

**Grundlegende Untersuchungen zum Verhalten  
ausgewählter Seltenerdelemente bei Explosionen  
und zur Anwendbarkeit spezieller Methoden  
zu deren Analyse**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Mineralogie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Regina Eckardt  
geb. in Mainz

Mainz, den 15.08.2011

Dekan: [Personenbezogene Daten sind gelöscht.]

1. Berichterstatter: [Personenbezogene Daten sind gelöscht.]

2. Berichterstatter: [Personenbezogene Daten sind gelöscht.]

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2011

„Wenn du einen Weg ohne Hindernisse findest,  
führt er wahrscheinlich nirgendwo hin.“

Zitat von Frank A. Clark





**Abkürzungsverzeichnis**

**Zusammenfassung / Abstract**

<b>1</b>	<b>Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>2</b>
2.1	SPRENGSTOFFE	2
2.2	SPRENGSTOFFMARKIERUNGEN	3
2.2.1	HISTORISCHE ENTWICKLUNG VON SPRENGSTOFFMARKIERUNGEN	3
2.2.2	AKTUELLE GESETZGEBUNG IN DEUTSCHLAND	5
2.2.3	IDENTIFIKATIONS-MARKIERUNGSSUBSTANZEN ZUR SPRENGSTOFFMARKIERUNG: STAND DER FORSCHUNG	5
2.3	LANTHANOIDPHOSPHAT-NANOPARTIKEL ALS MARKIERUNGSSTOFF	9
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>10</b>
3.1	VORGEHENSWEISE	10
3.2	SPRENGUNGEN	11
3.2.1	VERWENDETE SPRENGSTOFFE UND ZÜNDER	13
3.2.2	VERSUCHSAUFBAU DER SPRENGARBEITEN	13
3.3	ANALYTISCHE METHODEN	15
3.3.1	MASSENSPEKTROMETRIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP-MS)	15
3.3.2	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE	16
3.3.3	WEITERE METHODEN	19
3.4	PROBENNAHME	19
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>22</b>
4.1	FEHLERBETRACHTUNG FÜR DIE ANGEWANDTEN METHODEN	22
4.1.1	UNTERSCHIEDE ZWISCHEN FLÜSSIG- (ICP-MS) UND FESTKÖRPERANALYSE (REM)	22
4.1.2	ICP-MS-ANALYTIK	23
4.1.3	REM-EDX-ANALYSE AN PARTIKELN	23
4.1.4	PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER „STANDARDABWEICHUNG“ FÜR ERGEBNISSE DER REM-PARTIKELANALYSE	30
4.2	ANALYSE DER UNVERSPRENGTEN LANTHANOID-BARCODES	32
4.3	ANALYSE DER VERSPRENGTEN LANTHANOID-BARCODES	35
4.3.1	ICP-MS-ANALYSEN	35

---

4.3.2	REM-PARTIKELANALYSE	42
4.3.3	GEGENÜBERSTELLUNG VON ICP-MS- UND REM-PARTIKELANALYSE- ERGEBNISSEN	49
4.3.4	KONTAMINATIONSPROBLEMATIKEN	60
4.3.5	MORPHOLOGIE UND STRUKTUR DER VERSPRENGTEN LANTHANOID-BARCODES	67
<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>74</b>
5.1	URSACHEN FÜR DIE UNTERSCHIEDLICHEN BEFUNDE ZWISCHEN ICP-MS- ANALYSE UND REM-PARTIKELANALYSE	74
5.1.1	MÖGLICHE FEHLERQUELLEN	74
5.1.2	THEORIE DER LANTHANOIDFRAKTIONIERUNG	75
5.2	ANWENDBARKEIT DER ICP-MS UND REM-PARTIKELANALYSE	83
5.3	VERWENDUNG VON LANTHANOID-BARCODES ALS IDENTIFIKATIONS- MARKIERUNGSSUBSTANZ FÜR SPRENGSTOFFE	84
<b>6</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>87</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>90</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>96</b>
	<b>Anhang A Patente: Identifikations-Markierungssubstanzen für Sprengstoffe</b>	<b>100</b>
	<b>Anhang B Programm zur Berechnung des Intervalls, in dem 95% der Ergebnisse der REM-Partikelanalyse liegen</b>	<b>101</b>
	<b>Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes</b>	<b>103</b>
	<b>Anhang D ICP-MS Ergebnisse der versprengten Lanthanoid-Barcodes</b>	<b>110</b>
	<b>Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid- Barcodes</b>	<b>115</b>
	<b>Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid Barcodes</b>	<b>123</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>135</b>

## **Abkürzungsverzeichnis**

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AEDPA	Antiterrorism and Effective Death Penalty Act
BATF	Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives
BSE	Back Scattered Electron
DMNB	Dimethyldinitrobutan
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (Beugung rückgestreuter Elektronen)
ECD	Equivalent Circular Diameter
EDX	Energy dispersive X-Ray Analysis (Röntgenmikrobereichsanalyse)
EGDN	Ethylenglykoldinitrat
ETD	Everhart-Thornley-Detektor
FIB	Focused Ion Beam
ICAO	International Civil Aviation Organization
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
kcps	kilo counts per second
LA-ICP-MS	Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
o-MNT	ortho-Mononitrotoluol
OTA	Office of Technology Assessment
p-MNT	para-Mononitrotoluol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SE	Sekundärelektronen
SEE	Seltenerdelemente
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TLD	Through-Lens-Detektor
WWU	Westfälische Wilhelms-Universität Münster
ZAF	Korrekturberechnung, Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz

## **Zusammenfassung**

Bisher ist bei forensischen Untersuchungen von Explosionen die Rückverfolgung der verwendeten Sprengstoffe begrenzt, da das Material in aller Regel bei der Explosion zerstört wird. Die Rückverfolgung von Sprengstoffen soll mit Hilfe von Identifikations-Markierungssubstanzen erleichtert werden. Diese stellen einen einzigartigen Code dar, der auch nach einer Sprengung wiedergefunden und identifiziert werden kann. Die dem Code zugeordneten, eindeutigen Informationen können somit ausgelesen werden und liefern der Polizei bei der Aufklärung weitere Ansätze.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das Verhalten von ausgewählten Seltenerdelementen (SEE) bei Explosion zu untersuchen. Ein auf Lanthanoidphosphaten basierender Identifikations-Markierungsstoff bietet die Möglichkeit, verschiedene Lanthanoide innerhalb eines einzelnen Partikels zu kombinieren, wodurch eine Vielzahl von Codes generiert werden kann. Somit kann eine Veränderung der Ausgangszusammensetzung des Codes auch nach einer Explosion durch die Analyse eines einzelnen Partikels sehr gut nachvollzogen und somit die Eignung des Markierungsstoffes untersucht werden. Eine weitere Zielsetzung ist die Überprüfung der Anwendbarkeit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und Partikelanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) für die Analyse der versprengten Identifikations-Markierungssubstanzen.

Die Ergebnisbetrachtungen der ICP-MS-Analyse und REM-Partikelanalyse deuten zusammenfassend auf eine Fraktionierung der untersuchten Lanthanoide oder deren Umsetzungsprodukte nach Explosion in Abhängigkeit ihrer thermischen Belastbarkeit. Die Befunde zeigen eine Anreicherung der Lanthanoide mit höherer Temperaturbeständigkeit in größeren Partikeln, was eine Anreicherung von Lanthanoiden mit niedrigerer Temperaturbeständigkeit in kleineren Partikeln impliziert. Dies lässt sich in Ansätzen durch einen Fraktionierungsprozess in Abhängigkeit der Temperaturstabilität der Lanthanoide oder deren Umsetzungsprodukten erklären. Die der Fraktionierung zugrunde liegenden Mechanismen und deren gegenseitige Beeinflussung bei einer Explosion konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Die generelle Anwendbarkeit und unter Umständen notwendige, komplementäre Verwendung der zwei Methoden ICP-MS und REM-Partikelanalyse wird in dieser Arbeit gezeigt. Die ICP-MS stellt mit großer untersuchter Probenfläche und hoher Genauigkeit eine gute Methode zur Charakterisierung der Konzentrationsverhältnisse der untersuchten Lanthanoide dar. Die REM-Partikelanalyse hingegen ermöglicht im Falle von Kontamination der Proben mit anderen Lanthanoid-haltigen Partikeln eine eindeutige Differenzierung der

Elementvergesellschaftung pro Partikel. Sie kann somit im Gegensatz zur ICP-MS Aufschluss über die Art und Zusammensetzung der Kontamination geben.

Innerhalb der vorgenommenen Untersuchungen stellte die bei der ICP-MS angewandte Probennahmetechnik eine ideale Art der Probennahme dar. Bei anderen Oberflächen könnte diese jedoch in Folge der in verschiedenen Partikelgrößen resultierenden Fraktionierung zu systematisch verfälschten Ergebnissen führen. Um die generelle Anwendbarkeit der ICP-MS im Hinblick auf die Analyse versprengter Lanthanoide zu gewährleisten, sollte eine Durchführung weiterer Sprengungen auf unterschiedlichen Probenoberflächen erfolgen und gegebenenfalls weitere Probennahme-, Aufschluss- und Anreicherungsverfahren evaluiert werden.

### **Abstract**

So far, tracking of explosives is limited within forensic examinations since all material used is destroyed by the explosion. Tracking of explosives could be significantly facilitated with the aid of identification taggants. These taggants represent a unique code which can be found and identified after an explosion. The unique information belonging to the code can be read out and may give valuable hints to police investigations.

The aim of the present work is to examine the behaviour of some selected rare earth elements at explosions. An identification taggant based on lanthanoide phosphates provides the opportunity to combine multiple lanthanoides within a single particle. As a consequence, changes of the composition after an explosion can be observed by the examination of single particles. Another aim of the work is to test the applicability of ICP-MS and SEM particle analysis for the examination of exploded identification taggants based on lanthanoide phosphates.

The combined review of the ICP-MS and SEM particle analysis results after an explosion point to a fractionation of the lanthanoides or their reaction products according to their thermal stability. Results show an enrichment of lanthanoides with higher thermal stability in bigger particles, which implies an enrichment of lanthanoides with lower thermal stability in smaller particles. This could possibly be explained by a fractionation process dependent on the thermal stability of the lanthanoides or their reaction products, although no final conclusion could be drawn within the present work regarding the mechanisms responsible for the fractionation and their interaction during an explosion.

The general applicability and the in some circumstances inevitable, complementary application of the two methods ICP-MS and SEM particle analysis is shown. With the opportunity of a bigger analysed sample area and high accuracy, ICP-MS provides a good method for the characterisation of concentration ratios of the exploded lanthanoide taggants.

In the circumstances of contamination, SEM particle analysis allows the definite differentiation of single particle elemental paragenesis. In contrast to the method of ICP-MS, SEM particle analysis can give information about the nature and composition of contamination.

The sampling method used within the present work displays the ideal form of sampling. Since the lanthanoides show a fractionation resulting in different particle sizes, the sampling method used could end in systematically falsified results when sampling other non-ideal surfaces. To prove the general applicability of ICP-MS referring to the analysis of exploded lanthanoide identification taggants, more explosion tests should be carried out on various surface materials and – when indicated – more sampling, digestion and accumulation strategies should be evaluated.

## **1 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung**

Sprengstoffe finden sowohl in der terroristischen Szene als auch im Bereich der organisierten Kriminalität als Tatmittel weltweit Verwendung. Die Möglichkeiten der Rückverfolgung von Sprengstoffen nach deren Umsetzung sind bisher sehr begrenzt. Die bei einer Sprengung verwendeten Materialien wie der Sprengstoff selbst, aber auch Verpackungen, Zündpillen oder Züandschnüre werden in aller Regel bei der Explosion zerstört. Somit sind innerhalb forensischer Untersuchungen Fragestellungen in Bezug auf z. B. die Herkunft des Sprengstoffes üblicherweise nicht aufzuklären.

Zur Lösung dieses Problems werden in der Schweiz den dort hergestellten Sprengstoffen seit 1980 Markierungssubstanzen zugesetzt (Bundesbehörden der Schweizerischen Eidgenossenschaft, 1980), die auch nach einer Sprengung wieder auffindbar sind. Diese geben durch ihre Einzigartigkeit unter Anderem Aufschluss über den Hersteller des Sprengstoffs und liefern somit der Polizei Hinweise bzw. weitere Ansätze bei der Aufklärung. Ein anderes, von der Westfälischen Wilhelms-Universität (WWU) Münster entwickeltes, auf Seltenerdphosphaten basierendes Produkt (Lanthanoid-Barcodes) soll zur Identifikations-Markierung von Sprengstoffen dienen und somit die Rückverfolgung von Sprengstoffen ermöglichen. Über die Anzahl und Art der Lanthanoide sowie deren Konzentrationsverhältnisse werden eindeutige Lanthanoid-Barcodes generiert, die sich auch nach Sprengung durch entsprechende Analysemethoden auslesen lassen sollen.

Bisher ist jedoch nicht bekannt, wie sich SEE bei Explosionen verhalten. Um dies zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Sprengungen von verschiedenen Explosivstoffen mit ausgewählten Lanthanoid-Barcodes der WWU durchgeführt. Anschließend wurden Proben genommen und diese auf die Konzentrationsverhältnisse der Lanthanoide untersucht, wobei die Anwendbarkeit der ausgewählten ICP-MS- und Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Methoden zur Analyse der Seltenerdelemente nach einer Explosion ein weiteres Ziel dieser Arbeit war.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Sprengstoffe

Gemeinsam mit Initialsprengstoffen, Pyrotechnika, Treib- und Schießmitteln sind Sprengstoffe den Explosivstoffen zuzuordnen. Sprengstoffe sind Verbindungen, die durch schnelle chemische Reaktion eine sehr große Energiemenge freisetzen.

Nach DIN 20163 werden die Sprengstoffe gemäß ihrer Verwendung in gewerbliche und militärische Sprengstoffe unterteilt (Beuth Verlag GmbH, DIN 20163). Gewerbliche Sprengstoffe werden für die Anwendung z. B. im Bergbau erzeugt, während militärische Sprengstoffe für z. B. den Bomben- oder Raketenbau hergestellt werden.

Eine andere Klassifizierung erfolgt nach der Brisanz der Sprengstoffe. Primärsprengstoffe sind äußerst empfindlich gegenüber Druck, Reibung, Hitze und statischer Aufladung und können infolgedessen leicht zur Detonation gebracht werden. Sekundärsprengstoffe hingegen benötigen aufgrund ihrer geringeren Sensitivität zur Umsetzung den Detonationsstoß eines Primärsprengstoffes (Klapötke, 2009).

Abbildung 1 zeigt eine Einteilung von Explosivstoffen.

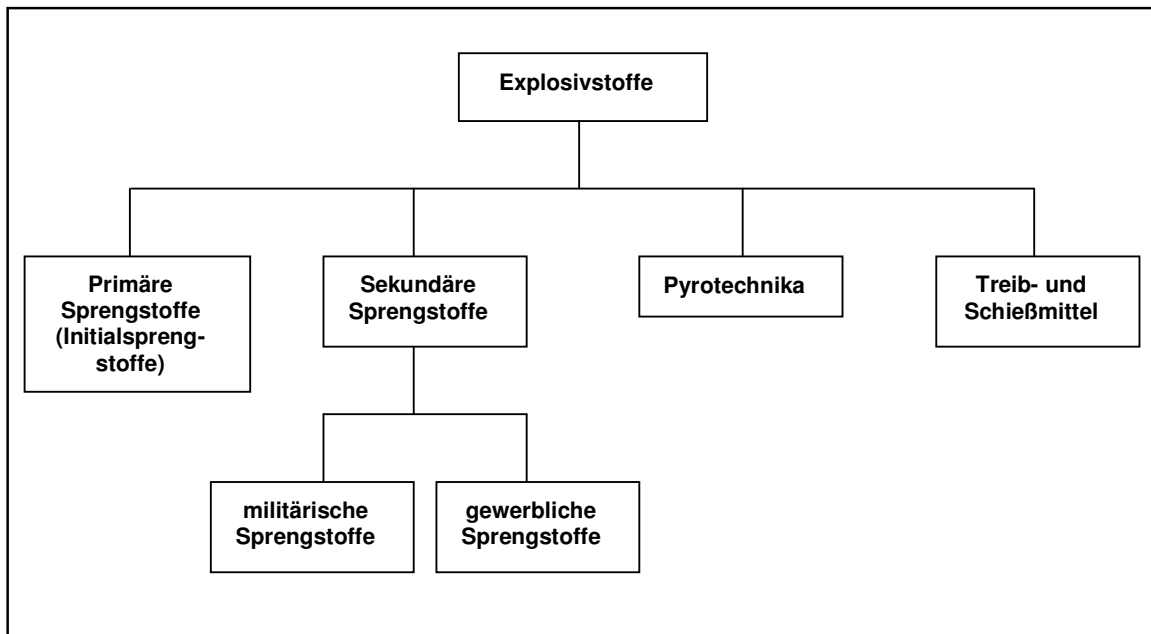


Abbildung 1 Einteilung von Explosivstoffen



## **2.2 Sprengstoffmarkierungen**

Generell wird zwischen zwei Arten von Markierungsstoffen unterschieden.

Detektions-Markierungssubstanzen sollen das Aufspüren von Sprengstoffen noch vor der Sprengung erleichtern. Hierzu wird den Sprengstoffen üblicherweise eine Komponente mit hohem Dampfdruck zugemischt. Das ausdampfende Gas kann von Spürhunden oder Sprengstoffspürgeräten analysiert und detektiert werden (Jehuda et al., 1993).

Identifikations-Markierungssubstanzen hingegen sollen es ermöglichen, auch nach einer Sprengung vor allem die Sprengstoffart, den Sprengstoffhersteller und das Herstellungsdatum zuordnen zu können und mit Hilfe entsprechender Datenaufzeichnung Verteilungswege und Käufer zu identifizieren.

### **2.2.1 Historische Entwicklung von Sprengstoffmarkierungen**

Die erste Produktentwicklung im Bereich der Identifikations-Markierungssubstanzen wurde 1970 von Richard G. Livesay entwickelt. Nach einem Protestanschlag gegen die Involvierung der USA in den Vietnamkrieg an der Universität Wisconsin stellte er sich folgende Frage: „Was könnte den Explosivstoffen zugesetzt werden und eine Sprengung überdauern, danach aus dem Schutt zurückgewonnen werden und Informationen liefern?“ (Schwartz, 1995) Als Antwort darauf entwickelte er über einige Testsubstanzen hinweg die sogenannten Microtaggants. Diese bereits seit 1980 hergestellten Polymerpartikel basieren auf einem mehrschichtigen Farbcode, in den zusätzlich auch eine magnetische und eine fluoreszierende Schicht zur besseren Wiederfindbarkeit und Rückgewinnung am Sprengort eingebaut wurden (U.S. Government Printing Office, 1980). Als Folge der erhöhten Anschlagsrate in den 70er Jahren und des Omnibus Antiterrorism Act von 1979 wurde dem Office of Technology Assessment (OTA) die Untersuchung und Bewertung von Markierungstechnologien für kommerzielle Sprengstoffe und Schießpulver aufgetragen (U.S. Government Printing Office, 1980). Es wurden sowohl Detektions-Markierungssubstanzen als auch Identifikations-Markierungssubstanzen untersucht. Die Untersuchungen des OTA ergaben, dass der Nutzen beider Markierungsarten gegeben ist, beide Technologien jedoch noch im Entwicklungsstadium seien und noch Tests in erheblichem Umfang notwendig seien, sollte ein Gesetz zur Verwendung der Substanzen erlassen werden. Letztendlich entschied sich der U.S. Kongress gegen ein Markierungsprogramm und unterbrach die Finanzierung des Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives (BATF) für weitere Forschungsarbeiten der Markierungstechnologie (National Academy Press, 1998a).

Einen Fortschritt bei der Detektion von Sprengstoffen brachten die Nacharbeiten zum Lockerbie-Anschlag 1988 mit sich. Sowohl die Internationale Zivilluftfahrtorganisation

(International Civil Aviation Organization, ICAO) als auch der Sicherheitsrat der Vereinten Nationen stimmten im Jahr 1989 Beschlüssen zu, die eine Markierung von Plastiksprengstoffen zum besseren Aufspüren zum Ziel hatten (ICAO, 1989; Sicherheitsrat der Vereinten Nationen, Juni 1989; Sicherheitsrat der Vereinten Nationen, Dezember 1989). Das Montrealabkommen von 1991 verpflichtet die Unterzeichnerstaaten bei der Herstellung von Sprengstoffen zur Beimischung von Markierungsstoffen, die durch ihr Verdampfen die Aufspürbarkeit der Sprengstoffe verbessern (UN General Assembly, 1991). Diese Detektions-Markierungssubstanzen sind Ethylenglykoldinitrat (EGDN), 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (DMNB), para-Mononitrotoluol (p-MNT) und ortho-Mononitrotoluol (o-MNT). Das Abkommen wurde 1991 von 44 Staaten unterzeichnet (ICAO, 2011).

Nach weiteren schweren Anschlägen wie z. B. den Bombenanschlägen auf das New York Trade Center 1993 und auf das Murrah Federal Building 1995 wurde in den Vereinigten Staaten 1996 der Gesetzesakt „Antiterrorism and Effective Death Penalty Act of 1996“ (AEDPA) verabschiedet (Kongress der Vereinigten Staaten, 1996). Dieses Gesetz, auch bekannt als Public Law 104-132, sieht die Implementierung des Montreal-Abkommens von 1991 vor. Im Abschnitt 732 wird der amerikanische Finanzminister mit einer Studie zu verschiedenen Aspekten der Markierung von Explosivstoffen bzw. der Inertisierung und Lizenzvergabe von Explosivstoffen und deren Vorläufersubstanzen beauftragt. Das daraufhin einberufene Committee on Marking, Rendering Inert, and Licensing of Explosive Materials legte 1998 seinen Bericht vor (National Academy Press, 1998a). Untersuchungen zur Markierung von Schwarzpulvern und rauchschwachen Schießpulvern wurden in einer eigenen Studie bearbeitet (National Academy Press, 1998b). In beiden Berichten von 1998 verweisen über 20 Firmen auf ihre Technologien und deren Nutzbarkeit für Sprengstoff-Identifikationsmarkierungen. Die Entwicklungen reichen von Isotopen- über DNA- bis hin zu radioaktiven Tracer-Substanzen. Viele Institute oder Firmen lehnen sich auch an die Mikropartikelidee von Livesay an und stellen Produkte vor, die den Microtaggants in Aufbau und Funktionsweise sehr ähnlich sind. Beide Kommissionen gelangten jedoch zu dem Schluss, dass es noch kein praktikables Identifikations-Markierungsprodukt gibt, welches ausreichend getestet ist und allen Ansprüchen genügt.

Die Schweiz erließ 1980 als bisher einziges Land eine Verordnung, welche bei Sprengstoffherstellung eine Zugabe von Identifikations-Markierungssubstanzen gesetzlich vorschreibt (Bundesbehörden der Schweizerischen Eidgenossenschaft, 1980). Die in der Schweiz verwendeten Markierungssubstanzen sind (National Academy Press, 1998b):

- Microtaggants,

- HF6 (eine Schweizer Version der Microtaggants) und
- Explotracer (Partikel, die sowohl mit fluoreszierenden und magnetischen als auch elementchemischen Eigenschaften versehen sind).

### **2.2.2 Aktuelle Gesetzgebung in Deutschland**

Die aktuelle Gesetzgebung in Deutschland sieht bzgl. Sprengstoffmarkierungen bisher ausschließlich Maßnahmen zur besseren Detektion von Sprengstoffen vor. Das auch von Deutschland unterzeichnete Montrealabkommen schreibt die Markierung aller Plastiksprengstoffe bzw. aller im technischen Anhang dieses Gesetzes beschriebenen explosiven Erzeugnisse mit Detektions-Markierungssubstanzen vor. Ebenso ist der Umgang und das Inverkehrbringen von nicht markierten Sprengstoffen, sowie deren Ein- und Ausfuhr, von einigen Ausnahmen abgesehen, verboten. Mit dem Gesetz zur Änderung des Sprengstoffgesetzes und anderer Vorschriften, welches am 1. September 1998 in Kraft trat, müssen o.g. Sprengstoffe und -erzeugnisse mit Ethylenglykoldinitrat (EGDN), 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (DMNB), para-Mononitrotoluol (p-MNT) oder ortho-Mononitrotoluol (o-MNT) mindestens mit von der ICAO geforderten Konzentrationen markiert werden (SprengÄndG). Für die Markierung im Geltungsbereich des Gesetzes hergestellter Sprengstoffe ist ausschließlich der Stoff DMNB zugelassen. Diese Markierungsstoffe dienen jedoch ausschließlich der besseren Detektion vor Sprengung. Ein Gesetz zur Sprengstoffmarkierung mit Identifikations-Markierungssubstanzen, welche auch nach einer Explosion Rückschlüsse auf z. B. den Hersteller liefern würden, gibt es nicht.

### **2.2.3 Identifikations-Markierungssubstanzen zur Sprengstoffmarkierung: Stand der Forschung**

Als Resultat der in den USA erstellten Forschungsberichte zur Sprengstoffmarkierung (National Academy Press, 1998a, 1998b) wurden Parameter für eine ideale Identifikations-Markierungssubstanz formuliert. Die ideale Markierungssubstanz sollte für Explosivstoffe folgende Eigenschaften aufweisen:

- keine Sicherheits- und Gesundheitsrisiken für Mensch und Umwelt
- Kompatibilität mit Explosivstoffen, Schwarzpulvern und rauchschwachen Pulvern
- keinen Einfluss auf die Sprengausführung
- Explosions-Überlebensfähigkeit
- geringe Kosten für das Material, die Verarbeitung und Datenaufzeichnung

- keine Möglichkeit zur Entfernung des Markierungsstoffes
- enthält einzigartige Information, die schnell und einfach auszulesen ist
- keine Auswirkung auf die Nutzbarkeit von industriellen Abbauprodukten

Die Entwicklung und Forschung an Identifikations-Markierungssubstanzen im Allgemeinen hat im Rahmen der Bekämpfung von Produktfälschung und Markenpiraterie enorm zugenommen. Die Anzahl an Firmen und Patenten in diesem Gebiet ist nahezu unüberschaubar. Die schon seit 1970 vorhandene Idee der Sprengstoffmarkierung mit Mikropartikeln wurde von mehreren Forschern aufgegriffen und auch in Patente umgesetzt. Letztendlich basieren diese Mikropartikel-Systeme meist entweder auf Farbschichten-Codierung oder einer anderen Grundmatrix, die mit Partikeln unterschiedlicher Eigenschaften ausgestattet wird. Zu diesen individuell änderbaren Eigenschaften, die den einzigartigen Identifizierungscode darstellen, gehören unter Anderem die Größe der eingebrachten Partikel, Form, innere Struktur, Größenverteilung, chemische Zusammensetzung, Farbe und Radioaktivität. Fluoreszierende und magnetische Eigenschaften sind in fast allen Partikeltechnologien zur besseren Auffindbarkeit und Rückgewinnung der Partikel am Sprengort mit vorgesehen. Viele der registrierten Patente oder von Firmen angebotenen Produkte im Hinblick auf Produktidentifizierung oder Fälschungssicherheit erheben den Anspruch, auch für Identifizierungen nach Explosion eines Sprengstoffes brauchbar zu sein, ohne dass Tests hierzu durchgeführt wurden oder Informationen diesbezüglich vorliegen.

Nachfolgend werden einige Forschungen im Bereich von Identifikations-Markierungssubstanzen des letzten Jahrzehnts sowie derzeitige Produkthanbieter vorgestellt, wobei in der Regel keine detaillierten Informationen erhältlich sind.

Auf der Webseite der Firma Authentix werden speziell Markierungsstoffe angeboten, die Hochleistungssprengstoffen widerstehen und sowohl vor als auch nach Detonation den Nachweis der Sprengstoffherkunft bieten sollen (Authentix Inc.).

Ein Artikel der Science Daily vom 13. November 2003 beschreibt eine Entwicklung von Dr. Day und Dr. Worsey, die auf Mikro-Glaskugeln mit chemischem Code basiert (University of Missouri-Rolla, 2003). Momentan ist das Produkt unter dem Namen „identiSpheres“ bekannt und wird von der Firma MO-SCI Corporation vertrieben. Vorteil dieser Glaspartikel gegenüber z. B. DNA- und Polymerpartikeltechnologien ist die höhere Hitzebeständigkeit und somit größere „Explosions-Überlebensfähigkeit“ der Partikel bei Explosion. Variable

Parameter, die zur Codierung der Partikel verwendet werden können sind die Größe, Größenverteilung, chemische Zusammensetzung, Farbe, Radioaktivität sowie fluoreszierende und magnetische Eigenschaften (MO-SCI Corporation).

Nanoplex Technologies Inc. entwickelte in den letzten Jahren Nanopartikel (Nanobarcodes<sup>®</sup>) auf Metallbasis. Zylindrische, aus Silber und Gold bestehende Nanostäbchen werden nach patentierter Vorgehensweise hergestellt (Natan et al., 2006; Stonas et al., 2001). Das unterschiedliche Reflektionsvermögen der beiden Metalle wird genutzt, um eine Vielfalt an Barcodes herzustellen. Abbildung 2 zeigt die von Nanoplex Technologies hergestellten Nanobarcodes<sup>®</sup> und verschiedene Produktmarkierungsmöglichkeiten, inklusive Nanobarcodes<sup>®</sup> aus Explosivstoffrückständen (Nanoplex Technologies Inc.).

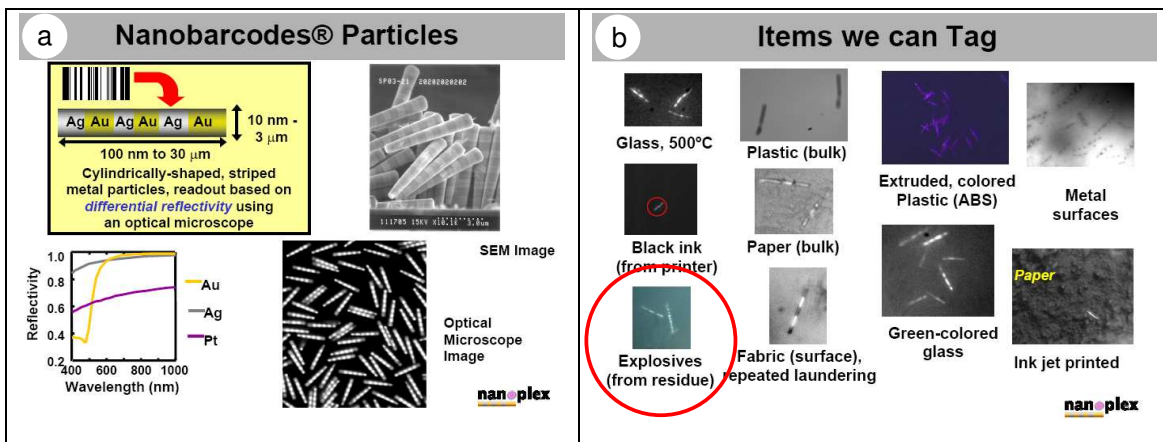


Abbildung 2 Von Nanoplex Technologies hergestellte Nanobarcodes<sup>®</sup> (Nanoplex Technologies Inc.)

Die 3S Simons Security Systems GmbH vertreibt Identifikations-Markierungsstoffe unter dem Produktnamen Secutag<sup>®</sup>. Die mehrschichtigen Farbcode Mikropartikel bestehen aus Melamin-Alkyd-Polymeren und überstehen kurzfristig auch Temperaturen bis zu 350°C. Durchgeführte Sprengungen erweisen laut Angaben des Herstellers die Nutzbarkeit als Identifikations-Markierungssubstanz für Explosivstoffe (3S Simons Security Systems GmbH).

Forscher der Universität Maine, USA, beschreiben eine Technologie, die sich Endosporen zu Nutze macht (Millard et al., 2009). Endosporen werden von Organismen wie z. B. Bakterien als Reaktion auf einen Hungerzustand gebildet und ermöglichen somit eine längere Überlebensdauer und eine eventuelle spätere Reaktivierung des Organismus (Sitte et al., 1993). Endosporen weisen eine Beständigkeit gegen Hitze im Temperaturbereich bis zu 100°C, Austrocknung, Strahlung und extreme pH-Werte auf und bilden somit ideale

Container für künstlich eingebrachte DNA, welche den Markierungscode enthält. Die Detonation eines mit diesen Bakterien versehenen Sprengstoffes resultiert in der Freisetzung von den Bakterien mit der enthaltenen DNA. Die Bakterien können sich durch bestimmte Bedingungen vermehren und somit die Sensitivität der Detektionsmethode vor Ort enorm erhöhen. Einer der Forscher arbeitet an der Entwicklung eines Gerätes mit akustischen Oberflächenwellen. Das Handgerät soll die Endosporen nicht nur detektieren, sondern auch Bedingungen für die Vermehrung der Bakterien kreieren, so dass die Wiederfindungswahrscheinlichkeit der DNA erhöht und die DNA isoliert werden könne.

An der Johns Hopkins Universität werden Markierungsstoffe für Chemikalienvorläufer von Sprengstoffen entwickelt. Sie basieren auf Nanostrukturen, welche durch ihre Größe, Form und chemische Zusammensetzung codiert werden und eine Diskriminierung von Explosivstoffen und Chargen ermöglichen sollen (Johns Hopkins University, 2010). Ein Patent ist angestrebt.

Eine neue Entwicklung stellt das Patent WO / 2008 / 138044 „Explosive Tagging“ von 2008 dar. Es sieht eine Markierung von Sprengstoffen mit einem Material vor, welches sich erst durch die Detonation in einen lumineszierenden Markierungsstoff umwandelt (Osvath et al., 2008). Der Markierungsstoff besteht aus Lanthanoidsalzen, welche entweder als solche oder als Dotierungselemente anderen Salzen (z. B. Alkali-/Erdalkalisalze, Aluminiumsalze, Nitratsalze oder Kombinationen dieser) zugegeben werden können. Die Kombination der Lanthanoidsalze, der anderen Salze und das charakteristische Lumineszenzspektrum nach Sprengung ergeben die Codierung des Sprengstoffes. Vor Detonation luminesziert der Markierungsstoff nicht, enthält aber Elementinformationen, die mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) oder Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ausgelesen werden können. So ist die Markierung vor Sprengung nur mit aufwändiger Technik zu identifizieren und nach Sprengung durch die Lumineszenz leicht wiederzufinden und auszulesen. Ein ortsbewegliches Spektrometer zur Detektion wird in einem weiteren Patent beschrieben (Bown et al., 2006).

In Anhang A sind für den interessierten Leser weitere Patente zur Thematik der Markierungsstoffe aufgeführt.

### **2.3 Lanthanoidphosphat-Nanopartikel als Markierungsstoff**

Der von der WWU hergestellte Markierungsstoff basiert auf der Synthese von Lanthanoidphosphat-Nanopartikeln mit definierter Zusammensetzung (Vielhaber, 2009). Der Lanthanoid-Barcode kann durch die Anzahl, Art und das Konzentrationsverhältnis der Lanthanoide zueinander variiert werden (eine weitere Modifizierung der Codes mit verschiedenen Lanthanoidisotopen ist ebenso denkbar). Der Code soll nach Sprengung identifiziert und die dem Code zugeordneten Informationen über den Sprengstoff ausgelesen werden können. Vorteil dieser Nanopartikel ist die Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung, so dass die Polaritätsspanne von stark hydrophil bis zu lipophil zur Verfügung steht und an die Sprengstoffmatrix angepasst werden kann. So ist die chemische Kompatibilität mit Explosivstoffen im Vergleich zu anderen, bestehenden Technologien um vieles wahrscheinlicher. Im gleichen Zug wird ein eventuelles Vorhaben, den Markierungsstoff aus der Sprengstoffmatrix zu entfernen, nahezu unmöglich. Des Weiteren erfolgt bei natürlich vorkommenden Lanthanoidphosphaten wie z. B. Monaziten je nach Zusammensetzung keine Zersetzung der Verbindungen bis zu ihren Schmelzpunkten von ca.  $2057\pm 40^\circ\text{C}$  (Hikichi et al., 1987). Da die Temperaturen bei Sprengungen 2000-3000°C erreichen oder diese überschreiten (Akhavan, 1998), ist die Hitzeresistenz / Explosions-Überlebenswahrscheinlichkeit der Lanthanoidphosphat-Partikel sehr viel höher einzuschätzen als die der Markierungstechnologien auf z. B. organischer oder Polymer-Basis.

## **3 Experimenteller Teil**

### ***3.1 Vorgehensweise***

Die von der WWU hergestellten Lanthanoid-Barcodes sollen durch die Anzahl und Art der Lanthanoide sowie der Lanthanoidverhältnisse untereinander einen einzigartigen Markierungscode generieren. Dieser Code soll einem Sprengstoff zugegeben, nach Sprengungen wiedergefunden und identifiziert werden können. Da der Gehalt an Markierungssubstanz pro kg Explosivstoff im unteren Prozentbereich liegt bzw. zukünftig im Promillebereich liegen soll, werden in den versprengten Proben sehr geringe Konzentrationen erwartet. Aus frühen Testsprengungen von Lanthanoid-Barcodes im Bundeskriminalamt (BKA) und anschließender Analyse der versprengten Proben in Zusammenarbeit mit der WWU ist bekannt, dass die Konzentration der Lanthanoide in den versprengten Proben für Röntgenfluoreszenzgeräte vielfach unter der Detektionsgrenze liegt. Ergebnisse hierzu wurden in Vielhaber (2009) veröffentlicht. Ebenso hat sich aus ersten Voruntersuchungen mittels REM-Analytik ergeben, dass die Partikelgröße der versprengten Lanthanoid-Barcodes von nm bis zu wenigen  $\mu\text{m}$  reicht. Testmessungen mittels Ramanspektroskopie und Laser Ablation - Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, LA-ICP-MS) ergaben, dass sich die Untersuchung derart kleiner Partikel der versprengten Lanthanoid-Barcodes mittels dieser Methoden als sehr schwierig erweist. Infolgedessen wurden für die vorliegende Arbeit als Analysemethoden die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und die Partikelanalyse mittels Rasterelektronenmikroskopie ausgewählt. Vorteil der ICP-MS-Analytik im Vergleich zur REM-Partikelanalyse ist bei der in der Arbeit angewendeten Probennahme die größere untersuchte Probenmenge und höhere Genauigkeit der Methode. Im Gegensatz hierzu bietet die REM-Partikelanalyse die Möglichkeit der Bestimmung der Lanthanoidzusammensetzung pro Einzel-Partikel, wodurch eine Differenzierung verschiedener Kontaminationsquellen von Lanthanoid-Barcodes möglich ist. Sie birgt somit im Falle von Lanthanoidkontaminationen oder eventuellen Veränderungen der Lanthanoid-Barcodes in einzelnen Partikeln nach Sprengung gegenüber der ICP-MS-Bulkanalytik einen erheblichen analytischen Vorteil, wodurch beide Methoden eine sinnvolle Ergänzung zueinander darstellen. Zur Verifikation der Ergebnisse wurden sowohl einige der massenspektrometrischen Analysen parallel an der WWU als auch im Kriminaltechnischen Institut (KTI) des BKA durchgeführt (die Publikation der Ergebnisse der WWU ist in Vorbereitung). Ebenso wurden einige der Untersuchungen mittels REM-Partikelanalyse an zwei unterschiedlichen Gerätetypen innerhalb des KTI im BKA vorgenommen.



Um das Verhalten ausgewählter Lanthanoide bei Explosionen zu untersuchen, wurden in einem speziell dafür ausgelegten Raum im KTI des BKA erste Sprengungen einiger Lanthanoid-Barcodes durchgeführt. Insgesamt wurden vier Lanthanoid-Barcodes versprengt, wovon jeweils zwei aus derselben Lanthanoidart und –anzahl bestehen (2 x LaCeSmEu und 2 x LaCeTbHoLu). Diese wiederum unterscheiden sich nur hinsichtlich der Lanthanoidverhältnisse untereinander ( $\text{La/Ce/Sm/Eu} = 1/0.99/0.93/0.99$  und  $\text{La/Ce/Sm/Eu} = 1/0.33/0.99/0.98$  bzw.  $\text{La/Ce/Tb/Ho/Lu} = 1/1.00/0.65/0.74/1.67$  und  $\text{La/Ce/Tb/Ho/Lu} = 1/1.61/1.33/3.57/9.38$ ). Analog zu der Barcode-Identifizierung in den Untersuchungen der WWU werden alle Lanthanoidverhältnisse auf La normiert dargestellt. Innerhalb der vorgenommenen Untersuchungen erwies sich die Darstellung anderer Lanthanoidverhältnisse in ausgewählten Fällen als nützlich und wird zusätzlich angegeben.

Um mögliche Auswirkungen einer nicht homogenen Verteilung innerhalb des Sprengstoffes zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Präparationsarten angewandt. Hiervon erfolgt eine Präparationsart des Markierungsstoffes homogen innerhalb des Sprengstoffes, während die zweite Präparationsweise eine nicht-homogene, lokale Anreicherung des Markierungsstoffes an der Außenseite des Sprengstoffes darstellt. 11 Sprengungen wurden auf einem idealen Untergrund ausgeführt; zwei weitere Sprengungen erfolgten auf einer Monazit-haltigen Ton- und Sandmatrix, um Auswirkungen einer möglichen Kontamination durch natürlich vorkommende Lanthanoide zu testen.

Zur weiteren Charakterisierung der Lanthanoide nach Explosion wurden Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Beugung rückgestreuter Elektronen (Electron Backscatter Diffraction) durchgeführt.

### **3.2 Sprengungen**

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bei den durchgeführten Sprengungen verwendeten Sprengstoffe, Barcodes und Präparationsarten.

## Experimenteller Teil

**Tabelle 1 Übersicht über durchgeführte Sprengungen**

Sprengung	Sprengstoff	Masse Sprengstoff [g]	Barcode	Masse Barcode [g]	[%] Barcode im Sprengstoff	Verhältnis Ln/La	Präparation <sup>‡</sup>
A	Infernit <sup>®</sup> 45	34,09	NP2	0,20	0,59	La <sub>1</sub> Ce <sub>0,33</sub> Sm <sub>0,99</sub> Eu <sub>0,98</sub> *	innen
B	Infernit <sup>®</sup> 45	33,89	NP2	0,05	0,15	La <sub>1</sub> Ce <sub>0,33</sub> Sm <sub>0,99</sub> Eu <sub>0,98</sub> *	außen
C	PETN	32,63	NP4	0,16	0,49	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,00</sub> Tb <sub>0,65</sub> Ho <sub>0,74</sub> Lu <sub>1,67</sub> *	innen
D	PETN	35,20	NP4	0,05	0,14	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,00</sub> Tb <sub>0,65</sub> Ho <sub>0,74</sub> Lu <sub>1,67</sub> *	außen
E	PETN	35,90	NP4	0,05	0,14	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,00</sub> Tb <sub>0,65</sub> Ho <sub>0,74</sub> Lu <sub>1,67</sub> *	außen
F	PETN	35,74	NP4	0,05	0,14	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,00</sub> Tb <sub>0,65</sub> Ho <sub>0,74</sub> Lu <sub>1,67</sub> *	außen
G	PETN	34,39	NP5	0,05	0,15	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,61</sub> Tb <sub>1,33</sub> Ho <sub>3,57</sub> Lu <sub>9,38</sub> *	innen
H	PETN	35,38	NP5	0,20	0,57	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,61</sub> Tb <sub>1,33</sub> Ho <sub>3,57</sub> Lu <sub>9,38</sub> *	innen
I	PETN	34,84	NP5	0,05	0,14	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,61</sub> Tb <sub>1,33</sub> Ho <sub>3,57</sub> Lu <sub>9,38</sub> *	außen
J	PETN	34,40	NP5	0,05	0,15	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,61</sub> Tb <sub>1,33</sub> Ho <sub>3,57</sub> Lu <sub>9,38</sub> *	außen
K	PETN	35,17	NP5	0,05	0,14	La <sub>1</sub> Ce <sub>1,61</sub> Tb <sub>1,33</sub> Ho <sub>3,57</sub> Lu <sub>9,38</sub> *	außen
L	Blitzknallsatz	5,27	NP1	0,15	2,85	La <sub>1</sub> Ce <sub>0,99</sub> Sm <sub>0,93</sub> Eu <sub>0,90</sub> †	durchmischt
M	Blitzknallsatz	5,06	NP1	0,05	0,99	La <sub>1</sub> Ce <sub>0,99</sub> Sm <sub>0,93</sub> Eu <sub>0,90</sub> †	durchmischt

\* ICP-MS-Analyseergebnisse des KTI des BKA

† ICP-MS-Analyseergebnisse aus Vielhaber (2009)

‡ siehe Kapitel 3.2.2

### 3.2.1 Verwendete Sprengstoffe und Zünder

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die verwendeten Sprengstoffe und deren Eigenschaften.

