



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

De ontwikkeling van een spICP-QQQ-MS methode voor Ag, TiO_2 , SiO_2 en CeO_2 nanodeeltjes in oppervlaktewater



Figuur 0.1. Foto van de spICP-QQQ-MS 8900 van Agilent Technologies.

Dani Sluiter
24 januari 2019



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat

De ontwikkeling van een spICP-QQQ-MS methode voor Ag, TiO₂, SiO₂ en CeO₂ nanodeeltjes in oppervlaktewater

Afstudeerverslag

Stagebedrijf	: Ministerie van Infrastructuur en Milieu, Rijkswaterstaat Centraal Informatie Voorziening
Afdeling	: Anorganisch laboratorium
Adres	: Zuiderwagenplein 2 8224 AD, Lelystad Nederland
Stagebegeleider	: Rembert Breidenbach
Telefoonnummer	: (+31)611876974
E-mailadres	: rembert.breidenbach@rws.nl
School	: Hogeschool Leiden
Adres	: Zernikedreef 11 2333 CK, Leiden Nederland
Docent	: André van Roon
E-mailadres	: roon.van.a@hsleiden.nl
Student	: Dani Sluiter
Studentennummer	: 1088722
Opleiding	: Analytische Chemie
Onderzoeksperiode	: 01-04-2018 t/m 31-01-2019
Inleverdatum	: 24-01-2019



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



Voorwoord

Dit verslag is het resultaat van mijn negen maanden durende afstudeerstage op het analytische laboratorium van Rijkswaterstaat in Lelystad. Het beschrijft een onderzoek naar de ontwikkeling van een methode voor de analyse van Ag, CeO₂, SiO₂ en TiO₂ nanodeeltjes in oppervlakte water. Ik wil hiervoor graag mijn stagebegeleider, Rembert Breidenbach, bedanken voor het mogelijk maken van dit onderzoek, het advies en de fijne samenwerking gedurende de stage. Ik wil twee van mijn medestagiaires, Job van Rietschoten en Amrita Tjaris bedanken voor de gezelligheid en de hulp. Ik wil graag ook de medewerkers van het organische en anorganische laboratorium bedanken voor het meedenken, alle goede gesprekken en de leuke tijd bij Rijkswaterstaat. Ik heb mij bij Rijkswaterstaat vanaf het begin erg thuis gevoeld dankzij alle collega's. Ik wil ook mijn begeleider vanuit Hogeschool Leiden, André van Roon, bedanken voor de hulp bij vragen en het nakijken van verslagen.

Dani Sluiter
24 Januari 2019



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



Abstract

Over the years, more and more nanoparticles are being produced. Nanoparticles are particles with at least one spatial dimension between 1 and 100 nm. The produced (anthropogenic) nanoparticles have different compositions and many different applications. They are used in various products such as electronics, cosmetics, clothing, packaging materials, medicines and medical equipment. Produced nanoparticles can end up in the environment in many ways. Most of it ends up in the environment via waste, rainwater, waste disposal and the burning of fuels. Very little is known about the toxicity of nanoparticles. Nanoparticles may potentially pose hazards to humans and the aquatic environment.

The aim is to make an analysis of Ag, CeO₂, SiO₂ and TiO₂ nanoparticles in surface water with spICP-MS. The analysis method is optimized by replacing the former used Ag nanoparticle reference material by Au nanoparticle reference material so that the efficiency of the nebulizer can be reproduced more efficiently. The analysis method is also optimized by replacing the O₂ / H₂ gas mode used for the analysis of TiO₂ nanoparticles by the no gas mode, so that the peaks of the TiO₂ nanoparticles are much narrower and small TiO₂ nanoparticles can be investigated.

In many practical samples, it is difficult to distinguish nanoparticles from the ionic signal. A data processing method has been developed where it is important that the particle detection threshold is set by randomly manually counting nanoparticles in combination with securing through triplicate analyzes.

Research has been done into the occurrence and behavior of nanoparticles in surface water. It was examined whether the nanoparticles are associated with the suspended matter in samples, whether nanoparticles are clumped together and which part of the measured nanoparticles are anthropogenic or natural. The association of nanoparticles with suspended matter was investigated by filtering with filters of different pore sizes. This shows that the analyzed nanoparticles are mainly bound to the suspended dust. The coagulation of nanoparticles has been investigated by sonicating a sample and reference materials. Ag, CeO₂, SiO₂ and TiO₂ occur little coagulated in the surface water. The distinction between anthropogenic and natural nanoparticles was made for CeO₂ by determining the presence of Ce and La in one nanoparticle. It is likely that a large part of the CeO₂ nanoparticles have a natural origin.

In this study, an average mass concentration of 0.91 ng/l and a median particle size of 16 nm was found in the Dutch surface water for Ag nanoparticles. For CeO₂ nanoparticles, there is an average mass concentration of 50 ng/l and a median particle size of 18 nm. For SiO₂ nanoparticles, there is an average mass concentration of 0.14 mg/l and a median particle size of 94 nm. For TiO₂ nanoparticles, there is an average mass concentration of 2.3 µg/l and a median particle size of 85 nm. The results correspond fairly well with the findings of the Rikilt.



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



Samenvatting

De laatste jaren worden er steeds meer nanodeeltjes geproduceerd. Nanodeeltjes zijn deeltjes met tenminste 1 ruimtelijke dimensie tussen de 1 en 100 nm. De geproduceerde (antropogene) nanodeeltjes hebben verschillende samenstellingen en veel verschillende toepassingen. Ze worden gebruikt in uiteenlopende producten zoals elektronica, cosmetica, kleding, verpakkingsmaterialen, medicijnen en medische apparatuur. Geproduceerde nanodeeltjes kunnen op veel manieren in het milieu terecht komen. Het grootste deel komt via afval-, regenwater, afvalverwerking en de verbranding van brandstoffen in het milieu terecht. Er is nog niet veel bekend over de toxiciteit van nanodeeltjes. Mogelijk kunnen nanodeeltjes gevaren opleveren voor de mens en het aquatische milieu.

Het doel is om een methode te ontwikkelen en te optimaliseren voor de analyse van Ag, CeO₂, SiO₂ en TiO₂ nanodeeltjes in oppervlaktewater met splCP-MS. De analysemethode is geoptimaliseerd door het voorheen gebruikte Ag nanodeeltjes referentiemateriaal te vervangen door een Au nanodeeltjes referentiemateriaal waardoor de nebulizer efficiency beter reproduceerbaar vastgesteld kan worden. De analysemethode is ook geoptimaliseerd door de O₂/H₂ gasmode gebruikt voor de analyse van TiO₂ nanodeeltjes te vervangen door de no gas mode, waardoor de pieken van TiO₂ nanodeeltjes veel smaller zijn en er kleinere TiO₂ nanodeeltjes geanalyseerd kunnen worden.

In veel praktijkmonsters is het lastig om nanodeeltjes te onderscheiden van het ionische signaal. Een dataverwerkingsmethode is ontwikkeld waarbij het belangrijk is dat de particle detection threshold ingesteld wordt door steekproefsgewijs handmatig tellen van nanodeeltjes in combinatie met borging door triplo analyses.

Er is onderzoek gedaan naar het voorkomen en gedrag van nanodeeltjes in oppervlaktewater. Hierbij is gekeken of de nanodeeltjes geassocieerd zijn met het zwevend stof in monsters, of nanodeeltjes samengeklonterd zijn en welk deel van de gemeten nanodeeltjes antropogeen of natuurlijk zijn. Doormiddel van filteren met filters van verschillende poriegroottes is de associatie van nanodeeltjes aan zwevend stof onderzocht. Hieruit blijkt dat de geanalyseerde nanodeeltjes voornamelijk gebonden zijn aan het zwevend stof. Het samenklonteren van nanodeeltjes is onderzocht door een monster en referentiematerialen te ultrasoneren. Ag, CeO₂, SiO₂ en TiO₂ komen weinig samengeklonterd voor in oppervlaktewater. Het onderscheid tussen antropogene en natuurlijke nanodeeltjes is voor CeO₂ gemaakt door aanwezigheid van Ce én La in één nanodeeltje vast te stellen. Het is waarschijnlijk dat een groot deel van de CeO₂ nanodeeltjes een natuurlijke oorsprong hebben.

In dit onderzoek is er in het Nederlandse oppervlaktewater voor Ag nanodeeltjes een gemiddelde mass concentration gevonden van 0,91 ng/l en een deeltjesgrootte mediaan van 16 nm. Voor CeO₂ nanodeeltjes is er een gemiddelde mass concentration van 50 ng/l en een deeltjesgrootte mediaan van 18 nm. Voor SiO₂ nanodeeltjes is er een gemiddelde mass concentration van 0,14 mg/l en een deeltjesgrootte mediaan van 94 nm. Voor TiO₂ nanodeeltjes is er een gemiddelde mass concentration van 2,3 µg/l en een deeltjesgrootte mediaan van 85 nm. De resultaten komen vrij goed overeen met analysesresultaten van het Rikilt.



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



Inhoudsopgave

Voorwoord	3
Abstract	5
Samenvatting	7
Inhoudsopgave	9
Lijst met afkortingen	11
1. Inleiding	13
1.1 Aanleiding	13
1.2 Doel	14
2. Theoretische achtergrond	15
2.1 Nanodeeltjes	15
2.2 Toxiciteit	17
2.3 Nanodeeltjes in het milieu	17
2.4 spICP-QQQ-MS	18
3. Werkwijze	21
3.1 Materialen	21
3.2 Methode	21
3.2.1 Gebruikte oplossingen	22
3.2.2 Monstervoorbehandeling	26
3.2.3 Gemeten massa's per element	27
3.2.4 Uitwerken data	27
3.2.5 Onderzoeken	28
4. Dataverwerking	31
4.1 Referentiemateriaal	32
4.2 Particle baseline	33
4.3 Particle detection threshold	34
5. Resultaten & Discussie	39
5.1 Referentie Materiaal	39
5.2 Optimalisatie analyse TiO ₂ nanodeeltjes	39
5.3 Monstervoorbewerking	43
5.3.1 Verdunningen monsters	43



5.3.2	Nanodeeltjes en de associatie met zwevend stof	46
5.3.3	Samenklontering van nanodeeltjes	49
5.4	<i>Antropogene/natuurlijke nanodeeltjes</i>	53
5.5	<i>Houdbaarheidsonderzoek monsters</i>	54
5.6	<i>Monsters april & oktober</i>	58
6.	Conclusie	65
7.	Aanbevelingen	67
8.	Bibliografie	69
9.	Bijlagen	71
	<i>Bijlage 1</i>	<i>71</i>
	<i>Formules</i>	<i>71</i>



Lijst met afkortingen

RWS-LAB	Rijkswaterstaat laboratorium
TEM	Transmission Electron Microscopy
WVL	Water, Verkeer en Leefomgeving
spICP-QQQ-MS	Single Particle Inductively Coupled Plasma Triple Quadrupole Mass Spectrometry
ISIS	Intergrated Sample Introduction System
BED	Background Equivalent Diameter
RM	Referentie Materiaal



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



1. Inleiding

1.1 Aanleiding

De laatste jaren worden er steeds meer nanodeeltjes geproduceerd. Nanodeeltjes zijn deeltjes met tenminste 1 ruimtelijke dimensie tussen de 1 en 100 nm. [1] De geproduceerde nanodeeltjes hebben verschillende samenstellingen en veel verschillende toepassingen. Ze worden gebruikt in uiteenlopende producten zoals elektronica, cosmetica, kleding, verpakkingsmaterialen, medicijnen en medische apparatuur.

Op het laboratorium van Rijkswaterstaat (RWS-LAB) wordt de waterkwaliteit van de rijkswateren gemonitord. Dit wordt gedaan door monsters van verschillende locaties uit de hoofdwatersystemen (rivieren, meren en zeeën) een paar keer per jaar op organische, anorganische, hydrobiologische en radiologische parameters te analyseren. Waar de Rijn (Lobith) en de Maas (Eijsden) Nederland binnen komen, wordt vierentwintig uur per dag, 7 dagen per week de waterkwaliteit gemonitord door een aantal parameters online te analyseren. In 2018 zijn oppervlaktewater monsters geanalyseerd van de locaties Eijsden, Lobith, Brakel, Heel, Nieuwersluis en Keizersveer. Er zijn ook regelmatig oppervlaktewatermonsters van andere locaties geanalyseerd om te onderzoeken of deze locaties misschien ook interessant zijn om voor nanodeeltjes te analyseren, zodat deze in het bemonsteringsprogramma van 2019 opgenomen kunnen worden. De monsters kunnen niet aangezuurd worden omdat de nanodeeltjes dan uiteen vallen in een ionogene oplossing. De monsters konden hierdoor niet geconserveerd worden en moesten op de dag van binnenkomst geanalyseerd worden. Om de waterkwaliteit goed te kunnen controleren worden er bij Rijkswaterstaat continu nieuwe methodes opgezet.

Op het anorganisch laboratorium van Rijkswaterstaat is er eerder al een begin gemaakt aan de ontwikkeling van een methode voor de analyse van nanodeeltjes met de spICP-QQQ-MS. Hierbij is voornamelijk literatuuronderzoek uitgevoerd en is een begin gemaakt aan het opzetten van de analysemethode. [2] Op basis van het vorige onderzoek is besloten om in eerste instantie te focussen op het meten van Ag, TiO₂, SiO₂ en CeO₂ nanodeeltjes. Voor titaniumdioxide en siliciumdioxide nanodeeltjes is gekozen omdat deze het meest geproduceerd en gebruikt worden. [3] Ceriumdioxide nanodeeltjes zijn hierna het meest geproduceerd. Ceriumdioxide nanodeeltjes kunnen via uitstoot van voertuigen in het grondwater terecht komen, hierdoor zijn de ceriumdioxide nanodeeltjes belangrijk om te analyseren voor Rijkswaterstaat. Tot slot zijn zilver nanodeeltjes onderzocht, omdat deze veelzijdige toepassingen hebben. De onderzochte nanodeeltjes worden door de mens geproduceerd en zijn om die reden antropogeen, maar kunnen ook van nature voorkomen in het milieu. Het onderscheid tussen antropogene en natuurlijke nanodeeltjes kan voor ceriumdioxide worden gemaakt door aanwezigheid van cerium én lanthaan in één nanodeeltje.



Tijdens het eerdere onderzoek [2] is opgemerkt dat nanodeeltjes in mindere mate gemeten worden wanneer monsters met zwevend stof gefiltreerd worden en dat er hogere concentraties nanodeeltjes gemeten worden in monsters met visueel grotere hoeveelheden zwevend stof. Dit suggereert een verband tussen de aanwezigheid van zwevend stof en de concentratie nanodeeltjes, maar ook het verband tussen het niet detecteren van nanodeeltjes als gevolg van filtratie. De mogelijkheid van affiltreren van nanodeeltjes kan duiden op het adsorberen van nanodeeltjes aan zwevend stof maar ook mogelijke interacties tussen de nanodeeltjes onderling, waardoor deze kunnen samenklonteren. Samengeklonterde nanodeeltjes kunnen ook gemeten worden als één groot nanodeeltje hoewel dit meerdere kleinere nanodeeltjes zijn.

1.2 Doel

Het doel van dit onderzoek is om een methode te ontwikkelen voor de analyse van Ag, TiO_2 , SiO_2 en CeO_2 nanodeeltjes in oppervlakte water. Er zijn twee subdoelen, namelijk het optimaliseren van de analysemethode voor nanodeeltjes en inzicht verkrijgen in het voorkomen en gedrag van nanodeeltjes in oppervlakte water. Met deze subdoelen worden de volgende vragen beantwoord:

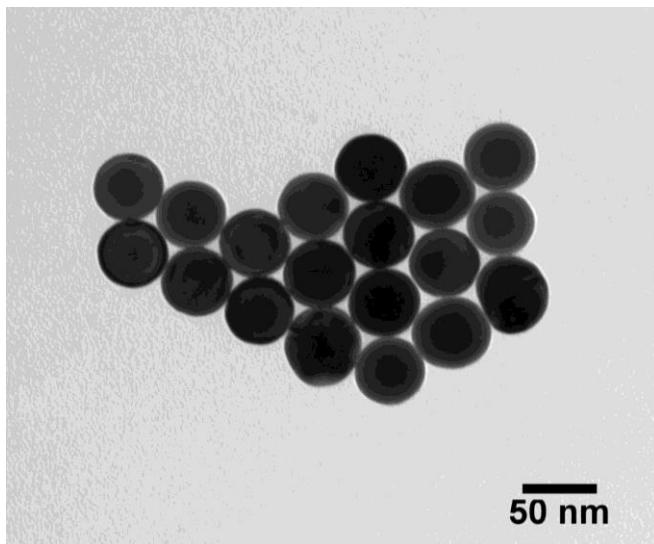
- a. Komen nanodeeltjes van een bepaalde soort in oppervlaktewatermonsters vrij in suspensie voor of zijn ze vooral geassocieerd met het zwevend stof?
- b. Kan er iets gezegd worden over eventuele samenklontering van nanodeeltjes of van de verdeling van nanodeeltjes over grotere deeltjes?
- c. Welk deel van de in oppervlaktewater aangetroffen nanodeeltjes van een bepaalde soort is natuurlijk en welk deel is antropogeen?



2. Theoretische achtergrond

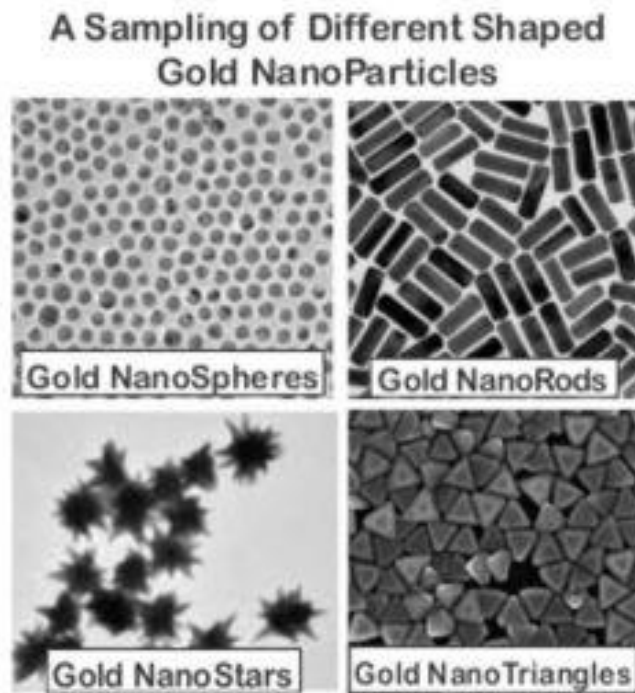
2.1 Nanodeeltjes

Nanodeeltjes zijn deeltjes met tenminste één ruimtelijke dimensie tussen de 1 en 100 nm. [1] Een nanometer is een miljoenste deel van een millimeter. Als voorbeeld, een menselijke haar is ongeveer 80.000 nm dik. Zie Figuur 2.1 voor een Transmission Electron Microscopy (TEM) afbeelding van goud 50 nm nanodeeltjes.



Figuur 2.1. TEM van goud Ultra Uniform 50 nm nanodeeltjes van NanoComposix. [4]

Nanodeeltjes hebben andere eigenschappen dan opgeloste ionen en bulkmateriaal. [5] Hun kleine formaat zorgt ervoor dat ze specifieke eigenschappen hebben die nuttig zijn voor uiteenlopende doeleinden, zoals antimicrobiële of halfgeleider eigenschappen. De grootte en samenstelling karakteriseren nanodeeltjes niet alleen, maar ook de structuur, vorm en toegepaste coating zijn belangrijke kenmerken. [6] Het oppervlak van een nanodeeltje verschilt als deze sferisch is of bijvoorbeeld een nanorod (figuur 2). Nanodeeltjes met verschillende vormen en oppervlakken hebben ook verschillende eigenschappen. Nanodeeltjes kunnen in elke gewenste vorm gefabriceerd worden. Zie Figuur 2.2 voor een aantal mogelijke vormen voor nanodeeltjes.



Figuur 2.2. Voorbeeld van verschillende vormen goud nanodeeltjes. [7]

De meest geproduceerde nanodeeltjes zijn SiO_2 en TiO_2 (>10.000 ton/jaar in 2010). [3] Hierna worden CeO_2 , FeO_x , AlO_x en ZnO nanodeeltjes het meest geproduceerd (100-1000 ton/jaar in 2010). [8] Het productievolume van zilver nanodeeltjes was in 2010 55 ton per jaar. Siliciumdioxide nanodeeltjes worden vooral gebruikt als toevoeging aan Carbon Black bij de productie van voertuigbanden. De siliciumdioxide nanodeeltjes verminderen de rolweerstand waardoor het brandstofverbruik afneemt. [9] Titaniumdioxide nanodeeltjes worden bijvoorbeeld in zonnebrand gebruikt als bescherming tegen UV-straling, als pigment in verf en verpakkingsmateriaal. [10] Cerium nanodeeltjes worden bijvoorbeeld gebruikt als katalysator voor de brandstofoxidatie in dieselmotoren, waarbij de verbranding vaak onvolledig is. [11] Zilver nanodeeltjes worden bijvoorbeeld gebruikt in kleding, cosmetica en medicijnen voor hun antibacteriële werking. [10] In deodorant en kleding worden zilver nanodeeltjes veelvuldig gebruikt. Zilver nanodeeltjes worden minder geproduceerd dan siliciumdioxide, titaniumdioxide en ceriumdioxide nanodeeltjes maar ze hebben wel meer toepassingen.



