

**Fortentwicklung des GC-QF/AAS- Systems
zur Speziesanalytik zinnorganischer Verbindungen
aus Sedimenten des Oderflußsystems**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Bert Anders

aus Jork

Hamburg 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. Arndt Knöchel

2. Gutachter: Prof. Dr. José A. C. Broekaert

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 24.06.2002

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis August 2001 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Knöchel angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Arndt Knöchel danke ich für die Stellung des Themas und die freundliche Förderung der Arbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Insbesondere danke ich Frau Dipl.-Chem. Susanne Staub und Herrn Dr. Heiko Potgeter für zahlreiche nützliche Anregungen.

Herrn Dr. Marcus Stocker danke ich für die Informationen, die er mir über sein GC-AAS-System zur Verfügung gestellt hat.

Für die Unterstützung beim Neubau des AAS- Interfaces danke ich Frau Marie Zeise und Herrn Thomas Voß von der wissenschaftlichen Werkstatt des Fachbereichs Chemie und dem Glasbläser Herrn Thorsten Roth.

Herrn Mathias Paulsen danke ich für die Unterstützung bei der Charakterisierung der Interfacekapillaren.

Außerdem danke ich Frau Martina Oefelein und Herrn Bernd Sudhop von der Firma Dionex für die Unterstützung bei der Anpassung der Software Chromeleon an das GC-QF/AAS-System.

Den Mitarbeitern des Internationalen Oderprojekts (IOP) und besonders Herrn Prof. Dr. Lech Poprawski danke ich für die Hilfe bei der Probennahme an der Oder.

Schließlich danke ich besonders meinen Eltern für die Förderung des gesamten Studiums.

Abstract

During the last years, tributyltin (TBT) which is used as antifouling additive to ship paints has moved into the center of public criticism because of its toxic and endocrine effects not only against fouling organisms. It is permanently released from ship hulls near coasts and rivers with ship traffic and shipyards. Impairments of marine biological systems are the result. Hormone budgets of sea snails and mussels are disturbed lastingly. In the worst case, TBT causes the dying-out of whole populations. In addition, the enrichment of tributyltin and its degradation products dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT), in fish and crayfish has been verified. In this way, the organotin compounds can also reach the food-chain of man, where their effects are still largely unknown.

Due to the limitations of the use of tributyltin, there is a strong demand from regulatory authorities for analytical procedures for the quantification of tributyltin and its degradation products in the aquatic system and especially in sediments, as TBT tends to be adsorbed by suspended matter and accumulate in sediments.

A low-cost strategy with the necessary potential is the coupled GC-QF/AAS system which has been further developed in the context of this work to a routine analytical procedure for the determination of organotins in sediments.

An existing hyphenated system, previously developed by Stocker in the group of Prof. Knöchel, was completely modified, because detection limits and the reproducibility were not sufficient for investigation of less polluted sediments.

Therefore, a new AAS interface was constructed and a central computer control was implemented for simplified operation. Then the system parameters were optimized individually and a maximum injection volume of 25 μL was achieved by a "low-pressure cool on-column" injection with retention gap. An optimized temperature gradient allowed the separation of all environmentally relevant butyltin species within 6.5 minutes.

The extraction of the organotins from the sediment matrix was accomplished by using the "extended sodium tetraethylborate method" according to Kuballa. However, an acetic acid leaching step was added in order to increase the recovery of the most problematic species, MBT, by 30%. Now, 33% recovery has been obtained reproducibly. For TBT and DBT a recovery of 90% was achieved.

With these developments the detection limits of the total analytical procedure were reduced from 70 $\mu\text{g Sn/kg DS}$ to 8-13 $\mu\text{g Sn/kg DS}$ depending on the species. The process standard deviation of the GC-QF/AAS measurements is about 3%. Because of the particular robustness of the advanced system, approx. 400 single measurements of matrix containing sediment extracts were carried out within 3 month without any technical problems.

The suitability of the analytical procedure was demonstrated by measurements of Odra river sediments using the GC-QF/AAS system within the framework of the BMBF -sponsored German-Polish Odra Project (IOP). The contamination of the sediments with tributyltin and its degradation products was measured in an economically efficient, fast, and reliable manner.

The measured pollution of TBT and its degradation products in the Stettin Lagoon is very high, up to 2 mg Sn/kg DS. The concentrations found in the sediments have to be allotted to the highest pollution classes of the classification scheme of the ARGE- Elbe. Therefore, consequences have to be predicted for the case of a transfer of sediments.

In the Elbe river such concentrations (exceeding 300 $\mu\text{g Sn/kg DS}$) are only observed close to shipyards in Hamburg and Cuxhaven today. In this case, TBT is the dominant species. In contrast to this, the TBT degradation products (MBT and DBT) dominate in the Odra Lagoon. This indicates that the contamination peak has already been passed and the current release of TBT is decreasing. Nevertheless, it will take several years of natural degradation to reach the values of Western European rivers. As a consequence, relocation of Odra Lagoon sediments, for preserving the shipping channel in port areas is problematic.

At specific sampling points in the upper Odra, MBT and DBT were found in partly high concentrations (up to 500 $\mu\text{g Sn/kg DS}$). The causes of these contaminations are diverse. It is striking that the high contents are near paper mills and production centers for polyvinyl chloride (PVC), where organotins are used as biocides or stabilizers.

Altogether, the analytical procedure developed and tested is a low-cost, highly sensitive, and robust method for the determination of tin organic compounds in sediments, in particular the tributyl tin compounds and its degradation products.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	DIE BEDEUTUNG VON ORGANOZINNVERBINDUNGEN UND IHRE ANALYTIK	3
2.1	PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN	3
2.2	SYNTHESE	5
2.3	VERWENDUNG	8
2.3.1	Antifoulingfarben	11
2.3.1.1	Tributylzinnhaltige Antifoulingfarben	13
2.3.1.2	Andere Antifoulingkonzepte	15
2.3.2	Gesetzliche Regelungen für die Verwendung von Tributylzinn - Farben.....	15
2.4	VERHALTEN IN DER AQUATISCHEN UMWELT	17
2.4.1	Transportprozesse.....	19
2.4.2	Abbau	20
2.4.3	Bioakkumulation und Bioverfügbarkeit	22
2.4.3.1	Mikroorganismen	23
2.4.3.2	Mollusken.....	23
2.4.3.3	Fische.....	23
2.5	TOXIKOLOGIE	24
2.5.1	Ökotoxikologie.....	25
2.5.1.1	Schalenverdickung bei Austern.....	25
2.5.1.2	Imposex und Intersex	26
2.5.2	Humantoxikologie	26
2.6	BEWERTUNGSSCHEMA	27
2.7	BIOINDIKATION	29
2.8	REGIONALE BELASTUNG VON SEDIMENTEN MIT TRIBUTYLZINN	31
2.9	ANALYTIK DER ZINNSPEZIES.....	32
2.9.1	Probenvorbereitung	33
2.9.1.1	Extraktion unter Hydridbildung	33
2.9.1.2	Festphasenmikroextraktion.....	33
2.9.1.3	Extraktion unter Alkylierung.....	33
2.9.1.4	Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid (SFE)	33

2.9.2	Gaschromatographische Trennung der Organozinnverbindungen	33
2.9.3	Detektion der Organozinnverbindungen.....	33
2.9.3.1.1	GC-AFS – Systeme.....	33
2.9.3.1.2	GC-FPD – System.....	33
2.9.3.1.3	GC-AAS – Systeme	33
2.9.3.1.4	GC-AES – Systeme.....	33
2.9.3.1.5	GC-MS - Systeme	33
3	FORTENTWICKLUNG DES GC-QF/AAS- SYSTEMS ZUR SPEZIESANALYTIK VON ZINNOORGANYLEN IN SEDIMENTEN.....	33
3.1	BESTANDSAUFNAHME UND ÜBERPRÜFUNG DER LEISTUNGSFÄHIGKEIT DES BESTEHENDEN SYSTEMS	33
3.2	APPARATIVE WEITERENTWICKLUNGEN	33
3.2.1	Regelung der Reaktandgasflußraten	33
3.2.1.1	Untersuchung des Grundrauschens des Systems	33
3.2.1.2	Messung der Reaktandgasflußraten	33
3.2.1.3	Einbau einer EPC- Steuerung der Reaktandgase	33
3.2.2	Isolierung des Interface.....	33
3.2.3	Einbau einer Interface-Kapillare.....	33
3.2.3.1	Charakterisierung des Quarzeinsatzes	33
3.2.3.2	Fixierung der Transferkapillare	33
3.2.3.3	Optimierung der Lage der Kapillare	33
3.2.4	Ausbau des Flammenionisationsdetektors.....	33
3.2.5	Austausch des Datenaufnahmesystems.....	33
3.3	OPTIMIERUNG VON BETRIEBSPARAMETERN.....	33
3.3.1	Untersuchung und Optimierung der AAS- Parameter	33
3.3.1.1	Analysenwellenlängewellenlänge.....	33
3.3.1.2	Spaltbreite	33
3.3.1.3	Messung mit der Deuterium – Untergrundkorrektur	33
3.3.2	Untersuchung und Optimierung des Interface- Parameter.....	33
3.3.2.1	Einfluß der Transferline - Temperatur	33
3.3.2.2	Einfluß der Interface - Temperatur	33
3.3.2.3	Einfluß der Küvettentemperatur.....	33
3.3.2.4	Einfluß der Reaktandgasmengen	33
3.3.2.4.1	Das Reaktandgasverhältnis	33
3.3.2.4.2	Die Reaktandgasgesamtmenge	33

3.3.3	Untersuchung und Optimierung der Parameter des Gaschromatographen	33
3.3.3.1	Der Temperaturgradient	33
3.3.3.2	Der Trägergasfluß.....	33
3.3.3.2.1	Druckkontrolle via Flußkontrolle	33
3.3.3.2.2	Optimierung des Injektionsdrucks.....	33
3.3.3.2.3	Trägergasdruck während der Trennung.....	33
3.4	MAXIMIERUNG DES INJEKTIONSVOLUMENS	33
3.5	BESTIMMUNG DER VERFAHRENSKENNGRÖßEN DES GC-QF/AAS - SYSTEMS	33
3.6	ENTWICKLUNG EINER ANGEPAßTEN PROBENVORBEREITUNG	33
3.6.1	Extraktion mit Natriumtetraethylborat	33
3.6.1.1	Einfluß der Dotierung.....	33
3.6.1.2	Vorbehandlung der Matrix	33
3.6.1.2.1	Ultraschall - Vorbehandlung	33
3.6.1.2.2	Zugabe von Salzsäure.....	33
3.6.2	Nachweisgrenzen für Sedimente	33
3.7	UNTERSUCHUNG VON SEDIMENTEN DES ODERFLUßSYSTEMS.....	33
3.7.1	Bewertung und Klassifizierung der untersuchten Sedimente.....	33
3.7.2	Proben im Oder - Oberlauf.....	33
3.7.3	Proben im Oder- Mittellauf	33
3.7.4	Proben aus dem Oder - Haff.....	33
3.7.5	Proben der Warthe.....	33
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	33
4.1	ANALYSENVERFAHREN	33
4.1.1	Weiterentwicklungen des GC-QF/AAS- Systems.....	33
4.1.2	Optimierung des GC-QF/AAS- Systems.....	33
4.1.3	Probenvorbereitung	33
4.2	ZINNORGANISCHE VERBINDUNGEN IN SEDIMENTEN DES ODER-FLUßSYSTEM	33
4.2.1	Belastung des Oder-Oberlaufs.....	33
4.2.2	Belastung des Oder-Mittellaufs	33
4.2.3	Belastung des Oder-Haffs.....	33
4.2.4	Belastung der Warthe	33
4.3	ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG DES ANALYSENVERFAHRENS UND AUSBLICK	33

5	EXPERIMENTELLES	33
5.1	VERWENDETE GERÄTE	33
5.2	VERWENDETE CHEMIKALIEN	33
5.3	PROBENNAHME UND LAGERUNG	33
5.4	EXTRAKTION DER SEDIMENTE.....	33
5.5	BEDIENUNG DES GC-QF/AAS- SYSTEMS.....	33
5.5.1	Starten des GC-AAS- Systems	33
5.5.2	Standard - Geräteeinstellungen	33
5.5.3	Optimierung der AAS- Lampe.....	33
5.5.4	Injektion in das System.....	33
5.5.5	Programmcode der Chromeleon- Software für eine Messung.....	33
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	33
7	LITERATUR	33

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Übersicht der Synthesewege für Zinnorganische Verbindungen	5
Abbildung 2:	Photo einer z. T. mit Antifoulingfarbe behandelten Metallplatte, die längere Zeit Meeresbedingungen ausgesetzt war	12
Abbildung 3:	Wirkung von freien Assoziationsfarben (FAP)	13
Abbildung 4:	Wirkung von „Self Polishing Copolymer Paints“ (SPC)	13
Abbildung 5:	Foulingrate von 766 Schiffen mit TBT- Copolymeranstrich nach 4 Jahren ..	14
Abbildung 6:	Verteilung von Zinnorganylen in der Umwelt	18
Abbildung 7:	Transformationsreaktionen von Organzinnverbindungen in der Umwelt	19
Abbildung 8:	Anreicherung von OZV in der Nahrungskette. Die roten Pfeile weisen auf bisher nicht untersuchte Pfade hin.	24
Abbildung 9:	Schema des notwendigen Analysenverfahrens für OZV aus Sedimenten	32
Abbildung 10:	„Purge-and-Trap“ Verfahren	33
Abbildung 11:	Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren unter Alkylierung der OZV	33
Abbildung 12:	Apparatur für die fokussierte mikrowellenunterstützte Extraktion	33
Abbildung 13:	Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid	33
Abbildung 14:	Struktur der Phenyltrimethylsilicon- Phasen	33
Abbildung 15:	On-Column-Injektor	33
Abbildung 16:	Wirkungsweise des Retentiongaps	33
Abbildung 17:	PTV- Injektor	33
Abbildung 18:	Aufbau eines Flammenphotometrischen Detektors für die Zinnanalytik	33
Abbildung 19:	Skizze des Quarzrohratomisators (QF)	33
Abbildung 20:	Schema des Quarz- Atomisators nach Jantzen	33
Abbildung 21:	QF/AAS - Interface nach Dirx et al.	33
Abbildung 22:	Chromatogramm eines Zinnorganylen- Standards nach Stocker	33
Abbildung 23:	Schematische Darstellung einer Superhohlkathodenlampe (SHKL)	33
Abbildung 24:	Schema des AFS- Interfaces	33
Abbildung 25:	Schema eines GC-ICP/MS – Interface	33
Abbildung 26:	Schema des GC-AAS- Systems nach Stocker	33
Abbildung 27:	Signal des A/D- Wandlers	33
Abbildung 28:	Grundrauschen des AAS- Detektorsignals	33
Abbildung 29:	Grundrauschen des AAS- Signals bei Reaktandgaszufuhr im AAS- Interface	33
Abbildung 30:	Stabilität der Reaktandgasflußraten von Wasserstoff und Sauerstoff	33
Abbildung 31:	Gasflußschema des umgerüsteten GC-QF/AAS- Systems	33
Abbildung 32:	Abhängigkeit der Wasserstoffflußraten vom vorgegeben Druck bei verschiedenen Restriktionen	33

Abbildung 33: Abhängigkeit der Preßluftflußraten vom vorgegeben Druck bei verschiedenen Restriktionen.	33
Abbildung 34: Grundrauschen des AAS- Signals bei Reaktandgaszufuhr im AAS- Interface nach Neuregelung der Flußraten.	33
Abbildung 35: Temperatur im AAS- Interface während eines Zeitraums von 300 Minuten.	33
Abbildung 36: Photo des QF/AAS- Interfaces.	33
Abbildung 37: Temperatur im AAS- Interface nach gemessen während eines Zeitraums von 300 Minuten.	33
Abbildung 38: Grundrauschen des AAS- Signals bei Reaktandgaszufuhr im AAS- Interface nach Einbau der EPC- Steuerung der Reaktandgase und Neuisolierung des Interfaces.	33
Abbildung 39: Photo des AAS- Interfaces nach dem Umbau.	33
Abbildung 40: Ausschnitt aus dem Chromatogramm eines hexylierten Multi-Butylzinnstandards.	33
Abbildung 41: Schema des AAS- Interface.	33
Abbildung 42: Photo des Quarzeinsatzes.	33
Abbildung 43: Schema des modifizierten AAS- Interfaces.	33
Abbildung 44: Innendurchmesser des Quarzglasensatzes in Abhängigkeit von der Länge der Kapillare.	33
Abbildung 45: Mikroskopaufnahme der Kapillar-Spitze.	33
Abbildung 46: Ausschnitt aus dem Chromatogramm eines 500 µg/mL Tetrapropyl-, Tetrabutylzinnstandard.	33
Abbildung 47: Schema der Fixierung der Transferline- Kapillare.	33
Abbildung 48: Photo der Fixierung der Transferline- Kapillare.	33
Abbildung 49: Einfluß des Endes der Kapillare im Interface auf die Signalintensität.	33
Abbildung 50: FID- Chromatogramm eines Sediment-Extrakts.	33
Abbildung 51: Schema des gekoppelten GC-QF/AAS- Systems nach vollständiger Umrüstung.	33
Abbildung 52: Photo des GC-QF/AAS- Systems.	33
Abbildung 53: Abhängigkeit der Signalfläche von der Zinn-Analysenlinie exemplarisch gezeigt für die Spezies Tetrapropylzinn und Tetrabutylzinn.	33
Abbildung 54: Chromatogramm eines 0,5 µg/mL Tetrapropyl- Tetrabutylzinnstandards bei Verwendung unterschiedlicher Zinn-Analysenlinien.	33
Abbildung 55: Eigenabsorption in Abhängigkeit der Wellenlänge.	33
Abbildung 56: Einfluß der Spaltbreite auf Signalfläche bei 224,6 nm.	33
Abbildung 57: Chromatogramm eines 0,5 µg/mL Tetrapropyl- Tetrabutylzinnstandards mit und ohne D ₂ -Untergrundkorrektur aufgenommen.	33
Abbildung 58: Chromatogramm eines 0,5 µg/mL Tetraethyl- Tetrabutylzinnstandards bei verschiedenen AAS- Küvettemperaturen.	33

Abbildung 59: Abhängigkeit der Signals vom Reaktandgasverhältnis Wasserstoff zu Luft.	33
Abbildung 60: Abhängigkeit der Gesamtflußrate der Reaktandgase beim einem Verhältnis von Wasserstoff zu Luft von 4:1.	33
Abbildung 61: Chromatogramme bei veränderten Gesamtflußraten und einem konstanten Reaktandgasverhältnis von 4:1	33
Abbildung 62: Aufbau des Stufengradienten für die Trennung der Butylzinnspezies.	33
Abbildung 63: Retentionszeit der verschiedenen Butylzinnspezies als Ethylderivate bei unterschiedlichem 2. Temperaturgradienten.	33
Abbildung 64: Chromatogramme eines Butylzinnspeziesstandards bei unterschiedlichen Aufheizraten im 2. Temperaturgradienten.	33
Abbildung 65: Veränderung der Signalbreite der ethylierten Butylzinnspezies in Abhängigkeit von den Aufheizraten im 2. Temperaturgradienten.	33
Abbildung 66: Veränderung der Signalsymmetrie in Abhängigkeit von den Aufheizraten im 2. Temperaturgradienten.	33
Abbildung 67: Optimierter Temperaturgradient.	33
Abbildung 68: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards aufgenommen mit Druck- bzw. Flußkontrolle.	33
Abbildung 69: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards.	33
Abbildung 70: Peaksymmetrie der erhaltenen Zinnspeziesignale bei unterschiedlichen Injektionsdrücken.	33
Abbildung 71: Einfluß des Trägergasdrucks während der Trennung auf die Retentionszeiten der verschiedenen ethylierter Butylzinnspezies.	33
Abbildung 72: Signalsymmetrie der verschiedenen ethylierten Butylzinnspezies bei unterschiedlichen Trägergasdrücken während der Trennung.	33
Abbildung 73: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards bei verschiedenen Injektionsvolumina und einem Injektionsdruck von 0,5 bar.	33
Abbildung 74: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards bei einem Injektionsvolumen von 25 µL bei verschiedenen Trägergasinjektionsdrücken.	33
Abbildung 75: Vergleich der Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards bei einem Trägergasinjektionsdruck von 0,2 bar und 25 bzw. 27µL Injektionsvolumen.	33
Abbildung 76: Kalibriergrade für Tetraethylzinn.	33
Abbildung 77: Kalibriergrade für Monobutylzinn nach Derivatisierung als Butyltriethylzinn	33
Abbildung 78: Kalibriergrade für Dibutylzinn nach Derivatisierung als Dibutyldiethylzinn	33
Abbildung 79: Kalibriergrade für Tributylzinn nach Derivatisierung als Tributylethylzinn	33
Abbildung 80: Kalibriergrade für Tetrabutylzinn.	33

Abbildung 81: Chromatogramm eines ethylierten 5 µg/mL Butylzinnstandards unter optimierten Systembedingungen.....	33
Abbildung 82: Erweiterte Natriumtetraethylboratmethode zur Extraktion und Derivatisierung von Zinnspezies aus Sedimenten nach Kuballa	33
Abbildung 83: Natriumtetraethylboratmethode mit Ultraschallvorbehandlung zur Extraktion von Butylzinnspezies	33
Abbildung 84: Natriumtetraethylboratmethode mit Säurevorbehandlung zur Extraktion von Butylzinnspezies	33
Abbildung 85: Schema des fortentwickelten gesamten Analysenverfahrens zur Speziesanalytik der Butylzinnverbindungen in Sedimenten der Oder.....	33
Abbildung 86: Chromatogramm des Extrakts der Haff - Probe (OR49B4).....	33
Abbildung 87: Probennahmepunkte im Oder- Oberlauf im Mai 2000	33
Abbildung 88: Karte der Probennahmepunkte am Oder- Mittellauf.....	33
Abbildung 89: Karte der Probennahmepunkte im Oderhaff.....	33
Abbildung 90: Karte der Probennahmepunkte an der Warthe	33
Abbildung 91: Vergleich der Nachweisgrenzen für OZV mit verschiedenen Nachweismethoden	33
Abbildung 92: Glaseinsatz im GC-AAS- Interface.....	33
Abbildung 93: Zinnorganyle im Oderoberlauf im Mai 2000	33
Abbildung 94: Karte des Oberschlesischen Industriegebiets.....	33
Abbildung 95: Malerarbeiten an einer Schleuse in Breslau (Wroclaw).....	33
Abbildung 96: Zinnorganyle im Odermittellauf im Mai 2000.....	33
Abbildung 97: Foto vom kleinen Hafenbecken vor der Friedrichsthaler Schleuse zur Oder	33
Abbildung 98: Blick über die Oder nach Eisenhüttenstadt	33
Abbildung 99: Zinnorganyle im Oderhaff im Mai 2000	33
Abbildung 100: Zinnorganyle in der Warthe im Mai 2000	33
Abbildung 101: Aufbau des fortentwickelten Analysenverfahrens zur Speziesanalytik der Butylzinnverbindungen in Sedimenten der Oder.....	33
Abbildung 102. Probennahmegeräte.....	33
Abbildung 103: Probennahme im Haff mit dem Boot.....	33
Abbildung 104: Steuerbildschirm des Gaschromatographen.....	33

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES bzw. AED	Atomemissionsspektrometrie
ARGE Elbe	Arbeitsgemeinschaft Elbe
BCF	Biokonzentrationsfaktor
DBT	Dibutylzinn
DCP	Gleichstromplasma
DDC	Diethyldithiocarbamat
DPT	Diphenylzinn
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EDL	Elektrodenlose Entladungslampen
FAP	Free Association Paints
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
IRD	Infrarotdetektor
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LEI	Laser enhanced electron ionization
MAE	mikrowellenunterstützte Extraktion
MBT	Monobutylzinn
MIP	Mikrowellenplasma
MPT	Monophenylzinn
MS	Massenspektrometrie
OZV	Organozinnverbindungen
PID	Photoionisationsdetektor
PTV	Programmed temperature vaporizer
QF/AAS	Quarzofen- Atomabsorptionsspektrometrie
QSIL	quarz-surface induced luminiscence
SPC	Self Polishing Copolymers
SPE	Festphasenextraktion
SPME	Festphasenmikroextraktion
TBT	Tributylzinn
TBTN	Tributylzinnnaphthenat
TBTO	Bis(tributylzinn)-oxid

TCHT	Tricyclohexylzinn
TOF/MS	Time of flight Massenspektrometrie
TPrT	Tetrapropylzinn
TPT	Triphenylzinn
TS	Trockensediment
TTBT bzw. TeBT	Tetrabutylzinn
TTHexT	Tetrahexylzinn
TTPT	Tetraphenylzinn
TTPT	Tetrapropylzinn
WHO	World Health Organization
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Einleitung und Problemstellung

Die moderne analytische Chemie ist geprägt durch eine rasante Entwicklung in der Gerätetechnologie und durch sich ausweitende Aufgabenstellungen aus den unterschiedlichsten Wissenschaften. Eine dieser neuen Fragestellungen hat sich aus dem zunehmenden Bestreben der Menschen nach „Erhaltung der Qualität des Lebens“ entwickelt. Unter der Elementspeziesanalytik (Speziation) versteht man die Analytik der physikalischen und chemischen Zustandsformen von Elementen, insbesondere von Metallen, in ihrer jeweiligen Matrix (Luft, Wasser, Boden und Organismen) [1]. Häufig reicht für die Untersuchung von Stoffkreisläufen die Bestimmung der Gesamtmetallgehalte nicht aus, weil das Verhalten der Schwermetalle wesentlich von ihrer Verfügbarkeit und damit ihrer Zustandsform abhängt.

