 ±35,64	6379,22 ±314,4	672066,27 ±31091,93	32229,06 ±1571,31	64571,18 ±2829,67
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	99761,47 ±10022,56	146,85 ±22,96	124,51 ±12,02	7099,83 ±765,11	759507,79 ±97888,6	35546,31 ±3996,33	72088,77 ±8639,24
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	80822,61 ±4223,69	133,5 ±15,95	123,79 ±19,48	6044,59 ±353,28	745629,98 ±39153,44	30169,08 ±1765,18	61075,58 ±3228,83

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy
Station 10	Massenshift								
	Messmodus		No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas
	LOD	µg kg ⁻¹	0,92	3,88	5,09	0,78	2,91	1,16	4,26
	LOQ	µg kg ⁻¹	2,59	12,72	16,35	1,98	8,42	3,29	13,67
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7450,76 ±99,63	27761,53 ±463,82	5264,42 ±86,89	1128,06 ±24,43	4660,95 ±98,22	676,45 ±14,59	3777,98 ±82,98
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7551,16 ±86,23	28337,19 ±237,09	5332,98 ±49,86	1193,64 ±79,94	4730,53 ±24,63	684,54 ±4,7	3777,25 ±28,44
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7799,87 ±110,49	29264,08 ±530,81	5517,13 ±96,03	1190,4 ±13,57	4867,28 ±67,3	704,45 ±9,87	3839,76 ±73,04
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7728,41 ±350,97	29023,11 ±1335,87	5475,24 ±232,34	1186,56 ±50,24	4817,1 ±220,72	701,74 ±31,8	3817,9 ±135,21
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7743,67 ±299,38	29104,1 ±1014,74	5518,04 ±221,41	1180,88 ±34,13	4818,24 ±139,45	694,06 ±23,25	3780,23 ±147,58
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7802,43 ±22,91	29285,17 ±326,71	5554,79 ±103,97	1171,04 ±12,27	4843,97 ±18,48	747,01 ±49,01	3835,62 ±43,66
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7953,5 ±176,44	29857,17 ±731,58	5643,86 ±114,63	1219,81 ±31,13	4923,24 ±93,58	718,56 ±30,6	4053,92 ±242,99
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	8267,36 ±268,77	31001,09 ±1137,7	5808,21 ±219,35	1263,2 ±41,07	5125,74 ±204,11	727,1 ±22,15	4032,19 ±167,17
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	8113,85 ±228,58	30248,07 ±940,13	5724,18 ±158,3	1225,02 ±34,45	5004,57 ±83	724,77 ±17,6	3924,18 ±140,9
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7629,28 ±76,44	28614,36 ±687,71	5413,93 ±35,54	1155,01 ±23,86	4746,06 ±101,01	681,71 ±14,33	3735,87 ±72,48
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7567,95 ±379,7	28410,4 ±1342,13	5341,42 ±277,02	1148,32 ±60,98	4750,84 ±253,93	681,79 ±32,76	3752,11 ±157,29
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7296,61 ±145,03	27374,94 ±545,85	5268,1 ±85,52	1122,07 ±26,85	4633,65 ±75,12	658,73 ±5,26	3676,01 ±53,68
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7371,61 ±178,95	27596,27 ±752,2	5309,18 ±171,68	1129,68 ±24,85	4667,98 ±135,5	668,23 ±22,16	3704,12 ±137,13
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7187,06 ±104,35	26820,3 ±277,93	5134,56 ±90,96	1100,04 ±16,41	4572,81 ±70,08	650,34 ±11,61	3622,21 ±69,94
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7312,46 ±157,24	27366,82 ±543,63	5204,09 ±100,62	1108,49 ±33,37	4547,22 ±99,93	641 ±3,65	3568,48 ±73,68
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7686,57 ±340,6	28826,08 ±1295,69	5472,89 ±274,22	1172,77 ±59,9	4824,57 ±213,39	682,65 ±27,98	3816,78 ±187,07
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7020,55 ±75,33	26267,42 ±465,27	5056,02 ±63,84	1079,86 ±25,45	4417,05 ±65,79	628,3 ±10,4	3439,41 ±46,27
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	7383,46 ±347,5	27579,36 ±1263,54	5233,95 ±267,32	1117,15 ±56,92	4619,72 ±210,49	651,81 ±30,37	3627,47 ±171,73
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	8214,95 ±959,82	30761,42 ±3750,84	5888,41 ±716,81	1262,59 ±149,08	5145,68 ±623,6	724,2 ±84,22	4041,6 ±460,16
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	6923,57 ±397,84	25830,09 ±1385,18	4939,27 ±234,1	1057,13 ±59,32	4308,98 ±205,34	606,3 ±31,17	3352,68 ±180,46

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu	¹⁹⁵ Pt	²⁰⁵ Tl
Station 10	Massenshift								
	Messmodus		No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	No Gas
	LOD	µg kg ⁻¹	2,56	6,02	2,48	7,03	2,27	29,24	10,79
	LOQ	µg kg ⁻¹	7,90	19,36	7,66	23,10	6,97	74,19	10,79
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	719,61 ±17,74	2053,88 ±42,62	308,68 ±20,08	1933,82 ±37,85	291,86 ±3,73	92,85 ±31,84	553,89 ±46,52
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	732,69 ±4,4	2120,57 ±35,24	297,88 ±1,88	1909,68 ±31,95	294,57 ±4,64	50,42 ±3,86	549,84 ±35,59
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	750,62 ±6,05	2149,17 ±33,84	311,65 ±8,25	2002,87 ±17,38	303,65 ±1,48	52,81 ±2,81	572,2 ±23,74
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	749,12 ±20,06	2122,55 ±70,74	307,04 ±11,88	1972,51 ±80,53	296,48 ±8,85	50,69 ±0,9	565,38 ±33,42
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	745,48 ±37,1	2181,57 ±139,96	307,36 ±9,98	1916,67 ±54,72	298,5 ±8,64	47,45 ±2,54	574,16 ±44,82
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	756,44 ±20,26	2136,57 ±12,01	308,12 ±1,08	1965,76 ±42,94	296,79 ±6,52	43,49 ±3,09	566,2 ±37,81
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	741,5 ±11,62	2137,91 ±44,36	306,98 ±6,61	1977,76 ±23,28	295,95 ±2,3	43,91 ±1,68	574,33 ±23,42
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	774,42 ±34,62	2232,85 ±110,36	329,19 ±18,95	2083,23 ±107,68	314,52 ±15,24	49,49 ±2,96	587,75 ±40,36
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	772,12 ±25,89	2214,13 ±65,87	317,75 ±8,72	2043,46 ±97,53	313,74 ±14,62	49,37 ±1,94	574,94 ±12,44
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	722,57 ±13,58	2055,89 ±40,13	299,66 ±7,09	1914,02 ±42,09	293,83 ±8,17	45,71 ±3,45	543,1 ±24,72
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	738,97 ±37,29	2104,04 ±120,13	303,36 ±9,66	1958,23 ±77,07	317,66 ±44,11	41,78 ±1,34	548,01 ±48,92
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	710,67 ±12,59	2043,13 ±38,36	296,64 ±5,76	1951,27 ±58,99	303,24 ±30,99	41,7 ±3,83	561,65 ±22,4
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	706,02 ±22,92	2049,04 ±66,06	298,71 ±8,45	1926,71 ±76,32	290,88 ±11,06	39,05 ±5,31	562,52 ±30,3
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	705,38 ±15,57	2028,21 ±39,37	292,86 ±4,88	1892,31 ±50,59	285,32 ±7,91	38,26 ±5,49	550,36 ±16,79
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	681,5 ±11,65	1984,51 ±12,65	281,33 ±5,29	1809,75 ±38,16	281,34 ±2,71	37,31 ±4,94	558,56 ±16,86
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	726,57 ±34,87	2100,75 ±82,24	307,59 ±11,38	1961,14 ±107,47	297,39 ±12,83	41,13 ±1,45	580,47 ±36,52
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	655,11 ±7,16	1884,93 ±28,74	268,59 ±4,38	1791,38 ±40,26	268,37 ±5,4	41,5 ±4,4	543,95 ±26,16
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	694,71 ±36,99	1999,23 ±74,87	283,15 ±17,24	1844,14 ±109,48	285,39 ±12,85	38,42 ±3,41	558,86 ±40,58
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	767,34 ±91,48	2303,1 ±232,21	312 ±37,11	2061,8 ±215,2	351,06 ±58,32	38,33 ±0,86	621,39 ±72,11
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	651,57 ±45,87	1808,95 ±109,1	261,03 ±13,44	1682,51 ±113,78	256,54 ±14,97	35,63 ±3,98	527,19 ±41,18