2.2 Toxiciteit

Over de toxiciteit van nanodeeltjes is nog niet veel bekend. Wat wel bekend is dat nanodeeltjes redelijk gemakkelijk in een organisme terecht kan komen, door celwanden kunnen transporteren en dat hele kleine nanodeeltjes zelfs door de bloed-hersen barrière kunnen dringen. [12] Hierdoor kunnen verschillende nanodeeltjes mogelijk gevaren opleveren voor het aquatisch milieu en de gezondheid van de mens. Er is steeds meer belangstelling voor onderzoek naar de toxiciteit en het voorkomen in het milieu van nanodeeltjes. Meer informatie over de toxiciteit van nanodeeltjes is te vinden in het eerdere onderzoek van Rijkswaterstaat. [2]

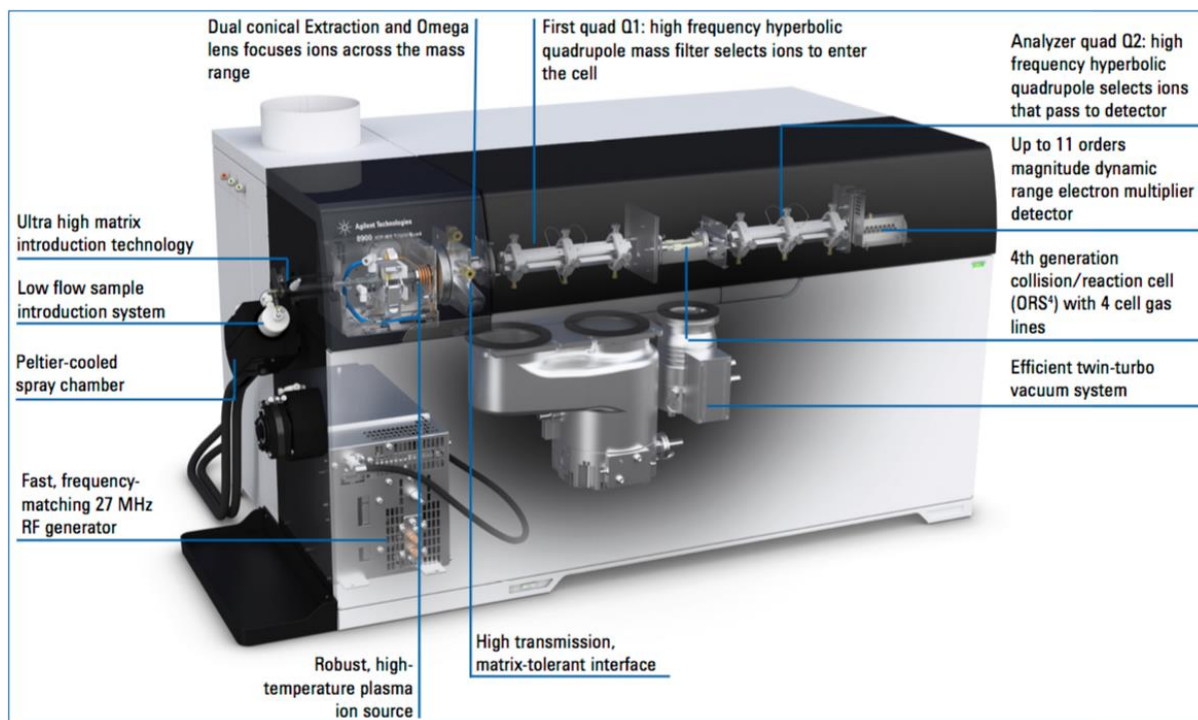
2.3 Nanodeeltjes in het milieu

Nanodeeltjes kunnen op veel manieren in het milieu terecht komen. [13] Het grootste deel komt via afval-, regenwater, afvalverwerking en de verbranding van brandstoffen in het milieu terecht. Bijvoorbeeld door excretie na inname van medicatie met nanodeeltjes, het wassen van kleding en het afslijten van verflagen. Door uitstoot van fabrieken kunnen nanodeeltjes in de atmosfeer en uiteindelijk via het regenwater in het aquatisch milieu terecht komen. Omdat er nog niet veel bekend is over de toxiciteit kan de toename van de hoeveelheid nanodeeltjes in het milieu grote gevolgen hebben voor het aquatisch milieu, de landbouw en de mens. De opdrachtgever van RWS-LAB, Water, Verkeer en Leefomgeving (WVL), wil om deze reden meer inzicht in de hoeveelheid van de verschillende nanodeeltjes in het milieu in Nederland. WVL wil ook inzicht in welk deel van de nanodeeltjes antropogeen is en welk deel natuurlijk is. Dit kan voor ceriumdioxide nanodeeltjes onderzocht worden door te onderzoeken of in één nanodeeltje zowel CeO_2 als La_2O_3 gemeten wordt. Lanthaan en cerium zijn zeldzame aardmetalen, die in de natuur vaak in een vaste verhouding voorkomen. [14] Wanneer er voor beide elementen op hetzelfde tijdstip een piek gemeten is, is het nanodeeltje natuurlijk. Wanneer er alleen voor CeO_2 of alleen voor La_2O_3 een piek gemeten is in een nanodeeltje, dan is het nanodeeltje waarschijnlijk antropogeen. [15]

Ag, CeO_2 en TiO_2 nanodeeltjes zijn al eerder met spICP-MS gemeten in het Nederlandse oppervlaktewater door Peters et al van het Rikilt. [15] Voor Ag nanodeeltjes hebben zij een gemiddelde concentratie gevonden van 0,8 ng/l en een mediaan deeltjesgrootte van 15 nm. Voor CeO_2 nanodeeltjes was dit 2,7 ng/l en 19 nm en voor TiO_2 nanodeeltjes 3,1 µg/l en 300 nm.

2.4 spICP-QQQ-MS

Met de spICP-QQQ-MS kan heel specifiek op één massa gescheiden worden met een octapool reactiecel tussen twee quadrupolen en een electron multiplier als detector. Zie Figuur 2.3 voor een plaatje van de spICP-QQQ-MS met de belangrijkste onderdelen beschreven.



Figuur 2.3. spICP-QQQ-MS van Agilent Technologies. [16]

In dit figuur ontbreekt de autosampler (SPS4 Agilent) en het Intergrated Sample Introduction System (ISIS 3). De ISIS reguleert samen met de autosampler de sample introductie met behulp van een 7-wegkraan, peristaltische pomp, 3-wegkraan en een sampleloop, waardoor de kans op contaminatie van geminimaliseerd wordt. In de autosampler wordt de kans op contaminatie geminimaliseerd door de environmental enclosure. Bij de ISIS 3 wordt de kans op contaminatie geminimaliseerd door gebruik te maken van de 3-wegkraan, waardoor de slangen voor de carrier, tune/interne standaard en waste niet handmatig van oplossing verwisseld hoeven te worden. Door het gebruik van de sampleloop gaat het monster alleen door de teflon sampleloop en niet door de pompslangen. Pompslangen zijn vaak gemaakt van PVC wat minder inert is dan teflon. [2]

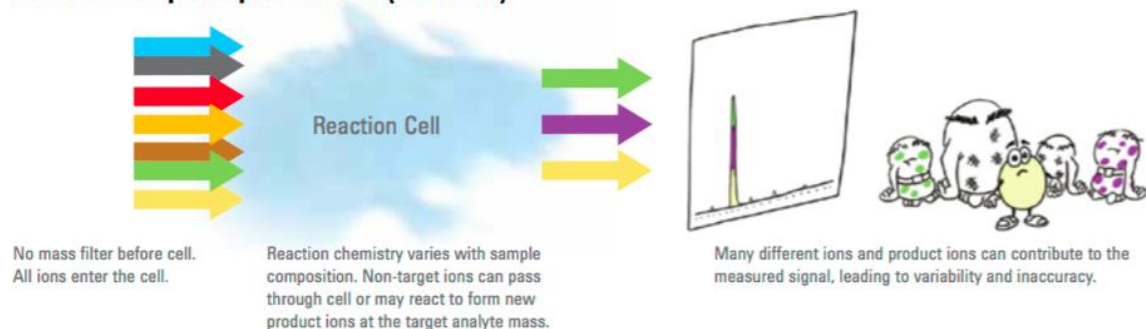
Bij ICP-MS worden deeltjes in het plasma geïoniseerd en op basis van massa/ladingsverhouding van elkaar gescheiden. [17] De ICP-MS is ideaal om zilver en andere anorganische nanodeeltjes te analyseren door de element specifieke detectie en hoge gevoeligheid. In tegenstelling tot traditionele ICP analysetechnieken worden er met de spICP-QQQ-MS 600.000 individuele intensiteitsmetingen per 60 seconden analysetijd gedaan met een zeer korte integratietijd van 0,1 milliseconde. De intensiteitsmetingen worden verzameld als functie van de tijd, waarbij pieken (pulsen) boven het ionische signaal staan voor individuele



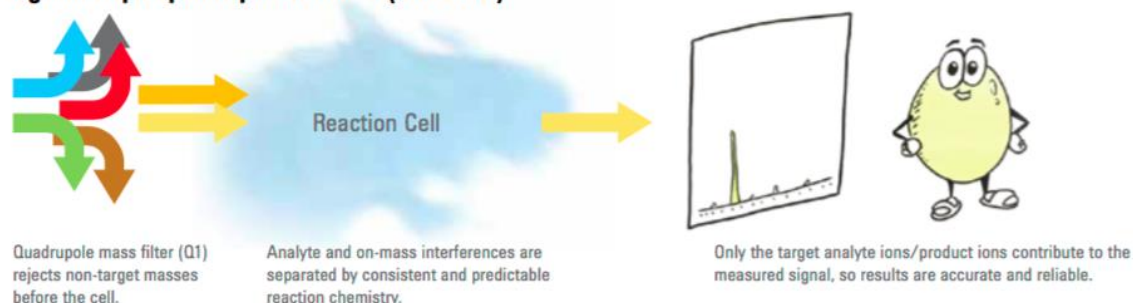
nanodeeltjes. Het gebruiken van een ICP-MS in de single particle modus zorgt ervoor dat er maar één nanodeeltje tegelijk gedetecteerd wordt. Wanneer een monster of standaard een té hoge concentratie nanodeeltjes heeft, kunnen er alsnog meerdere nanodeeltjes tegelijk gedetecteerd worden waardoor de resultaten niet correct zijn voor de gemeten oplossing. Het aantal particles welke gemeten worden kunnen hierdoor het beste tussen de 100 en 1000 nanodeeltjes per de 60 seconden analysetijd zitten. Dit komt doordat er 60 seconden lang elke 0,1 milliseconde gemeten wordt door de ICP-QQQ-MS in de single particle modus. Hierbij worden 600.000 datapunten gemeten. Elke nanodeeltjes piek is ongeveer 5-6 datapunten breed. Dit betekent dat er 100.000 tot 120.000 pieken mogelijk zijn in de 60 seconden meettijd. De pieken moeten eerst weer terug naar de basislijn gaan voor er een nieuwe piek gemeten kan worden om te zorgen dat de pieken elkaar niet overlappen. Wanneer het aantal particles tussen de 100 en 1000 zit, is de kans dat pieken elkaar overlappen erg klein. De triple quadrupool massaspectrometer maakt verhoogde gevoeligheid en specificiteit mogelijk, wat lagere detectie- en kwantificatielimieten oplevert. Het verschil tussen een ICP-MS en een spICP-QQQ-MS is de mogelijkheid om een groot deel van de interferenten al voor de reactiecel te scheiden van het analiet door middel van de eerste quadrupool (Figuur 2.4).

The MS/MS advantage for reaction gas methods

Conventional quadrupole ICP-MS (ICP-QMS)



Agilent triple quadrupole ICP-MS (ICP-QQQ)



Figuur 2.4. Het verschil tussen een conventionele ICP-MS en de ICP-QQQ-MS. [16]

In de reactiecel kunnen gassen worden toegevoegd om te botsen of reageren met ionen in het analiet. De meest gebruikte gassen zijn He, H₂, O₂, NH₃. Het verschilt per element welk reactiegas het beste gebruikt kan worden. In de relative abundance table [18] is voor een



aantal elementen te zien op welke massa's deze gemeten kunnen worden en welke interferenten dezelfde massa's hebben. Hiermee kan bepaald worden welk reactiegas het best gebruikt kan worden door naar de massa te kijken van het voornaamste reactieproduct van het te meten element en naar de massa's van de reactieproducten van de interferenten.

Voor siliciumdioxide nanodeeltjes is de ms/ms mode gebruikt met H_2 als reactiegas. De off mass interferenten zijn in de eerste quadrupool gescheiden van het analiet. In de reactiecel kan met het H_2 gas de $^{14}N_2$ en $^{12}C^{16}O^+$ interferenten naar een andere massa gereageerd worden dan de ^{28}Si . In de tweede quadrupool kunnen de N_2 en CO^+ interferenten van de Si gescheiden worden.

In de Masshunter software van Agilent is de nebulization efficiency een belangrijk onderdeel. De nebulization efficiency is nodig om te bepalen hoeveel μl monster, in de 1 minuut analysetijd, in het plasma aangekomen is. Dit om het aantal getelde nanodeeltjes te kunnen omrekenen naar aantal nanodeeltjes per liter. De nebulization efficiency wordt bepaald met een referentiemateriaal met een bekende nanodeeltjes concentratie en deeltjesgrootte. De gebruikte formules staan in Bijlage 1 (Formule 1. Nebulization efficiency.). Dit wordt automatisch door de Masshunter software gedaan en hoeft dus niet handmatig berekend te worden.

Met de nebulization efficiency in combinatie met gegevens van het referentiemateriaal en het te analyseren element worden berekeningen uitgevoerd om per element de volgende parameters uit te rekenen:

- Particle concentration: het aantal nanodeeltjes per liter.
- Mass concentration: de opgetelde massa van alle nanodeeltjes per liter.
- Ionic concentration: de opgeloste concentratie van het gemeten element per liter.
- Background Equivalent Diameter (BED): de piekhoogte van het ionische signaal uitgedrukt in nm. Dit is de theoretisch kleinst detecteerbare grootte voor een nanodeeltje.
- Median size: de mediaan van de berekende particle size distribution.
- Mean size: het gemiddelde van de berekende particle size distribution.

Alle gebruikte formules zijn te vinden in Bijlage 1.



3. Werkwijze

3.1 Materialen

Apparatuur

Voor de analyse van nanodeeltjes is een ICP-QQQ-MS 8900 van Aligent Technologies met platina cones en een torch met 1,5 mm injector gebruikt. De gebruikte autosampler (SPS4) en koeler (G3292A) zijn van Aligent Technologies. De reactiegassen (zuurstof, waterstof en Helium) zijn van Linde gas. Het plasma gas (argon) wat gebruikt is, is van AirProducts. Voor het homogeniseren van standaarden is de vortex (Genius 3) gebruikt van IKA.

Chemicaliën

Voor het vaststellen van de instrumentele gevoeligheid zijn ionische oplossingen van Ag, Ce, Si en Ti van Inorganic Ventures gebruikt. De Standaard oplossing van 6 elementen voor het maken van de tuneoplossing is een custom made standaard van Inorganic Ventures. Het salpeterzuur Plasma PURE wat gebruikt is bij het maken van de tuneoplossing, is van SCP Science. Voor het controleren van de mediaan deeltjesgrootte zijn standaarden van silica nanodeeltjes in milli-Q (60, 100 en 200 nm deeltjesgrootte) en zilver nanodeeltjes 2mM citraat (20, 40, 60 en 80 nm deeltjesgrootte) gebruikt van NanoComposix. Voor het vaststellen van de nebulizer efficiency is als referentiemateriaal een goud nanodeeltjes 60 nm oplossing en een goud nanodeeltjes 50 nm Ultra Uniform 2 mM citraat oplossing van NanoComposix gebruikt. Als referentiemateriaal is er ook gebruikt gemaakt van een zilver 75 nm NIST 8017 oplossing.

Monsters

Oppervlaktewater monsters van de locaties Eijsden, Lobith, Heel, Keizersveer, Brakel en Nieuwersluis zijn geanalyseerd. Eijsden, Heel en Keizersveer zijn monsters uit stroomgebieden van de Maas. Lobith, Brakel en Nieuwersluis zijn monsters uit stroomgebieden van de Rijn.

3.2 Methode

Voor alle onderzoeken zijn de tuneoplossing, de RM oplossing, de controlestandaarden van zilver en silica, de ionblanco en de ionstandaard gebruikt. Zie hieronder hoe deze gemaakt zijn (3.2.1 Gebruikte oplossingen). De RM oplossing is gebruikt om met de Masshunter software de grootte van de nanodeeltjes mee te berekenen. De controlestandaarden zijn gebruikt om de grootte van zilver en siliciumdioxide nanodeeltjes te controleren. De tuneoplossing is een jaar houdbaar en wordt bereid wanneer deze op is. De RM oplossing, de controlestandaarden van zilver en silica, de ionblanco en de ionstandaard zijn dagelijks voor de analyse bereid. Daarna is er per onderzoek te lezen hoe het is uitgevoerd (3.2.5). De monsters zijn voorbehandeld volgens 3.2.2 tenzij anders aangegeven bij het onderzoek in 3.2.5.



3.2.1 Gebruikte oplossingen

Alle oplossingen zijn in de zuurkast gemaakt. Elke laatste doorverdunding is in de laminaire flowkast in de cleanroom gemaakt. De blanco's zijn ook in de laminaire flowkast in de cleanroom gemaakt. Dit is gedaan om de contaminatie in de oplossingen te minimaliseren.

Tuneoplossing

De tuneoplossing is gemaakt door een 500 ml PFA reagensfles goed te spoelen en voor driekwart met milli-Q te vullen. Aan de milliQ wordt 10 ml salpeterzuur en 500 µl standaardoplossing 6 elementen toegevoegd. De fles wordt aangevuld tot 500 ml met milliQ en gehomogeniseerd.

Goud 50 nm Ultra Uniform Referentie Materiaal (RM)

De RM oplossing is gemaakt door de goud Ultra Uniform 50 nm nanodeeltjes oplossing eerst te homogeniseren met de vortex. De RM oplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 1. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing B is met de spICP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 1. Werktabel voor de goud 50 nm Ultra Uniform RM oplossing.

Au 50 nm Ultra Uniform	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	52	mg/l	-	-	-
A	52	µg/l	50	µl	Stock
B	52	ng/l	50	µl	A

Zilver 20 nm controleoplossing

De zilver 20 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De zilver 20 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 2. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing C is met de spICP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 2. Werktabel voor de zilver 20 nm controleoplossing.

Ag 20 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	21	mg/l	-	-	-
A	21	µg/l	50	µl	Stock
B	294	ng/l	700	µl	A
C	2.94	ng/l	500	µl	B



Zilver 40 nm controleoplossing

De zilver 40 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De zilver 40 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 3. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing B is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 3. Werktabel voor de zilver 40 nm controleoplossing.

Ag 40 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	20	mg/l	-	-	-
A	20	µg/l	50	µl	Stock
B	20	ng/l	50	µl	A

Zilver 60 nm controleoplossing

De zilver 60 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De zilver 60 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 4. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing B is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 4. Werktabel voor de zilver 60 nm controleoplossing.

Ag 60 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	21	mg/l	-	-	-
A	21	µg/l	50	µl	Stock
B	50.4	ng/l	120	µl	A



Zilver 80 nm controleoplossing

De zilver 80 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De zilver 80 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 5. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing B is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 5. Werktabel voor de zilver 80 nm controleoplossing.

Ag 80 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	22	mg/l	-	-	-
A	22	µg/l	50	µl	Stock
B	165	ng/l	375	µl	A

Silica 60 nm controleoplossing

De silica 60 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De silica 60 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 6. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing C is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 6. Werktabel voor de silica 60 nm controleoplossing.

Si 60 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	10400	mg/l	-	-	-
A	10.4	mg/l	50	µl	Stock
B	20.8	µg/l	100	µl	A
C	20.8	ng/l	50	µl	B



Silica 100 nm controleoplossing

De silica 100 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De silica 100 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 7. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing C is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 7. Werktabel voor de silica 100 nm controleoplossing.

Si 100 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	10600	mg/l	-	-	-
A	10.6	mg/l	50	µl	Stock
B	21.2	µg/l	100	µl	A
C	106	ng/l	250	µl	B

Silica 200 nm controleoplossing

De silica 200 nm nanodeeltjes oplossing is eerst gehomogeniseerd met de vortex. De silica 200 nm controleoplossing is gemaakt in een 50 ml digitube volgens Tabel 8. De digitube is aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing C is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 8. Werktabel voor de silica 200 nm controleoplossing.

Si 200 nm	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	9900	mg/l	-	-	-
A	9.9	mg/l	50	µl	Stock
B	39.6	µg/l	200	µl	A
C	792	ng/l	1000	µl	B



Ionblanco

Voor de ionblanco wordt een 50 ml digitube aangevuld tot 50 ml met milli-Q.

Ionstandaard

Voor de ionstandaard zijn de ionoplossingen van Ag, Ce, Si en Ti eerst gehomogeniseerd. De ionstandaard is gemaakt in 50 ml digitubes volgens Tabel 9. De digitubes zijn aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. Oplossing B is met de splCP-QQQ-MS geanalyseerd.

Tabel 9. Werktabel voor de ionstandaard.

Ion-standaard	Element	Concentratie	Eenheid	Pipetteer in 50 ml digitube	Eenheid	Uit oplossing
Stock	Ag, Ce, Ti, Si	+/- 10	mg/l	-	-	-
A	Ag, Ce Si, Ti	20	mg/l	100	µl	Stock Ag, Ce Stock Si, Ti
		200	mg/l	1000	µl	
B	Ag, Ce Si, Ti	1	µg/l	2.5	ml	A
		10	µg/l			

3.2.2 Monstervoorbehandeling

De monsters zijn in een laminaire flowkast in de cleanroom gehomogeniseerd, in triplo in 50 ml digitubes overgeschonken en in een koelcel op 4 graden Celsius bewaard tot de analyse. Op de dag van analyse zijn de monsters in triplo in een laminaire flowkast in de cleanroom tienvoudig verdund, honderdvoudig verdund en duizendvoudig verdund in 50 ml digitubes. Er is ook een procedureblanco in een laminaire flowkast in de cleanroom gemaakt door een 50 ml digitube tot 50 ml aan te vullen met milli-Q.



3.2.3 Gemeten massa's per element

Voor de geanalyseerde elementen zijn verschillende reactiegassen in de gasmodes gebruikt. In *Tabel 10* staan de elementen met de gebruikte gasmodes. Voor titaniumdioxide staan er meerdere gasmodes in, omdat deze gasmode geoptimaliseerd is tijdens het onderzoek. Deze gasmodes zijn zo ingesteld volgens de relative isotopic abundance table [18] welke besproken is in Theoretische achtergrond spICP-QQQ-MS.

Tabel 10. Gemeten elementen met de bijbehorende massa's en gasmodes.

Element	Gemeten massa (amu)	Gasmode
Ag	107	No gas
CeO ₂	140	No gas
La ₂ O ₃	139	No gas
SiO ₂	28 → 28	H ₂
TiO ₂	47 → 63	O ₂ /H ₂
TiO ₂	47	No gas

3.2.4 Uitwerken data

De data is uitgewerkt zoals in het hoofdstuk Dataverwerking uitgelegd wordt. Hierna wordt de data geëxporteerd naar Excel. In het Excelbestand zijn de gemiddelde waarden van de controlestandaarden aan het begin en aan het eind van de meetserie berekend. Ook zijn de gemiddelde waarden van de triplo metingen van de monsters berekend. Bij de verdunningen zijn de particle concentration en de mass concentration vermenigvuldigd met de verdunning. Op deze waarden is voor de monsters de meetonzekerheid berekend door de standaarddeviatie te berekenen en deze te vermenigvuldigen met drie. Wanneer er een additie is toegevoegd aan monsters, is hiervan ook de recovery als een percentage berekend door de volgende formule. Hierbij zijn de recovery's van de particle concentration en de mass concentration berekend. De recovery is de terugvinding van de additie aan een sample en deze dient tussen de 80% en de 120% te liggen. In Bijlage 1 is een voorbeeld berekening van de recovery te zien. De $C_{\text{Mass/Particle, monster + add}}$ is de particle concentration of de mass concentratie van het monster met de additie toegevoegd, de $C_{\text{Mass/Particle, monster}}$ is de particle concentration of de mass concentratie van het monster zonder de additie toegevoegd en de $C_{\text{Mass/Particle, controlestandaard}}$ is de particle concentration of de mass concentratie van de controlestandaard.

$$\text{Recovery} = \frac{(C_{\text{Mass/Particle monster+add}} - C_{\text{Mass/Particle monster}})}{C_{\text{Mass/Particle controlestandaard}}} * 100\%$$

De nebulization efficiency en het aantal deeltjes, de particle concentration, de mass concentration, de ionic concentration, de Background Equivalent Diameter (BED), median size en mean size zijn berekend volgens de formules in Bijlage 1.