**Tabelle 2 Daten über die verwendeten Sprengstoffe PETN und Infernit®45**

Sprengstoff	Zusammensetzung	Detonationsgeschwindigkeit [m / s]	Gasvolumen [dm <sup>3</sup> / kg]	Klassifizierung
<b>Seismoplast</b>	PETN (Pentaerythritol-tetranitrat), plastifiziert auf Silikonölbasis	~7300*	750*	militärisch
<b>Infernit®45</b>	~ 45% EGDN, ~55% Ammoniumnitrat	~6400 <sup>†</sup>	~ 717 <sup>†</sup>	gewerblich

\*Köhler et al. (1998)

<sup>†</sup>Angaben laut Hersteller (Explosia a.s.)

#### Blitzknallsatz

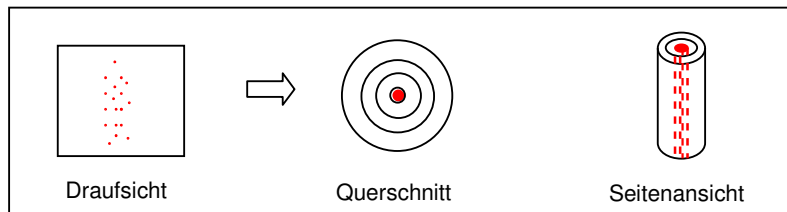
Zusätzlich zu den Sprengstoffen aus Tabelle 2 wurde ein pyrotechnischer Satz selbst laboriert. Er besteht zu ca. 70% aus Kaliumperchlorat und zu 30% aus Aluminiumpulver.

#### Hochempfindliche (HU)-Momentzündler

Zur Initiierung aller Sprengkörper wurde jeweils ein HU-Momentzündler verwendet, dessen primäre Ladung aus Bleiazid und dessen sekundäre Ladung aus Seismoplast besteht.

### 3.2.2 Versuchsaufbau der Sprengarbeiten

In den Sprengungen der vorliegenden Arbeit wurden die Lanthanoid-Barcodes in Pulverform eingebracht (getrocknete und gemahlene Produkte der Ausfällungssynthese aus Vielhaber, (2009)). Die pulverförmigen Lanthanoid-Barcodes wurden bei den Sprengungen A-K jeweils zu den plastisch formbaren Explosivstoffen Infernit®45 bzw. PETN gegeben. Die erste Präparationsart (Sprengungen A, C, G und H) beinhaltet eine möglichst homogene Verteilung des Pulvers (in Abbildung 3 rot dargestellt) innerhalb des Sprengstoffes.



**Abbildung 3 Schematische Darstellung der Präparation von Sprengproben; „Pulver innen“**

## Experimenteller Teil

Der formbare Sprengstoff wurde nach diesem Präparationsschritt in ein selbst präpariertes Papprohr gedrückt und die Zünder von oben in die Sprengmasse gesteckt.

Bei der zweiten Präparationsweise wurde die Sprengmasse zuerst in das Papprohr gedrückt. Anschließend wurde das Pulver an der unteren Außenseite aufgetragen (Sprengungen B, D, E, F, I, J, K) und mittels Klebeband fixiert. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung eines hergestellten Sprengkörpers, Abbildung 5 einen realen Sprengkörper.

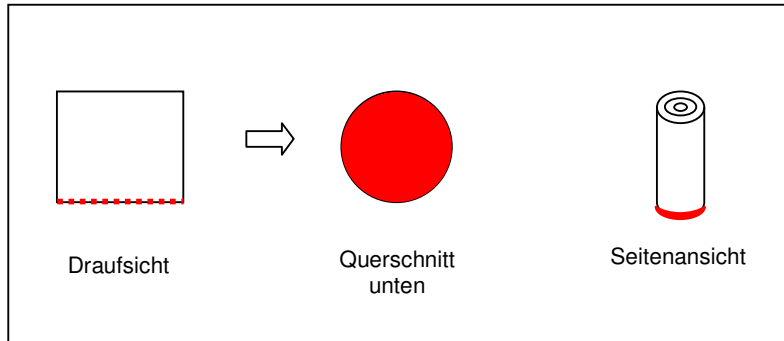


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Präparation von Sprengproben; „Pulver außen“



Abbildung 5 Sprengkörper mit „Pulver außen“

Die Zünder wurden hier ebenfalls von oben in die Sprengmasse gesteckt.

Die Sprengungen A-K wurden elektrisch gezündet und in Richtung einer unter dem Sprengkörper liegenden Aluminiumfolie ausgeführt (Abbildung 6).

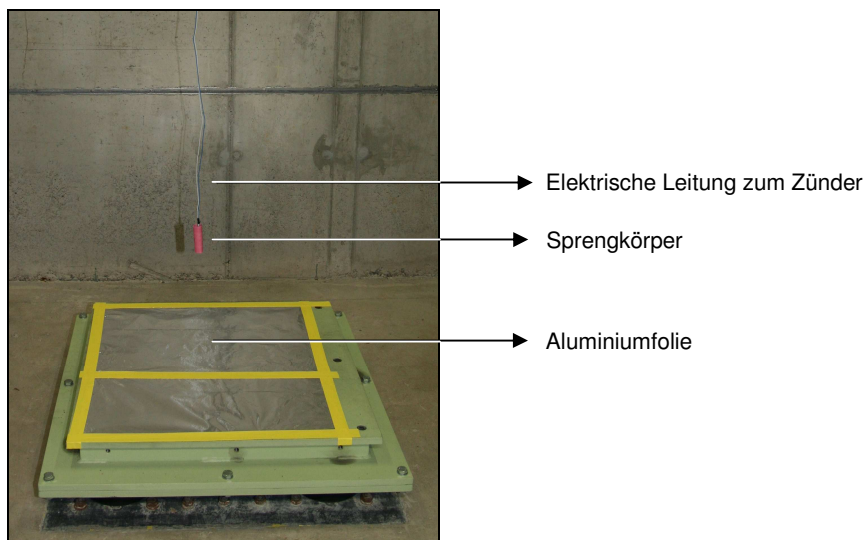


Abbildung 6 Aufbau einer Sprengung

Bei den Sprengungen L und M wurden die pulverförmigen Lanthanoid-Barcodes zu dem schüttbaren Material des Blitzknallsatzes in ein Papprohr gegeben und durch mehrmaliges, vorsichtiges Herumdrehen vermischt. Die Zünder wurden jeweils durch den Deckel des Papprohres gesteckt. Der selbstlaborierte Sprengkörper wurde bis zu ca. einem Drittel in die Ton- bzw. Sandmatrix eingesetzt und ebenfalls elektrisch gezündet (s. Abbildung 7 und Abbildung 8).



Abbildung 7 Sprengaufbau der Sprengung L (Tonmatrix)



Abbildung 8 Sprengaufbau der Sprengung M (Sandmatrix)

### 3.3 Analytische Methoden

#### 3.3.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Tabelle 3 zeigt die verwendeten Parameter für die Messungen am Massenspektrometer Agilent 7700x.

Tabelle 3 Parameter für ICP-MS-Messungen

Hochfrequenzgeneratorleistung	1550 W
Reaktionsgas	nicht verwendet
Kühlgasflussrate	14 L / min
Hilfsgasflussrate	1 L / min
Zerstäubergasflussrate	0,99 L / min
Scan Modus	Peak jump Modus, 1 Punkt pro Masse, 10ms Messzeit pro Masse
Element Menü	<sup>103</sup> Rh, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>147</sup> Sm, <sup>149</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>152</sup> Sm, <sup>153</sup> Eu, <sup>154</sup> Sm, <sup>159</sup> Tb, <sup>165</sup> Ho, <sup>175</sup> Lu
Zerstäuber-/Sprühkammer Aufbau	Meinhard-Zerstäuber mit Scott-Typ doublepass Sprühkammer, Peltier-Kühlung
Kalibrationsstandards	Blank Lösung, 0,01 µg / L, 0,02 µg / L, 0,05 µg / L, 0,1 µg / L, 0,2 µg / L, 0,5 µg / L, 1 µg / L, 2 µg / L, 5 µg / L
Interner Standard	<sup>103</sup> Rh, 2 µg / L

Die Fackelposition und Linsenspannungen wurden für gute Stabilität und Empfindlichkeit bei niedrigen Oxid- und doppelt geladenen Ionenraten optimiert. Die Regressionskoeffizienten waren für alle Isotope besser als 0,99995.

### 3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Alle REM-Messungen wurden mittels der in Tabelle 4 vorgestellten Geräte *QUANTA* und *NOVA* durchgeführt.

**Tabelle 4** Geräteparameter für REM-Partikelanalysen

Gerät	<i>QUANTA</i> 400, FEI	<i>NOVA</i> 600 Nanolab, FEI
Quelle	Feldemissionskathode	Feldemissionskathode
Rückstreu-Detektor	Halbleiter, 2 Segmente	Halbleiter, 2 Segmente
Röntgendetektor	X-Max80, 80 mm <sup>2</sup>	Si(Li), 10 mm <sup>2</sup>
Auflösung Mn K <sub>α</sub>	126 eV	130 eV
Atmosphäre	Hochvakuum	Hochvakuum

Sekundärelektronen(SE)-Abbildungen wurden mit einem Everhart-Thornley-Detektor (ETD) oder Through-Lens-Detektor (TLD) und verschiedenen Anregungsspannungen aufgenommen.

### **Energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis, EDX)**

Aus Vorabmessungen mit einer Anregungsspannung von 15 kV ergab sich die notwendige Verwendung einer Anregungsspannung von 20 kV für EDX-Messungen. Die verwendeten Röntgendetektoren sind Tabelle 4 zu entnehmen. Die Größe des Messfleckes wurde so eingestellt, dass die Zählrate bei ca. 1 kcps (kilo counts per second) lag und eine Totzeit von 33% nicht überschritten wurde.

### **Rasterelektronenmikroskopie - Partikelanalyse mit „INCA Feature“**

Da möglichst viele Partikel der versprengten Lanthanoid-Barcodes untersucht werden sollen wurde im Rahmen der Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie das Programm „INCA Feature“ verwendet. Es bietet eine automatische Partikelsuche und die Möglichkeit einer anschließenden Vorselektion von Partikeln für die EDX-Analyse, was in einer erheblichen Messzeitverkürzung resultiert.

„INCA Feature“ bietet die Möglichkeit der Selbsterstellung von Methoden zur automatisierten Partikeldetektion und -analyse. Hintergrundidee dieses Programms ist es, Partikel aufgrund ihres unterschiedlichen Elektronenrückstreuvermögens, der Form oder Position für die

Röntgenmikrobereichsanalyse vorzuselektieren. Bei der für diese Arbeit erstellten Methode wurden Partikel detektiert und analysiert, wenn die Intensität der Rückstreuelektronen zwischen zwei ausgewählten Schwellenwerten lag. Abbildung 9 zeigt beispielhaft eine Schwellenwertkalibration unter der Verwendung von „INCA Feature“. Die variabel einstellbaren Schwellenwerte (grüne und blaue Linien im rechten Teilbild) wurden vor jeder Messung mit einem charakteristischen Lanthanoidpartikel (hier der obere, runde Partikel im linken Teilbild) und einem weiteren, nicht lanthanoid-haltigen Partikel kalibriert. Mit dem unteren blauen Schwellenwert lässt sich der zweite Partikel in Abbildung 9 von der nachfolgenden EDX-Analyse ausschließen. Das „Feature“-Programm ermöglicht demzufolge nach Kalibration der Schwellenwerte eine Aussortierung aller Partikel, deren Rückstreuvermögen niedriger als der entsprechende Helligkeitswert des blauen Schwellenwertes sind. Nur die Partikel mit einem Rückstreuvermögen, deren entsprechender Helligkeitswert zwischen dem blauen und grünen Schwellenwert liegt (rote Markierung), werden für die EDX-Analyse herangezogen.

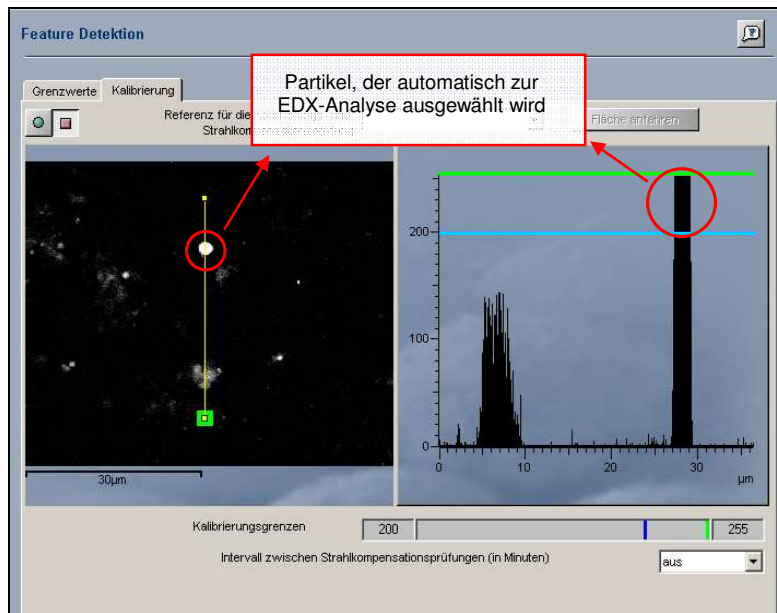


Abbildung 9 Schwellenwertkalibration der „Feature“ Partikelanalyse

Es erfolgte dementsprechend zuerst eine Rückstreuelektronen-Bildaufnahme mit dem BSE (back scattered electron)-Detektor und nur diejenigen Partikel, die über dem selbst gewählten Schwellenwert bzw. innerhalb der zwei selbst gewählten Grenzen lagen, wurden von der Software automatisch zur Röntgenmikrobereichsanalyse ausgewählt. Von den ausgewählten Partikeln erfolgte eine zweite detaillierte BSE-Aufnahme. Die Diskriminierung der Lanthanoid-Partikel von Partikeln mit anderen Elementzusammensetzung war bei den

versprengten Proben möglich, da die Lanthanoide mit die höchste Elektronendichte unter den vorhandenen Partikeln der Proben aufwiesen.

Bei hoher Kontamination der Proben mit Partikeln ähnlich hoher Elektronendichte, die sich über ihr Rückstreuvermögen von den Lanthanoiden nicht diskriminieren lassen (z. B. Ba oder Pb), ist es möglich, einen weiteren Schritt innerhalb der automatischen Röntgenanalyse einzubauen. Es kann vorgegeben werden, über dem Schwellenwert liegende Partikel mit z. B. 1 s zu messen und erst bei Identifikation eines vorgegebenen Elementes (z. B. Lu) innerhalb der ersten Sekunde einen zweiten Messschritt anzuhängen und den Partikel für z. B. noch weitere 99 s zu messen. Findet die automatische Elementidentifikation der Software innerhalb des ersten Messlaufes von einer Sekunde kein Lu, wird der nächste Partikel analysiert. Dieses Verfahren ermöglicht eine erhebliche Messzeitverkürzung. Tabelle 4 und Tabelle 5 stellen die wichtigsten Geräte- und Messparameter für die durchgeführten REM-Partikelanalysen dar.

**Tabelle 5 Messparameter der REM-Partikelanalysen**

Gerät	Proben der Sprengungen	Anzahl der Messläufe	Bedingung für zweiten Messlauf	Messzeit pro Messlauf	Messzeit pro Partikel insgesamt	Anzahl der analysierten Partikel pro Probe
QUANTA	A und B	2	enthält Eu	1 ML = 2 s 2 ML = 98 s	100 s	~100
QUANTA	C bis K	2	enthält Lu	1 ML = 1 s 2 ML = 99 s	100 s	~100
NOVA	C bis F	1	-	1 ML = 20 s	20 s	~1500 - 3000
NOVA	A, B, L, M	1	-	1 ML = 20 s	20 s	~50 - 400

ML = Messlauf

Die Proben der Sprengungen A-K wurden mittels des QUANTA analysiert. Zur stichprobenartigen Verifikation der Ergebnisse wurden die Proben der Sprengungen A-F mittels des zweiten Gerätetyps NOVA vermessen. Die Proben der Sprengungen auf Sand-/Tonmatrix wurden nur mittels des NOVA analysiert. Der hauptsächliche Unterschied zwischen den zwei Geräten liegt in der Detektorfläche: die Zählstatistik des QUANTA mit dem 80 mm<sup>2</sup> Detektor ist weitaus besser und liefert somit bei gleicher Zählzeit messstatistisch solidere Ergebnisse.

Bei allen Partikelanalysen wurden Partikel kleiner als 0,19 µm ECD (Equivalent Circular Diameter; Durchmesser eines Kreises der eine Fläche besitzt, die gleich der Fläche des Messobjektes ist) ignoriert, selbst wenn der Schwellenwert im richtigen Bereich lag, da bei dieser Partikelgröße das Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls mit der Probe fast



ausschließlich außerhalb des Partikels liegt. Als Kompromiss zwischen der geringen Partikelgröße der Lanthanoidpartikel nach Sprengung und der insgesamt zu analysierenden Flächengrößen wurde die Vergrößerung des Mikroskopes so gewählt, dass die kleinste noch gut auflösende Partikelbreite der automatischen Partikelsuche ca. 0,12 µm betrug. Als Bildauflösung wurden 2048 x 1664 Pixel gewählt, als Zeit für die erste und zweite Rückstreuelektronen-Bildaufnahme 2 und 10 ms.

### 3.3.3 Weitere Methoden

#### **Partikel-Schnitte mittels fokussiertem Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB)**

Da das NOVA™ 600 Nanolab (FEI) ein Zweistrahlgerät ist, können FIB-Schnitte und Untersuchungen mittels Elektronenstrahl gleichzeitig erfolgen. Tabelle 6 zeigt die verwendeten Parameter für die FIB-Untersuchungen.

**Tabelle 6 Parameter für FIB-Schnitte**

Spannung	30 kV
Stromstärke	10 pA - 50 nA (je nach Partikelgröße)
Ionenstrahl	Galliumionen
Ätzgas	kein zusätzliches Ätzgas verwendet

#### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Das hochauflösende TEM Tecnai F30 S-TWIN wurde für Elektronenbeugungsuntersuchungen mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben.

#### **Beugung rückgestreuter Elektronen (Electron Backscatter Diffraction, EBSD)**

Der verwendete Gerätetyp ist eine hochauflösende EBSD Kamera Nordlys S. Verknüpft mit der Partikelsuche unter „INCA Feature“ wurden EDX und EBSD zusammen eingesetzt. Der EDX-Detektor war ein X-Max80 und als Anregungsspannung wurden 20 kV gewählt.

## 3.4 Probennahme

#### **Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)**

Für die ICP-MS-Analysen wurden mittels Wattestäbchen jeweils drei Abwischproben pro besprengter Aluminiumfolie genommen. Die Wattestäbchen wurden zuvor mit 2%-iger Salpetersäure im Ultraschallbad eine Stunde vorgereinigt und anschließend im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Es wurden jeweils 16 cm<sup>2</sup> der Aluminiumfolie mit einem vorgereinigten Wattestäbchen abgewischt, die Watte mit einem Skalpell vom Stäbchen entfernt und in ein Teflongefäß gegeben. Dieses wurde mit 4 ml konzentrierter Salpetersäure

aufgefüllt und für zwei Stunden in ein Ultraschallbad gestellt. Ca. 3 ml dieser Lösungen wurden danach in einen 100 ml Kolben pipettiert und mit Millipore-Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Gegebenenfalls erfolgten bei Überschreiten des Kalibrationsbereiches weitere Verdünnungsschritte.

Für die Analyse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes wurden drei Teflongefäße mit jeweils ca. 1mg befüllt, mit 4 ml konzentrierter Salpetersäure aufgefüllt und nachgehend wie die anderen Proben aufgeschlossen. Nachdem die 4 ml mit Millipore-Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurden, erfolgte eine nochmalige Verdünnung dieser Proben um den Faktor 1 / 1000.

### **Rasterelektronenmikroskopie - Partikelanalyse**

Die Präparation für die Untersuchung mittels der REM-Partikelanalyse erfolgte durch Abtupfproben. Hierzu wurden schwermetallfreie Aluminiumprobenhalter (Stubs) mit leitfähiger, doppelseitig klebender Folie (Leit-Tabs) versehen und damit die Aluminiumfolien der verschiedenen Sprengungen beprobt. Anschließend erfolgte eine Hochvakuumbedampfung der Proben mit Kohlenstoff. Von den Sprengungen C-K erfolgten je 2 Abtupfproben pro besprengter Folie, bei den Sprengungen A und B je eine Abtupfprobe. Bei den Sprengungen L und M auf der Ton- bzw. Sandmatrix erfolgte durch Abtupfen innerhalb des entstandenen Sprengkraters in dem Boden jeweils eine Probennahme. Da hier sehr große Partikel auf der Folie haften blieben, wurde nach dem Abtupfen eine antistatische Folie auf den Stub gelegt und durch Aufdrücken die großen Partikel möglichst zerbrochen bzw. zerrieben. Anschließend erfolgte ebenfalls eine Hochvakuumbedampfung der Proben mit Kohlenstoff.

Die Präparation der unversprengten Lanthanoid-Barcodes erfolgte durch leichtes Aufstäuben der Lanthanoidphosphatpulver auf einen mit einem Leit-Tab versehenen Stub und anschließender Kohlenstoffbedampfung im Hochvakuum.

### **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Proben für TEM-Messungen wurden aus Abwischproben der Aluminiumfolien gewonnen. Die Wattestäbchen wurden in einen mit Ethanol gefüllten Eppendorfcup gegeben und für ca. 20min in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wurde von dieser Lösung ein Tropfen auf ein Ultraschall-Homogenisator gegeben und damit befilmte TEM-Netze besprüht.

### **Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)**

Für die Präparation der EBSD-Proben wurde jeweils ein Stück Si-Wafer mit TEMPFIX (Schmelzkleber) versehen, und anschließend mit Gold bedampft. Danach wurde das TEMPFIX mit einem Lötkolben erhitzt und die besprengten Aluminiumfolien abgetupft.

### **Manipulation mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB)**

Die Manipulation mittels FIB wurde an Partikeln auf den Abtupfproben direkt oder auf ausgeschnittenen Stücken der besprengten Aluminiumfolien vorgenommen, die ihrerseits auf einen mit Leit-Tab versehenen Stub geklebt wurden.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Fehlerbetrachtung für die angewandten Methoden

Um die Anwendbarkeit der Methoden ICP-MS und REM-Partikelanalyse zu begutachten, wurde für die Ergebnisdarstellung und deren Schlussfolgerungen grundsätzlich erst der Fehler der jeweiligen Methode betrachtet.

#### 4.1.1 Unterschiede zwischen Flüssig- (ICP-MS) und Festkörperanalyse (REM)

Die Ergebnisse der Flüssigmessungen mittels ICP-MS und der Festkörperanalyse der REM-Partikelanalyse müssen differenziert betrachtet werden. Bei der Flüssigmethode ICP-MS erfolgt für jedes Element die Erstellung einer eigenen Kalibrationsgeraden mit zertifizierten Standards. Da es sich bei den Kalibrierstandards und den Aufschlüssen der Proben jeweils um stark verdünnte angesäuerte wässrige Proben handelt, kann man von einer sehr guten, matrix-angepassten Kalibrierung ausgehen.

Bei der Festkörperanalyse der REM-Methode erfolgt die quantitative Aussage aufgrund eines Spektrenvergleichs. Das aktuell aufgenommene Elementspektrum eines Partikels wird mit in einer Datenbank hinterlegten Elementspektren verglichen und durch Intensitätsvergleich und anschließende ZAF-Korrektur (ZAF, Z = Ordnungszahl, A = Absorption, F = Fluoreszenz) der Gehalt an den Elementen berechnet. Hierfür wird üblicherweise von einer kompakten, homogenen, ebenen oder einer dünnen, freitragenden Probe ausgegangen (Schmidt 1994). Für die REM-/EDX-Analytik solcher idealer Proben werden je nach Gewichtsanteil folgende Fehler geschätzt (Abbildung 10):

Gehalt in der Probe (Gew. %)	relativer Fehler
10 — 100%	1 — 5%
1 — 10%	3 — 20%
0,1 — 1%	> 10%

Abbildung 10 Relativer Fehler der quantitativen EDX-Analyse kompakter, homogener, ebener Proben aus Schmidt, 1994

Dieser Fehler kann sich bei der REM-Partikelanalyse aufgrund verschiedener Effekte noch beträchtlich erhöhen.

## Ergebnisse

Es wird darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse keine absoluten Werte in quantitativer Hinsicht liefern sollen, sondern ausschließlich der Verhältnisbildung der Lanthanoide untereinander und somit der Barcode-Identifizierung dienen.

### 4.1.2 ICP-MS-Analytik

Die Hauptfehlerquellen innerhalb der ICP-MS-Analytik ergeben sich aus:

- 1) Flüssigstandards: der maximale Fehler der Gehalte der Flüssigstandards beträgt ca. 1%.
- 2) Probenüberführung: die Fehler der Pipetten und Messkolben betragen zusammen max. 1,5%.
- 3) Matrixeffekte: der Fehler durch spektrale und nicht spektrale Interferenzen wird auf max. 2% geschätzt.
- 4) apparative Drift: durch die apparative Drift während der Messungen können Fehler von max. 3% entstehen.

Aus diesen Unsicherheiten ergibt sich die kombinierte Messunsicherheit ( $U = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2}$ ) zu 4%. Die erweiterte Unsicherheit unter Verwendung eines Erweiterungsfaktors von 2,5 ergibt sich zu ca. 10%.

### 4.1.3 REM-EDX-Analyse an Partikeln

Tabelle 7 zeigt den Vergleich der Lanthanoidverhältnisse des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5 (aus ICP-MS-Analysen) mit Ergebnissen der REM-Partikelanalysen. Die REM-Partikelanalysen wurden mit der gleichen Messzeit / Partikel an demselben Gerät (QUANTA; 80 mm<sup>2</sup>-Detektor), jedoch unter Verwendung unterschiedlicher Anregungsspannungen durchgeführt.

**Tabelle 7 Gegenüberstellung von Ergebnissen der REM-Partikelanalyse mit 15 und 20 kV und den ICP-MS-Ergebnissen**

Lanthanoid-Barcode	Methode	Spannung [kV]	Ce /La	Tb /La	Ho /La	Lu /La	Ho /Tb	Lu /Tb	Lu /Ho
NP5	REM-Partikel-analyse	15	1,6	1,4	4,6	4,6	3,5	3,4	1,5
NP5	REM-Partikel-analyse	20	1,6	1,3	3,6	10,0	2,8	7,7	2,8
NP5	ICP-MS	-	1,63	1,33	3,57	9,38	2,68	7,04	2,6

Die Messung mit einer Anregung von 15 kV zeigt deutlich abweichende Ergebnisse von den Ausgangswerten des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5. Die INCA Software wählt innerhalb der automatischen Partikelanalyse unter Verwendung einer Anregungsspannung von 15 kV automatisch die M-Linien einiger Lanthanoide zur Konzentrationsberechnung aus.

Aufgrund der gegenseitigen, starken Überlagerung der M-Linien ergibt sich ein Fehler in der Quantifizierung der einzelnen Lanthanoide, und dies resultiert in stark abweichenden Ergebnissen. Infolgedessen ist grundsätzlich auf die Verwendung L-Linien zur Konzentrationsberechnung der Lanthanoide zu achten, was durch den Einsatz von 20 kV als Anregungsspannung erreicht wurde.

Weitere Problematiken der REM-Partikelanalyse ergeben sich auch unter Verwendung einer Anregungsspannung von 20 kV. Durch Vergleich mit hinterlegten Datenbankspektren berechnet *INCA* aus den aufgenommen energiedispersiven Röntgenspektren die elementchemische Zusammensetzung der analysierten Partikel. Die Spektren der *INCA* Datenbank wurden jedoch an glatten, polierten Oberflächen von bulk-Proben mit anderer Matrix aufgenommen (im Falle der Lanthanoide nicht von Lanthanoidphosphaten sondern von z. B. Lanthanoidfluoriden oder -oxiden). Des Weiteren geht die Software bei der ZAF-Korrektur von einer hinreichend großen Probe aus, die die Grenzen des Interaktionsvolumens des Elektronenstrahls mit dem Partikel immer überschreitet. Dies ist jedoch bei Messungen von extrem kleinen Partikeln nicht der Fall.

Im Vergleich zu Bulk-Proben treten bei Partikelmessungen einige Faktoren auf, die das Ergebnis der EDX-Analyse beeinflussen. Eine Erklärung der Entstehung dieser Effekte findet sich in Goldstein et al. (2003). Bei den in der Arbeit durchgeführten Messungen kommen als wichtigste Fehlerbeiträge Absorptionseffekte, der Partikel-Masseneffekt und die durch die ZAF-Korrektur entstehende Fehlerfortpflanzung zum Tragen.

Die Gründe für Absorptionseffekte bei kleinen Partikeln lassen sich in drei Aspekte untergliedern:

- 1) Während einer Partikelanalyse kann es zu einer messtechnisch ungünstigen Konstellation kommen. Befindet sich zwischen einem Partikel und dem Detektor ein weiterer, großer Partikel oder sonstige Materie, wird diese entsprechend ihres Absorptionsvermögens die aus dem zu analysierenden Partikel austretende Röntgenstrahlung absorbieren. Abbildung 11 zeigt an einem Beispiel aus der vorliegenden Arbeit den Vergleich von EDX-Spektren eines freiliegenden und eines abgeschatteten Lanthanoid-haltigen Partikels.

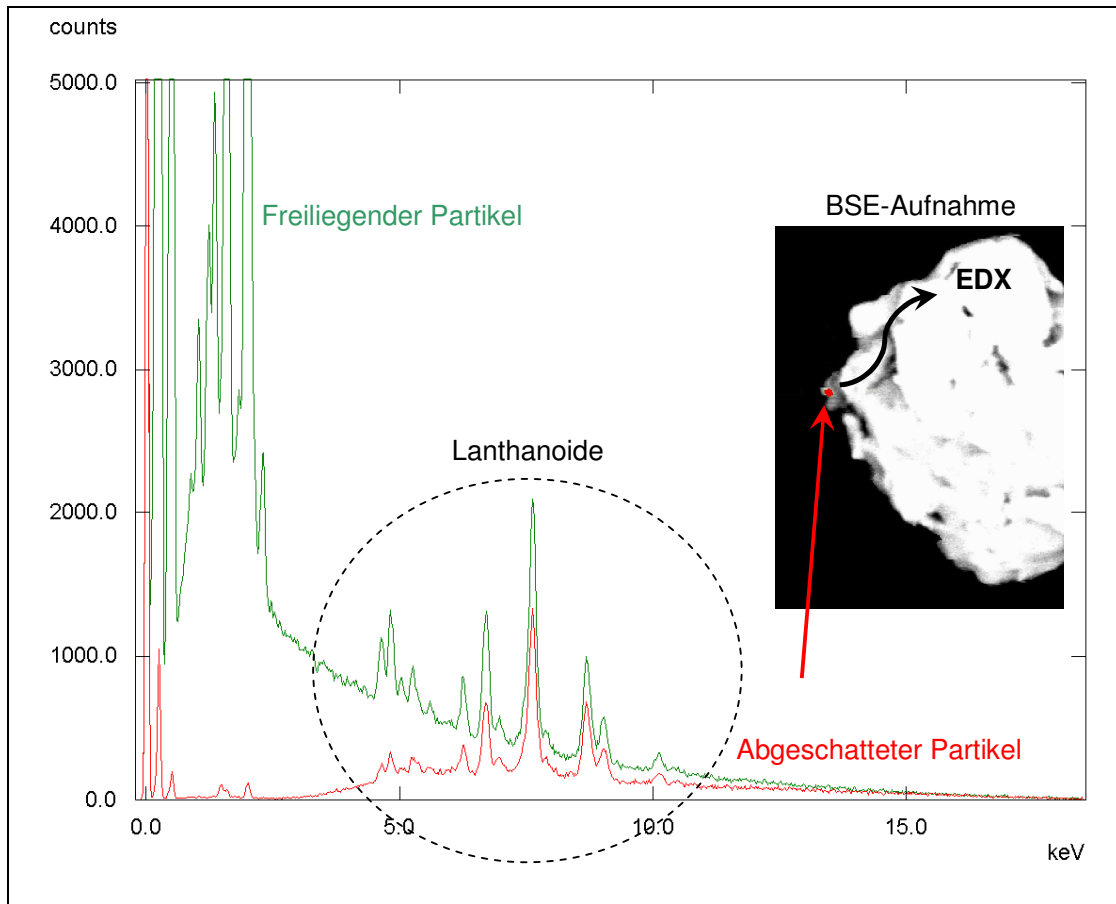


Abbildung 11 Vergleich von EDX-Spektren eines freiliegenden und eines abgeschatteten Partikels

Dieser Effekt wirkt sich umso stärker aus, je schwächer die Energie der austretenden Elektronen und je höher das Absorptionsvermögen der dazwischen liegenden Materie ist. Im Fall der Lanthanoide resultiert dies bei der Verhältnisbildung der Lanthanoide untereinander in systematischen Überbefunden der schwereren Lanthanoide (z. B. Lu) im Vergleich zu den leichteren Lanthanoiden (z. B. La).

- 2) Der Partikelgeometrie-Effekt beschreibt einen ähnlichen Vorgang, der aus der Messung eines einzigen Partikels resultiert. Bei der REM-Partikelanalyse werden die Partikel zeilenweise abgerastert. Das Gesamtspektrum setzt sich aus Spektren zusammen, die auch - wie in Abbildung 12 dargestellt - von ungünstigen Positionen (C) gemessen werden.

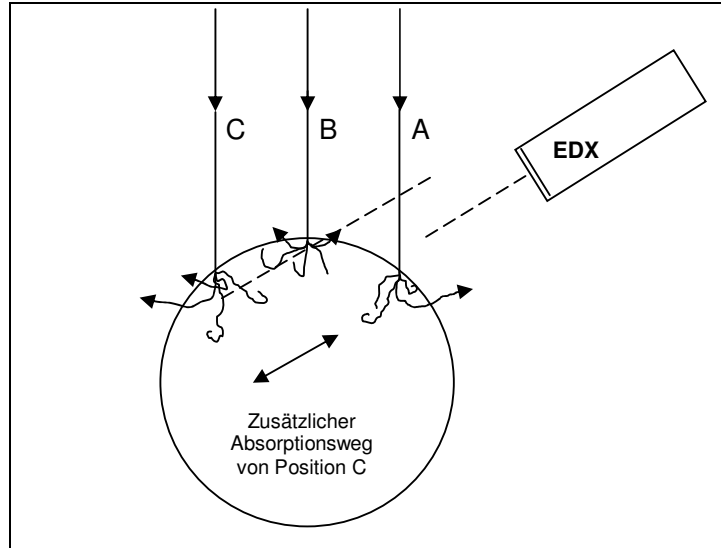


Abbildung 12 Schematische Darstellung von Absorptionswegdifferenzen bzgl. verschiedener Messpositionen an einem Partikel nach Goldstein et al. (2003)

Bei Spektren von dem Detektor abgewandten Arealen (Position C) kommt es zu einer Absorptionsweglängendifferenz der entstandenen Röntgenstrahlung, wodurch erstens die Intensität des EDX-Spektrums reduziert wird und zweitens analog zu Abbildung 11 ein Absorptionsgefälle zwischen energieärmer und -reicher Strahlung entsteht. Auf die vorliegende Arbeit bezogen kann z. B. die von Lu emittierte Röntgenstrahlung ( $L\alpha = 7,65$  KeV) aufgrund ihrer höheren Energie im Vergleich zu La ( $L\alpha = 4,65$  KeV) größere Absorptionswege durchdringen und erreicht somit eher den Detektor.

- 3) Aus Abbildung 13 ist weiterhin ersichtlich, dass der Absorptionsweg von Elektronen an der dem Detektor zugewandten Seite bei Partikeln wesentlich kürzer ist, als der von Elektronen in einer bulk-Probe.



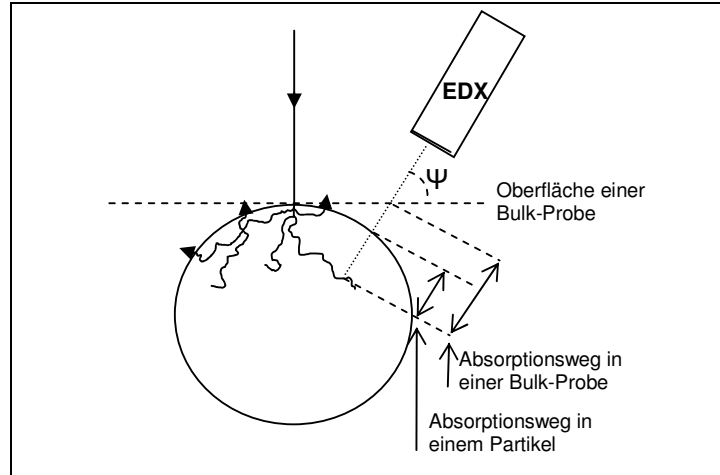


Abbildung 13 Vergleich von Absorptionswegen in Partikeln und bulk-Proben nach Goldstein et al. (2003)

Da die Energien der leichten Elemente durch die Kugeloberfläche leichter austreten können und einen kürzeren Absorptionsweg aufweisen als bei einer bulk-Probe, erhöht sich im Vergleich zum Spektrum der bulk-Probe die Intensität. Durch den Vergleich mit den in der Datenbank hinterlegten Standardspektren erhalten die leichten Elemente von Spektren aus dem Detektor zugewandten Arealen somit eine höhere Konzentration, als sie real aufweisen. Ebenso ist zu Bedenken, dass besonders die Partikel der unversprengten Lanthanoid-Barcodes keine ideale Kugelgeometrie aufweisen, sondern Agglomerate verschiedenster Formen und Größen darstellen, wodurch sich die genannten Effekte noch verstärken können.

Durch die verschiedenen Absorptionswege innerhalb eines Partikels und nachfolgender ZAF-Korrektur entsteht folglich ein Unterschied nicht nur im Spektrum zwischen bulk-Proben und Partikeln desselben Materials sondern folglich auch in der Aussage der EDX-Analyse.

Der Partikelmasseneffekt führt im Vergleich zu einer bulk-Probe insgesamt zu einer Abreicherung der detektierten Intensität. Bei genügend kleinen Partikeln treten Primärelektronen aus der Probe wieder aus, ohne – im Vergleich zur bulk-Probe – zur Erzeugung von Röntgenstrahlung beizutragen. Die Gesamtintensität des Partikel-Spektrums sinkt im Vergleich zum Spektrum der bulk-Probe (Abbildung 14).

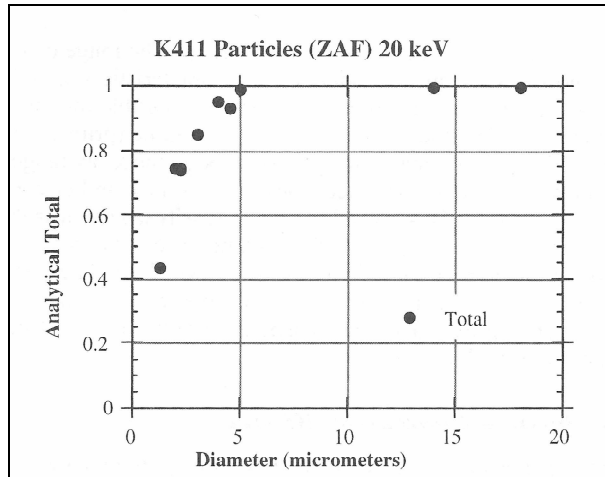


Abbildung 14 Auswirkung des Partikelmasseneffektes auf das analytische Gesamtergebnis aus Goldstein et al., 2003

Um dem Partikelmasseneffekt entgegenzusteuern, werden die Ergebnisse in aller Regel auf 100% normiert. Die Normalisierung verringert zwar die Fehler des Masseneffektes, kann aber nicht den Absorptionseffekt kompensieren. Abbildung 15 stellt die relativen Fehler einer quantitativen Analyse verschiedener Elemente nach einer Normalisierung bezogen auf Partikel verschiedener Durchmesser dar (Goldstein et al., 2003).

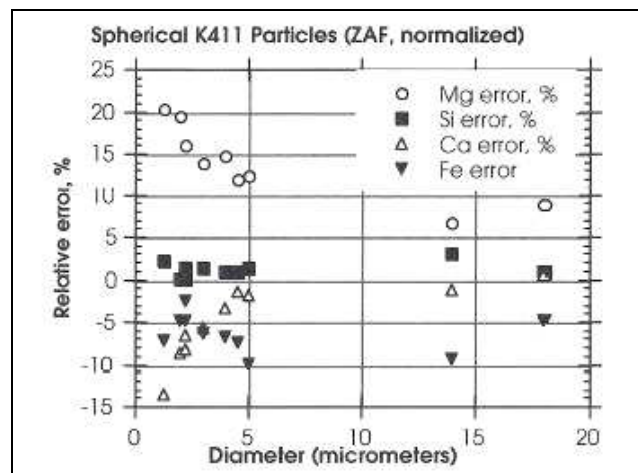


Abbildung 15 Verhältnis Partikelgröße zu relativen Fehlern von normierten Ergebnissen aus Goldstein et al., 2003

Da die leichten Elemente eine höhere Konzentration zugewiesen bekommen, wird infolgedessen die Konzentration der schweren Elemente unterbewertet. Dieser Fehler erhöht sich mit abnehmender Partikelgröße. Ist ein großer Fehler durch Masseneffekte zu erwarten, ist eine Normalisierung dennoch sinnvoll.

## Ergebnisse

Des Weiteren führt das zeilenweise Abrastern des Partikels bei Randmessungen eines Partikels zu einer deutlichen Erhöhung des Kohlenstoffsignals, da durch das Interaktionsvolumen im Randbereich nicht nur die Anregung des Partikels, sondern auch zum Teil eine Anregung der umgebenden Kohlenstoff-Folie erfolgt. Dieser Effekt wird umso schwerwiegender, je kleiner der Partikel ist. Das Spektrum besteht demnach z. B. bei einer quantitativen Auswertung von Partikeln  $<1 \mu\text{m}$  aus bis zu 80 Massenprozent Kohlenstoff, was bei der ZAF-Korrektur wiederum zur Unterbewertung der schweren Elemente führt. Folglich werden durch den großen Anteil der leichten Elemente wie C und O den schweren Lanthanoiden geringere Gehalte zugewiesen, was bei der Lanthanoidverhältnisberechnung potentiell zu größeren Fehlern führt. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Problematik berücksichtigt. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurden bei einer kleinsten noch zu detektierenden Partikelbreite von ca.  $0,12 \mu\text{m}$  innerhalb der automatischen Partikelsuche Partikel kleiner als  $0,19 \mu\text{m}$  ECD von der Röntgenmikrobereichsanalyse ausgeschlossen.

Zur Verdeutlichung dieser Problematiken bezogen auf die vorliegende Arbeit zeigt Abbildung 16 beispielhaft die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse für das Verhältnis von Lu/La des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5. In den Rohdaten der automatischen Analyse erkennt man einige Verhältniswerte, die auffallend von der Verteilungsdichte, die ein Verhältnis Lu/La von ca. 10 besitzt, abweichen (rote Markierung).

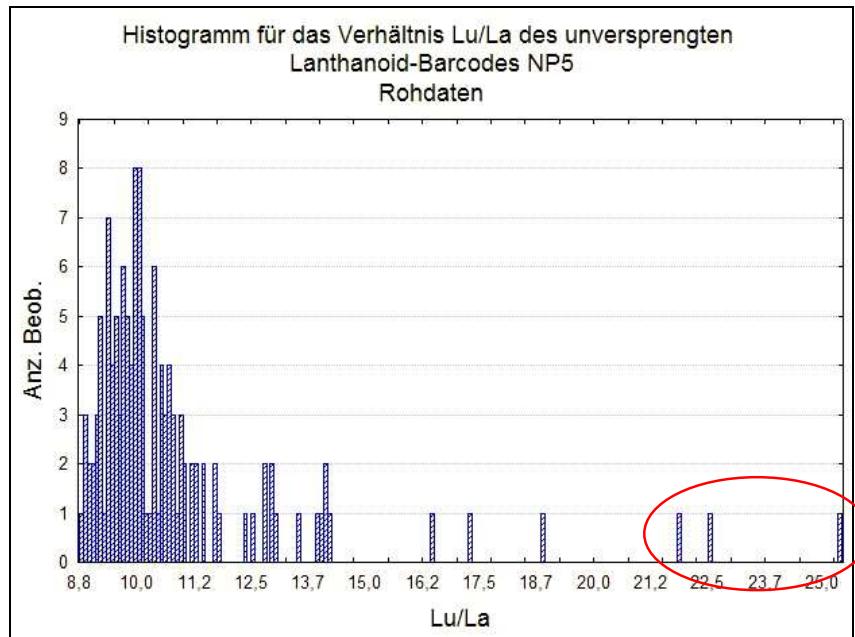


Abbildung 16 Rohdaten Lu/La-Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5

## Ergebnisse

Diese extremen Abweichungen im Verhältnis Lu/La (~ 22 - 25 gegenüber dem Wert der Verteilungsdichte von ca. 10) liegen in den schon beschriebenen Absorptionseffekten begründet. Alle EDX-Spektren inklusive der BSE-Abbildungen der Partikel wurden hier nachgehend manuell / visuell überprüft und Partikel mit auffallend starken Absorptionseffekten in ihren EDX-Spektren in Analogie zu Abbildung 11 aussortiert. Abbildung 17 zeigt die Lu/La-Verhältnisse des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5 nach manueller Überprüfung.