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	²³² Th	²³⁸ U	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn
Station 10	Massenshift								
	Messmodus		No Gas	No Gas	No Gas	No Gas	Helium	Helium	Helium
	LOD	µg kg ⁻¹	42,77	26,99	17,70	13,35		287,69	169,51
	LOQ	µg kg ⁻¹	102,84	26,99	58,18	44,12			
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	46775,7 ±987,18	394,34 ±4,23	9376,88 ±91,28	2316,71 ±45,7	119809,71 ±427,18	80451,65 ±1010,81	870026,59 ±3651,26
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	45519,22 ±281,08	391,94 ±2,11	9469,82 ±61,26	2340,67 ±19,41	125042,76 ±1509,71	83062,63 ±269,66	367794,25 ±2607,17
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	46227,24 ±1114,14	397,69 ±13,68	9763,98 ±153,8	2404,02 ±35,16	120549,73 ±582,6	81814,95 ±284,4	304305,26 ±2370,87
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	46717,01 ±1569,88	392,5 ±13,32	9635,97 ±395,88	2453,18 ±101,93	122628,37 ±850,92	83903,12 ±404,49	294052,15 ±1914,6
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	47149,14 ±1571,71	396,26 ±10,68	9575,11 ±244,5	2515,39 ±99,24	119099,5 ±2714,93	81230,08 ±2246,66	286543,29 ±6458,77
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	47693,05 ±338,83	399,55 ±7,87	9655,84 ±114,95	2592,41 ±36,06	121395,77 ±983,03	83057,3 ±451,86	290855,52 ±2338,06
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	51054,71 ±1122,79	426,13 ±15,44	9809,66 ±273,62	2829,93 ±59,13	125449,55 ±2141,75	86723,81 ±1460,04	296133,48 ±3650,46
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	52237,43 ±2086,41	445,76 ±20,34	10118,65 ±322,52	2926,86 ±109,34	127617,16 ±3542,01	87426,35 ±2087,67	304343,69 ±9219,86
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	50668,12 ±1420,75	431,45 ±22,51	9882,99 ±343,73	2809,57 ±103,78	125973,93 ±266,05	85969,32 ±826,87	302004,6 ±1161,84
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	47382,08 ±765,11	391,56 ±10,85	9299,99 ±151,97	2663,42 ±60,25	115831,67 ±2372,99	79813,56 ±1227,59	286689,85 ±3999,31
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48241,4 ±2386,58	403,26 ±13,65	9244,31 ±367,3	2653,02 ±98,12	116800,6 ±1336,18	81475,86 ±594,35	286187,26 ±2150,02
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	47558,75 ±855,83	378,36 ±12,97	9277,14 ±211,52	2486,7 ±29,9	126755,04 ±1454,86	89120,62 ±869,22	316307,13 ±2929,99
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48583,55 ±1280,75	373,17 ±4,67	9262,11 ±274,91	2612,2 ±73,57	129778,32 ±2049,7	90395,23 ±1439,69	321392,06 ±5766,33
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48421,8 ±820,26	372,94 ±1,45	9097,18 ±221,17	2785,03 ±32,69	132299,7 ±2037,35	91829,26 ±1012,82	324510,62 ±4347,69
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	47930,42 ±946,23	387,3 ±15,09	9219,53 ±183,84	2644,15 ±23,89	129117,55 ±1367,13	88477,67 ±1581,02	332977,95 ±6579,67
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	49827,23 ±2338,74	402,58 ±19,53	9643,45 ±415,8	2707,7 ±120,69	130566,17 ±961,15	90963,22 ±710,26	344013,48 ±4264,25
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	46202,41 ±973,52	362,92 ±7,41	8866,25 ±181,49	2717,2 ±35,3	120490,57 ±1741,52	86798,91 ±1119,42	331113,63 ±2507,96
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48917,66 ±2048,58	408,84 ±28,69	9358,24 ±422,34	2770,09 ±124,53	127775,06 ±3320,7	91021,35 ±1809,39	351733,19 ±6889,46
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	55495,49 ±6784,98	446,37 ±65,47	10468,12 ±1245,85	2938,38 ±370,08	149426,83 ±23432,54	103274,51 ±15412,47	415701,55 ±64449,57
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	50499,04 ±2980,54	387,76 ±24,7	8745,44 ±455,93	2405,96 ±155,16	125024,48 ±8280,05	86745,54 ±5571,96	334644,11 ±20475,48