Dies gilt auch für Zinn, das elementar und in seinen ungiftigen anorganischen Verbindungen bereits seit ca. 5000 Jahren vom Menschen verarbeitet wird, aber erst seit ca. 50 Jahren industriell in Form seiner metallorganischen Verbindungen genutzt wird [2]. Solche Verbindungen werden einerseits technisch als Licht- und Wärmestabilisatoren für Kunststoffe eingesetzt [3] und andererseits als Biozide, vor allem in Antifoulingfarben für Schiffsrümpfe, verwendet.

In den letzten 10 Jahren ist allerdings das in Antifoulingfarben eingesetzte Tributylzinn (TBT) zunehmend ins Zentrum öffentlicher Kritik gerückt, da es nicht nur auf Foulingorganismen wirkt, sondern ökologische Systeme negativ beeinflusst, was sich z. B. in hormonellen Veränderungen in Muschelpopulationen und Verformungen von Austernschalen zeigt [4]. Seitdem werden die Vorschriften für die Verwendung TBT-enthaltender Schiffsanstriche weltweit ständig verschärft. Allerdings hat noch keine Industrienation außer Japan ein vollständiges Verbot erlassen.

Aus den gesetzlichen Regelungen zur Limitierung und Überwachung der Freisetzungsraten von TBT aus Antifoulingfarben entsteht bei Überwachungsbehörden ein steigender Bedarf an Analyseverfahren zur Quantifizierung von Tributylzinn und seinen Abbauprodukten Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) in aquatischen Systemen. Das Hauptinteresse gilt dabei den Sedimenten, da TBT, einmal ins Wasser gelangt, sich sehr schnell an Partikel bindet und dann mit ihnen zu Boden sinkt [5].

Bei der routinemäßigen Speziesanalytik von Sedimentproben ist neben der Nachweisempfindlichkeit und der Reproduzierbarkeit auch die Robustheit des Analyseverfahrens wesentliches Gütekriterium. Zudem muß der Zeit- und Kostenaufwand minimiert sein.

Diese Anforderungen kann nur ein gekoppeltes elementspezifisches Trenn- und Detektionssystem erfüllen, wobei als Trennsystem wegen ihrer besonders großen Effizienz die Gaschromatographie bevorzugt wird.

Zur Detektion werden in letzter Zeit zunehmend Plasmasysteme, wie das kommerzielle MIP/AED- System und Eigenbauten mit dem ICP/MS verwendet. Diese haben z. T. extrem niedrige Nachweisgrenzen, ihre Anschaffungs- und Verbrauchsmittelkosten sind jedoch hoch und für Routineuntersuchungen kaum finanzierbar. Außerdem sind sie bei stark matrixhaltigen Proben wie Sedimenten störanfällig.

Eine kostengünstige, aber trotzdem elementspezifische und nachweisstarke Alternative stellt das gekoppelte GC-QF/AAS- System dar, das bereits für die Speziation von Zinnorganyleen eingesetzt wurde [6, 7, 202]. Allerdings hatten die Kopplungen experimentellen Charakter und damit verbunden schlechte Reproduzierbarkeiten. Sie erforderten daher vom Operateur ein hohes Maß an Erfahrung und Fingerspitzengefühl.

Ziel dieser Arbeit ist es, das an der Universität Hamburg im Arbeitskreis Prof. Knöchel von M. Stocker [7] entwickelte gekoppelte GC-QF/AAS- System hinsichtlich der Nachweisgrenzen, Reproduzierbarkeit und vor allem der Robustheit fortzuentwickeln und es damit routinetauglich für den Meßbetrieb zu machen.

Außerdem sollte eine an das System angepaßte schnelle Probenvorbereitung etabliert werden und das gesamte Analysenverfahren im Rahmen des Internationalen Oderprojekts (IOP) zur erstmaligen und vollständigen Untersuchung der Sedimente des Oderflußsystems angewendet werden.

2 Die Bedeutung von Organozinnverbindungen und ihre Analytik

Während Zinn elementar und in seinen anorganischen Verbindungen bereits seit der Bronzezeit Verwendung findet, denn Bronze ist die älteste bekannte Zinn-Kupferlegierung, beginnt die metallorganische Chemie des Zinns erst 1849 mit der Synthese von Dimethylzinndiodid aus Methyljodid und elementarem Zinn [8]. Es folgte die Synthese und Charakterisierung anderer zinnorganischer Verbindungen und heute sind ca. 800 verschiedene Spezies bekannt [9]. Mit Ausnahme der Methlyzinnverbindungen, die durch Biomethylierung entstehen können, sind alle übrigen Zinnspezies anthropogenen Ursprungs [10].

Wegen fehlender Anwendungen wurden die Zinnorganyle aber fast 100 Jahre lang nicht genutzt. Erst in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde erkannt, daß sie sich zur Licht- und Wärmestabilisierung von PVC-Kunststoffen eignen [11]. Dies ist auch heute noch die mengenmäßig bedeutendste Anwendung [12].

Ab 1950 wurden dann die toxischen Eigenschaften von Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen systematisch untersucht, was zu ihrem Einsatz als Biozide führte [13].

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Die zinnorganischen Verbindungen sind eine Gruppe von metallorganischen Verbindungen, die durch ihre kovalenten Zinn-Kohlenstoffbindungen charakterisiert werden. Das Zinn liegt dabei in der Oxidationsstufe +IV vor.

Die Verbindungen werden durch Summenformeln wie $R\text{SnX}_3$, $R_2\text{SnX}_2$, $R_3\text{SnX}$ und $R_4\text{Sn}$ beschrieben. Dabei steht das „R“ für eine Alkyl- oder Arylgruppe, während „X“ ein Anion bezeichnet, z. B. ein Halogenid- Ion, ein Oxid- Ion oder ein Hydroxid- Ion.

Daneben sind auch einige divalente Organozinnverbindungen bekannt, die technisch nicht genutzt werden [9].

Die Bedeutung der Organozinn- Chemie beruht auf der im Vergleich zur C-C- Bindung stärkeren Polarität der C-Sn- Bindung, die damit leichter spaltbar ist. Trotz ihrer relativen, thermodynamischen Instabilität zerfallen die Zinnorganyle erst nach Zuführung höherer Aktivierungsenergien [14]. Bei allen Zinnorganylen ist zu beobachten, daß die thermische oder photochemische Aufspaltung der ersten Zinn-Kohlenstoffbindung eines vollständig alkylierten Zinnorganyls mehr Energie erfordert, als es der mittleren Dissoziationsenergie (209 kJ/mol [15]) der gesamten Verbindung entspricht, so daß Trialkyle weniger stabil als Tetraalkyle sind [14].

Außerdem hängt die Stabilität der Organozinnverbindungen (OZV) stark von dem organischen Rest ab, da es bei Alkylgruppen mit β -Wasserstoffatomen zur β -Eliminierung

kommen kann. Dies erklärt u. a., warum Methylzinnverbindungen stabiler als Ethylzinnverbindungen sind.

Eliminierungen können allerdings stark behindert werden, wenn die verfügbaren Orbitale des Zentralatoms durch starke Liganden besetzt sind [14].

In der Regel ist die Zinn-Kohlenstoffbindung in Gegenwart von Wasser, Luftsauerstoff und Hitze bis zu 200°C [16] stabil. UV-Strahlung, starke Säuren und elektrophile Agenzien spalten sie.

Die niederen Alkylstannane und Organozinnhalogenide sind farblose Flüssigkeiten, höhere sind farblose, kristalline Feststoffe.

Über die Löslichkeit der zinnorganischen Verbindungen in Wasser liegen nur unvollständige und teilweise stark variierende Werte vor. Tendenziell läßt sich aber sagen, daß die Hydrophilie und damit die Löslichkeit im Wasser mit steigendem Substitutionsgrad und Steigen der Kettenlänge des organischen Restes sinken. Dann ist die Affinität zu Schwebstoffen und Sedimenten hoch.

In Tabelle 1 sind die verfügbaren Löslichkeitsdaten zusammengefaßt.

Tabelle 1: Löslichkeit ausgewählter Zinnspezies in Wasser

Zinnspezies	Löslichkeit [mg/L]
Tetrabutylzinn (TTBT)	0,13 [17]
Tetraphenylzinn (TTPT)	0,0041 [17]
Tetraoctylzinn	0,0012 [17]
Dimethylzinndichlorid	20000 ^a [12]
Bis(tributylzinn)oxid (TBTO)	61,4 [17]
Tributylzinnchlorid (TBT)	50 ^a [12] 5-17 [12]
Triphenylzinnchlorid (TPT)	76,0 [17]
Tricyclohexylzinndichlorid	0,95 [17]
Dibutylzinndichlorid (DBT)	47,5 [17]
Diocetylzinndichlorid	0,02 [17]

^a Löslichkeit in Seewasser

Die Trialkylverbindungen besitzen den kovalentesten Charakter und sind in organischen Lösungsmitteln besser löslich als in Wasser.

Dialkylverbindungen sind in der Regel kristalline Substanzen, die besser in Wasser als in organischen Lösungsmitteln löslich sind.

Für Monoalkylzinnverbindungen liegen z. Z. keine Löslichkeitsdaten vor [9]. Es überwiegt jedoch der anorganische Charakter, so daß sie eine beträchtliche Wasserlöslichkeit auszeichnet [18].

Die Wasserlöslichkeit der OZV ist abhängig von Temperatur, pH-Wert und Salinität. TBT liegt bei neutralem und alkalischem pH-Wert überwiegend als TBTOH und TBTCI vor, da der pK_a -Wert von TBT 6,51 beträgt. Bei niedrigeren pH-Werten liegt demzufolge das Kation TBT^+ vor.

Triphenylzinn (TPT) verhält sich aufgrund des ähnlichen pK_a -Wertes von 6,0 bis 6,5 sehr ähnlich [19].

2.2 Synthese

Die Zinn-Kohlenstoffbindung wird industriell auf vier unterschiedlichen Synthesewegen realisiert. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Wege.

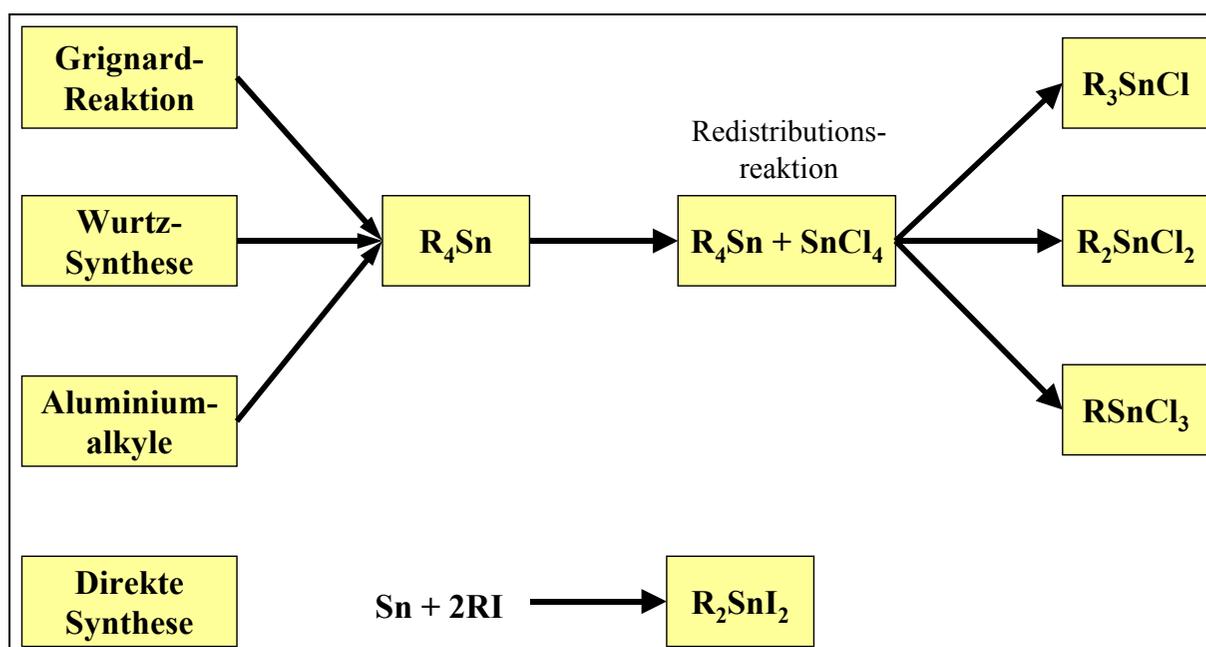
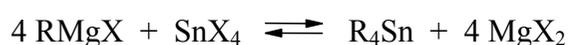


Abbildung 1: Übersicht der Synthesewege für zinnorganische Verbindungen

Die älteste industriell genutzte Methode ist die **Synthese mittels Grignard-Reagenz**, die wegen ihrer schlechten Wirtschaftlichkeit heute nur noch wenig eingesetzt wird. Seit den späten 40er Jahren wurden, wie die nachfolgende Reaktionsgleichung zeigt, Butyl- und Phenylzinnverbindungen auf diese Weise hergestellt.



Gleichung 1

Durch Kocheshkov- Disproportionierung der gebildeten Tetraalkyle wurden dann die Tri-, Di- und Monoalkylzinnspezies hergestellt [20].

Für die **Triorganlye** wird dazu das Tetraorganozinn im Überschuß eingesetzt, so daß es zu folgender Umsetzung kommt:



Wenn Zinnchlorid im Überschuß eingesetzt wird, entstehen die **Monoorganlye**:



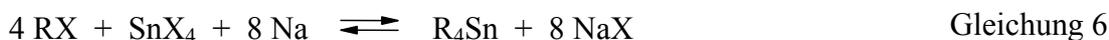
Die **Diorganlye** entstehen in einer Zweistufenreaktion. Bei Raumtemperatur wird zunächst entsprechend Gleichung 4 schnell ein Gemisch aus Di- und Trialkylzinnhalogenid hergestellt:



Durch Temperaturerhöhung entsteht anschließend das Dialkylzinnhalogenid:



Eine andere heute ebenfalls unwirtschaftliche, aber noch industriell genutzte Darstellungsmöglichkeit ist die **Wurtz'sche Synthese** [21]:



Dabei werden in situ auch Natriumalkyle gebildet, wodurch die Ausbeute verringert wird. Zudem müssen Natrium und Alkylhalogenid im Überschuß eingesetzt werden, damit vollständige Alkylierung erreicht wird.

Die anschließende Darstellung der Tri-, Di- und Monoalkyle erfolgt, wie oben bereits beschrieben, mit der Kocheshkov- Disproportionierung.

Heute werden die Zinnalkyle überwiegend durch **Umsatz mit Alkylaluminiumverbindungen** nach folgender Gleichung 7 dargestellt [22]:



Die Synthese wurde 1962 von der Schering AG in Deutschland eingeführt. Der besondere Vorteil der Methode liegt in der Möglichkeit, die Reaktion derartig zu kontrollieren, daß neben den Tetraalkylen auch die Trialkyle direkt zugänglich sind. Außerdem läßt sich die Darstellung als kontinuierlicher Prozeß in kleinem Reaktionsgefäß ohne Lösungsmittel betreiben.

Das Tributylzinnchlorid ist dann die Ausgangssubstanz für die Herstellung verschiedener Derivate, die durch nukleophile Substitution des Chlorids entstehen.

Durch alkalische Hydrolyse des Tributylzinnchlorids (TBTCI) läßt sich auf diese Weise das Antifoulingmittel Bistributylzinnoxid (TBTO) herstellen [23]:



Eine weitere weniger genutzte Methode ist die **direkte Synthese** aus Zinnlegierungen und Alkylhalogeniden [24]. Dabei ist ein Katalysator, typischerweise ein Halogenid, notwendig.

Bei der direkten Umsetzung, die in den frühen 50er Jahren in Japan entwickelt wurde [23], nimmt die Reaktivität der Halogenide vom Iodid zum Chlorid hin ab. Für ein gegebenes Halogenid nimmt die Reaktivität mit geringerer Kettenlänge zu, so daß die Methode vorwiegend für die Herstellung von Methylzinnstabilisatoren eingesetzt wird.

Weltweit gibt es nur eine relativ geringe Zahl an Chemiefabriken, die die Knüpfung der Zinn-Kohlenstoffbindung, wie oben beschrieben, realisieren. Sie sind in Europa, Japan, USA und Korea ansässig, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2: Hersteller von Zinnorganylen [35]

Hersteller	Land
Acima Chemical Industries Ltd. Inc.	Schweiz
Akros Chemicals	England
Bärlocher Italia S.p.A.	Italien
ATOFINA Vlissingen B.V.	Niederlande
ITRI	England
Morton S.A.	Frankreich
Organotin Chemie GmbH	Deutschland
CK Witco GmbH	Deutschland
CKWitco Vinyl Additives GmbH	Deutschland
Akros Chemicals America	USA
Cardinal Stabilizers Inc.	USA
ATOFINA Chemicals, Inc.	USA
Rohm & Haas	USA
Crompton Corporation	USA
Reagens Comiel Canada Ltd.	Kanada
Akishima Chemical Industries Co. Ltd.	Japan
Hokko Chemical Industry Co. Ltd.	Japan
Koriyama Kasei Co. Ltd.	Japan
Nitto Kasei Co., Ltd.	Japan
Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd.	Japan
Song Won Industrial Co., Ltd	Korea

2.3 Verwendung

Die Produktion von zinnorganischen Verbindungen hat seit ihrer Entdeckung in den letzten 40 Jahren ständig zugenommen. 1992 wurden etwa 50.000 t Zinnorganyle pro Jahr hergestellt [23].

Obwohl keine aktuellen Zahlen vorliegen [9] kann davon ausgegangen werden, daß die weltweite Produktion noch angestiegen ist, da insbesondere in Süd-Ostasien und in den Entwicklungsländern der Markt in den letzten Jahren größer geworden ist [25, 26].

Die **Mono-** und **Dialkylzinnerivate**, die in der PVC-Industrie als Wärme- und Lichtstabilisatoren eingesetzt werden, stellen die mengenmäßig bedeutendste (ca. 70% der gesamten Zinnorganyleproduktion [9]) Anwendung dar.

Zinnverbindungen verhindern die Dehydrochlorierung durch Austausch ihres Anions mit dem Chloratomen des Polymers und vermeiden somit die Versprödung und das Verbleichen der Kunststoffe. Nach Lawson [27] sind dazu 5-20 g/kg notwendig.

Besonders in Hart-PVC- Artikeln, wie z. B. Wasserleitungsrohren, finden die Zinnstabilisatoren daher ihre Anwendung.

Octylzinnthioglykol- Derivate werden als Stabilisatoren in weichen PVC's für Nahrungsverpackungsmaterial verwendet. Bei der Herstellung von hochtransparentem PVC werden in der Regel Thioorganozinnverbindungen eingesetzt.

Mono- und Dialkylzinnverbindungen dienen außerdem als Katalysatoren für die Silicon- bzw. Polyurethanherstellung. Bedeutung besitzen sie auch bei der Herstellung von Zinnfilmen auf Silicatglas [28].

15 – 20% der weltweiten Produktion an Zinnorganylen, das sind ca. 5000 Tonnen [23], werden in Form der biologisch aktiven **Trialkylzinnverbindungen** [23] verkauft.

Sie werden seit 1960 [9] als Fungizide und Insektizide in der Landwirtschaft eingesetzt.

In dieser Substanzklasse sind besonders die Triphenylzinnacetate – und hydroxide („Fentin[®]“) zu nennen, die vor allem als Fungizid für Pflanzkartoffeln eingesetzt werden, aber auch bei Zuckerrüben, Hopfen, Sellerie, Karotten und Reis zum Einsatz kommen. In Deutschland werden diese Kontaktfungizide mit breitem Wirkungsspektrum unter dem Handelsnamen „Brestan[®]“ und „Brestan 60[®]“ verkauft. Die TPT -Konzentration beträgt 502 g/kg Acetat und 500 g/L Hydroxid. Das Gesetz limitiert ihre Anwendung auf einmal im Jahr [9].

In tropischen Regionen werden sie außerdem gegen den Pilzbefall von Erdnüssen, Kaffee und Kakao ausgebracht [29].

Während die WHO gegen diese Agrarchemikalien keine Einwände hat, weil man davon ausgeht, daß TPT durch Umwelteinflüsse wie Licht, Wind und Regen schnell abgebaut wird und zudem durch Kochen und Schälen von Gemüse Triphenylzinn zerstört bzw. entfernt wird, zeigen neue Untersuchungen, daß Zinnorganyle durch Kochen nicht vollständig zerstört werden [30].

Zwischen 1960 und 1985 wurden die Triphenylzinnverbindungen außerdem in Antifoulingfarben eingesetzt, solche Farben sind aber weltweit nicht mehr auf dem Markt [23].

Trihexylzinnverbindungen (TCHT) wurden 1968 als Akarizide gegen den Milbenbefall von Äpfeln, Birnen und Zitrusfrüchten eingesetzt [9].

Tributylzinnverbindungen sind heute das überwiegend genutzte aktive Ingredienz in Antifoulingfarben für die Rümpfe von Handelsschiffen. Über die weltweit eingesetzten Mengen wird nur spekuliert, sie sollen bei mehreren 1000 Tonnen im Jahre liegen [23].