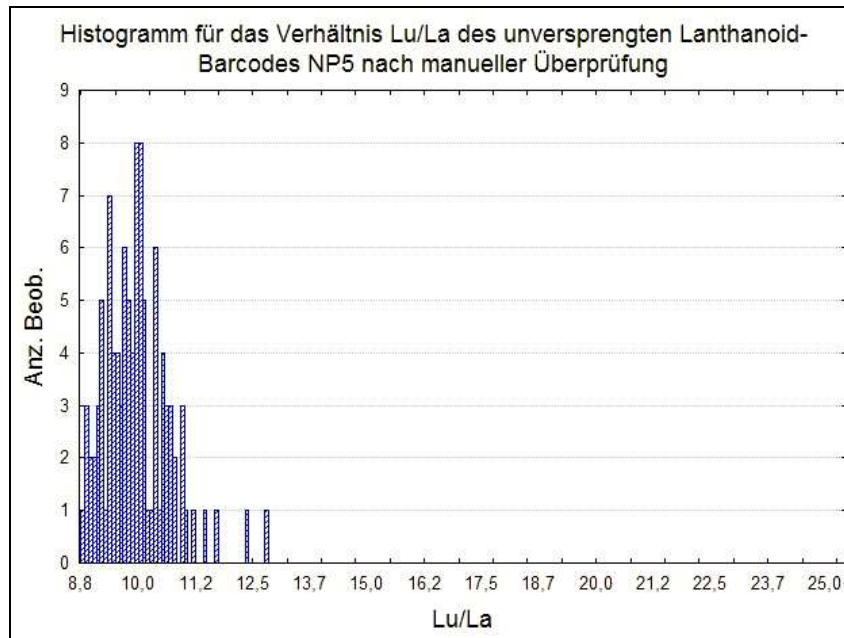


Abbildung 17 Lu/La-Verhältnis des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach manueller Überprüfung der EDX-Spektren

Die immer noch bestehende Verhältnisspanne von ca. 8,75 bis zu einem Verhältnis von 12,75 ergibt sich aus den Effekten der Partikelgeometrie und / oder der des Absorptionsweges der emittierten Strahlung innerhalb eines Partikels und nachfolgender ZAF-Korrektur.

### 4.1.4 Programm zur Berechnung der „Standardabweichung“ für Ergebnisse der REM-Partikelanalyse

Da die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse nicht normalverteilt sind, kann die übliche Berechnung der Standardabweichung mit der Formel

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

nicht angewandt werden (Sachs, 1992). Abbildung 18 zeigt beispielhaft Ergebnisse der REM-Partikelanalyse für die Proben der Sprengung E. Der zu diesen Daten zugehörige Normalverteilungsplot ist in rot dargestellt und lässt die deutliche Abweichung der Messergebnisse von der Normalverteilung erkennen.

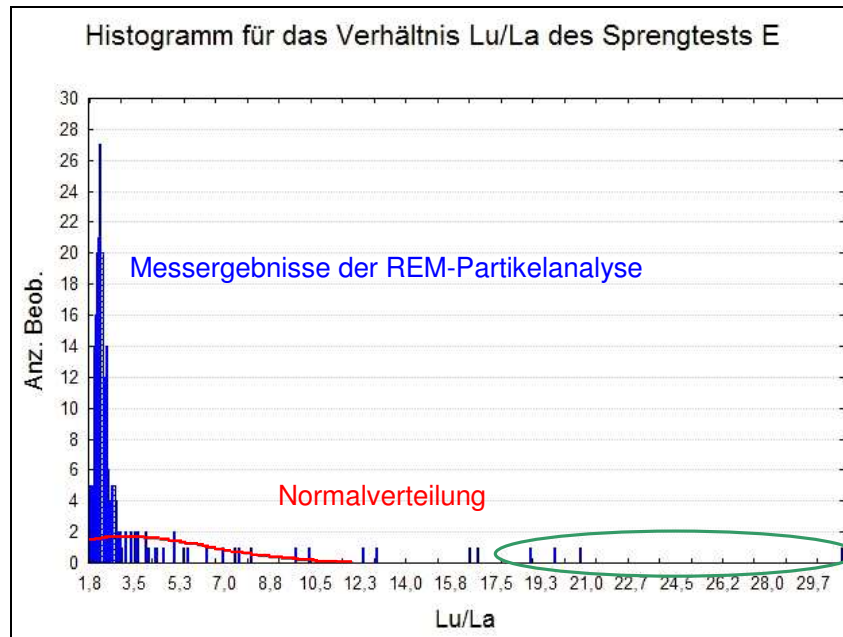


Abbildung 18 Histogramm für das Verhältnis Lu/La der Sprengung E mit Normalverteilung

In diesem Fall stellen die Werte mit extremen Abweichungen (grüne Markierung) von der Verteilungsdichte vertrauenswürdige Werte dar. Nach manueller / visueller Überprüfung ergaben sich hier keine Hinweise auf Absorptionseffekte o. Ä., insofern wurden sie in dem Datensatz beibehalten.

Die übliche Berechnung der Standardabweichung geht von einer Normalverteilung der Daten aus und würde bei einer zweifachen Standardabweichung implizieren, dass ca. 95% der Partikel innerhalb der symmetrisch um den arithmetischen Mittelwert angegebenen Grenzwerte liegen. Da das Resultat dieser Berechnung den nicht normalverteilten Ergebnissen widerspricht, wurde ein Programm geschrieben, welches ausgehend vom Mittelwert das Intervall im Lanthanoidverhältnis berechnet, in dem tatsächlich ca. 95% der Ergebnisse des jeweiligen Lanthanoidverhältnisses liegen. Das Programm ist in Anhang B detailliert erklärt.

## 4.2 Analyse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

Hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse der enthaltenen Lanthanoide wurden die unversprengten Lanthanoid-Barcodes mittels ICP-MS und REM-Partikelanalyse untersucht. Abbildung 19 zeigt beispielhaft das Verhältnis Ce/La des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5, ermittelt durch REM-Partikelanalysen an den zwei verschiedenen Gerätetypen und ICP-MS-Messungen von drei Aufschlüssen.

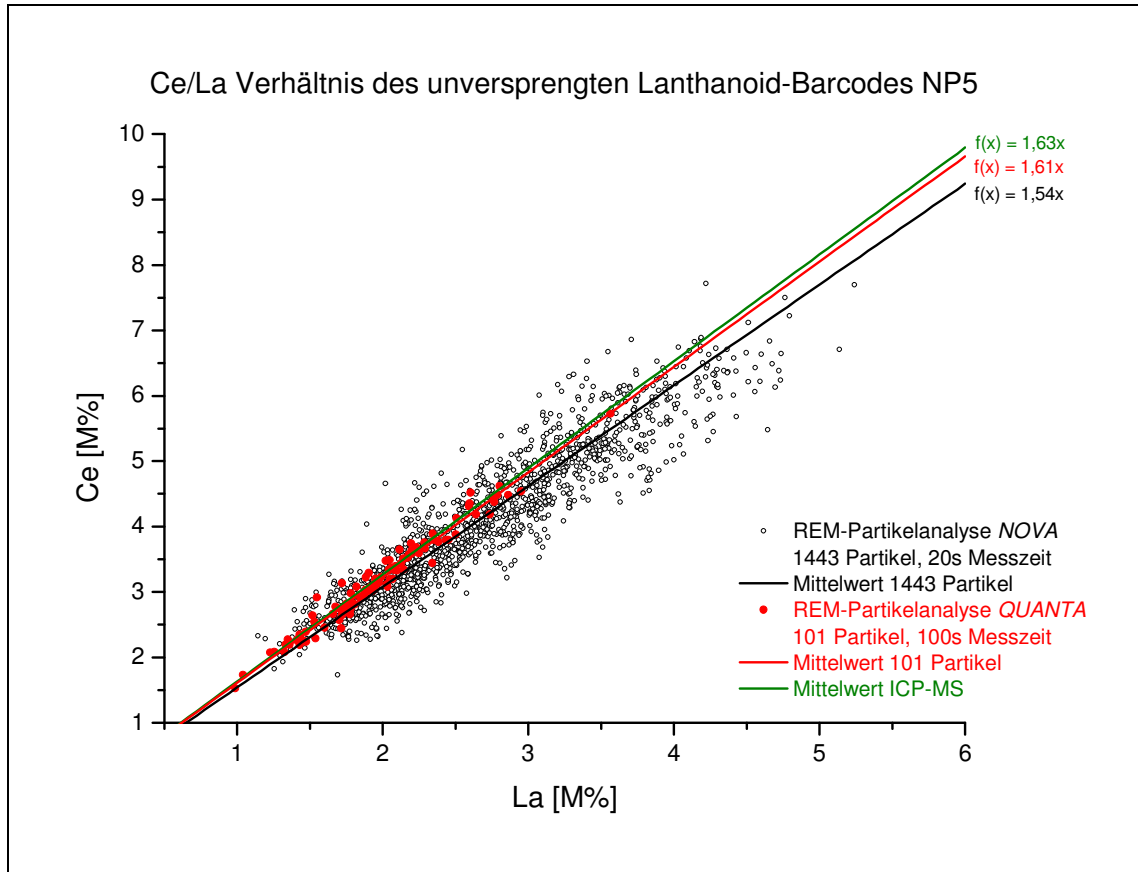


Abbildung 19 Ce/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5

Zusätzlich zu den Ergebnissen jedes einzelnen Partikels ist in Abbildung 19 der arithmetische Mittelwert der jeweiligen Partikelanalyse als Funktion eingezeichnet. Für die ICP-MS-Messungen wurden pro Lanthanoid-Barcode jeweils 3 Aufschlüsse von jeweils ca. 1 mg analysiert und aus den erhaltenen Daten der Mittelwert berechnet. Dieser ist ebenfalls als Funktion eingetragen. Alle weiteren Darstellungen der Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes analog zu Abbildung 19 befinden sich in Anhang B und sind in Tabelle 8 mit den dazugehörigen Fehlern zusammengefasst.

Wie in Tabelle 5, Kapitel 3.3 beschrieben, erfolgte eine Partikelanalyse am *QUANTA* mit einer Messzeit von 100 s pro Partikel. Hier wurden alle EDX-Spektren analog der am Ende des Kapitels 4.1.3 beschriebenen Vorgehensweise auf starke Absorptionseffekte o. Ä. untersucht und entsprechende Partikel aussortiert. Eine weitere REM-Partikelanalyse wurde am *NOVA* mit einer Messzeit von 20 s pro Partikel durchgeführt, um eine größere Datenmenge zu erzeugen und die Ergebnisse der Partikelanalysen untereinander vergleichen zu können. Hierbei erfolgte aufgrund des aufzubringenden Zeitaufwandes keine manuelle Überprüfung der Spektren. Partikel, die Absorptionseffekte aufweisen, sind demzufolge in diesen Datensätzen noch enthalten. Die größte beobachtete Differenz im Lanthanoidverhältnis zwischen den überprüften und mit 100 s Messzeit / Partikel erhaltenen Datensätzen und den nicht überprüften Datensätzen und mit einer Messzeit von 20 s / Partikel erhaltenen Datensätzen der unversprengten Lanthanoid-Barcodes beträgt ~7,7% (1,3 im Vergleich zu 1,2) und kann in Betracht der Fehlergröße der REM-Partikelanalyse im Allgemeinen vernachlässigt werden (Tabelle 8, z. B. NP5 Tb/La, rote Markierung). Der Fehler der REM-Partikelanalyse wurde mit Hilfe der mit dem selbst erstellten Programm ermittelten Intervallgrenzen berechnet. Wie erwähnt, ist der Fehler der REM-Partikelanalyse in einigen Fällen nicht symmetrisch um den Mittelwert verteilt. Da Tabelle 8 jedoch einen schnellen Vergleich der Fehler der verwendeten Methoden geben soll, wird hier der gesamte Fehler aufgetragen und nicht, wie sonst in der Literatur üblich, als  $\bar{x} \pm n * \sigma$  dargestellt.

## Ergebnisse

**Tabelle 8 Zusammenfassung der Analyseergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes**

Lanthanoid-Barcode		Detektorfläche [mm <sup>2</sup> ]	Messzeit/Partikel [s]	Analysierte Menge	MW Ce/La	Fehler [%]	MW Sm/La	Fehler [%]	MW Eu/La	Fehler [%]		
NP1	REM-Partikelanalyse	80	100	114 Partikel	1,0	6,8	1,0	11,6	0,9	9,7		
	REM-Partikelanalyse	10	20	2855 Partikel	1,0	20,6	1,0	31,9	0,9	32,0		
	ICP-MS <sup>†</sup>	-	-	~1mg	0,99	2,6	0,93	4,4	0,90	3,8		
NP2	REM-Partikelanalyse	80	100	102 Partikel	0,4	8,6	1,0	11,4	0,9	14,2		
	REM-Partikelanalyse	10	20	1592 Partikel	0,4	26,2	0,9	22,8	0,9	22,6		
	ICP-MS	-	-	~1mg	0,33	6,2	0,99	8,5	0,99	3,6		
					MW Ce/La	Fehler [%]	MW Tb/La	Fehler [%]	MW Ho/La	Fehler [%]	MW Lu/La	Fehler [%]
NP4	REM-Partikelanalyse	80	100	123 Partikel	1,0	7,1	0,7	18,8	0,8	23,3	1,9	28,0
	REM-Partikelanalyse	10	20	2959 Partikel	1,0	23,6	0,6	43,5	0,8	47,9	1,8	41,2
	ICP-MS	-	-	~1mg	0,99	3,1	0,65	2,4	0,74	3,9	1,67	1,3
NP5	REM-Partikelanalyse	80	100	101 Partikel	1,6	15,3	1,3	31,8	3,6	24,2	10,0	23,5
	REM-Partikelanalyse	10	20	1443 Partikel	1,5	40,4	1,2	74,2	3,4	66,7	9,6	73,1
	ICP-MS	-	-	~1mg	1,63	0,4	1,33	2,3	3,57	3,4	9,38	6,4

MW = Mittelwert

† ICP-MS-Analyseergebnisse der Westfälischen Wilhelms-Universität



Wie erwartet, sind die Fehler der REM-Partikelanalyse durch die in 4.1.1 und 4.1.3 beschriebenen Effekte sehr viel größer als die Fehler der ICP-MS-Analytik. Bei näherer Betrachtung sind auch die Auswirkungen der Partikeleffekte und gewählten Messparameter auf die Fehler innerhalb der REM-Partikelanalyse zu beobachten. Eine Erhöhung der Messzeit und größere Detektorfläche führt zu deutlich kleineren Fehlern. Die Ergebnisse, die für die unversprengten Lanthanoid-Barcodes mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden sind trotz der Fehler der jeweiligen Messmethode untereinander konsistent.

### 4.3 Analyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

Die Ergebnisse der ICP-MS-Analyse und REM-Partikelanalyse werden zuerst getrennt voneinander betrachtet, da die Methoden unterschiedliche Ergebnisse liefern und mit unterschiedlichen Problematiken behaftet sind. Anschließend werden die Ergebnisse der beiden Methoden zusammengeführt und mit Kenntnis der jeweiligen Problematiken vergleichend betrachtet.

#### 4.3.1 ICP-MS-Analysen

Je Sprengung wurden drei Abwischproben einer besprengten Aluminiumfolie genommen und mittels ICP-MS analysiert. Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse des Lanthanoid-Barcodes NP2 (LaCeSmEu) vor und nach den Sprengungen A und B.

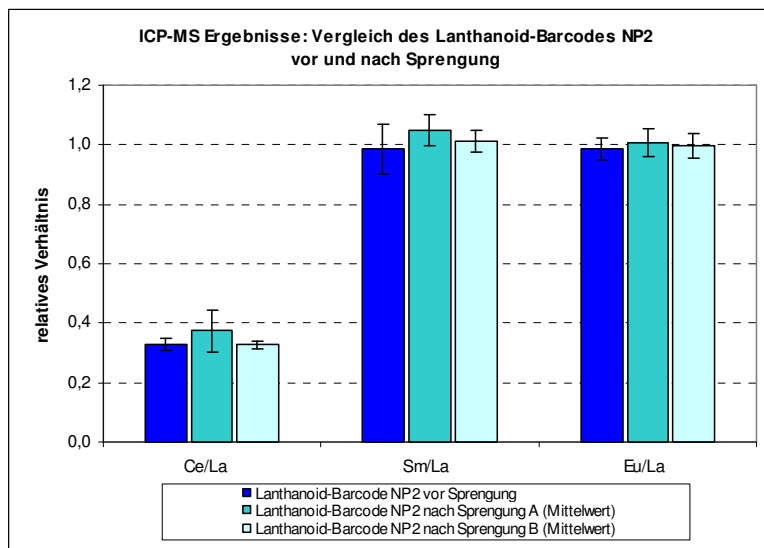
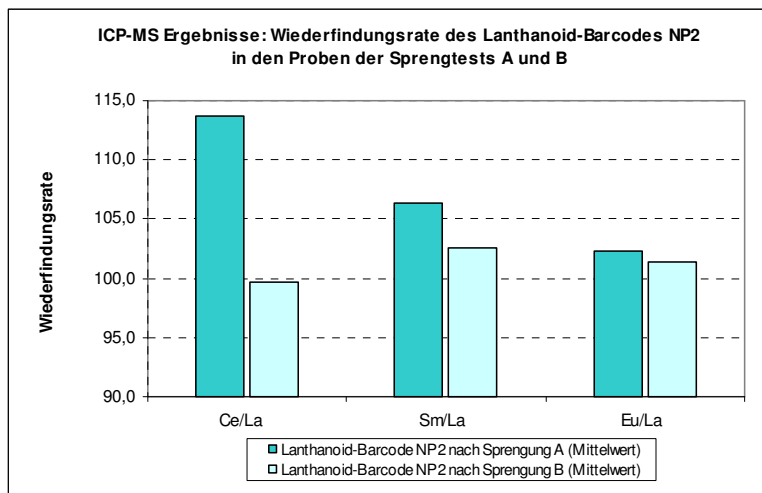


Abbildung 20 Vergleich des Lanthanoid-Barcodes NP2 vor und nach Sprengung

## Ergebnisse

Dargestellt sind jeweils der Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes mit der zweifachen Standardabweichung und die Mittelwerte der drei Abwischproben von den besprengten Folien A und B inklusive der daraus berechneten zweifachen Standardabweichung. Die zu den jeweiligen Grafiken zugehörigen Datensätze finden sich für die ICP-MS-Ergebnisse in Anhang D.

Die Wiederfindungsraten für die Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP2 nach den Sprengungen A und B liegen im Bereich von 99,7% – 113,7% (Abbildung 21) und weisen somit gegenüber den Ausgangswerten vor Sprengung keine signifikante Veränderung der Lanthanoidverhältnisse auf.



**Abbildung 21 Wiederfindungsrate des Lanthanoid-Barcodes NP2 in den Proben der Sprengungen A und B**

Betrachtet man die ICP-MS-Ergebnisse der Sprengungen C-F mit dem Lanthanoid-Barcode NP4 (LaCeTbHoLu), ist festzustellen, dass die Wiederfindungsraten der Sprengungen D-F zwischen 95,8% und 109,9% liegen, diejenigen der Sprengung C jedoch in den auf La bezogenen Verhältnissen deutlich abweichen (Tb/La 47,6%, Ho/La 56% oder Lu/La 124,1% s. Abbildung 22 und Tabelle 9).

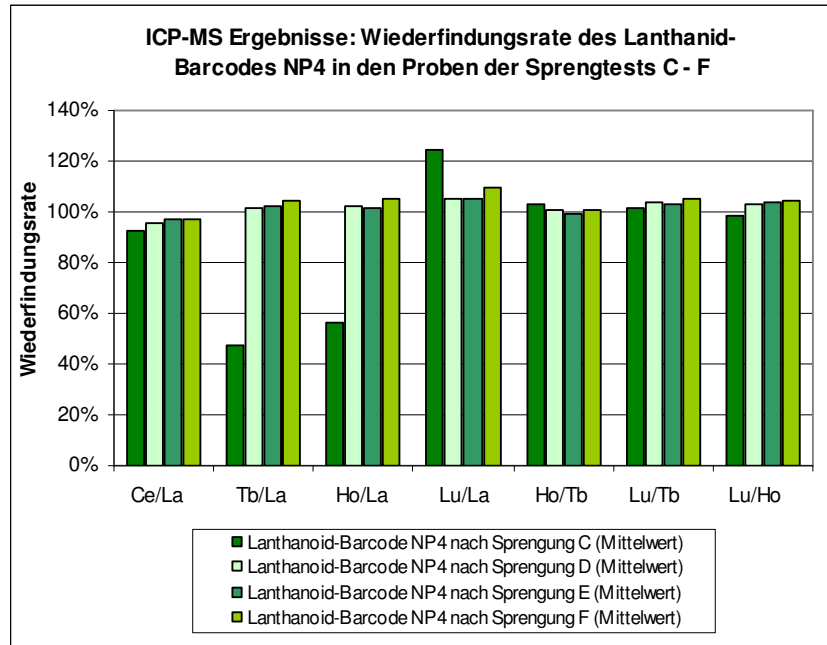


Abbildung 22 Wiederfindungsrate des Lanthanoid-Barcodes NP4 in den Proben der Sprengungen C-F

Grund hierfür ist eine Kontamination der Sprengung C durch Partikel mit der Zusammensetzung des Lanthanoid-Barcodes NP2 ( $\text{La/Ce/Sm/Eu} = 1/0.33/0.99/0.98$ ) aus Sprengtest A und / oder B. Die REM-Partikelanalyse von Proben der Sprengung C zeigte eine deutliche Kontamination mit diesen Partikeln (s. Kapitel 4.3.2, Abbildung 49). Die Sprengung C wurde im direkten Anschluss an Sprengung B ausgeführt. Somit ist es wahrscheinlich, dass Partikel der Sprengung B mit dem Lanthanoid-Barcode NP2 (LaCeSmEu) in der Sprengkammer bei Sprengung C wieder aufgewirbelt und auf die Folie der Sprengung C übertragen wurden. Bei Sprengung C ergibt sich dementsprechend ein Überbefund der Elemente La und Ce und bei der Verhältnissbildung von anderen Lanthanoiden auf La ein vom Ausgangswert abweichendes Verhältnis. Wie Abbildung 22 und Abbildung 23 zu entnehmen ist, stimmen die Wiederfindungsraten und Verhältnisse unter den nicht kontaminierten Elementen Tb, Ho und Lu der Sprengung C gut mit den Daten des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP4 überein.

Die Kontamination mit Partikeln der Zusammensetzung des Lanthanoid-Barcodes NP2 zeigt sich auch in den Verhältnissen Eu/La und Sm/La in Abbildung 23.

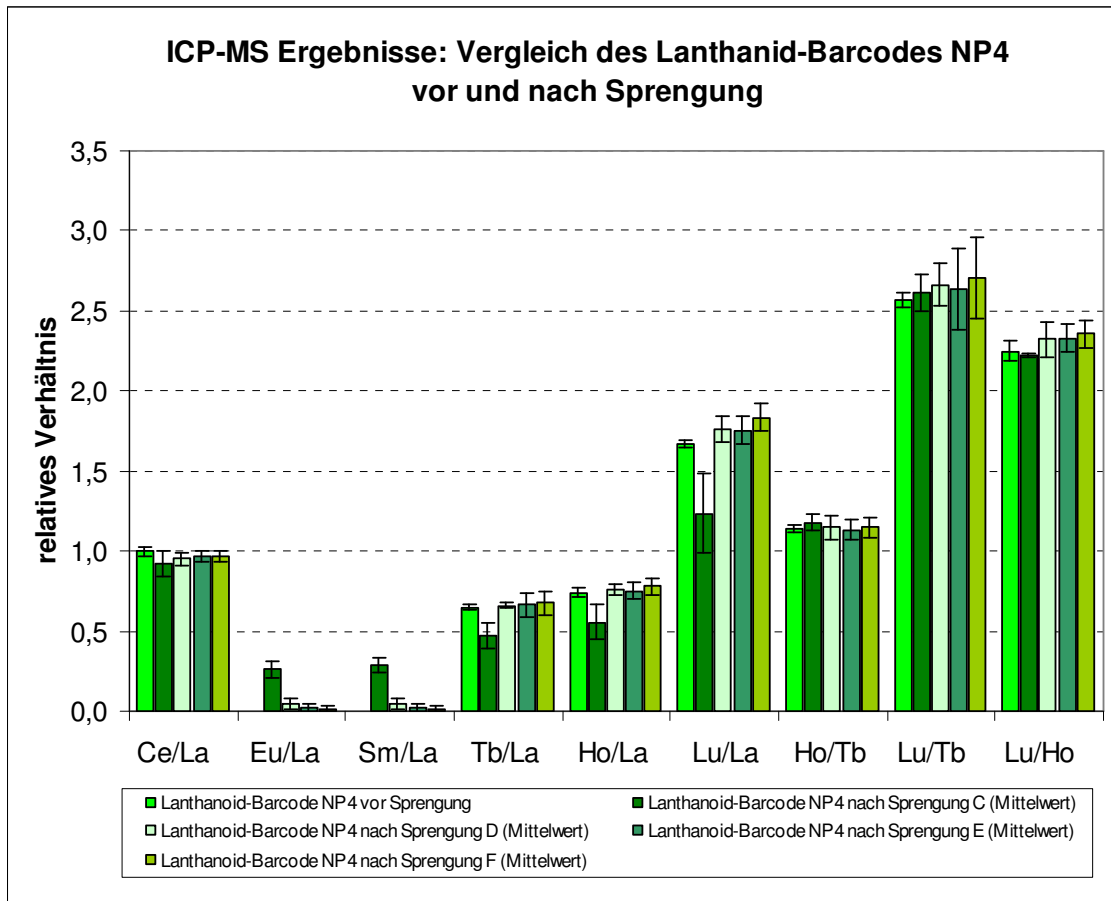


Abbildung 23 Vergleich des Lanthanoid-Barcodes NP4 vor und nach Sprengung

Da die Kontaminationsart und der Einfluss auf die Ergebnisse bei Sprengung C bekannt sind, kann versucht werden, sie herauszurechnen. Die Verhältnisse  $^{151}\text{Eu}/^{139}\text{La}$  und  $^{152}\text{Sm}/^{139}\text{La}$  der Partikel aus Sprengung A und / oder B liegen bei den Abwischproben C2 und C3 im Mittel mit einem Anteil von 0,242 und 0,303 vor (Tabelle 9).

## Ergebnisse

**Tabelle 9 ICP-MS-Ergebnisse der Sprengung C: Berechnung der Kontamination in Proben C2 und C3 und nachfolgende Korrektur**

Lanthanoid-Barcode NP4	<sup>139</sup> La/ <sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Eu/ <sup>139</sup> La	<sup>152</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>159</sup> Tb/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>156</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>159</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>165</sup> Ho	
	1,00	1,00			0,65	0,74	1,67	1,14	2,57	2,25	
2 Sigma		0,03			0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,06	
Sprengung C	<sup>139</sup> La/ <sup>139</sup> La	Ce/La	Eu/La	Sm/La	Tb/La	Ho/La	Lu/La	Ho/Tb	Lu/Tb	Lu/Ho	Mittelwert Eu/La + Sm/La
Abwischprobe C1	1,000	0,793	0,379	0,412	0,425	0,477	1,572	1,121	3,695	3,297	
Abwischprobe C2	1,000	0,906	0,228	0,256	0,484	0,559	1,238	1,156	2,561	2,215	<b>0,242</b>
Abwischprobe C3	1,000	0,933	0,291	0,315	0,465	0,556	1,235	1,196	2,656	2,221	<b>0,303</b>
Mittelwert Sprengung C	1,00	0,92	0,26	0,29	0,47	0,56	1,24	1,18	2,61	2,22	
2 Sigma		0,04	0,09	0,08	0,03	0,00	0,01	0,06	0,13	0,01	
2 Sigma [%]	0,0%	2,0%	17,1%	14,7%	2,8%	0,4%	0,2%	2,4%	2,6%	0,2%	
Wiederfindungsrate [%]	100,0%	92,3%			47,6%	56,0%	124,1%	103,2%	101,6%	98,6%	
Mittelwert C2 korrigiert	0,758	0,827									
Mittelwert C3 korrigiert	0,697	0,833									
neue Verhältnisse C2		1,091			0,638	0,738	1,634	1,156	2,561	2,215	
neue Verhältnisse C3		1,195			0,613	0,734	1,629	1,196	2,656	2,221	
Mittelwert C2+C3 korrigiert		1,14			0,63	0,74	1,63	1,18	2,61	2,22	
2 Sigma [%]		14,8%			3,5%	0,6%	0,7%	5,7%	13,5%	0,8%	
Wiederfindungsrate [%]		114,7%			100,4%	103,4%	102,1%	103,2%	101,6%	98,6%	

## Ergebnisse

Da in dem Lanthanoid-Barcode NP2 das Verhältnis von La/Ce/Sm/Eu = 1/0.33/0.99/0.98 besteht, ergibt sich für die Kontamination bei der Abwischprobe C2 der Anteil von La/Ce zu  $\sim 0.24/0.08$  und bei der Abwischprobe C3 zu  $\sim 0.30/0.10$ . Zieht man diese Verhältnisanteile vom jeweiligen Mittelwert C2 und C3 der  $^{139}\text{La}/^{139}\text{La}$  und  $^{140}\text{Ce}/^{139}\text{La}$ -Ergebnisse ab (Mittelwert C2 + C3 korrigiert) und bildet danach wiederum die Verhältnisse aller Elemente zu La, werden in den auf La bezogenen Verhältnissen Wiederfindungsraten von 100,4% – 114,7% erhalten. Bei der Abwischprobe C1 führt diese Vorgehensweise zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Das Verhältnis von Ho/Tb liegt zwar im Rahmen, doch schon ohne Korrekturberechnungen weichen auch die nicht durch die Partikel der Sprengung A und B kontaminierten Verhältnisse, speziell die von Lu/Tb und Lu/Ho, extrem vom Sollwert ab. Mögliche Gründe hierfür werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

Abbildung 24 zeigt die ICP-MS-Ergebnisse der Sprengungen G-K mit dem Lanthanoid-Barcode NP5, Abbildung 25 die entsprechenden Wiederfindungsraten.

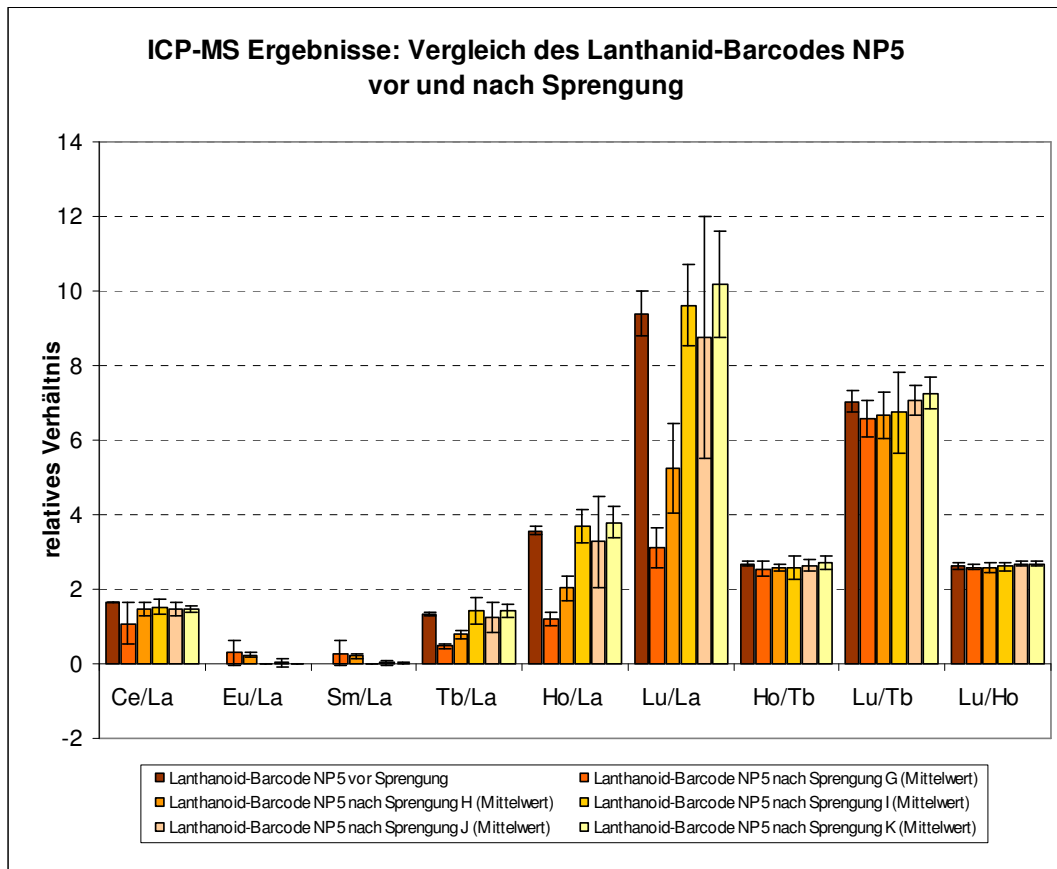


Abbildung 24 Vergleich des Lanthanoid-Barcodes NP5 vor und nach Sprengung

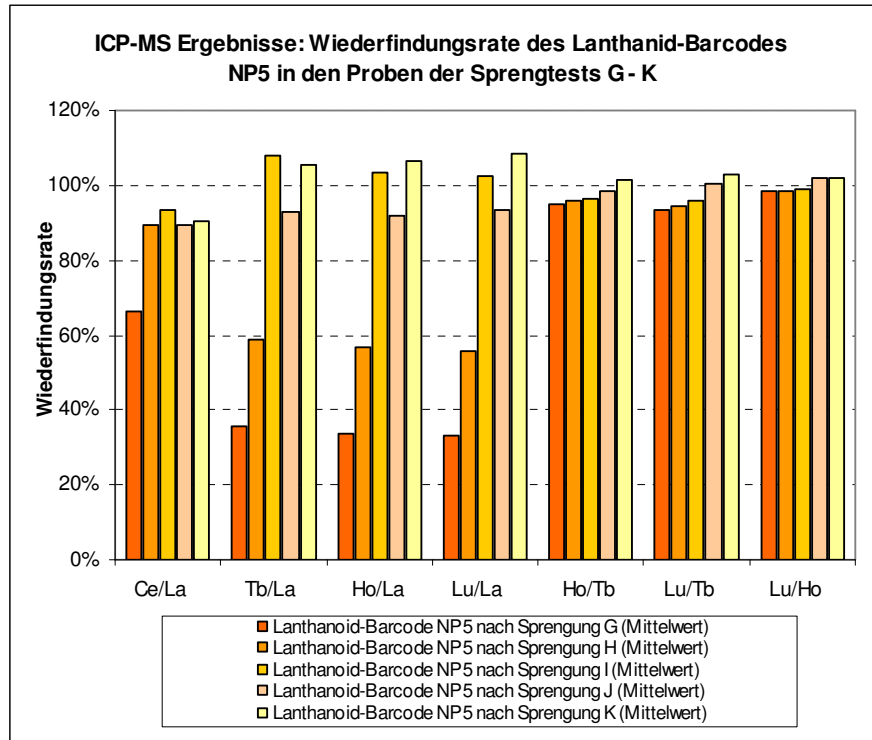


Abbildung 25 Wiederfindungsrate des Lanthanoid-Barcodes NP5 in den Proben der Sprengungen G-K

Die Wiederfindungsraten der Sprengungen I-K liegen im Bereich zwischen 89,6% und 108,5%, die Wiederfindungsraten der Sprengungen G und H weichen ab. Auffällig ist wiederum ein erhöhter Eu/La und Sm/La-Befund der Sprengungen G und H und die gute Übereinstimmung der nicht auf La bezogenen Verhältnisse (Ho/Tb, Lu/Tb und Lu/Ho) dieser Sprengungen mit dem Lanthanoid-Barcode NP5 (s. Abbildung 24). Auch liegt der Befund von Sm/La zu Eu/La im Verhältnis 1:1 vor. Hier könnte sich wieder eine Kontamination mit Partikeln der Zusammensetzung des Lanthanoid-Barcodes NP2 vermuten lassen. Eine Berechnung der Kontamination und Korrektur der Befunde analog zur Vorgehensweise bei Sprengung C erbringt jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Auch wurden bei den Untersuchungen mittels REM-Partikelanalyse je nach Probe keine bzw. nicht genügend Partikel der Zusammensetzung NP2 gefunden, die eine derartige Erhöhung des Eu- und Sm-Signals rechtfertigen würden. Eine Kontamination der Proben für die ICP-MS-Messungen mit einem Kalibrationsstandard konnte ebenso ausgeschlossen werden, da die Verhältnisse der Kontaminationsanteile von Ce:La in von 1:1 abweichenden Werten gefunden wurden und somit weder dem Verhältnis des Lanthanoid-Barcodes NP2 noch dem Verhältnis eines Kalibrationsstandards der ICP-MS entsprechen. Die Kontamination der Proben der Sprengungen G und H konnte innerhalb der vorgenommenen Untersuchungen und dem gegebenen Zeitrahmen nicht aufgeklärt werden.

### 4.3.2 REM-Partikelanalyse

Abbildung 26 zeigt beispielhaft ein Histogramm der Verteilung des Lu/La-Verhältnisses einer Probe der Sprengung I. Deutlich von der Verteilungsdichte abgehoben sind z. B. die Ergebnisse der Partikel #3 und #38.

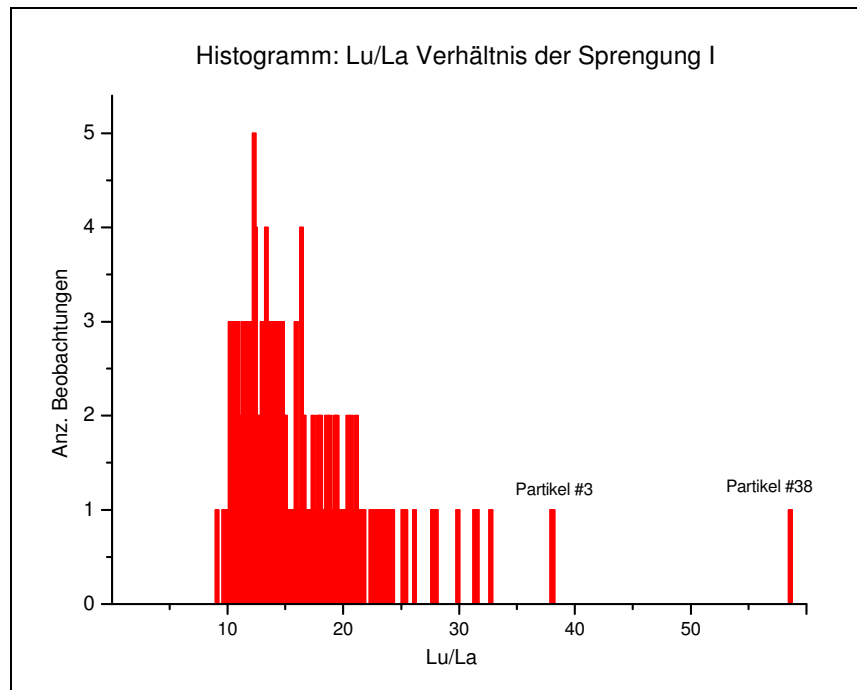


Abbildung 26 Histogramm der Verteilung des Lu/La-Verhältnisses der Sprengung I

Analog zur Vorgehensweise in Kapitel 4.1.3 wurden die Spektren manuell / visuell auf Absorptionseffekte überprüft. Bei den zwei beispielhaft ausgewählten Partikeln liegt kein Grund vor, die Ergebnisse zu verwerfen. Die Partikel sind weder abgeschattet, noch weisen ihre EDX-Spektren Absorptionseffekte auf (Abbildung 27 und Abbildung 28; die Partikel sind im jeweiligen BSE-Bild mit einem grünen Fadenkreuz markiert).



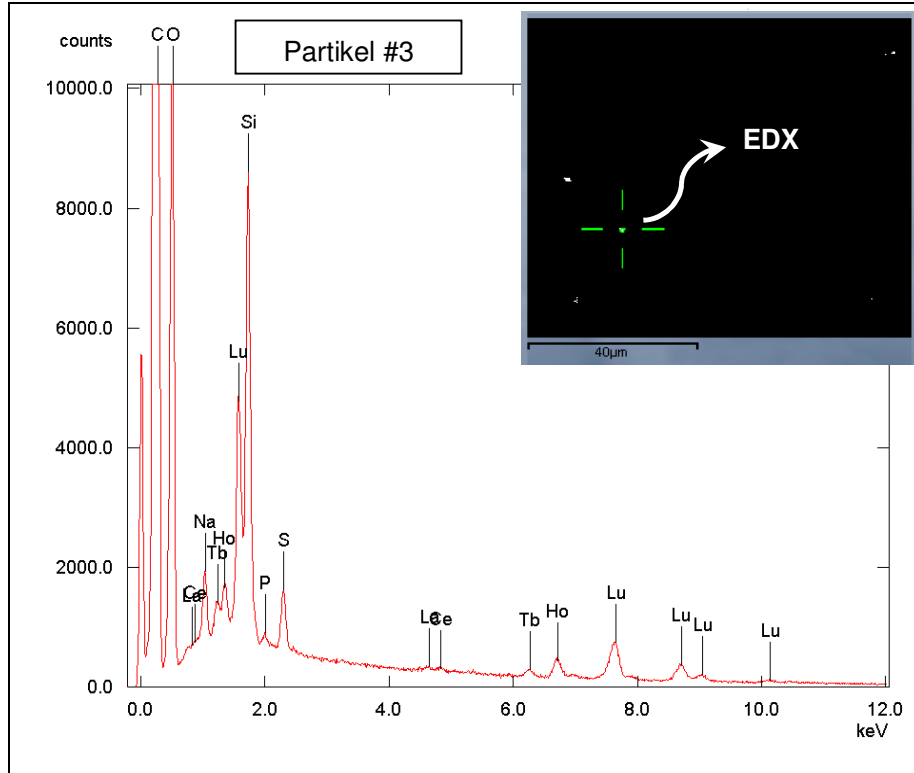


Abbildung 27 BSE-Aufnahme und zugehöriges EDX-Spektrum des Partikels #3 von Sprengung I

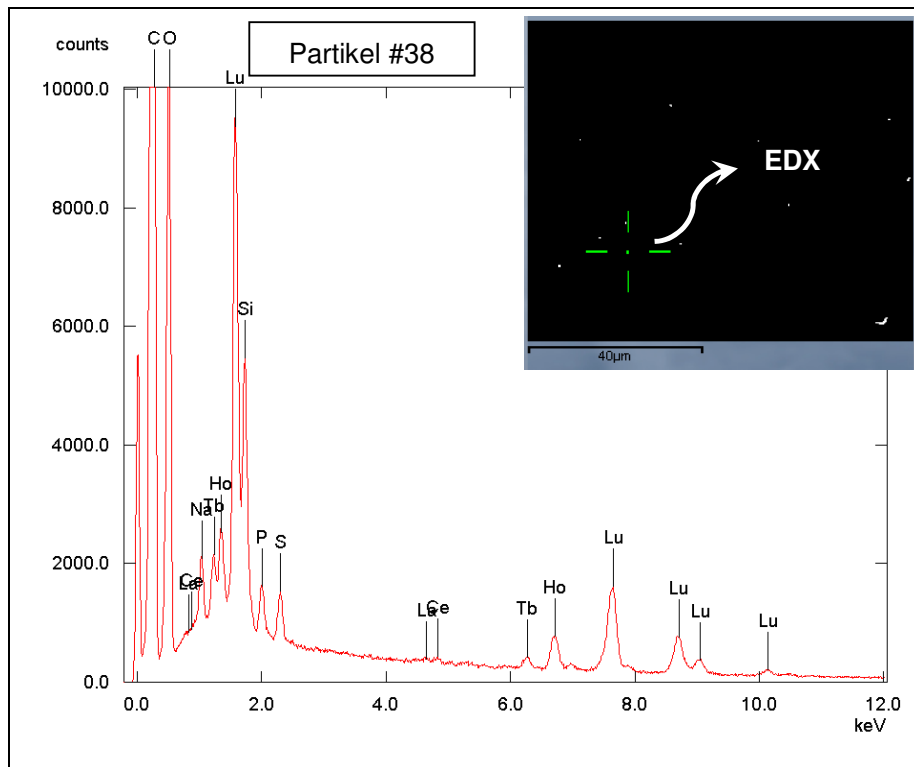


Abbildung 28 BSE-Aufnahme und zugehöriges EDX-Spektrum des Partikels #38 von Sprengung I

## Ergebnisse

Bei den Proben, die mittels des *QUANTA* und einer Messzeit von 100 s / Partikel untersucht wurden, erfolgte eine manuelle Überprüfung aller EDX-Spektren. Ergebnisse von Partikeln mit einem wie hier beispielhaft gezeigt abweichenden Verhältnis wurden als vertrauenswürdig bewertet und in den Datensätzen beibehalten, soweit keine Absorptionseffekte o. Ä. erkennbar waren.