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁷¹ Ga	⁸⁵ Rb
Station 10	Massenshift							
	Messmodus		Helium	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium
	LOD	µg kg ⁻¹	8,93	84,75	34,67	4180,45	17,55	52,26
	LOQ	µg kg ⁻¹						
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10414,65 ±120,71	32138,97 ±256,49	15040,94 ±70,62	81516,92 ±470,09	15210,89 ±60,26	93483,45 ±457,23
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10131,2 ±132,53	32394,71 ±278,24	15473,82 ±206,36	84387,94 ±879,56	15417,56 ±426,87	97456,89 ±456,21
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9851,93 ±64,4	32331,33 ±396,69	15327,32 ±254,29	87098,43 ±3931,13	15131,31 ±465,13	97053,55 ±948,28
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9850,59 ±112,75	32246,01 ±403,12	14805,74 ±167,46	86346,48 ±2973,79	15395,36 ±349,35	99664,81 ±620,41
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9775,61 ±204,05	31571,84 ±883,53	14566,63 ±328,34	82892,94 ±1567,49	15367,65 ±335,22	98840,74 ±1713,46
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9992,13 ±84,97	32440,24 ±364,82	14999,07 ±510,86	87333,34 ±1511,09	15703,47 ±320,22	101120,56 ±754,74
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10384,77 ±176,88	33687,14 ±445,58	14880,34 ±241,12	89212,9 ±707,1	16303,9 ±263,86	104958,71 ±1513,89
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10376,71 ±278,07	33507,9 ±1090,42	15076,1 ±332,65	89829,5 ±1984,32	16590,94 ±508,02	107333,82 ±3043,25
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10301,73 ±70,13	33443,62 ±183,43	14993,86 ±27,2	90497,53 ±1290,06	16267,61 ±223,02	105654,9 ±617,87
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9417,47 ±151,08	31014,36 ±713,03	14145,33 ±213,08	83214,79 ±724,25	15345,54 ±455,38	98476,81 ±2088,79
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9648,11 ±7,43	31538,77 ±238,56	14354,49 ±202,66	93124,14 ±3433,06	16003,96 ±78,38	100203,46 ±554,25
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10297,18 ±104,32	33661,11 ±181,66	15662,66 ±252,45	93355,24 ±1766,64	16279,01 ±96,33	97537,36 ±2152,77
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10400,61 ±161,19	34370,74 ±402,82	15889,11 ±177,31	97712,11 ±1325,57	16448,6 ±366,84	100144,15 ±1157,85
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10684,52 ±91,63	35197,84 ±347,64	16677,08 ±282,86	108742,58 ±10681,19	17323,35 ±346,76	101758,17 ±1205,64
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10566,25 ±95,44	34266,96 ±240,68	16054,1 ±422,43	109566,26 ±12493,97	16657,92 ±350,04	99932,37 ±1155,01
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10609,26 ±13,4	35614,3 ±319,11	16169,18 ±161,9	102874,54 ±4505,63	16772,46 ±332,41	101594,6 ±617,79
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10300,72 ±123,23	33812,29 ±608,11	15346,63 ±212,87	94602,25 ±2110,15	16068,7 ±378,06	95966,7 ±2678,75
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10755,42 ±235,06	35711,52 ±843,62	16658,35 ±267,76	107324,32 ±6706,51	17539,65 ±130,94	103924,9 ±1387,42
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	12449,7 ±1953,06	41110,16 ±6671,91	18653,88 ±2639,61	116584,63 ±19204,34	19503,96 ±3153,71	113964,59 ±9665,39
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10280,21 ±587,72	33661,71 ±2503,3	15438,2 ±992,08	106839,18 ±10113,21	16368,27 ±940,9	95515,11 ±6000,58

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		⁸⁸ Sr	⁹⁵ Mo	¹⁰¹ Ru	¹⁰⁵ Pd	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd
Station 10	Massenshift							
	Messmodus		Helium	Helium	Helium	Helium	Helium	Helium
	LOD	µg kg ⁻¹	121,81	34,26	2,09	9,37	3,73	2,14
	LOQ	µg kg ⁻¹						
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	233935,43 ±741,05	1335,69 ±96,33	0	159,26 ±17,4	105,78 ±3,73	265,48 ±16,22
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	236033,65 ±2058,88	1028,54 ±51,64	1,55 ±1,06	177,3 ±10,28	112,55 ±1,7	229,34 ±19,25
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	230502,34 ±1853,75	900,25 ±23,46	3,62 ±2,29	171,92 ±14,22	105,78 ±10,72	277,37 ±52,14
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	235378,24 ±1462,01	793,83 ±40,98	0,49 ±0	161,17 ±14,61	113,87 ±8,21	282,68 ±16,87
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	233040,75 ±4562,7	767,35 ±17,12	0,92 ±0,44	151,05 ±11,16	107,12 ±10,55	245,42 ±24,04
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	233249,88 ±821,93	836,08 ±38,42	1,35 ±0	162,01 ±10,25	100,27 ±6,12	241,91 ±14,41
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	236720,42 ±3532,81	987,81 ±21,43	1,5 ±0,01	152,89 ±11,69	107,67 ±4,43	287,5 ±12,79
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	250967,62 ±6456,25	1208,49 ±70,71	1,27 ±0,94	174,6 ±6,34	112,67 ±5,3	295,85 ±29,57
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	253114,35 ±968,93	1231,07 ±57,09	4,49 ±0	171,75 ±6,79	120,08 ±8,98	265,93 ±29,76
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	246230,28 ±3956,88	1193,88 ±57,88	3,56 ±0	171,55 ±19,23	116,64 ±4,28	331,81 ±52,93
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	249399,19 ±1314,69	1061,36 ±26,14	1,17 ±0,4	159,69 ±13,77	120,51 ±3,57	282,28 ±50,92
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	246708,28 ±2684,03	912,18 ±37,38	26,55 ±21,66	234,12 ±42,77	134,38 ±33,86	304,55 ±36,51
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	246565,63 ±3373,61	1136,52 ±17,17	3,47 ±3,36	203,49 ±4,71	122,02 ±11,35	278,2 ±49,92
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	259997,92 ±2733,82	1523,05 ±20,83	1,71 ±0,99	211,19 ±4,23	133,94 ±7,08	323,33 ±4,22
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	271125,9 ±4008,44	1617,78 ±45,81	3,99 ±0	212,44 ±10,23	126,46 ±1,86	287,91 ±30,46
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	299329,16 ±2592,38	1441,32 ±23,57	1,78 ±1,09	244,87 ±1,82	125,24 ±9,36	316,26 ±75,22
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	302301,75 ±3854,87	1806 ±29	4,11 ±2,39	232,43 ±4,34	133,54 ±8,73	364,5 ±21,88
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	301637,98 ±5758,9	1801,3 ±96,53	0,78 ±0,01	241,59 ±8,13	156,81 ±6,57	382,79 ±31,96
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	333441,14 ±49353,59	1633,04 ±254,76	3,14 ±1,63	261,52 ±40,7	148,89 ±20,46	366,25 ±44,89
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	263276,15 ±16213,15	1379,13 ±87,18	3,15 ±1,6	206,94 ±15,07	135,86 ±13,51	293,21 ±33,78