Wegen der besonderen Bedeutung soll die Verwendung von TBT in Antifoulingfarben nachfolgend in Kapitel 2.3.1 gesondert beschrieben werden.

Neben dieser Verwendung wird TBT zudem noch immer in Holzschutzanstrichen verwendet [31].

In ihnen wird seit 1960 Bis(tributylzinn)-oxid, Tributylzinnaphthenat und Tributylzinnphosphat als aktives Agens verwendet. Dabei wird seit 1964 die Holzimprägnierung im sog. „Doppelvakuumverfahren“ durchgeführt [23], bei dem nach Verflüchtigen des Lösungsmittels die Zinnorganyle fest in die Holzstruktur eingebaut sind. Der Austritt aus so behandeltem Holz kann vernachlässigt werden [9]. Trotzdem werden heute alternativ oder ergänzend Pyrethroide eingesetzt [23].

Im Gegensatz zu den übrigen Trialkylverbindungen wurden TBT- Verbindungen niemals als Biozide in der Landwirtschaft benutzt, da sie hochgradig phytotoxisch sind [32]. Auch als Prozeßwasserzusatz, Desinfektionsmittel, Textilimprägnierung und in der Papierindustrie, wo TBT früher verwendet wurde, ist es in westlichen Industriestaaten durch neue Biozide, wie Organoborate und Dodecylaminactate verdrängt worden [23].

Tetraalkylzinnverbindungen werden technisch nicht eingesetzt. Sie sind nur als Zwischenstufen bei der Herstellung der übrigen Zinnverbindungen von Bedeutung [9].

Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Anwendungsgebiete der verschiedenen Zinnorganyle.

Tabelle 3: Übersicht der Anwendungsgebiete zinnorganischer Verbindungen [9, 19, 23]

Anwendungsgebiet	Funktion	Zinnspezies
PVC-Stabilisatoren	Stabilisation gegen Licht und Wärme	R_2SnX_2 und R_3SnX_3 R= Me, Bu, Oct
Antifoulingfarben	Biozid	R_3SnX , R= Bu, Ph
Agrochemikalien	Fungizid, Insektizid, Akarizid	R_3SnX , R= Bu, Ph, Cy
Holzschutz	Insektizid, Fungizid	Bu_3SnX
Glasverarbeitung	Precursor für Zinn(IV)oxid-Filme	Me_2SnX_2 R_3SnX_3 , R= Me, Bu
Materialschutz für Textilien, Leder, Papier, Kunststoffe, Klebstoffe, Dispersionsfarben und Dichtungsmasse	Bakterizide	Bu_3SnX
Imprägnierung von Textilien	Insektizid	Ph_3SnX
Geflügelzucht	Antiwurmmittel	Bu_2SnX_2

2.3.1 Antifoulingfarben

Der Bewuchs von Schiffsaußenwänden mit Meeresorganismen wie Seepocken, Muscheln und Algen – insgesamt werden einige hundert verschiedene Organismen verantwortlich gemacht – wird als Fouling bezeichnet [33]. In Abhängigkeit von Ort und Klima kann sich auf Schiffsrümpfen in kürzester Zeit eine geschlossene und raue Schicht ausbilden. Der erzeugte Widerstand führt gemeinsam mit der Gewichtszunahme zur Verlangsamung der betroffenen Schiffe, wodurch sich der Treibstoffverbrauch erhöht und die Manövrierfähigkeit beeinträchtigt wird.

Das Ausmaß dieses Effektes zeigten Champ und Seligman: Ein Bewuchs von nur 10 μm auf einem Schiffsrumpf kann danach 0,3 – 1% mehr Treibstoffverbrauch hervorrufen [29].

Um das Fouling zu verhindern, wurden im 18. Jahrhundert Teer und Bitumen auf die Schiffsaußenhaut aufgetragen. Im 19. Jahrhundert wurden Kunstharze mit Kupferanteil (Cu_2O) eingesetzt. Ab 1950 wurden dann weitere Zusätze, wie DDT, Quecksilberorganyle, Bleiorganyle, Arsenverbindungen und Zinnorganyle eingeführt [23]. Die nachfolgende

Tabelle 4 vergleicht die Mengen der verschiedenen Zusätze, mit denen die gleiche toxische Wirkung erzielt werden kann.

Tabelle 4: Vergleich der notwendigen Mengen der verschiedenen Antifoulingzusätze, um gleiche Toxizität zu erzielen [23]

Verbindung	Algen [mg/kg]	Seepocken [mg/kg]	Ratten [mg/kg]
Cu_2O	1 - 50	1 - 10	470
R_3SnX	0,01 - 1	0,1 - 1	130 - 600
R_3PbX	0,1 - 1	0,1 - 1	30 - 200
RHgX	0,1 - 1	0,1 - 1	8 - 36

Es wird deutlich, daß Trialkylzinnverbindungen hinsichtlich der Toxizität am wirksamsten sind. Deshalb werden seit Anfang der 70er Jahre vorwiegend zinnorganische Antifoulingzusätze genutzt. Der Verbrauch an TBT in Antifoulingfarben wurde 1987 auf ca. 450 t geschätzt [34].

Wie effektiv solche Farben wirken, zeigt Abbildung 2 am Beispiel einer teilweise mit Antifoulingfarbe behandelte Metallplatte, die längere Zeit Meeresbedingungen ausgesetzt war.



Abbildung 2: Photo einer z. T. mit Antifoulingfarbe behandelten Metallplatte, die längere Zeit Meeresbedingungen ausgesetzt war [35]

Der behandelte rotfarbige Teil der Platte ist frei von Meeresbewuchs.

2.3.1.1 Tributylzinnhaltige Antifoulingfarben

In den älteren freien Assoziationsfarben (Free Association Paints, FAP) waren die Biozide (TBT und Kupferverbindungen) in einer Harz-Matrix dispergiert. Bei diesen diffundieren die Wirkstoffe im Laufe der Zeit unkontrolliert und exponentiell aus der Farbe in das umgebende Wasser. Wie Abbildung 3 zeigt, geben die freien Assoziationsfarben den Wirkstoff zunächst in großen Mengen frei.



Abbildung 3: Wirkung von freien Assoziationsfarben (FAP) [23]

Mit der Zeit wird die Menge an abgegebenem Biozid immer geringer. Ein wesentlicher Grund für die später reduzierte Abgabe von TBT ist das Verstopfen von Mikrokanälen der Farboberfläche, z. B. durch Kalkablagerung. Die freien Assoziationsfarben verhindern deswegen nur ca. 2 Jahre effektiv den Bewuchs [9].

1974 wurde ein neuer Typ TBT- basierter Antifoulingfarben eingeführt, die sog. „Self Polishing Copolymer- Farben“ [9]. Diese bestehen aus einem biologisch aktiven Harz und einem TBT- Copolymer. Das chemisch gebundene TBT wird auf diese Weise nicht allein freigesetzt, sondern das Polymer wird durch Seewasser hydrolysiert und so insgesamt abgetragen. Die Abbildung 4 zeigt diesen Prozeß schematisch.

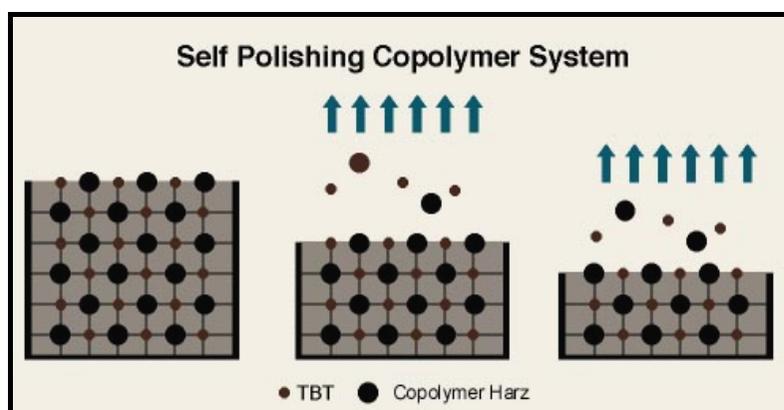


Abbildung 4: Wirkung von „Self Polishing Copolymer Paints“ (SPC) [23]

Seit Ende der 80er Jahre wird das TBT ausschließlich in solchen Copolymerfarben verarbeitet [35].

Entscheidender Vorteil gegenüber den herkömmlichen freien Assoziationsfarben ist der gleichmäßige Abtrag der Farbe und des Biozids mit ca. $1,6 \mu\text{g (Sn) cm}^{-2}$ pro Tag [36]. Zudem resultiert eine geringere Rauigkeit des Schiffsrumpfs, was zu Treibstoffeinsparungen der behandelten Schiffe führt. Weiterhin können die Selbstpolierenden Copolymer- Farben in dickeren Schichten aufgetragen werden (bis $300 \mu\text{m}$ [23]), so daß der Anstrich fünf bis sieben Jahre Fouling- Schutz bietet [35].

Dies wird auch erreicht, weil neben TBT weiterhin Kupferverbindungen und organische Co-Biozide verwendet werden, die gegen die TBT -resistenten Foulingorganismen wirken. Abbildung 5 zeigt die Foulingrate nach 4 Jahren, 80% der mit TBT- Copolymerfarben behandelten Schiffe zeigen keinerlei Fouling.

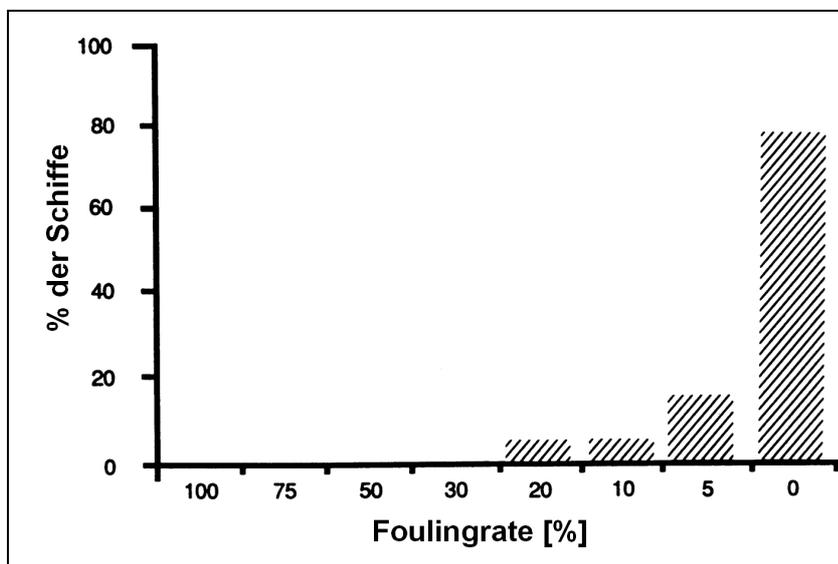


Abbildung 5: Foulingrate von 766 Schiffen mit TBT- Copolymeranstrich nach 4 Jahren [23]

Bei Schiffen mit freien Assoziationsfarben sind nach zwei Jahren nur noch 36% der Schiffe bewuchsfrei.

Weltweit werden 90% aller Antifoulingfarben von nur 7 Firmen hergestellt. Davon ist „International Paint“ mit 40% Marktanteil die Größte. Sie besitzt global verteilte Produktionsstätten. Die übrigen 6 Hersteller sind: „Jotun“ (Norwegen), Chugoku (Japan), Hempel (Dänemark), Sigma (Niederlande), Kansai (Japan) und Ameron (USA) [23].

2.3.1.2 Andere Antifoulingkonzepte

TBT- freie Antifoulingfarben (z. B. Iragol[®], Diuron[®], Sea-Nine211[®]), wie sie vorwiegend in der Sportschiffahrt eingesetzt werden, haben einen hohen Kupferanteil und enthalten organische Biozide. Bei diesen Systemen müssen die Schiffe zurzeit mindestens alle drei Jahre ins Trockendock und noch zusätzlich gereinigt werden. Die Weltschiffahrtsgemeinschaft stellt deshalb fest, daß es für weltweit operierende Hochseeschiffe zurzeit keine vergleichbare Alternative gibt [35]. Außerdem sind die verwendeten Biozide, z. B. Triazine und Dithiocarbamate, ähnlich toxisch und persistent wie das Tributylzinn.

Sinnvoller erscheint hingegen der Einsatz von natürlichen Bioziden in Anlehnung an Antifouling- Strategien aquatischer Organismen. Solche Stoffe, Lactone, Carotinoide, Terpene, Indole oder Fettsäuren wurden zwar bereits isoliert und synthetisiert [19], allerdings werden solche Farben erst voraussichtlich in 5 bis 10 Jahren auf den Markt kommen [37].

Ein weiteres Antifoulingkonzept nutzt Antihaft-Farben aus Silikonverbindungen mit sehr geringer Oberflächenspannung, die ein Festsetzen von Fouling- Organismen erschweren. Die Selbstreinigung funktioniert in der Praxis allerdings nur, wenn hohe Strömungsgeschwindigkeiten an den behandelten Flächen herrschen, weshalb diese Anstrichart bisher nur bei schnellen Schiffstypen und in Kühlwassersystemen von Kraftwerken verwendet wird. Nachteilig sind außerdem die aufwendige Verarbeitung, was mit hohem Preis einhergeht und die Weichheit der Silikonanstriche, da diese, z. B. durch Grundberührung von Schiffen, leicht beschädigt werden [19].

Ein anderes Konzept nutzt elektrische Felder, um Bewuchs an Schiffswänden zu vermeiden. Dabei wird der Schiffsrumpf mit einer elektrisch leitenden Farbschicht, die über eine Isolierschicht aufgetragen wurde und eine ins Wasser gelassene Elektrode unter Wechselstrom gesetzt. An den Bordwänden werden so Chlor, Hypochlorit und Sauerstoff gebildet. Dabei wirken vor allem die aggressiven Hypochlorit- Ionen (ClO^-) gegen ein Aufsitzen von Wasserorganismen [38].

2.3.2 Gesetzliche Regelungen für die Verwendung von Tributylzinn - Farben

1982 erließ Frankreich als erster Staat ein Verwendungsverbot für TBT- haltige Antifoulinganstriche für Boote kleiner als 25 m, weil die an der Atlantikküste gezüchteten Austern infolge der TBT- behandelten Sportboote Mißbildungen aufwiesen und dies zu erheblichen ökonomischen Schwierigkeiten der Austernzuchtbetriebe führte. Inzwischen haben die meisten Industrienationen nachgezogen und strenge Auflagen für die Verwendung TBT- haltiger Antifoulingfarben erlassen. In Tabelle 5 sind die Vorschriften ausgewählter Länder zusammengefaßt.

Tabelle 5: Gesetzliche Regelungen für TBT- Farben in ausgewählten Ländern [35, 39]

Land	Jahr	Gesetzgebung
Deutschland	1990	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten. TBT-haltige Farben sind für jegliche marine Bauten verboten. TBT-haltige Farben dürfen nicht frei verkauft werden. Auflagen für die Entsorgung der TBT- haltigen Farben.
Frankreich	1982	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten mit Ausnahme von Aluminiumrumpf- Booten.
Kanada	1989	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten mit Ausnahme von Aluminiumrumpf-Booten. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden. Schiffe ab einer Größe von 25 m dürfen nicht mehr als 4 µg pro cm ² und Tag freisetzen.
Australien	1989	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten. Schiffe ab einer Größe von 25 m dürfen nicht mehr als 5 µg pro cm ² und Tag freisetzen. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden. Alle Trockendocks müssen registriert werden.
Irland	1991	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten. TBT-haltige Farben dürfen nur in 20 L Behältern vertrieben werden. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden.
Japan	1990	TBT-haltige Farben wurden für neue Schiffe generell verboten.
	1992	TBT-haltige Farben dürfen gar nicht mehr für Schiffe verwendet werden.
Niederlande	1990	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten. TBT-haltige Farben dürfen nur in 20 L Behältern vertrieben werden. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden.
Norwegen	1989	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten.
Südafrika	1991	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten. TBT-haltige Farben dürfen nur in 20 L Behältern vertrieben werden. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden.
Schweden	1989	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten.
	1992	Schiffe ab einer Größe von 25 m dürfen nicht mehr als 4 µg pro cm ² und Tag freisetzen. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden.
Großbritannien	1987	Für Schiffe kleiner als 25 m und Fischereizuchtausstattungen sind TBT-haltige Farben verboten. TBT-haltige Farben dürfen nur in 20 L Behältern vertrieben werden. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden.
USA	1988	Für Schiffe kleiner als 25 m sind TBT-haltige Farben verboten mit Ausnahme von Aluminiumrumpf-Booten. Schiffe ab einer Größe von 25 m dürfen nicht mehr als 4 µg pro cm ² und Tag freisetzen. Der Verbleib der TBT- haltigen Farben muß registriert werden.
	1990	TBT-haltige Antifoulingfarben dürfen nur von Spezialbetrieben aufgetragen werden

Die einzige Industrienation, die bereits ein totales Nutzungsverbot für TBT-haltige Antifoulingfarben erlassen hat, ist Japan. Da bislang noch keine konkurrenzfähigen Ersatzsysteme existieren, schrecken die meisten Staaten jedoch vor einem Totalverbot zurück. Die International Maritime Organization (IMO) prüft derzeit einen Antrag, den Einsatz TBT-basierter Antifoulingfarben noch weiter zu beschränken. Diskutiert wird auch ein totales Verbot bis zum Jahre 2003 [35].

Deutschland hat der EU-Kommission kürzlich in einem Memorandum eine Frist von 3 Monaten gesetzt, um einen Richtlinienvorschlag für verschärfte Regelungen vorzulegen. Andernfalls wolle man eine nationale Verordnung erlassen [40].

2.4 Verhalten in der aquatischen Umwelt

Trotz thermischer Instabilität können zinnorganische Verbindungen unter Umweltbedingungen existieren. Die Ursache ist eine kinetische Hemmung des Abbaus durch hohe Aktivierungsenergien [41]. Dabei liegen die Mono-, Di- und Trihalogenide in Umweltproben meist als Kationen vor [42, 43].

Für marine Ökosysteme sind unter den Organozinnverbindungen fast ausschließlich tributylzinnhaltige Antifoulinganstriche von Bedeutung. In Flüssen und Flußästuaren können auch andere Organozinnverbindungen eine Rolle spielen. In der Praxis hat sich aber in vielen Untersuchungen gezeigt [6, 7, 19], daß allenfalls die Phenylzinnverbindungen (MPT, DPT, TPT) geringe Kontaminaten sind.

Im Unterschied zu den marinen Ökosystemen können im Küstenbereich und in Flüssen die Quellen für Tributylzinn und seine Abbauprodukte vielfältiger sein. In Fabrikabwässern der Organozinnproduktion wird neben MBT, DBT und TBT auch der Precursor für diese Produkte Tetrabutylzinn (TTBT) gefunden [6, 7, 19].

Auch kommunale Abwässer können Einleiter von Organozinnverbindungen sein. Denn im Laufe der Behandlung in einem Klärwerk können nur maximal 98% der Organozinnfracht, je nach Zahl der Klärstufen, an den Klärschlamm adsorbiert und dem Abwasser entzogen werden. Die normal ausgerüsteten Kläranlagen binden ca. 70-80% der OZV [44]. Dabei passieren Mono- und Dibutylzinn gegenüber Tributylzinn zu einem größeren Anteil die Kläranlage [45].

Abbildung 6 zeigt die wesentlichen Verteilungswege der Butylzinnverbindungen.

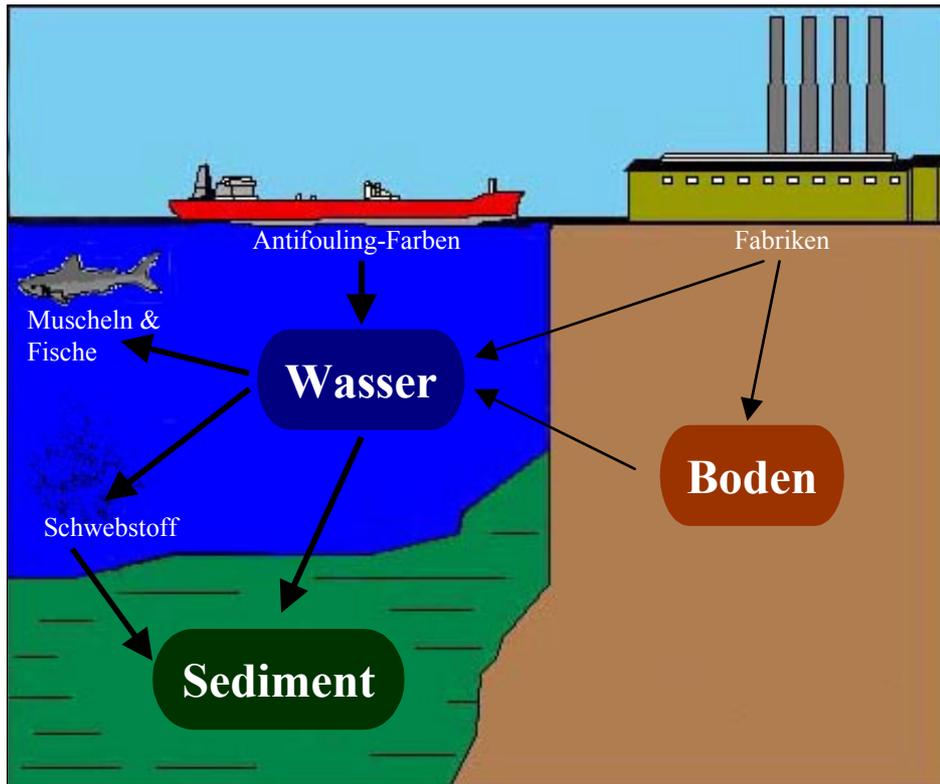


Abbildung 6: Verteilung von Zinnorganyle in der Umwelt

Neben den durch den Menschen eingetragenen OZV und ihren Abbauprodukten kommt auch den Methylzinnspezies eine gewisse Bedeutung zu. Sie wurden in Wasser, Sediment und biologischen Matrices nachgewiesen [6, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54] und sind zumeist biotisch methyliert. Unter Umweltbedingungen werden diese Spezies auch aus Zinn(IV)chlorid gebildet [55, 56, 57, 58].

Gefunden wurden auch gemischt alkylierte Butyl-Methylzinnverbindungen, die durch Methylierung von Butylzinnverbindungen wie in Abbildung 7 gezeigt, entstehen. Dabei wurden aber bis jetzt nur die vollständig alkylierten Spezies gefunden [6, 53, 54, 59].