Stark von der Verteilungsdichte abweichende Verhältnisse bzw. eine Verteilungsschiefe der Häufigkeitsbeobachtungen von den Lanthanoidverhältnissen sind in den meisten Ergebnissen von REM-Partikelanalysen der versprengten Lanthanoid-Barcodes vorzufinden. Um bei den Ergebnissen und der späteren Gegenüberstellung zu den ICP-MS-Ergebnissen die charakteristische Verteilungsschiefe in der Verteilung der Lanthanoidverhältnisse der REM-Partikelanalyse zu visualisieren, wird der Median in die Grafiken mit eingefügt. Abbildung 29 zeigt nochmals beispielhaft die Verteilung des Lu/La-Verhältnisses der Sprengung I und die daraus entstehende Art von Darstellung (\*), welche nachfolgend und in Kapitel 4.3.3 verwendet wird. Ebenfalls dargestellt sind die Grenzen des vom selbst erstellten Programm (s. Kapitel 4.1.4) berechneten Intervalls im Lanthanoidverhältnis, innerhalb dessen 95% der Partikel liegen.

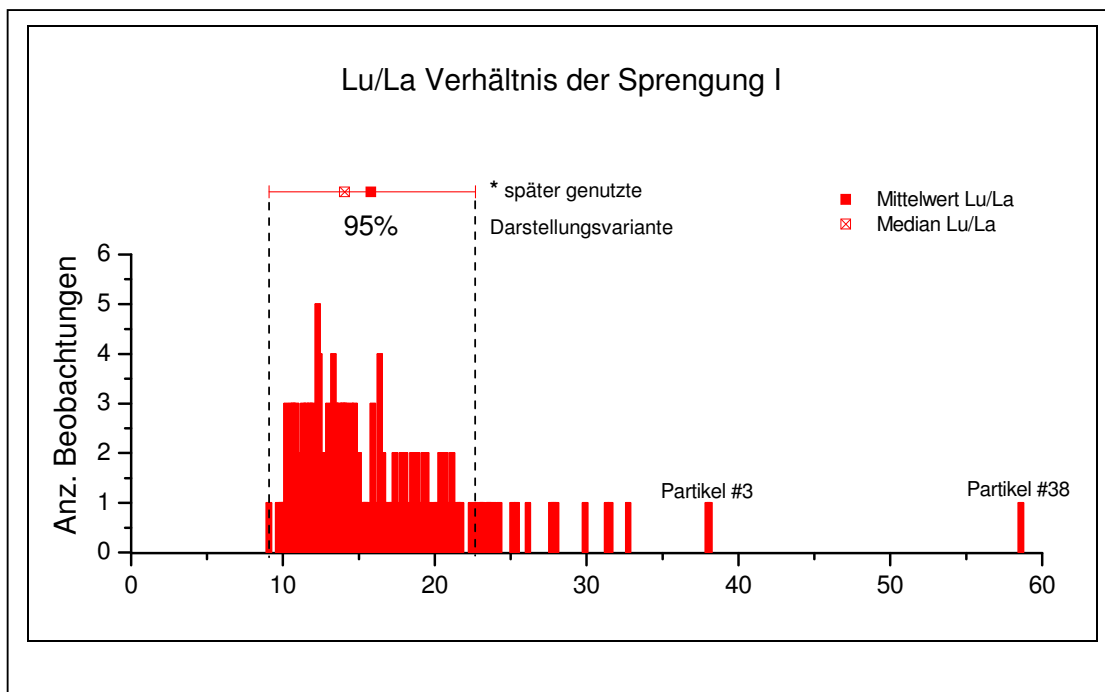


Abbildung 29 Verteilung des Lu/La-Verhältnisses der Sprengung I und daraus resultierende Darstellung\* der REM-Ergebnisse in Kapitel 4.3.3

## Ergebnisse

Aufgrund der nicht normalverteilten Ergebnisse der REM-Partikelanalysen wurden die Fehler aller Datensätze der untersuchten Proben mit dem in Kapitel 4.1.4 vorgestellten Programm berechnet.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen jeweils die Lanthanoidverhältnisse der Barcodes vor und nach Sprengung. Die zu diesen Ergebnissen zugehörigen Datensätze der REM-Partikelanalyse sind in Anhang E zu finden. Rot dargestellt sind die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse mittels des *QUANTA*, sprich mit einer Messzeit von 100 s / Partikel unter Verwendung des 80 mm<sup>2</sup>-Detektors (Abbildungen 31, 33, 34). In schwarz werden die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse mittels des *NOVA* dargestellt, sprich einer Messzeit von 20 s / Partikel unter Verwendung des 10 mm<sup>2</sup>-Detektors (Abbildungen 30, 32, 35).

Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen die Ergebnisse der REM-Partikelanalysen von Proben des versprengten Lanthanoid-Barcodes NP2 (LaCeSmEu, Sprengung A und B).

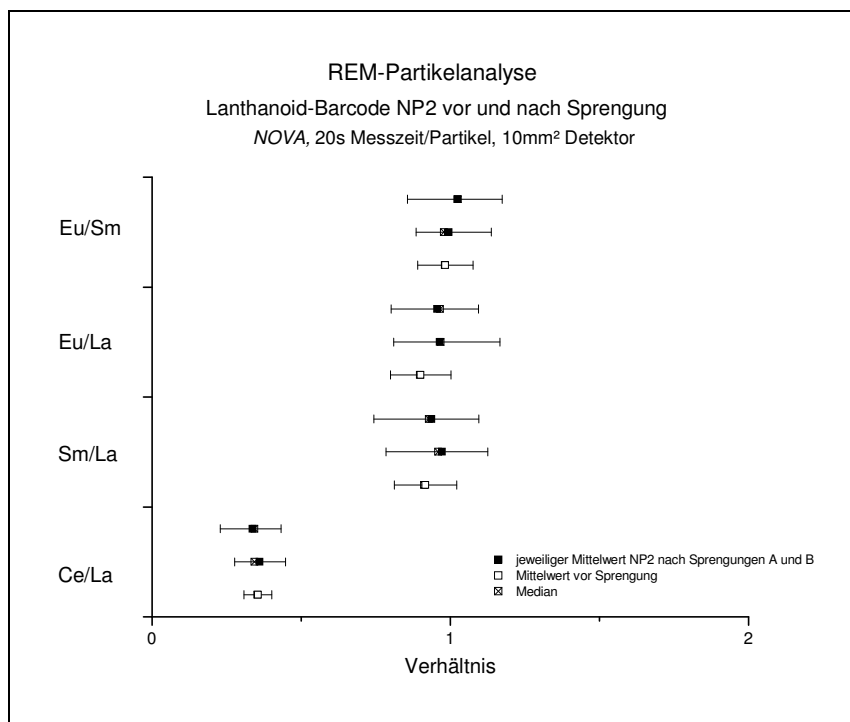


Abbildung 30 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP2 vor und nach Sprengung A und B; 20 s Messzeit / Partikel, 10mm<sup>2</sup> Detektor

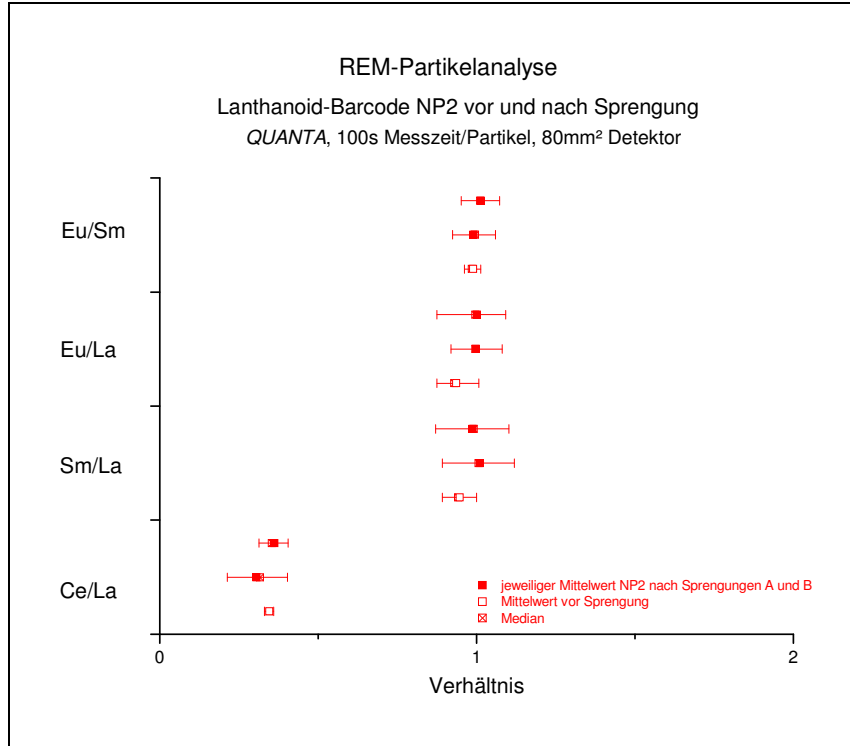


Abbildung 31 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP2 vor und nach Sprengung A und B; 100 s Messzeit / Partikel, 80mm<sup>2</sup> Detektor

Die Analyse mit 100 s Messzeit pro Partikel unter Verwendung des 80 mm<sup>2</sup>-Detektors mit dem QUANTA zeigt im Allgemeinen aufgrund der besseren Zählstatistik kleinere Fehler. Beide Ergebnisse weisen keine signifikante Veränderung der Lanthanoidverhältnisse nach Explosion auf.

Nachfolgend sind analoge Abbildungen für die Ergebnisse der Sprengungen C-F mit dem Lanthanoid-Barcode NP4 dargestellt (Abbildung 32 und 33).

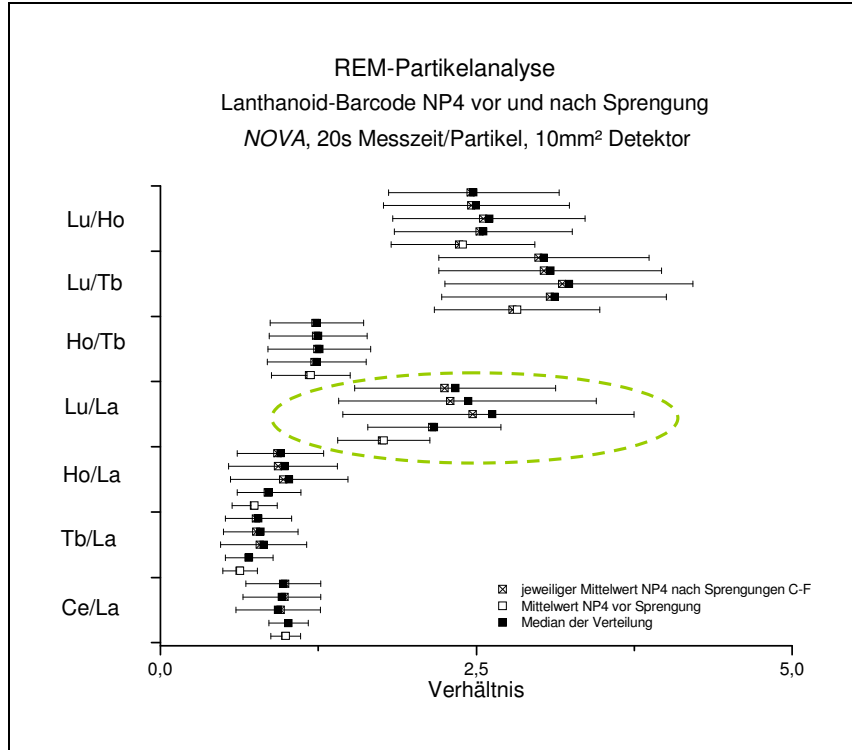


Abbildung 32 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP4 vor und nach Sprengung C-F; 20 s Messzeit / Partikel, 10mm<sup>2</sup> Detektor

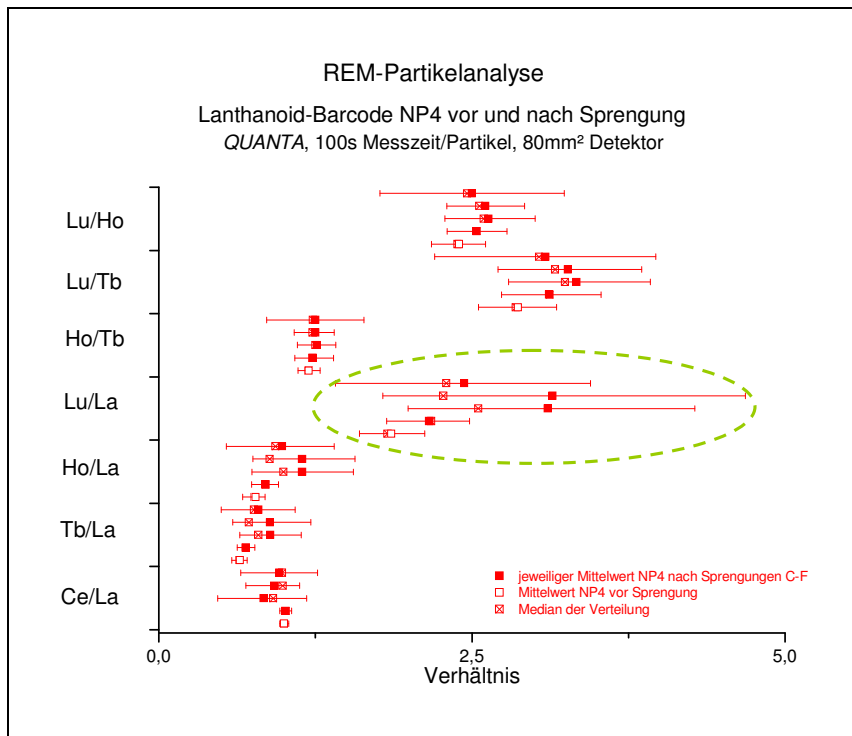


Abbildung 33 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP4 vor und nach Sprengung C-F; 100 s Messzeit / Partikel, 80mm<sup>2</sup> Detektor

## Ergebnisse

Zu beobachten ist eine Vergrößerung der Spannweite der gefundenen Lanthanoidverhältnisse, die aus einer stärkeren Variation der Verhältnisse nach Explosion resultiert. Bei den Verhältnissen Ce/La und Ho/Tb zeigt sich keine signifikante Veränderung gegenüber den Verhältnissen vor der Explosion. Die Verhältnisse Tb/La, Ho/La, Lu/Tb und Lu/Ho zeigen eine geringe Verschiebung der Mittelwerte zu höheren Verhältniswerten, während das Verhältnis Lu/La eine deutliche Abweichung zu höheren Verhältniswerten erkennen lässt (s. grüne Markierung in Abbildung 32 und 33). Dies impliziert eine relative Anreicherung von Lu gegenüber La.

Abbildung 34 stellt Lanthanoidverhältnisse des Lanthanoid-Barcodes NP5 vor und nach Sprengung dar. Analog zu dem Lanthanoid-Barcode NP4 nach Explosion zeigen auch hier die Verhältnisse Ce/La und Ho/Tb keine signifikante Veränderung. Ebenso sind bei den Verhältnissen Tb/La, Ho/La, Lu/Tb und Lu/Ho geringe Verschiebungen der Mittelwerte zu höheren Verhältniswerten bei größerer Streuung zu erkennen (man beachte die größere x-Skala im Vergleich zu Abbildung 33). Eine extreme Verschiebung weisen auch hier die Verhältnisse Lu/La der Sprengungen G-K nach Sprengung gegenüber dem Ausgangsverhältnis auf und lassen ebenfalls auf eine relative Anreicherung von Lu gegenüber La schließen (s. grüne Markierung).

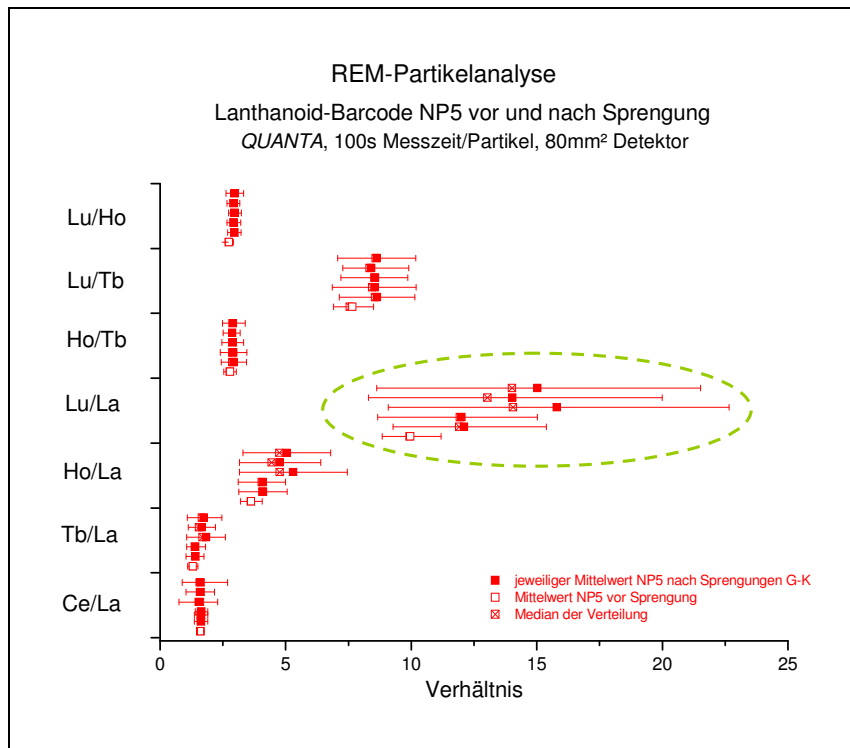


Abbildung 34 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP5 vor und nach Sprengung G-K; 100 s Messzeit / Partikel, 80mm<sup>2</sup> Detektor

Abbildung 35 zeigt die Lanthanoidverhältnisse vor und nach Sprengung des Barcodes NP1. Kein Verhältnis lässt eine signifikante Änderung erkennen.

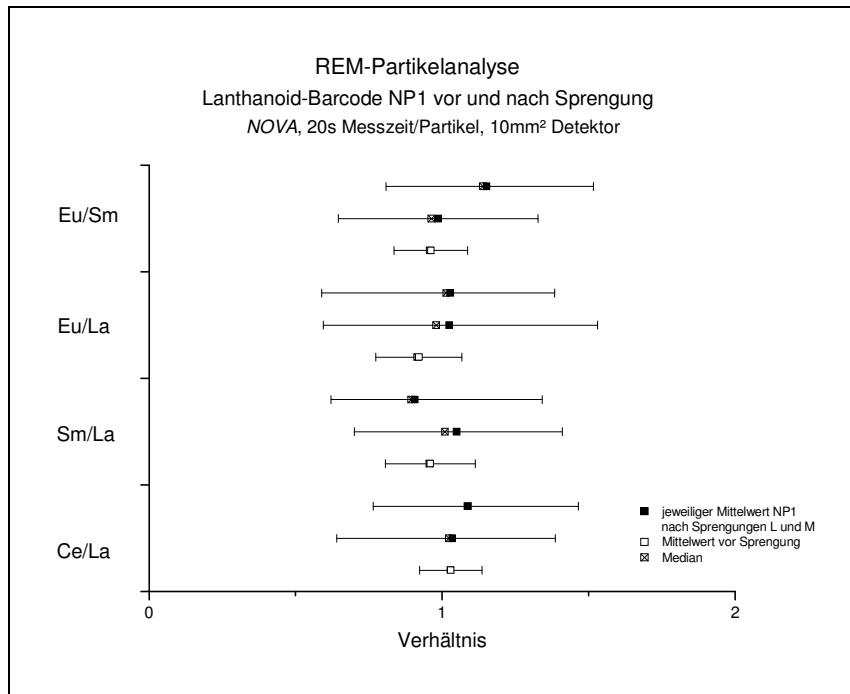


Abbildung 35 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP1 vor und nach Sprengung L und M; 20 s Messzeit / Partikel, 10mm<sup>2</sup> Detektor

Insgesamt betrachtet zeigen die Verhältnisse Ce/La und Ho/Tb keine signifikante Änderung nach Sprengung. Die Verhältnisse Tb/La, Ho/La, Lu/Tb und Lu/Ho weisen eine geringe Verschiebung der Verhältnisse zu größeren Werten und Lu/La eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses zu größeren Werten auf.

#### 4.3.3 Gegenüberstellung von ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnissen

Nachfolgend werden die ICP-MS- und REM-Partikelanalysen-Ergebnisse anhand ihrer Mittelwerte, ggfls. Mediane und der Intervallgrenzen, innerhalb derer 95% der Ergebnisse liegen, vergleichend gegenübergestellt. Die den Grafiken zugehörigen Datensätze befinden sich in Anhang F. Wie schon eingangs in Tabelle 5 erwähnt, wurden die Proben der Sprengungen A-F innerhalb der REM-Partikelanalyse mit zwei unterschiedlichen Gerätetypen bzw. Messparametern untersucht, die Proben der Sprengungen G und L nur mittels eines Gerätes. Die Grafiken veranschaulichen die prozentuale Veränderung der Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung gegenüber dem jeweiligen Ausgangswert (liegt in

## Ergebnisse

den Grafiken jeweils bei 0) des unversprengten Lanthanoid-Barcodes. Die ICP-MS-Ergebnisse werden jeweils in den Abbildungen 36 bis 48 in grün, die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse analog zum vorherigen Kapitel mittels des *QUANTA* (100 s Messzeit / Partikel, 80 mm<sup>2</sup>-Detektor) in rot und die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse mittels des *NOVA* (20 s Messzeit / Partikel, 10 mm<sup>2</sup>-Detektor) in schwarz dargestellt.

Abbildungen 36 und 37 zeigen die prozentuale Veränderung der Lanthanoidverhältnisse des Lanthanoid-Barcodes NP2 (LaCeSmEu) nach den Sprengungen A und B.

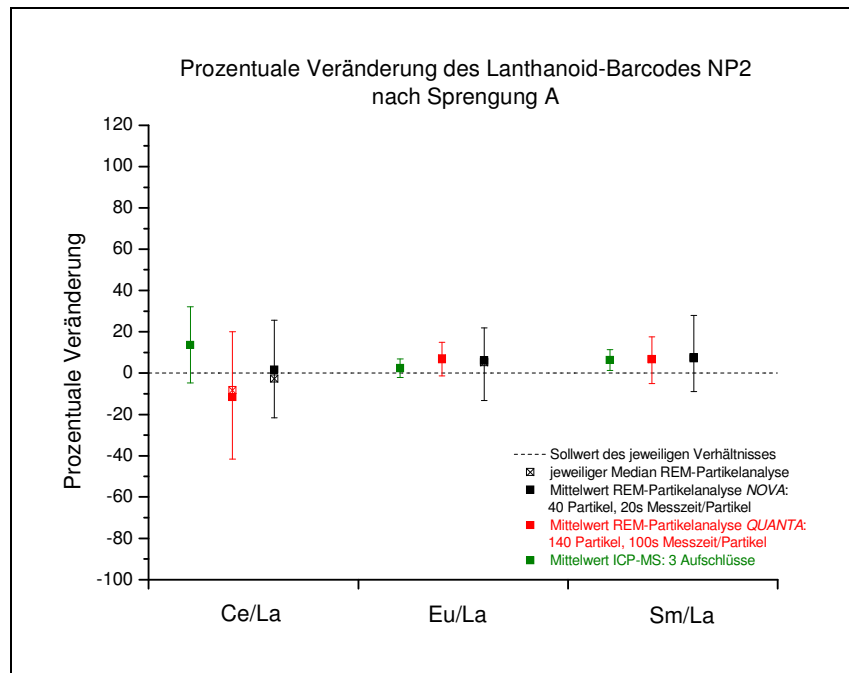


Abbildung 36 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP2 nach Sprengung A



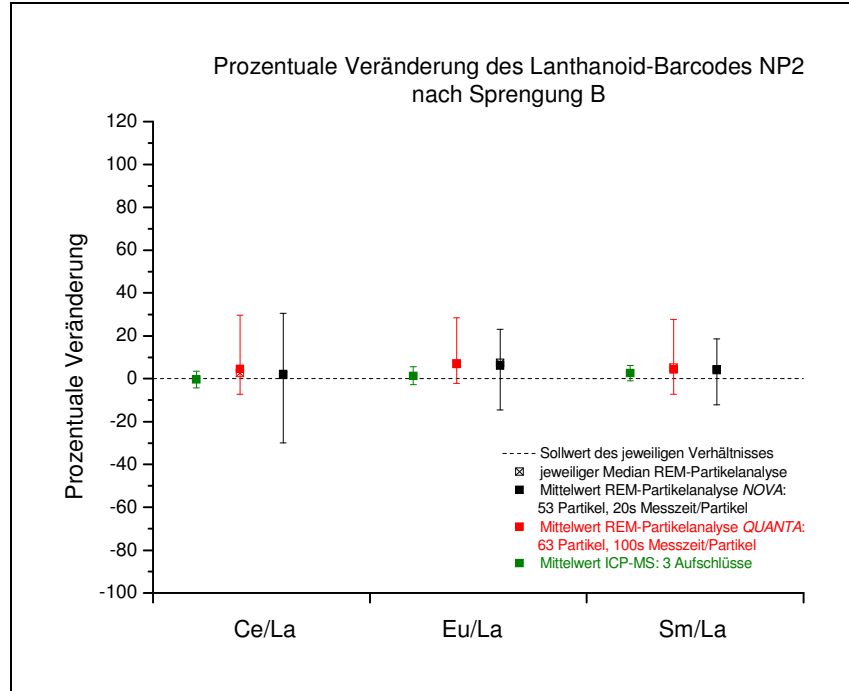


Abbildung 37 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP2 nach Sprengung B

Die Mittelwerte beider Methoden mit den dazugehörigen Fehlergrenzen lassen keine signifikante Veränderung der Lanthanoidverhältnisse erkennen.

Abbildung 38 bis 41 zeigen die Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach den Sprengungen C-F. Die auf La bezogenen ICP-MS-Ergebnisse der Sprengung C ergeben sich aus den Korrekturberechnung in Tabelle 9.

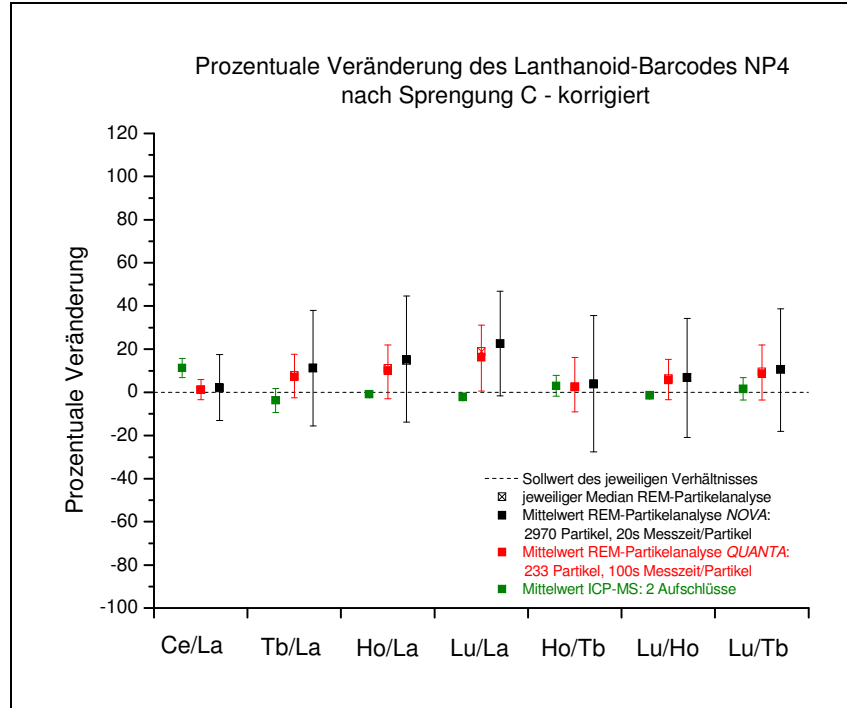


Abbildung 38 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung C

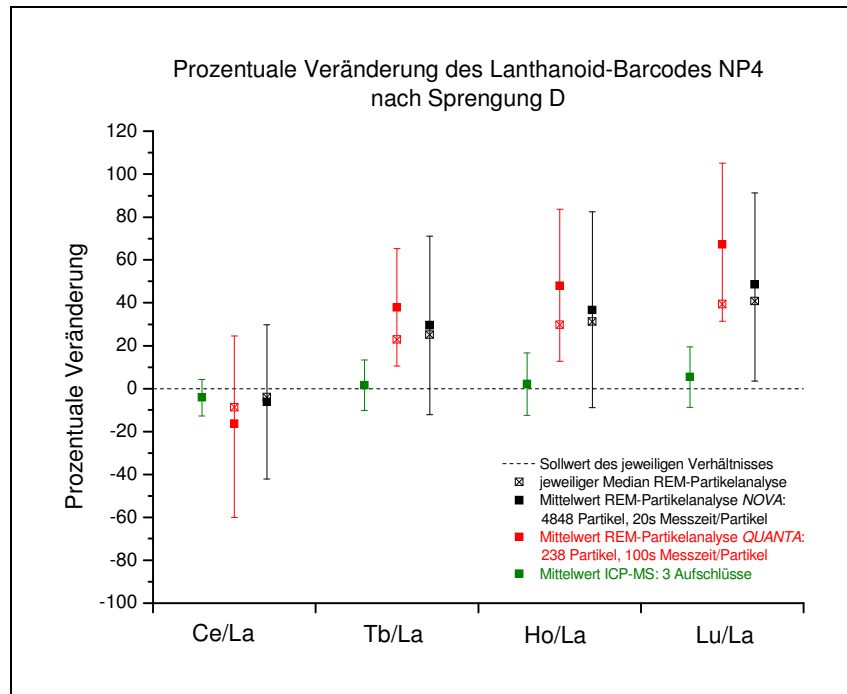


Abbildung 39 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung D

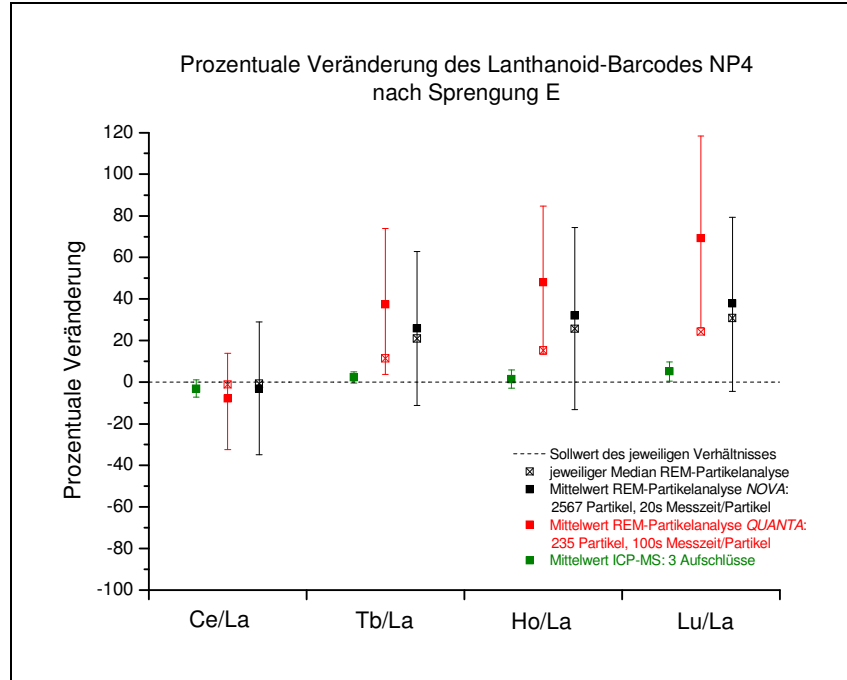


Abbildung 40 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung E

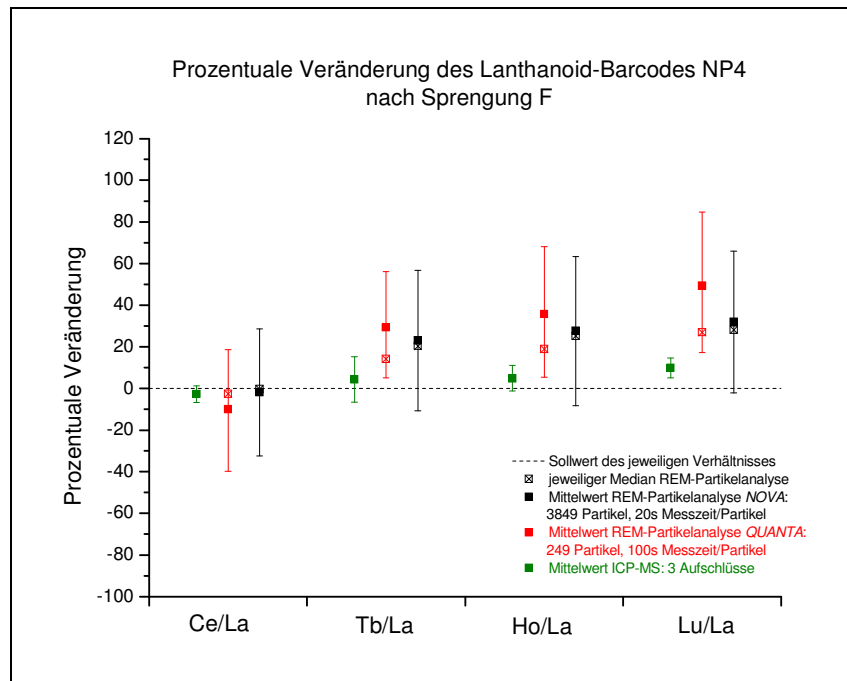


Abbildung 41 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung F

Die Mittelwerte der ICP-MS-Ergebnisse schwanken innerhalb der Sprengungen C-F mit einer maximalen Abweichung von ca. 14% um ihren jeweiligen Sollwert.

## Ergebnisse

Unabhängig von der Betrachtung des Medians oder des Mittelwertes zeigen die Ergebnisse der REM-Partikelanalysen in den Lanthanoidverhältnissen Tb/La, Ho/La und Lu/La einen Überbefund, während die einzelnen Lanthanoidverhältnisse an sich eine große Spanne im Lanthanoidverhältnis aufweisen. Anhand der Lage des Medians zum Mittelwert lässt sich die (analog zu Abbildung 29) charakteristische Schiefe der Verteilung der Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung erkennen.

Abbildungen 42 bis 46 zeigen die prozentuale Veränderung der Lanthanoidverhältnisse des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach den Sprengungen G-K.

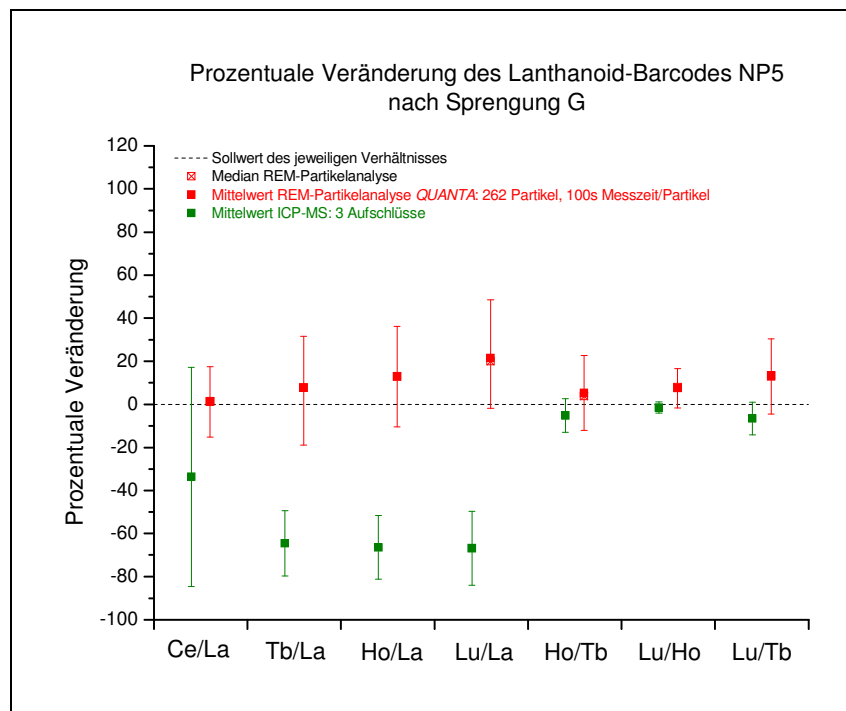


Abbildung 42 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung G

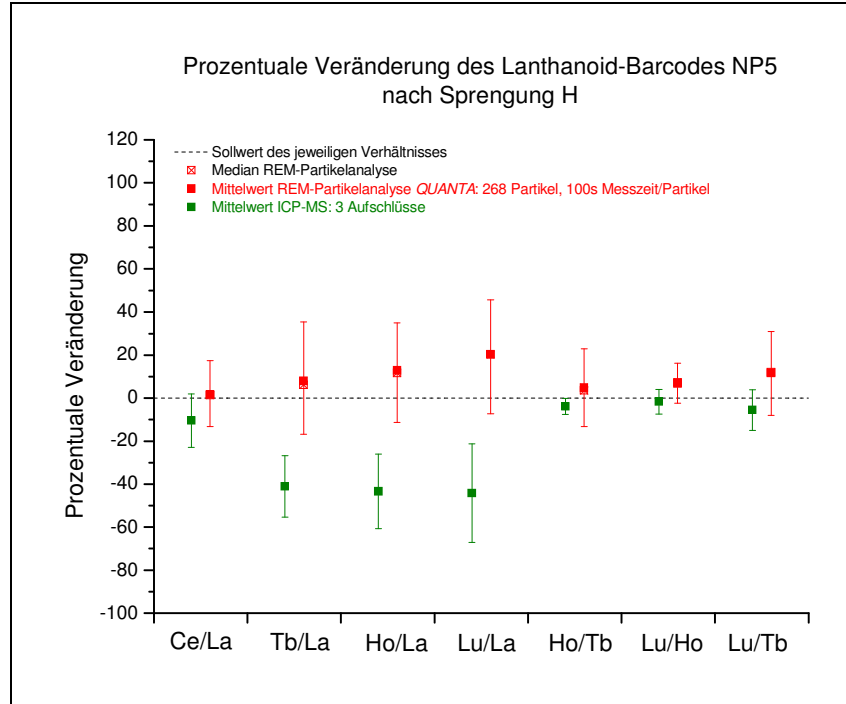


Abbildung 43 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung H

Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, weisen die ICP-MS-Proben der Sprengungen G und H eine Kontamination auf, die zu einer Verfälschung der auf La bezogenen Verhältnisse führt. Die im Vergleich zu den anderen Messungen etwas größeren Fehler der ICP-MS-Ergebnisse bei Sprengung J resultieren aus der Abwischprobe J3 (s. Anhang D, Tabelle D3). Alle anderen Lanthanoidverhältnisse der ICP-MS-Untersuchungen, auch die der Sprengungen I-K, schwanken mit einer maximalen Abweichung von ca. 11% um ihren jeweiligen Sollwert.

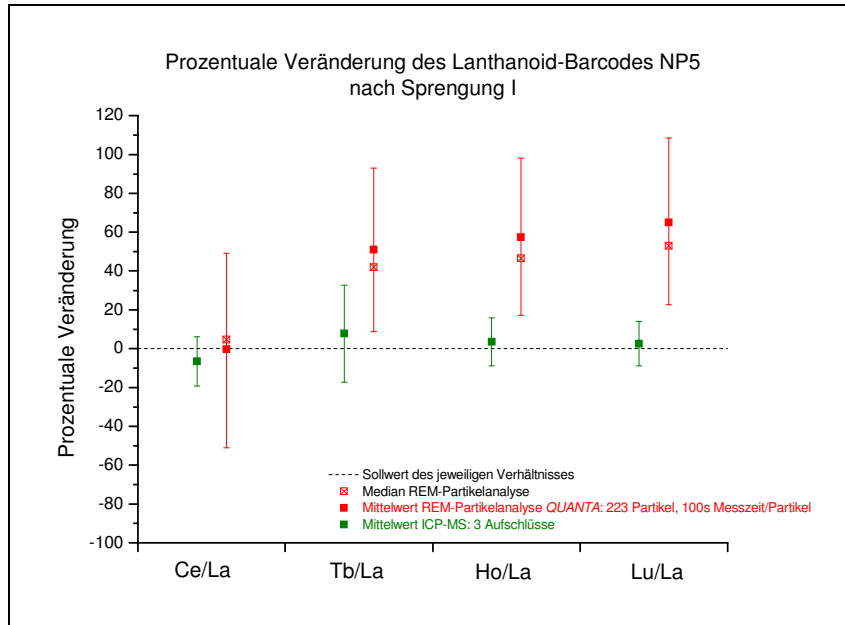


Abbildung 44 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung I

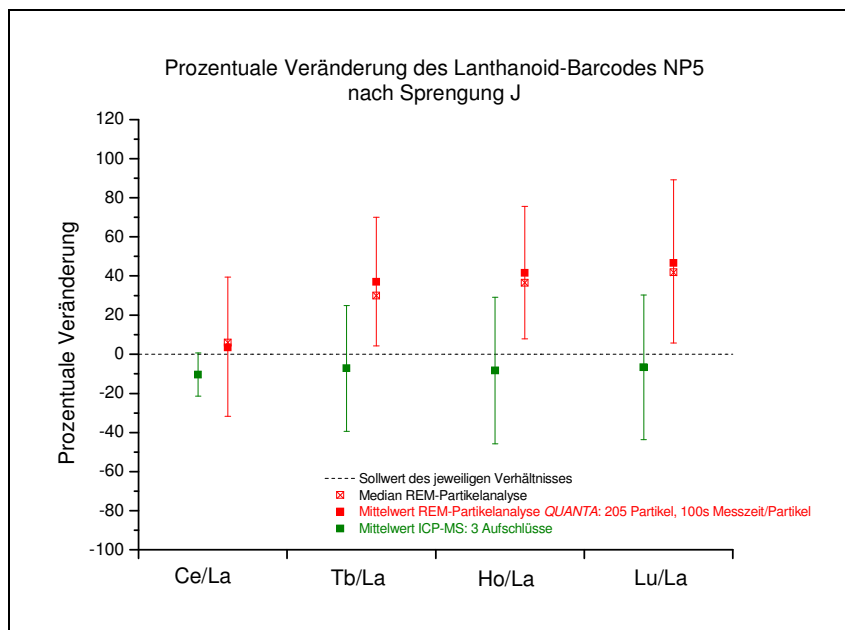


Abbildung 45 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung J

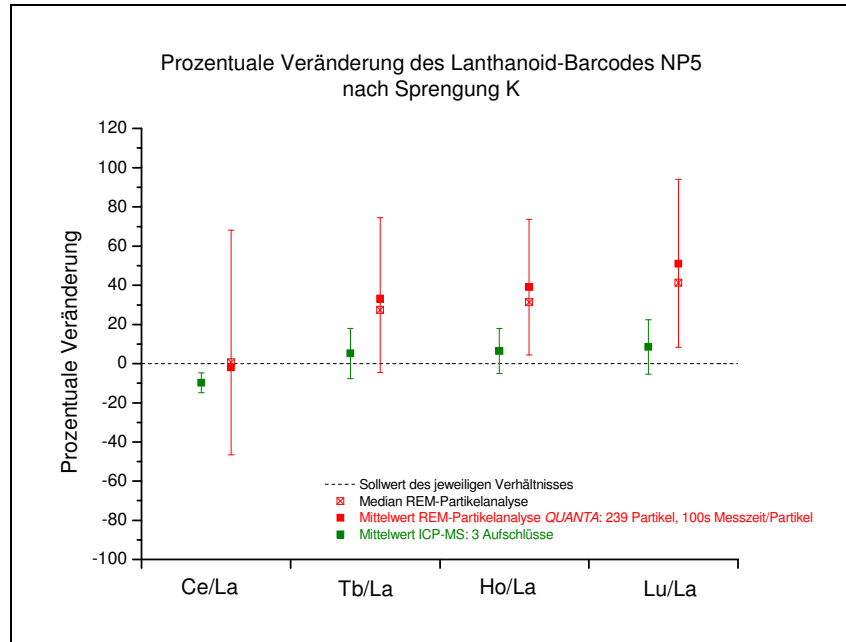


Abbildung 46 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung K

Die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der Sprengungen G-K zeigen eine Anreicherung der Lanthanoide Tb, Ho und Lu gegenüber La und insgesamt eine große Streuung der Lanthanoidverhältnisse. Die Lanthanoidverhältnisse der versprengten Partikel nehmen wie z. B. bei Lu/La nach Sprengung I ein um bis zu 110% gegenüber dem unversprengten Lanthanoid-Barcode verändertes Verhältnis an, während Ce/La in denselben Sprengungen keine signifikante Veränderung erkennen lässt.