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		²⁷ Al	³⁹ K	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe
Station 10	Massenshift						
	Messmodus						
	LOD	µg kg ⁻¹	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff	Wasserstoff
	LOQ	µg kg ⁻¹	11647,95	4905,03	319,44	87,76	3026,01
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	46653291,82 ±440738,24	17763467,24 ±196956,14	72274,61 ±162,4	871500,82 ±5717,85	32071373,6 ±231990,87
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48595932,44 ±327517,91	18611574,69 ±189921,45	74730,65 ±645,44	374983,2 ±3442,95	33065773,56 ±356678,11
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	47992435,79 ±576641,06	18594520,2 ±234828,9	72961,65 ±590,32	308412,1 ±3066,54	30929143,83 ±417277,59
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48699957,82 ±506687,66	18974141,09 ±267101,37	74793,2 ±541,32	295547,47 ±4675,19	29979820,92 ±421107,7
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48471834,57 ±633723,47	19156367,48 ±238148,09	73233,71 ±1217,71	291213,17 ±5170,48	29309900,78 ±308277,95
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	49349953,76 ±879822,92	19368427,62 ±330393,49	75118,96 ±1000,2	294974,98 ±5238,05	29647944,18 ±391805,93
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	51085297,31 ±991011,35	19806433,79 ±326118,84	78412,19 ±1954,09	299718,97 ±5177,81	30728050,93 ±700838,82
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	51685173,55 ±1099054,6	20232815,35 ±394618,91	79172,04 ±1220,26	307466,27 ±8788,15	31005812,91 ±679691,38
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	50704972,73 ±516059,9	19808558,76 ±165254,55	77820,64 ±587,48	302986,44 ±3547,25	30603290,87 ±263228,56
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	46611518,51 ±1191641,92	18641832,67 ±440482,19	71642,26 ±1910,91	284503,58 ±5733,02	28137982,75 ±558076,86
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	48230563,18 ±1257813,14	19057057,29 ±475127,84	75510,65 ±1595,15	291542,79 ±7947,95	29011666,58 ±624535,49
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	58617928,52 ±717585,58	20900124,87 ±303653,5	87735,29 ±1909,51	320995,78 ±4809,43	31023829,57 ±401595,99
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	59918306,8 ±1891800,23	21203117,47 ±661000,68	89906,56 ±3205,47	324978,22 ±12297,19	31669721,35 ±1061265,32
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	58490378,39 ±1894629,59	20540883,08 ±618831,72	87900,92 ±2980,21	317652,87 ±10498,44	30912546,18 ±1026975,9
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	58100658,91 ±549814,24	20413749,79 ±177675,85	87405,82 ±680,11	332698,7 ±2916,68	32148234,38 ±271345,33
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	58383405,58 ±1016653,22	20523163,41 ±313343,38	89325,82 ±1205,48	337754 ±6427,98	32330297,7 ±476578,09
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	56033612,67 ±264748,83	20021540,65 ±56531,53	86076,41 ±538,24	330711,21 ±959,45	31395022,45 ±66296,55
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	57977091,57 ±1007542,8	20515876,18 ±329332,36	89725,75 ±1301,86	346210,14 ±6776,09	33168043,62 ±528431,42
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	67838303,92 ±9261796,45	24033637,17 ±3496232,97	103831,05 ±15092,24	416101,34 ±59558,08	38689228,57 ±5657943,68
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	58294877,74 ±3582627,69	20509356,68 ±1259157,42	89872,79 ±5441,42	343469,89 ±19559,42	32811751,18 ±2021013,88

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		⁴⁵ Sc	⁴⁷ Ti	⁵¹ V	⁷⁵ As	⁹⁰ Zr	⁹⁵ Mo
Station 10	Massenshift		<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16
	Messmodus		Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff
	LOD	µg kg ⁻¹	8,64	59813,39	99,00	404,02	882,42	12,60
	LOQ	µg kg ⁻¹						
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10040,61 ±112,39	3807556,17 ±19394,79	130717,17 ±1194,97	27510,19 ±91,14	91557,16 ±2058,46	1441,27 ±38,65
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10109,55 ±159,12	3884707,05 ±100344,81	133213,63 ±1073,35	27582,09 ±453,73	97340,67 ±3616,13	1097,63 ±12,66
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10122,84 ±190,87	3947203,87 ±48375,11	129286,99 ±1634,91	22339,22 ±417,04	101395,35 ±641,99	942,74 ±31,8
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10211,11 ±57,47	3989270,34 ±15469,17	129718,14 ±316,09	17220,94 ±93,86	101359,32 ±5612,35	808,5 ±35,85
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10218,7 ±105,14	3951608,32 ±42571,17	126575,93 ±1551,19	13595,22 ±241,08	97100,28 ±2691,74	815,18 ±40,53
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10457,41 ±173,79	4082876,07 ±75208,29	130017,22 ±1603,62	13740,26 ±275,62	99363,85 ±1669,33	836,68 ±56,33
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10724,74 ±134,57	4043131,99 ±43981,33	131319,08 ±1328,25	14144,3 ±238,11	98320,75 ±2634,86	1030,73 ±68,46
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10845,74 ±190,63	4159334,85 ±61327,75	133518,19 ±2067,71	15053,93 ±376,54	99746,18 ±2217,63	1315,96 ±29,78
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10837,81 ±139,34	4198131,86 ±40796,1	133096,04 ±1399,79	15189,32 ±271,15	101007,77 ±1339,98	1344,44 ±42,62
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	9973,7 ±88,08	3897720,94 ±55112,39	122734,6 ±784,24	14110,39 ±169,74	99607,25 ±1349,31	1251,2 ±7,93
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10038,07 ±165,47	4007042,66 ±75934,51	122635,14 ±2642,67	13677,7 ±230,51	103414,59 ±1544,06	1166,99 ±20,09
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10355,26 ±81,58	4232682,3 ±48423,4	127519,34 ±1146,16	13981,15 ±93,29	103163,75 ±6989,02	970,47 ±25,66
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10531,55 ±296,79	4352767,25 ±162272,07	129423,28 ±4359,19	14462,14 ±358,47	102943,58 ±6725,36	1078,68 ±35,68
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10771,75 ±76,74	4390601,98 ±26637,21	132755,43 ±338,77	15616,27 ±194,72	103504,94 ±1779,58	1502,08 ±21,74
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10368,02 ±56,14	4025620,13 ±50350,32	127478,12 ±1387,69	17092,62 ±143,79	92324,35 ±1744,08	1660,13 ±16,61
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10680,97 ±128,84	4243894,23 ±28392,52	130516,85 ±1321,43	17953,8 ±8,1	96287,52 ±762,23	1400,61 ±55,87
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10116,64 ±124,75	3884091,78 ±69111,06	119018,99 ±1153,29	21303,22 ±242,8	91294,99 ±2711,87	1812,62 ±8,17
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	11103,93 ±433,64	4215463,91 ±190549,74	130741,83 ±5691,36	24246,53 ±980,49	95977,41 ±3046,69	1839,72 ±29,02
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	12285,24 ±1647,34	4716896,47 ±622825,02	149400,29 ±23069,09	24040,6 ±2952,82	109950,29 ±15966,3	1634,95 ±241,3
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	10131,84 ±447,53	3817689,09 ±221696,47	123349,68 ±6006,91	20580,98 ±798,99	86508,16 ±3505,13	1338,62 ±86,78