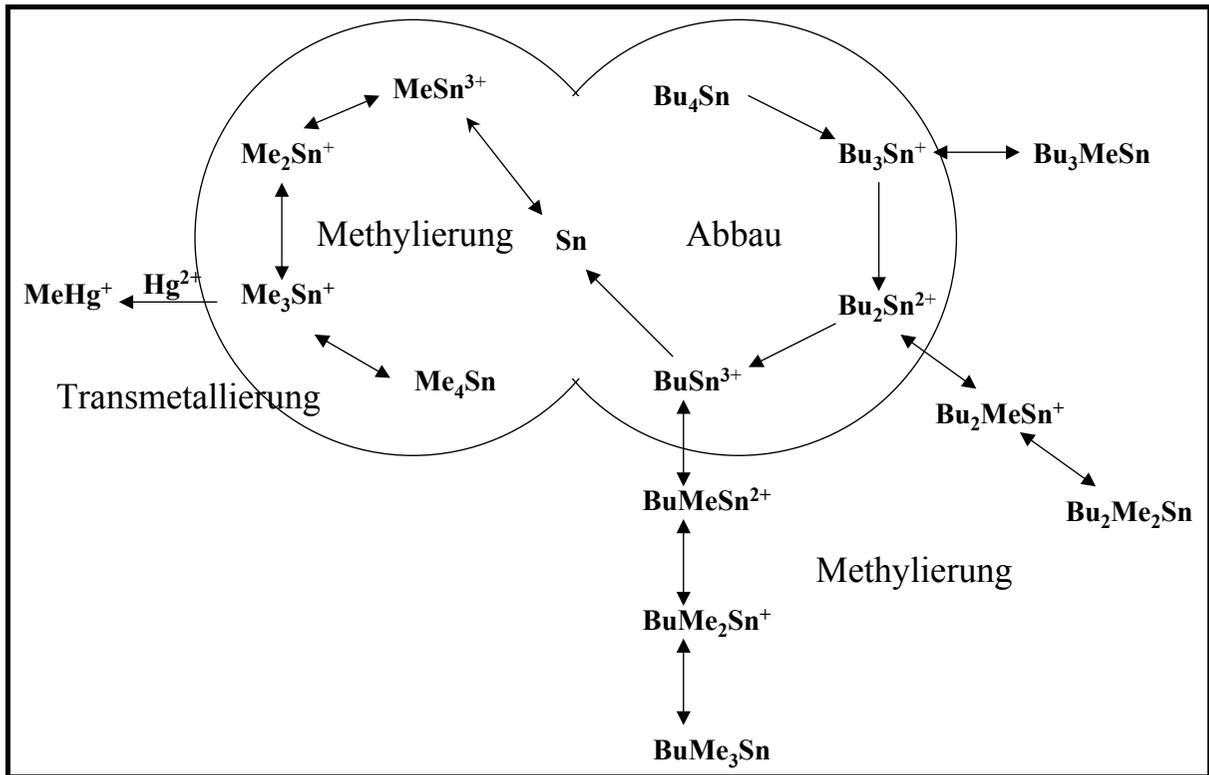


Abbildung 7: Transformationsreaktionen von Organozinnverbindungen in der Umwelt [54]

Abiotische Methylierungen sind für OZV wenig beschrieben. Gesichert sind sie nur in Laborexperimenten, in denen anorganisches Zinn durch Huminstoffe methyliert wurde [60, 61].

2.4.1 Transportprozesse

Nach dem Eintrag der OZV kommen neben dem Verbleib in Lösung im Wasser für den Verbleib folgende weiteren Möglichkeiten in Betracht:

- Bindung an Schwebstoffe
- Bindung an Sediment
- Bindung an im Wasser gelöste Huminstoffe
- Metabolisierung durch Mikroorganismen
- Chemischer oder photochemischer Abbau

Aufgrund seines lipophilen Charakters liegt Tributylzinn, wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, nur zu einem geringen Anteil in Wasser gelöst vor. Sediment-Wasser-

Verteilungskoeffizienten, berechnet nach Gleichung 9, können im Bereich zwischen 200 und 200.000 L/kg liegen.

$$K_p = \frac{c_p}{c_w} \quad \text{Gleichung 9 [19]}$$

mit c_p : Stoffgehalt im Feststoff [ng/kg]

c_w : Stoffkonzentration im Wasser [ng/L]

Daraus wird ersichtlich, daß Sedimentkonzentrationen im Mikrogrammbereich liegen, während im Wasser in der Regel Konzentrationen im Nanogrammbereich gemessen werden. Die Gleichgewichtsverteilung stellt sich bereits wenige Stunden nach dem Eintrag ein [62]. Nach Untersuchungen von Seligman [63] zum Adsorptionsverhalten von Tributylzinn zwischen dotiertem Meerwasser und Sediment sind bereits nach 30 Sekunden 90% des dotierten TBT an das marine Sediment gebunden.

Die Verflüchtigung spielt bei TBT aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks ($8,53 \cdot 10^{-5}$ - $1,6 \cdot 10^{-2}$ Pa bei 20°C) praktisch keine Rolle [19].

Untersuchungen von Kuballa haben gezeigt, daß insbesondere MBT zu ca. 90% und DBT zu 40% im Sediment an Huminstoffe binden. TBT und Tetrabutylzinn werden hingegen zu 80% an Sedimentpartikel gebunden [64].

Die Bildung von OZV- Huminstoffkomplexen schränkt auch die Bioverfügbarkeit ein, denn die Komplexe sind im allgemeinen so groß oder polar, daß sie die Zellmembranen von Organismen nur schlecht passieren können [74].

2.4.2 Abbau

Der Abbau der Zinnorganyle findet in der Umwelt durch schrittweise Abgabe von Alkylgruppen, gemäß Gleichung 10 statt [36]. Dabei können auch einzelne Schritte übersprungen werden, d. h. beispielsweise kann TBT direkt zu MBT umgesetzt werden [65].



Die Abspaltung der organischen Gruppe kann durch UV-Strahlung, chemisch oder biologisch erfolgen. Der Abbau hängt von der Spezies und dem aquatischen Kompartiment ab.

Phenyl- und Hexylzinnspezies werden schneller als Butylzinnspezies abgebaut [9].

In Wasser gelöst folgt der Abbau einer Kinetik 1. Ordnung. Typischerweise werden Halbwertszeiten von 6 bis 9 Tagen erreicht [66, 67]. Die Halbwertszeit ist dabei von Temperatur und Konzentration abhängig. Man beobachtet eine Reduktion des Abbaus mit steigender Wassertiefe, was neben der Temperaturabnahme aber auch auf weniger Lichteinstrahlung zurückzuführen ist. Nach Olsen et al. überwiegt der Temperatureffekt, denn bei 5°C wurde beim TBT- Abbau nach 6 Tagen noch keine Verminderung der Konzentration beobachtet, während bei 28°C bereits 60% zerfallen waren [68].

Gegenüber pH- Änderungen im Bereich von 3 bis 10 sind OZV im Laborversuch stabil [69].

In Sedimenten erfolgt der Abbau hauptsächlich durch Bakterien [70, 71, 72]. Allerdings sind bisher nur wenige identifiziert worden und über die notwendigen Bedingungen weiß man nicht viel. Da aber die Zinnorganyle aufgrund ihrer bioziden Eigenschaften die sie abbauenden Bakterien auch vergiften können, ist sicherlich die TBT- Konzentration ein entscheidender Faktor.

Weil sich die Mikroflora natürlicher Sedimente nur unvollständig im Labor nachbilden läßt, gibt es nur wenige Untersuchungen über die Halbwertszeit von Zinnorganylen in Sedimenten. Diese Werte unterscheiden sich teilweise dramatisch voneinander, wie Tabelle 6 zeigt.

Tabelle 6: Halbwertszeiten von TBT in unterschiedlichen Sedimenten [65, 73, 74, 75, 76]

Meerwasser Sediment	2 - 4 Tage (feinkörniges Sediment) 9 Tage 15 Tage (sandiges Sediment) 160 Tage 1,85 Jahre > 8 - 15 Jahre
Ästuar Sediment	0,9 - 5,2 Jahre 3,8 Jahre
Süßwasser Sediment	8 Tage 16 Tage 120 Tage (TBT- Gehalt 3 mg/kg) 155 Tage > 335 Tage

Generell läßt sich sagen, daß der Abbau in feinkörnigen Sedimenten schneller vonstatten geht als in Grobkörnigen. Licht beschleunigt den Prozeß. Außerdem ist entscheidend, ob TBT in gelöster Form bzw. an Schwebstoff gebunden ins Sediment eingetragen wurde oder dort in Form von Farbpartikeln vorliegt. In letzterem Fall wird es von Mikroben wesentlich

langsamer abgebaut, wodurch sich die zum Teil extrem langen Halbwertzeiten in manchen Sedimenten erklären ließen [19].

2.4.3 Bioakkumulation und Bioverfügbarkeit

Die Anreicherung von Schadstoffen in Organismen wird in der Literatur häufig mit Hilfe von Biokonzentrationsfaktoren beschrieben. Als Biokonzentrationsfaktor (BCF) wird das Verhältnis zwischen Konzentration eines Schadstoffs im Organismus und in der Umgebung, z. B. Wasser oder Sediment nach Gleichung 11 definiert.

$$BCF = \frac{c_{Org}}{c_{Sed}} \quad \text{Gleichung 11}$$

Mit c_{Org} : Konzentration im Organismus [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

c_{Sed} : Konzentration im Lebensraum, z. B. Sediment [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

Ein geringer Salzgehalt fördert allgemein die Aufnahme von OZV, so daß die BCF's für Süßwasserfische höher liegen als für Meeresfische.

Bei OZV werden für Muscheln, Shrimps, Austern, Krabben und Fischen stark variierende BCF's angegeben. Die Werte schwanken zwischen 100 und mehreren 1000 [77] im Vergleich zum umgebenden Wasser.

In Weichtieren, *Littorina littorea* und *Mya arenaria*, wurden in dänischen Küstengewässern gegenüber der Meerwasserbelastung Anreicherungsfaktoren für TBT von 500-220000 gefunden [78].

Die Algen *Isochrysis galbana* und *Ankistrodum falcatus* reichern Tributylzinn nach Laughlin et al. [79] und Maguire et al. [80] um das 5500-30000fache aus dem umgebenden Wasser an.

Wie sich jeweils aus der großen Zahlenspanne ergibt, lassen die Werte nur tendenzielle Aussagen zu. Dies kann einerseits an einer unzureichenden Analytik vor allem für TBT-Gehalte im Wasser liegen. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 erwähnt, sind die Konzentrationen von OZV in Wasser extrem gering und außerdem nur Momentaufnahmen.

Andererseits gibt es für die Konzentration im Organismus eine Vielzahl von Einflußgrößen, wie

- Art der biologischen Spezies (Fisch, Muschel, Schnecke ...),
- untersuchtes Gewebe (Leber, Fettgewebe, Gesamtprobe....),
- Zeitpunkt der Probennahme (Jahreszeit, Ebbe...) und
- Ort der Probennahme (Fluß, mariner Bereich ...)

die eine Vergleichbarkeit erschweren, wenn sie nicht konstant gehalten werden.

Näherungsweise läßt sich ableiten, daß, je höher entwickelt ein Organismus ist, desto effektiver sind seine Abbau- bzw. Ausscheidungsmechanismen für OZV, da der Abbau über das mikrosomale Cytochrom-P450-System gesteuert wird, welches bei höheren Organismen besser entwickelt ist [81].

2.4.3.1 Mikroorganismen

Durch Adsorption können Bakterien TBT bis zu 120 mg Sn /kg TS akkumulieren, was einem BCF von mehr als 7000 entspricht [81]. Die Abbauleistung der Bakterien wird wesentlich davon bestimmt, ob sie bereits an hohe TBT- Milieukonzentrationen angepaßt sind. Bei nicht adaptierten Bakterien tritt eine Hemmung des Abbaus bereits bei 25 µg TBT/L ein, während adaptierte Bakterien bis zu 8000 µg TBT/L tolerieren können, ohne daß sich die Abbauleistung ändert [82]. Ein Abbau von Tetrabutylzinn zu TBT durch Bakterien konnte nicht nachgewiesen werden [83].

Für Phytoplankton sind in der Literatur TBT- Biokonzentrationsfaktoren von 5500 bis 30000 genannt. Im Phytoplankton kann TBT mittels Debutylierung innerhalb von 14 Tagen zu anorganischem Zinn abgebaut werden [19].

2.4.3.2 Mollusken

Bei Austern sind die BCF's sowohl von der jeweiligen Art als auch von der TBT-Umgebungskonzentration abhängig. Dabei wird das TBT vorwiegend aus dem Wasser aufgenommen. Unterschiedliche Arten weisen verschieden effektive Entgiftungssysteme auf. Außerdem wird TBT bei niedrigeren Umgebungskonzentrationen stärker in Austern angereichert, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß der Metabolisierungsprozeß erst ab einer gewissen Milieukonzentration verstärkt aktiviert wird. Die BCF's liegen bei Muscheln und Austern im allgemeinen zwischen 1000 und 6000 [84], für die Dreikantmuschel *Dreissena polymorpha* jedoch zwischen 12000 und 66000 [74].

Bei der großen Pfeffermuschel *Scrobicularia plana* erfolgt die Aufnahme von TBT hauptsächlich über das Sediment und kaum durch das Wasser.

2.4.3.3 Fische

Bei Fischen unterscheiden sich die Biokonzentrationsfaktoren je nach Art und untersuchtem Gewebe um Größenordnungen (0,6-11000 [81]), in Abhängigkeit vom Ausscheidungs- und Metabolisierungssystem.

Generell liegen die Gehalte in Muskelgewebe niedriger als in den inneren Organen (insbesondere Leber, Niere und Galle). Die Anwesenheit von TBT beeinträchtigt auch den Abbau von anderen Schadstoffen wie beispielsweise PAK. Bei sehr hohen TBT-

Konzentrationen im Umgebungswasser tritt eine Hemmung der für den Abbau von Schadstoffen notwendigen Enzymaktivitäten ein. In Fisch- und Vogellebern wurden wesentlich höhere Gehalte an DBT und MBT als an Abbauprodukten des TPT gefunden. Dies deutet darauf hin, daß TBT für Fische und Vögel leichter abbaubar ist als TPT [85].

Abbildung 8 zeigt die Wege von Organozinnverbindungen in der Nahrungskette. Die Anreicherung im Menschen ist zwar wahrscheinlich, aber noch nicht untersucht und wird daher in der Graphik mit roten Pfeilen angedeutet.

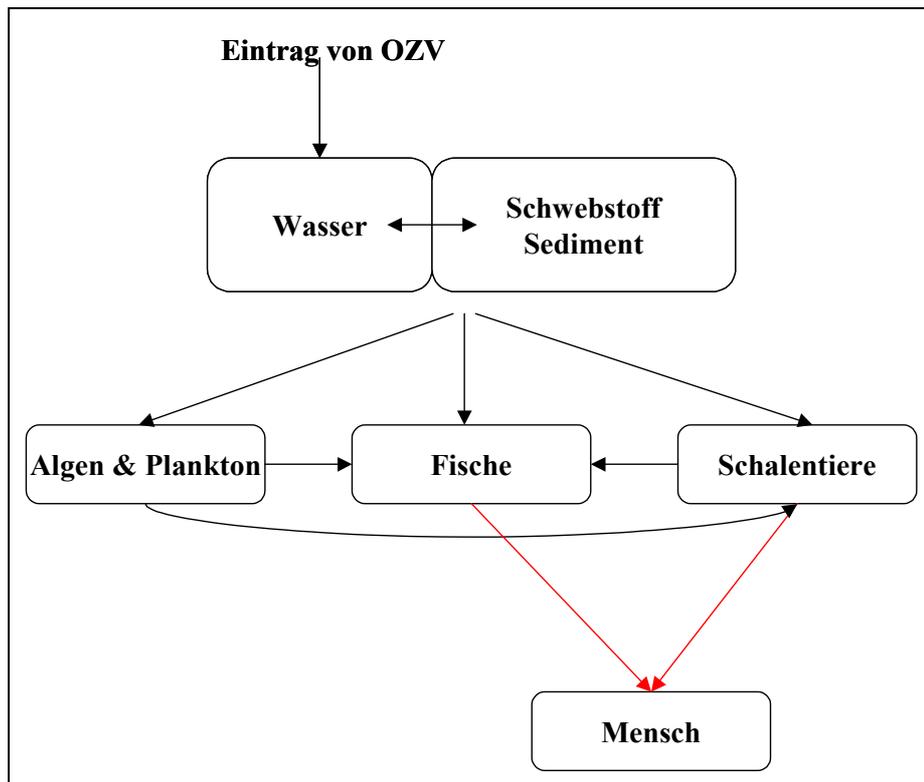


Abbildung 8: Anreicherung von OZV in der Nahrungskette. Die roten Pfeile weisen auf bisher nicht untersuchte Pfade hin

2.5 Toxikologie

Die Toxizität der OZV hängt vom Alkylierungsgrad und der Länge der Alkylketten ab. Es gilt: Je höher alkyliert eine Spezies ist, desto toxischer ist sie. Die giftigsten Verbindungen sind Triorganlye. Die Tetraorganlye bilden eine Ausnahme, sie sind wieder weniger toxisch [28].

Mono- < Di- << Tri- >> Tetra- Organozinnverbindungen

Uneingeschränkt gilt, daß die Giftigkeit mit der Kettenlänge abnimmt:

Methyl- > Ethyl- > Propyl- > Butyl- = Phenyl- > Hexyl- Organozinnverbindungen

Der anionische Rest hat nur dann eine Auswirkung auf die Toxizität, wenn er aus einem besonders langen organischen Rest besteht [19].

2.5.1 Ökotoxikologie

Durch vielfältige Untersuchungen in den letzten Jahren sind die generellen Wirkungsmechanismen von TBT in Biota weitestgehend bekannt. So wirkt TBT beispielsweise hemmend auf zahlreiche Stoffwechselfvorgänge (oxidative Phosphorylierung in Mitochondrien, Photophosphorylierung in Chloroplasten, Enzymaktivität, ATP-Synthese, Ionentransport, Hormonab- und -umbau, Proteinsynthese). Dies kann bei einem Organismus vielfältige sichtbare Wirkungen haben, wie beispielsweise Gewebeveränderungen, verringertes Wachstum, verändertes Verhalten (z. B. nachlassende Aktivität), verminderte Fortpflanzungsfähigkeit und Schwächung des Immunsystems etc., was sich wiederum auf der Populationsebene auswirken und zu Verschiebungen im gesamten Ökosystem führen kann.

Aufgrund seiner hormonähnlichen Wirkung auf zahlreiche Molluskenarten zählt TBT zu den endokrin wirksamen Stoffen.

Anfänglich wurde die Toxizität von TBT nur anhand von Kurzzeit-Tests ermittelt (akute Toxizität) und damit stark unterschätzt. Seine chronische Toxizität ist jedoch erheblich bedeutsamer. Schon geringe TBT- Konzentrationen (< 1 ng TBT- Sn/L) können bei bestimmten marinen Mollusken Auswirkungen auf das Wachstum und die Fortpflanzung haben. Frühe Entwicklungsstadien (z. B. Larven und Jungtiere) sind dabei im allgemeinen anfälliger als erwachsene Tiere.

2.5.1.1 Schalenverdickung bei Austern

Ende der siebziger Jahre wurde Schalenverdickungen bei Austern zum ersten Mal bei der Pazifischen Auster *Crassostrea gigas* in der Bucht von Arcachon in Frankreich entdeckt [86]. TBT wirkt bei dieser Austernart schon ab Konzentrationen von 0,8 ng Sn/L auf den Verkalkungsprozeß bei der Schalenbildung. Statt der üblichen soliden Kalkschichten bilden sich in der Austerschale regelrechte Kammern aus, die mit eiweißhaltigen Gelen durchzogen sind. Das Erscheinungsbild der Austern ändert sich dadurch von flach zu kugelförmig.

Neben der Überdimensionierung der Schalen hat die TBT- Belastung auch Auswirkungen auf die Fortpflanzungsfähigkeit der Austern: die Laichproduktion geht drastisch zurück, das Wachstum der Larven verringert sich und die Mortalität nimmt zu. Hohe Konzentrationen von 1 µg/L TBT hemmen schließlich sogar die Differenzierung der Geschlechtsorgane [81].

2.5.1.2 Imposex und Intersex

Schon geringe TBT- Belastungen des Umgebungsmilieus können bei Vorderkiemerschnecken eine Vermännlichung hervorrufen, den sogenannten Imposex. Dabei bilden sich bei den Schneckenweibchen zusätzlich zu den weiblichen Geschlechtsorganen ein Penis und ein Samenleiter aus. Je nach Belastungsgrad ist dieses Phänomen unterschiedlich stark ausgeprägt und kann sogar zu einer Blockade der weiblichen Geschlechtsöffnung durch Samenleitergewebe führen, so daß keine Eikapseln mehr abgelegt werden können. Dies bedeutet Sterilität und hat gravierende Auswirkungen für den Fortbestand einer Population bis hin zum Aussterben.

TBT wirkt dabei nicht unmittelbar als endokrin wirksamer Stoff, sondern führt mittelbar über die Hemmung des mikrosomale Cytochrom P450-Systems, das u. a. für den Abbau von Androgenen zu Östrogenen zuständig ist, zur Erhöhung des Testosteronspiegels in den Weibchen und damit zur Vermännlichung [87, 88].

Imposex wurde bislang an Vorderkiemerschnecken wie der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*), der Netzreusenschnecke (*Hinia reticulata*) und der Wellhornschnecke (*Buccinum undatum*) beobachtet [89]. Die artspezifischen Schwellenwerte differieren zum Teil beträchtlich.

Bislang galt die Ansicht, daß von den Organozinnverbindungen nur TBT und mittelbar, über den Abbau zu TBT, auch Tetrabutylzinn bei zahlreichen Vorderkiemerschnecken Imposex hervorrufen kann. In neueren Untersuchungen konnte jedoch auch Triphenylzinn als Auslöser nachgewiesen werden [90, 91].

In den letzten Jahren wurde bei der Strandschnecke *Littorina littorea* ein dem Imposex ähnliches Phänomen beobachtet, der sogenannte Intersex. Im Gegensatz zum Imposex, wo zusätzlich zum weiblichen Genitaltrakt ein männlicher ausgebildet wird, werden beim Intersex die weiblichen Geschlechtsorgane reduziert [92].

2.5.2 Humantoxikologie

Direkte Auswirkungen von Organozinnverbindungen auf den Menschen sind bisher nur in Bezug auf den Arbeitsschutz beim Umgang mit TBT- haltigen Antifoulingfarben untersucht worden. Dabei wurden Haut- und Augenirritationen beim Umgang mit TBT festgestellt [19], denn OZV können dermal resorbiert werden [29].

Der Aufnahme von TBT mit der Nahrung wird aufgrund der vergleichsweise geringen Mengen in der Nahrungskette zum Menschen wenig Beachtung geschenkt. Versuche an Ratten zeigen jedoch, daß TBT auch bei Säugetieren die Fertilität herabsetzen kann. Hier konnte bei einer täglichen Ingestion von 12,2 mg TBTCI/kg Körpergewicht in den ersten sieben Tagen der Schwangerschaft eine signifikante Zunahme der Fehlgeburten nachgewiesen werden [93].

Als maximale Arbeitsplatzkonzentration werden für OZV (MAK) $0,1 \text{ mg/m}^3$ angegeben [94].

Hinsichtlich Kanzerogenität oder Teratogenität von Zinnverbindungen gibt es keine Hinweise, allerdings wurde bei den Organozinnverbindungen Genotoxizität nachgewiesen [28].

Die Aufnahme im Gastrointestinaltrakt ist von der Verbindung abhängig. Triethylzinn wird beispielsweise annähernd vollständig resorbiert.

Die Verteilung der zinnorganischen Verbindungen im Körper geschieht nach folgender Reihe abnehmender relativer Konzentrationen [28]:

Blut > Leber > Niere > Gehirn

Triethyl- und Trimethylzinn- Intoxikationen verursachen neurotoxische Schäden. Dabei sterben Neuronen des ZNS. Initialsymptome sind Hyperaktivität, Schlaflosigkeit und Appetitlosigkeit. Triethylzinn kann außerdem Ödeme in Gehirn und Rückenmark hervorrufen. Triphenylzinn hingegen kann Leberschädigungen auslösen [28].