Die Lanthanoidverhältnisse der Sprengungen L und M zeigen bei der REM-Partikelanalyse keine signifikante Veränderung (Abbildung 47 und 48). ICP-MS-Ergebnisse hierzu wurden in Vielhaber (2009) veröffentlicht.

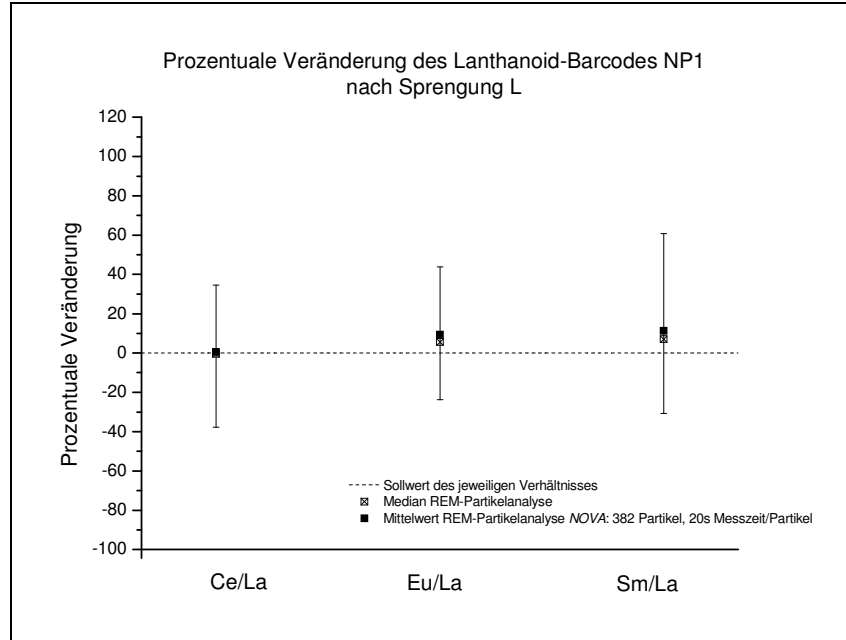


Abbildung 47 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP1 nach Sprengung L

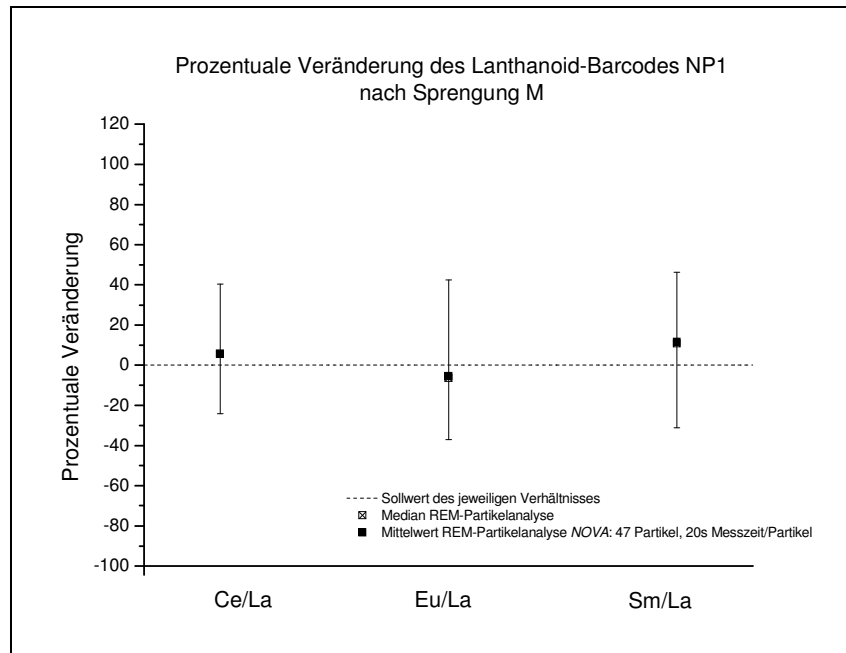


Abbildung 48 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP1 nach Sprengung M

Insgesamt ist bei Vergleich der analysierten Proben festzustellen, dass die ICP-MS-Ergebnisse auch nach einer Sprengung nur gering (<15%) von den ursprünglichen Verhältnissen abweichen. Die REM-Partikelanalyse liefert hingegen in einigen Lanthanoidverhältnissen (Tb/La, Ho/La, Lu/La) von den ursprünglichen Werten abweichende Befunde (teilweise 40-60%).



Unter Berücksichtigung des großen Fehlers in der REM-Partikelanalyse zeigen die Ergebnisse für die Lanthanoidverhältnisse Ce/La, Sm/La und Eu/La keine signifikante Veränderung nach Sprengung. Die Verhältnisse Tb/La, Ho/La und Lu/La inklusive ihrer Fehlergrenzen sind sowohl nach Sprengung des Lanthanoid-Barcodes NP4 (Sprengungen C-F) als auch nach Sprengung des Lanthanoid-Barcodes NP5 (Sprengungen G-K) deutlich von ihren Ausgangswerten verschoben, während Ce/La innerhalb derselben Sprengungen keine signifikante Änderung aufweist (siehe Abbildungen 38 bis 46).

Die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse zeigen nach der Explosion eine systematische Anreicherung der Elemente Tb, Ho und Lu relativ zu La.

Im Vergleich mit den ICP-MS-Ergebnissen, die keine Änderungen in den Lanthanoidverhältnissen nach Sprengung zeigt, resultiert dies in der Frage, ob die REM-Partikelanalyse bzw. die anschließende Röntgenmikrobereichsanalyse systematisch falsche Ergebnisse liefert.

Vergegenwärtigt man sich die unterschiedliche Probennahme für die beiden Methoden ICP-MS und REM-Partikelanalyse, könnte hieraus eventuell der Unterschied der Messergebnisse resultieren. Bei der Probennahme für die ICP-MS-Messungen werden Abwischproben der Aluminiumfolie genommen. Für die REM-Partikelanalyse wurde die Aluminiumfolie mit Leit-Tabs versehenen Probenhaltern (Stubs) abgetupft. Demnach müsste der Überbefund der REM-Partikelanalyse von Tb, Ho und Lu im Vergleich zu La auf ein selektives Abtupfen von Partikeln mit erhöhten Konzentrationen der entsprechenden Lanthanoide zurückzuführen sein. Zur Überprüfung dieser Unsicherheit wurden von mehreren Sprengungen ca. 1 cm<sup>2</sup> große Stücke der besprengten Aluminiumfolien ausgeschnitten, mit Kohlenstoff bedampft und direkt mittels REM-EDX analysiert. Diese Messungen erbrachten dieselben Ergebnisse wie die REM-Partikelanalyse der abgetupften Proben. Des Weiteren müsste sich die relative Abreicherung von La im Vergleich zu Tb, Ho und Lu in einer Anreicherung des Elementes in anderen Partikeln widerspiegeln. Dies konnte bei den manuellen Untersuchungen an den ausgeschnittenen Stücken der Aluminiumfolie nicht festgestellt werden.

Ebenso wurde die Probenaufnahme mittels Wattestäbchen für die Probennahme der ICP-MS überprüft. Hierzu wurden die abgewischten Aluminiumfolien ebenfalls direkt mittels REM-EDX untersucht. Die vollständige Probenaufnahme von Material auf der Aluminiumfolie konnte bestätigt werden.

Nach Überprüfung der möglichen Fehlerquellen werden die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse als vertrauenswürdig erachtet. Mögliche Gründe für die Differenz in den Ergebnissen werden in Kapitel 5.1 diskutiert.

Hinsichtlich der homogenen und nicht homogenen Verteilung der Lanthanoid-Barcodes in der Sprengmasse ist bei beiden Präparationsarten in den Verhältnissen Tb/La, Ho/La und Lu/La eine Anreicherung festzustellen. Die Verhältnisse Ce/La, Sm/La und Eu/La zeigen bei beiden Präparationsweisen keine Änderung der Verhältnisse. Die Verteilung der Markierungssubstanz innerhalb des Sprengkörpers hatte, bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sprengungen, keinen Einfluss auf das Verhalten der untersuchten Lanthanoide.

#### 4.3.4 Kontaminationsproblematiken

##### Kontamination mit Lanthanoid-Barcodes

Für die praktische Verwendung von Lanthanoid-Barcodes als Identifikations-Markierungssubstanz für Sprengstoffe ist die eindeutige Identifikation des Barcodes erforderlich. In den Ergebnissen der ICP-MS und REM-Partikelanalyse wurde die Problematik einer Kontamination mit einem anderen Lanthanoid-Barcode schon bei den Proben der Sprengung C deutlich. Abbildung 49 zeigt Ergebnisse der REM-Partikelanalyse einer Abtupfprobe der Sprengung C. Hier ist beispielhaft die Kontamination mit Partikeln der Zusammensetzung des Lanthanoid-Barcodes NP2 (LaCeSmEu) aus Sprengung A und / oder B und deren eindeutige Differenzierung von Partikeln mit der Zusammensetzung des Lanthanoid-Barcodes NP4 (LaCeTbHoLu) aus Sprengung C dargestellt.

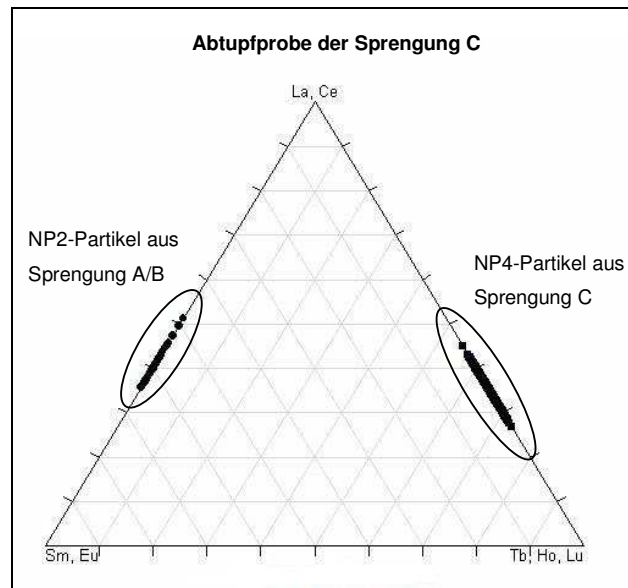


Abbildung 49 Kontamination einer Abtupfprobe der Sprengung C

## Ergebnisse

Eine eindeutige Differenzierung der unterschiedlichen Lanthanoid-Barcodes ist mit Hilfe der REM-Partikelanalyse möglich und liefert somit im Gegensatz zur ICP-MS Aufschluss über die Art und Zusammensetzung der Kontamination.

Ebenso muss zur eindeutigen Identifizierung die Unterscheidung von Lanthanoid-Barcodes, die sich aus den gleichen Lanthanoiden zusammensetzen und sich z. B. nur in einem ihrer Lanthanoidverhältnisse unterscheiden, gegeben sein. So unterscheidet sich der Lanthanoid-Barcode NP1 von NP2 (beide LaCeSmEu) nur durch auf Ce bezogene Verhältnisse. Für beide Barcodes wurden jeweils zwei Sprengungen durchgeführt (NP1 → Sprengungen A, B; NP2 → Sprengungen L, M). Die Proben der Sprengungen A und B wurden sowohl am *QUANTA* als auch am *NOVA* untersucht, die Proben der Sprengungen L und M nur am *NOVA*. Somit ergeben sich für jedes Lanthanoidverhältnis des versprengten Barcodes NP2 vier Messergebnisse im nachfolgenden Diagramm und für die des Barcodes NP1 zwei Messergebnisse für die Sprengungen L und M (Abbildung 50). Die jeweiligen Mediane und Mittelwerte sind zum Zwecke der Übersichtlichkeit weggelassen.

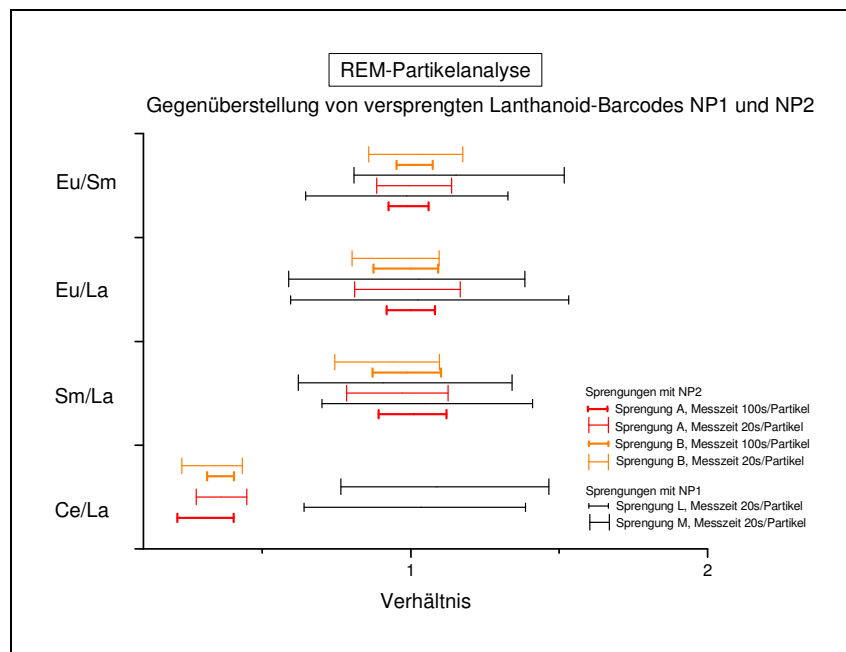
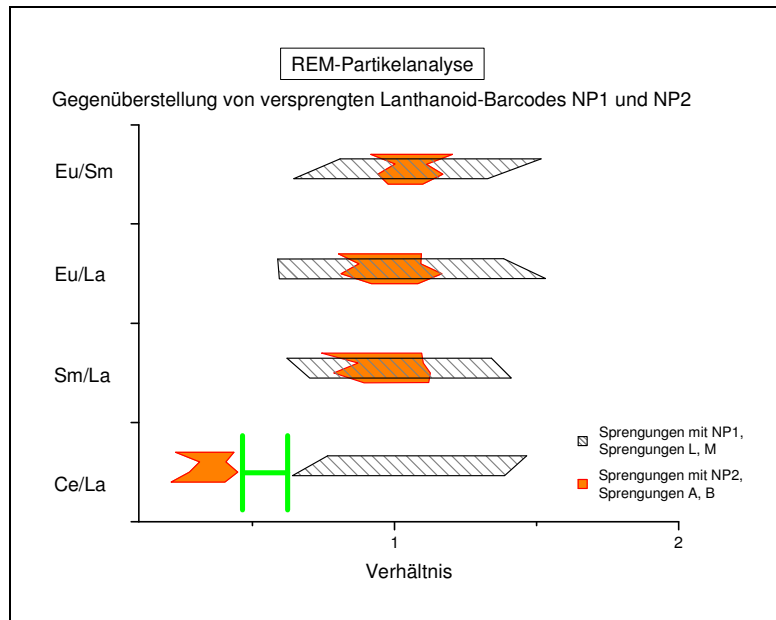


Abbildung 50 Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2

Um die Unterscheidung zwischen den versprengten Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2 hervorzuheben, wurden in der nachfolgenden Abbildung die maximalen Ausdehnungen der jeweiligen Lanthanoidverhältnisse inklusive deren Fehlergrenzen analog der Farbgebung in

## Ergebnisse

Abbildung 50, farblich eingerahmt (Abbildung 51). Grüne Markierungen lassen eine Differenzierung der unterschiedlichen Lanthanoid-Barcodes bei dem jeweiligen Verhältnis zu.



**Abbildung 51** Gegenüberstellung von Ergebnissen der REM-Partikelanalysen der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Lanthanoidverhältnisse der Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2 in Sm/La, Eu/La und Eu/Sm überschneiden und somit nicht zu unterscheiden sind. Gebildete Verhältnisse mit Ce wie z. B. Ce/La liefern jedoch auch nach Sprengung innerhalb der REM-Partikelanalyse die Möglichkeit der eindeutigen Differenzierung zwischen den Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2.

Analog zu der Vorgehensweise in den Abbildungen 50 und 51 werden nachstehend die Ergebnisse für die Gegenüberstellung der Lanthanoid-Barcodes NP4 und NP5 dargestellt (s. Abbildung 52 und 53). Für die Sprengungen des Lanthanoid-Barcodes NP4 (LaCeTbHoLu) ergeben sich innerhalb der ICP-MS-Untersuchungen vier Messergebnisse (Sprengungen C-F), für die des Lanthanoid-Barcodes NP5 fünf Messergebnisse (Sprengungen G-K). Die auf La bezogenen Ergebnisse der ICP-MS-Proben der Sprengungen G und H werden hier aufgrund der ungeklärten Kontamination nicht dargestellt.

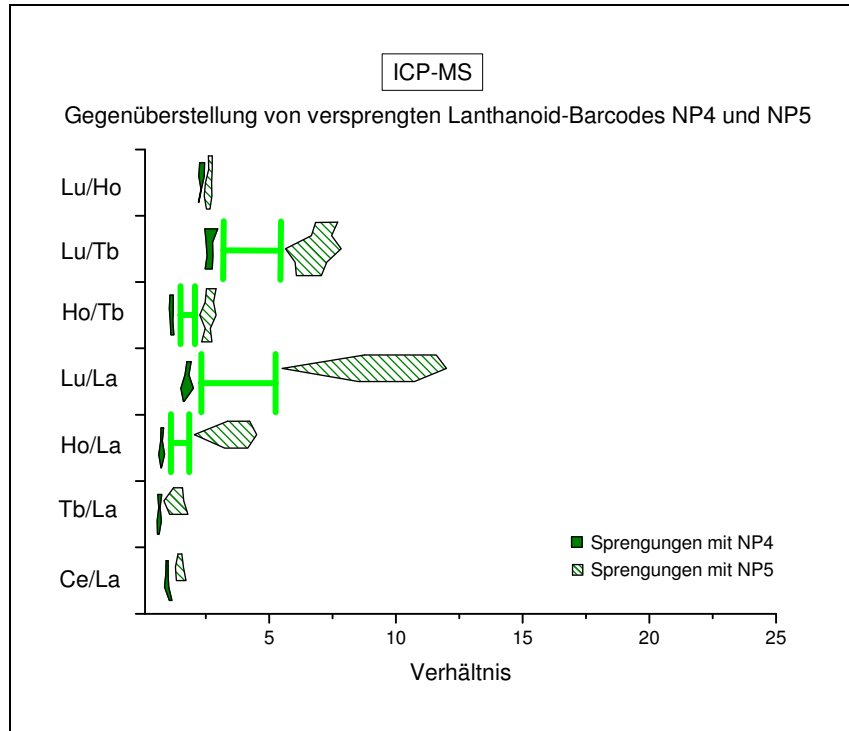


Abbildung 52 Gegenüberstellung von ICP-MS-Ergebnissen der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP4 und NP5

Eine Unterscheidung ist hier in den Verhältnissen Ho/La, Lu/La, Ho/Tb und Lu/Tb gegeben.

Abbildung 53 stellt analog die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse dar.

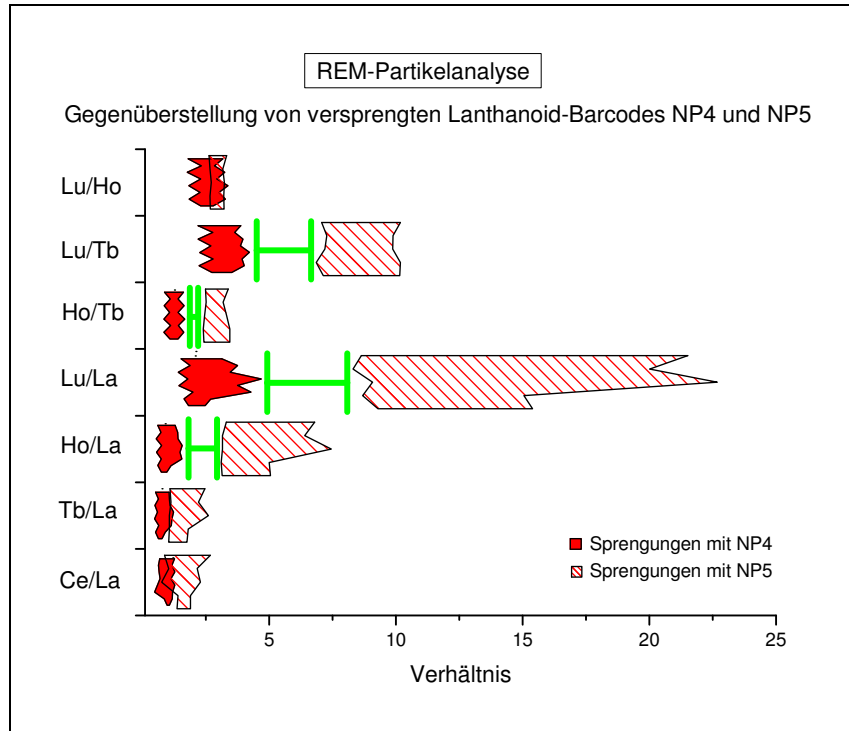


Abbildung 53 Gegenüberstellung von Ergebnissen der REM-Partikelanalysen der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP4 und NP5

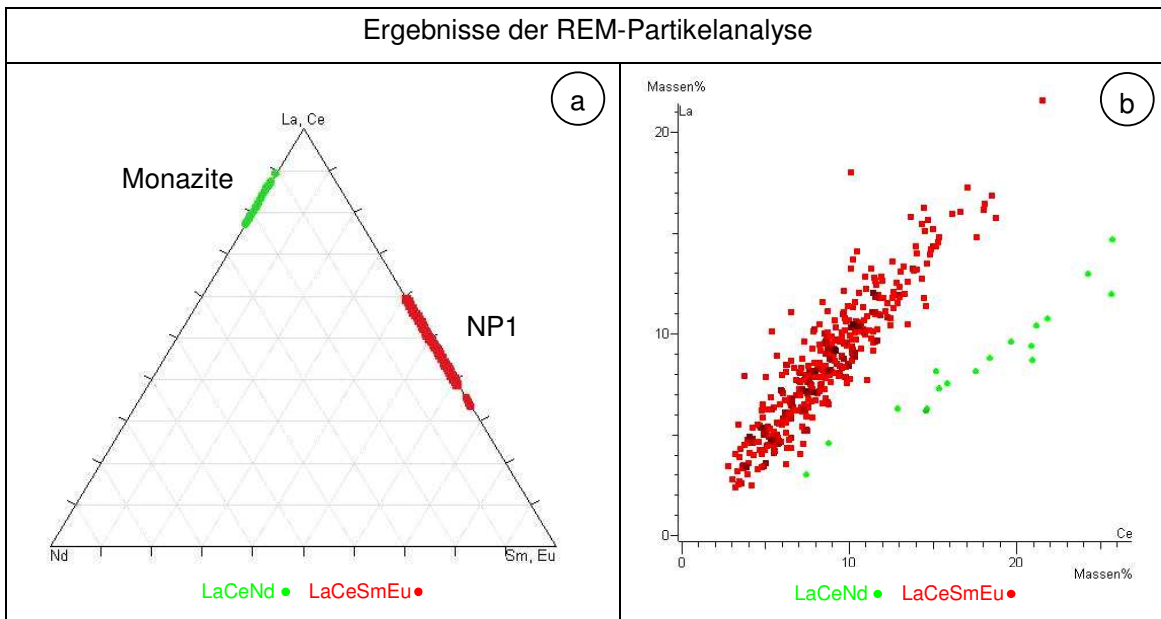
Auch hier ist eine Unterscheidung in den Verhältnissen Ho/La, Lu/La, Ho/Tb und Lu/Tb gegeben. Obwohl die Ergebnisse in den Verhältnissen eine starke Abweichung gegenüber den ICP-MS-Ergebnissen bzw. den Werten des unversprengten Lanthanoid-Barcodes aufweisen, ist die Unterscheidungsmöglichkeit bei denselben Lanthanoidverhältnissen wie in der ICP-MS gegeben.

Im Rahmen der durchgeführten Sprengungen konnte somit eine zweifelsfreie Differenzierung von zwei Lanthanoid-Barcodes, die nur hinsichtlich ihrer Lanthanoidverhältnisse untereinander variieren (NP1 und NP2; NP4 und NP5), auch nach Sprengung gezeigt werden.

Bei realen Sprengungen kann nicht ausgeschlossen werden, dass es möglicherweise zu einer Kontamination der Proben mit Lanthanoiden aus Umweltpartikeln kommen kann. Aufgrund ihrer vielfältigen chemischen und physikalischen Eigenschaften kommen Lanthanoide in einem weiten Anwendungsfeld zum Einsatz (Katalysatoren, Mikroelektronik, Optik, medizinischer Bereich, Düngemittel etc.). Eine gute Zusammenfassung der Verwendung von Lanthanoiden findet sich in Saez et al. (1998). Nachfolgend werden zwei mögliche Beispiele alltäglicher Kontaminationsquellen (Monazite in Bodenmatrizes und Partikel aus Zündsteinen von Feuerzeugen) mit Lanthanoiden dargestellt.

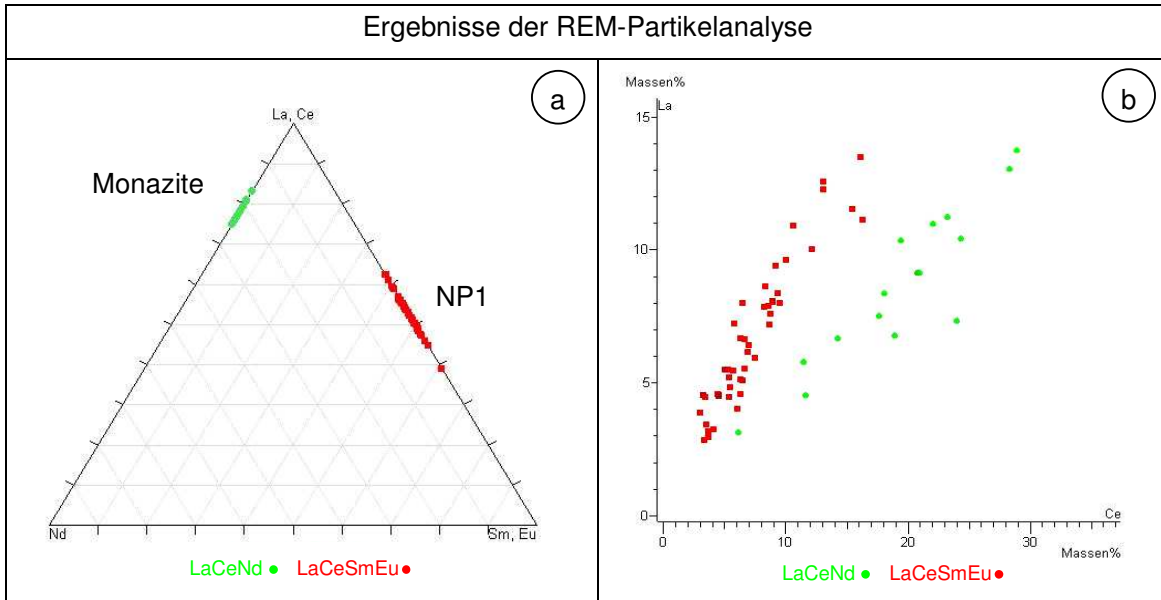
### Kontamination in Böden mit Lanthanoid-haltigen Partikeln

Die Sprengungen L und M wurden auf Monazit-haltigen Ton- und Sandböden ausgeführt, um eine mögliche Kontamination durch natürlich vorkommende Lanthanoide und deren Unterscheidungsmöglichkeiten von den Lanthanoid-Barcodes zu untersuchen. Minerale der Monazitgruppe bestehen aus Lanthoidphosphaten mit verschiedenen Lanthanoidverhältnissen (Okrusch et al., 2010) und könnten somit von Lanthanoid-Barcodes nicht zu unterscheiden sein. Abbildung 54 zeigt die Möglichkeit der eindeutigen Differenzierung zwischen den versprengten Partikeln des Lanthanoid-Barcodes NP1 (LaCeSmEu) und den Lanthanoid-haltigen Monaziten der Tonmatrix (LaCeNd) aufgrund der Lanthanoidart und des Lanthanoidverhältnisses Ce/La mittels der REM-Partikelanalyse.



**Abbildung 54 a) Differenzierung zwischen Monaziten der Tonmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund der Lanthanoidart b) Differenzierung zwischen Monaziten der Tonmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund des Lanthanoidverhältnisses Ce/La**

Abbildung 55 zeigt analog die Möglichkeit der eindeutigen Differenzierung zwischen den versprengten Partikeln des Lanthanoid-Barcodes NP1 und den Lanthanoid-haltigen Monaziten für die Sprengung auf der Sandmatrix mittels der REM-Partikelanalyse.



**Abbildung 55 a) Differenzierung zwischen Monaziten der Sandmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund der Lanthanoidart b) Differenzierung zwischen Monaziten der Sandmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund des Lanthanoidverhältnisses Ce/La**

### **Kontamination mit Lanthanoid-Partikeln als Umsetzungsprodukte von Zündsteinlegierungen in Feuerzeugen**

Im Rahmen der Verwendung von Auermetallen (versch. pyrophore Ce-Fe-Legierungen) als Zündsteine in Feuerzeugen sind speziell Elementvergesellschaftungen von La, Ce und Fe vorzufinden, aber auch Vergesellschaftungen mit Pr und Nd (Briehl, 2008). Die Untersuchung einer Abtupfprobe von den Händen eines Rauchers, dessen Feuerzeug einen Zündstein enthält, kann in einem Fund von Lanthanoid-haltigen Partikeln resultieren. Sie stellen somit eine mögliche Einschränkung für die eindeutige Identifizierung von Lanthanoid-Barcodes dar. Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen mögliche Elementvergesellschaftungen von Partikeln aus Zündsteinen von Feuerzeugen.



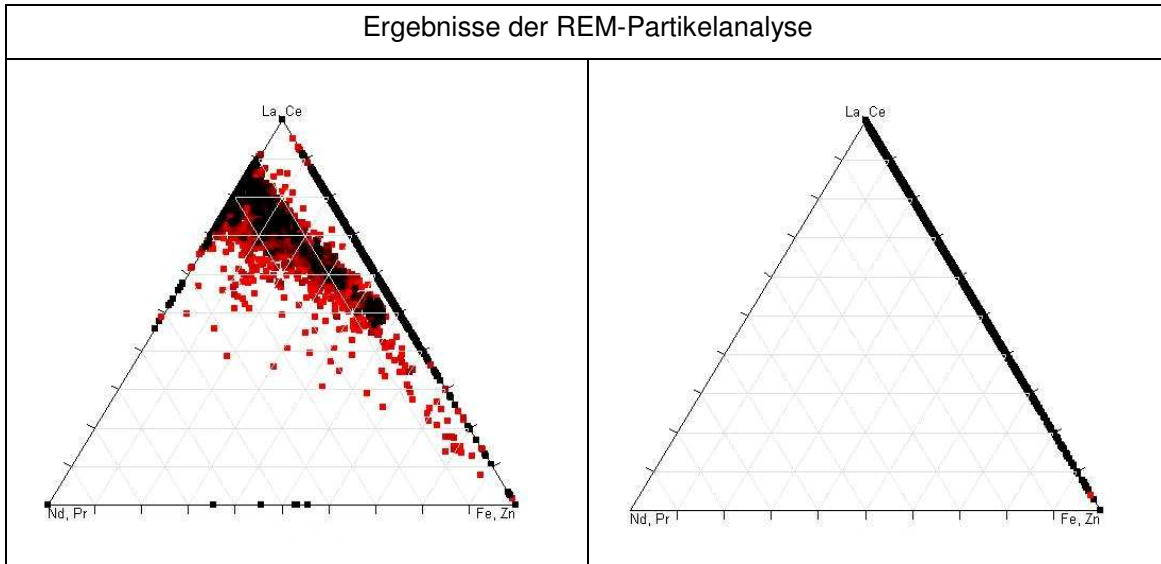


Abbildung 56 Beispiel 1: Elementvergesellschaftungen von Lanthanoiden aus Zündsteinen von Feuerzeugen

Abbildung 57 Beispiel 2: Elementvergesellschaftungen von Lanthanoiden aus Zündsteinen von Feuerzeugen

Von den bisher versprengten und untersuchten Lanthanoid-Barcodes sind sie durch ihre Vergesellschaftung mit den Elementen Fe und Zn eindeutig zu unterscheiden. Im Fall von Partikeln, die nur aus Lanthanoiden bestehen (siehe z. B. linke Flanke in Abbildung 56), ist die Differenzierung zu den Lanthanoid-Barcodes bei gleichen Elementverhältnissen und ohne weitere diskriminierende Elemente nicht gegeben.

Zusammenfassend betrachtet ist die Aufklärung einer Kontamination mittels REM-Partikelanalyse immer dann möglich, wenn sich die Lanthanoide der Kontaminationsquellen in wenigstens einem Lanthanoidverhältnis oder in ihrer Elementvergesellschaftung von den Lanthanoid-Barcodes unterscheiden.

#### 4.3.5 Morphologie und Struktur der versprengten Lanthanoid-Barcodes

Um Rückschlüsse auf Prozesse, die Partikel während einer Explosion durchlaufen, ziehen zu können, wurden die versprengten Partikel mittels TEM und EBSD untersucht.

Die vorgenommenen TEM- und EBSD-Messungen erbrachten keine Hinweise auf eine Kristallinität der versprengten Partikel.

Abbildung 58 bis Abbildung 60 zeigen REM-Aufnahmen der besprengten Folie der Sprengung E. Hierzu wurden Stücke aus der Aluminiumfolie ausgeschnitten, auf mit Leit-Tabs versehene Probenhalter (Stubs) geklebt und direkt mittels REM-Analytik untersucht. Zu sehen sind aufgeplatzte Schmelzperlen und Schmelzfäden, die sich aus den Lanthanoiden der Barcodes zusammensetzen und andere Agglomerate, die aus Si bestehen. Da der bei

## Ergebnisse

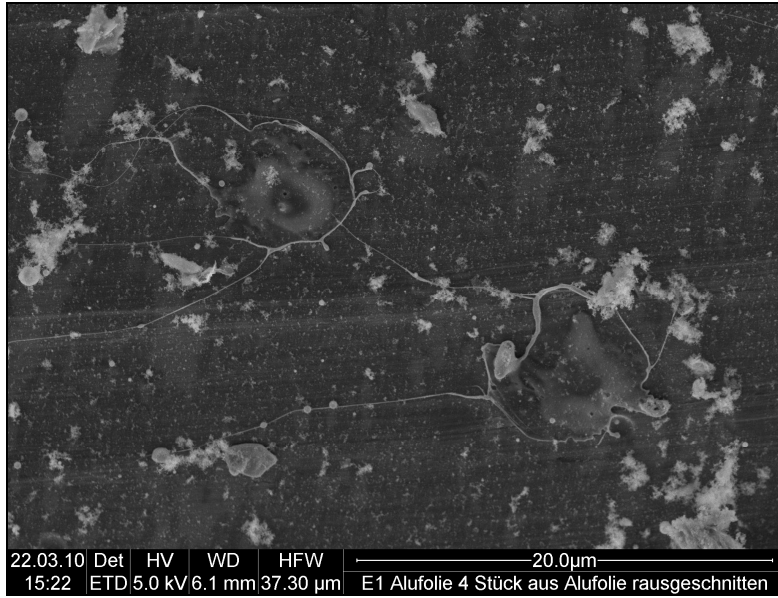
diesen Sprengungen verwendete Sprengstoff Seismoplast auf Silikonölbasis plastifiziert ist, stellen diese Agglomerate vermutlich Umsetzungsprodukte des versprengten Silikonöls dar.



**Abbildung 58 Aufgeplatzte Schmelzperle auf der Aluminiumfolie der Sprengung E**

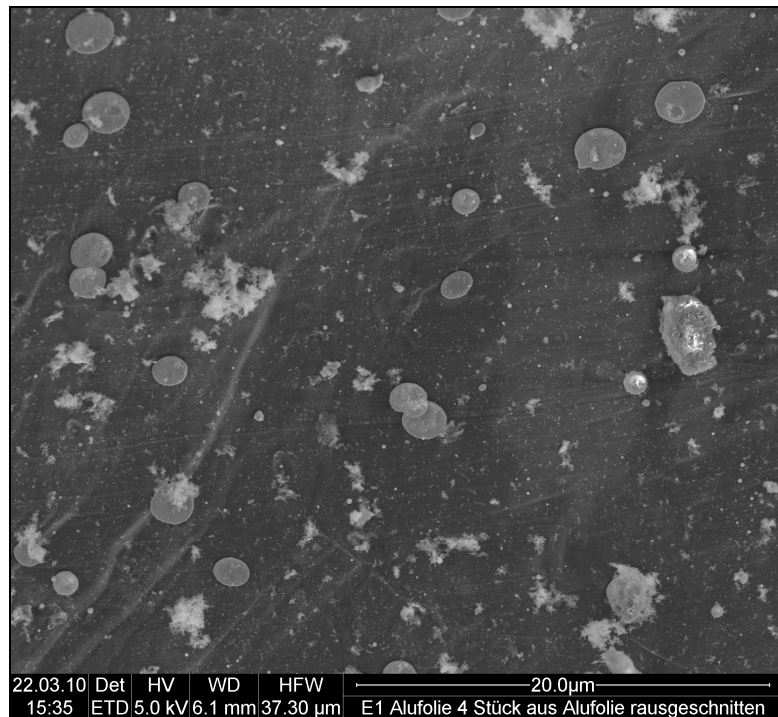
Die zwei weiß markierten Partikel in Abbildung 58 zeigen die typische Partikelform der versprengten Lanthanoid-Barcodes, die auf den Abtupfproben bei der automatischen Partikelanalyse beobachtet wurden.

Abbildung 59 zeigt neben zwei aufgeplatzten Schmelzperlen mit Schmelzfäden in größerem Maßstab wiederum Si-haltige Agglomerate.



**Abbildung 59 Aufgeplatzte Schmelzperlen mit Schmelzfäden, Si-haltige Agglomerate**

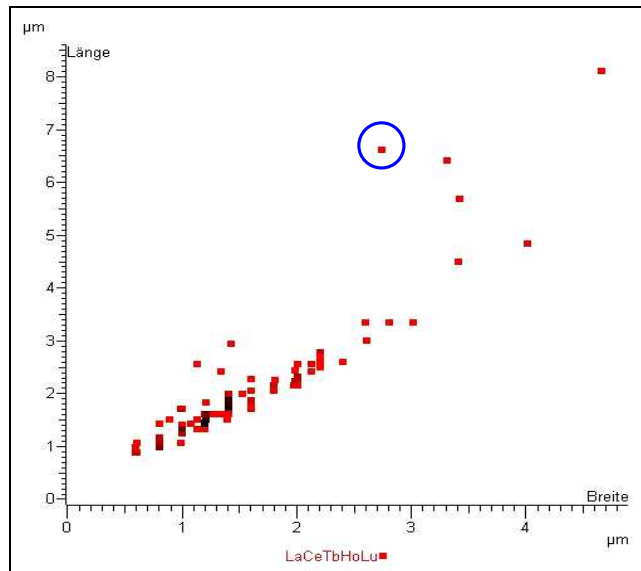
In Abbildung 60 sind die Schmelzperlen schon vor Auftreffen auf der Folie weitgehend abgekühlt und haben somit nur noch ihre äußere Form dem durch das Auftreffen auf der Folien entstehenden Druck angepasst. Sie sind hinsichtlich ihrer Morphologie gegenüber einer idealen Kugelform abgeflacht.



**Abbildung 60 Schmelzperlen und Si-haltige Agglomerate**

## Ergebnisse

Die auf den Abtupfproben gefundenen Formen und Strukturen der versprengten Lanthanoid-Barcodes entsprechen fast immer einer idealen Kugelform (s. weiß markierte Partikel Abbildung 58). Die Partikelanalyse erbringt zwar nur zweidimensionale Messungen, jedoch ergab sich innerhalb der vorgenommenen morphologischen Beobachtungen aller Lanthanoid-haltigen, versprengten Partikel immer der Rückschluss auf eine Kugelform. Abbildung 61 zeigt beispielhaft das Längen- zu Breitenverhältnis der Lanthanoid-Barcode-Partikel der Abtupfprobe E1.



**Abbildung 61** Breite – Längenverhältnis der versprengten Lanthanoid-Barcode-Partikel der Abtupfprobe E1

Blau markiert ist ein vom idealen Verhältnis 1:1 abweichender Partikel. Abbildung 62 zeigt beispielhaft das Negativ eines Rückstreubildes der Abtupfprobe E1 der Sprengung E. Die blaue Markierung zeigt den vom idealen Verhältnis abweichenden Partikel aus Abbildung 61.