Anhang

MSM50	Gemessenes Isotop		140 Ce	141 Pr	146 Nd	147 Sm	153 Eu	157 Gd
Station 10	Massenshift		<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16	<i>m/z</i> +16
	Messmodus		Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff
	LOD	µg kg ⁻¹	10,62	0,77	6,09	1,95	1,34	5,74
	LOQ	µg kg ⁻¹						
2 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	67825,07 ±1423,54	8009,73 ±153,4	30466,48 ±707,1	5698,96 ±87,62	1126,87 ±28,6	4802,09 ±38,3
4 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	68974,21 ±509,09	8125,5 ±117,27	30851,89 ±255,23	5835,63 ±84,46	1145,91 ±54,02	4841,5 ±113,34
6 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	69147,75 ±749,69	8138,07 ±105,16	31033,81 ±301,8	5805,2 ±49,39	1149,66 ±42,82	4897,15 ±113,28
8 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	70186,93 ±829,45	8186,84 ±67,43	30834,26 ±510,04	5851,59 ±27,05	1178,09 ±22,72	4836,75 ±32,29
10 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	69928,64 ±632,93	8174,28 ±97,7	30857,58 ±240,98	5797,32 ±92,32	1151,04 ±17,11	4897,76 ±26,81
12 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	72450,85 ±1812,16	8453,21 ±179,63	31695,79 ±786,86	5970,78 ±180,47	1149,63 ±36,47	4976,15 ±122,71
14 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	72948,58 ±1318,66	8507,52 ±109,94	31820,8 ±301,27	5996,86 ±109,43	1208,94 ±7,29	4956,11 ±66,66
16 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	74959,8 ±1647,39	8702,78 ±170,16	32233,04 ±590,04	5980,66 ±163,04	1196,97 ±40,55	5056,43 ±87,83
18 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	74587,14 ±1345,47	8666,1 ±166,26	32309,69 ±554,31	6136,33 ±63,28	1217,99 ±36,02	5087,72 ±193,53
20 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	70632,12 ±657,31	8159,7 ±58,77	30547,45 ±112,42	5676,57 ±93,26	1116,98 ±12,22	4793,02 ±7,16
22 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	70894,39 ±1032,4	8241,98 ±143,17	30619,29 ±807,67	5679,68 ±69,48	1132,19 ±54,94	4826,93 ±81,53
24 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	66970,26 ±108,58	7584,96 ±70,88	29921,49 ±363,82	5643,85 ±71,63	1170,56 ±16,78	4790,8 ±102,39
26 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	68909,78 ±2361,72	7845,69 ±256,32	30750,26 ±1133,22	5860,06 ±141,24	1222,26 ±42,76	4995,11 ±141,02
28 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	69650,15 ±580,79	7902,93 ±36,91	31029,15 ±422,83	5827,87 ±33,27	1184,71 ±69	5009,56 ±48,68
30 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	67952,63 ±850,32	7725,42 ±111,14	30098,19 ±585,98	5630,17 ±50,85	1152,19 ±49,11	4804,71 ±9,04
32 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	69752,77 ±666,91	7893,12 ±44,44	30995,5 ±239,03	5832,12 ±30,69	1171,88 ±17,57	4940,98 ±119,03
34 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	66870,43 ±486,3	7516,31 ±62,63	29021,8 ±515,58	5498,39 ±77,39	1147,28 ±67,41	4638,31 ±90,74
36 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	72543,79 ±3531,4	8159,84 ±406,25	31592,99 ±1456,66	5984,2 ±228,13	1162,09 ±94,58	5034,26 ±279,51
38 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	79987,86 ±10380,89	9069,85 ±1209,72	35072,77 ±4633,03	6576,34 ±920,47	1353,5 ±197,5	5631,98 ±766,76
40 cm	MW und SD(n=3)	µg kg ⁻¹	66927,78 ±2463,06	7498,52 ±310,71	29085,53 ±1203,43	5418,53 ±51,86	1162,93 ±69,14	4621,47 ±196,93

Anhang

Tabelle 33: Probeneinwaagen für Aufschlusslösungen der Sedimentkerne von Station 10

Probenbezeichnung	Einwaage / mg	Probenbezeichnung	Einwaage / mg
MSM 50 St 10 2cm 1	50,46	MSM 50 St. 10 30cm 1	51,4
MSM 50 St 10 2cm 2	50,13	MSM 50 St. 10 30cm 2	48,22
MSM 50 St 10 2cm 3	49,2	MSM 50 St. 10 30cm 3	49,86
MSM 50 St 10 4cm 1	50,29	MSM 50 St. 10 32cm 1	51,07
MSM 50 St 10 4cm 2	50,31	MSM 50 St. 10 32cm 2	49,4
MSM 50 St 10 4cm 3	49,59	MSM 50 St. 10 32cm 3	49,69
MSM 50 St 10 6 cm 1	49,37	MSM 50 St. 10 34cm 1	48,8
MSM 50 St 10 6 cm 2	49,46	MSM 50 St. 10 34cm 2	50,11
MSM 50 St 10 6 cm 3	49,78	MSM 50 St. 10 34cm 3	50,89
MSM 50 St 10 8 cm 1	49,44	MSM 50 St. 10 36cm 1	49,41
MSM 50 St 10 8 cm 2	50,13	MSM 50 St. 10 36cm 2	51,47
MSM 50 St 10 8 cm 3	51,96	MSM 50 St. 10 36cm 3	50,61
MSM 50 St 10 10 cm 1	49,73	MSM 50 St. 10 38cm 1	49,49
MSM 50 St 10 10 cm 2	49,6	MSM 50 St. 10 38cm 2	54,23
MSM 50 St 10 10 cm 3	51,52	MSM 50 St. 10 38cm 3	48,52
MSM 50 St 10 12 cm 1	50,03	MSM 50 St. 10 40cm 1	50,84
MSM 50 St 10 12 cm 2	50,56	MSM 50 St. 10 40cm 2	49,18
MSM 50 St 10 12 cm 3	50,06	MSM 50 St. 10 40cm 3	48,11
MSM 50 St 10 14 cm 1	51,11		
MSM 50 St 10 14 cm 2	49,57		
MSM 50 St 10 14 cm 3	50,61		
MSM 50 St 10 16 cm 1	49,69		
MSM 50 St 10 16 cm 2	51,85		
MSM 50 St 10 16 cm 3	50		
MSM 50 St 10 18 cm 1	51,99		
MSM 50 St 10 18 cm 2	49,95		
MSM 50 St 10 18 cm 3	49,7		
MSM 50 St 10 20 cm 1	51,49		
MSM 50 St 10 20 cm 2	50,91		
MSM 50 St 10 20 cm 3	49,92		
MSM 50 St. 10 22cm 1	48,48		
MSM 50 St. 10 22cm 2	47,97		
MSM 50 St. 10 22cm 3	54,51		
MSM 50 St. 10 24cm 1	49,42		
MSM 50 St. 10 24cm 2	49,09		
MSM 50 St. 10 24cm 3	50,69		
MSM 50 St. 10 26cm 1	49,3		
MSM 50 St. 10 26cm 2	51,59		
MSM 50 St. 10 26cm 3	49,1		
MSM 50 St. 10 28cm 1	48,26		
MSM 50 St. 10 28cm 2	51,61		
MSM 50 St. 10 28cm 3	51,82		