3.2.5 Onderzoeken

Referentiemateriaal

De zilver 75 nm NIST werd vervangen door een goud 60 nm nanodeeltjes oplossing door een monster te analyseren voor zilver, ceriumdioxide, siliciumdioxide en titaniumdioxide nanodeeltjes met beide referentiematerialen. Deze is later nog vervangen door een goud 50 nm nanodeeltjes oplossing. Hierbij is ook een monster geanalyseerd met beide referentiematerialen. Hierbij zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de no gasmode geanalyseerd.

Verdunningen monsters

Om te onderzoeken welke monster verdunningen optimaal zijn per element zijn er twee monsters van de locaties Vrouwenzand en Eijsden geanalyseerd. Deze zijn onverdund, tienvoudig verdund en honderdvoudig verdund geanalyseerd. Hierbij zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de O₂/H₂ gasmode geanalyseerd.

Nanodeeltjes en de associatie met zwevend stof

Om te onderzoeken of nanodeeltjes voornamelijk aan zwevend stof geadsorbeerd zijn is er een filtratie onderzoek uitgevoerd. Hierbij zijn monsters met verschillende filter poriegroottes gefilterd en ongefilterd gemeten. De gebruikte filters zijn 32 mm syringe filters van 0,45 µm, 1,2 µm en 5 µm van Acrodisc. Er is een monster van de locatie Eijsden, in triplo ongefilterd, in triplo gefilterd met de 0,45 µm filters, in triplo gefilterd met de 1,2 µm filters en in triplo gefilterd met de 5 µm filters, geanalyseerd. Hierbij zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de no gasmode geanalyseerd.

Samenklontering van nanodeeltjes

Om te onderzoeken of nanodeeltjes samengeklonterd zijn is er een onderzoek met het ultrasoneren een monster van de locatie Heel en van de zilver en silicadioxide controlestandaarden uitgevoerd. Hierbij zijn de monsters in triplo en de standaarden niet geultrasoneerd, 1 minuut geultrasoneerd en 5 minuten geultrasoneerd. Na het (niet) ultrasoneren zijn de monsters tienvoudig, honderdvoudig en duizendvoudig verdund. Hierbij zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de no gasmode geanalyseerd.

Optimalisatie analyse TiO₂ nanodeeltjes

De analysemethode van TiO₂ nanodeeltjes is geoptimaliseerd door te onderzoeken welke gasmode optimaal is. In dit onderzoek is de O₂/H₂ gasmode vergeleken met de helium gasmode en de no gas mode. Er zijn monsters van de locaties Haringvlietsluis en Lobith in triplo onverdund, tienvoudig verdund, honderdvoudig verdund en duizendvoudig verdund geanalyseerd in de drie gasmodes.



Antropogene/natuurlijke nanodeeltjes

Om te onderzoeken welk deel van de ceriumdioxide nanodeeltjes antropogeen zijn en welk deel van nature in het milieu voorkomen is er gekeken naar de verhouding tussen CeO_2 en La_2O_3 . Dit is onderzocht door een monster van de locatie Eijsden in triplo tienvoudig verdund en honderdvoudig verdund te analyseren. CeO_2 en La_2O_3 zijn na elkaar gemeten in de single element mode.

Houdbaarheidsonderzoek monsters

Om de houdbaarheid van de monsters te onderzoeken is er in dit onderzoek een monster van de locatie Brakel op dag 0, 1, 2, 6, 7, 8 geanalyseerd. Om het onderzoek zo representatief mogelijk uit te voeren zijn er, net zoals bij de “normale” monstervoorbehandeling van RWS-LAB, op de dag van binnenkomst meerdere digitubes afgevuld en in de koelcel op 4°C bewaard. Deze zijn op de dag van analyse uit de koelcel gehaald en tienvoudig, honderdvoudig en duizendvoudig verdund voor de analyse. Hierbij zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de no gasmode geanalyseerd.

Monsters April en Oktober

Er zijn monsters van de locaties Brakel, Eijsden Ponton, Heel, Nieuwersluis, Lobith en Keizersveer in april geanalyseerd met de oudere analysemethode. In oktober zijn monsters van dezelfde locaties geanalyseerd met de huidige analysemethode. Hierbij wordt de seizoensinvloed op nanodeeltjes onderzocht. Bij beide analysemomenten zijn de monsters op de dag van binnenkomst onverdund, tienvoudig verdund, honderdvoudig verdund en duizendvoudig verdund geanalyseerd. Bij de monsters in april zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de O_2/H_2 gasmode geanalyseerd. Bij de monsters in oktober zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes in de no gasmode geanalyseerd.

Bij de monsters in oktober zijn ook monsters van de locaties Brakel, Eijsden Ponton, Heel, Nieuwersluis, Lobith en Keizersveer met additie geanalyseerd. De monsters zijn een keer extra afgevuld in een 50 ml digitube voor de additie. Deze zijn duizendvoudig verdund door een 50 ml digitube te vullen met 40 ml milliQ en hieraan is 50 μl van de onverdunde monsters toegevoegd. De digitubes zijn aangevuld tot 50 ml met milli-Q en gehomogeniseerd. De onverdunde monsters in de digitubes zijn tot 50 ml aangevuld met de monsters. Bij het onverdunde monster is 120 μl van de zilver 60 nm nanodeeltjes controleoplossing A gepipetteerd. Bij het duizendvoudig verdunde monster is 1000 μl van de siliciumdioxide 200 nm nanodeeltjes controleoplossing B gepipetteerd.



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



4. Dataverwerking

De dataverwerking is een belangrijk onderdeel van de analyse van nanodeeltjes, omdat de data handmatig nog veel aangepast moet worden. Hierbij is nog veel menselijk inzicht nodig. In Figuur 4.1 is te zien hoe een deel van het dataverwerkingsscherm van de Masshunter software eruit ziet. In de tabel zijn alle samples en hun resultaten te zien. De Nebulization Efficiency (**c**) is berekend door Formule 1 in Bijlage 1. In de tabel is er als resultaat per sample (**b**) en per element (**a**) het aantal deeltjes (**d**), de particle concentration (**e**), de mass concentration (**f**), de ionic concentration (**g**), de background equivalent diameter (BED) (**h**), de median size (**i**) en de mean size (**j**) te af te lezen. Deze parameters zijn toegelicht in 2.4. Per element en per sample zijn de particle baseline en de particle threshold aangepast om een correct resultaat te verkrijgen. Deze worden verder toegelicht in 4.2 en 4.3. In dit hoofdstuk staat uitgelegd hoe de particle baseline en de particle threshold zijn ingesteld. Het aantal deeltjes, de particle concentration, de mass concentration, de ionic concentration, de BED, de median size en de mean size zijn berekend aan de hand van de RM, de instellingen van de particle baseline en de particle detection threshold. De formules voor deze berekeningen zijn te vinden in Bijlage 1. Deze berekeningen zijn automatisch door de software uitgevoerd en hoeven niet handmatig uitgevoerd te worden.

		a 107 Ag									
Sample Name	Comment	Nebulization Efficiency	# of Particles	Particle Conc. (particles/l)	Mass Conc. (ng/l)	Ionic Conc. (ppb)	BED (nm)	Median Size (nm)	Mean Size (nm)	Particle Baseline (CPS)	Particle Detection Threshold (CPS)
spoel b		c	d 0	e	f	g	h	i	j	k 10000	l 50000
ion bl						0.0000				919	
ion std						1.0000				230587	488814
Au 60 nm											
bl zd		0.059	0	0.0E+0	0.0	0.0395	6.46			10000	50000
bl zd		0.059	0	0.0E+0	0.0	0.0395	6.46			10000	50000
Ag 20 nm		0.059	242	1.2E+7	0.3	0.0395	6.46	16	16	10000	80388
Ag 40 nm		0.059	978	4.8E+7	14.8	0.0395	6.46	37	38	10000	500000
Ag 60 nm		0.059	716	3.5E+7	41.3	0.0395	6.46	58	59	10000	300000
Ag 80 nm		0.059	1230	6.0E+7	157.0	0.0395	6.46	76	77	10000	300000
bl zd		0.059	0	0.0E+0	0.0	0.0395	6.46			10000	50000
Si 60 nm		0.059	2	9.8E+4	0.3	0.0395	6.46	59	59	10000	50000
Si 100 nm		0.059	0	0.0E+0	0.0	0.0395	6.46			10000	50000

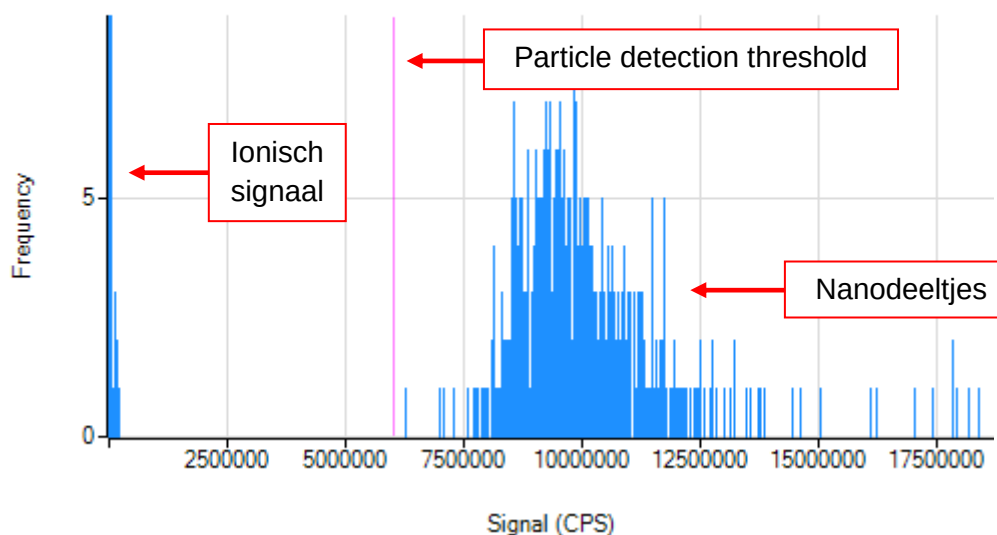
Figuur 4.1. Schermafbeelding van de Masshunter dataverwerkingssoftware.



4.1 Referentiemateriaal

Als eerst zijn de instellingen van het referentiemateriaal (Au nanodeeltjes) gecontroleerd. Hierbij is gecontroleerd of de deeltjesgrootte, de concentratie en de dichtheid goed ingesteld zijn. De particle detection threshold is gecontroleerd of deze goed ingesteld is. Zie voor de ingestelde particle detection threshold Figuur 4.2. Voor alle elementen zijn de Target Element Mass, de Analyte mass Fraction en de Particle Density instellingen gecontroleerd. Dit is belangrijk omdat de software hier berekeningen mee uitvoert voor de nebulization efficiency, mass concentration en de ionic concentration.

Signal Distribution

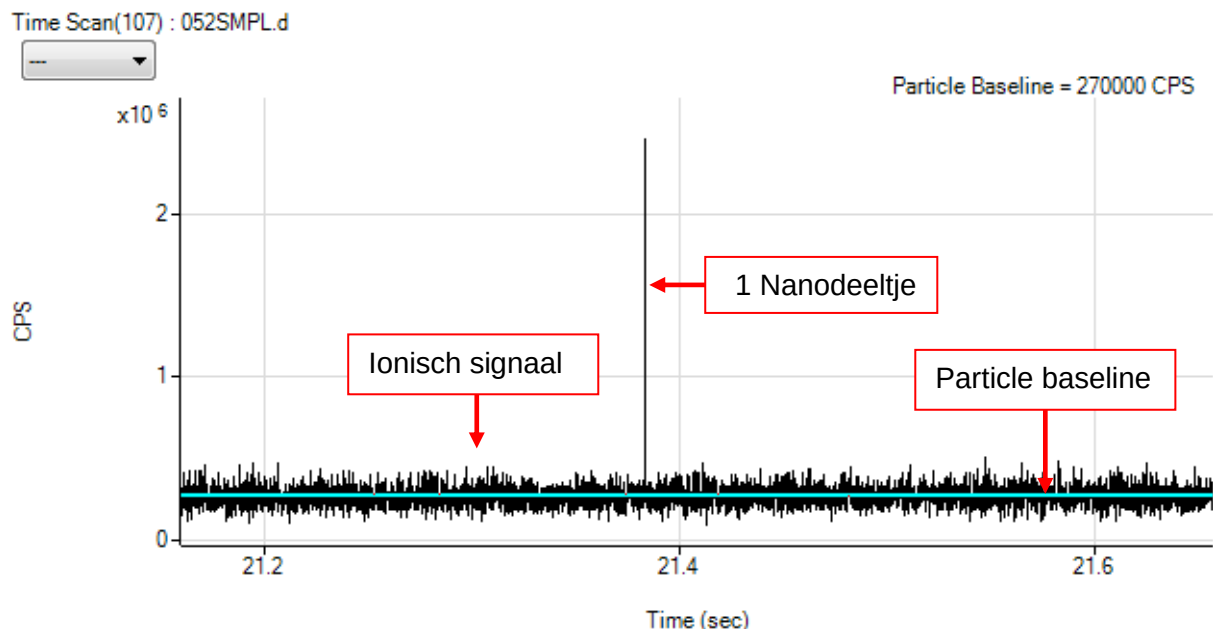


Figuur 4.2. Schermafbild van de ingestelde particle detection threshold van de Au RM.

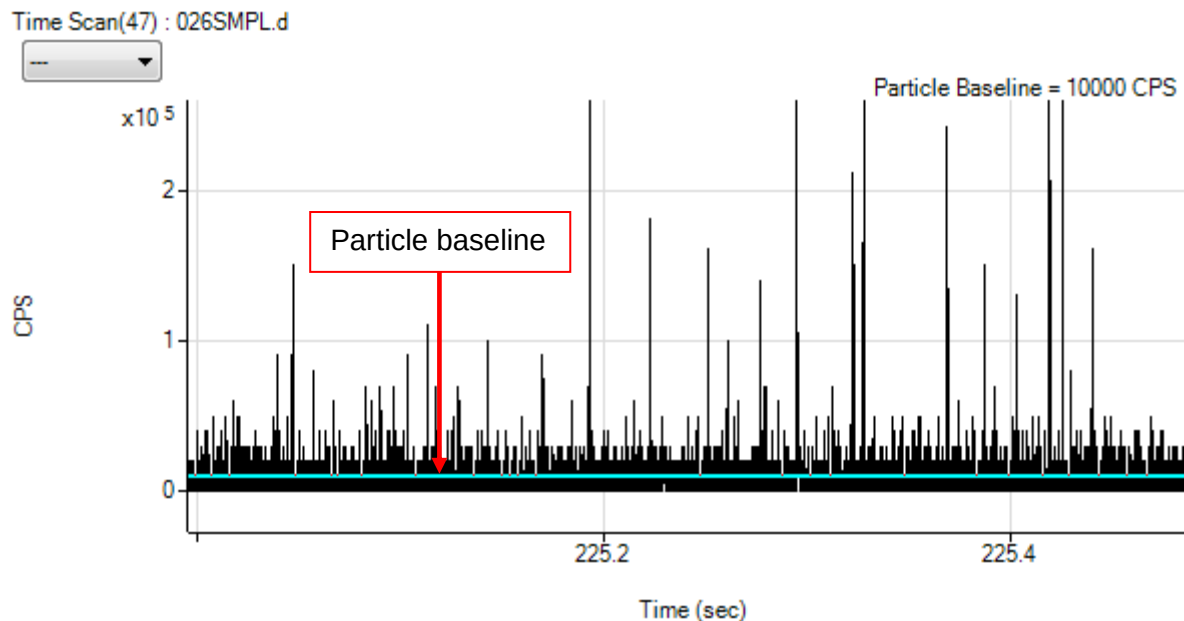


4.2 Particle baseline

Na het controleren van de instellingen van het referentiemateriaal is per element en per sample handmatig de particle baseline ingesteld. De particle baseline is ingesteld op het midden van het ionische signaal in de Particle Distribution Size window. Waarden boven de ingestelde particle baseline zijn te zien in de Single Particle Method Editor window, waarmee de particle detection threshold ingesteld is. Deze is op veelvoud van 10.000 CPS ingesteld. Dit is gedaan omdat één puls (één count) 10.000 CPS is door de 0,1 ms analysetijd en nanodeeltjes uit meerdere pulsen bestaan. Anders worden er virtuele delen van counts gemeten. Uit het vorige onderzoek naar nanodeeltjes door Rijkswaterstaat is gebleken dat de dataset gemakkelijker te verwerken is met hele counts. [2] Om dezelfde reden is de particle detection threshold ingesteld op veelvoud van 10.000 CPS. Door de Masshunter software is er al automatisch een particle baseline ingesteld. Deze is bijna nooit juist ingesteld. Om de particle baseline goed in te stellen is er in het Time Scan plaatje ingezoomd op ongeveer 0,5 seconden en de baseline ingesteld op het midden van de ionische ruis (zie Figuur 4.3). Het inzoomen op 0,5 seconden is gedaan om goed het midden van de ruis te kunnen bepalen. Figuur 4.3 is van een Ag 40 nm standaard waarin in een halve seconde maar één nanodeeltje te zien is. De monsters voor CeO_2 , SiO_2 en TiO_2 hebben in een halve seconde veel meer nanodeeltjes (zie Figuur 4.4).



Figuur 4.3. Schermafbeelding van een Ag 40 nm standaard met één nanodeeltje in het gekozen tijdsinterval, ingezoomd op 0,5 sec. voor het instellen van de particle baseline.



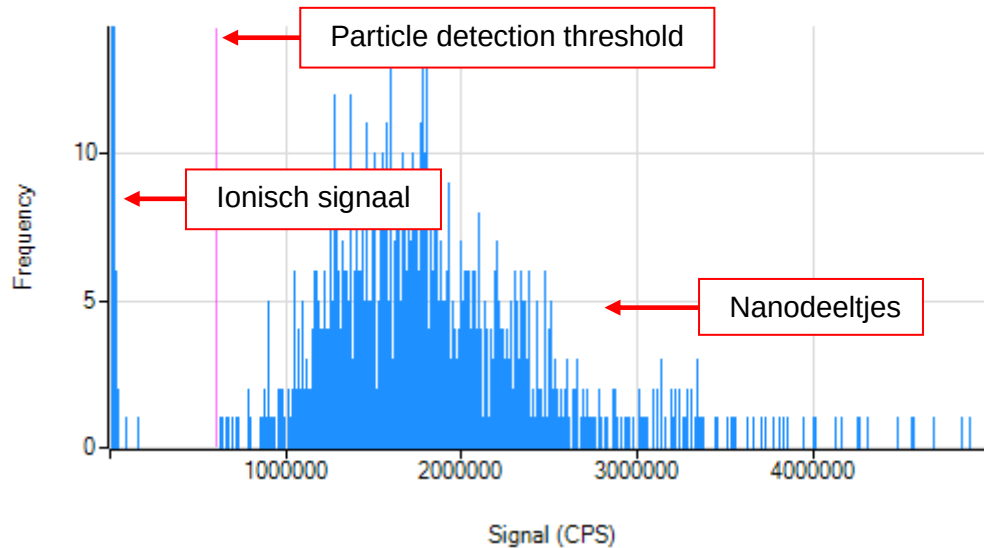
Figuur 4.4. Schermafbeelding van TiO_2 van een monster van de locatie Brakel met meerdere nanodeeltjes, ingezoomd op 0,5 sec. voor het instellen van de baseline.

4.3 Particle detection threshold

Het instellen van de particle detection threshold kan lastig zijn, omdat er vooral bij monsters vaak geen duidelijke scheiding te zien is tussen het ionische signaal en de nanodeeltjes. De particle detection threshold scheidt de nanodeeltjes van het ionische signaal. Alles boven de waarde van de particle detection threshold is een nanodeeltje. In het Single Particle Method Editor window is de particle detection threshold ingesteld. In het Particle Size Distribution window is de particle baseline ingesteld en zijn de nanodeeltjes geteld. In het Particle Size Distribution window is het aantal CPS de piekhoogte. In het Single Particle Method Editor window is het aantal CPS het piekoppervlak. Hierdoor komen de windows niet overeen als er ingezoomd wordt op een aantal CPS. Bij de analyse van standaarden is er een duidelijke scheiding te zien tussen het ionische signaal en de nanodeeltjes (zie Figuur 4.5).



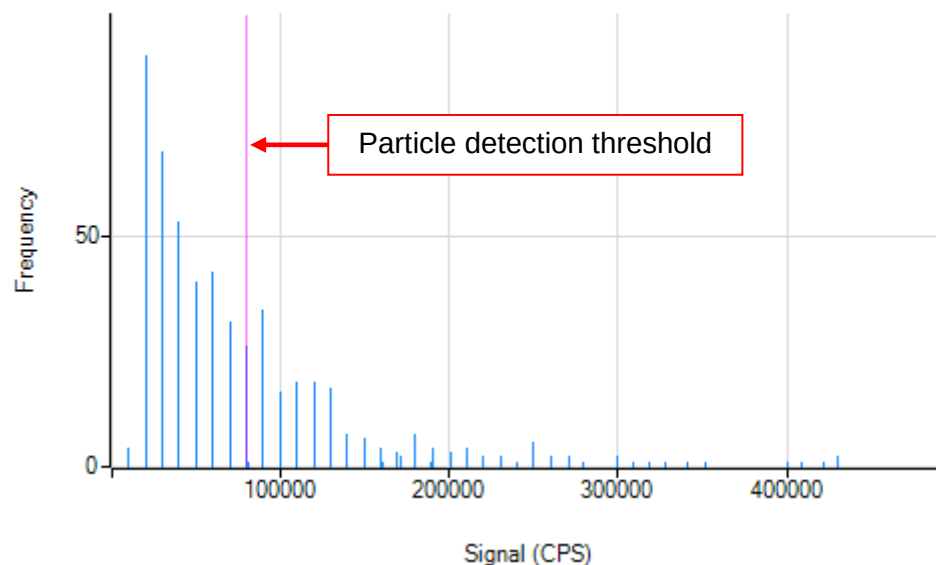
Signal Distribution



Figuur 4.5. Schermafbild van een Ag 40 nm standaard waar een duidelijke scheiding te zien is tussen de ruis en de nanodeeltjes.

Bij de analyse van monsters is er meestal geen duidelijke scheiding tussen het achtergrond signaal en de nanodeeltjes (zie Figuur 4.6) zien.

Signal Distribution

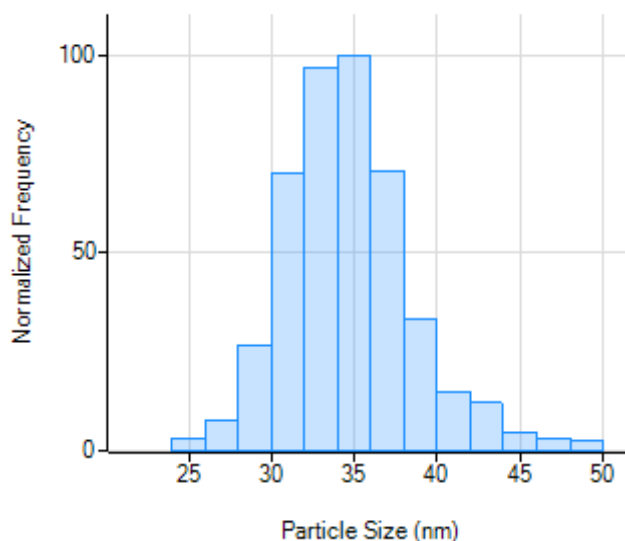


Figuur 4.6. Schermafbild van een Ag Brakel monster waar geen duidelijke scheiding te zien is tussen de ruis en de nanodeeltjes.