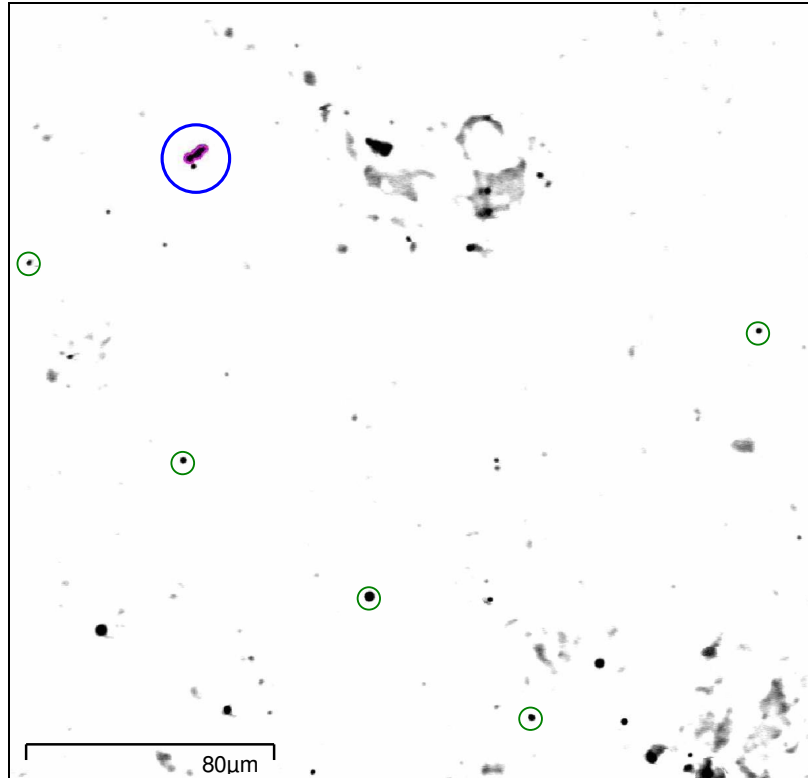
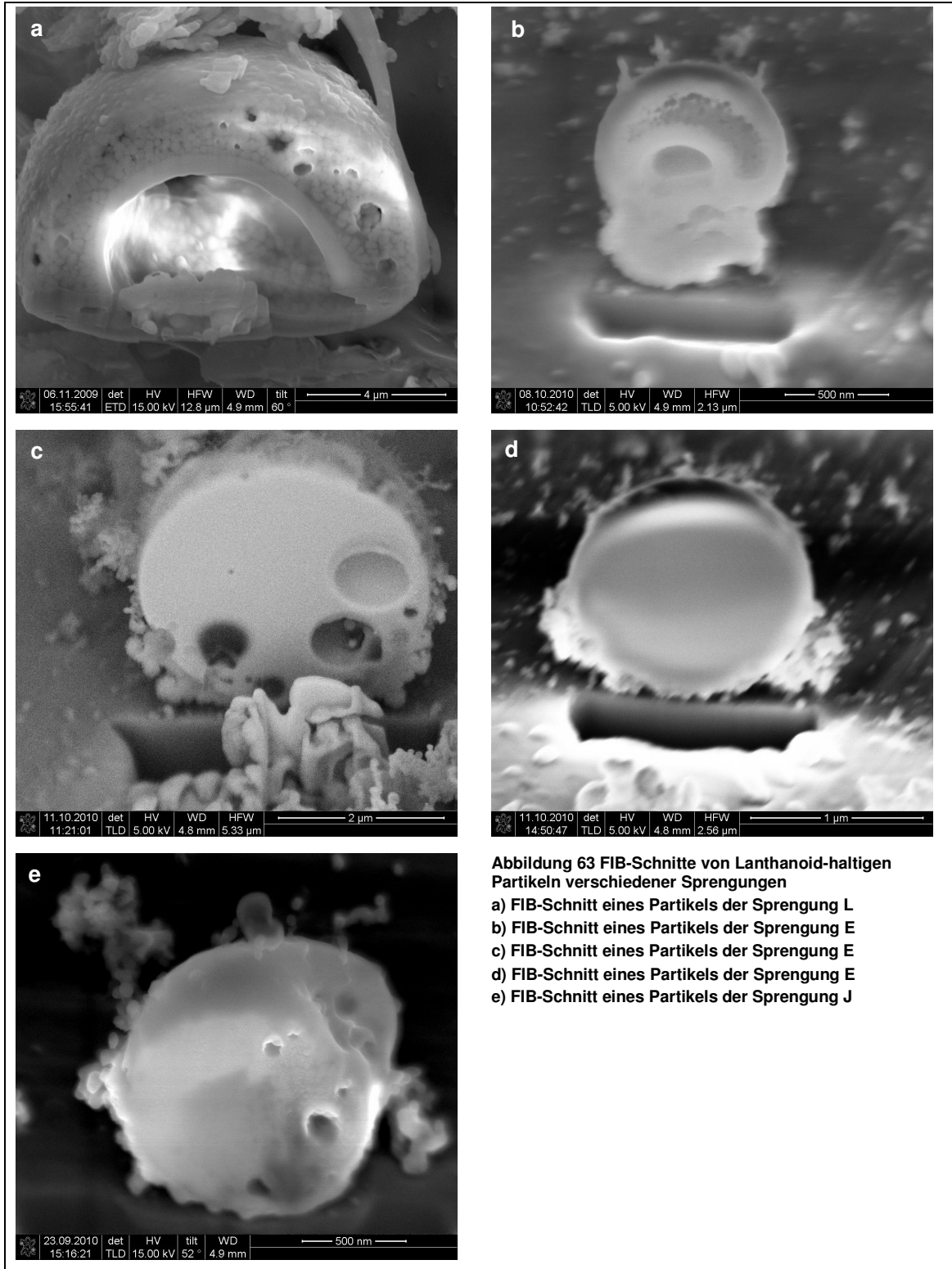


Abbildung 62 Negativ des Rückstreubildes eines ausgewählten Bereiches der Abtupfprobe E1A1

Dieser von der REM-Partikelanalyse als ein einziger angesehen Partikel besteht tatsächlich aus drei aneinandergereihten Partikeln. Sie liegen so dicht zusammen, dass die Helligkeit des Rückstreubildes zwischen den Partikeln über dem Schwellenwert liegt. Somit werden diese drei Partikel von der Partikelanalyse als ein großer Partikel angesehen. Grün markiert sind einige ausgewählte versprengte Lanthanoid-Barcode Partikel mit idealem Längen- zu Breitenverhältnis von 1:1.

Von dem idealen Längen- zu Breitenverhältnis (1:1) einer Kugel abweichende Partikel sind in allen durchgeführten Untersuchungen die Ausnahme und entsprechen, wie z. B. bei dem zusätzlich in blau markierten Partikel aus Abbildung 61 eher einer Aneinanderreihung von mehreren kleineren Partikeln, die bei der Rückstreuaufnahme nicht differenziert wurden (s. blau markierter Partikel in Abbildung 62).

Um Aufschluss über die innere Struktur der versprengten Lanthanoidpartikel zu erhalten, wurden einige ausgewählte Partikel mittels FIB manipuliert. Die folgenden Abbildungen zeigen einige ausgewählte REM-Aufnahmen der angefertigten FIB-Schnitte.



Die in Abbildung 63 gezeigten Strukturen lassen alle eine mehr oder weniger ideale Kugelform erkennen. Typisch für den Vorgang einer schnellen Volumenreduzierung während

eines Abkühlvorgangs sind die eingeschlossenen Gasblasen. Bei den Partikeln der Abbildungen 63a, 63b und 63e kann ein Hohlraum im Inneren von einer äußeren Schicht, die sich anscheinend aus kleineren Partikeln zusammensetzt, unterschieden werden. Der Partikel aus Abbildung 63c weist eingeschlossene Gasblasen auf, jedoch sind bei diesem keine Unterschiede bzgl. einer Innen-Außen Struktur zu erkennen. Möglicherweise stellen die verschiedenen morphologischen Befunde auch unterschiedliche Reaktionsstadien der versprengten Partikel dar. Manche Partikel könnten sich eventuell eher als Folge von druckabhängigen Prozessen gebildet haben. Möglicherweise wurden sie bei der Explosion weggeschleudert und unterlagen damit weniger den thermischen Prozessen. Andere Partikel (Abbildung 63d) sind komplett aufgeschmolzen. Auch könnten Partikel wie 63a, 63b oder 63e mögliche Endprodukte von primär-sekundär Prozessen bei Partikelbildung aus der Gasphase darstellen. Angesichts der Vielzahl der bei einer Explosion entstehenden Partikel zeigen diese Befunde sicherlich nur einen Ausschnitt der möglichen Innenstrukturen der versprengten Lanthanoid-Barcodes.

## **5 Diskussion**

### ***5.1 Ursachen für die unterschiedlichen Befunde zwischen ICP-MS-Analyse und REM-Partikelanalyse***

Die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse zeigen nach Explosion eine systematische Anreicherung der Elemente Tb, Ho und Lu im Vergleich zu La, während bei Ce, Sm und Eu keine An- oder Abreicherung relativ zu La zu erkennen ist. Innerhalb der ICP-MS-Untersuchungen konnte hingegen keine Veränderung der Lanthanoidverhältnisse beobachtet werden. Nachfolgend werden mögliche Gründe für die Unterschiede der Messergebnisse zwischen den zwei Methoden erörtert.

#### **5.1.1 Mögliche Fehlerquellen**

Da die Analyseergebnisse der Säureaufschlüsse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes gute Übereinstimmung sowohl mit den ICP-MS- und TXRF-Messergebnissen der WWU (Vielhaber, 2009), als auch mit den Ergebnissen der REM-Analytik zeigen, kann eine selektive Anreicherung einiger Lanthanoide durch die Probenaufbereitung der ICP-MS ausgeschlossen werden.

Ebenso scheidet aufgrund der Vergleichbarkeit der ICP-MS-Daten der unversprengten Lanthanoid-Barcodes mit den Ergebnissen der REM-Partikelanalyse ein systematischer Messfehler der REM-Partikelanalyse als Grund für solch gravierende Veränderungen einiger Lanthanoidverhältnisse aus.

Die Überprüfungen der verschiedenen Probenahmetechniken für die Untersuchungen mittels ICP-MS und REM-Partikelanalyse erwiesen sich ebenfalls nicht als Fehlerquelle für die unterschiedlichen Befunde (s. Ende Kapitel 4.3.3).

Sowohl die ICP-MS-Messergebnisse als auch die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse wurden nach Überprüfung möglicher Fehlerquellen als vertrauenswürdig erachtet. Demzufolge muss ein Fraktionierungsmechanismus vorliegen, der die Unterschiedlichkeit der Messergebnisse zwischen den beiden verwendeten Methoden erklärt.



### 5.1.2 Theorie der Lanthanoidfraktionierung

Fraktionierungen von Lanthanoiden sind in der Literatur im Hinblick auf Kristall-Schmelz-Verteilungskoeffizienten bekannt (Okrusch et al., 2010).

Im Rahmen der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten TEM- und EBSD-Untersuchungen liegen keine Hinweise auf die Kristallinität der versprengten Partikel vor. Angesichts der sehr schnellen Aufheiz- und Abkühlungsprozesse bei einer Explosion ist dies durch das Auftreten einer unterkühlten Schmelze innerhalb der Partikel erklärbar. Die morphologischen Betrachtungen aus Kapitel 4.3.5, wie z. B. die eingeschlossenen Gasblasen und komplett aufgeschmolzene Partikel unterstützen diese Annahme. Eine Fraktionierung der versprengten Lanthanoidverhältnisse aufgrund unterschiedlicher Ionenradien der Lanthanoide kann im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen ausgeschlossen werden, da dies nur durch ein fraktionierendes Verhalten bei Gitterplatzbesetzung in Kristallen erklärbar wäre.

Die Ursache der Fraktionierung ist somit eher hinsichtlich physikalischer Eigenschaften der Lanthanoide zu vermuten.

Einen weiteren Anhaltspunkt in der Beobachtung von Elementfraktionierungen, speziell bzgl. der Seltenerdelemente, bieten die Forschungen auf dem Gebiet der Astronomie (Davis et al., 2005; Stosch, 2000; Berger et al., 2010). Aufgrund der geringen Dichte der Gasphase des solaren Nebels ( $\sim 10^{-3}$  atm) findet eine Kondensation in eine feste Phase statt. Die Kondensationsabfolge wird hier anhand des Einbaus von Spurenelementen in Hauptmineralen von Chondriten in Abhängigkeit ihrer Kondensationstemperatur nachvollzogen. Chondrite stellen, da sie nach ihrer Bildung nicht mehr aufgeschmolzen wurden und somit keine sekundäre Fraktionierung der Seltenerdelemente stattgefunden hat, undifferenzierte Materie des frühen Sonnensystems dar. Während der Abkühlungsphase des solaren Nebels kondensieren zuerst schwerflüchtige Oxide wie Aluminium-, Titan- und Kalziumoxide und bilden die sogenannten Kalzium-Aluminium-reichen Einschlüsse (calcium-aluminium-rich inclusions, CAI). In Abhängigkeit der Kondensationstemperatur folgen Uran und Thorium, sowie die Seltenerdelemente. Da die Konzentration der Seltenerdelemente zu gering ist, um reine Oxide ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) zu bilden, findet man sie in den Hochtemperaturkondensaten, wie den CAIs, angereichert vor. Anhand des Einbaus der Seltenerdelemente in die Hauptminerale der CAIs wird dementsprechend ihre Kondensationsabfolge und somit ihre Fraktionierung gegenüber der Ausgangszusammensetzung des solaren Nebels nachvollzogen. Eine Vielzahl von

Verteilungsmustern der SEE in den CAIs kann durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten zwischen Gasphase und fester Phase bei der Kondensation des solaren Nebels erklärt werden. Die thermodynamischen Berechnungen der Verteilungskoeffizienten der SEE zwischen der Gasphase und den Kondensaten beruhen jedoch darauf, dass die SEE in der Gasphase in Form ihrer Monooxide vorliegen (LnO). Infolgedessen reagieren diese Verteilungskoeffizienten und demnach die SEE-Verteilungsmuster empfindlich auf Änderungen der Sauerstoff fugazität.

Die SEE-Verteilungsmuster von CAIs werden generell in drei Gruppen unterteilt. Typ I weist nahezu unfraktionierte Häufigkeitsverhältnisse der SEE untereinander auf. Die SEE-Muster der Gruppe II weisen Eu-, Tm- und Yb-Anomalien auf, während die Muster des Typs III Anomalien bzgl. Eu und Yb aufzeigen. Auch die Muster von anderen Einschlüssen, wie z. B. den Fun (fractionated unknown nuclear)-Einschlüssen, zeigen aufgrund der Entstehung unter anscheinend stark oxidierenden Bedingungen starke Ce-Anomalien.

Die unter verschiedenen Bedingungen entstandenen SEE-Verteilungsmuster von Meteoriteneinschlüssen liefern jedoch keine Übereinstimmung mit den nach Sprengungen beobachteten Anreicherungen von Tb, Ho und Lu im Vergleich zu La und der gleichzeitigen, nicht signifikanten Konzentrationsveränderung der Lanthanoide Ce, Sm und Eu im Verhältnis zu La. Dies ist möglicherweise durch die unterschiedlichen Druckbedingungen erklärbar. Während im solaren Nebel Drücke von ca.  $10^{-3}$  atm geherrscht haben, sind bei Explosionen von formbarer Sprengmasse (vergleichbar mit dem in der Arbeit verwendeten Seismoplast) Drücke von ca. 110 kbar ( $\sim 1,08 \cdot 10^5$  atm) gemessen worden (Fraunhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe, 1986). Infolgedessen findet im solaren Nebel eine Kondensation von Gasphasen zu fester Materie statt. Bei Explosionen hingegen entsteht aufgrund der hohen Drücke eine flüssige Phase, was durch die morphologischen Betrachtungen (s. Kapitel 4.3.5) nachgewiesen werden konnte. Ebenso bestehen Unterschiede hinsichtlich der Geschwindigkeit der Reaktionsprozesse. Die morphologischen Befunde der versprengten Lanthanoid-Barcodes sprechen für eine unterkühlte Schmelze, was einen extrem kurzen Reaktionsprozess impliziert.

In einer Studie von Cahill et al. von 1982 wurden Elementfraktionierungen in den Produkten von Müllverbrennungsanlagen beobachtet. Elemente wie Mn, Si und Al bzw. deren Umsetzungsprodukte kondensieren bei Abkühlung der Gasphase oberhalb von  $1550^\circ\text{C}$ , wohingegen Elemente wie Cd und Pb bzw. deren Umsetzungsprodukte wie CdO oder PbS in der Hochtemperaturzone der Verbrennungsanlage unterhalb von  $1550^\circ\text{C}$  kondensieren und sich auf den Oberflächen der zuerst ausgeschiedenen Produkte ablagern. Der postulierte

Fraktionierungsmechanismus entspricht demnach Verflüchtigungs- und Kondensationsprozessen in Abhängigkeit der Temperaturbeständigkeit der Komponenten und deren Umsetzungsprodukten. Auch wenn in dieser Veröffentlichung keine Untersuchungen speziell zu Lanthanoiden erfolgten, ist ein solcher Fraktionierungsmechanismus für die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Fraktionierung der Lanthanoide denkbar und liefert mögliche Erklärungsansätze.

Analoge Fraktionierungsmechanismen werden auch in der LA-ICP-MS beobachtet. 1998 kamen Eggins et al. durch ihre Untersuchungen zu dem Schluss, dass sich die in der LA-ICP-MS beobachtete Elementfraktionierung auf von dem Ablationsprozess induzierte Mechanismen gründet. Die Untersuchungen beziehen sich sowohl auf ablatiertes Material, welches direkt von der ICP-MS analysiert wurde als auch auf residuale Ablationsprodukte um den Ablationskrater, welche durch den ersten Ablationsvorgang entstanden und in einem zweiten Messlauf ablatiert und mittels ICP-MS untersucht wurden. Nach Eggins et al. führen die unterschiedlichen Volatilitäten der Elemente dazu, dass sich aus dem abkühlenden Plasma refraktäre Phasen / Elemente vor Phasen / Elementen mit höherer Volatilität ausscheiden bzw. kondensieren. Die durch den Ablationsprozess entstandenen und zu der ICP-MS transportierten Teilchen repräsentieren somit nicht die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und führen infolgedessen zu der beobachteten Elementfraktionierung.

REM-EDX-Messungen eines Laser-Ablationskraters und weiterer Ablationsprodukte in einer Studie von Motelica-Heino et al. (2001) zeigen eine Anreicherung von höher siedenden, sprich refraktären Elementen in Fragmenten und Schmelzperlen gegenüber dem nicht ablatierten Ausgangsmaterial. Zwei Thesen wurden für die Elementfraktionierung aufgestellt. Nach der ersten Theorie können partielles Schmelzen und selektive Verdampfung zu der Verteilung zwischen der Feinstaub- und Dampfphase führen. Zum Anderen könnten aber auch Kondensationsprozesse in Abhängigkeit der Schmelztemperatur der Elemente für die Fraktionierung ebenso verantwortlich sein. Beide Prozesse resultieren in einer Abreicherung von volatilen Elementen und einer Anreicherung von refraktären Elementen in dem untersuchten geschmolzenen, residualen Material. Da die Untersuchungen mittels REM-EDX auf Aerosolprodukte im  $\mu\text{m}$ -Bereich beschränkt sind, wird in der Publikation die Entwicklung neuer Strategien vorgeschlagen, um Produkte im nm-Bereich untersuchen zu können.

Ein in verschiedenen Partikelgrößen resultierender Fraktionierungsmechanismus in der LA-ICP-MS wurde durch Studien von Guillong et al. (2003) sowie Kuhn et al. (2003, 2004) belegt. Innerhalb der von der Laserablation induzierten Elementfraktionierung werden volatilere Elemente in der Gasphase bzw. kleinen Partikeln angereichert, während höher

siedende Elemente in den größeren Partikeln angereichert sind. Die unvollständige Verdampfung, Atomisierung und Ionisierung im Plasma der ICP führt zu weiteren Fraktionierungsprozessen.

Weitere Beweise für einen in verschiedenen Partikelgrößen resultierenden Elementfraktionierungsmechanismus liefern die Studien von Bleiner et al. (2004) und Outridge et al. (1997). FIB-Schnitte von laserinduzierten Ablationsprodukten in den Untersuchungen von Bleiner et al. (2004) zeigen runde Partikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich, auf deren Oberflächen Nanopartikelkondensate zu finden sind. In der Publikation wird eine primäre Entstehung der runden Partikel postuliert. Dies entspricht einer frühen Ausscheidung von Elementen mit höheren Siedepunkten aus der Gasphase und einer späteren Ausscheidung von Elementen mit niedrigeren Siedepunkten, die sich sekundär auf den primären entstehenden Partikeln ablagern.

Obwohl in den vorgestellten Studien der LA-ICP-MS keine Elementfraktionierung speziell bzgl. der SEE festgestellt wurde, ist dennoch der zur Elementfraktionierung führende Mechanismus in Abhängigkeit der Temperaturbeständigkeit für die untersuchten Elemente derselbe wie in den Studien der Müllverbrennungsprodukte und der Meteoriteneinschlüsse.

Bezogen auf die vorliegende Arbeit entsprächen diese Theorien einer Anreicherung von thermisch stabileren Lanthanoiden oder deren Umsetzungsprodukten in größeren Partikeln und einer Anreicherung von Lanthanoiden oder deren Umsetzungsprodukte mit geringerer Temperaturbeständigkeit in kleineren Partikeln. Dies könnte demnach eine Erklärung für die selektive Messung von Partikeln mit stark abweichenden Verhältnissen innerhalb der REM-Partikelanalyse sein. Da bei den REM-Partikelanalysen eine endliche Vergrößerung gewählt wurde (oberhalb derer EDX-Messungen nicht sinnvoll wären) wurden Partikel kleiner als  $0,19 \mu\text{m}$  ECD nicht detektiert und analysiert. Infolgedessen kann über die Zusammensetzung evtl. kleinerer und von der automatischen Partikelanalyse nicht analysierter Partikel keine Aussage getroffen werden. Bei den Abwischproben der ICP-MS hingegen wird bei der Probennahme das gesamte Material aufgenommen, mittels Säureaufschluss in Lösung gebracht und analysiert. Dies führt zur vollständigen Analyse aller Partikel und spiegelt demzufolge die Ausgangswerte der Lanthanoid-Barcodes wider.

Die angefertigten FIB-Schnitte an einigen wenigen versprengten, Lanthanoid-haltigen Partikeln liefern keine eindeutigen Befunde für eine sekundäre Ablagerung von Nanopartikelkondensaten auf evtl. primär entstandenen Partikeln. Die Abbildungen 63a, 63b, und 63e zeigen Partikel mit Hinweisen hierauf, jedoch weisen die EDX-Spektren von

verschiedenen Stellen der Querschnitte keine Unterschiede bzgl. der Lanthanoidverhältnisse auf. Dies müsste sich jedoch aus der Ablagerung von Lanthanoiden bzw. deren Umsetzungsprodukten mit geringerer Temperaturbeständigkeit auf Lanthanoiden bzw. deren Umsetzungsprodukten mit höherer Temperaturbeständigkeit ergeben. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass das durch die Elektronen der REM-Analytik angeregte Interaktionsvolumen zu groß ist, um die Feinheiten einer Separation zwischen Lanthanoiden mit größerer und kleinerer Temperaturbeständigkeit innerhalb eines einzelnen Partikels aufzuzeigen.

Des Weiteren müsste sich das in den versprengten Partikeln im Vergleich zu Tb, Ho und Lu abgereicherte La dem Fraktionierungsmechanismus entsprechend in sehr kleinen Partikeln finden, die bei den bisherigen Partikelanalysen nicht detektiert wurden. Auch manuelle Messungen an verschiedenen Teilbereichen konnten jedoch, unabhängig davon ob eine Abtupfprobe oder die besprengte Aluminiumfolie direkt untersucht wurde, keine Hinweise auf eine Anreicherung von La in anderen Partikeln liefern. Denkbar ist auch, dass sich die aufgrund ihrer geringeren thermischen Stabilität im Vergleich zu Tb, Ho und Lu zuerst verdampfende oder später kondensierende Lanthanoidkomponenten nicht hauptsächlich auf der Aluminiumfolie unterhalb des Sprengkörpers abgelagert haben. Es wurden Abtupfproben von den Betonwänden und auch den Abzügen der Sprengkammer genommen. Auch diese Proben lieferten keine Hinweise auf weitere La-Umsetzungsprodukte.

Festzustellen bleibt der Überbefund an Tb, Ho und Lu im Vergleich zu La, während andere untersuchte Lanthanoidverhältnisse (Ce/La, Ho/Tb, Lu/Tb, Lu/Ho) keine oder nur geringfügige Änderungen aufweisen. Nach den genannten Theorien der Elementfraktionierung müssten die Veränderungen der Lanthanoidverhältnisse mit den Schmelz-/Siedepunkten der Lanthanoid/-oxide oder anderen Umsetzungsprodukten korrelieren.

Da die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse nur in relativen Verhältnissen und nicht in absoluten Werten vorliegen, erfolgt in den nachstehenden Grafiken eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit physikalischen Parametern, die ebenfalls relativ zu La dargestellt sind. So ergeben sich die x-Werte in den Abbildungen 64 bis 66 aus der Differenz der physikalischen Werte des jeweiligen Lanthanoids zu La, während die y-Werte die Ergebnisse der REM-Partikelanalyse nach Sprengung darstellen. In Abbildung 64 sind die Schmelzpunktdifferenzen der Lanthanoide Ce, Tb, Ho, und Lu, bezogen auf La den prozentualen Veränderungen der Lanthanoid-Barcodes nach Sprengung gegenübergestellt. Ce besitzt beispielsweise einen Schmelzpunkt von 798 °C und La einen Schmelzpunkt von

918°C (Lide, 2006). Der dazugehörige x-Wert, die Differenz der Schmelzpunkte von Ce zu La, ergibt sich somit zu -120°C (Abbildung 64).

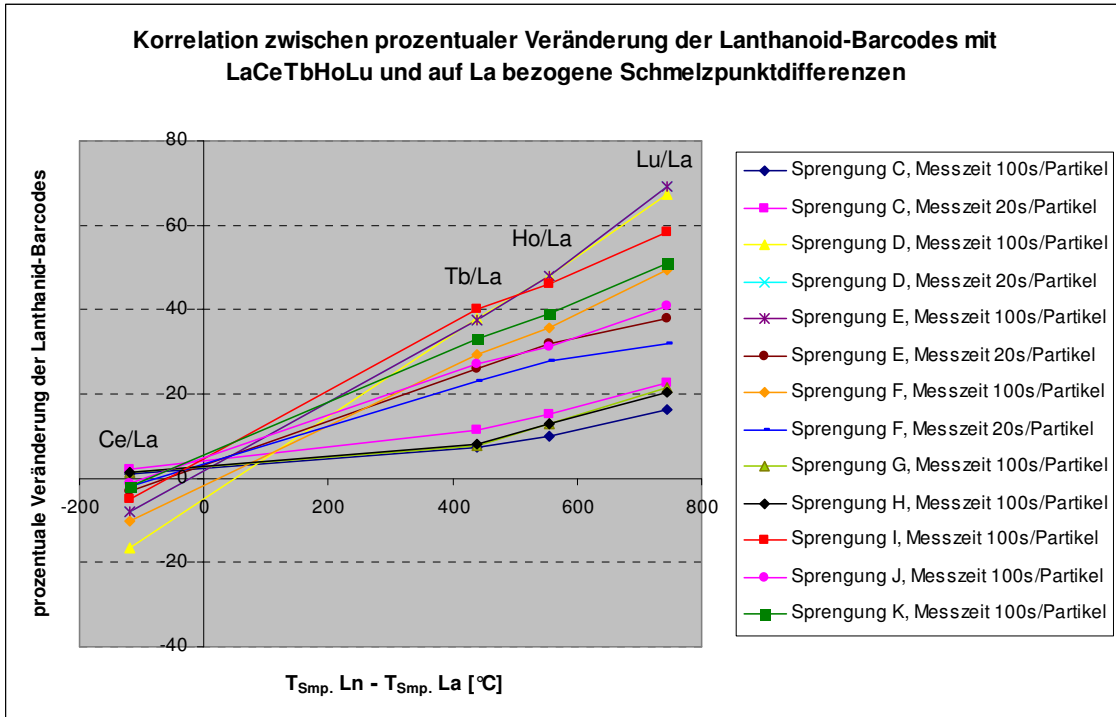
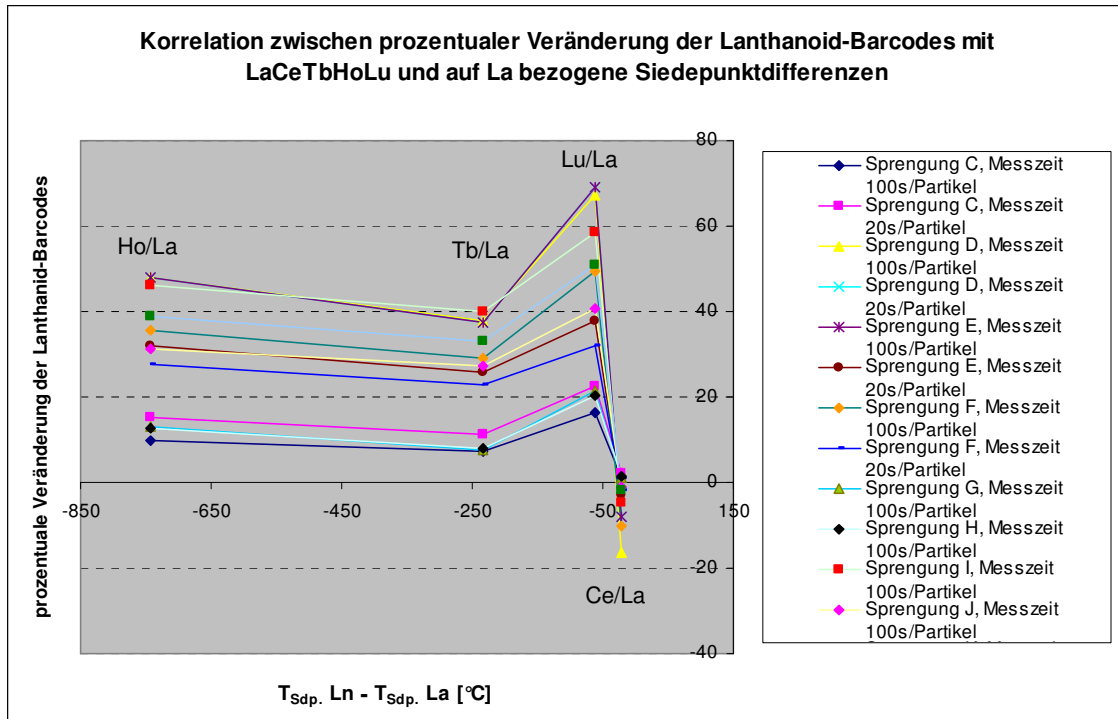


Abbildung 64 Korrelation zwischen prozentualer Veränderung der Lanthanoid-Barcodes mit LaCeTbHoLu und auf La bezogene Schmelzpunktdifferenzen

Während Abbildung 64 einen Zusammenhang zwischen den Differenzen der Lanthanoidschmelzpunkte und den Veränderungen der Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung aufzeigt, lässt sich in der Gegenüberstellung mit den Differenzen der Siedepunkte keine Beziehung erkennen (Abbildung 65).



**Abbildung 65** Korrelation zwischen prozentualer Veränderung der Lanthanoid-Barcodes mit LaCeTbHoLu und auf La bezogene Siedepunktdifferenzen

Ein Fraktionierungsmechanismus basierend auf den Siedepunkten der Lanthanoide scheint somit zumindest nicht der hauptursächliche Grund der Fraktionierung zu sein. In diesem Fall ist davon auszugehen, dass sich der Fraktionierungsmechanismus nicht auf eine Kondensationsabfolge aus der Gasphase oder ein selektives Verdampfen aus der Schmelzphase in Abhängigkeit der Siedepunkte der Lanthanoide gründet. Ebenso führen Gegenüberstellungen von Schmelz- und Siedepunkten der Lanthanoidoxide, wenn bekannt, mit den Veränderungen der Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung zu keinen Ergebnissen. Des Weiteren sind Schmelz- und Siedepunkte der Lanthanoidphosphate für Tb, Ho und Lu nicht erhältlich, so dass keine Korrelation mit den Veränderungen der Lanthanoidverhältnisse betrachtet werden kann. Zusätzlich müsste bei Vorliegen solcher Daten beachtet werden, dass die für diese Arbeit synthetisierten Lanthanoidphosphate aufgrund der Partikelgröße im  $\mu\text{-}$  bis  $\text{nm-}$ Bereich ein anderes physikalisches Verhalten aufweisen könnten als Lanthanoidphosphate in anderen Größenordnungen.

Da die Schmelzpunkte der Lanthanoide mit den atomaren Massen korrelieren, ergibt sich aus der Gegenüberstellung von den Massedifferenzen der Lanthanoide mit der Veränderung der Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung (Abbildung 66) ein ähnliches Korrelationsmuster analog der Gegenüberstellung mit den Schmelzpunktdifferenzen (Abbildung 64).

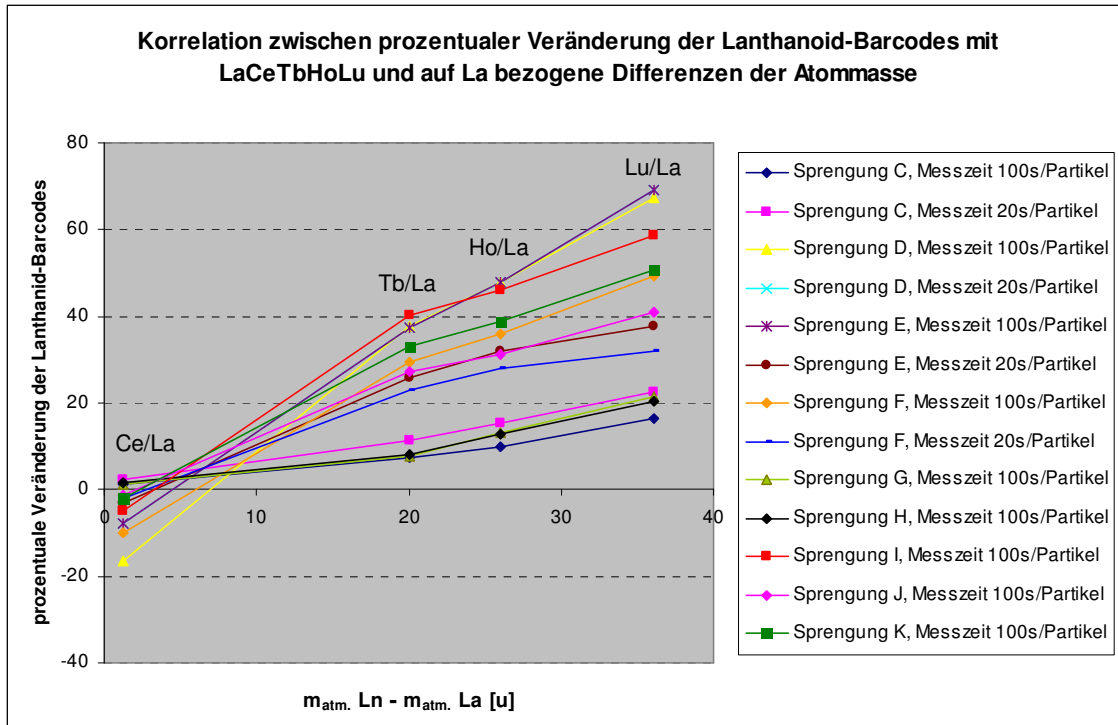


Abbildung 66 Korrelation der veränderten Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung mit den Schmelzpunkten der jeweiligen Elementoxide bezogen auf La

Warum die Veränderung der Lanthanoidverhältnisse mit den Masse- und Schmelzpunktdifferenzen korreliert, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht hinreichend geklärt werden. Evtl. zeigt sich hier in Abhängigkeit der Schmelzpunkte der Lanthanoide ein partielles Schmelzen während des Aufheizvorganges, was in einer Anreicherung von thermisch weniger stabilen Lanthanoiden in einer flüssigen Phase resultieren würde. Ebenso denkbar ist, dass eine flüssige Phase möglicherweise durch den Druck von 110 kbar eher zerstäubt als zu demselben Zeitpunkt noch feste Materie. Dies könnte zu einer Anreicherung der thermisch weniger stabilen Lanthanoide in kleineren Partikeln führen. Da bei Explosionen jedoch innerhalb extrem kurzer Zeit (ns-ms) verschiedenste Prozesse stattfinden, die in ihrer Gesamtheit möglicherweise nicht bekannt sind, kann zu deren gegenseitiger Beeinflussung zumindest ohne die Durchführung komplexer Berechnungen keine Aussage getroffen werden.

Zusammenfassend ist innerhalb der vorgenommenen Untersuchungen keine genauere Spezifizierung des Fraktionierungsmechanismus in Abhängigkeit von einem oder mehreren physikalischen Parametern möglich. Die gefundene Anreicherung einiger Lanthanoide im Vergleich zu anderen, ebenfalls versprengten Lanthanoiden deutet auf eine Fraktionierung in



---

Abhängigkeit der thermischen Belastbarkeit der Umsetzungsprodukte hin, die in verschiedenen Partikelgrößen resultiert.

## **5.2 Anwendbarkeit der ICP-MS und REM-Partikelanalyse**

Insgesamt sind die ICP-MS-Ergebnisse innerhalb der vorgenommenen Untersuchungen bei Nichtvorhandensein einer Kontamination als hervorragend zu bewerten. Die Ergebnisse der Proben, die sowohl als Bestandteil dieser Arbeit als auch von der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (WWU) untersucht wurden, weisen gute Übereinstimmungen auf. Dass bei den Untersuchungen der WWU eine andere Probennahme- und Aufschlusstechnik der versprengten Lanthanoid-Barcodes erfolgte, bestätigt die Anwendbarkeit und Robustheit der ICP-MS (eine Publikation über die Ergebnisse der WWU befindet sich in Vorbereitung).

Liegt eine Kontamination mit Lanthanoiden vor, ist es bei nicht bekannter Art und Zusammensetzung der Kontamination nur unter bestimmten Umständen und unter Einbeziehung der REM-Partikelanalyse möglich, auf den richtigen Lanthanoid-Barcode rückzuschließen (z. B. wie bei Sprengung C). Im Beispiel der Sprengungen G und H wurden bei den kontaminationsfreien Elementen Tb, Ho und Lu sehr gute Wiederfindungsraten erzielt. Auf den richtigen Lanthanoid-Barcode kann man in diesem Beispiel, ausgehend von den ICP-MS-Ergebnissen nur schließen, wenn es keine anderen Lanthanoid-Barcodes gibt, die bezüglich der Elemente Tb, Ho und Lu die gleichen Konzentrationsverhältnisse aufweisen und ebenfalls La und Ce enthalten. Bei Kontamination von ICP-MS-Proben mit Lanthanoiden in nicht bekannten Verhältnissen ist eine eindeutige Identifizierung der Lanthanoid-Barcodes nach einer Explosion evtl. nicht gegeben.

Die in dieser Arbeit angewandte Abwischtechnik könnte sich aufgrund der beobachteten Lanthanoidfraktionierung bei der Beprobung von nicht idealen, glatten Probenoberflächen als problematisch erweisen. Raue Oberflächen könnten kleinere, mit volatileren Lanthanoiden angereicherte Partikel in die Poren oder Feinstrukturen des Materials aufnehmen. Mit der Abwischtechnik würden demzufolge vorwiegend die größeren, nicht in die Feinstrukturen eingedrungenen Partikel aufgenommen und analysiert. Somit können als Folge der nicht repräsentativen Probennahme bei den Analysen systematisch verfälschte Ergebnisse auftreten.

Als wichtigster Parameter bei der REM-Partikelanalyse wurde die Verwendung der L-Linien der Lanthanoide zur Konzentrationsermittlung durch die Software erkannt. Bei einer Anregungsspannung mit 15 kV wählt *INCA* für die Konzentrationsberechnung automatisch für höhere Lanthanoide die M-Linien aus, was in Folge der ZAF-Korrektur zu größeren Fehlern und abweichenden Ergebnissen führt. Die M-Linien der Lanthanoide unterliegen

starken, gegenseitigen Überlagerungen und sollten daher zur Auswertung nicht verwendet werden.

Prinzipiell stellen Kontaminationen mit anderen Lanthanoid-haltigen Partikeln innerhalb der REM-Partikelanalyse kein Problem dar, so lange sie sich in ihrer Elementzusammensetzung bzw. zumindest in einem Lanthanoidverhältnis untereinander von den Kontaminationspartikeln hinreichend unterscheiden. Die REM-Partikelanalyse ist bei Kontaminationen mit anderen Lanthanoid-haltigen Partikeln von erheblicher Bedeutung, da sie Aufschluss über die Elementvergesellschaftungen für jeden einzelnen Partikel gibt (s. Sprengung C, Kapitel 4.3.4, bei dem sowohl Verhältnisse der Zusammensetzung NP2 als auch NP4 gefunden wurden). Auch konnten von der Ton- und Sandsprengung (Sprengung L und M) mit der verwendeten, einfachen Probenahmetechnik (Abtupfproben) versprengte Partikel dem Lanthanoid-Barcode zugeordnet werden. Die Methode birgt aufgrund der in Kapitel 4.1.3 genannten Effekte gegenüber der ICP-MS einen großen Fehler. Wie in Kapitel 4.3.4 gezeigt, können die Barcodes NP1 und NP2 und die Barcodes NP4 und NP5 jedoch trotz des großen Fehlers der Methode und der Elementfraktionierung voneinander unterschieden werden. Die REM-Partikelanalyse stellt insbesondere aufgrund ihrer automatischen Partikelsuche eine sehr gute Methode zur Wiederfindung und elementchemischen Analyse von versprengten Lanthanoid-Barcodes dar.

Ein Nachteil der REM-Partikelanalyse besteht in der kleinen gemessenen Probenfläche (1 Stub  $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) und dem hohen Analysezeitaufwand bei geringem Verhältnis von Lanthanoidpartikeln zu sonstigen Partikeln. Im Fall der Sprengung B wurden z. B. für den Fund von 100 Partikeln, die eindeutig dem Lanthanoid-Barcode NP2 zugeordnet werden können, ca. fünf Messtage benötigt.

### ***5.3 Verwendung von Lanthanoid-Barcodes als Identifikations-Markierungssubstanz für Sprengstoffe***

Ausgehend von einer in verschiedenen Partikelgrößen resultierenden Fraktionierung der Lanthanoidverhältnisse in Abhängigkeit der thermischen Belastbarkeit der Umsetzungsprodukte des Markierungsstoffes, ist die Verwendung von Lanthanoid-Barcodes als Identifikations-Markierungssubstanz für Sprengstoffe in Frage zu stellen. Innerhalb der durchgeführten Sprengungen wurden nur vier von einer Vielzahl möglicher Lanthanoid-Barcodes auf Explosions-Überlebensfähigkeit getestet und untersucht. Über das Verhalten anderer Lanthanoide bei einer Explosion kann demzufolge nur eine theoretische Annahme bzgl. der Schmelz-/Siedepunkte der Umsetzungsprodukte getroffen werden, die es in jedem Falle für noch nicht versprengte und untersuchte Lanthanoide zu bestätigen gilt.

Die Elementfraktionierung der Lanthanoide stellt bei Abwischproben von glatten Oberflächen aufgrund der Aufnahme des gesamten Probenmaterials kein Problem dar. Die Barcodes NP1 und NP2 und die Barcodes NP4 und NP5 konnten in der ICP-MS ohne Vorliegen einer Kontamination eindeutig unterschieden und identifiziert werden. Auch die REM-Partikelanalyse liefert trotz des großen Fehlers und der mit der Methode gefundenen Elementfraktionierung konsistente Ergebnisse und lässt somit eine Differenzierung der untersuchten Lanthanoid-Barcodes zu. Somit kann ein Lanthanoid-Barcode, dessen Elementfraktionierung und Verschiebung der Lanthanoidverhältnisse vor Verwendung geprüft wurde und bekannt ist, auch nach Explosion mittels REM-Partikelanalyse eindeutig identifiziert und von anderen versprengten Lanthanoid-Barcodes unterschieden werden.

Die Wiederfindung der Lanthanoid-Barcodes erfolgte in der vorliegenden Arbeit unter idealen Voraussetzungen. Bei den durchgeführten Sprengungen spielten z. B. Wettereinflüsse keine Rolle und die Sprengausführung erfolgte zielgerichtet auf eine glatte, „saubere“ Oberfläche. Des Weiteren waren nach der Explosion Schmauchspuren auf der Aluminiumfolie bzw. Sprengkrater (bei Ton- und Sandmatrizes) sichtbar, was durch eine gezielte Probennahme die Wiederfindungswahrscheinlichkeit der Lanthanoid-Barcodes erhöht hat. Diese idealen Bedingungen werden bei realen Sprengungen möglicherweise nicht gegeben sein. Auch muss die aufgewandte Messzeit der Analytikmethoden in Abhängigkeit der Probennahme in Betracht gezogen werden. Während bei ICP-MS-Messungen Ergebnisse in ca. 1-2 Tagen erhalten werden können, variiert die benötigte Messdauer in der REM-Partikelanalyse stark. Bei z. B. den Sprengungen B und E beträgt das Verhältnis an Barcode/Sprengstoff jeweils ca. 0,15 Prozent. Bei Proben von idealen Oberflächen im Falle der Sprengung E wurden für die Wiederfindung und Analyse von ca. 100 Partikeln des versprengten Lanthanoid-Barcodes im Schnitt ca. fünf Stunden benötigt. Im Falle der Sprengung B mit Abtupfproben des Sandbodens wurden ganze fünf Tage für die Wiederfindung und Analyse von 100 Partikeln gebraucht. Es könnten sich demnach bei realen Sprengungen, Unkenntnis des genauen Sprengortes und nicht idealen Probenoberflächen Schwierigkeiten in der Wiederfindung von versprengten Lanthanoid-Barcodes für beide Methoden ergeben.

Ist weiterhin seitens des Barcode-Herstellers sichergestellt, dass keine Produktion von Lanthanoid-Barcodes erfolgt, die nach Sprengung und in Folge einer Fraktionierung in ihren Lanthanoidverhältnissen überlappen, wäre eine eindeutige Identifizierung gewährleistet.