Symptomatisch für Dialkylzinn- Vergiftungen durch kurzzeitigen Hautkontakt sind Irritation oder diffuse Dermatose. Langfristig kann es zu Schädigungen der Leber oder der Bauchspeicheldrüse kommen [28].

2.6 Bewertungsschema

Um Belastungen von aquatischen Ökosystemen vergleichbar und auch politischen Entscheidungsträgern verständlicher zu machen, müssen Qualitätsanforderungen und Zielvorgaben für OZV festgelegt werden.

Gegenwärtig existieren allerdings noch keine allgemeingültigen Klassifizierungskonzepte, beispielsweise in Form einer EU-Richtlinie, sondern nur regionale Qualitätsziele. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) unterscheidet bei ihren Zielvorgaben zwischen den Verbindungen Tetrabutylzinn, Tributylzinn und Triphenylzinn. Die Zielvorgaben zeigt die Tabelle 7.

Tabelle 7: Wasser - Zielvorgaben der Länderarbeitsgruppe Wasser (LAWA) für Organozinnverbindungen unterteilt nach Schutzgütern [95]

OZV	Schutzgut	
	Aquatische Lebensgemeinschaften	Trinkwasserversorgung
Tributylzinn (TBT)	0,0001 µg/L	0,1 µg/L
Triphenylzinn (TPT)	0,0005 µg/L	0,1 µg/L
Tetrabutylzinn (TTBT)	-	0,1 µg/L

Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) klassifiziert dieselben Verbindungen, wie Tabelle 8 zeigt, jedoch sind die Zielvorgaben um den Faktor 10 geringer.

Tabelle 8: Wasser - Zielvorgaben für Organozinnverbindungen der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) [95]

OZV	Zielvorgabe für das Schutzgut "Aquatische Lebensgemeinschaften"
Tributylzinn (TBT)	0,001 µg/L
Triphenylzinn (TPT)	0,005 µg/L
Tetrabutylzinn (TTBT)	0,001 µg/L

Bei den Zielvorgaben für Sedimente gibt es nur Werte für Tributylzinn (TBT): Die LAWA fordert hier 2 µg/kg TS, während die IKSR 25 µg/kg angibt [95].

In den Niederlanden werden sogar 0,6 µg TBT/kg TS als kurzfristiges Qualitätsziel gefordert, während langfristig 0,04 µg TBT/kg TS angestrebt werden [96].

Für vielbefahrene Binnengewässer erscheinen diese Werte zum gegenwärtigen Zeitpunkt illusorisch. Außerdem existiert für diesen Konzentrationsbereich keine zuverlässige Analytik. Selbst die Zielvorgaben der LAWA sind eine Herausforderung für die Routineanalytik.

Für die TBT- Belastung von Binnenwasser- Sedimenten existieren vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie Klassifizierungssysteme. Es wird in drei unterschiedliche Belastungskategorien nach Tabelle 9 eingeteilt.

Tabelle 9: Klassengrenzen des Bewertungsschemas der Niedersächsischen Landesamts für Ökologie [97]

Klassenbezeichnung	relativ gering belastet (+)	deutlich erhöht belastet (++)	stark erhöht belastet (+++)
Klassengrenzen [µg/kg Sn TS] für TBT	≤ 20	> 20-80	> 80

Ein weiteres Bewertungsschema das in Kooperation zwischen Umweltbundesamt und ARGE ELBE erarbeitet wurde klassifiziert hingegen alle Organozinnverbindungen. Tabelle 10 zeigt die sieben Klassenstufen dieses Konzepts.

Tabelle 10: Klassengrenzen des Bewertungsschemas der ARGE ELBE für schwebstoffbürtige Sedimente [19]

Klassenbezeichnung	I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Klassengrenzen [µg/kg Sn TS] je OZV	n. n.	< 10	< 25	< 75	< 150	≤ 250	> 250

Das Klassifizierungssystem gilt streng genommen nur für schwebstoffbürtige Sedimente der Elbe. Es wird von der ARGE ELBE aber auch für die Bewertung von Sedimenten der Elbe-Gewässersohle herangezogen.

Klasse I entspricht dem sogenannten Hintergrundwert. Klasse II ist als eine mittel- bis langfristige Zielvorgabe anzusehen. Ab Gehalten der Klasse III-IV ist für die Umlagerung von Baggergut eine Auswirkungsprognose zu erstellen. Sedimente mit Gehalten der Klasse IV sind gänzlich von der Umlagerung ausgeschlossen [19].

Die vorliegende Einteilung in sieben Klassen wird allerdings gerade überarbeitet und soll auf ein aus fünf Klassen bestehendes Schema reduziert werden [19].

2.7 Bioindikation

Neben der chemischen Analyse von OZV, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird, gibt es neuerdings das Bestreben, Schadstoffgehalte mit Hilfe von Bioindikatoren zu bestimmen bzw. zu klassifizieren. Diese sollen die aufwendigen und kostenintensiven Speziationsverfahren ersetzen. Dabei gibt es zwei Ansätze [19]:

Akkumulationsindikatoren reichern OZV im Organismus an und lassen mittels chemischer Analyse Rückschlüsse auf die Belastung des Umgebungsmilieus zur Zeit der Exposition zu.

Wirkungsindikatoren reagieren mit möglichst gut erfaßbaren Veränderungen (z. B. Aussehen) auf die Schadstoffkonzentration im Umgebungsmilieu.

Zudem wird zwischen passivem Biomonitoring, bei den wildlebenden Organismen, die im Untersuchungsgebiet natürlicherweise verbreitet sind und einem aktiven Biomonitoring, wo Organismen gezielt für einen bestimmten Zeitraum dem Untersuchungsraum ausgesetzt werden, unterschieden.

Anforderungen an den Organismus des Bioindikators sind

- Spezifität für den Schadstoff,
- lange Lebensdauer,
- weite Verbreitung und Häufigkeit,
- hohes Akkumulationsvermögen für den Schadstoff,
- große Sensibilität gegenüber dem Schadstoff bei gleichzeitiger,
- Tolerierung hoher Schadstoffgehalte, ohne daß es zum Sterben des Organismus kommt und
- ausgeprägte Ortstreue.

Allerdings zeigen die großen Schwankungen der BCF's in Kapitel 2.4.3, daß dies mit erheblichen Meßunsicherheiten verbunden sein dürfte, dennoch ist dieses Vorgehen konkurrenzlos kostengünstig.

Für das Tributylzinn- Monitoring haben sich die Vorderkiemerschnecken, bei denen TBT Imposex (siehe Kapitel 2.5.1.2) auslöst, als Bioindikatoren bewährt. Über den Vergleich der Penislänge und den Entwicklungszustand des Samenleiters von Weibchen und Männchen kann auf die Wasserbelastung geschlossen werden [89, 98].

Neben den Vorderkiemerschnecken werden als Akkumulationsindikator auch Süßwasserschnecken und verschiedene weit verbreitete Muscheln, wie Miesmuschel und Austern herangezogen.

Die Auster reagiert auch als Wirkungsindikator mit spezifischer Schalenverdickung auf die Organozinnverbindungen [19].

2.8 Regionale Belastung von Sedimenten mit Tributylzinn

Tabelle 11 gibt eine Übersicht der Tributylzinnbelastungen verschiedener europäischer Küsten- Sedimente.

Tabelle 11: Regionale Belastung von Sedimenten mit Tributylzinn in Europa [99]

Ort	Jahr	TBT- Konzentration [µg/kg] TS
Borkum	1998	60
Bremerhaven	1997	310-2400
Cuxhaven	1994	10-280
Hamburg	1994/95	80-980
Wittdün/Amrum	1996	50-540
Hörnum/Sylt	1996	50-510
Emden	1998	500
Norddeich	1998	840
Neuharlinger Siel, Mole	1998	3005
Meldorf, Hafen	1998	7803
Büsum, Hafen	1998	1683
Husum, Hafen	1998	3333
Eckernförde	1998	5267
Kiel / Schilksee	1998	290000
Grömitz	1998	16100
Warnemünde	1998	1213
Wismar / Wendorf	1998	4557
Stralsund	1998	3100
Rotterdam (Niederlande)	1994/95	10-2100
Amsterdam (Niederlande)	1994/95	30-2000
Arcachon (Frankreich)	1994	22-250
Poole Harbour (GB)	1995	10-1300

Wie sich aus den Daten ableiten läßt, stellt TBT in vielen Küstenregionen Europas ein ernstzunehmendes Problem dar. Die Sedimente sind vielfach hochgradig belastet, so daß von ihnen ein großes Gefährdungspotential ausgeht.

2.9 Analytik der Zinnspezies

Die Entwicklung der Analytik zum Nachweis zinnorganischer Spezies begann in den 80er Jahren, motiviert durch Fragen der Ökotoxikologie nach Bildung, Abbau und Verteilung dieser hochtoxischen Verbindungen in der Umwelt [100].

Eine besondere Herausforderung ist hierbei einerseits die äußerst geringe Konzentration und andererseits bei festen Proben die Schwierigkeit einer vollständigen Extraktion der unveränderten Spezies aus der Matrix.

Die Analysenverfahren für die Analytik der Organozinnverbindungen in Sedimenten setzen sich aus der Probennahme, der Extraktion von der Matrix, der Trennung der Spezies und ihrer anschließenden Detektion zusammen. Abschließend erfolgt im Sinne des analytischen Prozesses die Auswertung. Abbildung 9 zeigt den prinzipiellen Aufbau des notwendigen Analysenverfahrens schematisch.

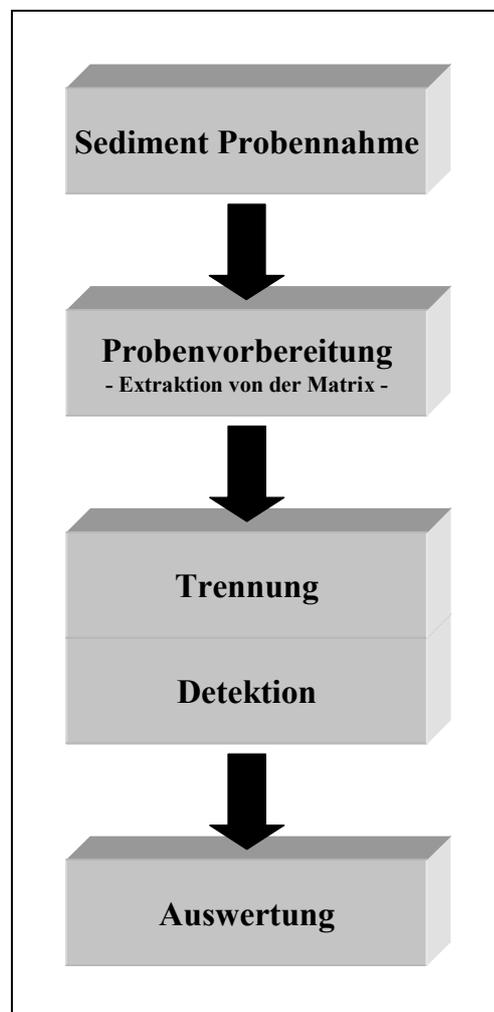


Abbildung 9: Schema des notwendigen Analysenverfahrens für OZV aus Sedimenten

2.9.1 Probenvorbereitung

Im Vergleich zur anorganischen Analytik gestaltet sich die Speziesanalytik der zinnorganischen Verbindungen wesentlich schwieriger, weil die Matrix bei der Probenvorbereitung nicht vollständig mineralisiert werden kann, da dadurch die Speziesinformation zerstört würde.

Geeignete Verfahren zur Probenvorbereitung für die anschließende gaschromatographische Trennung sind daher in der Regel meist mehrstufige Verfahren.

Im allgemeinen sind nötig:

- Ablösung von der Matrix,
- Überführung der Zinnspezies in flüchtigere Derivate (Derivatisierung),
- Anreicherung,
- Clean- Up und
- Überführung der Analyten in ein GC-kompatibles Lösungsmittel.

Der kritischste Schritt ist das Ablösen der zinnorganischen Spezies von den festen Matrices wie Sedimenten, Böden oder organischem Material. Die starke Interaktion der Zinnorganyle mit der Matrix aufgrund von hydrophoben, polaren bis hin zu ionischen Wechselwirkungen macht ihre quantitative Extraktionsausbeute sehr schwierig [101, 102].

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Probenvorbereitungsmöglichkeiten zur Untersuchung von Sedimenten jeweils kurz dargestellt.

2.9.1.1 Extraktion unter Hydridbildung

Die Extraktion unter Bildung von Hydridderivaten mit einer wäßrigen Natriumborhydrid-Lösung wird in der Regel mit anschließendem Austreiben und Anreichern („Purge-and-Trap“) der Derivate betrieben. Es ist die älteste Derivatisierungsmethode, um flüchtige Arsen-, Germanium-, Antimon-, Selen-, Tellur-, Bismuth-, Quecksilber-, und Zinn- Derivate zu erhalten [103, 104, 105].

Allerdings sind nicht alle Hydride stabil, die Zinnhydride zerfallen aber in der Regel nicht. Die Umsetzung der OZV erfolgt nach Gleichung 12 [106].



Die flüchtigen Zinnhydride (Stannane) werden im sog. Purge-and-Trap- Verfahren aus der Probensuspension mit einem kontinuierlichen Gasstrom ausgetrieben und auf einem Adsorbens angereichert. Die linke Graphik in der folgenden Abbildung 10 zeigt dies

schematisch. Das Adsorptionsrohr wird anschließend in Rückspülanordnung (rechte Graphik Abbildung 10) ausgeheizt und die desorbierten Stoffe durch das Trägergas in die Trennsäule überführt.

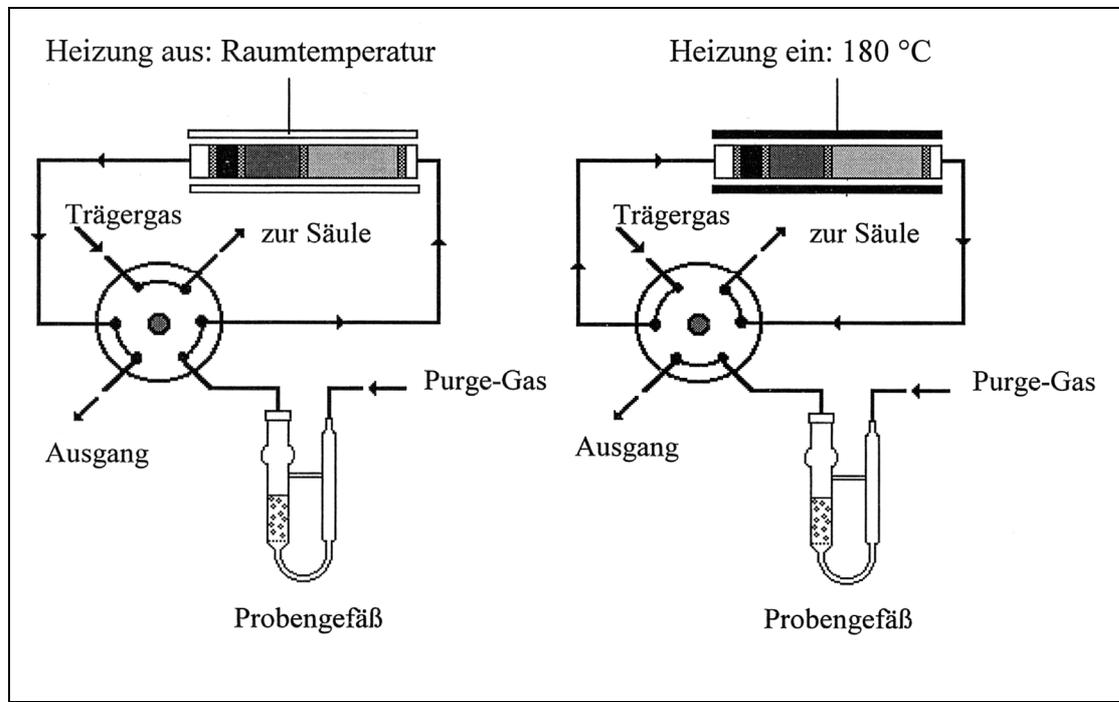


Abbildung 10: „Purge-and-Trap“ Verfahren [160]

Die Aufgabe des Adsorptionsrohrs kann auch eine Kühlzone übernehmen. Diese Variante ist auch bei OZV möglich und wird als „purge-and-cryotrap“ bezeichnet.

Während bei anorganischem Zinn und Methylzinnverbindungen der Nachweis auf diese Weise unproblematisch ist, eignet sich das Verfahren für wenig flüchtige Verbindungen wie Tributylzinn- und Triphenylzinn wenig, da diese Verbindungen dazu neigen, in der Reaktionsapparatur auszukondensieren [107] und so schlechte Wiederfindungsraten erhalten werden. Außerdem ist die Hydridbildung extrem matrixabhängig und daher nicht gut für Sedimentproben geeignet [148, 108].

2.9.1.2 Festphasenmikroextraktion

Ein relativ neuer Ansatz zur Extraktion von Zinnorganyleen aus wässrigen Lösungen oder wässrigen Extrakten fester Proben ist die Festphasen-Mikroextraktion (solid phase microextraction, SPME) [109, 110, 111]. Bei dieser Technik werden die Analyten in der Polymerbeschichtung einer Faser entweder durch direktes Eintauchen in die Lösung oder durch Messung im „Headspace“ über der Probe angereichert. Unmittelbar nach der Anreicherung wird die Faser aus der Probe entfernt, in den Injektor des Gaschromatographen

eingeführt und die OZV dort thermisch desorbiert. Die ionischen Zinnspezies müssen dabei entweder zuvor oder in situ derivatisiert werden [109].

Vorteile dieser Technik sind die sehr hohe Empfindlichkeit, die relativ einfache Handhabung, die Möglichkeit, vergleichsweise kleine Probenvolumina zu messen und die absolute Lösungsmittelfreiheit. Als Nachteile sind allerdings der erhebliche Aufwand bei der Kalibrierung, die unbefriedigenden Möglichkeiten zur Qualitätssicherung der Messungen und die Notwendigkeit der sofortigen Messung nach der Adsorption zu nennen, da die Analyten nicht über längere Zeit auf der Faser gelagert werden können. Der mechanische Zustand der Fasern hat sich darüber hinaus als kritisch für die Reproduzierbarkeit der Messungen und damit auch limitierend für die quantitative Analyse im Ultraspurenbereich erwiesen [110].

Bei den Monobutyl-, Monophenyl-, Dibutyl-, und Diphenylzinnspezies haben sich darüber hinaus die üblichen C18-Festphasen als unzureichend herausgestellt, weil sie die Verbindungen nicht vollständig zurückhalten können [111].

2.9.1.3 Extraktion unter Alkylierung

Flüssig-flüssig Extraktionen der OZV werden nach zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt.

1. Unter Zugabe von Komplexbildungsreagenzien wie Diethyldithiocarbamat (DDC) [112], Dithizon [113] oder α -Tropolon [114] werden die verschiedenen polaren Zinnspezies in organischer Phase mit Grignard- Reagenz (RMgX) wie Methyl- [115, 116, 117] Ethyl- [118, 119, 120] Propyl- [121, 122, 123], Butyl- [124, 125, 126], Pentyl- [127, 128, 129], Hexyl- [121] und Phenylmagnesium- [130] -chlorid oder -bromid vollständig alkyliert. Einen ungewöhnlichen Weg beschreitet Stocker [7], er nutzt Hexyllithium zur Alkylierung. Dies bietet gegenüber dem Grignard- Reagenz den Vorteil, daß die anschließende Phasentrennung nach Zugabe von Wasser einfacher möglich ist, weil keine zähe Suspension nach Umsetzung gebildet wird. Allerdings sind die Hexylderivate der OZV schon vergleichsweise schwerer flüchtig und benötigen bei der gaschromatographischen Auftrennung längere Retentionszeiten. Der organische Extrakt wird anschließend über eine Kieselgel- oder Aluminiumoxidsäule gereinigt und anschließend im Stickstoffstrom eingeengt [6, 7].
2. Durch Alkylierung mit Natriumtetraethylborat in wäßriger Phase [6, 19, 53, 54, 208, 215, 217] und anschließender Extraktion mit organischem Lösungsmittel werden die OZV isoliert. Die Reinigung und Aufkonzentrierung des Extrakts unterscheidet sich nicht vom erstgenannten Verfahren.

Die beiden alternativen Extraktionsstrategien sind in Abbildung 11 zusammengefaßt.

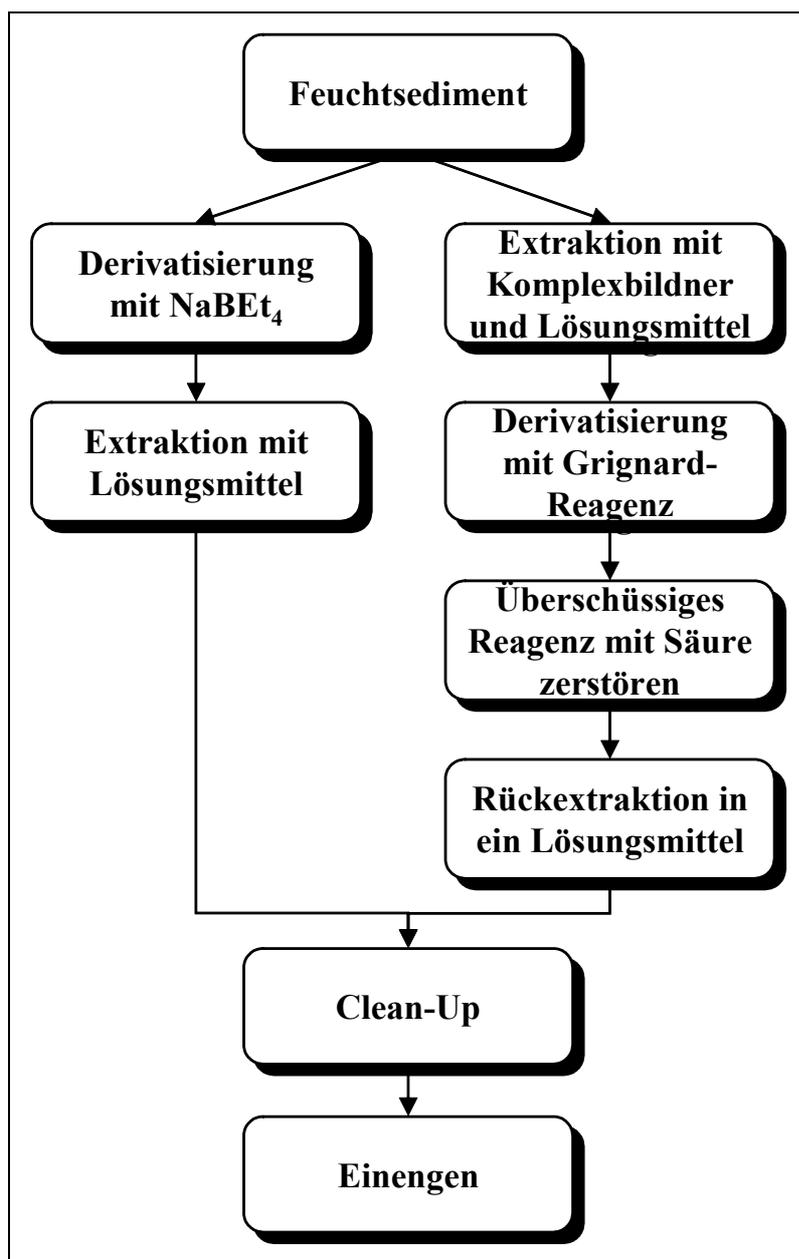


Abbildung 11: Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren unter Alkylierung der OZV

Der eigentlichen Extraktion wird gelegentlich noch ein weiterer Schritt zur besseren Ablösung der OZV von der Matrix vorgeschaltet. Dies kann mit Hilfe von Salzsäure [6, 7] oder neuerdings auch mit Mikrowellenunterstützung (MAE) [131, 132, 177, 133, 134, 135, 136, 177] geschehen. Die Mikrowellen werden dabei in Gegenwart von Lösungsmittel für 3 bis 5 min mit 20-60 W Leistung eingestrahlt. Dieses Verfahren beschleunigt die Ablösung enorm, jedoch wurden noch keine Untersuchungen hinsichtlich eines evtl. stattfindenden Speziesabbaus angestellt [132]. Als Apparatur ist eine fokussierende Mikrowelle nötig und ein Kühlsystem, um Lösungsmittel- und Analytverluste zu vermeiden. Abbildung 12 zeigt ein solches System schematisch.