Door de Masshunter software is er al automatisch een particle detection threshold ingesteld. Deze is bijna nooit juist ingesteld. Voor het instellen van de particle detection threshold is eerst in het Time Scan plaatje ingezoomd op 2 seconden. Hierna is er beoordeeld wat nog onder de ionische ruis valt en wat een nanodeeltje is. Dit kan lastig zijn als er veel nanodeeltjes in een korte tijd gemeten zijn. Zie bijvoorbeeld Figuur 4.4 welke lastig te beoordelen is. De nanodeeltjes in 2 seconden zijn geteld op vijf verschillende plekken in de Time Scan in het Particle Size Distribution window. Het aantal getelde deeltjes is uitgemiddeld en is vermenigvuldigd met 30 om tot het aantal particles per de 60 meetseconden te komen. De particle detection threshold is handmatig aangepast tot de waarde enigszins overeen kwam met de getelde deeltjes in 60 seconden. Hierbij is ook gekeken naar het particle size distribution plaatje. De particle size distribution is voor standaarden het best als deze een gaussische verdeling heeft. Dit is omdat de nanodeeltjes in een standaard allemaal ongeveer dezelfde grootte hebben. Zie Figuur 4.7 voor een particle size distribution met een goede gaussische verdeling.

Particle Size Distribution(Sample) : 007SMPL.d

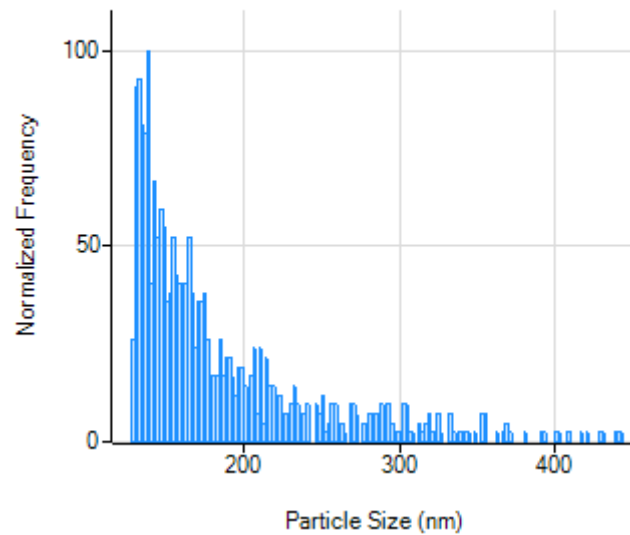


Figuur 4.7. Schermafbeelding van de particle size distribution van een Ag 40 nm standaard met een goede gaussische verdeling.

Bij monsters is deze verdeling meestal minder normaal verdeeld, omdat de ionische ruis samenloopt met de kleinere nanodeeltjes en omdat deze nanodeeltjes niet allemaal van dezelfde grootte zijn. Zie Figuur 4.8 voor een particle size distribution met een minder goede gaussische verdeling. De kleinere nanodeeltjes liggen met de ionische ruis onder de waarde van de particle detection threshold en kunnen niet als nanodeeltjes meegerekend worden. Voor het instellen van de particle detection threshold bij monsters is er als controle gekeken naar de triplo metingen van een monster. Uit ervaring blijkt dat als de particle detection threshold niet goed ingesteld staat, de triplo's niet goed overeen komen. Wanneer triplo metingen niet overeen komen, kan er het best opnieuw gekeken worden, hoe de particle detection threshold ingesteld kan worden.



Particle Size Distribution(Sample) : 018SMPL.d



Figuur 4.8. Schermafbeelding van de particle size distribution van een Brakel monster van TiO_2 met een minder goede gaussische verdeling.



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



5. Resultaten & Discussie

5.1 Referentie Materiaal

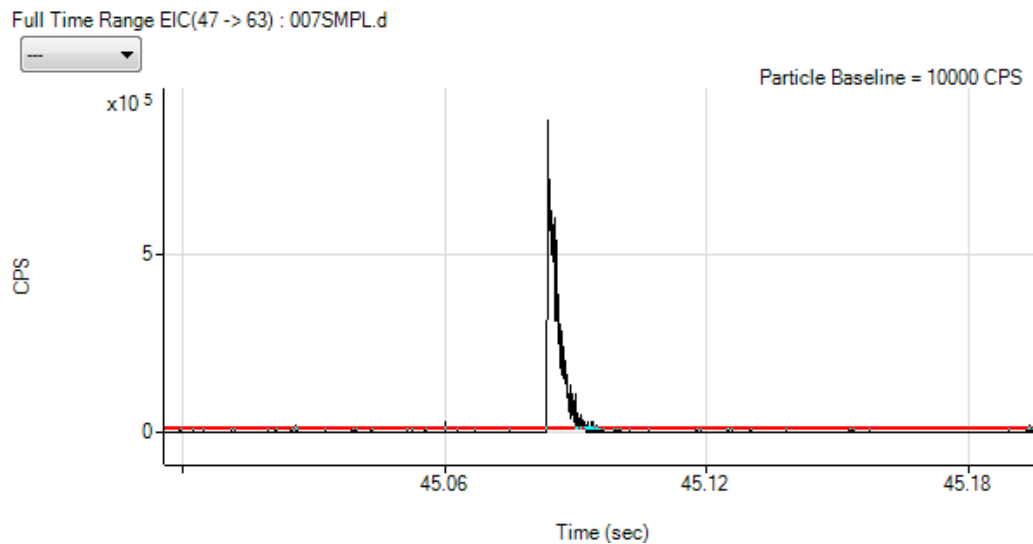
Als referentiemateriaal is er in het vorige onderzoek [7] een zilver 75 nm NIST gebruikt. Deze geeft elke meetserie weer een compleet andere nebulizer efficiency en is hierdoor geen stabiele RM. De nebulizer efficiency bij de zilver 75 nm NIST had een range van 0,014 tot 0,084. In dit onderzoek is de zilver 75 nm NIST vervangen door een goud 60 nm nanodeeltjes oplossing. De nebulizer efficiency bij de goud 60 nm oplossing had een range van 0,053 tot 0,063. Met de goud oplossing is de nebulizer efficiency veel stabiel en de resultaten ook omdat deze berekend zijn met behulp van de nebulizer efficiency. Later in het onderzoek is deze vervangen door een goud 50 nm Ultra Uniform nanodeeltjes oplossing, welke nog stabiel is. De nebulizer efficiency bij de goud 50 nm Ultra Uniform oplossing had een range van 0,059 tot 0,062. Bij alle referentiematerialen is de range van meer dan vijf metingen. De Au 50 nm Ultra Uniform oplossing is van deze drie referentiematerialen de beste, door de kleine range van de nebulization efficiency.

5.2 Optimalisatie analyse TiO_2 nanodeeltjes

De analysemethode van TiO_2 nanodeeltjes is geoptimaliseerd door te onderzoeken welke gasmode optimaal is. Eerst is de O_2/H_2 gasmode gebruikt voor de analyse van TiO_2 nanodeeltjes. Deze gasmode is gebruikt omdat in een andere methode bij Rijkswaterstaat op de ICP-QQQ-MS, deze gebruikt is voor het analyseren van titanium in oppervlakte- en zeewater. Bij deze gasmode is het zeker dat de interferenten weg gereageerd zouden zijn in de reactiecel met de O_2/H_2 gasmode en dat de achtergrond laag zou zijn. Het nadeel van het meten van titaniumdioxide nanodeeltjes met de O_2/H_2 gasmode is dat de pieken breder worden door tailing. Deze tailing ontstaat doordat de titanium ionen uit het nanodeeltje in de reactiecel kinetische energie verliezen door de reactie met zuurstof. Door de bredere pieken is de kans een stuk groter dat nanodeeltjes pieken elkaar overlappen. In dit onderzoek is de O_2/H_2 gasmode vergeleken met de helium gasmode en de no gas mode. Er zijn monsters van de locaties Haringvlietsluis en Lobith in triplo geanalyseerd in de drie gasmodes.

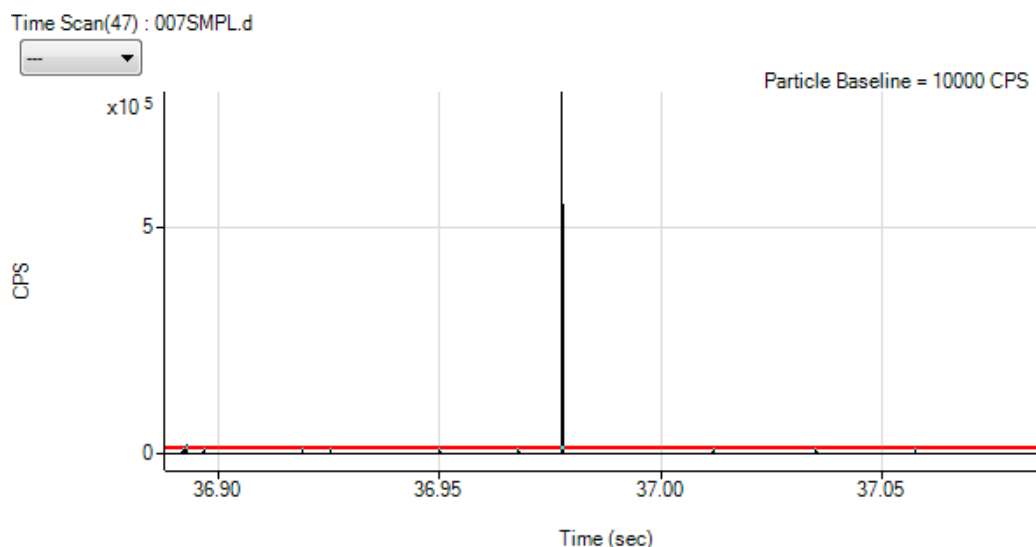


In Figuur 5.1 is een schermafbeelding van een de time scan van een titaniumdioxide nanodeeltjes piek van het monster van de locatie Haringvlietsluis geanalyseerd in de O_2/H_2 gasmode ingezoomd op 0,20 seconden. Hier is te zien dat de titaniumdioxide nanodeeltjes pieken in de O_2/H_2 gasmode erg breed (bijna 0,02 seconde) zijn.



Figuur 5.1. Schermafbeelding van de time scan van TiO_2 in de O_2/H_2 gasmode van een monster van de locatie Haringvlietsluis.

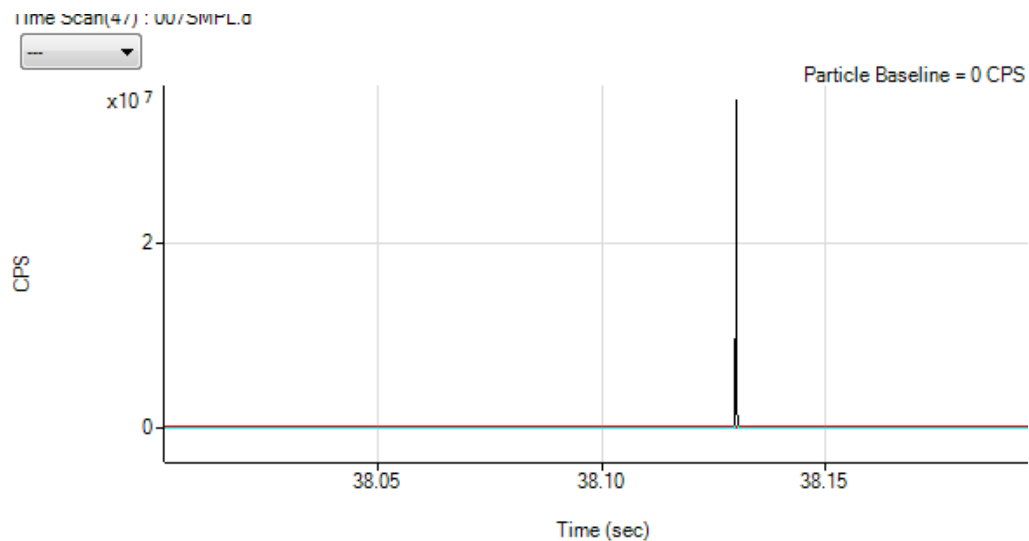
In Figuur 5.2 is een schermafbeelding van een de time scan van een titaniumdioxide nanodeeltjes piek van het monster van de locatie Haringvlietsluis geanalyseerd in de He gasmode ingezoomd op 0,20 seconden. Hier is te zien dat de titaniumdioxide nanodeeltjes pieken in de He gasmode erg smal zijn.



Figuur 5.2. Schermafbeelding van de time scan van TiO_2 in de He gasmode van een monster van de locatie Haringvlietsluis.



In Figuur 5.3 is een schermafbeelding van een de time scan van een titaniumdioxide nanodeeltjes piek van het monster van de locatie Haringvlietsluis geanalyseerd in de no gasmode ingezoomd op 0,20 seconden. Hier is te zien dat de titaniumdioxide nanodeeltjes pieken in de no gasmode erg smal zijn.

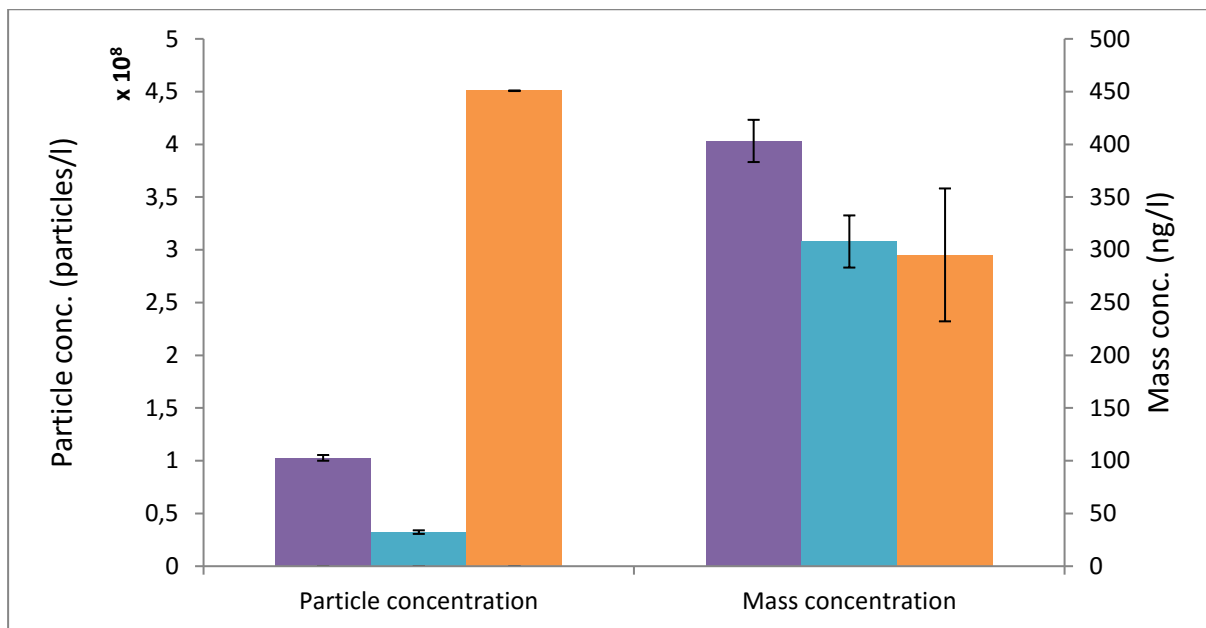


Figuur 5.3. Schermafbeelding van de time scan van TiO_2 in de no gasmode van een monster van de locatie Haringvlietsluis.

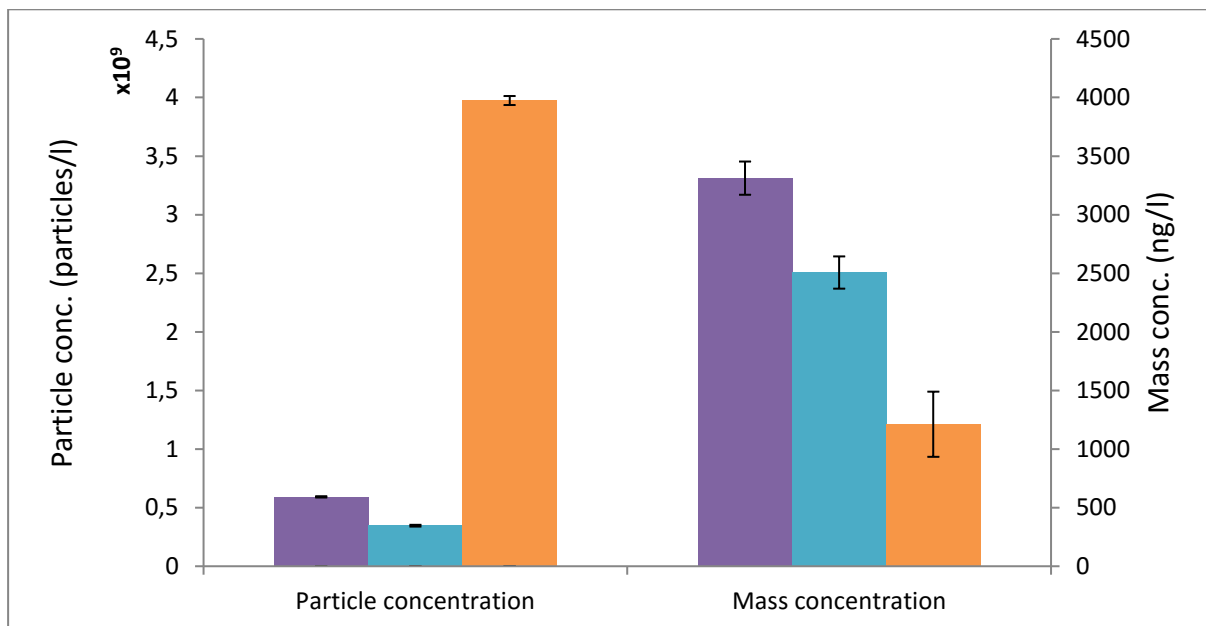
De titaniumdioxide nanodeeltjes pieken in de He gasmode en no gasmode zijn beide nanodeeltjes pieken minder dan 1 ms breed, wat typisch is voor een nanodeeltje. Deze zijn dus beide geschikt voor de analyse van titaniumdioxide nanodeeltjes.



In Figuur 5.4 en Figuur 5.5 zijn de resultaten van de locaties Haringvlietsluis en Lobith te zien. In beide figuren staat op de eerste y-as de particle concentration in particles per liter. Op de tweede y-as staat de mass concentration in nanogram per liter. De foutenbalk zijn de minimale en de maximale gemeten waarden. De resultaten voor de O₂/H₂ gasmode zijn in het paars te zien. De resultaten voor de helium gasmode zijn in het blauw te zien. De resultaten voor de no gas mode zijn in het oranje te zien. In Figuur 5.4 zijn de resultaten van de locatie Haringvlietsluis te zien en in Figuur 5.5 zijn de resultaten van de locatie Lobith te zien.



Figuur 5.4. Particle concentration en Mass concentration van de TiO₂ gasmodes van de locatie Haringvlietsluis. Paars = O₂/H₂ gasmode. Blauw = Helium gasmode. Oranje = no gas mode.



Figuur 5.5. Particle concentration en Mass concentration van de TiO₂ gasmodes van de locatie Lobith. Paars = O₂/H₂ gasmode. Blauw = Helium gasmode. Oranje = no gas mode.



Met de no gas mode is voor beide monster de hoogste particle concentration gemeten en worden de meeste nanodeeltjes gemeten. Doordat er in de no gasmode kleinere nanodeeltjes gemeten kunnen worden, is het aantal deeltjes gemeten in de 1 minuut hoger geworden. In de O₂/H₂ en He gasmodes kunnen er minder kleine nanodeeltjes gemeten worden waardoor de particle concentration lager is.

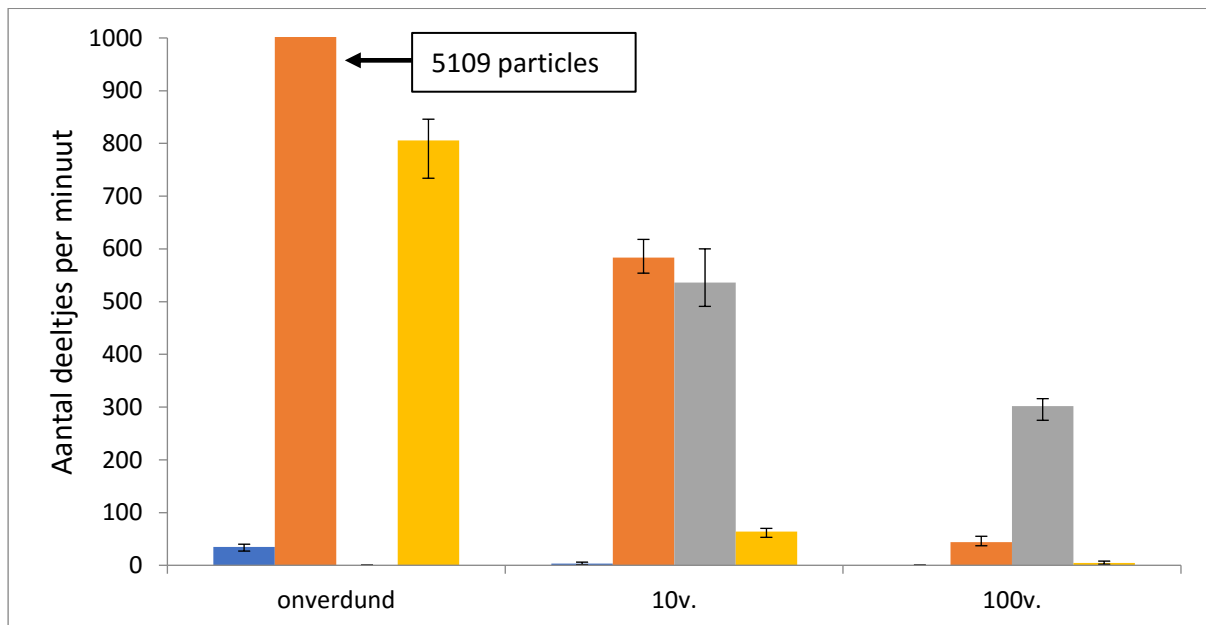
De no gasmode heeft de hoogste particle concentration en met de no gasmode kunnen de kleinste titaniumdioxide nanodeeltjes gemeten worden. Hierdoor is de no gas mode het best voor de analyse van titaniumdioxide nanodeeltjes. De particle baseline in de no gas mode is vergelijkbaar of lager dan in de andere gasmodes. Dit betekent dat er geen significante interferentie op m/z 47 aanwezig is.

5.3 Monstervoorbewerking

Voor de monstervoorbewerking is er onderzoek gedaan naar de monster verdunningen, de associatie van nanodeeltjes met zwevend stof en de samenklontering van nanodeeltjes.