Tabelle 34: Probeneinwaagen für Aufschlusslösungen der Sedimentkerne von Station 14

Probenbezeichnung	Einwaage / mg
MSM 50 St. 14 2cm 1	52
MSM 50 St. 14 2cm 2	49,5
MSM 50 St. 14 2cm 3	53
MSM 50 St. 14 4cm 1	50,7
MSM 50 St. 14 4cm 2	53,9
MSM 50 St. 14 4cm 3	54,2
MSM 50 St. 14 6cm 1	49,5
MSM 50 St. 14 6cm 2	49,5
MSM 50 St. 14 6cm 3	49,9
MSM 50 St. 14 8cm 1	50,1
MSM 50 St. 14 8cm 2	52,6
MSM 50 St. 14 8cm 3	48,9
MSM 50 St. 14 10cm 1	51,2
MSM 50 St. 14 10cm 2	52,2
MSM 50 St. 14 10cm 3	49,8
MSM 50 St. 14 12cm 1	48
MSM 50 St. 14 12cm 2	54,3
MSM 50 St. 14 12cm 3	49,7
MSM 50 St. 14 14cm 1	54,5
MSM 50 St. 14 14cm 2	51,2
MSM 50 St. 14 14cm 3	48,1
MSM 50 St.14 16cm 1	51,8
MSM 50 St.14 16cm 2	51,9
MSM 50 St.14 16cm 3	51,8
MSM 50 St. 14 18 cm 1	53,9
MSM 50 St. 14 18 cm 2	50,2
MSM 50 St. 14 18 cm 3	54,9
MSM 50 St. 14 20 cm 1	49,6
MSM 50 St. 14 20 cm 2	53,8
MSM 50 St. 14 20 cm 3	50,3

7.2 Verwendete Gefahrstoffe

In Tabelle 35 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen, deren GHS-Symbole, H-Sätze, P-Sätze und die Entsorgung aufgeführt.

Tabelle 35: Auflistung der verwendeten Substanzen mit GHS-Symbolen, H-Sätzen, P-Sätzen und deren Entsorgung.

Substanz	GHS-Symbole ^[89]	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung*
H ₂ O ₂ (30 %)		302, 318	280, 301+312+330, 305+351+338+310	1
H ₄ BO ₃ ^l		360FD	201, 308+313	1
HF (48%ig)		314	280, 305+351+338, 310	1
HCl (30 %)		290, 314, 335	261, 280, 305+351+338, 310	1
HF (40 %)		300+310+330, 314	260, 280, 301+310+330, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 403+223	3
HNO ₃ (65 %)		272, 314	210, 280 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338	1
Methanol (> 70 %)		225, 331, 311, 301, 370	210, 233, 280, 302+352, 304+340, 308+310, 403+235	4
NaOH		290, 314	280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338	1

*Entsorgungsschlüssel:

- 1 In den Behälter für säurehaltige Abfälle.
- 2 In den Behälter für kontaminierte Betriebsmittel.
- 3 Mit H₃BO₃ neutralisieren und anschließend in den Behälter für säurehaltige HF-haltige Abfälle entsorgen.
- 4 In den Behälter für lösungsmittelhaltige Abfälle

7.3 Zertifikate

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) HNO₃

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

Ag,	Al,	As,	B,	Ba,	Be,
Bi,	Ca,	Cd,	Co,	Cr3,	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, Cr3	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:



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) HNO₃

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) HNO₃
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.

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

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Name:

Certificate of Analysis

Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase - nanopowder, <100 nm particle size (BET), 99.5% trace metals basis

Product Number:

634662

Batch Number:

MKBS1832V

Brand:

ALDRICH

CAS Number:

13463-67-7

MDL Number:

MFCD00011269

Formula:

O₂Ti

Formula Weight:

79.87 g/mol

Quality Release Date:

20 JUN 2014

TiO₂

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White	White
Appearance (Form)	Powder	Powder
Size	Conforms	Conforms
<100 nm		
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure	Conforms
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
99.5% Based on Trace Metals Analysis		
Trace Metal Analysis	< 6000.0 ppm	1094.3 ppm
Silver (Ag)		5.3 ppm
Aluminum (Al)		5.6 ppm
Calcium (Ca)		10.4 ppm
Cadmium (Cd)		2.0 ppm
Iron (Fe)		16.4 ppm
Magnesium (Mg)		2.2 ppm
Manganese (Mn)		0.5 ppm
Sodium (Na)		996.3 ppm
Nickel (Ni)		2.3 ppm
Lead (Pb)		10.7 ppm
Palladium (Pd)		24.6 ppm
Vanadium (V)		2.4 ppm
Zinc (Zn)		4.5 ppm
Zirconium (Zr)		11.2 ppm

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Version Number: 1

Page 1 of 2

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

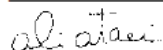
Certificate of Analysis

Product Number:

634662

Batch Number:

MKBS1832V



Ali Ataei, Manager

Quality Control

Milwaukee, WI US

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sigmaaldrich.comOutside USA: eurtechserv@sigmaaldrich.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Titanium(IV) oxide, rutile - 99.995% trace metals basis

Product Number: 204730 TiO₂
Batch Number: MKBP0724V
Brand: ALDRICH
CAS Number: 1317-80-2
MDL Number: MFCD00011269
Formula: O₂Ti
Formula Weight: 79.87 g/mol
Quality Release Date: 13 MAY 2013