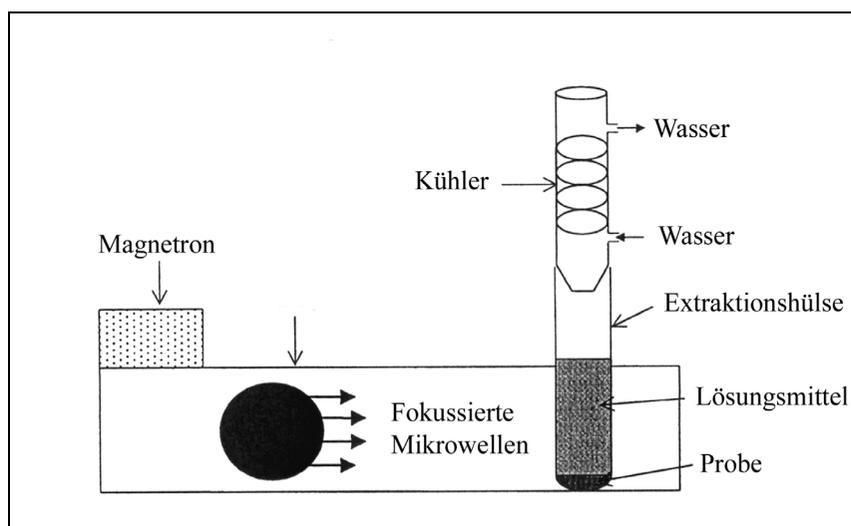
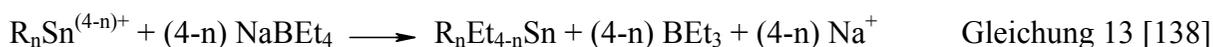


Abbildung 12: Apparatur für die fokussierte mikrowellenunterstützte Extraktion [137]

Um nach der Extraktion mit dem o. a. Grignard- Verfahren derivatisieren zu können, muß der Extrakt zunächst in ein wasserfreies, organisches Medium überführt werden. Meistens wird dazu der Komplexbildner in einem organischen Lösungsmittel wie n-Hexan oder Isooctan [7, 106] zugegeben und anschließend die Lösungsmittelphase extrahiert. Dem weitgehend wasserfreien Lösungsmittel wird dann im Überschuß das Grignard- Reagenz zugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Reagenz durch Zugabe von Schwefelsäure, Salzsäure oder Ammoniumchloridlösung zerstört [106] und wiederum die organische Phase extrahiert.

Das Derivatisierungsverfahren mit Natriumtetraethylborat kommt hingegen mit weniger Teilschritten aus, weil die Umsetzung direkt in der wasserhaltigen Probe entsprechend Gleichung 13 erfolgt.



Die eingesetzten Natriumtetraethylboratlösungen müssen frisch angesetzt werden, da sie wenig stabil sind.

Die Derivatisierungsbedingungen sind mittlerweile gut untersucht. Es gibt die drei Einflußgrößen

- pH-Wert,
- Konzentration des Reagenzes und
- die Reaktionszeit.

Als optimaler pH-Wert hat sich 4-5 herausgestellt. Dieser wird mit Acetatpuffer eingestellt. Bei kleineren pH-Werten findet eine vorzeitige Zersetzung des Ethylborats zur Borhydrid statt [106]. Bei größeren pH-Werten ist das Tetraethylboratanion stabil und seine Reaktivität gering [54].

Die Konzentration des Natriumtetraethylborats ist für Butylzinnverbindungen relativ unwichtig. Methyl- und Ethylzinnverbindungen werden bei höheren Konzentrationen besser wiedergefunden [106]. Bei der direkten Derivatisierung von Sedimentsuspensionen ist allerdings wegen des Verbrauchs durch Nebenreaktionen ein größerer Überschuß nötig. Üblich sind Konzentrationen von 1 [215] – 2 % [6, 19, 54].

Die Reaktionszeit ist weniger für die Umsetzung zu den Tetraalkylverbindungen, als für die Matrixablösung der Analyten von Bedeutung. In der Literatur werden von verschiedenen Autoren Zeiten von bis zu 30 Minuten als optimal angegeben [106]. Die Optimierungen haben gezeigt, daß es, wie zu erwarten war, eine starke Matrixabhängigkeit gibt. Außerdem ist es sinnvoll, das Lösungsmittel vor der Umsetzung mit Natriumtetraethylboratlösung zuzugeben. Maximale Wiederfindungsraten werden erreicht, wenn das Derivatisierungsreagenz dabei nicht in einer großen Portion, sondern in 3 Aliquoten zugesetzt wird [54].

2.9.1.4 Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid (SFE)

Bei der SFE wird die Probe in eine Extraktionshülse eingeschlossen, in die unter variablen Parametern ein überkritisches Fluid eingeleitet wird. Das Fluid löst die Analyten und transportiert sie aus der Extraktionshülse heraus. Das Gemisch aus Fluid und Extrakt expandiert schließlich in eine Auffangvorrichtung (Trap). Da die meisten Fluide unter Standardbedingungen Gase sind, verflüchtigen sie sich und die Extrakte bleiben zurück. Diese werden dann von den festen Adsorbentien in der Trap mit wenigen Millilitern Lösungsmittel eluiert.

Fluide sind Substanzen, die über ihren jeweiligen kritischen Druck komprimiert und über ihre kritische Temperatur erhitzt wurden. In diesem Zustand kann nicht mehr zwischen flüssiger und Dampfphase unterschieden werden. Wie das Phasendiagramm für CO₂ in Abbildung 13 exemplarisch zeigt, ist nach Überschreiten der kritischen Temperatur eine Verflüssigung durch Druckerhöhung nicht mehr zu erreichen:

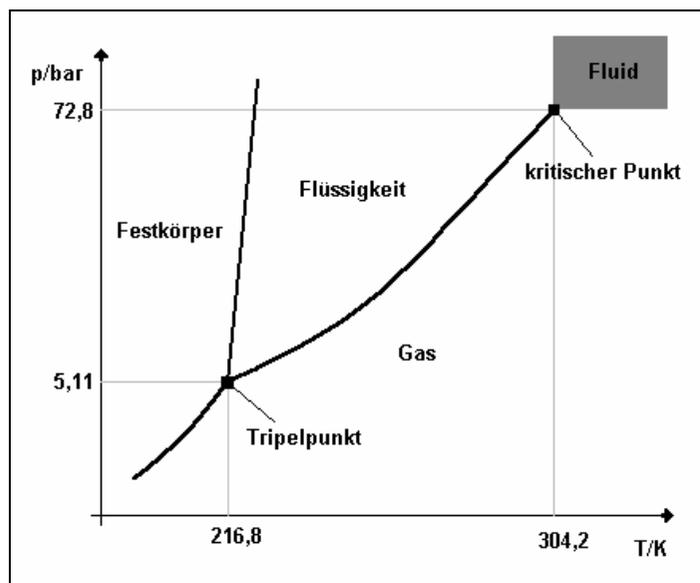


Abbildung 13: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid

Der kritische Zustand ist gegenüber Flüssigkeiten durch eine geringere Dichte, eine niedrigere Viskosität und durch höhere Diffusionskoeffizienten charakterisiert.

Das überkritische Fluid vereint somit die Eigenschaften von Gas und Flüssigkeit in sich.

Die Zähigkeit entspricht einem Gas, die Dichte ähnelt der einer Flüssigkeit und der Diffusionskoeffizient liegt etwa in der Mitte zwischen beiden Zuständen.

Überkritische Fluide sind wie Gase kompressibel, so daß die Dichte über den Druck und die Temperatur zu beeinflussen ist. Bei konstantem Druck ergibt sich bei Temperaturerhöhung eine Dichterniedrigung, d. h. eine Verringerung des Lösungsvermögens. Dagegen wird bei konstanter Dichte und Temperaturerhöhung die Löslichkeit gesteigert, und bei zunehmender Temperatur auch die Diffusion erhöht.

Die Praxis hat gezeigt, daß die Extraktionsparameter empirisch ermittelt werden müssen, was auch das Hauptproblem der SFE ist. Die Extraktionsparameter Druck, Temperatur, Fluid, Modifier, Matrix, Probenmenge, Extraktionsart (dynamisch, statisch) und Extraktionszeit müssen für jede Matrix neu optimiert werden.

Die Vorteile der SFE gegenüber der Extraktion mit Lösungsmitteln sind schnellerer Stofftransfer als bei Flüssigkeiten aufgrund der höheren Diffusionskoeffizienten und der geringeren Viskosität, Steuerbarkeit des Lösungsvermögens durch Druck und Temperatur und keine erforderliche Volumenreduzierung nach Extraktion. Gebräuchliche Fluide sind chemisch inert und ungiftig. Thermisch instabile Verbindungen können mit Fluiden wie CO_2 oder N_2O , deren kritische Temperaturen kleine Werte haben, schonend extrahiert werden. Der besondere Vorteil der Extraktion mit überkritischen Fluiden liegt in der Automatisierbarkeit des Verfahrens.

Polare Analyten wie OZV sind nur schwer mit überkritischen Fluiden zu extrahieren. Dies liegt daran, daß die geladenen Spezies nur eine geringe Löslichkeit in überkritischem CO₂, dem Standardfluid, besitzen und starke Wechselwirkungen mit der Matrix aufbauen.

Ammoniak oder andere polare Fluide sind für Routine -Extraktionen nicht geeignet — Ammoniak ist reaktiv, versprödet Dichtungen der Pumpen und ist zudem giftig. Lachgas darf wegen seiner narkotischen Wirkung nur unter besonderen Sicherheitsauflagen, die nur schwer im Labor einzuhalten sind, eingesetzt werden. Methanol und andere polare Fluide besitzen zu hohe kritische Temperaturen.

Deshalb wird bei der Extraktion der Organozinnverbindungen in der Regel ein Methanol-modifiziertes CO₂ eingesetzt. Gute Wiederfindungsraten lassen sich damit aber auch nur für unproblematische Matrices erreichen. Bei der Extraktion von realen Sedimenten konnten bei Zugabe von Methanol und dem Komplexbildner, Diethyldithiocarbamat (DDC), nur mäßige Wiederfindungsraten, die in Tabelle 12 dargestellt sind, erzielt werden [7, 139].

Tabelle 12: Wiederfindungsraten der Butylzinnverbindungen für dotiertes Sediment nach SF-Extraktion unter Zugabe von Methanol und DDC [139]

MBT	DBT	TBT
1 %	70 %	109 %

Das besonders polare Monobutylzinn wird dabei praktisch nicht extrahiert. Auch von anderen Gruppen wurde dies bestätigt [140, 141, 142]. Die verwendeten Komplexierungsreagenzien (DDC, APDC [143]) sind unter SFE- Bedingungen nur begrenzt stabil, insbesondere wenn saure Modifier, die das Ablösen von der Matrix begünstigen sollen, zugesetzt werden [144].

Die Extraktion aus Sedimenten konnte auch verbessert werden, wenn die Derivatisierung in situ erfolgt, allerdings wurden dafür bisher nur Grignard- Reagenzien eingesetzt [145]. Dieses kann aber nur bei getrockneten Sedimenten eingesetzt werden.

Insgesamt betrachtet muß festgestellt werden, daß die SFE zur Extraktion der OZV aus Sedimenten ungeeignet ist. Die Parameter der Extraktion sind ausgeschöpft und insbesondere bei natürlichen Proben konnten keine befriedigenden Extraktionsausbeuten gefunden werden [144].

2.9.2 Gaschromatographische Trennung der Organozinnverbindungen

Obwohl auch elektrophoretische Trennverfahren eingesetzt wurden [146], beruht der Großteil der entwickelten Systeme zur Trennung auf dem Einsatz der Chromatographie.

Sowohl Gaschromatographie (GC) als auch, weniger verbreitet, Flüssigkeitschromatographie (HPLC) finden ihre Anwendung. Selten wird die überkritische Fluidchromatographie (SFC) eingesetzt [147].

Unter den chromatographischen Trenntechniken nimmt die Gaschromatographie eine herausragende Stellung ein. Sie weist nicht nur eine größere Zahl theoretischer Böden als die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) auf, so daß eine bessere Auflösung möglich ist, sondern läßt sich in den meisten Fällen auch einfacher mit hochempfindlichen und selektiven Detektoren koppeln. Außerdem sorgt das Gas als mobile Phase nicht nur für einen quantitativen Transport der Analyten zum online gekoppelten Detektor, sondern im Gegensatz zur Flüssigkeitschromatographie auch für ein niedrigeres Untergrundrauschen [148].

Der größte Nachteil ist, daß thermisch instabile und wenig flüchtige Spezies vor der Trennung derivatisiert werden müssen.

Bei den Zinnorganylanen bedeutet dies eine Hydrierung mit Natriumborhydrid oder, meistens durchgeführt, eine vollständige Alkylierung der ionischen Spezies mit Grignard- Reagenz oder Natriumtetraalkylborat (vgl. Kapitel 2.9.1). Allerdings ist die Ursache der unzureichenden GC- Gängigkeit nicht wie häufig berichtet, eine unzureichende Flüchtigkeit [149, 150, 151, 152, 153], sondern vor allem die Zersetzung der ionischen OZV, wie DBT und MBT, während der GC-Trennung. Dies läßt sich durch intensives Deaktivieren durch Silanisierung der Trennsäulen [154] oder Sättigen mit Salzsäure [155] minimieren oder vermeiden. Beides ist aufwendig und die Zugabe von Salzsäure zum Trägergas strapaziert Dichtungen, Metallteile und die Packung der Trennsäule des GC-Systems. Deshalb wird heute vor der GC-Trennung grundsätzlich derivatisiert.

Die Trennung der Tetraalkylzinnspezies stellt kein besonderes Problem dar. Meistens werden vernetzte unpolare Phasen [156] aus Polydimethylsiloxan (Abbildung 14) in Kapillarsäulen mit offenem Längskanal („open tubular column“) zur Trennung verwendet [148].

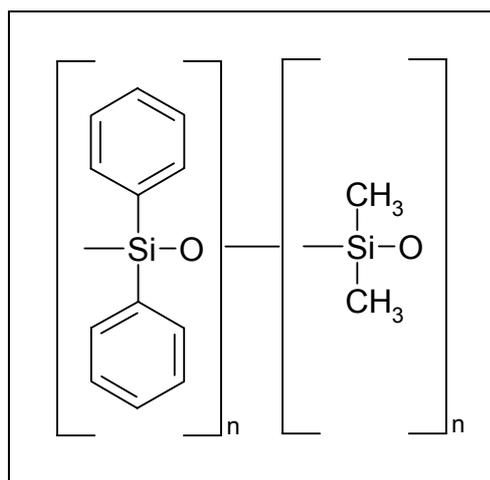


Abbildung 14: Struktur der Phenyldimethylsilicon- Phasen [157]

Die entsprechenden Trennsäulen sind den anfangs benutzten gepackten Säulen hinsichtlich Auflösung und Peakschärfe auch durch den langsameren Trägergasfluß überlegen [158].

Nachteilig ist die geringe Kapazität. In der Regel kann nur bis zu 1 μL Probe injiziert werden, ohne die Säule zu überladen [7, 148]. Um die geforderten geringen Nachweisgrenzen für die OZV der Umweltproben zu erreichen, muß allerdings möglichst viel Probe zum Detektor gelangen.

Um dies zu realisieren, haben sich on-column- Kaltaufgabetechniken für die GC-Trennung der Zinnorganyle durchgesetzt. Dabei wird die sonst notwendige Umkondensation der Proben, d. h. Verdampfen im Injektor und Kondensieren am Säulenanfang vermieden und so Probendiskriminierung im Injektor verhindert [159].

Bei der klassischen On-Column-Injektion wird die flüssige Probe mit einer dünnen Fused Silica- Nadel direkt in ein Retentiongap, das ist eine unbelegte Leerkapillare, dosiert. Die Nadel wird dabei über einen speziellen septumlosen Injektor mit einer Dichtung, entsprechend Abbildung 15, eingeführt.

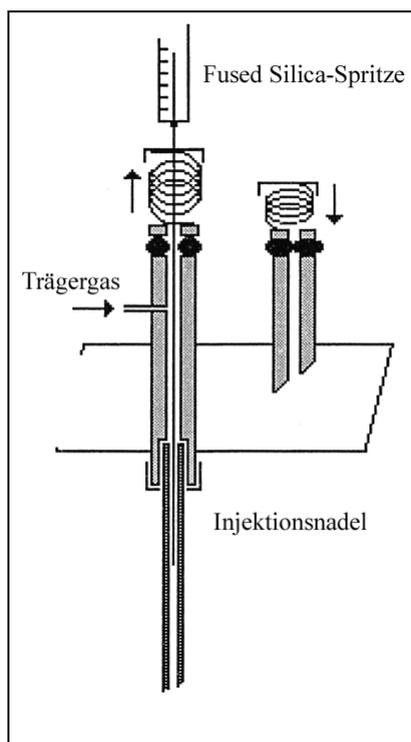


Abbildung 15: On-Column-Injektor [160]

An das Retentiongap ist die eigentliche Trennsäule gekoppelt. Die Aufgabe kann auch direkt auf die Trennsäule erfolgen, allerdings sind dann auch nur Injektionsvolumina von bis zu $1 \mu\text{L}$ möglich [160], weil die Probe auf diese Weise sehr schnell zugeführt wird und die Säule geflutet wird (Flooding-Effekt), was zur Bandenverbreiterung oder Aufspaltung der Peaks durch ungleichmäßigen Transport der Analyten im Trägergas führt [161]. Zwar läßt sich dies im Idealfall durch langsames Einspritzen vermeiden, aber die Effizienz des Systems wird bei breiteren Signalen kleiner, weil der chromatographische Prozeß das Injektionsband nicht schmälert [162].

Im Retentiongap wird die eingespritzte Probe als Flüssigkeitsfilm verteilt. Es ist dabei unwichtig, ob ein zusammenhängender Film entsteht oder nicht, denn mit dem Beginn des Temperaturprogramms verdampfen zunächst das leichter flüchtige Lösungsmittel und dann die Analyten. Sobald sie am Säulenkopf ankommen sind, treten sie mit der stationären Phase in Wechselwirkung und werden zurückgehalten. Das führt zu einer Aufkonzentrierung des Injektionsbands. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet schließlich der normale chromatographische Prozeß statt [161, 163, 164]. Die Wirkungsweise des Retentiongaps veranschaulicht Abbildung 16.

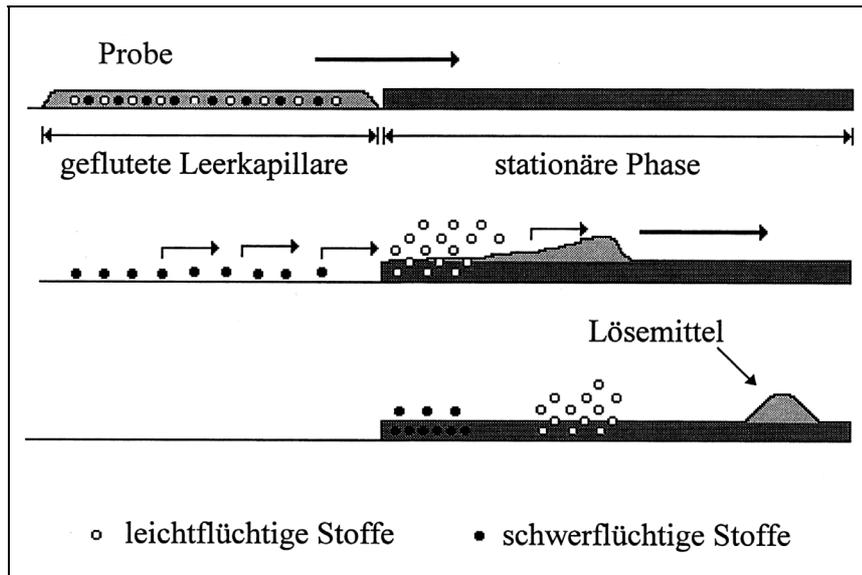


Abbildung 16: Wirkungsweise des Retentiongaps

Eine neuere und im Gegensatz zum klassischen On-Column-Verfahren automatisierbare Methode der kalten Probenaufnahme wird mittels eines PTV-Injektors (programmed temperature vaporizer), der in Abbildung 17 dargestellt ist, realisiert.

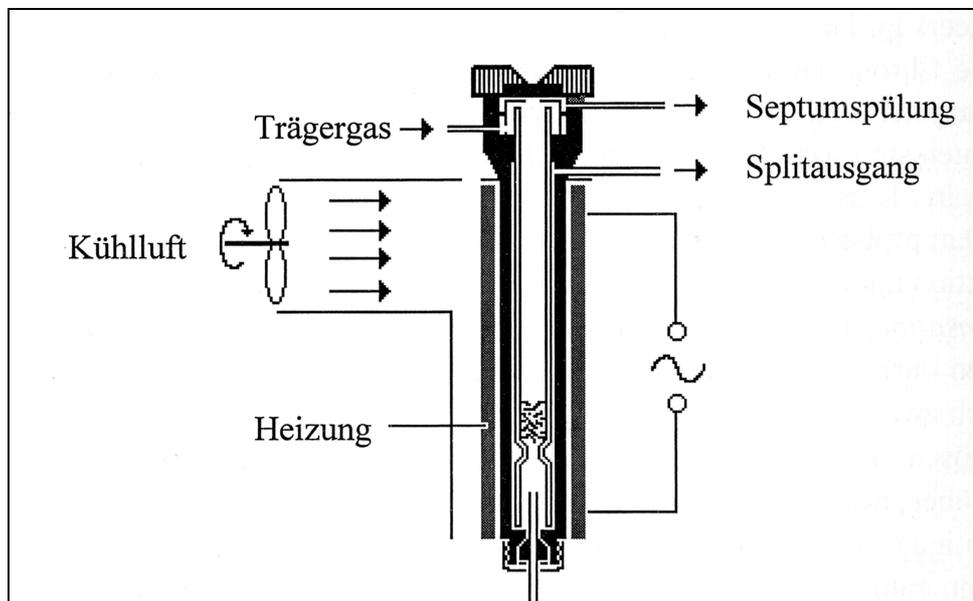


Abbildung 17: PTV- Injektor [160]

Dieser ist prinzipiell wie ein Kapillarinjektor für die Split/splitlose Injektion aufgebaut, d. h. mit Glasverdampferrohr und Glaswollefüllung, läßt sich aber kontrolliert mit Widerstandsheizung oder auch heißer Luft aufheizen und durch ein Kaltluftgebläse abkühlen.