5.3.1 Verdunningen monsters

Voor het onderzoeken met welke verdunningen de monsters het best geanalyseerd kunnen worden, zijn monsters van de locaties van Vrouwenzand en Eijsden ponton gebruikt. Voor de analyse van zilver nanodeeltjes zijn de monsters onverdund en tienvoudig verdund geanalyseerd. Voor de analyse van ceriumdioxide nanodeeltjes zijn de monsters onverdund, tienvoudig verdund en honderdvoudig verdund geanalyseerd. Voor de analyse van siliciumdioxide nanodeeltjes zijn de monsters tienvoudig en honderdvoudig verdund geanalyseerd. Voor de analyse van titaniumdioxide nanodeeltjes zijn de monsters onverdund, tienvoudig verdund en honderdvoudig verdund geanalyseerd. Zie Figuur 5.6 en Figuur 5.7 voor de resultaten. Op de y-as staat het aantal particles en op de x-as staan de gebruikte verdunningen. In het blauw zijn de resultaten voor zilver nanodeeltjes te zien, in het oranje zijn de resultaten voor ceriumdioxide nanodeeltjes te zien, in het grijs zijn de resultaten voor siliciumdioxide nanodeeltjes te zien en tot slot zijn in het geel de resultaten voor titaniumdioxide nanodeeltjes te zien. Zie Figuur 5.6 voor de resultaten van het monster van de locatie Vrouwenzand.

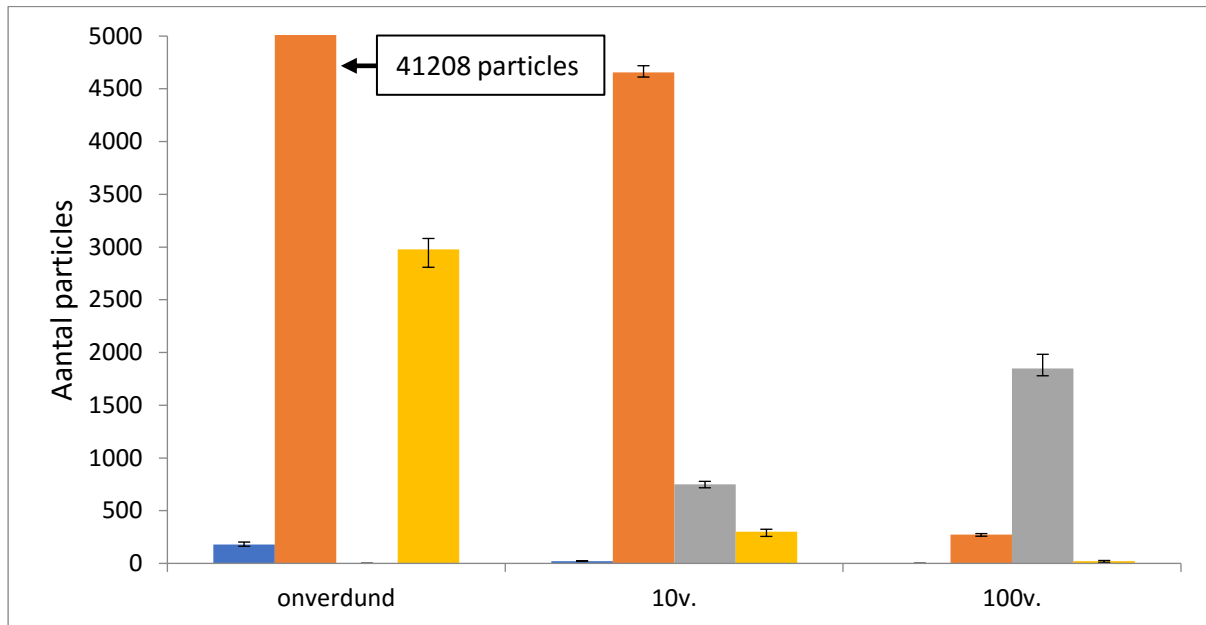


Figuur 5.6. Aantal particles per minuut in een monster van de locatie Vrouwenzand onverdund, tienvoudig verdund en honderdvoudig verdund. Blauw = Zilver nanodeeltjes. Oranje = ceriumdioxide nanodeeltjes. Grijs = siliciumdioxide nanodeeltjes. Geel = titaniumdioxide nanodeeltjes.

Voor zilver heeft het onverdunde monster van de locatie Vrouwenzand het meeste aantal particles (35 particles/min). Het aantal deeltjes per minuut is nog wel te laag om met zekerheid iets over de zilver nanodeeltjes te kunnen concluderen. Voor ceriumdioxide heeft het tienvoudig verdunde monster van de locatie Vrouwenzand het beste aantal particles (583 particles/min). Deze zit namelijk goed tussen de gewenste 100 en 1000 particles in (zie 2.4). Voor siliciumdioxide nanodeeltjes heeft het honderdvoudig verdunde monster van de locatie Vrouwenzand het beste aantal particles (302 particles/min). Voor titaniumdioxide nanodeeltjes heeft het onverdunde monster van de locatie Vrouwenzand het beste aantal particles (806 particles/min).



Zie Figuur 5.7 voor de resultaten van het monster van de locatie Eijsden.



Figuur 5.7. Aantal particles in een monster van de locatie Eijsden onverdund, tienvoudig verdund en honderdvoudig verdund. Blauw = Zilver nanodeeltjes. Oranje = ceriumdioxide nanodeeltjes. Grijs = siliciumdioxide nanodeeltjes. Geel = titaniumdioxide nanodeeltjes.

Voor zilver heeft het onverdunde monster van de locatie Eijsden het meeste aantal particles (178 particles/min). Voor ceriumdioxide heeft het honderdvoudig verdunde monster van de locatie Eijsden het beste aantal particles (275 particles/min). Deze zit namelijk goed tussen de gewenste 100 en 1000 particles in. Voor siliciumdioxide nanodeeltjes heeft het honderdvoudig verdunde monster van de locatie Eijsden het beste aantal particles (749 particles/min). Het aantal particles is hoger geworden voor de honderdvoudige verdunning (1847 particles/min) dan bij de tienvoudige verdunning (749 particles/min). Dit komt doordat er bij een grotere verdunning een lager ionisch signaal aanwezig is. Bij de tienvoudige verdunning zullen de kleinere nanodeeltjes nog onder het ionische signaal zitten, waardoor deze niet gemeten kunnen worden. Bij de honderdvoudige verdunning komen deze kleinere nanodeeltjes boven het ionische signaal uit waardoor deze gemeten kunnen worden. Een duizendvoudige verdunning zou eventueel nog beter zijn voor de analyse van siliciumdioxide nanodeeltjes. Voor titaniumdioxide nanodeeltjes heeft het tienvoudig verdunde monster van de locatie Eijsden het beste aantal particles (300 particles/min).

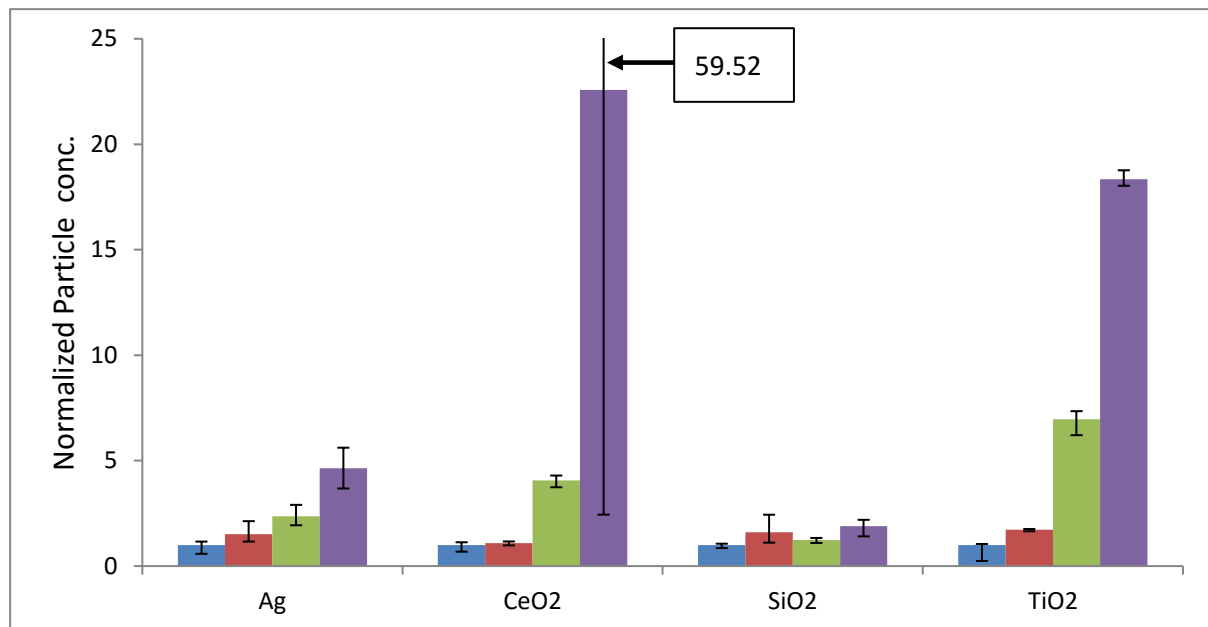
De monsters kunnen voor zilver nanodeeltjes het beste onverdund gemeten worden. Voor ceriumdioxide en titaniumdioxide nanodeeltjes kunnen de monsters het best tienvoudig en honderdvoudig verdund gemeten worden. Voor siliciumdioxide nanodeeltjes is geen enkele verdunning van deze verdunningsreeks geschikt. Voor siliciumdioxide nanodeeltjes is later een verdunning van duizendvoudig aangehouden. Hierbij konden nog kleinere siliciumdioxide nanodeeltjes geanalyseerd worden door een lager ionisch signaal en lag het aantal particles per minuut tussen 100 en 1000.



5.3.2 Nanodeeltjes en de associatie met zwevend stof

Om te onderzoeken of nanodeeltjes voornamelijk aan zwevend stof geadsorbeerd zijn, is er een monster van de locatie Eijsden met 0,45 μm , 1,2 μm en 5 μm filter poriegroottes gefilterd en ongefilderd gemeten.

In Figuur 5.8 en in Figuur 5.9 zijn de resultaten van dit onderzoek te zien. In Figuur 5.8 staat op de y-as de genormaliseerde particle concentration. Deze is genormaliseerd ten opzichte van de laagste metingen, namelijk de metingen gefilterd met de 0,45 μm filterporiegrootte. Op de x-as staan de gemeten elementen. In het blauw zijn de gefilterde monsters met 0,45 μm filter poriegrootte te zien. In het rood zijn de gefilterde monsters met 1,2 μm filter poriegrootte te zien. In het groen zijn de gefilterde monsters met 5 μm filter poriegrootte te zien. In het paars zijn de ongefilderde monsters te zien. De foutenbalk zijn de minimale en de maximale gemeten waarden.



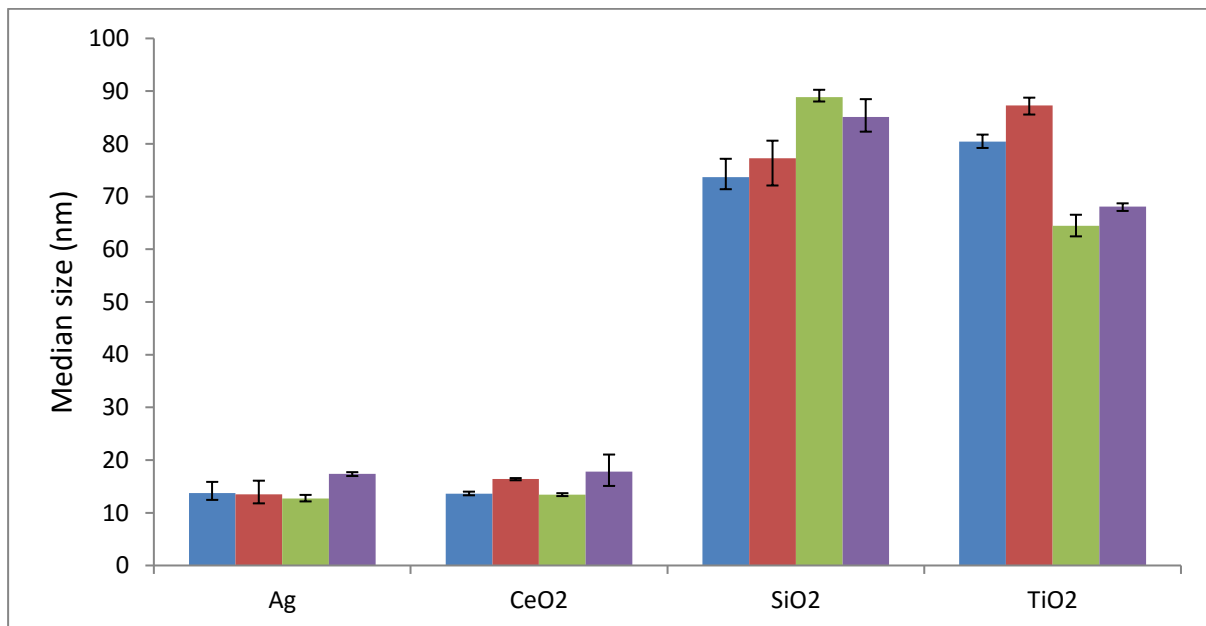
Figuur 5.8. Particle concentration van de ongefilderde monsters (paars), en de gefilterde monsters met filterportiegrootte 0,45 μm (blauw), 1,2 μm (rood) en 5 μm (groen). De particle concentration is genormaliseerd ten opzichte van de 0,45 μm metingen.

Voor zilver nanodeeltjes zit er tussen de gefilterde monsters geen significant verschil. Het ongefilderde monster heeft een significant hogere particle concentration dan de gefilterde monsters. Er worden dus nanodeeltjes uit het monster gefilterd, welke waarschijnlijk geadsorbeerd zijn aan zwevend stof deeltjes groter dan 5 μm . De particle concentrations van ceriumdioxide nanodeeltjes in het monster gefilterd met een 5 μm poriegrootte en in het ongefilderde monster zijn significant hoger dan de monsters gefilterd met 0,45 μm en 1,2 μm poriegroottes. Dit duidt erop dat ceriumdioxide nanodeeltjes geadsorbeerd zitten aan zwevend stof deeltjes groter dan 1,2 μm . De foutenbalk van de particle concentration van ceriumdioxide nanodeeltjes is erg groot. De ceriumdioxide nanodeeltjes adsorberen waarschijnlijk erg goed aan het zwevend stof. Het zwevend stof kan in de triplo's verschillen. Dit komt doordat vooral voor ceriumdioxide nanodeeltjes de monsters moeilijk homogeen te krijgen waren. Dit is in het



eerdere onderzoek al gebleken. [2] Hierdoor is er een grote spreiding ontstaan. Bij het ongefilterde monster zijn de grotere zwevend stof deeltjes niet uit het monster gefilterd en hierdoor is deze spreiding bij de gefilterde monsters niet terug te zien. Hieraan is te zien dat de grotere zwevend stof deeltjes zijn lastiger om homogeen verdeelt te krijgen dan de kleinere zwevend stof deeltjes. Bij siliciumdioxide nanodeeltjes zit er geen significant verschil tussen de monsters gemeten met verschillende poriegroottes en het ongefilterde monster. Siliciumdioxide nanodeeltjes zijn waarschijnlijk niet veel geadsorbeerd aan het zwevend stof. Verder is voor titaniumdioxide nanodeeltjes te zien dat hoe groter de filter poriegrootte wordt, hoe meer deeltjes er gemeten worden en hoe hoger de particle concentration wordt. De titaniumdioxide nanodeeltjes zitten dus geadsorbeerd aan zwevend stof deeltjes van verschillende groottes.

In Figuur 5.9 staat op de y-as de median size in nanometers. Op de x-as staan de gemeten elementen. De foutenbalk zijn de minimale en de maximale gemeten waarden. In het blauw zijn de gefilterde monsters met 0,45 μm filter poriegrootte te zien. In het rood zijn de gefilterde monsters met 1,2 μm filter poriegrootte te zien. In het groen zijn de gefilterde monsters met 5 μm filter poriegrootte te zien. In het paars zijn de ongefilterde monsters te zien.



Figuur 5.9. Median size van de ongefilterde monsters (paars), en de gefilterde monsters met filterporiegrootte 0,45 μm (blauw), 1,2 μm (rood) en 5 μm (groen).

De median size van de zilver nanodeeltjes is kleiner bij de gefilterde monsters in vergelijking met de ongefilterde monsters. Dit betekent dat er grotere nanodeeltjes achter bleven op het filter. De grotere nanodeeltjes zitten aan zwevend stof deeltjes groter dan 5 μm geadsorbeerd. Voor de ceriumdioxide nanodeeltjes zijn de verschillen in de median size niet significant. De median size van het ongefilterde monster lijkt iets groter te zijn. Dit betekent dat er ceriumdioxide nanodeeltjes van verschillende groottes aan het zwevend stof geadsorbeerd zijn. Voor siliciumdioxide nanodeeltjes is de median size van de monsters gefilterd met de 0,45



μm en $1,2 \mu\text{m}$ poriegroottes niet significant verschillend. De median size van het monster gefilterd met $5 \mu\text{m}$ filter poriegrootte en het ongefilterde monster verschillen niet significant. De kleinere nanodeeltjes blijven bij deze filter poriegrootte achter op het filter. Er zitten iets meer kleinere nanodeeltjes dan grotere nanodeeltjes geabsorbeerd aan het zwevend stof met een grootte van $>1,2 \mu\text{m}$. Voor titaniumdioxide nanodeeltjes is de median size hoger bij de met $0,45 \mu\text{m}$, $1,2 \mu\text{m}$ filter poriegrootte gefilterde monsters vergeleken met het ongefilterde monster. In het filtraat zitten voor titaniumdioxide nanodeeltjes grotere nanodeeltjes dan in het ongefilterde monster en met het $5 \mu\text{m}$ filter poriegrootte gefilterde monster. Dit duidt erop dat de kleinere titaniumdioxide nanodeeltjes op het $1,2 \mu\text{m}$ filter achterblijven. Er zitten meer grote dan kleine titaniumdioxide nanodeeltjes aan het zwevend stof met een grootte kleiner dan $1,2 \mu\text{m}$ geabsorbeerd. Aan zwevend stof deeltjes groter dan $1,2 \mu\text{m}$ zitten meer kleine dan grote titaniumdioxide nanodeeltjes geabsorbeerd.

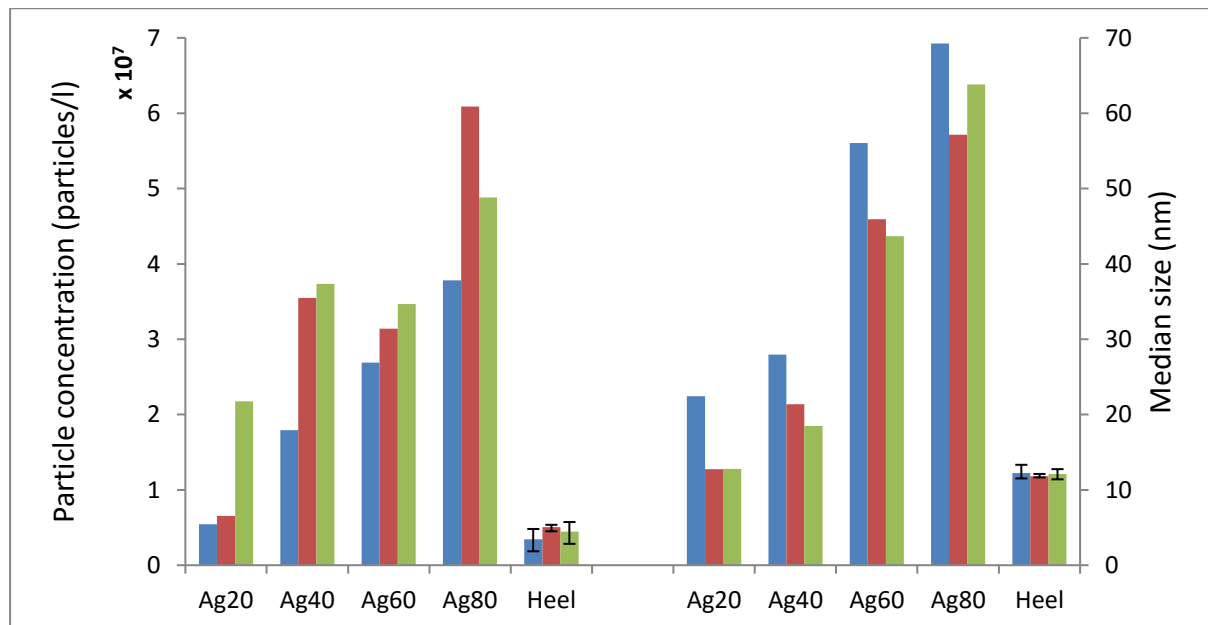
Zilver nanodeeltjes zijn geabsorbeerd aan het zwevend stof met een grootte $>5 \mu\text{m}$. Ceriumdioxide nanodeeltjes zijn in grote mate geabsorbeerd aan het zwevend stof van verschillende deeltjes groottes. Siliciumdioxide nanodeeltjes zijn in een mindere mate geabsorbeerd aan het zwevend stof met een grootte $>1,2 \mu\text{m}$. Er lijken meer kleinere dan grotere siliciumdioxide nanodeeltjes geabsorbeerd te zijn aan het zwevend stof met een grootte $>1,2 \mu\text{m}$. Titaniumdioxide nanodeeltjes zijn geabsorbeerd aan het zwevend stof met grootte $>1,2 \mu\text{m}$. Er lijken meer grotere dan kleinere titaniumdioxide nanodeeltjes geabsorbeerd te zijn aan het zwevend stof met een grootte $>1,2 \mu\text{m}$.



5.3.3 Samenklontering van nanodeeltjes

Om te onderzoeken of nanodeeltjes samengeklonterd zijn, is er een monster van de locatie Heel en de zilver en silicadioxide controlestandaarden niet geÛltraseerd, 1 minuut geÛltraseerd en 5 minuten geÛltraseerd geanalyseerd. In Figuur 5.10, Figuur 5.11, Figuur 5.12 en Figuur 5.13 staan op de eerste y-as de Particle concentrations in particles per liter. Op de tweede y-as staan de median sizes in nm. In het blauw zijn de niet geÛltraseerde standaarden en monsters te zien. In het rood zijn de 1 minuut geÛltraseerde standaarden en monsters te zien. In het groen zijn de 5 minuten geÛltraseerde standaarden en monsters te zien. De foutenbalk zijn de minimale en de maximale gemeten waarden. De foutenbalk is alleen berekend voor het monster uit Heel omdat deze in triplo gemeten is en de standaarden niet in triplo gemeten zijn.

De resultaten voor zilver nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.10.