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White to Off-White	Off-White
Appearance (Form)	Powder or Chunks	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure	Conforms
Loss on Ignition	≤ 1.0 %	0.0 %
Typically		
Trace Metal Analysis	≤ 60.0 ppm	29.0 ppm
Boron (B)		0.7 ppm
Barium (Ba)		5.0 ppm
Calcium (Ca)		9.2 ppm
Chromium (Cr)		1.7 ppm
Iron (Fe)		1.8 ppm
Lithium (Li)		1.9 ppm
Magnesium (Mg)		1.4 ppm
Manganese (Mn)		0.2 ppm
Sodium (Na)		3.5 ppm
Lead (Pb)		0.1 ppm
Antimony (Sb)		0.1 ppm
Zinc (Zn)		3.4 ppm
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
99.995% Based on Trace Metal Analysis		



Jamie Gleason, Manager

Certificate of Analysis

Product Name:

Titanium(IV) oxide - nanopowder, 21 nm primary particle size (TEM), ≥99.5% trace metals basis

Product Number: 718467
 Batch Number: MKBV3126V
 Brand: ALDRICH
 CAS Number: 13463-67-7
 Formula: O₂Ti
 Formula Weight: 79.87 g/mol
 Quality Release Date: 08 APR 2015

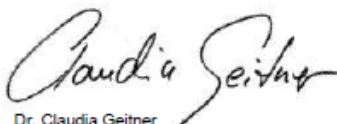


Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White	White
Appearance (Form)	Powder	Powder
Loss on Drying	—	0.77 %
Specification: Report Only		
Surface Area	35 - 65 m ² /g	52 m ² /g
pH	3.5 - 4.5	3.5
HCl Content	≤ 0.30 %	0.08 %
ICP Major Analysis	Confirmed	Conforms
Confirms Ti Component		
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
> = 99.5% Based On Trace Metals Analysis		
Trace Metal Analysis	≤ 5000.0 ppm	153.4 ppm
Silver (Ag)		4.9 ppm
Cadmium (Cd)		17.4 ppm
Copper (Cu)		9.0 ppm
Potassium (K)		23.6 ppm
Lead (Pb)		12.7 ppm
Palladium (Pd)		35.1 ppm
Platinum (Pt)		ppm
Antimony (Sb)		47.4 ppm
Tin (Sn)		ppm
Zinc (Zn)		3.4 ppm

SIGMA-ALDRICH®3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sigmaaldrich.com Outside USA: eurtechserv@sigmaaldrich.com**Certificate of Analysis**

Product Name: TITANIUM(IV) OXIDE, RUTILE
 nanopowder, particle size < 100nm, 99.5 % trace metals
Product Number: 637262
Batch Number: BCBJ9101V
Brand: Aldrich
CAS Number: 1317-80-2
Formula: O₂Ti
Formula Weight: 79.87
Quality Release Date: 16 OCT 2012

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	WHITE TO OFF-WHITE	WHITE
APPEARANCE (FORM)	POWDER OR CRYSTALLINE POWDER	POWDER
PARTICLE SIZE	≤ 100 NM AVERAGE PARTICLE SIZE	30 NM (DETERMINED BY TEM)
ICP ANALYSIS	CONFIRMS TITANIUM COMPONENT	CONFIRMED
METAL TRACE ANALYSIS (ICP)	≤ 6000 PPM TOTAL METALLIC IMPURITIES	< 6000 PPM TOTAL METALLIC IMPURITIES
REMARKS	PURITY ≥ 99.5 % BASED ON TRACE METALS ANALYSIS	PURITY ≥ 99.5 % BASED ON TRACE METALS ANALYSIS



Dr. Claudia Geitner
 Manager Quality Control
 Buchs, Switzerland

GBW 07313**Marine Sediment****Source:**

National Research Center for CRMs
Office of CRMs
No. 7 District 11
Hepingjie, Chaoyangqu
Beijing, 100013
CHINA

Description:

The material for this CRM was collected from the central part of the Pacific during the HY4-871 cruise of the R/V Haiyang of the Ministry of Geology and Mineral Resources. The sediment was air dried, crumbled to less than 5 mm pieces, mixed, oven dried at 60°C, ground to less than 0.08 mm particles, mixed, and packaged.

Certified concentrations ($\mu\text{g/g}$ dry weight unless noted):

Component	Value	Uncertainty ($\pm$)	Component	Value	Uncertainty ($\pm$)
Li	60.0	1.5	Sr	267	15
B	125	9	Y	104	5
Na ₂ O (%)	4.81	0.05	Zr	177	10
MgO (%)	3.38	0.05	Mo	7.2	0.5
Al ₂ O ₃ (%)	13.75	0.09	Sb	1.85	0.35
SiO ₂ (%)	53.86	0.06	Cs	9.4	0.7
P ₂ O ₅ (%)	0.45	0.01	Ba (%)	0.44	0.02
S (%)	0.31	0.02	La	67.8	2.9
Cl (%)	4.07	0.04	Ce	92	8
K ₂ O (%)	2.95	0.05	Pr	20.1	1.9
CaO	1.71	0.03	Nd	91.8	3.9
Sc	25.6	2.9	Sm	21.5	1.3
TiO ₂ (%)	0.67	0.01	Eu	5.3	0.3
V	112	5	Gd	22.0	1.2
Cr	58.4	1.3	Tb	3.4	0.3
MnO (%)	0.43	0.01	Dy	19.9	1.8
Fe ₂ O ₃ (%)	6.58	0.07	Ho	4.3	0.2
Co	76.7	1.2	Er	11	0.7
Ni	150	4	Yb	9.8	1.1
Cu	424	8	Lu	1.46	0.19
Zn	160	3	W	5.5	0.6
Ga	23.7	1.7	Pb	29.3	1.1
As	5.8	0.8	Tm	1.54	0.14
Rb	97.3	2.6	Th	13.9	1.1
			U	1.98	0.47

GBW 07313 (cont.)

Noncertified concentrations ($\mu\text{g/g}$ dry weight unless noted):

Component	Value
F (%)	0.13
Org. C (%)	0.25
FeO (%)	0.29
Nb	15.1

Order information:

GBW 07313 can be purchased for US\$175 per unit (50 g). Price subject to change without notice. Please contact NRCCRM at the address above.

References:

Institute of Marine Geology (1990) Certificate of certified reference material. Marine sediment. Institute of Marine Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources, Qingdao, China.

National Research Center for CRMs (1992) Catalog of certified reference materials (addendum to catalog 1991). State Bureau of Technical Supervision, National Research Center for CRMs, Office of CRMs, Hepingjie, Chaoyangqu, Beijing, China. 11 pp.