Er eignet sich besonders für die Aufgabe von großen Probenmengen auch ohne Retentiongap. Dazu wird nach der Probendosierung der Injektor nur mäßig über den Siedepunkt des Lösungsmittels erwärmt, bis dieses abgedampft ist (solvent purge). Danach wird der Split geschlossen und der Injektor so hoch aufgeheizt, daß die verbleibenden Stoffe verdampfen. Nach erfolgter Probenüberführung wird der Split wieder geöffnet, um den Injektor zur spülen. Das Verfahren ist zwar analog zur splitlosen Injektion, unterscheidet sich aber dadurch, daß nun nicht die gesamte Menge des Lösemittels durch die Säule wandern muß. Infolge der wesentlich höheren Splitströmung im Injektor verschwindet der Lösemittelüberschuß auch schneller.

Mit diesen „large volume“- Techniken sind Aufgabevolumina von theoretisch bis zu 1000 µL [165] möglich. In der Praxis werden ca. 50 µL Probe injiziert [160, 166].

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der PTV- Technik gegenüber dem On-Column-System liegt darin, daß schwerflüchtige Extraktionsrückstände gar nicht erst in das chromatographische System eingetragen werden. Solche Reste verbleiben im Glasverdampferrohr („Liner“), dieses kann leicht regelmäßig gewechselt werden.

Dagegen lagern sich beim On-Column-System die Rückstände im Retentiongap ab. Dies muß deshalb häufiger gewechselt werden [167].

2.9.3 Detektion der Organozinnverbindungen

Die Standard- GC-Detektoren, Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Elektroneneinfangdetektor (ECD), Flammenionisationsdetektor (FID), Infrarotdetektor (IRD), Photoionisationsdetektor (PID) sind für die Detektion von OZV in realen Proben nicht geeignet, weil sie nicht selektiv sind und Matrixkomponenten stören. Deshalb werden für Zinn elementspezifische Detektoren verwendet, auf die im Folgenden detailliert eingegangen wird.

2.9.3.1.1 GC-AFS – Systeme

Atomfluoreszenz – Detektion scheint ideal für die Speziesanalytik geeignet. Solch ein Detektor ist nachweisstark, multielementfähig und leicht mit einem Gaschromatographen zu koppeln. Allerdings fehlen derzeit mit Ausnahme für Quecksilber [168] geeignete Lichtquellen hoher Intensität und Langzeitstabilität [148]. Die z. Z. verwendeten elektrodenlosen Entladungslampen (EDL) liefern eine zu geringe Strahlungsintensität, so daß die Empfindlichkeit gegenüber den AES bzw. AAS- Geräten kein Vorteil bringt, wie man aus Tabelle 13 ersehen kann.

Tabelle 13: Nachweisgrenzen für Zinn mit verschiedenen opt. Detektionsmethoden [169]

Flammen- AAS	Graphitrohr – AAS	Flammen – AES	ICP- AES	Flammen – AFS
20 ng/mL	0,1 ng/mL	300 ng/mL	30 ng/mL	50 ng/mL

Dies kann sich mit der weiteren Verbreitung von Lasern, die als Lichtquelle hohe Intensitäten bei schmalen Bandbreiten liefern, verändern [148, 169].

Dennoch konnte d'Ulivo et al. [170] schon in der Vergangenheit zeigen, daß ein AFS-Detektor in der Lage ist, nach gaschromatographischer Trennung Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen gleichzeitig zu bestimmen.

2.9.3.1.2 GC-FPD – System

Der Flammenphotometrische Detektor (FPD) wurde ursprünglich für schwefel- und phosphorhaltige Verbindungen entwickelt. In einer sehr wasserstoffreichen Flamme wird das schwefel- oder phosphorhaltige Gas aus der Kapillarsäule verbrannt. Dabei entstehen angeregte S=S* oder H-P=O* - Gruppen. Diese metastabilen Gruppen zerfallen zu weiteren Bruchstücken und senden unter Chemiluminiszenz ein Licht spezifischer Wellenlänge aus. Ein optischer Filter analysiert es, ein nachgeschalteter Fotomultiplier mißt seine Intensität.

1972 wurde entdeckt, daß Zinn im FPD-Detektor ebenfalls spezifisches Chemiluminiszenz – Licht ausstrahlt [171], nachdem es in einer Wasserstoff/Luft-Flamme in SnH überführt wurde [172]. Die Emission erfolgt bei 360 – 490 nm (blau) und bei 600 – 640 nm (rot) [148].

Dies ist eine kostengünstige, aber nicht vollständig spezifische Zinn- Detektionsmöglichkeit, da wie oben angeführt, Schwefelkomponenten die Messung stören. Besonders in Sedimentextrakten ist allerdings mit Schwefelverbindungen zu rechnen. Wird hingegen ein Zinn-spezifischer Filter von 600 – 610 nm verwendet, verliert der Detektor stark an Empfindlichkeit. Nach aktuellen Untersuchungen kann die Empfindlichkeit durch die Anwesenheit von Quarzoberflächen um den Faktor 100 verbessert werden. Man spricht von „quarz-surface induced luminiscence“ (QSIL). Die Emissionslinie liegt bei 390 nm [174, 173].

Abbildung 18 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Detektors.

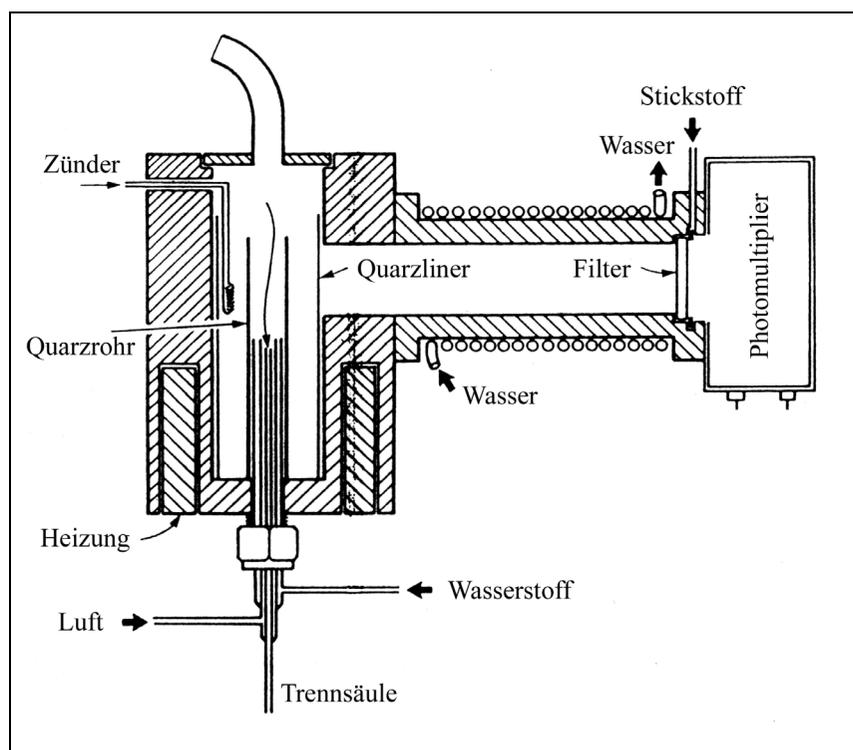


Abbildung 18: Aufbau eines Flammenphotometrischen Detektors für die Zinnanalytik [174].

Eine weitere Verbesserung hinsichtlich der Nachweisgrenzen stellt der gepulste FPD dar, der aber noch in der Entwicklung ist [148]. Mit ihm werden für Phosphor Nachweisgrenzen von bis zu 10 fg erreicht [175].

Probleme beim Routinebetrieb des FPD verursachen Kohlenwasserstoffe, die zu einem Quenching führen und Wasser, daß beim Auskondensieren das Fotomultiplierfenster beschlagen kann. Eine Reduzierung des Kohlenwasserstoff- Quenchings läßt sich mit Zweiflammengeräten erreichen [175].

Trotzdem ist der FPD eine vielfach, vor allem für Wasserproben, genutzte und kostengünstige Detektionsmethode für OZV nach gaschromatographischer Trennung [176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187].

2.9.3.1.3 GC-AAS – Systeme

Die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Atomabsorptionsspektrometer wurde 1966 erstmals von Kolb et al. [188] als GC-Flammen-AAS-System für den Nachweis von Bleiorganen in Benzin realisiert. Weil die Flammen- AAS nicht sehr nachweisstark ist, wurden solche gekoppelten Systeme zunächst nicht weiter verfolgt. Erst Mitte der siebziger Jahre wurden Kopplungen mit der empfindlicheren Graphitrohr- AAS, die kontinuierlich auf fast 2000°C erhitzt wurde [189, 190, 191, 192], realisiert, was einen erheblichen Verschleiß

und hohe Kosten mit sich bringt. Heute wird deshalb häufig allgemein behauptet, daß die Graphitrohr- AAS sich nicht als kontinuierlicher Detektor eignet.

Als van Loon und Radziuk [193, 194] 1976 den ersten beheizten Quarzrohratomisator (QF) vorstellten, begann die Ära des heute bei GC-AAS- Systemen fast ausschließlich genutzten Atomisators. Der Quarzrohratomisator besteht aus einer beheizten Quarzküvette, in der eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme brennt [195]. Abbildung 19 zeigt einen frühen Aufbau dieses Atomisators.

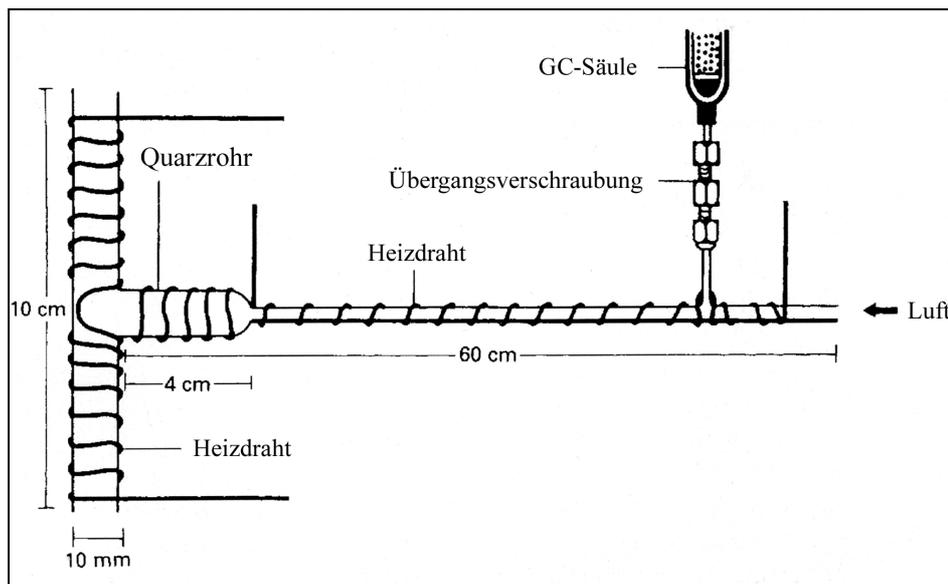


Abbildung 19: Skizze des Quarzrohratomisators (QF) [196]

Die lange Absorptionsstrecke sorgt für eine hohe Empfindlichkeit und der Atomisator ist deutlich einfacher als der Graphitrohrföfen in der Kopplung zu betreiben [197, 198].

Jedoch ist die Verbindung zwischen GC-Säule und AAS- Detektor kritisch und sollte möglichst kurz und zudem beheizt sein, um Kondensation und Tailing der Signale zu vermeiden. Realisiert wurden Transferleitungen aus Stahl oder aus Kieselglas, die auf Temperaturen zwischen 150°C und 900°C beheizt wurden [198, 199].

Das Interface zur eigentlichen AAS- Meßküvette ist, wie Abbildung 19 zeigt, meistens ebenfalls aus Quarzglas und Bestandteil einer selbst gefertigten Küvette [200]. Abbildung 20 zeigt das im Arbeitskreis von Prof. Köchel entwickelte Interface mit Küvette von Jantzen [6].

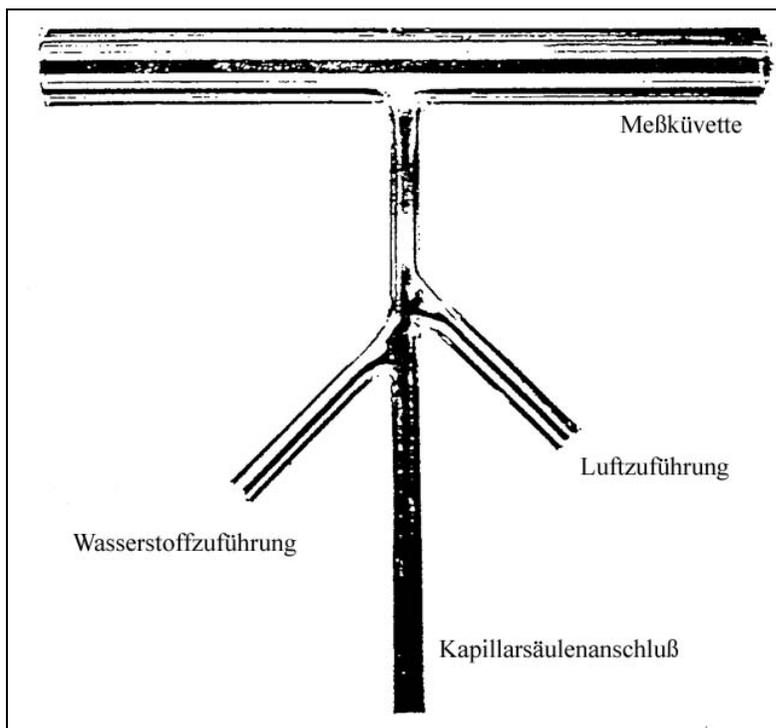


Abbildung 20: Schema des Quarz- Atomisators nach Jantzen [201]

Solche Systeme sind aufgrund des verwendeten spröden Quarzglases sehr empfindlich gegen mechanische Beanspruchungen. Zudem sind es Einzelstücke, die nur in einer Quarzglasbläserei hergestellt werden können. Vorteilhaft sind die vollständig chemisch inerten inneren Oberflächen und wenige abzudichtende Übergänge.

Andere Konzepte benutzen einen kommerziell erhältlichen Quarzrohratomisator aus der FIAS-Furnance- Kopplung [7, 202]. In diesem Fall ist ein ausgefeilter Anschluß an die Küvette notwendig. Abbildung 21 zeigt den Aufbau eines solchen Interfaces.

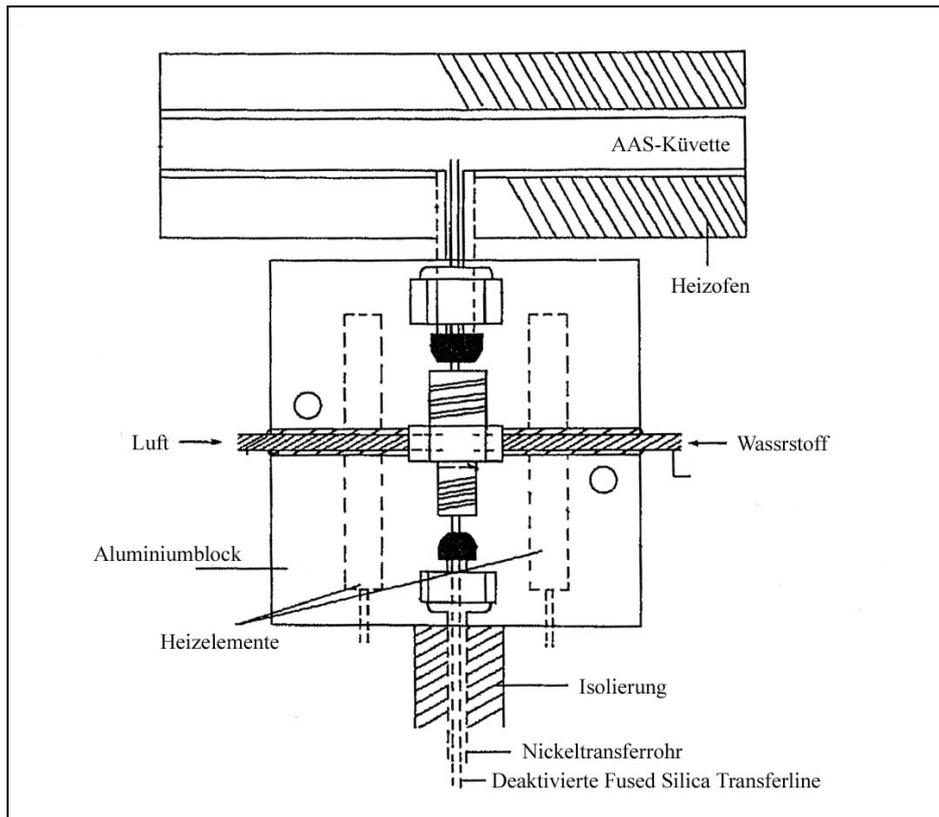


Abbildung 21: QF/AAS - Interface nach Dirkx et al.[202]

Nachteilig bei diesem QF/AAS- Interface ist, daß es zu Signal- Tailings kommen kann, wie das Chromatogramm einer Vielzahl von Organozinnverbindungen von Stocker [7] zeigt.

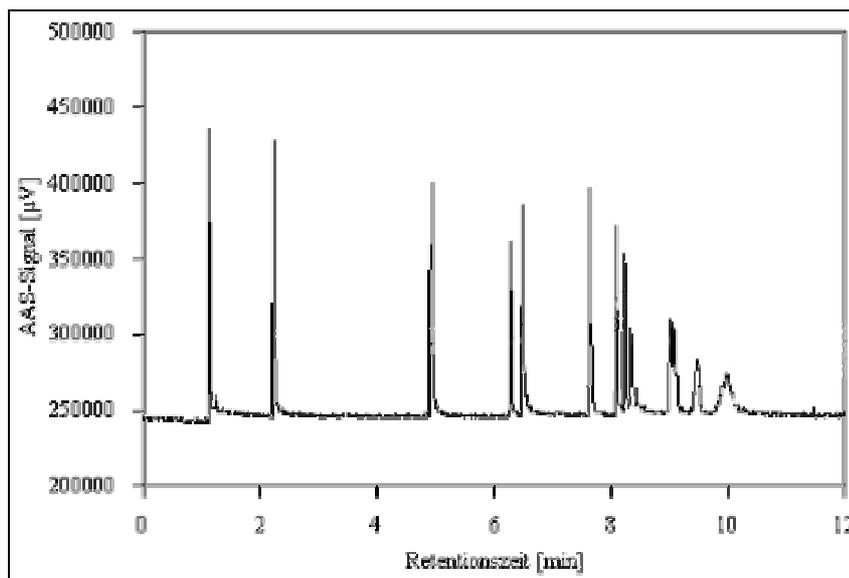


Abbildung 22: Chromatogramm eines Zinnorganylen- Standards nach Stocker [7]

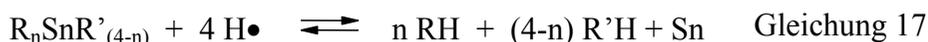
Insbesondere die früh retardierenden, leicht flüchtigen Spezies zeigen ein ausgeprägtes Tailing.

Die Bildung des atomaren Zinns erfolgt im Quarzrohratomisator nicht erst in der Wasserstoff/Luft-Flamme [203], sondern radikalisch mit den Brenn- und Reaktandgasen bereits nach deren Zuführung.

Dazu werden entsprechend der folgenden Gleichungen Wasserstoffradikale gebildet [204]:



Mit diesen Radikalen erfolgt dann die Atomisierung nach Gleichung 17 [205].



Wie man aus den o. a. Gleichungen sieht, wird ohne Wasserstoffzusatz kein Signal erhalten, aber auch die zugesetzte Menge Luft (Sauerstoff) ist entscheidend. Einerseits nimmt der Sauerstoff am Bildungsmechanismus der Wasserstoffradikale teil, andererseits sorgt zuviel Sauerstoff für die Bildung von Zinnoxid, was zur Signalverminderung führt.

Ein weiterer wichtiger Einflußfaktor ist die Reaktionsstrecke zwischen Zuführung der Reaktandgase und der Meßküvette, da die Kinetik der o. a. Reaktionen nicht so schnell ist, daß die Transferlinekapillare direkt in der Küvette enden darf. Dies führt zu drastischer Signalverminderung [6].

Insgesamt hat die Interface/Detektor-Einheit eine Vielzahl an Einflußparametern:

- AAS- Analysenwellenlänge
- AAS- Spaltbreite
- Transferline- Temperatur
- Interface- Temperatur
- AAS- Küvettentemperatur
- Reaktandgasverhältnis
- Reaktandgasmengen

Diese stehen in einem komplizierten, z. T. noch nicht geklärten Abhängigkeitsverhältnis zueinander. In der Vergangenheit wurden die Systeme mit Hilfe der Simplex-Methode optimiert [6, 7]. Damit kommt man zwar sehr schnell zu einem Satz optimierter Parameter für die gewählten Einflußgrößen, jedoch fehlt jede Kenntnis sowohl über die Wirkungsweise der einzelnen Variablen als auch über die Stärke des Einflusses. Dies ist insbesondere beim Auftreten von Störungen im System hinderlich, weil aus der Wirkung nicht auf die Ursache geschlossen werden kann.

In jüngerer Zeit entsteht beim Aufbau eines gekoppelten GC-QF/AAS- Systems ein gerätetechnisches Problem. Mit Einzug der Digitaltechnik steht das Detektorsignal an modernen AAS- Geräten nicht mehr analog zur Verfügung und die Gerätesoftware ist nicht in der Lage, zeitabhängige Signale über einen längeren Zeitraum aufzuzeichnen. Man greift daher in der Regel auf ältere Geräte zurück, die noch einen Analogausgang besitzen wie z. B. Varian SpectrAA 300 [7], Perkin Elmer 3030 [6] oder Perkin Elmer 2330 [202] um das AAS-Signal kontinuierlich aufzuzeichnen.

Als Strahlungsquellen für die Atomabsorptionsspektrometrie werden Hohlkathodenlampen eingesetzt [206]. Benötigt man hohe Empfindlichkeiten, stehen elektrodenlose Entladungslampen (EDL) oder sog. „Superlamps“ (SHKL) zur Verfügung. Nachteilig bei den Entladungslampen sind, im Gegensatz zu Hohlkathodenlampen, deren größere Intensitätsschwankungen.

Die Superlampe ist eine verbesserte Hohlkathodenlampe, die eine zusätzliche Kathode besitzt und somit die Vorteile der HKL mit höherer Lichtintensität verbindet. Die zusätzliche Elektrode dient als Elektronenquelle für die Anregung der Atomwolke, die in herkömmlichen Hohlkathodenlampen die Selbstabsorption verursacht. Abbildung 23 zeigt eine schematische Darstellung der SHKL.