Der Nachweis, dass die Anforderungen an eine ideale Identifikations-Markierungssubstanz erfüllt sind, wurde noch nicht erbracht. Die vorgenommenen Sprengungen dienten der Überprüfung der Explosions-Überlebensfähigkeit der Markierungssubstanz. Eine schnelle und möglicherweise noch am Sprengort einfach auszulesende Information ist mittels der verwendeten Markierungstechnologie hinsichtlich der aufwändigen Analytikmethoden bisher nicht gegeben. Insbesondere ist die Kompatibilität der Lanthanoid-Barcodes mit Explosivstoffen nicht getestet worden. Die für die Arbeit laborierten Sprengkörper wurden am Tag der Verwendung hergestellt, insofern ist keine Aussage zur chemischen Kompatibilität der Markierungssubstanz mit den verwendeten Sprengstoffen über einen längeren Zeitraum möglich. Zudem stellen die zwei verwendeten Sprengstoffe und der pyrotechnische Satz nur eine extrem kleine Auswahl an möglichen zu markierenden Explosivstoffen dar.

## 6 Ausblick

Die Verwendbarkeit von Lanthanoid-Barcodes als Identifikations-Markierungssubstanz konnte innerhalb der Untersuchungen gezeigt werden, da die versprengten Lanthanoid-Barcodes mit vorheriger Kenntnis der Elementfraktionierung identifiziert werden konnten.

Die vollständige Erfüllung der Anforderungen an eine ideale Identifikations-Markierungssubstanz konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ausreichend untersucht werden und benötigt weitere systematische Testreihen.

Um auch die Anwendbarkeit anderer Lanthanoid-Barcodes und vor allen Dingen deren eindeutige Zuordnung nach Sprengung gewährleisten zu können, müssten sämtliche Lanthanoid-Barcodes vor Verwendung getestet werden, um deren Fraktionierung zu untersuchen und zu validieren. So lässt sich bei gezielter Herstellung von Lanthanoid-Barcodes, die auch nach Sprengung und möglicher Elementfraktionierung sich in nur einem der Lanthanoidverhältnisse unterscheiden, eine eindeutige Identifikation der Lanthanoid-Barcodes sicherstellen. Des Weiteren sollte im Hinblick auf eine reale Verwendung der Lanthanoid-Barcodes als Identifikations-Markierungssubstanz eine Empfehlung für den Anteil von Markierungssubstanz pro Gewichtseinheit Sprengstoff gegeben werden können. Wie bei Vergleich der REM-Partikelanalysen-Ergebnisse der Sprengungen B und E gezeigt wurde, schwankt der Messzeitaufwand bei gleichem Gehalt an Markierungssubstanz in Abhängigkeit der beprobten Oberfläche beträchtlich. Ausführliche Testreihen von realen Sprengungen mit unterschiedlichen Gehalten an Markierungssubstanzen und anschließender Probennahme auf verschiedensten Oberflächen sind von Nöten, um nähere Aussagen diesbezüglich treffen zu können.

Die Anwendbarkeit der beiden Methoden REM-Partikelanalyse und ICP-MS bzgl. der Analyse von Umsetzungsprodukten Lanthanoid-haltiger Markierungssubstanzen nach einer Explosion ist grundsätzlich gegeben. Die Kombination der beiden Methoden wird als äußerst sinnvoll erachtet, da die ICP-MS eine Bulk-Methode mit hoher Genauigkeit darstellt, wogegen die weniger genaue Methode der REM-Partikelanalyse einzelne Kontaminationen gezielt nachweisen kann. So führen Kontaminationen mit nicht bekannten Lanthanoidverhältnissen zur Verfälschung der ICP-MS-Ergebnisse, die durch die Unterstützung der REM-Partikelanalyse erkannt werden können. Im Falle optimaler Bedingungen von nicht-kontaminierten Proben auf idealen Oberflächen erzielt die ICP-MS sehr gute Ergebnisse, während die REM-Partikelanalyse auch bei nicht idealen Probenoberflächen, wie für Sand- und Tonmatrizes gezeigt wurde, geeignet ist. Ein Nachteil

der REM-Partikelanalyse ist ein nahezu nicht realisierbarer Zeitaufwand, falls eine mit der ICP-MS vergleichbare Probenmenge untersucht werden soll. Hier ist die Verwendung eines Detektors mit hoher Zählrate empfehlenswert.

Aufgrund der Unterschiede zwischen den Befunden der REM-Partikelanalyse und ICP-MS wird eine Lanthanoidfraktionierung in Abhängigkeit der Temperaturbeständigkeit der Lanthanoide oder deren Umsetzungsprodukten angenommen. Dieser Mechanismus resultiert möglicherweise aus der Kondensationsabfolge in einer Anreicherung von thermisch stabileren Lanthanoiden in größeren Partikeln und somit in einer Anreicherung von weniger thermisch stabilen Lanthanoiden in kleineren Partikeln. Um die Elementfraktionierung der anderen Lanthanoide gezielt zu studieren, müssen weitere Lanthanoid-Barcodes mit den restlichen sieben Lanthanoiden (Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Tm und Yb) versprengt werden. Die daraus resultierenden Messergebnisse gäben zusätzlich Hinweise auf mögliche Korrelationen des Fraktionierungsmechanismus mit Schmelz- und Siedetemperaturen oder ggfls. anderen Parametern.

Der in verschiedenen Partikelgrößen resultierende Fraktionierungsmechanismus ist bei Probennahmen an idealen Oberflächen nicht von Bedeutung, da Partikel sämtlicher Größen aufgenommen werden. Für Untersuchungen realer Sprengungen ergibt sich jedoch die Problematik von vielfältigsten zu beprobenden Oberflächen, die möglicherweise raue Strukturen aufweisen. Unter Verwendung der Abwischtechnik für ICP-MS-Untersuchungen käme es zu einer nicht repräsentativen, fehlerhaften Probennahme, da die kleineren Partikel möglicherweise in den Oberflächenstrukturen verloren gehen. Die in der Arbeit beobachtete Partikelgrößen-abhängige Lanthanoidfraktionierung würde sich bei derartigen, rauhen Oberflächen in einer fehlerhaften ICP-MS-Analyse äußern. Demzufolge sollten im Hinblick auf ICP-MS-Untersuchungen weitere Sprengungen auf nicht idealen Matrices erfolgen (z. B. Holz, Beton, Stoffgewebe) und weitere Aufschluss- und Anreicherungsverfahren evaluiert werden.

Eine Verifikation der gefundenen Lanthanoidfraktionierung mit einer anderen Methode wäre aufgrund des großen Fehlers der REM-Partikelanalyse bei der Bestimmung der Lanthanoidverhältnisse von extrem kleinen Partikeln sinnvoll. Unter hohem Zeitaufwand könnten Partikel, die in der REM-Partikelanalyse ein stark abweichendes Verhältnis aufweisen, mittels Mikromanipulator selektiv angereichert und nach Säureaufschluss mittels ICP-MS analysiert werden. Daneben könnten Methoden der hochauflösenden Nano-Analytik wie NanoSIMS (Sekundärionen - Massenspektrometrie) oder TEM-EDX weitere

Möglichkeiten zur Überprüfung der Lanthanoidverhältnisse darstellen. Im Zuge dessen würde sich auch eine Herstellung dünner Lamellen versprengter Partikel mittels FIB-Technik anbieten. Die Untersuchung derartig elektronentransparenter Proben mittels TEM ermöglicht Aussagen über die Lanthanoidkonzentrationen in extrem hoher lateraler Auflösung. Dies wäre auch eine Möglichkeit eine bisher mittels der REM-Analytik nicht feststellbare Elementfraktionierung innerhalb eines einzelnen Partikels nachzuweisen. Zusätzliche FIB-Schnitte bieten gleichzeitig einen weiteren Einblick in die Struktur und Morphologie der versprengten Partikel, die näher gehende Hinweise zu deren Entstehungsprozessen geben.

## Literaturverzeichnis

- 3S Simons Security Systems GmbH. Online verfügbar unter [www.secutag.de/PRESSE/Euro Security 10 2006\\_web.pdf](http://www.secutag.de/PRESSE/Euro_Security_10_2006_web.pdf), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Akhavan, K. (1998). *The Chemistry of Explosives*. Cambridge, United Kingdom. The Royal Society of Chemistry.
- Authentix, Inc. Markierung von Sprengstoffen und Informationsaufbereitung. Online verfügbar unter [http://www.isotag.com/gov\\_example.asp](http://www.isotag.com/gov_example.asp), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Berger, G.; Laine, R. M.; Azurdia, J. (2005). Process for tagging of manufactured articles with up-and down-converting metal oxide nanophosphores and articles produced thereby. Veröffentlichungsnummer US Patent 20050112360.
- Berger, T.; Ott, U.; Palme, H. (2010). Die älteste Materie des Sonnensystems. In: Sterne und Weltraum, *Zeitschrift für Astronomie*, 5, 28-37.
- Beuth Verlag GmbH, DIN 20613, 1994-11. Sprengtechnik - Begriffe, Einheiten, Formelzeichen.
- Bleiner, D.; Gasser, P. (2004). Structural features of laser ablation particulate from Si target, as revealed by focused ion beam technology. *Applied Physics A*, 79, 1019-1022.
- Bown, M.; Kraft, J.; Launikonis, A.; Osvath, P.; Swiegers, G. F. (2006). High-Resolution Tracking of Industrial Process Materials using Trace Incorporation of Luminescent Markers. Veröffentlichungsnummer WO/2006/119651.
- Briehl, H. (2008). *Chemie der Werkstoffe*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden. B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverläge GmbH.
- Brogger, B. J.; Esterberg, J. L.; Benderly, D. (2004). Non-toxic biodegradable microtaggants. Veröffentlichungsnummer US Patent 20040029295.
- Bundesbehörden der Schweizerischen Eidgenossenschaft (26.03.1980). Verordnung über explosionsgefährliche Stoffe (SprstV). Fundstelle AS 1980 536.
- Cahill, C.A.; Newland, L.W. (1982). Comparative Efficiencies of Trace Metal Extraction from Municipal Incinerator Ashes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 11, 227-239.
- Champ, S.; Behrens, S. H.; Goedel, W. A.; Rane, M.; Ngai, T.; Nord, S. (2008). Method for marking materials. Veröffentlichungsnummer US Patent 20080042106.
- Davis, A. M.; Holland, H.D.; Turekian, K.K. (2005). *Meteorites, Comets, and Planets*. Volume 1. Treatise on Geochemistry. UK. Elsevier.



- Dehlinger, P.; Singh, S.; Kirakossian, H. (2007). Tagging microparticle compositions and methods. Veröffentlichungsnummer US Patent 7160735.
- Desimone, J. M.; Rothrock, G. D.; Maynor, B. W. (2009). Taggants and Methods and Systems for Fabricating Same. Veröffentlichungsnummer US Patent 20090220789.
- Deutscher Bundestag. Gesetz zur Änderung des Sprengstoffgesetzes und anderer Vorschriften. SprengÄndG. Fundstelle. BGBl I Nr.39, 1530-1579.
- Dugan, J. S. (2005). Taggant fibers. Veröffentlichungsnummer US Patent 20050227068.
- Explosia a.s. Online verfügbar unter [www.explosia.cz/en/?show=trhaviny/zelatinove.htm](http://www.explosia.cz/en/?show=trhaviny/zelatinove.htm), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Frauenhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe (1986). *Analysis of Propellants and Explosives*, Chemical and Physical Methods. 17<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT. Karlsruhe
- Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Echlin, P., et al. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis*. 3rd edition. New York. Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Guillong, M.; Kuhn, H.-R.; Günther, D. (2003). Application of a particle separation device to reduce inductively coupled plasma-enhanced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 211-220.
- Hikichi, Y.; Nomura, T. (1987). Melting Temperatures of Monazite and Xenotime. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, 252-253.
- Hoffman, D. K. (1998). Encapsulated Vapor-Detection and Identification Tags. Veröffentlichungsnummer WO/1998/046544.
- Hunt, D. R.; Hanson, C. S. (2004). Microparticle Taggant Systems. Veröffentlichungsnummer US Patent 20040098891.
- International Civil Aviation Organization (1989). Beschluss A 26-7. Online verfügbar unter [www.icao.int/icao/en/nr/1989/pio198902\\_e.pdf](http://www.icao.int/icao/en/nr/1989/pio198902_e.pdf), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- International Civil Aviation Organization. Online verfügbar unter [www.icao.int/icao/en/Leb/MEX.pdf](http://www.icao.int/icao/en/Leb/MEX.pdf), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Jasper, J. P. (2007). Stable isotopic identification and method for identifying products by isotopic concentration. Veröffentlichungsnummer US Patent 20070054402.
- Jehuda, Y.; Shmuel, Z. (1993). *Modern Methods and Applications of Explosives*. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore. John Wiley & Sons.

- Johns Hopkins University (2010). Nanoparticle Taggants for Explosive Precursors. Johns Hopkins University seeks Partner to Commercialize Technology. Online verfügbar unter [http://nanopatentsandinnovations.blogspot.com/search/label/Nanoparticle Taggants for Explosive Precursors](http://nanopatentsandinnovations.blogspot.com/search/label/Nanoparticle%20Taggants%20for%20Explosive%20Precursors), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Klapötke, T.M. (2009). *Chemie der hochenergetischen Materialien*. New York. Walter de Gruyter.
- Köhler, J.; Meyer, R. (1998). *Explosives*. 9. Auflage. Weinheim. Wiley-VCH.
- Kongress der Vereinigten Staaten (24.04.1996). Antiterrorism and Effective Death Penalty Act of 1996 (AEDPA). Online verfügbar unter [http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/get.doc.cgi?dbname=104\\_cong\\_public\\_laws&docid=f.publ132.104.pdf](http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/get.doc.cgi?dbname=104_cong_public_laws&docid=f.publ132.104.pdf), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Kuhn, H.-R.; Günther, D. (2003). Elemental Fractionation Studies in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on Laser-Induced Brass Aerosols. *Analytical Chemistry*, 75, 747-753.
- Kuhn, H.-R.; Günther, D. (2004). Laser ablation ICP-MS particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 1158-1164.
- Lauf, R. J.; Anderson, K. K.; Montgomery, F. C. (2005). Inorganic Optical Taggant and Method of Making. Veröffentlichungsnummer US Patent 200500092408.
- Lee, P. K. (1977). Method of tagging with color-coded microparticles. Veröffentlichungsnummer US Patent 4053433.
- Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 87<sup>th</sup> Edition, version 2006 on CD. CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.
- Livesay, R. G. (1973). Method of Tagging with Microparticles. Veröffentlichungsnummer US Patent 3772200.
- Millard, P.; Singer, J.; Pereira da Cunha, M. Traceable Bombs. UMaine researchers explore the use of bacterial endospores as explosives taggants. UMaine Today Magazine, 2009. Online verfügbar unter <http://www.umainetoday.umaine.edu/issues/v9i1/bombs.html>, zuletzt angesehen am 30.05.2011
- MO-SCI Corporation. IdentiSpheres: Glass Microsphere Taggants. Online verfügbar unter [http://www.mo-sci.com/Mo-Sci\\_Specialty\\_Products/Products/identispheres/](http://www.mo-sci.com/Mo-Sci_Specialty_Products/Products/identispheres/), zuletzt angesehen am 30.05.2011

- Motelica-Heino, M.; Coustumer, P. Le; Donard, O.F.X. (2001). Micro- and macro-scale investigation of fractionation and matrix effects in LA-ICP-MS at 1064nm and 266nm on glassy materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 542-550.
- Nanobarcodes®. Online verfügbar unter [http://cnmt/kist.re.kr/data/newsletter/file/Sharon\\_Penn.pdf](http://cnmt/kist.re.kr/data/newsletter/file/Sharon_Penn.pdf), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Natan, M. J. (2009). Surface Enhanced Spectroscopy-active Composite Nanoparticles. Veröffentlichungsnummer US Patent 20090121193.
- Natan, M. J.; Mallouk, T. E.; Martin, B. R.; Reiss, B. D.; Dietz, L. J.; Winkler, J. L. (2006). Method of manufacture of colloidal rod particles as nanobarcodes. Veröffentlichungsnummer US Patent 7045049.
- National Academy Press (Hg.) (1998a). *Containing the Threat from Illegal Bombings*. Washington D.C.
- National Academy Press (Hg.) (1998b). *Black and Smokeless Powders*. Technologies for Finding Bombs and the Bomb Makers. Washington D.C.
- Okrusch, M.; Matthes, S. (2010). Mineralogie. *Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. 8. Auflage. Berlin. Springer Verlag.
- Osvath, P.; Bown, M.; Murray, C. C. J. (2008). Explosive Tagging. Veröffentlichungsnummer WO/2008/138044.
- Outridge, P.M.; Doherty, W.; Gregoire, D. C. (1997). Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper. *Spectrochimica Acta Part B*, 52, 2093-2102.
- Pozarnsky, G. A. (2004). Process for the manufacture of metal nanoparticle. Veröffentlichungsnummer US Patent 6676727.
- Rayms-Keller, A. N.; Gunter, J. C.; Kuhstoss, S. M. (2007). Microtags for detection and identification of materials. Veröffentlichungsnummer US Patent 20070072197.
- Ryan, F. M.; Miller, R. C. (1977). Phosphor identification method, particularly adapted for the use with explosives, for providing a distinctive information label. Veröffentlichungsnummer US Patent 4013490.
- Sachs, L. (1992). *Angewandte Statistik – Anwendungen statistischer Methoden*. 7. Auflage. Berlin Heidelberg. Springer Verlag.
- Schmidt, P. F. (1994). *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Renningen-Malmsheim. expert Verlag.

- Schwartz, J. (1995). How one chemist's outrage sparked a counterterrorism invention. *Chemical and Engineering News*, 13.
- Sicherheitsrat der Vereinten Nationen (04.12.1989). Beschluss 44/29. Online verfügbar unter [www.un.org/documents/ga/res/44/a44r029.htm](http://www.un.org/documents/ga/res/44/a44r029.htm), zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Sicherheitsrat der Vereinten Nationen (14.06.1989). Beschluss 635. Fundstelle //daccess-dds-ny.un.org/doc/resolution/gen/nr0/557/72/IMG/Nr055772.pdf?OpenElement.
- Simons, R. (2002). Method for protecting and marking products by using microparticles. Veröffentlichungsnummer US Patent 6455157.
- Sitte, P.; Ziegler, H.; Ehrendorfer, F., et al. (1993). *Strasburger Lehrbuch der Botanik*. 33. Auflage. Stuttgart. Gustav Fischer Verlag.
- Steenblik, R. A.; Hurt, M. J.; Knotts, M. E.; Martin, B. S. (2008). Microstructured Taggant Particles, Applications and Methods of Making the Same. Veröffentlichungsnummer US Patent 20080130018.
- Stevens, E. J. (1983). Microparticles with visual identifying means. Veröffentlichungsnummer US Patent 4390452.
- Stonas, W.; Dietz, L. J.; Walton, I. D.; Natan, M. J.; Winkler, J. L. (02.10.2001). Method of manufacture of colloidal rod particles as nanobarcodes, Veröffentlichungsnummer US Patent 6919009.
- Stosch, H.-G. (2000). *Geochemie der REE*. Vorlesungen am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität zu Köln, 1988-1993. Skript mit Ergänzungen von 1998 und 2000.
- U.S. Government Printing Office (Hg.) (1980). *Taggants in Explosives*. Washington D.C.
- UN General Assembly (01.03.1991). Convention on the Marking of Plastic Explosives for the Purpose of Detection. Online verfügbar unter <http://www.unhcr.org/refworld/docid/3dd90f0c7.html>, zuletzt angesehen am 30.05.2011
- University on Missouri-Rolla (2003). Researchers Use Glass Spheres to Tag and Trace Explosives. *Science Daily*, 13.11.2003. Online verfügbar unter: <http://www.sciencedaily.com/releases/2003/11/031113070248.htm>, zuletzt angesehen am 30.05.2011
- Vielhaber, T. (2009). Lanthanide-based Nanoparticles. Surface Modification, Characterization and Application. Dissertation. Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Analytische Chemie.

Welle, R. P. (1998). Isotopic taggant method and composition. Veröffentlichungsnummer US Patent 5760394.

Willson, R. C.; Ruchhoeft, P. (2010). Optical Microlabels. Shapes and Reflectors. Veröffentlichungsnummer US Patent 7727775.

Yaniv, Z. (2004). Remote identification of explosives and other harmful materials. Veröffentlichungsnummer US Patent 20040091635.

## **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1 Einteilung von Explosivstoffen	2
Abbildung 2 Von Nanoplex Technologies hergestellte Nanobarcodes® (Nanoplex Technologies Inc.)	7
Abbildung 3 Schematische Darstellung der Präparation von Sprengproben; „Pulver innen“	13
Abbildung 4 Schematische Darstellung der Präparation von Sprengproben; „Pulver außen“	14
Abbildung 5 Sprengkörper mit „Pulver außen“	14
Abbildung 6 Aufbau einer Sprengung	14
Abbildung 7 Sprengaufbau der Sprengung L (Tonmatrix)	15
Abbildung 8 Sprengaufbau der Sprengung M (Sandmatrix)	15
Abbildung 9 Schwellenwertkalibration der „Feature“ Partikelanalyse	17
Abbildung 10 Relativer Fehler der quantitativen EDX-Analyse kompakter, homogener, ebener Proben aus Schmidt, 1994	22
Abbildung 11 Vergleich von EDX-Spektren eines freiliegenden und eines abgeschatteten Partikels	25
Abbildung 12 Schematische Darstellung von Absorptionswegdifferenzen bzgl. verschiedener Messpositionen an einem Partikel nach Goldstein et al. (2003)	26
Abbildung 13 Vergleich von Absorptionswegen in Partikeln und bulk-Proben nach Goldstein et al. (2003)	27
Abbildung 14 Auswirkung des Partikelmasseneffektes auf das analytische Gesamtergebnis aus Goldstein et al., 2003	28
Abbildung 15 Verhältnis Partikelgröße zu relativen Fehlern von normalisierten Ergebnissen aus Goldstein et al., 2003	28
Abbildung 16 Rohdaten Lu/La-Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5	29
Abbildung 17 Lu/La-Verhältnis des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach manueller Überprüfung der EDX-Spektren	30
Abbildung 18 Histogramm für das Verhältnis Lu/La der Sprengung E mit Normalverteilung	31
Abbildung 19 Ce/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5	32

---

Abbildung 20 Vergleich des Lanthanoid-Barcodes NP2 vor und nach Sprengung	35
Abbildung 21 Wiederfindungsrate des Lanthanoid-Barcodes NP2 in den Proben der Sprengungen A und B	36
Abbildung 22 Wiederfindungsrate des Lanthanoid-Barcodes NP4 in den Proben der Sprengungen C-F	37
Abbildung 23 Vergleich des Lanthanoid-Barcodes NP4 vor und nach Sprengung	38
Abbildung 24 Vergleich des Lanthanoid-Barcodes NP5 vor und nach Sprengung	40
Abbildung 25 Wiederfindungsrate des Lanthanoid-Barcodes NP5 in den Proben der Sprengungen G-K	41
Abbildung 26 Histogramm der Verteilung des Lu/La-Verhältnisses der Sprengung I	42
Abbildung 27 BSE-Aufnahme und zugehöriges EDX-Spektrum des Partikels #3 von Sprengung I	43
Abbildung 28 BSE-Aufnahme und zugehöriges EDX-Spektrum des Partikels #38 von Sprengung I	43
Abbildung 29 Verteilung des Lu/La-Verhältnisses der Sprengung I und daraus resultierende Darstellung der REM-Ergebnisse in Kapitel 4.3.3	44
Abbildung 30 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP2 vor und nach Sprengung A und B; 20 s Messzeit / Partikel, 10mm <sup>2</sup> Detektor	45
Abbildung 31 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP2 vor und nach Sprengung A und B; 100 s Messzeit / Partikel, 80mm <sup>2</sup> Detektor	46
Abbildung 32 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP4 vor und nach Sprengung C-F; 20 s Messzeit / Partikel, 10mm <sup>2</sup> Detektor	47
Abbildung 33 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP4 vor und nach Sprengung C-F; 100 s Messzeit / Partikel, 80mm <sup>2</sup> Detektor	47
Abbildung 34 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP5 vor und nach Sprengung G-K; 100 s Messzeit / Partikel, 80mm <sup>2</sup> Detektor	48
Abbildung 35 Lanthanoidverhältnisse des Barcodes NP1 vor und nach Sprengung L und M; 20 s Messzeit / Partikel, 10mm <sup>2</sup> Detektor	49
Abbildung 36 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP2 nach Sprengung A	50
Abbildung 37 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP2 nach Sprengung B	51
Abbildung 38 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung C	52

Abbildung 39 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung D	52
Abbildung 40 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung E	53
Abbildung 41 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP4 nach Sprengung F	53
Abbildung 42 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung G	54
Abbildung 43 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung H	55
Abbildung 44 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung I	56
Abbildung 45 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung J	56
Abbildung 46 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP5 nach Sprengung K	57
Abbildung 47 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP1 nach Sprengung L	58
Abbildung 48 Prozentuale Veränderung des Lanthanoid-Barcodes NP1 nach Sprengung M	58
Abbildung 49 Kontamination einer Abtupfprobe der Sprengung C	60
Abbildung 50 Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2	61
Abbildung 51 Gegenüberstellung von Ergebnissen der REM-Partikelanalysen der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP1 und NP2	62
Abbildung 52 Gegenüberstellung von ICP-MS-Ergebnissen der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP4 und NP5	63
Abbildung 53 Gegenüberstellung von Ergebnissen der REM-Partikelanalysen der versprengten Lanthanoid-Barcodes NP4 und NP5	64
Abbildung 54 a) Differenzierung zwischen Monaziten der Tonmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund der Lanthanoidart b) Differenzierung zwischen Monaziten der Tonmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund des Lanthanoidverhältnisses Ce/La	65



Abbildung 55 a) Differenzierung zwischen Monaziten der Sandmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund der Lanthanoidart b) Differenzierung zwischen Monaziten der Sandmatrix und Lanthanoid-Barcode NP1 aufgrund des Lanthanoidverhältnisses Ce/La	66
Abbildung 56 Beispiel 1: Elementvergesellschaftungen von Lanthanoiden aus Zündsteinen von Feuerzeugen	67
Abbildung 57 Beispiel 2: Elementvergesellschaftungen von Lanthanoiden aus Zündsteinen von Feuerzeugen	67
Abbildung 58 Aufgeplatzte Schmelzperle auf der Aluminiumfolie der Sprengung E	68
Abbildung 59 Aufgeplatzte Schmelzperlen mit Schmelzfäden, Si-haltige Agglomerate	69
Abbildung 60 Schmelzperlen und Si-haltige Agglomerate	69
Abbildung 61 Breite – Längenverhältnis der versprengten Lanthanoid-Barcode-Partikel der Abtupfprobe E1	70
Abbildung 62 Negativ des Rückstreubildes eines ausgewählten Bereiches der Abtupfprobe E1A1	71
Abbildung 63 FIB-Schnitte von Lanthanoid-haltigen Partikeln verschiedener Sprengungen	72
Abbildung 64 Korrelation zwischen prozentualer Veränderung der Lanthanoid-Barcodes mit LaCeTbHoLu und auf La bezogene Schmelzpunktdifferenzen	80
Abbildung 65 Korrelation zwischen prozentualer Veränderung der Lanthanoid-Barcodes mit LaCeTbHoLu und auf La bezogene Siedepunktdifferenzen	81
Abbildung 66 Korrelation der veränderten Lanthanoidverhältnisse nach Sprengung mit den Schmelzpunkten der jeweiligen Elementoxide bezogen auf La	82

## **Anhang A Patente: Identifikations-Markierungssubstanzen für Sprengstoffe**

- Berger et al. (2005): Process for tagging of manufactured articles with up-and down-converting metal oxide nanophosphores and articles produced thereby
- Bown et al. (2006): High-Resolution Tracking of Industrial Process Materials using Trace Incorporation of Luminescent Markers
- Brogger et al. (2004): Non-toxic biodegradable microtaggants
- Champ et al. (2008): Method for marking materials
- Dehlinger et al. (2007): Tagging microparticle compositions and methods
- Desimone et al. (2009): Taggants and Methods and Systems for Fabricating Same
- Dugan (2005): Taggant fibers
- Hoffman (1998): Encapsulated Vapor-Detection and Identification Tags
- Hunt, Hanson (2004): Microparticle Taggant Systems
- Jasper (2007): Stable isotopic identification and method for identifying products by isotopic concentration
- Lauf et al. (2005): Inorganic Optical Taggant and Method of Making. Veröffentlichungsnummer US Patent 200500092408.
- Lee (1977): Method of tagging with color-coded microparticles
- Livesay (1973): Method of Tagging with Microparticles
- Natan (2009): Surface Enhanced Spectroscopy-active Composite Nanoparticles
- Osvath et al. (2008): Explosive Tagging
- Pozarnsky (2004): Process for the manufacture of metal nanoparticle
- Rayms-Keller et al. (2007): Microtags for detection and identification of materials
- Ryan, Miller (1977): Phosphor identification method, particularly adapted for the use with explosives, for providing a distinctive information label
- Simons (2002): Method for protecting and marking products by using microparticles
- Steenblik et al. (2008): Microstructured Taggant Particles, Applications and Methods of Making the Same
- Stevens (1983): Microparticles with visual identifying means
- Welle (1998): Isotopic taggant method and composition
- Willson, Ruchhoeft (2010): Optical Microlabels. Shapes and Reflectors
- Yaniv (2004): Remote identification of explosives and other harmful materials

## Anhang B Programm zur Berechnung des Intervalls, in dem 95% der Ergebnisse der REM-Partikelanalyse liegen

Abb. B1 zeigt die Eingabemaske des Programms. Die gelben Felder stellen die Eingabewerte dar, die grünen die Ausgabewerte. In der Zelle C2 ist eingetragen, dass 95% der Partikel in den zu errechnenden Grenzen liegen sollen. In Spalte B werden ab Zelle B9 die jeweiligen Ergebnisse der REM-Partikelanalyse eingetragen.

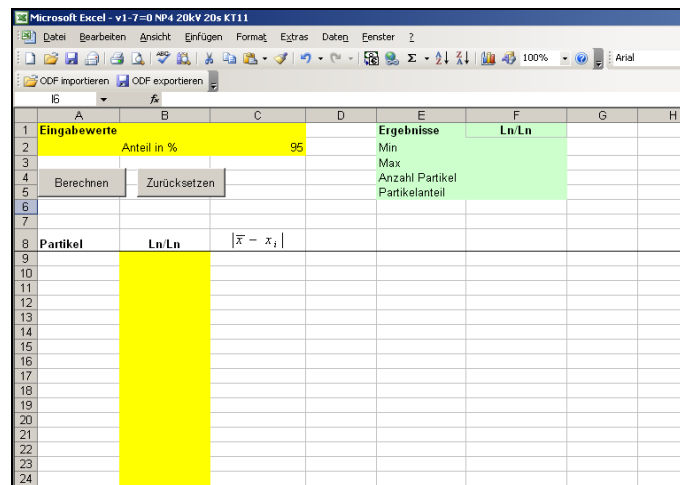


Abb. B1 Eingabemaske des Programms zur Berechnung des Intervalls, welches 95% der Ergebnisse enthält

Das Programm führt nach Eingabe der Werte und klicken des „Berechnen“ Buttons folgende Operationen durch.

- 5) Mittelwert  $\bar{x}$  von B9:B<sub>n</sub> berechnen
- 6) B9 - B<sub>n</sub> aufsteigend sortieren
- 7) Zeile für den Mittelwert  $\bar{x}$  suchen, und  $\bar{x}$  dort in Spalte C dieser Zeile einfügen
- 8)  $|\bar{x} - x_i|$  jedes Partikels berechnen und in Spalte C ausgeben
- 9) Anzahl der Partikel insgesamt berechnen und in der Zelle F4 ausgeben
- 10) 95% der Partikelanzahl (Zelle F4) berechnen. Wenn der Wert keiner ganzen Zahl entspricht auf die nächst höhere ganze Zahl aufrunden und in Zelle F5 ausgeben
- 11) Ausgehend von der Zelle des Mittelwertes in Spalte C immer den nächstgrößeren Abstandswert  $|\bar{x} - x_i|$  suchen und solange in beide Richtungen der Skala wiederholen, bis die in Zelle F5 angezeigte Partikelanzahl erreicht ist.

Anhang B Makro zur Berechnung des Intervalls, in dem 95% der Ergebnisse der REM-Partikelanalyse liegen

- 12) Ist das Ende einer Skala vor Fertigstellung des in Zelle F5 angegebenen Wertes in eine Richtung erreicht, wird bei der entgegengesetzten Skala weiter geprüft.
- 13) In Spalte C ausgehend vom Mittelwert die Zellen der maximalen Abstandswerte aus den Schritten 7 und 8 in beide Richtungen der Skala suchen und das dazugehörige Ln/Ln Verhältnis in Zelle F2 und F3 ausgeben.
- 14)

1	A	B	C	D	E	F	G
1	Eingabewerte				Ergebnisse	Ln/Ln	
2		Anteil in %	95		Min	1,788839658	
3					Max	4,684126997	
4	Berechnen	Zurücksetzen			Anzahl Partikel	235	
5					Partikelanteil	224	
6							
7							
8	Partikel	Ln/Ln	$ \bar{x} - x_i $				
194	102	2,703590798	0,438910282				
195	226	2,715016035	0,427485045				
196	119	2,733836909	0,408664171				
197	39	2,758909841	0,383591239				
198	185	2,761435273	0,381065807				
199	88	2,762858784	0,379642296				
200	90	2,776237748	0,366263332				
201	21	2,80558375	0,33691733				
202	145	2,808695032	0,333806048				
203	179	2,820126321	0,322374759				
204	234	2,826707407	0,315793673				
205	44	2,83847162	0,30402946				
206	66	2,852942531	0,289558549				
207	167	2,900549644	0,241951436				
208	4	2,983793588	0,158707492				
209	209	2,986753156	0,155747924				
210	188	3,039484016	0,103017064				
211			3,14250108				
212	76	3,237068319	0,094567239				
213	215	3,239198621	0,096697541				
214	24	3,37804658	0,2355455				
215	180	3,412690611	0,270189531				
216	203	3,539354581	0,396853501				

Abb. B2 Beispiel der Berechnung für das Intervall, in dem 95% der Lu/La Verhältnisse der Sprengung E liegen

Die in den Zellen F2 und F3 ausgegebenen Werte (Min, Max) stellen die Intervallgrenzen des Verhältnisses Ln/Ln dar, innerhalb dessen ca. 95% der Partikel liegen.

## Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

Die ICP-MS Mittelwerte des Lanthanoid-Barcodes NP1 sind Vielhaber (2009) entnommen.