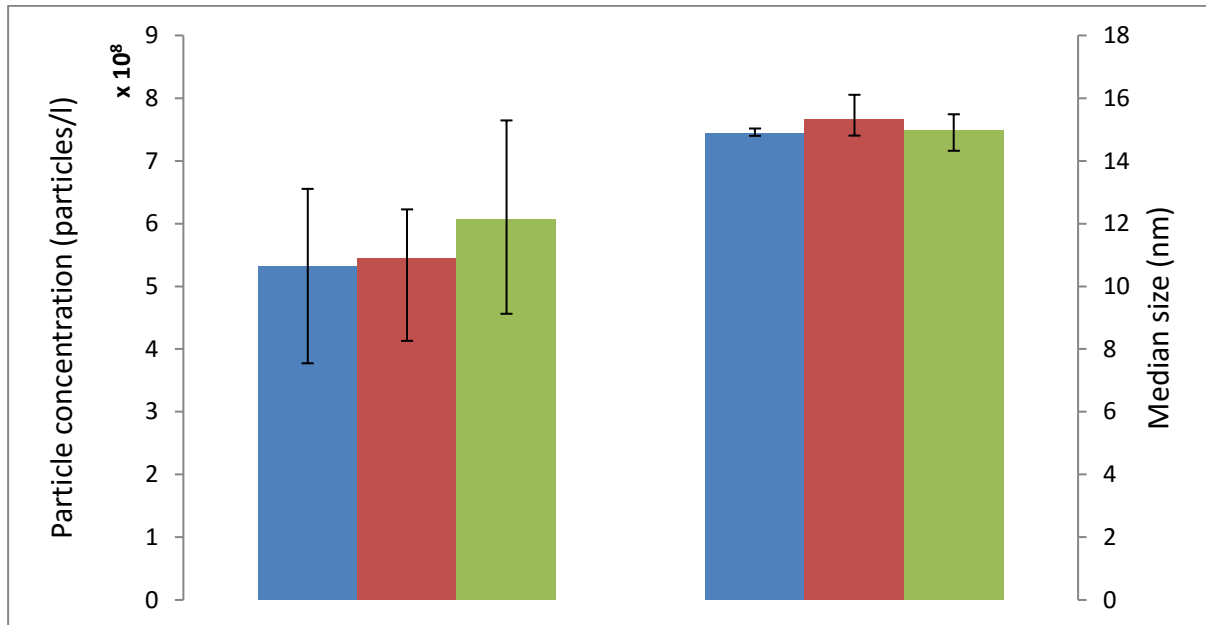


Figuur 5.10. Zilver: particle concentration (links) en de median size (rechts) van de controlestandaarden en een monster van de locatie Heel. Blauw = niet geÛltraseerd. Rood = 1 minuut geÛltraseerd. Groen = 5 minuten geÛltraseerd.

Voor de zilver standaarden is er te zien dat ultrasoneren voor een toename in particle concentration zorgt. Voor de median size is er voor de zilver standaarden een afname te zien. Voor de standaarden zijn er na het ultrasoneren kleinere zilver nanodeeltjes terug te vinden. Dit duidt erop dat er samengeklonterde zilver nanodeeltjes van elkaar gescheiden zijn. Een andere, meer waarschijnlijke, mogelijkheid is dat de zilver nanodeeltjes door het ultrasoneren uiteenvallen in kleinere nanodeeltjes. Voor het monster is er geen significant verschil in particle concentration en median size te zien. De zilver nanodeeltjes zijn stabiel in een monster waardoor ze minder snel uiteenvallen in kleinere nanodeeltjes. Zilver nanodeeltjes zijn waarschijnlijk stabiel in monsters omdat ze aan het zwevend stof kunnen adsorberen (5.3.2).



De resultaten voor ceriumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.11.

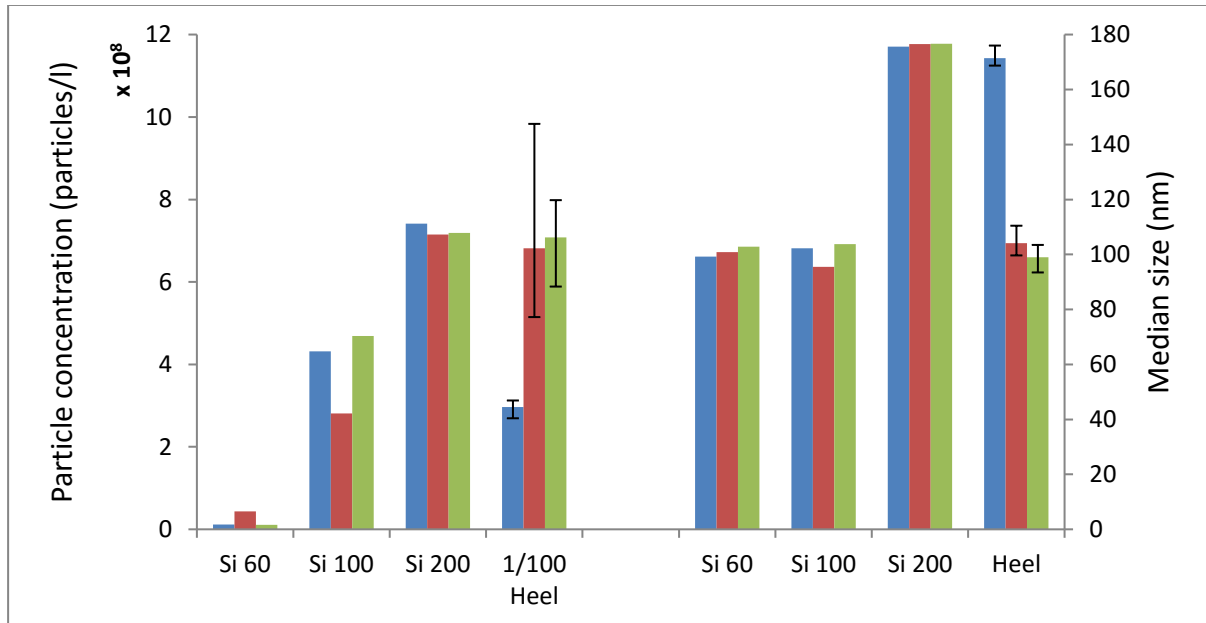


Figuur 5.11. Ceriumdioxide: particle concentration (links) en de median size (rechts) van een monster van de locatie Heel. Blauw = niet geultrasoneerd. Rood = 1 minuut geultrasoneerd. Groen = 5 minuten geultrasoneerd.

De particle concentration voor ceriumdioxide nanodeeltjes heeft geen significant verschil tussen het niet geultrasoneerde monster en de geultrasoneerde monsters. De median size van het monster is niet significant verschillend. Ceriumdioxide nanodeeltjes vallen niet uiteen in kleinere nanodeeltjes in een monster na het ultrasoneren. Ceriumdioxide nanodeeltjes zijn in een grote mate geadsorbeerd aan het zwevend stof in monsters (5.3.2), waardoor ze waarschijnlijk stabiel zijn in het monster.



De resultaten voor siliciumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.12.

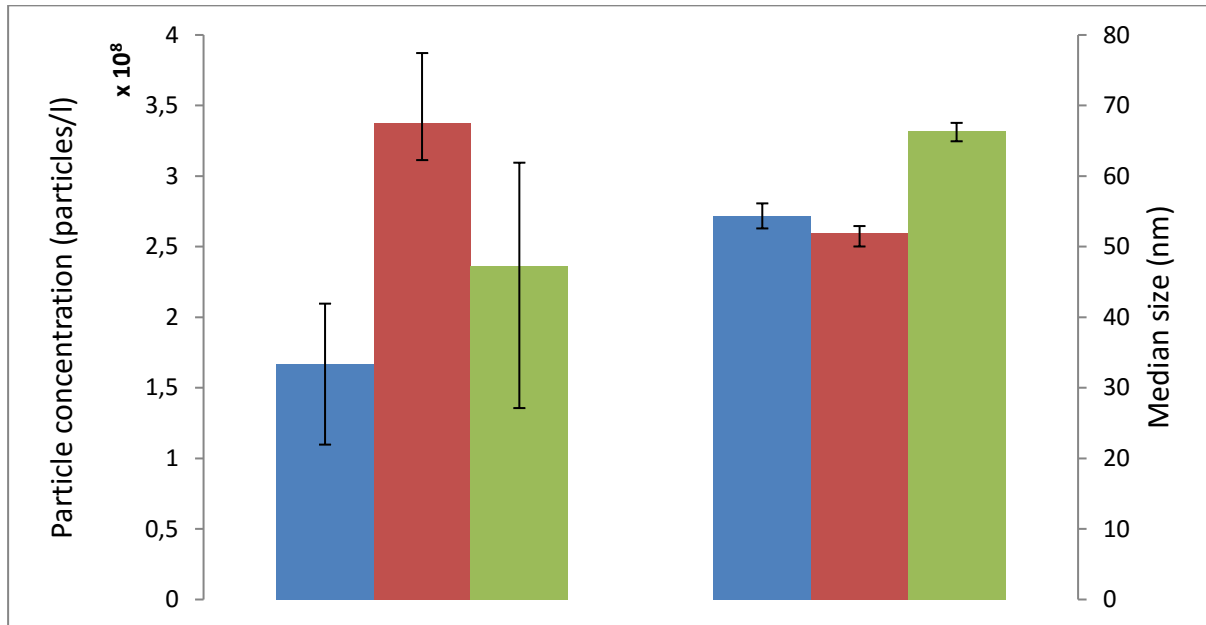


Figuur 5.12. Siliciumdioxide: particle concentration (links) en de median size (rechts) van de controlestandaarden en een monster van de locatie Heel. De particle concentrations van Heel zijn gedeeld door 100 om de resultaten van de controlestandaarden leesbaar te houden. Blauw = niet geultrasoneerd. Rood = 1 minuut geultrasoneerd. Groen = 5 minuten geultrasoneerd.

De particle concentration en de median size van de niet geultrasoneerde en de geultrasoneerde siliciumdioxide standaarden zijn niet significant verschillend. Dit betekent dat de siliciumdioxide nanodeeltjes in de standaarden even groot blijven na het ultrasoneren en de siliciumdioxide nanodeeltjes in de standaarden niet samengeklonterd zijn. De terugvinding van de median size van de siliciumdioxide 60 nm standaard is te groot. Dit komt doordat voor siliciumdioxide nanodeeltjes in dit experiment de ionische achtergrond hoger dan normaal is. Hierdoor zijn alleen de grootste siliciumdioxide nanodeeltjes uit de standaard gemeten. Hierdoor valt de particle concentration lager uit dan verwacht en is de median size groter dan verwacht. De particle concentration van het monster van de locatie Heel neemt toe na het ultrasoneren. De median size van het monster van de locatie Heel neemt af na het ultrasoneren. Dit duidt erop dat de siliciumdioxide nanodeeltjes in het monster samengeklonterd zijn. Een andere, meer waarschijnlijke, mogelijkheid is dat de siliciumdioxide nanodeeltjes door het ultrasoneren uiteenvallen in kleinere nanodeeltjes. Siliciumdioxide nanodeeltjes zijn in een kleine mate geadsorbeerd aan het zwevend stof (5.3.2) en worden dus minder gestabiliseerd door het zwevend stof dan zilver, ceriumdioxide en titaniumdioxide nanodeeltjes.



De resultaten voor titaniumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.13.



Figuur 5.13. Titaniumdioxide: particle concentration (links) en de median size (rechts) van een monster van de locatie Heel. Blauw = niet geultrasoneerd. Rood = 1 minuut geultrasoneerd. Groen = 5 minuten geultrasoneerd.

De particle concentration heeft voor titaniumdioxide nanodeeltjes geen significant verschil tussen het niet geultrasoneerde monster en de geultrasoneerde monsters. De median size van het niet geultrasoneerde monster en van het 1 minuut geultrasoneerde monster zijn niet significant verschillend. De median size van het 5 minuten geultrasoneerde monster is groter dan voor het niet geultrasoneerde monster en het 1 minuut geultrasoneerde monster. Er zijn dus grotere titaniumdioxide nanodeeltjes aanwezig in het 5 minuten geultrasoneerde monster. Dit verschil komt waarschijnlijk door een verschillende hoeveelheid zwevend stof in het monster, aangezien het niet waarschijnlijk is dat er grotere deeltjes ontstaan na het ultrasoneren van een monster. Titaniumdioxide nanodeeltjes vallen niet uiteen in kleinere nanodeeltjes in een monster na het ultrasoneren. Titaniumdioxide nanodeeltjes zijn geadsorbeerd aan het zwevend stof in monsters (5.3.2), waardoor ze waarschijnlijk stabiel zijn in het monster.

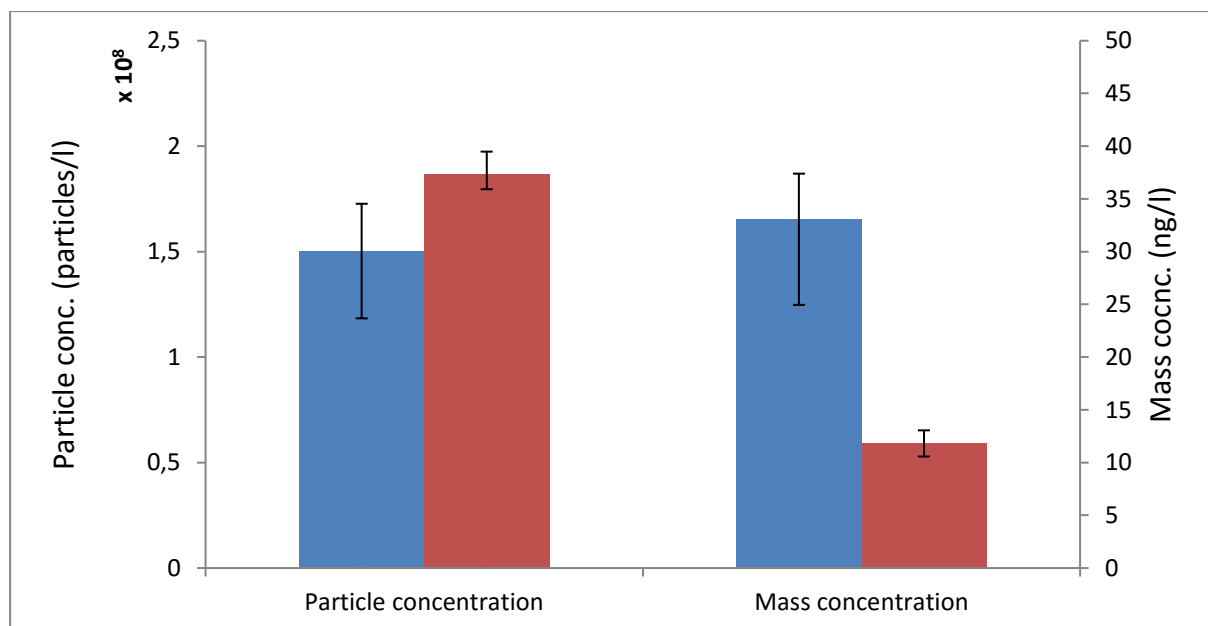
Zilver nanodeeltjes vallen in de standaarden uiteen in kleinere nanodeeltjes en het monster ultrasoneren heeft op de zilver, ceriumdioxide en titaniumdioxide nanodeeltjes geen invloed. Ultrasoneren heeft op de siliciumdioxide nanodeeltjes standaarden geen invloed. De siliciumdioxide nanodeeltjes in het monster vallen na het ultrasoneren uiteen in kleinere nanodeeltjes. Het lijkt erop dat zilver, ceriumdioxide, siliciumdioxide en titaniumdioxide nanodeeltjes niet samengeklonterd voorkomen in het milieu.



5.4 Antropogene/natuurlijke nanodeeltjes

Om te onderzoeken welk deel van de ceriumdioxide nanodeeltjes antropogeen zijn en welk deel van nature in het milieu voorkomt is er gekeken naar de verhouding tussen CeO_2 en La_2O_3 . Dit is onderzocht door een monster van de locatie Eijsden in triplo te analyseren. CeO_2 en La_2O_3 zijn na elkaar gemeten.

In Figuur 5.14 staat op de eerste y-as de Particle concentration in particles per liter. Op de tweede y-as staat de mass concentration in nanogram per liter. In het blauw is CeO_2 te zien en in het rood is La_2O_3 te zien. De foutenbalk zijn de minimale en de maximale gemeten waarden.



Figuur 5.14. Particle concentration en mass concentration van het antropogeen/natuurlijk onderzoek door de analyse van CeO_2 en La_2O_3 in een monster van de locatie Eijsden. Blauw = CeO_2 . Rood = La_2O_3 .

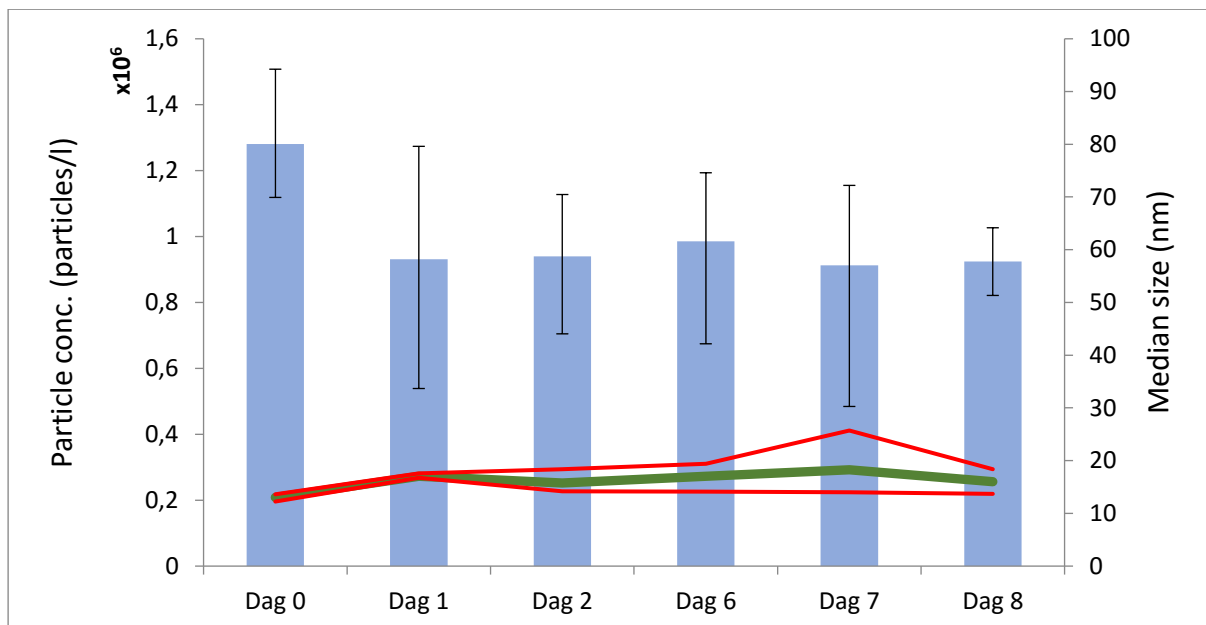
In Figuur 5.14 is te zien dat de particle concentration niet significant verschillend is. Er is ongeveer een even hoge particle concentration voor CeO_2 en La_2O_3 terug te vinden. Dit duidt erop dat er CeO_2 én La_2O_3 in een nanodeeltje gemeten is. Volgens de literatuur [14] zou de mass concentration tussen CeO_2 en La_2O_3 ongeveer een factor twee moeten zijn. Deze factor is in Figuur 5.14 in de mass concentration ook ongeveer terug te vinden (2,79). Het is waarschijnlijk dat een groot deel van de ceriumdioxide nanodeeltjes een natuurlijke oorsprong heeft Omdat CeO_2 en La_2O_3 na elkaar gemeten zijn, in plaats van tegelijk gemeten, kan hier alleen een voorzichtige conclusie uit getrokken worden en is verder onderzoek nog nodig. In een nieuwere versie van de software van Agilent Technologies is er bij de 2 elementen spICP-MS methode een kortere analysetijd mogelijk. Hierdoor kunnen CeO_2 en La_2O_3 heel snel na elkaar geanalyseerd worden en dit is een goede mogelijkheid om het antropogeen/natuurlijk onderzoek uit te voeren. Vanwege tijdgebrek kon dit niet meer in dit onderzoek uitgevoerd worden.



5.5 Houdbaarheidsonderzoek monsters

De houdbaarheid van de monsters is belangrijke informatie voor een correcte analyse van nanodeeltjes. In dit onderzoek is er een monster van de locatie Brakel op dag 0, 1, 2, 6, 7, 8 geanalyseerd.

In Figuur 5.15, Figuur 5.16, Figuur 5.17 en Figuur 5.18 staan op de eerste y-as de Particle concentrations in particles per liter. Op de tweede y-as staan de mass concentrations in nanogram per liter. In het blauw zijn de particle concentration te zien en in het groen is de median size te zien. De rode lijnen zijn de foutenbalkjes voor de median size. De foutenbalk zijn de minimale en de maximale gemeten waarden. De resultaten voor zilver nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.15.

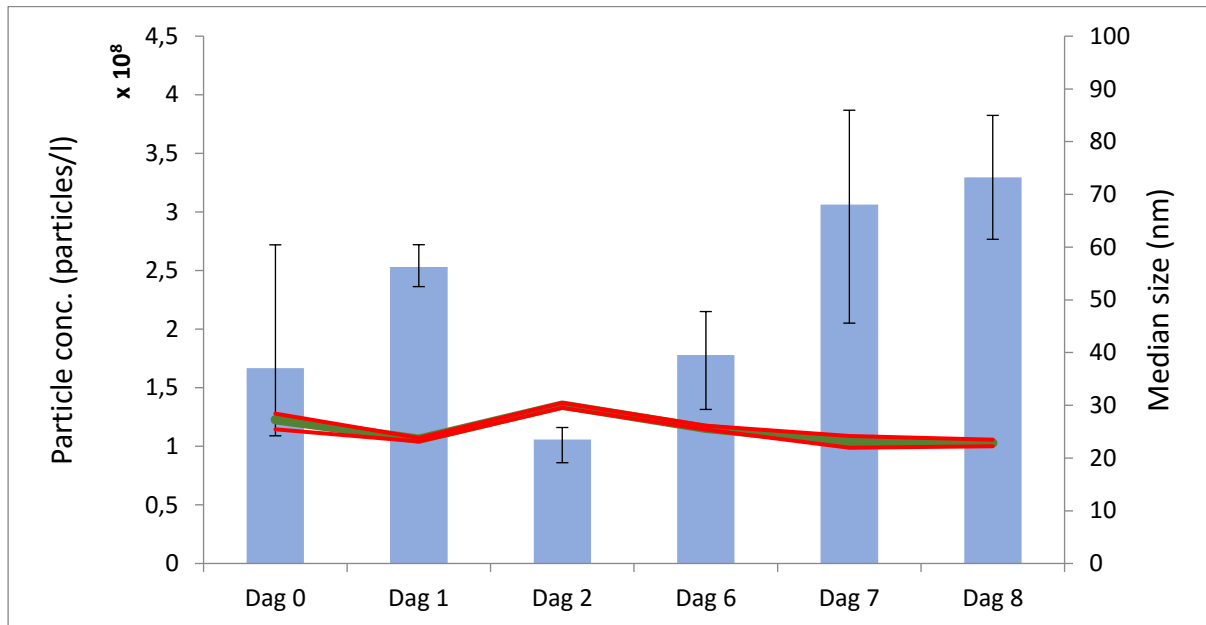


Figuur 5.15. Zilver: Particle concentration en mean size van een monster van de locatie Brakel geanalyseerd op zes verschillende dagen. Blauw = Particle concentratie. Groen = Median size. Rode lijnen = Foutenbalk median size.