7.4 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 und mich vor allem in der Schlussphase immer wieder zu motivieren meine Arbeit trotz meiner Vollzeitstelle und der damit einhergehenden Verzögerungen abzuschließen. Auch die regelmäßige Teilnahme an vielen Konferenzen im In- und Ausland und die dortig geknüpften Kontakte haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen

Prof. Dr. Michael Steiger von der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie 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 immer ein offenes Ohr für meine Probleme und Fragen hatte seien diese noch so klein. Und die oft gewirkten Wunder an den Analysengeräten, wenn mal wieder überhaupt nichts gehen wollte. Den vielen angeregten Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit und die viele Mühe die er sich im Laufe der Promotion mit der Korrektur von Vorträgen und Veröffentlichungen gegeben hat

Der gesamten Arbeitsgruppe in Geesthacht danke ich für die gute Zusammenarbeit, die fachlichen Diskussionen und die vielfältige Unterstützung. Besonderer Dank geht an dieser Stelle Dr. Johanna Irrgeher, für die vielen fachlichen und motivierenden Gespräche während des letzten Jahres meiner Dissertation oft 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. Doris für die schönen dienstlichen wie auch privaten Gespräche, die mir immer Mut machten, auch in nicht so produktiven Phasen der Doktorarbeit. Ole, Isla und Berit für die Unterstützung im Rahmen ihrer Praktika. Sowie Dr. Julia von Bülow für die Korrektur der Arbeit und aufmunternde Worte in der Schlussphase.

Meiner Familie und meiner Frau Sarah gilt ein besonderer Dank für die beständige Unterstützung und Motivation während der Promotionszeit.

7.5 Liste an wissenschaftlichen Beiträgen

Veröffentlichte Peer-Review Publikationen

Initial results on the coupling of sedimentation field-flow fractionation (SdFFF) to inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for the detection and characterization of TiO₂ nanoparticles, Juan Soto-Alvaredo, **Florian Dutschke**, Jörg Bettmer, Alfredo Sanz-Medel, Maria Montes-Bayon, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2016, 31, 1549.

Optimisation of an extraction/leaching procedure for the characterisation and quantification of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles in aquatic environments using SdFFF-ICP-MS and SEM-EDX analyses, **Florian Dutschke**, Johanna Irrgeher, Daniel Pröfrock, **Analytical Methods**, 2017,9, 3626-3635.

Characterisation and statistical comparison of commercially available TiO₂ nanoparticles using sedimentation field-flow-fractionation (SdFFF) for size information and inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for the elemental fingerprint, **Florian Dutschke**, Johanna Irrgeher, Daniel Pröfrock, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, in preparation.

Precise titanium isotope ratio measurements using MC ICP-MS: Method validation and characterization of TiO₂ of nanoparticles, Johanna Irrgeher, **Florian Dutschke**, Daniel Pröfrock, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, in preparation.

Vorträge auf wissenschaftlichen Tagungen

Full characterization and statistical comparison of commercially available TiO₂ nanoparticles using a combined approach of size-distribution and elemental composition analysis using ICP-MS based techniques, **Florian Dutschke**, Daniel Pröfrock, **12. Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Elementspurenanalyse und 25. ICP-MS Anwendertreffen**, 12.09.-15.09.2016, Siegen, Germany.

Optimized strategies for the characterization of titanium dioxide-nanoparticles in complex environmental samples using centrifugal-FFF hyphenated to ICP MS/MS, **Florian Dutschke**, Daniel Pröfrock, **11th International Conference on the Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials (ICEENN 2016)**, 14.08.-18.08.2016, Golden, USA.

Development of an analytical approach using centrifugal field-flow-fractionation hyphenated to ICP-MS/MS for the detection and characterization of titanium dioxide nanoparticles in the environment, **Florian Dutschke**, Juan Soto-Alvaredo, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, Jörg Bettmer, **18th International Symposium on Field- and Flow-Based Separations**, 22.05.-26.05.2016, Dresden, Germany.

Optimization and application of centrifugal field-flow-fractionation hyphenated to inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (CFFF-ICP-MS/MS) for the analysis of titanium dioxide nano particles in marine environmental samples, Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **49. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)**, 28.02.-02.03.2016, Hamburg Germany.

Development and optimization of an extraction process for the semi quantitative determination of titanium dioxide nanoparticles in environmental samples using cFFF hyphenated to ICP-MS/MS, Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry**, 22.02-26.02.2017, Sant Anton, Austria.

Separation and detection of titanium dioxide nanoparticles from marine sediments samples using centrifugal-Field-Flow-Fractionation hyphenated to ICP-MS-MS, Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **3. DAAS-Doktorandenseminar**, 22.09-24.09.2014, Münster, Germany.

Evaluation of the fate and the behaviour of anthropogenic Titanium dioxide nanoparticles in seawater and marine sediments using Centrifugal Field-Flow-Fractionation hyphenated to ICP-MS/MS (CFFF-ICP-MS/MS), Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **10th International Conference on the Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials**, 06.09-09.09.2015, Vienna, Austria.

Optimization of centrifugal-FFF coupled to ICP-MS/MS for the detection of nanoparticles in marine samples, Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **ANAKON**, 23.03.-26.03.2015, Graz, Austria

Evaluation of the fate and the behaviour of anthropogenic Titanium dioxide nanoparticles in seawater and marine sediments using Centrifugal Field-Flow-Fractionation hyphenated to ICP-MS/MS (CFFF-ICP-MS/MS), Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **3rd FFF-MS Workshop**, 05.09.-06.09.2015, Vienna, Austria.

Optimization of centrifugal-FFF coupled to ICP-MS/MS for the detection of nanoparticles in marine samples, Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **24. ICP-MS Anwendertreffen und 11. Symposium Massenspektrometrische Verfahren Elementspurenanalyse**, 15.09-18.09.2014 Geesthacht, Germany.

Posterbeiträge auf wissenschaftlichen Tagungen

Goldrausch oder die Frage was schmiere ich mir da ins Gesicht? Charakterisierung von anorganischen partikulären Bestandteilen in einem Kosmetikprodukt, Tristan Zimmermann, **Florian Dutschke**, Petra Kystek, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, **24. ICPMS Anwendertreffen und 11. Symposium Massenspektrometrische Verfahren Elementspurenanalyse**, 15.09 – 18.09.2012, Geesthacht, Germany.

The use of complementary analytical strategies (SdFFF-MALS, SdFFF-ICP-MS/MS, TEM and SEM) to evaluate the behaviour of TiO₂ Nanoparticles in coastal waters, Juan Soto-Alvaredo, **Florian Dutschke**, Jörg Bettmer, Alfredo Sanz-Medel, Maria Montes-Bayon, Daniel Pröfrock, Andreas Prange, 31.08 - 04.09.2014, **The BNASS / TraceSpec Tandem Conference**, Aberdeen, Scotland.

Separation and detection of titanium dioxide nanoparticles from marine sediments samples using centrifugal-Field-Flow-Fractionation hyphenated to ICP-MS-MS, Florian Dutschke, Daniel Pröfrock, **European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry**, 22.02-26.02.2015, Münster, Germany.