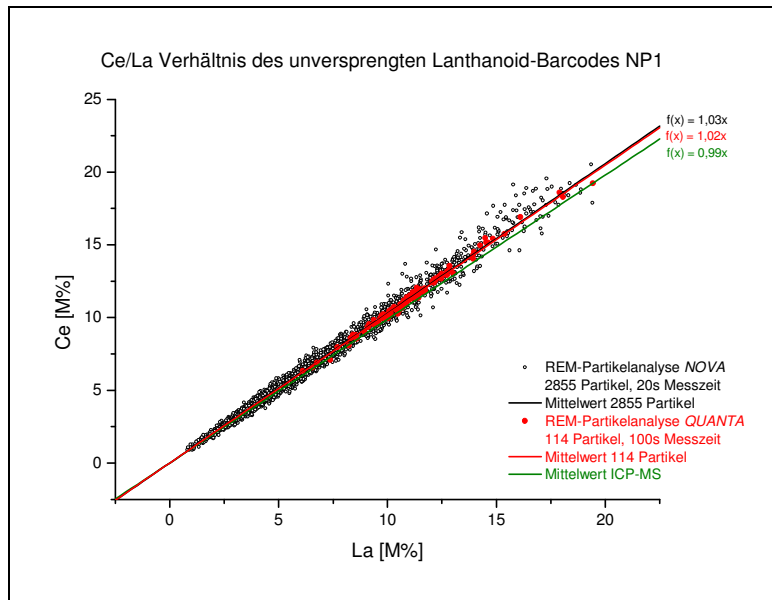


Abb. C1 Ce/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP1

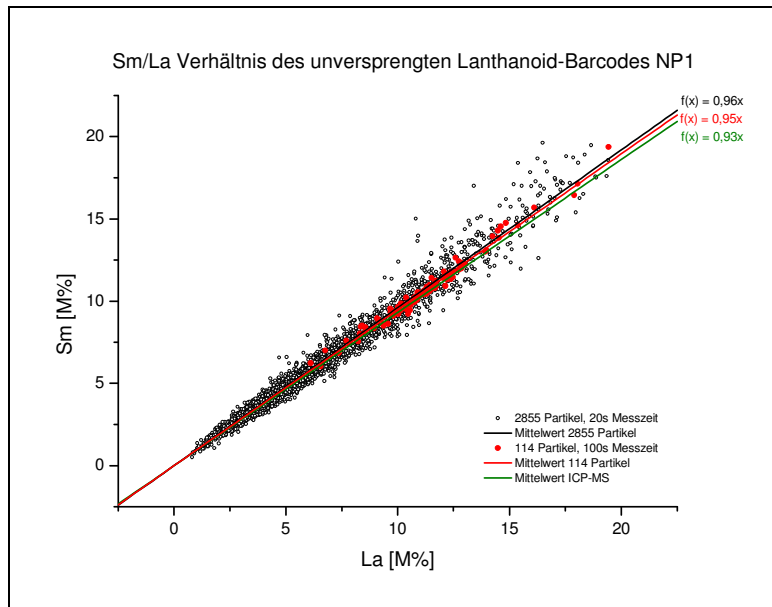


Abb. C2 Sm/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP1

Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

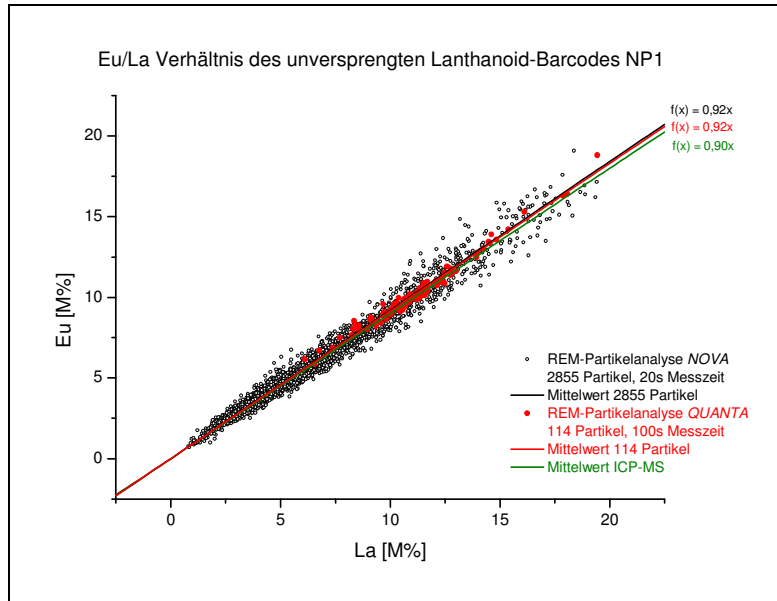


Abb. C3 Eu/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP1

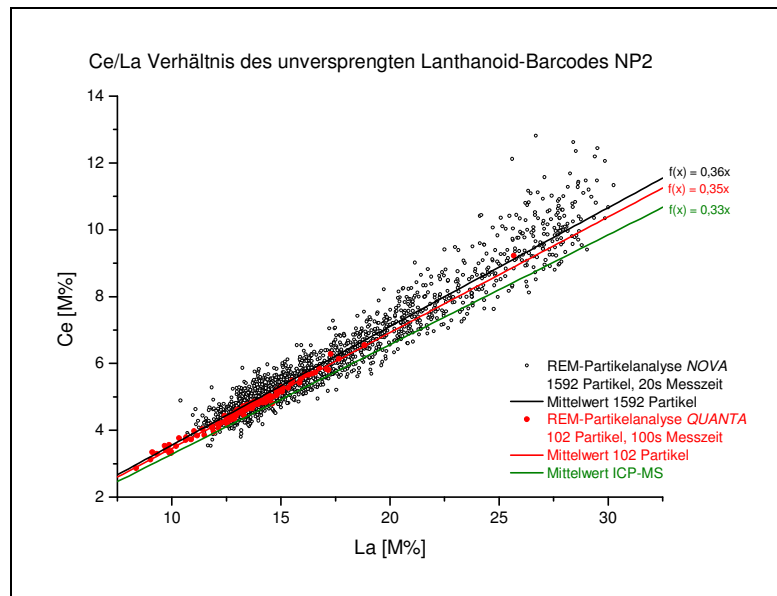


Abb. C4 Ce/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP2

Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

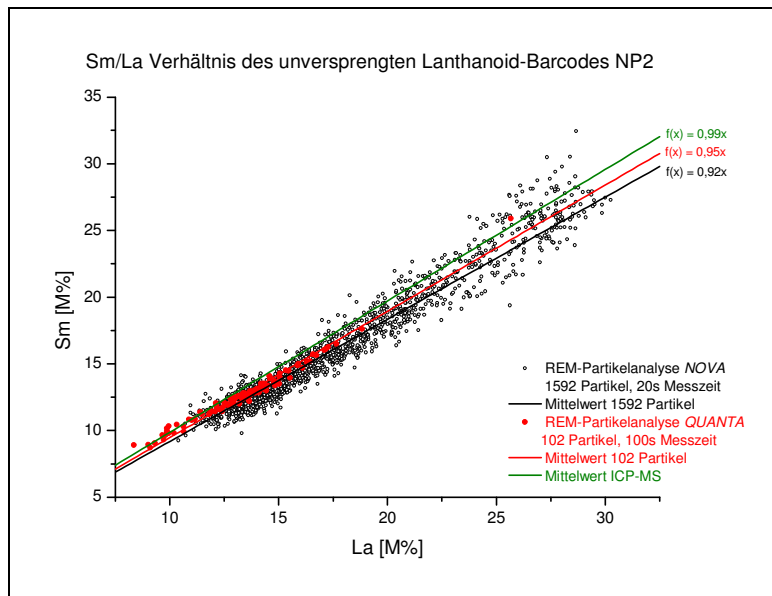


Abb. C5 Sm/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP2

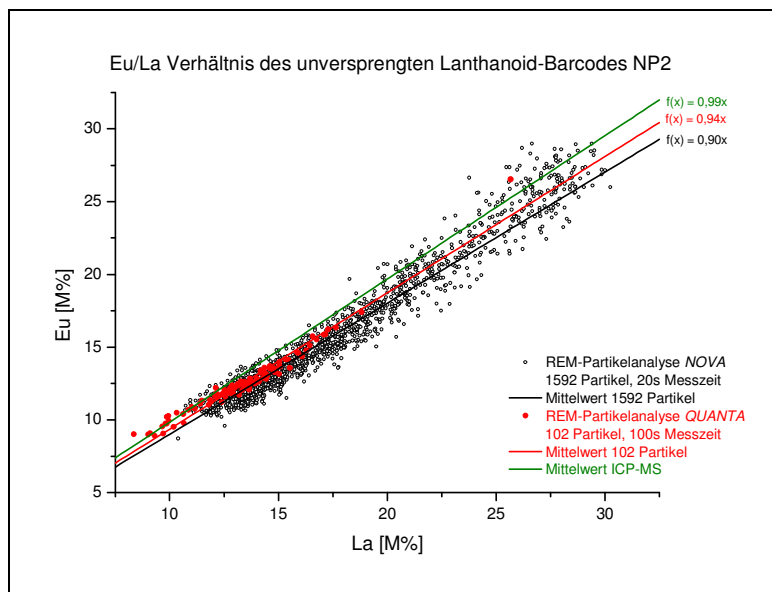


Abb. C6 Eu/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP2

Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

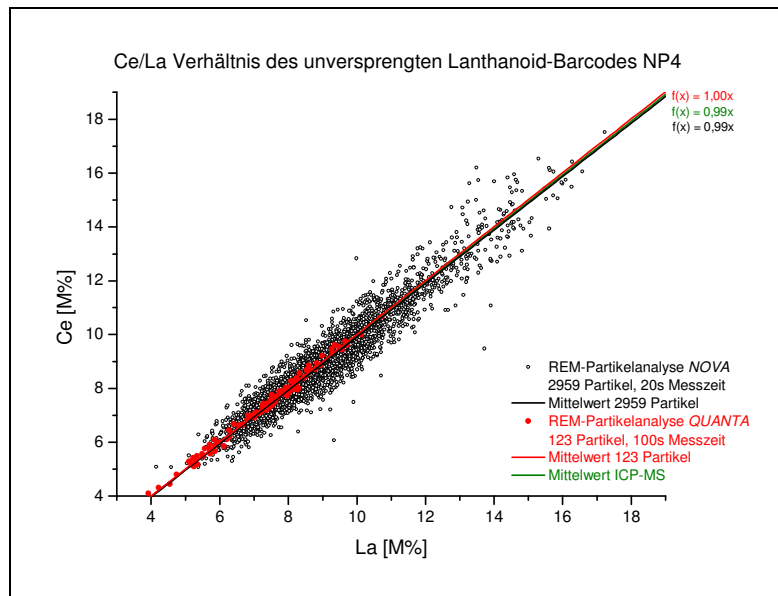


Abb. C7 Ce/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP4

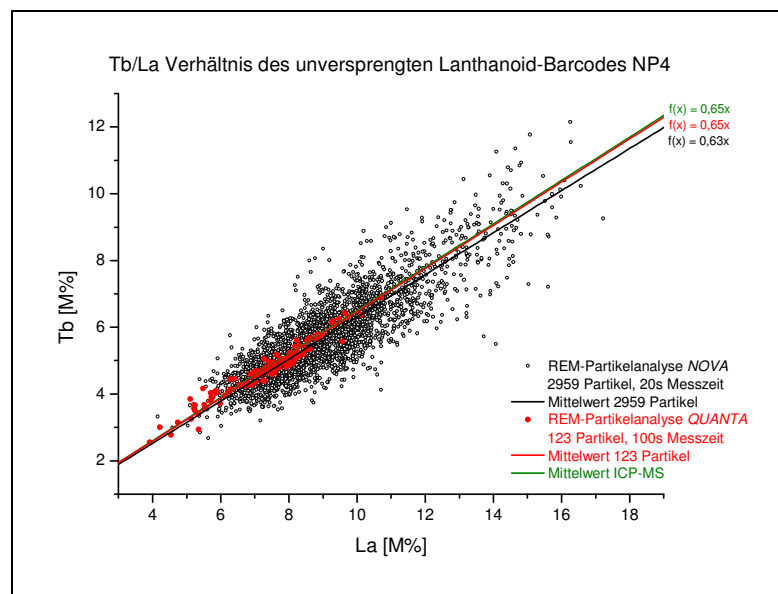


Abb. C8 Tb/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP4



Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

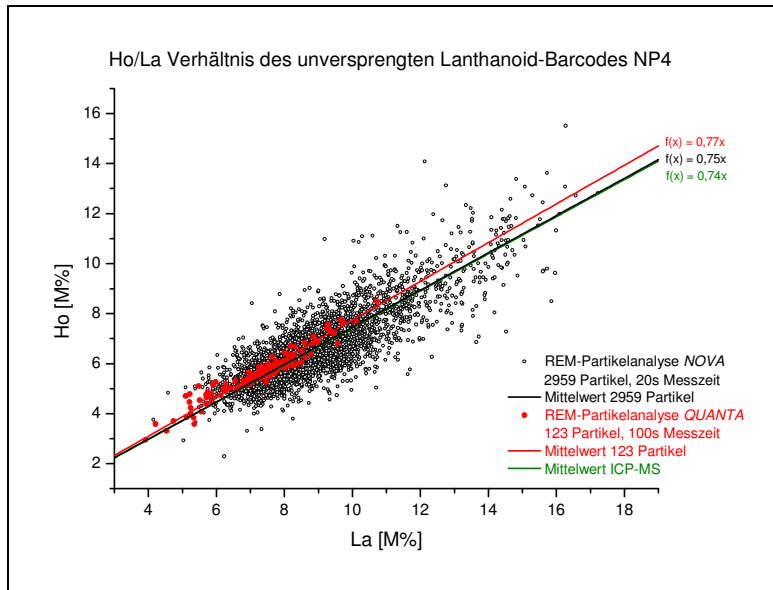


Abb. C9 Ho/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP4

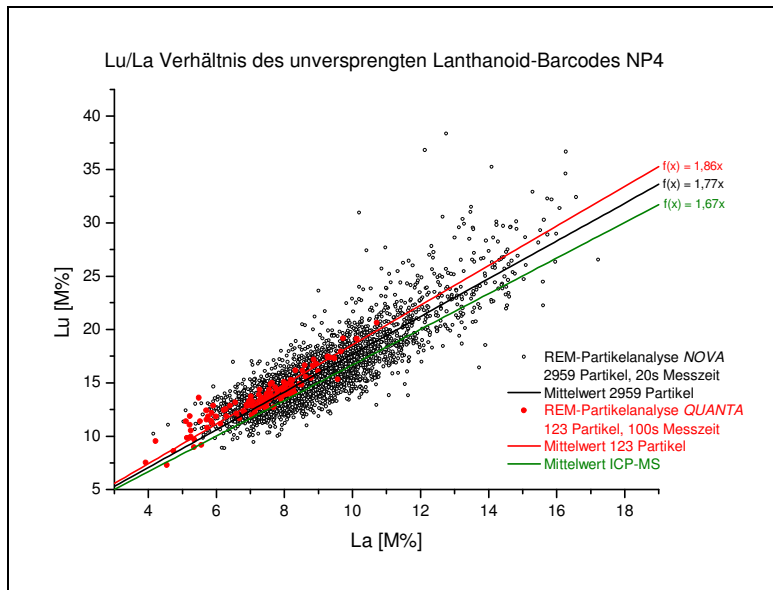


Abb. C10 Lu/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP4

Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

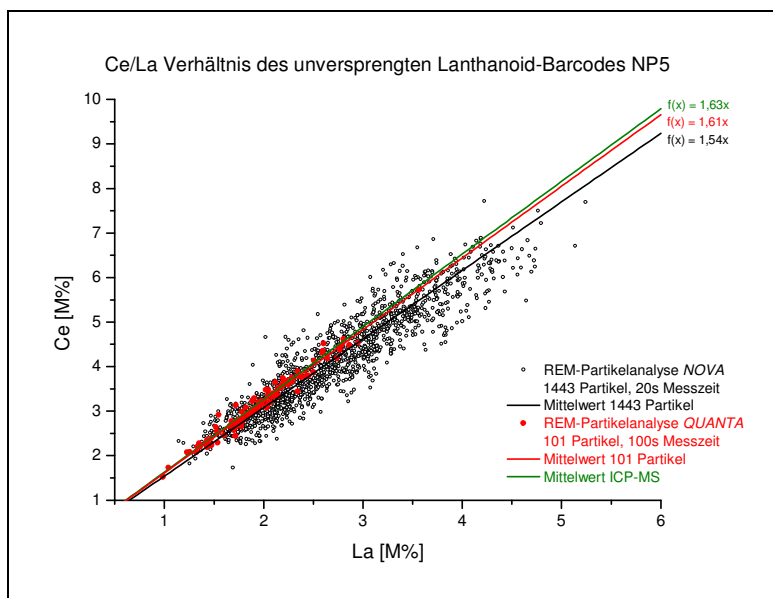


Abb. C11 Ce/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5

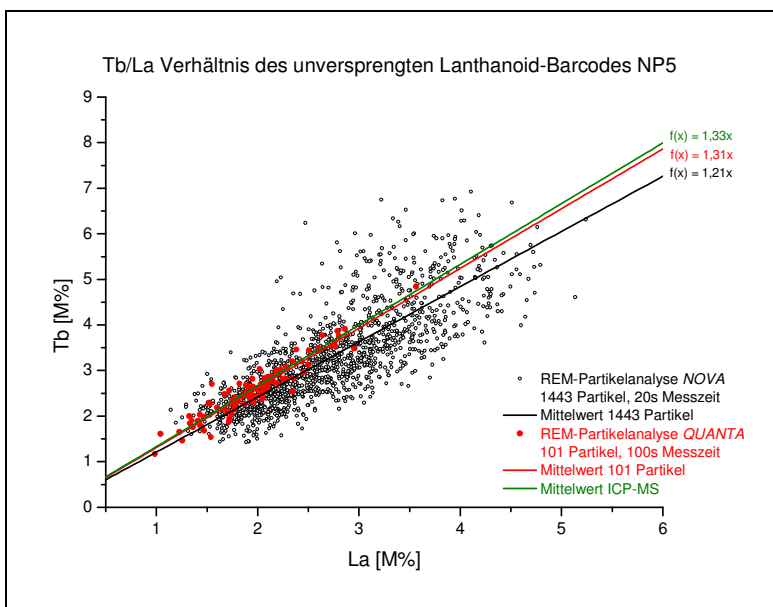


Abb. C12 Tb/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5

Anhang C ICP-MS- und REM-Partikelanalyse-Ergebnisse der unversprengten Lanthanoid-Barcodes

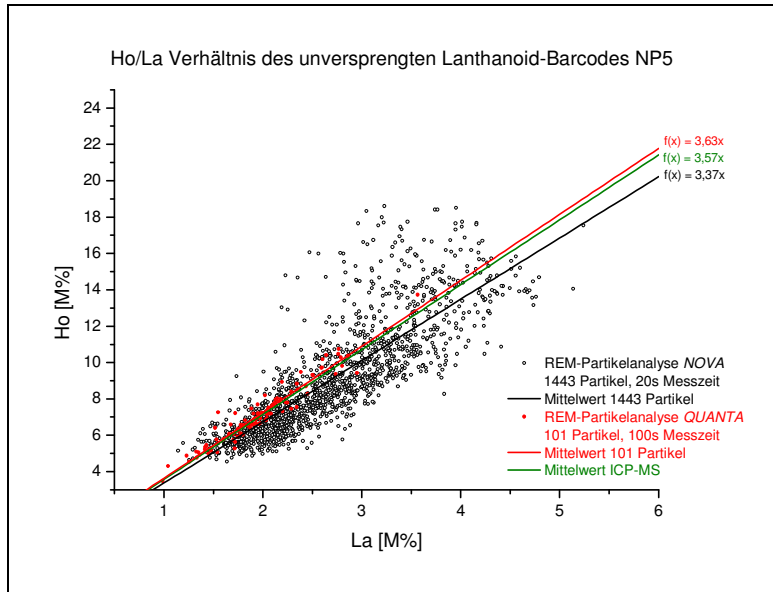


Abb. C13 Ho/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5

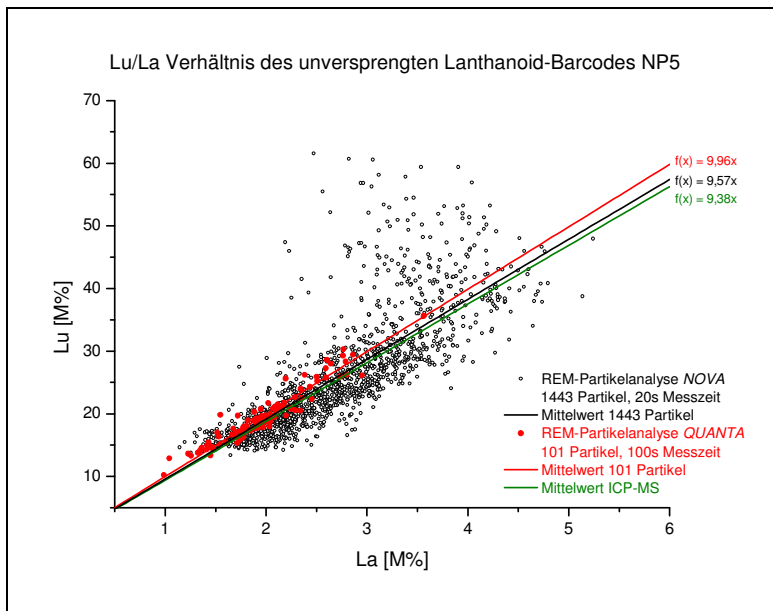


Abb. C14 Lu/La Verhältnis des unversprengten Lanthanoid-Barcodes NP5

**Anhang D ICP-MS Ergebnisse der versprengten Lanthanoid-Barcodes**

**Tabelle D1 ICP-MS Ergebnisse der Sprengungen A und B**

Lanthanoid-Barcode NP2	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>149</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Eu/ <sup>139</sup> La
	0,33	0,99	0,98
2 Sigma	0,02	0,08	0,04
<b>Sprengung A</b>	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>149</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Eu/ <sup>139</sup> La
Abwischprobe A1	0,39	1,06	1,02
Abwischprobe A2	0,33	1,07	1,02
Abwischprobe A3	0,40	1,02	0,98
Mittelwert Sprengung A	0,37	1,05	1,01
2 Sigma	0,07	0,05	0,05
2 Sigma [%]	9,2%	2,5%	2,3%
Wiederfindungsrate [%]	113,7%	106,4%	102,3%
<b>Sprengung B</b>	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>149</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Eu/ <sup>139</sup> La
Abwischprobe B1	0,32	1,02	1,00
Abwischprobe B2	0,33	0,99	0,98
Abwischprobe B3	0,32	1,02	1,02
Mittelwert Sprengung B	0,33	1,01	1,00
2 Sigma	0,01	0,04	0,04
2 Sigma [%]	1,9%	1,8%	2,1%
Wiederfindungsrate [%]	99,7%	102,6%	101,4%

Anhang D ICP-MS Ergebnisse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

**Tabelle D2 ICP-MS Ergebnisse der Sprengungen C-F**

Lanthanoid-Barcode NP4	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Eu/ <sup>139</sup> La	<sup>152</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>159</sup> Tb/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>156</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>159</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>165</sup> Ho
	1,00			0,65	0,74	1,67	1,14	2,57	2,25
2 Sigma	0,03			0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,06
<b>Sprengung C</b>									
Abwischprobe C1	0,793	0,379	0,412	0,425	0,477	1,572	1,121	3,695	3,297
Abwischprobe C2	0,906	0,228	0,256	0,484	0,559	1,238	1,156	2,561	2,215
Abwischprobe C3	0,933	0,291	0,315	0,465	0,556	1,235	1,196	2,656	2,221
Mittelwert Sprengung C	0,92	0,26	0,29	0,47	0,56	1,24	1,18	2,61	2,22
2 Sigma	0,04	0,09	0,08	0,03	0,00	0,01	0,06	0,13	0,01
2 Sigma [%]	2,0%	17,1%	14,7%	2,8%	0,4%	0,2%	2,4%	2,6%	0,2%
Wiederfindungsrate [%]	92,3%			47,6%	56,0%	124,1%	103,2%	101,6%	98,6%
<b>Sprengung D</b>									
Abwischprobe D1	0,995	0,067	0,070	0,615	0,697	1,622	1,133	2,637	2,327
Abwischprobe D2	0,955	0,020	0,023	0,683	0,773	1,793	1,132	2,626	2,319
Abwischprobe D3	0,914	0,041	0,041	0,682	0,804	1,862	1,178	2,731	2,317
Mittelwert Sprengung D	0,95	0,04	0,045	0,66	0,76	1,76	1,15	2,66	2,32
2 Sigma	0,08			0,08	0,11	0,25	0,05	0,12	0,01
2 Sigma [%]	4,2%			5,9%	7,2%	7,0%	2,3%	2,2%	0,2%
Wiederfindungsrate [%]	95,8%			101,6%	102,1%	105,4%	100,7%	103,7%	103,2%

Anhang D ICP-MS Ergebnisse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	$^{140}\text{Ce}/^{139}\text{La}$	$^{151}\text{Eu}/^{139}\text{La}$	$^{152}\text{Sm}/^{139}\text{La}$	$^{159}\text{Tb}/^{139}\text{La}$	$^{165}\text{Ho}/^{139}\text{La}$	$^{175}\text{Lu}/^{139}\text{La}$	$^{165}\text{Ho}/^{156}\text{Tb}$	$^{175}\text{Lu}/^{159}\text{Tb}$	$^{175}\text{Lu}/^{165}\text{Ho}$
<b>Sprengung E</b>									
Abwischprobe E1	0,989	0,010	0,011	0,656	0,760	1,725	1,158	2,629	2,270
Abwischprobe E2	0,952	0,038	0,038	0,674	0,735	1,740	1,090	2,581	2,368
Abwischprobe E3	0,956	0,006	0,008	0,664	0,765	1,801	1,152	2,711	2,354
Mittelwert Sprengung E	0,97	0,02	0,019	0,66	0,75	1,76	1,13	2,64	2,33
2 Sigma	0,04			0,02	0,03	0,08	0,08	0,13	0,11
2 Sigma [%]	2,1%			1,3%	2,2%	2,3%	3,3%	2,5%	2,3%
Wiederfindungsrate [%]	97,0%			102,3%	101,5%	105,2%	99,4%	102,8%	103,6%
<b>Sprengung F</b>									
Abwischprobe F1	0,991	0,005	0,005	0,696	0,781	1,807	1,123	2,598	2,314
Abwischprobe F2	0,960	0,026	0,028	0,703	0,801	1,884	1,140	2,682	2,353
Abwischprobe F3	0,956	0,005	0,004	0,635	0,753	1,809	1,185	2,848	2,402
Mittelwert Sprengung F	0,97	0,01	0,013	0,68	0,78	1,83	1,15	2,71	2,36
2 Sigma	0,04			0,07	0,05	0,09	0,06	0,25	0,09
2 Sigma [%]	2,0%			5,5%	3,1%	2,4%	2,8%	4,7%	1,9%
Wiederfindungsrate [%]	97,3%			104,3%	104,9%	109,9%	100,8%	105,5%	104,8%

Anhang D ICP-MS Ergebnisse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

**Tabelle D3 ICP-MS Ergebnisse der Sprengungen G-K**

Lanthanoid-Barcode NP5	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>152</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>159</sup> Tb/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>156</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>159</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>165</sup> Ho
	1,63			1,33	3,57	9,38	2,68	7,04	2,63
2 Sigma	0,01			0,03	0,12	0,60	0,06	0,29	0,10
<b>Sprengung G</b>									
Abwischprobe G1	0,77	0,09	0,08	0,46	1,21	3,12	2,65	6,83	2,57
Abwischprobe G2	1,29	0,37	0,35	0,45	1,11	2,84	2,47	6,34	2,57
Abwischprobe G3	1,18	0,41	0,40	0,51	1,28	3,37	2,50	6,56	2,63
Mittelwert Sprengung G	1,08	0,29	0,28	0,47	1,20	3,11	2,54	6,58	2,59
2 Sigma	0,55	0,35	0,34	0,07	0,18	0,53	0,20	0,49	0,07
2 Sigma [%]	25,4%	59,8%	61,7%	7,6%	7,4%	8,6%	3,9%	3,7%	1,3%
Wiederfindungsrate [%]	66,3%			35,5%	33,6%	33,1%	94,9%	93,4%	98,5%
<b>Sprengung H</b>									
Abwischprobe H1	1,36	0,25	0,24	0,85	2,22	5,90	2,61	6,94	2,66
Abwischprobe H2	1,49	0,24	0,21	0,75	1,89	4,74	2,52	6,32	2,51
Abwischprobe H3	1,54	0,19	0,16	0,76	1,95	5,06	2,59	6,70	2,59
Mittelwert Sprengung H	1,46	0,23	0,21	0,79	2,02	5,23	2,57	6,65	2,58
2 Sigma	0,18	0,06	0,08	0,11	0,35	1,20	0,10	0,63	0,15
2 Sigma [%]	6,2%	13,3%	19,4%	7,1%	8,7%	11,4%	1,9%	4,7%	2,9%
Wiederfindungsrate [%]	89,5%			58,9%	56,7%	55,8%	96,1%	94,5%	98,3%

Anhang D ICP-MS Ergebnisse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	<sup>140</sup> Ce/ <sup>139</sup> La	<sup>151</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>152</sup> Sm/ <sup>139</sup> La	<sup>159</sup> Tb/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>139</sup> La	<sup>175</sup> Lu/ <sup>139</sup> La	<sup>165</sup> Ho/ <sup>156</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>159</sup> Tb	<sup>175</sup> Lu/ <sup>165</sup> Ho
<b>Sprengung I</b>									
Abwischprobe I1	1,62	0,00	0,00	1,64	3,93	10,03	2,40	6,12	2,55
Abwischprobe I2	1,53	0,01	0,01	1,37	3,69	9,83	2,68	7,15	2,67
Abwischprobe I3	1,42	0,01	0,00	1,30	3,47	8,99	2,68	6,94	2,59
Mittelwert Sprengung I	1,52	0,01	0,00	1,44	3,70	9,62	2,59	6,74	2,60
2 Sigma	0,19	0,01	0,00	0,36	0,46	1,10	0,32	1,09	0,12
2 Sigma [%]	6,4%	73,5%	56,3%	12,5%	6,2%	5,7%	6,3%	8,1%	2,2%
Wiederfindungsrate [%]	93,4%			107,8%	103,6%	102,5%	96,6%	95,7%	99,0%
<b>Sprengung J</b>									
Abwischprobe J1	1,40	0,00	0,01	1,33	3,54	9,58	2,66	7,21	2,71
Abwischprobe J2	1,55	0,01	0,01	1,37	3,71	9,79	2,71	7,15	2,64
Abwischprobe J3	1,43	0,10	0,07	1,01	2,57	6,89	2,55	6,84	2,68
Mittelwert Sprengung J	1,46	0,04	0,03	1,24	3,27	8,76	2,64	7,07	2,68
2 Sigma	0,16	0,11	0,08	0,40	1,23	3,24	0,16	0,40	0,07
2 Sigma [%]	5,6%	139,8%	127,7%	16,1%	18,7%	18,5%	3,0%	2,8%	1,4%
Wiederfindungsrate [%]	89,6%			92,7%	91,7%	93,3%	98,6%	100,4%	101,8%
<b>Sprengung K</b>									
Abwischprobe K1	1,47	0,01	0,00	1,48	4,05	10,97	2,73	7,39	2,71
Abwischprobe K2	1,43	0,01	0,01	1,31	3,65	9,63	2,80	7,37	2,64
Abwischprobe K3	1,51	0,01	0,02	1,42	3,69	9,93	2,61	7,01	2,69
Mittelwert Sprengung K	1,47	0,01	0,01	1,40	3,80	10,18	2,71	7,26	2,68
2 Sigma	0,07	0,01	0,02	0,18	0,44	1,41	0,19	0,43	0,08
2 Sigma [%]	2,5%	33,2%	67,2%	6,4%	5,7%	6,9%	3,6%	3,0%	1,4%
Wiederfindungsrate [%]	90,2%			105,2%	106,4%	108,5%	101,2%	103,1%	101,9%



Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

**Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes**

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>Lanthanoid-Barcode NP2</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	102	0,33	0,36	0,02	0,01	0,35	0,35
	Sm/La		0,89	1,00	0,06	0,05	0,94	0,95
	Eu/La		0,87	1,01	0,06	0,07	0,93	0,94
	Eu/Sm		0,96	1,01	0,03	0,02	0,99	0,99
<b>Lanthanoid-Barcode NP2</b>								
20s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	1592	0,31	0,40	0,05	0,05	0,35	0,36
	Sm/La		0,81	1,02	0,10	0,10	0,91	0,92
	Eu/La		0,80	1,00	0,10	0,10	0,90	0,90
	Eu/Sm		0,89	1,08	0,09	0,09	0,98	0,98
<b>Sprengung A</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	140	0,21	0,40	0,09	0,10	0,32	0,31
	Sm/La		0,89	1,12	0,12	0,11	1,01	1,01
	Eu/La		0,92	1,08	0,08	0,08	1,00	1,00
	Eu/Sm		0,92	1,06	0,07	0,07	1,00	0,99
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	40	0,28	0,45	0,08	0,09	0,34	0,36
	Sm/La		0,78	1,13	0,19	0,15	0,96	0,97
	Eu/La		0,81	1,17	0,15	0,20	0,97	0,97
	Eu/Sm		0,89	1,14	0,11	0,14	0,98	0,99

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>Sprenzung B</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	63	0,31	0,41	0,05	0,04	0,35	0,36
	Sm/La		0,87	1,10	0,12	0,11	0,99	0,99
	Eu/La		0,88	1,09	0,13	0,09	1,00	1,00
	Eu/Sm		0,95	1,07	0,06	0,06	1,01	1,01
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	53	0,23	0,43	0,11	0,10	0,34	0,34
	Sm/La		0,74	1,10	0,19	0,16	0,93	0,94
	Eu/La		0,80	1,09	0,15	0,14	0,97	0,96
	Eu/Sm		0,86	1,17	0,17	0,15	1,03	1,02
<b>Lanthanoid-Barcode NP4</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	123	0,97	1,04	0,04	0,04	1,00	1,00
	Tb/La		0,58	0,70	0,07	0,06	0,65	0,65
	Ho/La		0,67	0,85	0,11	0,08	0,77	0,77
	Lu/La		1,60	2,12	0,25	0,27	1,83	1,86
	Ho/Tb		1,11	1,29	0,08	0,09	1,20	1,20
	Lu/Tb		2,55	3,18	0,32	0,31	2,85	2,87
	Lu/Ho		2,18	2,61	0,22	0,21	2,38	2,40
<b>Lanthanoid-Barcode NP4</b>								
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	2959	0,87	1,11	0,12	0,12	0,99	0,99
	Tb/La		0,49	0,77	0,14	0,14	0,63	0,63
	Ho/La		0,57	0,92	0,18	0,18	0,74	0,75
	Lu/La		1,40	2,13	0,36	0,36	1,75	1,77
	Ho/Tb		0,88	1,50	0,31	0,31	1,18	1,19
	Lu/Tb		2,17	3,48	0,66	0,65	2,79	2,82
	Lu/Ho		1,83	2,96	0,57	0,57	2,36	2,39

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>Sprengung C</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	233	0,97	1,06	0,05	0,05	1,01	1,01
	Tb/La		0,63	0,77	0,07	0,07	0,70	0,69
	Ho/La		0,74	0,95	0,11	0,10	0,85	0,85
	Lu/La		1,82	2,48	0,34	0,32	2,17	2,16
	Ho/Tb		1,09	1,39	0,14	0,16	1,23	1,23
	Lu/Tb		2,73	3,53	0,38	0,41	3,12	3,11
	Lu/Ho		2,30	2,78	0,23	0,24	2,54	2,54
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	2970	0,86	1,17	0,16	0,16	1,01	1,01
	Tb/La		0,51	0,89	0,19	0,19	0,70	0,70
	Ho/La		0,61	1,11	0,25	0,25	0,85	0,86
	Lu/La		1,64	2,69	0,53	0,53	2,15	2,17
	Ho/Tb		0,85	1,63	0,39	0,39	1,22	1,24
	Lu/Tb		2,23	4,00	0,89	0,88	3,08	3,12
	Lu/Ho		1,85	3,26	0,70	0,70	2,53	2,56
<b>Sprengung D</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	238	0,47	1,18	0,37	0,34	0,91	0,84
	Tb/La		0,65	1,14	0,24	0,25	0,79	0,89
	Ho/La		0,74	1,55	0,40	0,41	1,00	1,15
	Lu/La		1,99	4,28	1,12	1,17	2,55	3,11
	Ho/Tb		1,11	1,41	0,16	0,15	1,25	1,26
	Lu/Tb		2,79	3,92	0,54	0,59	3,24	3,34
	Lu/Ho		2,28	3,00	0,35	0,37	2,60	2,63

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	4848	0,60	1,27	0,33	0,34	0,95	0,93
	Tb/La		0,48	1,16	0,34	0,34	0,79	0,82
	Ho/La		0,55	1,48	0,47	0,47	0,97	1,02
	Lu/La		1,44	3,75	1,18	1,12	2,47	2,63
	Ho/Tb		0,85	1,66	0,41	0,41	1,24	1,26
	Lu/Tb		2,25	4,21	0,98	0,98	3,18	3,24
	Lu/Ho		1,84	3,36	0,76	0,76	2,56	2,60
<b>Sprengung E</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	235	0,70	1,12	0,23	0,20	0,99	0,92
	Tb/La		0,59	1,21	0,30	0,32	0,72	0,89
	Ho/La		0,75	1,57	0,40	0,42	0,89	1,15
	Lu/La		1,79	4,68	1,35	1,54	2,27	3,14
	Ho/Tb		1,08	1,40	0,17	0,15	1,23	1,25
	Lu/Tb		2,71	3,86	0,56	0,59	3,16	3,27
	Lu/Ho		2,30	2,92	0,31	0,31	2,56	2,61
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	2567	0,66	1,27	0,31	0,31	0,98	0,96
	Tb/La		0,50	1,09	0,29	0,29	0,76	0,79
	Ho/La		0,54	1,40	0,44	0,42	0,93	0,98
	Lu/La		1,41	3,45	1,03	1,01	2,30	2,44
	Ho/Tb		0,86	1,64	0,39	0,39	1,23	1,25
	Lu/Tb		2,20	3,97	0,88	0,88	3,04	3,09
	Lu/Ho		1,76	3,24	0,74	0,74	2,46	2,50

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>Sprengung F</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	249	0,63	1,16	0,27	0,26	0,98	0,90
	Tb/La		0,63	1,06	0,20	0,22	0,74	0,84
	Ho/La		0,73	1,39	0,32	0,34	0,91	1,05
	Lu/La		1,88	3,76	0,89	0,98	2,32	2,77
	Ho/Tb		1,09	1,39	0,15	0,15	1,24	1,24
	Lu/Tb		2,78	3,63	0,43	0,43	3,16	3,21
	Lu/Ho		2,32	2,84	0,26	0,25	2,58	2,59
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	3849	0,68	1,27	0,30	0,30	0,99	0,97
	Tb/La		0,51	1,04	0,26	0,26	0,76	0,78
	Ho/La		0,61	1,29	0,34	0,34	0,93	0,95
	Lu/La		1,54	3,13	0,80	0,79	2,25	2,34
	Ho/Tb		0,87	1,61	0,37	0,37	1,23	1,24
	Lu/Tb		2,20	3,87	0,83	0,83	2,99	3,04
	Lu/Ho		1,80	3,16	0,67	0,68	2,45	2,48
<b>Lanthanoid-Barcode NP5</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	101	1,49	1,73	0,12	0,12	1,61	1,61
	Tb/La		1,09	1,50	0,22	0,20	1,30	1,31
	Ho/La		3,19	4,07	0,44	0,44	3,62	3,63
	Lu/La		8,84	11,19	1,12	1,22	9,93	9,96
	Ho/Tb		2,53	3,03	0,25	0,25	2,78	2,78
	Lu/Tb		6,90	8,50	0,75	0,85	7,55	7,65
	Lu/Ho		2,58	2,92	0,16	0,17	2,73	2,75

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>Sprengung G</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	262	1,36	1,89	0,27	0,27	1,63	1,63
	Tb/La		1,03	1,74	0,37	0,34	1,40	1,41
	Ho/La		3,14	5,05	0,96	0,95	4,08	4,10
	Lu/La		9,29	15,38	2,82	3,27	11,91	12,11
	Ho/Tb		2,42	3,44	0,51	0,51	2,89	2,93
	Lu/Tb		7,13	10,15	1,51	1,50	8,56	8,65
	Lu/Ho		2,68	3,22	0,27	0,27	2,95	2,95
<b>Sprengung H</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	268	1,39	1,89	0,24	0,26	1,63	1,63
	Tb/La		1,06	1,80	0,35	0,39	1,38	1,41
	Ho/La		3,10	5,00	0,99	0,91	4,04	4,09
	Lu/La		8,67	15,02	3,33	3,02	11,94	12,00
	Ho/Tb		2,39	3,45	0,53	0,53	2,88	2,92
	Lu/Tb		6,86	10,18	1,69	1,63	8,45	8,55
	Lu/Ho		2,66	3,21	0,27	0,28	2,93	2,93
<b>Sprengung I</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	223	0,75	2,29	0,78	0,76	1,60	1,53
	Tb/La		1,06	2,60	0,77	0,77	1,69	1,83
	Ho/La		3,16	7,45	2,14	2,15	4,76	5,30
	Lu/La		9,09	22,67	6,71	6,87	14,05	15,80
	Ho/Tb		2,45	3,32	0,44	0,43	2,88	2,89
	Lu/Tb		7,20	9,87	1,36	1,30	8,54	8,56
	Lu/Ho		2,71	3,23	0,25	0,26	2,95	2,96

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>Sprengung J</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	205	1,03	2,16	0,56	0,57	1,62	1,59
	Tb/La		1,12	2,21	0,54	0,55	1,54	1,66
	Ho/La		3,16	6,39	1,61	1,63	4,44	4,77
	Lu/La		8,30	20,00	5,74	5,96	13,03	14,04
	Ho/Tb		2,51	3,18	0,35	0,32	2,87	2,87
	Lu/Tb		7,27	9,90	1,14	1,49	8,34	8,41
	Lu/Ho		2,66	3,18	0,27	0,24	2,93	2,93
<b>Sprengung K</b>								
100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	239	0,88	2,68	0,70	1,10	1,62	1,58
	Tb/La		1,08	2,46	0,65	0,72	1,66	1,74
	Ho/La		3,30	6,79	1,74	1,74	4,75	5,04
	Lu/La		8,63	21,53	6,41	6,50	14,03	15,03
	Ho/Tb		2,48	3,39	0,42	0,48	2,89	2,91
	Lu/Tb		7,07	10,18	1,56	1,54	8,59	8,63
	Lu/Ho		2,63	3,33	0,35	0,36	2,95	2,97

Anhang E Ergebnisse der REM-Partikelanalyse der versprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Analysierte Partikelanzahl	Intervall 95% Min	Intervall 95% Max	Abs(MW-95%Min)	Abs(MW-95%Max)	Median	Mittelwert
<b>NP1 20 kV 20s KT11</b>	Ce/La	2855	0,92	1,14	0,11	0,11	1,03	1,03
	Sm/La		0,81	1,11	0,15	0,15	0,96	0,96
	Eu/La		0,77	1,07	0,15	0,15	0,92	0,92
	Eu/Sm		0,84	1,09	0,13	0,13	0,96	0,96
<b>Sprengung L</b>								
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	382	0,64	1,39	0,40	0,35	1,02	1,04
	Sm/La		0,70	1,41	0,35	0,36	1,01	1,05
	Eu/La		0,60	1,53	0,43	0,51	0,98	1,02
	Eu/Sm		0,65	1,33	0,34	0,34	0,96	0,99
<b>Sprengung M</b>								
20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	47	0,76	1,47	0,32	0,38	1,09	1,09
	Sm/La		0,62	1,34	0,29	0,43	0,90	0,91
	Eu/La		0,59	1,38	0,44	0,36	1,01	1,03
	Eu/Sm		0,81	1,52	0,34	0,36	1,14	1,15



Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

**Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid Barcodes**

	Ln/Ln	Partikelanzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardabweichung ICP-MS
<b>Sprengung A</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	140	-8,32	-11,64	30,11	31,80	
	Sm/La		6,79	6,69	11,68	10,85	
	Eu/La		7,03	6,68	8,02	8,21	
	Eu/Sm		0,99	0,16	6,66	6,99	
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	40	-2,72	1,68	23,24	23,85	
	Sm/La		5,27	6,08	19,37	15,78	
	Eu/La		7,70	7,11	15,98	20,88	
	Eu/Sm		-0,37	1,09	10,99	14,40	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			13,68			18,45
	Sm/La			6,36			5,05
	Eu/La			2,33			4,51
	Eu/Sm			-3,86			1,20

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung B</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	63	2,55	4,59	13,19	11,88	
	Sm/La		5,17	4,31	11,83	11,58	
	Eu/La		7,03	6,92	12,63	9,03	
	Eu/Sm		2,70	2,57	6,21	5,82	
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	53	-2,86	-5,00	32,15	28,29	
	Sm/La		1,75	2,19	20,59	17,02	
	Eu/La		7,47	6,12	16,14	14,51	
	Eu/Sm		4,48	4,02	16,22	14,80	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-0,32			3,90
	Sm/La			2,59			3,63
	Eu/La			1,37			4,25
	Eu/Sm			-1,26			2,58

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung C</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	233	1,17	1,13	4,54	4,70	
	Tb/La		7,76	7,17	9,68	10,45	
	Ho/La		11,07	9,94	12,83	12,05	
	Lu/La		18,96	16,23	15,70	14,95	
	Ho/Tb		2,40	2,67	11,71	13,42	
	Lu/Tb		9,49	8,57	12,21	13,30	
	Lu/Ho		6,42	5,77	9,24	9,59	
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	2970	2,02	2,22	15,29	15,33	
	Tb/La		11,15	11,26	26,74	26,69	
	Ho/La		14,63	15,27	29,15	29,29	
	Lu/La		22,59	22,52	24,24	24,28	
	Ho/Tb		3,77	3,99	31,62	31,64	
	Lu/Tb		10,58	10,57	28,66	28,25	
	Lu/Ho		6,85	6,72	27,55	27,58	
ICP-MS-Analyse - korrigiert	Ce/La			11,23			4,44
	Tb/La			-3,73			5,57
	Ho/La			-0,88			0,76
	Lu/La			-2,23			0,41
	Ho/Tb			3,00			4,81
	Lu/Tb			1,58			5,16
	Lu/Ho			-1,39			0,35

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikelanzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardabweichung ICP-MS
<b>Sprengung D</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	238	-8,64	-16,36	43,71	41,02	
	Tb/La		22,99	37,83	27,31	27,53	
	Ho/La		29,83	47,92	35,02	35,77	
	Lu/La		39,46	67,30	35,93	37,77	
	Ho/Tb		4,67	5,56	12,50	11,72	
	Lu/Tb		13,83	16,28	16,31	17,62	
	Lu/Ho		8,84	9,83	13,26	14,11	
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	4848	-3,96	-6,19	35,92	36,00	
	Tb/La		25,20	29,57	41,74	41,55	
	Ho/La		31,24	36,74	45,66	45,65	
	Lu/La		40,85	48,58	45,03	42,62	
	Ho/Tb		5,62	5,79	32,32	32,29	
	Lu/Tb		14,04	14,60	30,41	30,22	
	Lu/Ho		8,11	8,67	29,36	29,16	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-4,18			8,50
	Tb/La			1,58			11,78
	Ho/La			2,14			14,49
	Lu/La			5,43			14,05
	Ho/Tb			0,52			4,61
	Lu/Tb			3,75			4,34
	Lu/Ho			3,21			0,46

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung E</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	235	-1,18	-7,93	24,57	21,81	
	Tb/La		11,36	37,40	33,65	36,53	
	Ho/La		15,36	47,97	34,53	36,62	
	Lu/La		24,29	69,26	43,08	49,06	
	Ho/Tb		2,77	4,34	13,58	12,18	
	Lu/Tb		11,01	13,90	17,15	17,97	
	Lu/Ho		7,28	8,76	11,81	12,00	
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	2567	-0,69	-3,04	31,88	31,94	
	Tb/La		21,00	25,78	36,97	37,05	
	Ho/La		25,71	31,96	45,15	42,40	
	Lu/La		30,80	37,81	42,13	41,47	
	Ho/Tb		4,68	5,02	31,17	30,93	
	Lu/Tb		8,87	9,30	28,61	28,53	
	Lu/Ho		4,08	4,39	29,40	29,50	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-3,04			4,15
	Tb/La			2,31			2,68
	Ho/La			1,50			4,33
	Lu/La			5,18			4,58
	Ho/Tb			-0,76			6,66
	Lu/Tb			2,81			5,00
	Lu/Ho			3,62			4,56

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung F</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	249	-2,55	-10,00	29,69	28,60	
	Tb/La		14,13	29,26	24,21	26,85	
	Ho/La		18,94	35,75	30,47	32,48	
	Lu/La		26,97	49,44	32,22	35,35	
	Ho/Tb		3,20	3,51	11,79	12,15	
	Lu/Tb		10,91	11,82	13,29	13,26	
	Lu/Ho		8,24	7,88	10,18	9,78	
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	3849	-0,22	-1,91	30,40	30,49	
	Tb/La		20,39	23,04	33,77	33,77	
	Ho/La		25,12	27,78	36,01	35,65	
	Lu/La		28,17	32,08	34,20	33,92	
	Ho/Tb		4,26	4,09	29,91	29,84	
	Lu/Tb		7,33	7,50	27,43	27,42	
	Lu/Ho		3,85	3,52	27,19	27,27	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-2,73			3,95
	Tb/La			4,32			10,92
	Ho/La			4,86			6,14
	Lu/La			9,88			4,79
	Ho/Tb			0,62			5,65
	Lu/Tb			5,49			9,39
	Lu/Ho			4,79			3,75

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung G</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	262	1,43	1,23	16,45	16,27	
	Tb/La		7,76	7,65	26,50	24,00	
	Ho/La		12,92	12,99	23,42	23,19	
	Lu/La		19,99	21,49	23,29	27,05	
	Ho/Tb		3,78	5,17	17,27	17,51	
	Lu/Tb		13,48	13,02	17,51	17,34	
	Lu/Ho		7,98	7,57	9,26	9,06	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-33,72			50,84
	Tb/La			-64,54			15,14
	Ho/La			-66,38			14,84
	Lu/La			-66,88			17,19
	Ho/Tb			-5,14			7,77
	Lu/Tb			-6,58			7,47
	Lu/Ho			-1,51			2,64

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikelanzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardabweichung ICP-MS
<b>Sprengung H</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	268	1,28	1,55	14,82	15,87	
	Tb/La		6,13	7,91	24,70	27,54	
	Ho/La		11,70	12,81	24,25	22,15	
	Lu/La		20,25	20,42	27,73	25,15	
	Ho/Tb		3,50	4,81	18,08	18,14	
	Lu/Tb		11,94	11,74	19,78	19,12	
	Lu/Ho		7,23	6,72	9,20	9,51	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-10,52			12,40
	Tb/La			-41,06			14,26
	Ho/La			-43,32			17,36
	Lu/La			-44,21			22,89
	Ho/Tb			-3,91			3,78
	Lu/Tb			-5,51			9,47
	Lu/Ho			-1,70			5,75



Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung I</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	223	-0,66	-4,84	50,82	49,49	
	Tb/La		29,47	40,13	42,01	42,19	
	Ho/La		31,70	46,09	40,36	40,64	
	Lu/La		41,56	58,54	42,45	43,49	
	Ho/Tb		3,72	3,83	15,36	14,98	
	Lu/Tb		13,15	11,93	15,94	15,23	
	Lu/Ho		8,13	7,79	8,31	8,95	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-6,60			12,72
	Tb/La			7,79			24,95
	Ho/La			3,56			12,40
	Lu/La			2,51			11,47
	Ho/Tb			-3,43			12,55
	Lu/Tb			-4,30			16,11
	Lu/Ho			-0,97			4,50

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikelanzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardabweichung ICP-MS
<b>Sprengung J</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	205	0,62	-1,18	35,33	35,80	
	Tb/La		18,39	27,20	32,71	33,06	
	Ho/La		22,79	31,36	33,76	34,10	
	Lu/La		31,29	40,89	40,88	42,46	
	Ho/Tb		3,10	2,95	12,30	11,02	
	Lu/Tb		10,51	9,92	13,53	17,67	
	Lu/Ho		7,44	6,77	9,22	8,28	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-10,41			11,12
	Tb/La			-7,27			32,11
	Ho/La			-8,27			37,48
	Lu/La			-6,68			36,97
	Ho/Tb			-1,39			6,08
	Lu/Tb			0,36			5,64
	Lu/Ho			1,78			2,71

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikel- anzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardab- weichung ICP-MS
<b>Sprengung K</b>							
REM-Partikelanalyse; 100 s Messzeit/Partikel, 80 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	239	0,73	-1,98	44,52	70,02	
	Tb/La		27,37	33,06	37,58	41,49	
	Ho/La		31,39	38,97	34,53	34,60	
	Lu/La		41,27	50,88	42,61	43,21	
	Ho/Tb		4,06	4,43	14,57	16,49	
	Lu/Tb		13,79	12,85	18,05	17,88	
	Lu/Ho		8,25	8,14	11,63	11,99	
ICP-MS-Analyse	Ce/La			-9,81			5,02
	Tb/La			5,22			12,80
	Ho/La			6,44			11,48
	Lu/La			8,45			13,84
	Ho/Tb			1,23			7,14
	Lu/Tb			3,09			5,96
	Lu/Ho			1,86			2,85

Anhang F Prozentuale Abweichungen der versprengten Lanthanoid-Barcodes gegenüber den unversprengten Lanthanoid-Barcodes

	Ln/Ln	Partikelanzahl	prozentuale Abweichung zum Median des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	prozentuale Abweichung zum Mittelwert des unversprengten Lanthanoid-Barcodes	Fehler der unteren Intervallgrenze [%]	Fehler der oberen Intervallgrenze [%]	2fache Standardabweichung ICP-MS
<b>Sprengung L</b>							
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	382	-0,50	0,57	38,20	33,92	
	Sm/La		5,64	9,40	33,25	34,37	
	Eu/La		7,00	11,25	41,87	49,46	
	Eu/Sm		0,54	2,62	34,54	34,46	
<b>Sprengung M</b>							
REM-Partikelanalyse; 20 s Messzeit/Partikel, 10 mm <sup>2</sup> -Detektor	Ce/La	47	5,64	5,74	29,76	34,57	
	Sm/La		-6,39	-5,47	31,58	47,88	
	Eu/La		10,76	11,64	42,75	34,63	
	Eu/Sm		18,85	19,77	29,82	31,64	

---

## **Lebenslauf**

[Personenbezogene Daten sind gelöscht.]