In de particle concentration van zilver nanodeeltjes van de meerdere dagen zijn geen significante verschillen te zien. Voor de particle concentration lijkt het wel dat na dag 0 de grootste afname is. De median size verschilt niet significant over de meerdere dagen. De spreiding op de median size is wel significant groter na dag 0. Dit betekent dat de particle concentration en de median size voor zilver nanodeeltjes, het meest betrouwbaar zijn op dag 0.



De resultaten voor ceriumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.16.

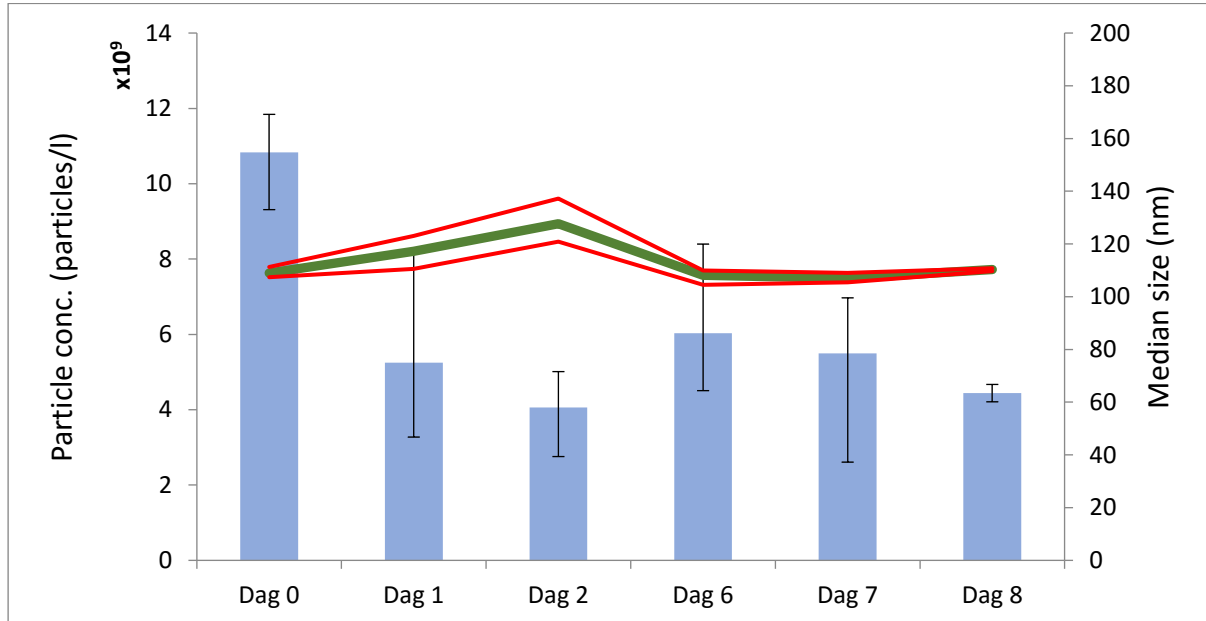


Figuur 5.16. Ceriumdioxide: Particle concentration en mean size van een monster van de locatie Brakel geanalyseerd op zes verschillende dagen. Blauw = Particle concentratie. Groen = Median size. Rode lijnen = Foutenbalk median size.

In de particle concentration van ceriumdioxide nanodeeltjes van de meerdere dagen zijn geen significante verschillen te zien. De particle concentration lijkt over het algemeen naar mate de dagen vorderen te stijgen. De median size en de spreiding op de median size van meerdere dagen verschillen niet significant. Dit betekent dat het voor ceriumdioxide nanodeeltjes niet uit maakt of je het monster een paar dagen laat staan. Het monster is voor ceriumdioxide nanodeeltjes tenminste 8 dagen houdbaar.



De resultaten voor siliciumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.17.

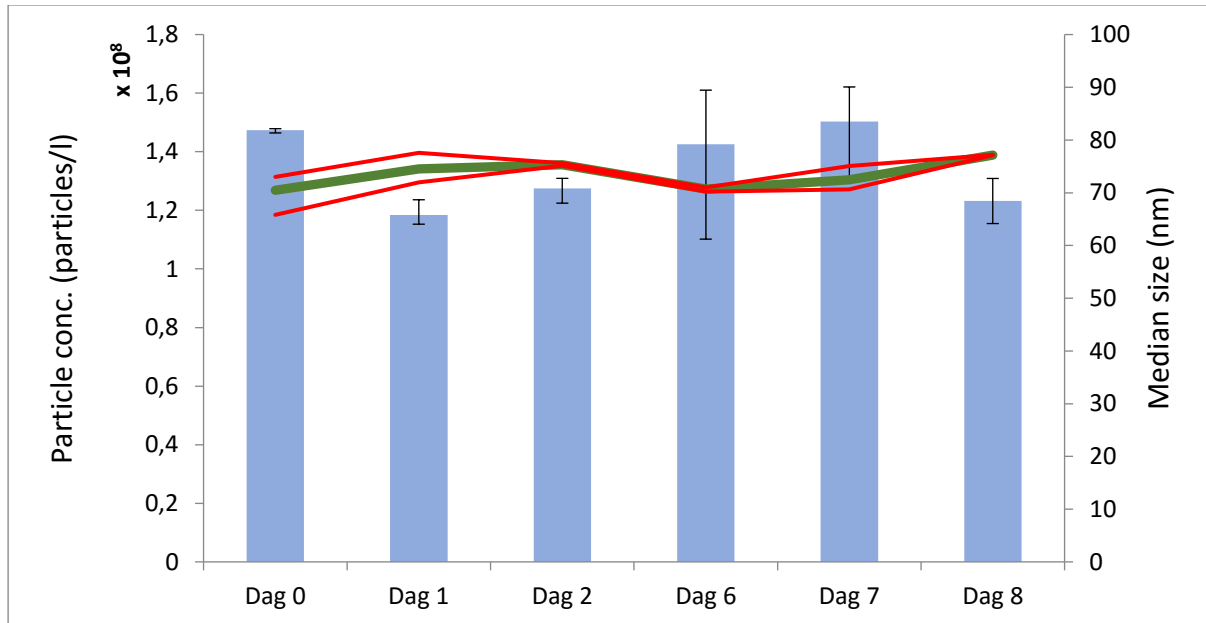


Figuur 5.17. Siliciumdioxide: Particle concentration en mean size van een monster van de locatie Brakel geanalyseerd op zes verschillende dagen. Blauw = Particle concentratie. Groen = Median size. Rode lijnen = Foutenbalk median size.

Bij de siliciumdioxide nanodeeltjes is voor de particle concentration te zien dat er na dag 0 de grootste afname in particle concentration is. De particle concentration van dag 0 en de andere dagen verschillen significant. Na dag 0 verschilt de particle concentration niet meer significant. De median size en de spreiding op de median size van meerdere dagen verschillen niet significant. De particle concentration voor siliciumdioxide nanodeeltjes is het meest betrouwbaar op dag 0.



De resultaten voor titaniumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.18.



Figuur 5.18. Titaniumdioxide: Particle concentration en mean size van een monster van de locatie Brakel geanalyseerd op zes verschillende dagen. Blauw = Particle concentratie. Groen = Median size. Rode lijnen = Foutenbalk median size.

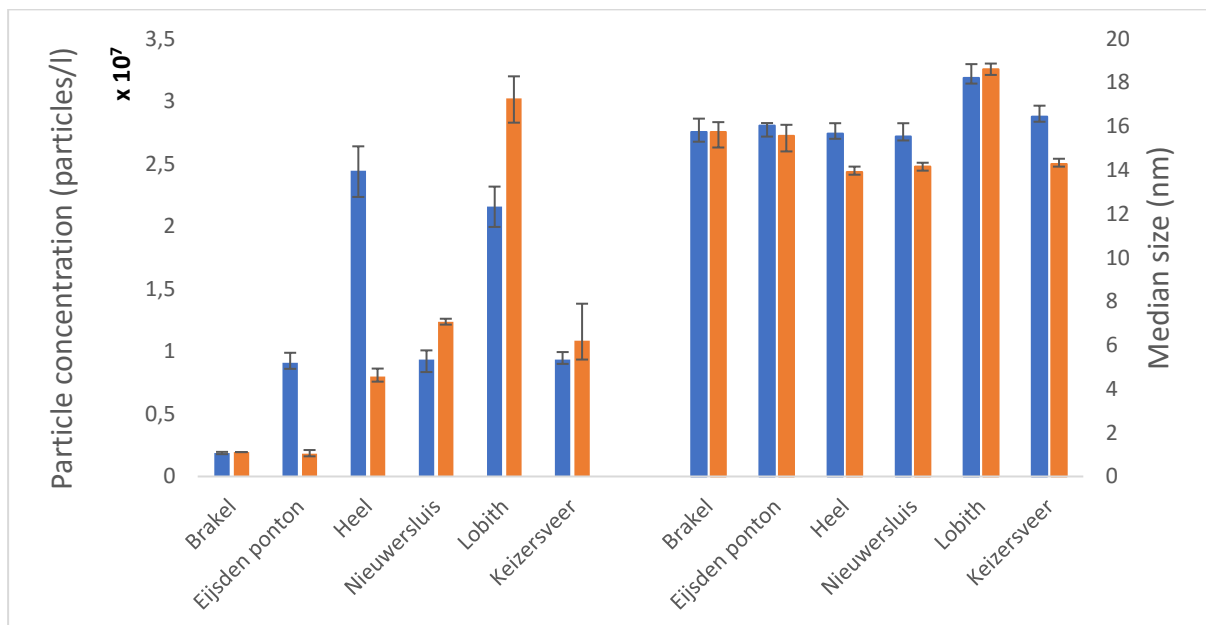
In de particle concentration van titaniumdioxide nanodeeltjes van de meerdere dagen zijn geen significante verschillen te zien. De median size van meerdere dagen verschillen niet significant. De spreiding op de median size lijkt kleiner te worden. Dit betekent dat het voor titaniumdioxide nanodeeltjes niet uit maakt of je het monster een paar dagen laat staan. Het is voor de spreiding op de median size waarschijnlijk zelfs positief. Het monster is voor ceriumdioxide nanodeeltjes tenminste 8 dagen houdbaar.

Monsters voor de analyse van zilver en siliciumdioxide nanodeeltjes zijn het betrouwbaarst wanneer deze op dag 0 gemeten zijn. Monsters voor de analyse van ceriumdioxide en titaniumdioxide zijn ten minste 8 dagen houdbaar. Omdat zilver en siliciumdioxide nanodeeltjes het best op de dag van binnenkomst gemeten kunnen worden, is dit aangehouden in het verdere onderzoek.



5.6 Monsters april & oktober

Er zijn monsters van de locaties Brakel, Eijsden Ponton, Heel, Nieuwersluis, Lobith en Keizersveer in april geanalyseerd met de oudere analysemethode. In oktober zijn monsters van dezelfde locaties geanalyseerd met de huidige analysemethode. Hierbij wordt de seizoensinvloed op nanodeeltjes onderzocht. Per seizoen verschilt de hoeveelheid zwevend stof in de monsters. De gemiddelde mass concentraties van de monsters uit april en oktober zijn per element berekend. In dit onderzoek zijn er bij de monsters van oktober monsters met zilver 40 nm additie en een siliciumdioxide 200 nm additie toegevoegd meegenomen. In Figuur 5.19, Figuur 5.20, Figuur 5.21 en Figuur 5.22 zijn grafieken te zien waarbij de metingen van april en oktober per element met elkaar vergeleken worden. Hierbij is op eerste y-as de particle concentration te zien en op de tweede y-as is de median size te zien. In het blauw zijn de resultaten van de monsters uit april te zien. In Het oranje zijn de resultaten van de monsters uit oktober te zien. De resultaten voor zilver nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.19.



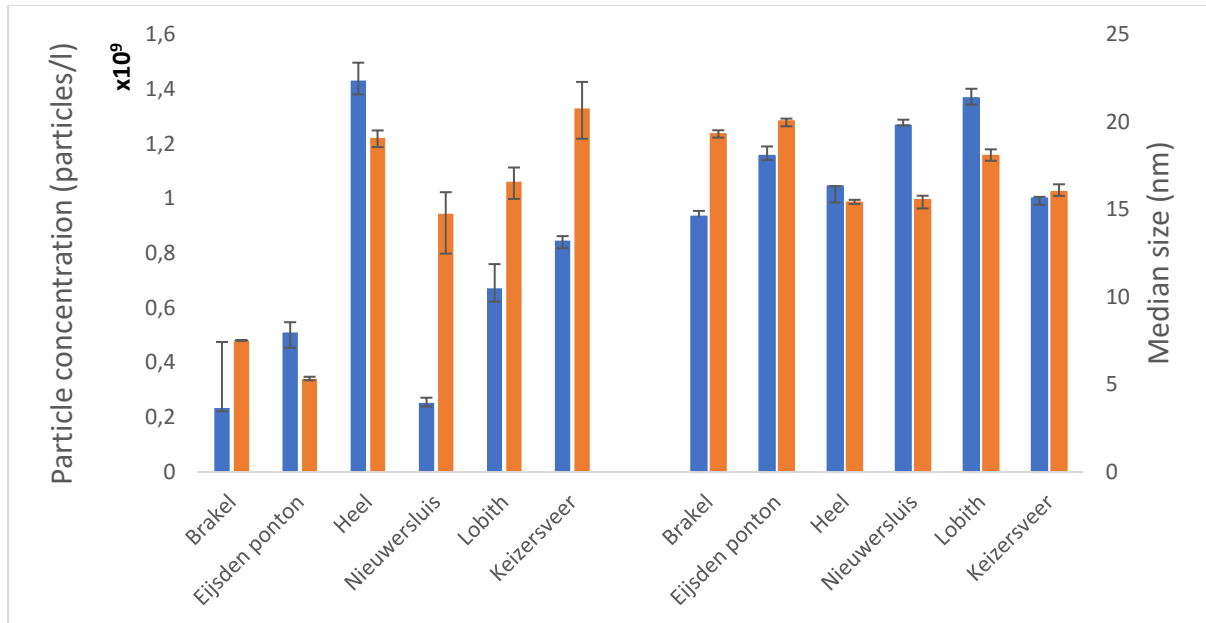
Figuur 5.19. Zilver: Particle concentration (links) en de median size (rechts) van de monsters uit april en oktober. Blauw = monsters van april. Oranje = monsters van oktober.

Voor de zilver nanodeeltjes is de particle concentration in oktober soms hoger en soms lager dan in april. Waarschijnlijk komt dit doordat de monsters in een ander seizoen genomen zijn en hierdoor de hoeveelheden zwevend stof in de monsters verschillen. De median size van de zilver nanodeeltjes zijn redelijk hetzelfde voor de metingen in april en oktober. De median sizes van april en oktober van de locaties Brakel, Eijsden Ponton en Lobith verschillen niet significant. De median sizes van de locaties Heel, Nieuwersluis en Keizersveer zijn in april iets hoger. Dit komt waarschijnlijk door de seizoensinvloed op het zwevend stof in de monsters.

De gemiddelde mass concentration van zilver nanodeeltjes in Brakel is 0,13 ng/l, op de locatie Eijsden Ponton is het 0,31 ng/l, in Heel is het 0,74 ng/l, in Nieuwersluis is het 0,44 ng/l, in Lobith is het 3,3 ng/l en in Keizersveer is het 0,58 ng/l.



De resultaten voor ceriumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.20.



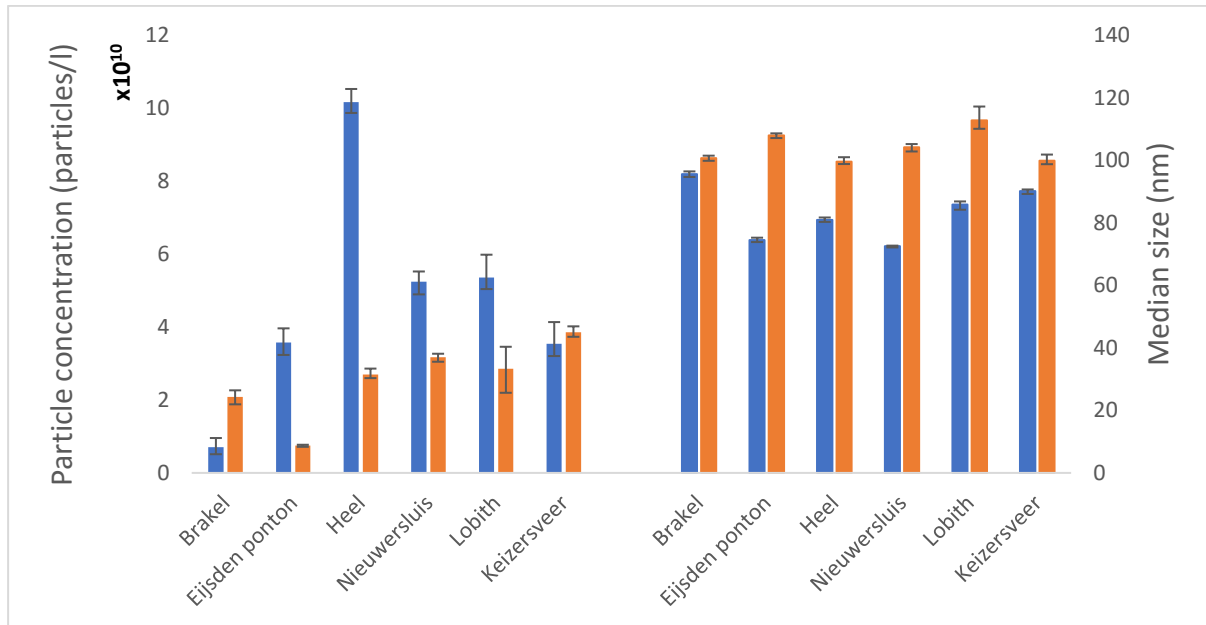
Figuur 5.20. Ceriumdioxide: Particle concentration (links) en de median size (rechts) van de monsters uit april en oktober. Blauw = monsters van april. Oranje = monsters van oktober.

Voor de ceriumdioxide nanodeeltjes is de particle concentration in oktober soms hoger en soms lager dan in april. Dit komt waarschijnlijk ook doordat de hoeveelheid zwevend stof in de monsters verschillen. De median sizes van april en oktober van de locaties Heel en Keizersveer verschillen niet significant. De median sizes van de locaties Brakel en Eijsden Ponton zijn in oktober iets hoger. De median sizes van de locaties Nieuwersluis en Lobith zijn in april iets hoger. Dit komt waarschijnlijk door de seizoensinvloed op zwevend stof in de monsters.

De gemiddelde mass concentration van ceriumdioxide nanodeeltjes in Brakel is 27 ng/l, op de locatie Eijsden Ponton is het 29 ng/l, in Heel is het 63 ng/l, in Nieuwersluis is het 36 ng/l, in Lobith is het 73 ng/l en in Keizersveer is het 73 ng/l.



De resultaten voor siliciumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.21.



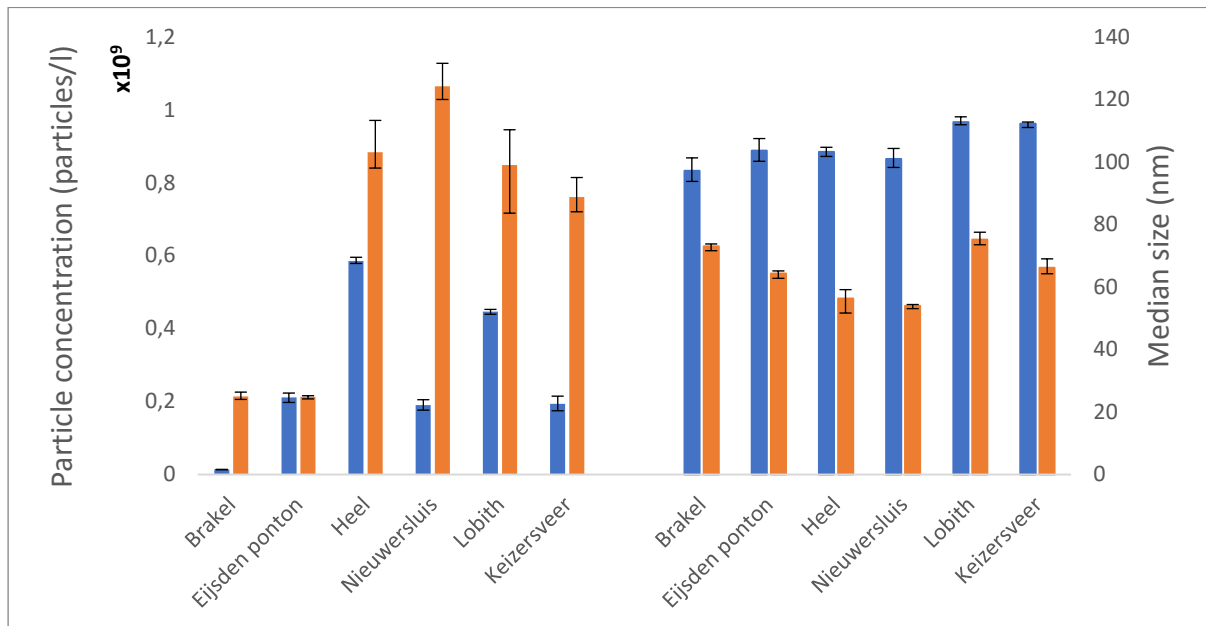
Figuur 5.21. Siliciumdioxide: Particle concentration (links) en de median size (rechts) van de monsters uit april en oktober. Blauw = monsters van april. Oranje = monsters van oktober.

Voor de siliciumdioxide nanodeeltjes is de particle concentration in oktober soms hoger en soms lager dan in april. Dit komt waarschijnlijk ook doordat de hoeveelheid zwevend stof in de monsters verschillen. De median sizes zijn voor alle gemeten locaties in oktober groter. Er zijn blijkbaar in het najaar in oktober grotere siliciumdioxide nanodeeltjes terug te vinden bij alle gemeten locaties dan in april.

De gemiddelde mass concentration van siliciumdioxide nanodeeltjes in Brakel is 58 $\mu\text{g/l}$, op de locatie Eijsden Ponton is het 47 $\mu\text{g/l}$, in Heel is het 0,17 mg/l, in Nieuwersluis is het 0,13 mg/l, in Lobith is het 0,27 mg/l en in Keizersveer is het 0,17 mg/l.



De resultaten voor titaniumdioxide nanodeeltjes zijn te zien in Figuur 5.22. In april zijn de titaniumdioxide nanodeeltjes nog geanalyseerd in de O₂/H₂ gasmode, terwijl in oktober de no gasmode is gebruikt.



Figuur 5.22. Titaniumdioxide: Particle concentration (links) en de median size (rechts) van de monsters uit april en oktober. Blauw = monsters van april. Oranje = monsters van oktober.

Voor de titaniumdioxide nanodeeltjes is de particle concentration in oktober hoger dan in april. In oktober worden er dus meer titaniumdioxide nanodeeltjes gemeten. Dit komt waarschijnlijk doordat in de no gas mode ook de kleinere titaniumdioxide nanodeeltjes gemeten kunnen worden. De median sizes van de titaniumdioxide nanodeeltjes zijn groter voor de metingen in april dan in oktober. Met de no gasmode is de BED lager dan in de O₂/H₂ gasmode. Hierdoor kunnen er kleinere titaniumdioxide nanodeeltjes gemeten worden.

De gemiddelde mass concentration van titaniumdioxide nanodeeltjes in Brakel is 0,38 µg/l, op de locatie Eijsden Ponton is het 1,3 µg/l, in Heel is het 3,4 µg/l, in Nieuwersluis is het 2,4 µg/l, in Lobith is het 4,3 µg/l en in Keizersveer is het 2,0 µg/l.

Voor zilver, ceriumdioxide en siliciumdioxide nanodeeltjes verschilt de particle concentration in hoogte tussen april en oktober. De particle concentrations van de monsters van de locaties Eijsden Ponton en Heel zijn voor zilver, ceriumdioxide en siliciumdioxide nanodeeltjes hoger in april dan in oktober. Voor deze locaties zijn de concentraties zilver, ceriumdioxide en siliciumdioxide nanodeeltjes blijkbaar hoger in het voorjaar. De particle concentration van het monster van de locatie Nieuwersluis is in oktober voor ceriumdioxide en titaniumdioxide veel hoger dan in april. Voor deze locatie zijn de concentraties ceriumdioxide en titaniumdioxide nanodeeltjes blijkbaar hoger in het voorjaar. Voor titaniumdioxide nanodeeltjes is de gasmode veranderd van O₂/H₂ gasmode naar de no gas mode. Hierdoor kan een hogere particle concentration en kleinere titaniumdioxide nanodeeltjes gemeten worden.

Vergelijking mass concentration met Rikilt



Door het Rikilt zijn Ag, CeO₂ en TiO₂ nanodeeltjes al eerder met spICP-MS gemeten in het Nederlandse oppervlaktewater. [15] Voor Ag nanodeeltjes hebben zij een gemiddelde concentratie gevonden van 0,8 ng/l en een deeltjesgrootte mediaan van 15 nm. In dit onderzoek is in het Nederlandse oppervlaktewater voor Ag nanodeeltjes er een gemiddelde mass concentration van 0,91 ng/l en een deeltjesgrootte mediaan van 16 nm gevonden. De Ag nanodeeltjes mass concentration en deeltjesgrootte mediaan komen overeen. Voor CeO₂ nanodeeltjes hebben zij een gemiddelde concentratie gevonden van 2,7 ng/l en een deeltjesgrootte mediaan van 19 nm. In dit onderzoek is er voor CeO₂ nanodeeltjes een mass concentration van 50 ng/l en een deeltjesgrootte mediaan van 18 nm gevonden. De CeO₂ nanodeeltjes mass concentration is in dit onderzoek twintig keer zo hoog als door de door het Rikilt gevonden waarde. Dit zou kunnen komen doordat ceriumdioxide nanodeeltjes erg goed adsorberen aan zwevend stofdeeltjes en de hoeveelheid hiervan kan erg verschillen per seizoen en monsterlocatie. De CeO₂ nanodeeltjes deeltjesgrootte mediaan komen overeen. Voor TiO₂ nanodeeltjes hebben zij een gemiddelde concentratie gevonden van 3,1 µg/l en een deeltjesgrootte mediaan van 300 nm. In dit onderzoek is er voor TiO₂ nanodeeltjes een mass concentration van 2,3 µg/l en een deeltjesgrootte mediaan van 85 nm gevonden. De TiO₂ nanodeeltjes mass concentration is iets lager in dit onderzoek dan de door het Rikilt gevonden waarde, maar dit is een klein verschil. Dit verschil zou eventueel kunnen komen door de seizoensinvloed op zwevend stofdeeltjes waar de TiO₂ nanodeeltjes aan geadsorbeerd kunnen zijn. De TiO₂ nanodeeltjes deeltjesgrootte mediaan is kleiner in dit onderzoek dan in het onderzoek door Rikilt. Dit is waarschijnlijk te verklaren door het gebruik van de no gas mode in plaats van de O₂/H₂ gasmode. De SiO₂ nanodeeltjes zijn door het Rikilt nog niet onderzocht. In dit onderzoek is er voor SiO₂ nanodeeltjes een gemiddelde mass concentration van 0,14 mg/l en een deeltjesgrootte mediaan van 94 nm gevonden.

Recovery's Ag 40 nm additives

Hieronder staan de berekende recovery's van de particle en de mass concentration van de additives met zilver 40 nm nanodeeltjes.

De zilver nanodeeltjes particle concentration recovery's van de monsters uit oktober met zilver 40 nm additie zijn voor het monster van de locatie Brakel 120%, van de locatie Eijdsen 126%, van de locatie Heel 126%, van de locatie Nieuwersluis 105%, van de locatie Keizersveer 134% en van de locatie Lobith 78%. Voor zilver 40 nm ligt de recovery van de particle concentration tussen de 78% en 134%.

De zilver nanodeeltjes mass concentration recovery's van de monsters uit oktober met zilver 40 nm additie zijn voor het monster van de locatie Brakel 114%, van de locatie Eijdsen 106%, van de locatie Heel 118%, van de locatie Nieuwersluis 126%, van de locatie Keizersveer 126% en van de locatie Lobith 106%. Voor zilver 40 nm ligt de recovery van de mass concentration tussen de 106% en 126%.



Van beide concentraties zijn voor zilver 40 nm nanodeeltjes de recovery's wat aan de hoge kant. De recovery's zijn het best als deze tussen de 80% en 120% zijn. Zilver nanodeeltjes adsorberen aan zwevend stof (5.3.2). De hoge recovery's zouden kunnen komen doordat de zilver 40 nm nanodeeltjes gaan adsorberen aan het zwevend stof in de monsters, waardoor deze nanodeeltjes beter terug gevonden worden. De zilver nanodeeltjes worden als het ware gestabiliseerd door de zwevend stof deeltjes.

Recovery's Si 200 nm addities

Hieronder staan de berekende recovery's van de particle en de mass concentration van de addities met siliciumdioxide 200 nm nanodeeltjes.

De siliciumdioxide nanodeeltjes particle concentration recovery's van de monsters met siliciumdioxide 200 nm additie zijn voor het monster van de locatie Brakel 64%, van de locatie Eijsden 88%, van de locatie Heel 65%, van de locatie Nieuwersluis 54%, van de locatie Keizersveer 58% en van de locatie Lobith 54%. Voor siliciumdioxide 200 nm ligt de recovery van de particle concentration tussen de 54% en 88%.

De siliciumdioxide nanodeeltjes mass concentration recovery's van de monsters met siliciumdioxide 200 nm additie zijn voor het monster van de locatie Brakel 81%, van de locatie Eijsden 95%, van de locatie Heel 77%, van de locatie Nieuwersluis 87%, van de locatie Keizersveer 88% en van de locatie Lobith 69%. Voor siliciumdioxide 200 nm ligt de recovery van de mass concentration tussen de 69% en 95%.

Van beide concentraties zijn voor silicium 200 nm nanodeeltjes de recovery's wat aan de lage kant. De recovery's zijn het best als deze tussen de 80% en 120% zijn. De lage recovery's zouden kunnen komen doordat siliciumdioxide nanodeeltjes niet veel adsorberen aan het zwevend stof in de monsters (5.3.2), waardoor deze nanodeeltjes minder goed terug gevonden worden. De siliciumdioxide nanodeeltjes worden niet gestabiliseerd door het zwevend stof.



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



6. Conclusie

Een methode is ontwikkeld waarmee Ag, CeO₂, SiO₂ en TiO₂ nanodeeltjes geanalyseerd kunnen worden in oppervlaktewater met splCP-QQQ-MS.

Het RM is geoptimaliseerd door de Ag 75 nm NIST te vervangen door een Au 50 nm Ultra Uniform oplossing. De range van de nebulization efficiency is met het gebruik van de Au 50 nm Ultra Uniform als RM (0,059 – 0,062) kleiner dan de range van de Ag 75 nm NIST (0,014 – 0,084). Hierdoor kon de nebulization beter reproduceerbaar vastgesteld worden.

De TiO₂ gasmode is geoptimaliseerd door de O₂/H₂ gasmode te vervangen door de no gasmode. Met de no gasmode zijn er TiO₂ nanodeeltjes pieken te meten met een normale nanodeeltjes piekbreedte (<1 ms) in plaats van de brede TiO₂ nanodeeltjes piek bij de O₂/H₂ gasmode (0,2 s). De particle concentration is hoger en er kunnen kleinere TiO₂ nanodeeltjes gemeten worden met de no gasmode.

Het is het beste monsters voor Ag nanodeeltjes onverdund te analyseren. Voor CeO₂ en TiO₂ nanodeeltjes kunnen de monsters het best tienvoudig en honderdvoudig verdund worden. Voor SiO₂ nanodeeltjes is een duizendvoudige monsterverdunning het best. Het aantal particles per minuut zit bij deze verdunningen tussen de 100 en 1000.

Alle geanalyseerde nanodeeltjes zijn enigszins geassocieerd met het zwevend stof in het monster van de locatie Eijsden. Ag nanodeeltjes zijn geadsorbeerd aan het zwevend stof met een grootte >5 µm. CeO₂ nanodeeltjes zijn in grote mate geadsorbeerd aan het zwevend stof van verschillende deeltjesgroottes. SiO₂ nanodeeltjes zijn in een mindere mate geadsorbeerd aan het zwevend stof met een grootte >1,2 µm. TiO₂ nanodeeltjes zijn geadsorbeerd aan het zwevend stof met grootte >1,2 µm.

Ag, CeO₂, SiO₂ en TiO₂ komen weinig samengeklonterd voor in het oppervlaktewatermonster van de locatie Heel. Ag nanodeeltjes vallen in de standaarden uiteen in kleinere nanodeeltjes en het monster ultrasoneren heeft op de Ag, CeO₂ en TiO₂ nanodeeltjes geen invloed. Ultrasoneren heeft op de SiO₂ nanodeeltjes standaarden geen invloed. De SiO₂ nanodeeltjes in het monster vallen na het ultrasoneren uiteen in kleinere nanodeeltjes.

Het is waarschijnlijk dat een groot deel van de CeO₂ nanodeeltjes een natuurlijke oorsprong heeft. Omdat CeO₂ en La₂O₃ na elkaar gemeten zijn, in plaats van tegelijk gemeten, kan hier alleen een voorzichtige conclusie uit getrokken worden en is verder onderzoek nodig.

De houdbaarheid van monsters voor de analyse van Ag en SiO₂ nanodeeltjes is het best wanneer deze op dag 0 gemeten zijn. De houdbaarheid van monsters voor de analyse van CeO₂ en TiO₂ is tenminste 8 dagen. Omdat Ag en SiO₂ nanodeeltjes het best op de dag van binnenkomst gemeten kunnen worden, is dit aangehouden in het verdere onderzoek.



De recovery's van de Ag 40 nm en Si 200 nm addities zijn voor de particle en de mass concentration berekend. Voor de Ag 40 nm ligt recovery van particle concentration tussen de 78% en 134%. Voor de Ag 40 nm ligt de recovery van de mass tussen de 106% en 126%. Voor de Si 200 nm ligt de recovery van de particle concentration tussen de 54% en 88%. Voor de Si 200 nm ligt de recovery van de mass concentration tussen de 69% en 95%.

De gemiddelde gevonden mass concentration van Ag nanodeeltjes in het Nederlandse oppervlaktewater is 0,91 ng/l met een deeltjesgrootte mediaan van 16 nm. De gemiddelde gevonden mass concentration van CeO₂ nanodeeltjes in het Nederlandse oppervlaktewater is 50 ng/l met een deeltjesgrootte mediaan van 18 nm. De gemiddelde gevonden mass concentration van TiO₂ nanodeeltjes in het Nederlandse oppervlaktewater is 2,3 µg/l met een deeltjesgrootte mediaan van 85 nm. De gemiddelde gevonden mass concentration van SiO₂ nanodeeltjes in het Nederlandse oppervlaktewater is 0,14 mg/l met een deeltjesgrootte mediaan van 94 nm. De resultaten komen vrij goed overeen met analyseresultaten van het Rikilt. Siliciumdioxide nanodeeltjes zijn nog niet gemeten door het Rikilt.



7. Aanbevelingen

Verder onderzoek naar welk deel van de nanodeeltjes antropogeen is en welk deel van de nanodeeltjes natuurlijk zijn kan uitgevoerd worden met de vernieuwde Masshunter software op de splCP-QQQ-MS in de 2 elementmethode. Hierbij kan een kortere analysetijd ingesteld worden, waardoor de CeO_2 en La_2O_3 heel snel na elkaar geanalyseerd kunnen worden.

Om ook inzicht te krijgen in de vorm van nanodeeltjes kan Time Of Flight Mass Spectrometry gebruikt worden. Time Of Flight Mass Spectrometry is een scheidingsmethode waarbij de massa/lading verhouding van een ion gemeten wordt via een vlucht-tijdmeting. [19] Hiermee kunnen de verschillende vormen nanodeeltjes gescheiden worden.

Asymmetric flow field-flow fractionation is een scheidingsmethode die berust op het verschil in grootte en wordt gebruikt voor de karakterisering van polymeren, eiwitten en nanodeeltjes. [20] [21] Met de combinatie van asymmetric flow field-flow fractionation en splCP-QQQ-MS kan de vorm van nanodeeltjes bepaald worden.



Ministerie van Infrastructuur
en Waterstaat



8. Bibliografie

- [1] The European Commission, „Commission recommendation on the definition of nanomaterial,” Brussel, 2011.
- [2] I. Wijman, „Methode ontwikkeling voor het meten van nanodeeltjes in oppervlaktewater met spICP-MS,” Lelystad, 2018.
- [3] F. Piccinno, F. Gottschalk, S. Seeger en B. Nowack, „Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the World.,” *Journal of Nanoparticle Research*, 2012.
- [4] NanoComposix, [Online]. Available: <https://nanocomposix.eu/>. [Geopend 7 Januari 2019].
- [5] A. A. Markus, „Release, transport and fate of engineered nanoparticles in the aquatic environment,” UvA-DARE, Amsterdam, 2016.
- [6] J. Baumann, J. Köser, D. Arndt en J. Filser, „The coating makes the difference: Acute effects of iron oxide nanoparticles on *Daphnia magna*,” *Science of the Total Environment*, 2014.
- [7] „Free-Bullion-Investment-Guide,” [Online]. Available: <https://www.free-bullion-investment-guide.com/cure-for-cancer.html>. [Geopend 20 12 2018].
- [8] M. Bundschuh, J. Filser, S. Lüderwald, M. S. McKee, G. Metreveli, G. E. Schaumann, R. Schulz en S. Wagner, „Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?,” *Environ Sci Eur*, 2018.
- [9] A. G. Howard, „On the challenge of quantifying man-made nanoparticles in the aquatic,” *Journal of Environmental Monitoring*, 2009.
- [10] B. Nowack, J. F. Ranville, S. Diamond, J. A. Gallego-Urrea, C. Metcalfe, J. Rose, N. Horne, A. A. Koelmans en S. J. Klaine, „Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment,” 2011.
- [11] L. Sánchez-García, E. Bolea, F. Laborda, C. Cubel, P. Ferrer, D. Gianolio, I. da Silva en J. Castillo, „Size determination and quantification of engineered cerium oxidenanoparticles by flow field-flow fractionation coupled to inductivelycoupled plasma mass spectrometry,” *Journal of Chromatography A*, 2016.
- [12] H. Bahadar, F. Maqbool, K. Niaz en M. Abdollahi, „Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models,” *Iranian Biomedical Journal*, Iran, 2015.
- [13] B. Nowack, J. F. Ranville, S. Diamond, J. A. Gallego-Urrea, C. Metcalfe, J. Rose, A. Koelmans, A. A. Koelmans en S. J. Klaine, „Potential Scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment,” Setac Press, USA, 2012.
- [14] L. P. Gromet, R. F. Dymek, L. A. Haskin en R. L. Korotev, „The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics,” Pergamon Press, USA, 1984.



- [15] R. J. Peters, G. v. Bommel, N. B. Milani, G. C. d. Hertog, A. K. Undas, M. v. d. Lee en H. Bouwmeester, „Detection of nanoparticles in Dutch surface waters,” Science of the Total Environment, Wageningen, The Netherlands, 2018.
- [16] „Agilent Technologies,” [Online]. Available: <https://www.agilent.com/en/products/icp-ms/icp-ms-systems/8900-triple-quadrupole-icp-ms#literature>. [Geopend 20 December 2018].
- [17] F. Laborda, E. Bolea en J. Jiménez-Lamana, „Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A powerfull tool for nanoanalysis,” Analytical Chemistry, Zaragoza, Spanje, 2014.
- [18] Agilent technologies, „Relative isotopic abundance table,” [Online]. Available: <https://www.agilent.com/cs/library/flyers/Public/5989-8540EN.pdf>. [Geopend 2 Januari 2019].
- [19] F. Ding, Y. Qian, Z. Deng, J. Zhang, Y. Zhou, L. Yang, F. Wang, J. Wang, Z. Zhou en J. Shen, „Size-selected silver nanoparticles for MALDI-TOF mass spectrometry of amyloid-beta peptides,” Journal Nanoscale, 2018.
- [20] S. Dubascoux, F. V. D. Kammer, I. Le Hécho, M. Potin Gautier en G. Lespes, „Optimisation of asymmetrical flow field flow fractionation for environmental nanoparticles separation,” Journal of Chromatography A, 2008.
- [21] M. Leeman, M. Ulmius Storm en L. Nilsson, „Practical Applications of Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation (AF4): A Review,” LCGC Europe, 2015.
- [22] W. Wilts en V. Smit, *Veiligheidshandboek RWS Laboratorium*, Rijkswaterstaat, 2017.
- [23] Inorganic Ventures, [Online]. Available: <https://www.inorganicventures.com/>. [Geopend 7 Januari 2019].
- [24] SCP Science, [Online]. Available: <http://www.scpscience.com/>. [Geopend 7 Januari 2019].
- [25] Sigma-Aldrich, [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/nederland.html>. [Geopend 7 Januari 2019].



9. Bijlagen

Bijlage 1 Formules

Voorbeeld berekening Recovery

Hieronder is een voorbeeldberekening van de recovery van de mass concentration van een Ag 40 nm additie aan een monster van de locatie Brakel geanalyseerd in oktober te zien.

$$C_{\text{Mass/Particle monster}} + \text{add} = 18,21 \text{ ng/l}$$

$$C_{\text{Mass/Particle monster}} = 0,17 \text{ ng/l}$$

$$C_{\text{Mass/Particle controlestandaard}} = 15,85 \text{ ng/l}$$

$$\text{Recovery} = \frac{(18,21 - 0,17)}{15,85} * 100\% = 114\%$$

De recovery van de mass concentration van de Ag 40 nm additie is 114%.

Nebulization efficiency

Formule 1. Nebulization efficiency.

Standard Particle Mass is calculated, $m_{std}(\text{fg})$, as,

$$m_{std} = \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{d_{std}}{2 \times 10^7}\right)^3 \times \rho_{std} \times 10^{15}$$

And then, Nebulization Efficiency, η_n , is calculated as,

$$\eta_n = \frac{N_p}{\frac{C_{std} \times 10^3}{m_{std}} \times V \times T}$$

Symbol

d_{std}	Reference Material diameter (nm)
ρ_{std}	Reference Material Density (g/cm ³)
N_p	Number of detected particles
C_{std}	Concentration of Reference Material (ng/l)
V	Sample inlet flow (ml/min)
T	Total acquisition time (min)



Particle en Mass concentration RM

Formule 2. (1) Particle concentration. (2) Mass concentration.

$$(1) C_p = N_p \times \frac{1}{\eta_n} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{T} \times 10^3$$

$$(2) m_{p-n} = \frac{I_{rm-n}}{I_{rm}} \times m_{Std}$$

$$(3) C_m = \frac{\sum m_p}{10^3} \times \frac{1}{\eta_n} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{T}$$

Symbol	
N_p	Number of detected particles
η_n	Nebulization Efficiency
V	Sample inlet flow (ml/min)
T	Total acquisition time (min)
m_p	Particle mass (fg)
I_{rm}	Particle signal for RM sample (cps)
$\overline{I_{rm}}$	Average of particle signals for RM sample (cps)
m_{Std}	Standard particle mass (fg)
C_{Std}	Concentration of Reference Material (ng/l)

Median size RM

Formule 3. Median size reference material.

$$(1) d_{p-n} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{m_{p-n}}{10^{15} \times \rho_p}} \times 10^7$$

Symbol	
m_p	Particle mass (fg)
ρ_p	Reference Material Density (g/cm ³)



Particle en Mass concentration Sample

Formule 4. (1) Particle concentration. (3) Mass concentration.

$$(1) C_p = N_p \times \frac{1}{\eta_n} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{T} \times 10^3$$

$$(2) m_{p-n} = I_{p-n} \times \frac{1}{s} \times t_d \times V \times \eta_n \times 10^6 \times f_d \times \frac{1}{60}$$

$$(3) C_m = \frac{\Sigma m_p}{10^3} \times \frac{1}{\eta_n} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{T}$$

Symbol

N_p	Number of detected particles
η_n	Nebulization Efficiency
V	Sample inlet flow (ml/min)
T	Total acquisition time (min)
m_p	Particle mass (fg)
I_p	Particle signal (cps)
s	Response factor (cps/ppb)
t_d	Integration time (sec)
f_d	Mass fraction (Molar mass particle / molar mass analyte)

Median size Sample

Formule 5. Median size sample.

$$(1) d_{p-n} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{m_{p-n}}{10^{15} \times \rho_p}} \times 10^7$$

Symbol

m_p	Particle mass (fg)
ρ_p	Particle Density (g/cm ³)



Ionic concentration

Formule 6. Ionic concentration.

$$C_{ion} = \frac{I_{noise}}{S}$$

Symbol	
S	Response factor (cps/ppb)
I_{noise}	Intensity of noise signals (cps)



BED: Background Equivalent Diameter

Formule 7. Background Equivalent Diameter.

Background equivalent mass, m_{bkgnd} (fg), is calculated as,

$$m_{bkgnd_rm} = \frac{I_{noise}}{\overline{I_{rm}}} \times m_{Std}$$

$$m_{bkgnd_unknown} = I_{noise} \times \frac{1}{s} \times t_d \times V \times \eta_n \times 10^6 \times f_d \times \frac{1}{60}$$

BED, d_{bkgnd} (nm), is calculated as,

$$d_{bkgnd} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{m_{bkgnd}}{10^{15} \times \rho_p}} \times 10^7$$

Symbol	
I_{noise}	Intensity of noise signals (cps)
$\overline{I_{rm}}$	Average of particle signals for RM sample (cps)
m_{Std}	Standard particle mass (fg)
s	Response factor (cps/ppb)
t_d	Integration time (sec)
V	Sample inlet flow (ml/min)
η_n	Nebulization Efficiency
f_d	Molar mass particle / molar mass analyte
T	Total acquisition time (min)
ρ_p	Particle Density (g/cm ³)