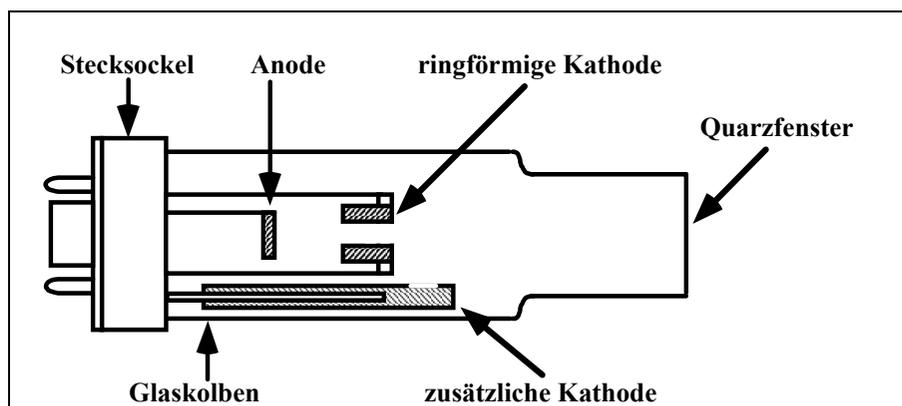


Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Superhohlkathodenlampe (SHKL)

Zwischen Anode und zusätzlicher Kathode wird ein Zusatzstrom angelegt, der sog. „boost current“. Dadurch kann die Superlampe mit einem höheren Arbeitsstrom betrieben werden und ein wesentlich intensiveres Emissionsspektrum erzeugen. Dies bewirkt eine Erhöhung der Empfindlichkeit, eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses und eine bessere Linearität [207].

Ein besonderer Vorteil des GC-QF/AAS-Systems ist die Unempfindlichkeit gegenüber Matrixgehalten und Lösungsmitteln. Dabei ist das System absolut elementspezifisch, bietet hohe Trennleistung und Nachweisstärke bei günstigen Anschaffungs- und Unterhaltskosten [208], so daß es vielfach eingesetzt wird [202, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219]. Insbesondere gilt dies für die Analytik von Sedimentextrakten [6, 7, 19].

2.9.3.1.4 GC-AES – Systeme

Mit der Einführung der Plasma- Anregung in der Atomemissionspektrometrie wurde die Empfindlichkeit dieser Nachweismethode wesentlich verbessert. Allerdings werden bei der Kopplung mit der GC in der Regel keine induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasmen (ICP) eingesetzt, da diese durch organische Lösungsmittel massiv beeinflusst bzw. ausgelöscht werden [220]. Das Gleichstromplasma (DCP) ist eine weniger anfällige Alternative [115], allerdings wird meist das Mikrowellenplasma (MIP) verwendet [221, 222, 223]. Dabei wird als plasmabildendes Gas Helium eingesetzt, weil damit höhere Temperaturen und somit eine bessere Anregung erzielt wird. Die Folge sind bessere Nachweisgrenzen [148].

Das GC-MIP/AED- System wird von der Firma Agilent seit 1989 [148] auch speziell für die Zinnspeziation verkauft und seitdem vielfach verwendet [166, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237]. Den schematischen Aufbau zeigt die folgende Abbildung 24.

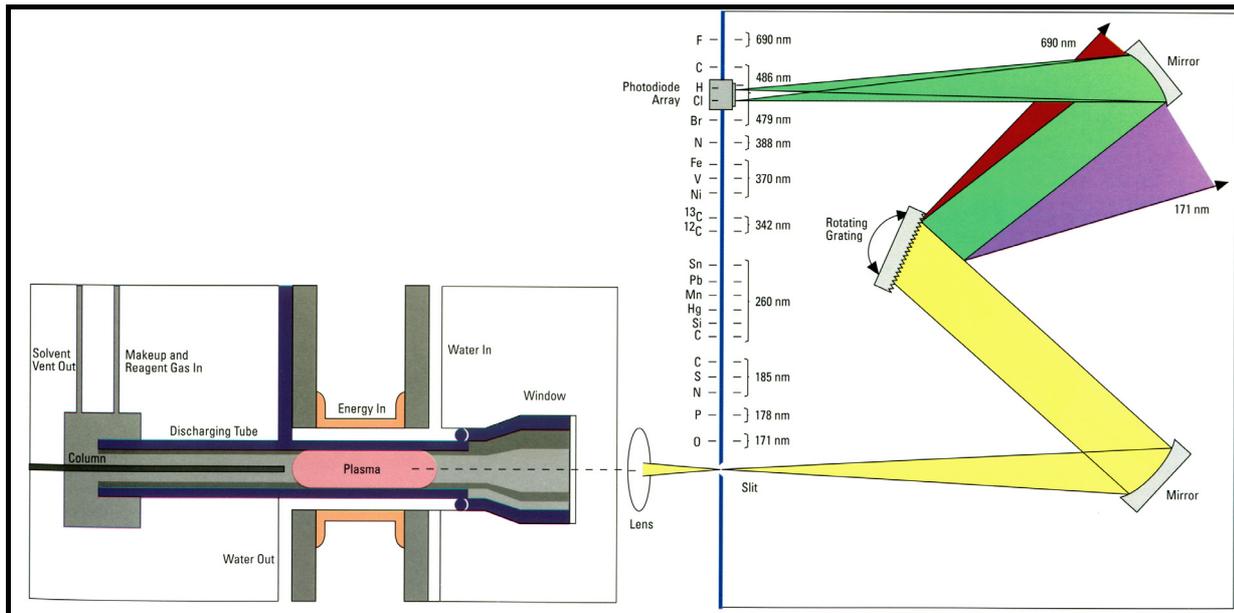


Abbildung 24: Schema des AFS- Interfaces [238]

Entsprechend der Entwicklung von Beenakker [239] kann bei Atmosphärendruck in der Achse des Entladungsrohrs die Emission über eine Linse gebündelt gemessen werden. Auf diese Weise werden störende Einflüsse durch Ablagerung oder Devitrifikation des Glases bei der Messung ausgeschlossen. Zinn kann bei einer Wellenlänge von 271 und 326 nm detektiert werden [240].

Das Entladungsrohr ist im Routinebetrieb bei der Zinnspeziation nach Auskunft der Fa. Agilent allerdings ca. alle 6 Wochen zu wechseln. Offenbar kommt es zu störenden Adsorptionserscheinungen [241].

Ein weiterer wesentlicher Nachteil des Systems ist, daß das MIP nur sehr geringe Mengen Lösungsmittel verträgt, was unbedingt eine effiziente Abtrennung erfordert und in der Konsequenz auch nur geringe Probenmengen erlaubt [148]. In der Praxis wird das aufgebrauchte Lösungsmittel regelhaft durch einen PTV-Injektor (siehe Kapitel 2.9.2) reduziert. Im Interface wird dann nochmals Lösungsmittel über ein Ventil abgelassen.

Vorteile des Systems sind seine simultane Multielementfähigkeit, Nachweisgrenzen im sub-pg- Bereich, ein großer dynamischer Arbeitsbereich von 40-80 Dekaden, seine Vielseitigkeit und kommerzielle Verfügbarkeit. Das Komplettsystem wird für ca. 100.000 € angeboten [242].

2.9.3.1.5 GC-MS - Systeme

Der Nachweis von OZV über ihre Molekülonen mit dem in der organischen Analytik üblichen GC-EI/MS -System (Elektronenstoßionisation mit Quadrupol- Fokussierung) ist eine in der Speziesanalytik wenig genutzte Technik. Zur Quantifizierung der Zinnorganyle wird dabei im sog. SIM- Modus (single-ion monitoring) gearbeitet. Auf diese Weise kann das sonst recht unempfindliche System beim Messen auf einer Masse seine Nachweisgrenzen um den Faktor 100 verbessern. Auf diese Weise können mit modernen Geräten Nachweisgrenzen im unteren pg- Bereich erreicht werden.

Wesentlicher Vorzug des Systems ist neben seiner recht kostengünstigen kommerziellen Verfügbarkeit die Möglichkeit der zusätzlichen Identifizierung von Spezies aufgrund ihrer Fragmentation [148].

Eine weitere Methode ist der Nachweis der Zinnspezies über ihre Atomionen nach Plasma-Ionisation. Allerdings bringt das MIP/MS keine Verbesserung der Empfindlichkeit gegenüber dem MIP/AED- System [243], so daß in der Regel Kopplungen mit dem ICP/MS realisiert werden. Die erzielbaren Nachweisgrenzen sind um den Faktor 100 besser als beim MIP/MS [244] und das Interface ist vergleichsweise einfach. Die Transferkapillare endet kurz vor dem Plasma in der Plasma- Torch. Da der Trägergasfluß im Bereich von wenigen Millilitern pro Minute liegt, während das ICP/MS-System eine Gasflußrate von etwa 1000-1500 mL/min benötigt, wird dem aus dem Gaschromatographen abgeführten Gas zusätzlich Argon als Make-Up-Gas hinzugefügt. Eine Erhitzung dieses Gases ist essentiell, um eine Kondensation der Analyten zu vermeiden. Abbildung 25 zeigt ein solches Interface [245].

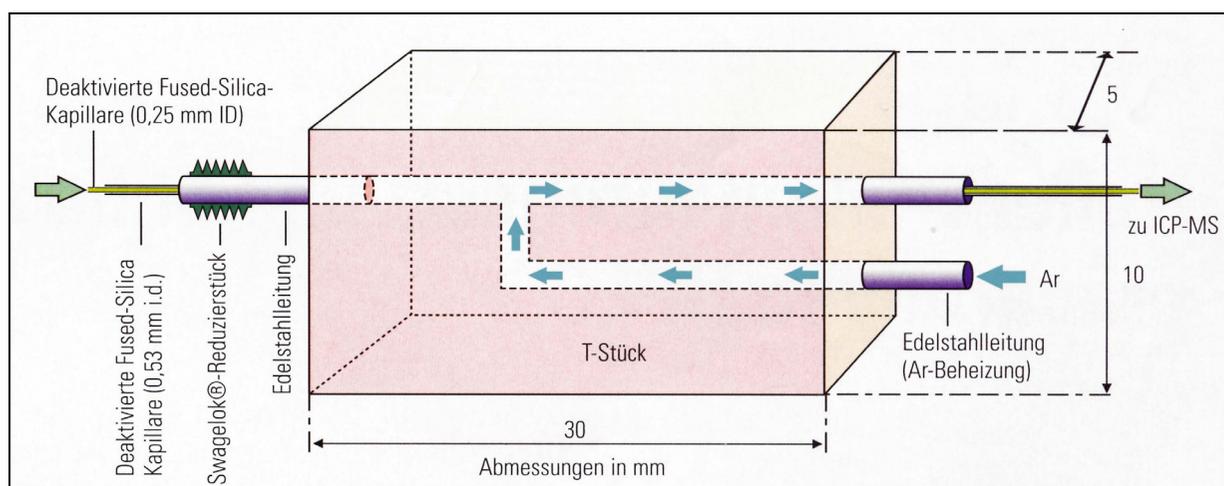


Abbildung 25: Schema eines GC-ICP/MS – Interface [245]

Plasmainstabilitäten durch Lösungsmittel wie beim MIP/AED- System treten im ICP/MS- System nicht auf [148].

GC-ICP/MS -Systeme zeichnen sich durch Multielementfähigkeit, besondere Nachweisstärke für Zinnorganyle (3-10 ng/L) [246, 247, 248] aber auch sehr hohe Anschaffungs- (ca. 250.000 €) und Unterhaltskosten (durch Argon) aus, so daß die Zahl der selbstgebauten Kopplungen gering ist und meist nur in großen Forschungszentren eingesetzt wird [249, 250, 251, 252, 253, 254, 255].

Die besten veröffentlichten Nachweisgrenzen für Zinnorganyle weißt das „Laser enhanced electron ionization time of flight Massenspektrometer“ (LEI-TOF/MS) auf. Hiermit wurden 750 ag ($750 \cdot 10^{-18}$ g) nachgewiesen [256]. Da solche Konzentrationen aber kaum eine Umweltrelevanz haben und TOF-MS- Geräte selten sind, dürften solche Kopplungen in der Praxis der Routineanalytik auch in Zukunft keine Rolle spielen.

3 Fortentwicklung des GC-QF/AAS- Systems zur Speziesanalytik von Zinnorganylen in Sedimenten

Das gekoppelte GC-QF/AAS- System ist eine elementspezifische, nachweisstarke, kostengünstige und vor allem sehr robuste Methode zur Trennung und Detektion von zinnorganischen Verbindungen, die sich besonders für stark matrixhaltige Sedimentextrakte eignet.

Problematisch ist, daß solche Systeme nicht kommerziell erhältlich sind, sondern in der Regel in Forschungseinrichtungen als individuelle Eigenentwicklungen realisiert werden. Dabei entstehen Systeme, die zwar für wenige Messungen ausreichende Nachweisgrenzen bieten, doch für den Alltagsbetrieb häufig nicht tauglich sind, weil das System über einen längeren Zeitraum nicht robust genug ist, so daß es häufig zu Störungen kommt, die zu größeren Meßunsicherheiten führen und somit die Richtigkeit der Analysenergebnisse im Hinblick auf ihre Klassifizierung im Routinebetrieb unbefriedigend macht. Dies galt insbesondere für das in dieser Arbeit fortzuentwickelnde GC-AAS- System nach Stocker [7].

Die Bedienung derartiger Systeme muß meistens durch den Entwickler erfolgen, weil das komplexe System nur durch verschiedene nicht miteinander verbundene Steuersysteme zu beherrschen ist. Damit disqualifizierte sich das o. a. GC-AAS- System für den Routineeinsatz.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher das bestehende GC-QF/AAS- System zu einer routinetauglichen und vergleichsweise einfach zu handhabenden robusten Methode für die Untersuchung von stark matrixhaltigen Sedimenten der Oder fortentwickelt werden. Entsprechend der heute gültigen Vorgehensweise gehört zu dem fortzuentwickelnden Analysenverfahren auch die Probenvorbereitung.

Abschließend war das Gesamtverfahren bei der erstmaligen vollständigen Untersuchung von Sedimenten des Oderflußsystem im Rahmen des Internationalen Oderprojekts einzusetzen und prototypisch seine Eignung für den Routinebetrieb zu demonstrieren.

3.1 Bestandsaufnahme und Überprüfung der Leistungsfähigkeit des bestehenden Systems

Um das vorhandene GC-AAS- System zu verbessern, mußte zunächst eine Bestandsaufnahme der Leistungsfähigkeit und Grenzen des Systems durchgeführt werden. Abbildung 26 zeigt ein Schema des Systems.

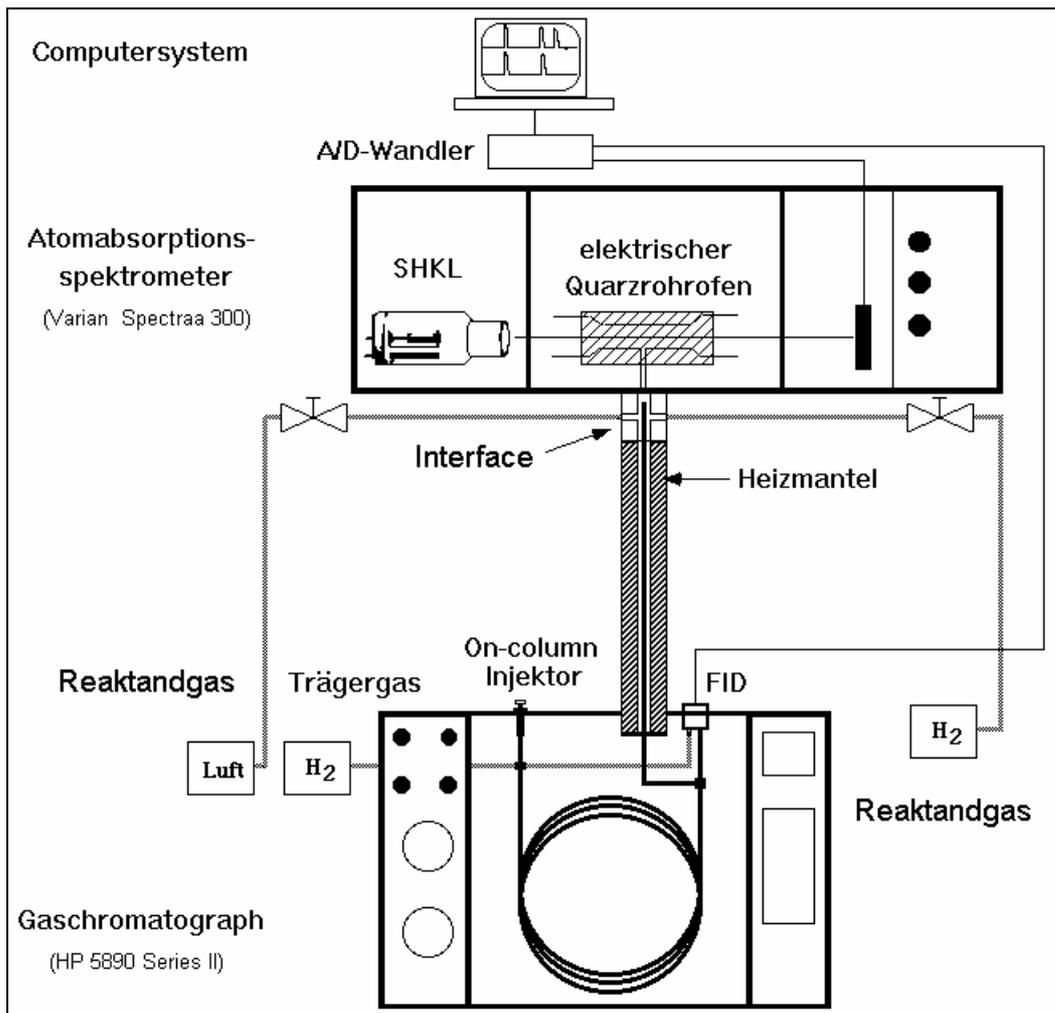


Abbildung 26: Schema des GC-AAS- Systems nach Stocker [7]

Das System bestand aus einem HP5890 Serie II Gaschromatographen mit einem manuellen On-Column-Injektor. Die Analyten wurden an einer unpolaren HP-5-Kapillarsäule (5% Diphenyl-, 95% Dimethylsiloxan) getrennt und anschließend einerseits über eine ca. 80 cm lange beheizte Transferline in das ebenfalls geheizte AAS- Interface überführt und andererseits in einem Flammenionisationsdetektor (FID) des Gaschromatographen analysiert. Im AAS- Interface wurden den Analyten in einer Swedgelok[®]-Kopplung die Reaktandgase Wasserstoff und Preßluft zugesetzt. Die Gase transportierten zum einen die Analyten weiter in eine beheizte Quarzküvette der AAS und bildeten zum anderen entsprechend dem in Kapitel 2.9.3.1.3 beschriebenen radikalischen Prozeß aus den Zinnspezies elementares Zinn. In der Küvette entzündet sich das Knallgasgemisch und bildet eine Flamme, in der die Zinnatome verdampfen.

Als Lichtquelle wurde im System nicht die normale zur Varian-AAS gehörende Hohlkathodenlampe verwendet, sondern eine Super-Hohlkathodenlampe (SHKL) der Fa. Photron, die Licht höherer Intensität ausstrahlt. Die Lichtschwächung (Absorption) wurde

vom Detektor der AAS als analoges Signal unter Umgehung der AAS- Software direkt abgenommen und über einen 12-Bit A/W-Wandler mit einem Computersystem als zeitaufgelöstes Signal aufgenommen.

Leider lagen aus der Arbeit von Stocker [7] keine System- bzw. Kalibrierkenngrößen vor. Angegeben sind für Zinn lediglich das Nachweisvermögen für verschiedene Tetraalkylzinnverbindungen, die Tabelle 14 zeigt.

Tabelle 14: Nachweisvermögen des GC-AAS- Systems nach Stocker [7]

Verbindung	Nachweisvermögen [ng/mL]
Tetramethylzinn (TTMT)	131 ± 93
Tetraethylzinn (TTET)	94 ± 53
Tetrapropylzinn (TTPT)	50 ± 73
Tetrabutylzinn (TTBT)	71 ± 34

Für das wichtige Tributylzinn und seine Abbauprodukte, Dibutyl- und Monobutylzinn, werden keine Werte angegeben. Der angegebene Standard - Fehler beim Nachweisvermögen zeigt, daß das System erhebliche Stabilitätsprobleme hat.

Die von Stocker für das gesamte Verfahren angegebene Nachweisgrenze beträgt 70 µg/kg TS, was nur für extrem belastete Sedimente ausreicht. Die mittel- bis langfristige Zielvorgabe der ARGE-Elbe für OZV in Sedimenten beträgt 25 µg/kg TS.

Es galt daher in dieser Arbeit zum einen die Nachweisgrenzen des Gesamtverfahrens zu reduzieren und zum anderen die Meßunsicherheiten zu verkleinern.

3.2 Apparative Weiterentwicklungen

Um die Stabilitätsprobleme des gekoppelten Systems ursächlich zu beseitigen, wurde der gesamte apparative Aufbau der Kopplung überarbeitet und dem aktuellen Stand der Technik angepaßt.

3.2.1 Regelung der Reaktandgasflußraten

Im Kapitel 2.9.3.1.3 wurde bereits ausgeführt, daß die Signalerzeugung wesentlich von den Reaktandgasmengen abhängig ist. Bevor allerdings die Signalerzeugung untersucht werden konnte, wurde zunächst das Grundlinienverhalten des Systems untersucht. Ohne eine stabile

Grundlinie kann die Nachweisgrenze nicht verbessert werden, da diese wesentlich vom Signal/Rauschverhältnis abhängig ist.

3.2.1.1 Untersuchung des Grundrauschens des Systems

Zunächst wurde das Grundrauschen des Systems näher untersucht.

Maßgeblich bestimmend für dieses Rauschen sind

- der A/D- Wandler,
- der AAS- Detektor und
- das QF/AAS- Interface.

Betrachtet man das reine Signal des A/D- Wandlers, dargestellt in Abbildung 27, so stellt man keine Besonderheiten fest.

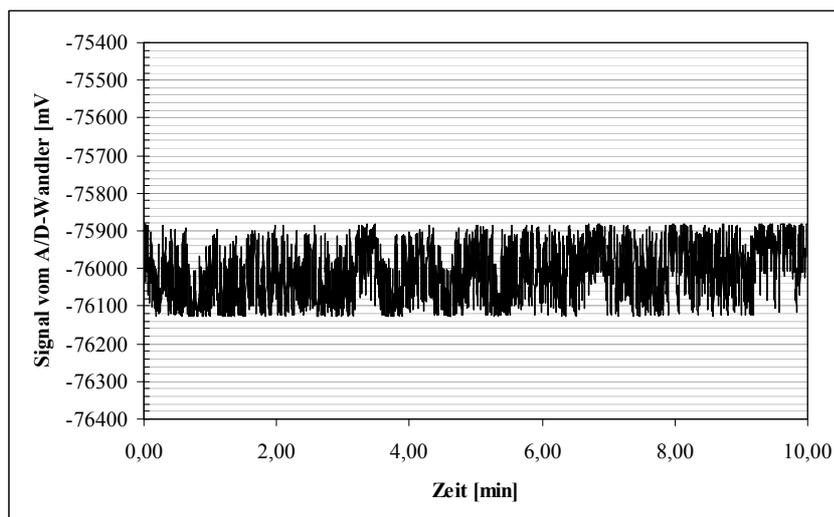


Abbildung 27: Signal des A/D- Wandlers

Schaltet man den AAS- Detektor an und fügt somit zum Rauschen des A/D- Wandlers das Detektorrauschen hinzu, wird das nachfolgende, in Abbildung 28 dargestellte, Grundlinienrauschen erhalten.

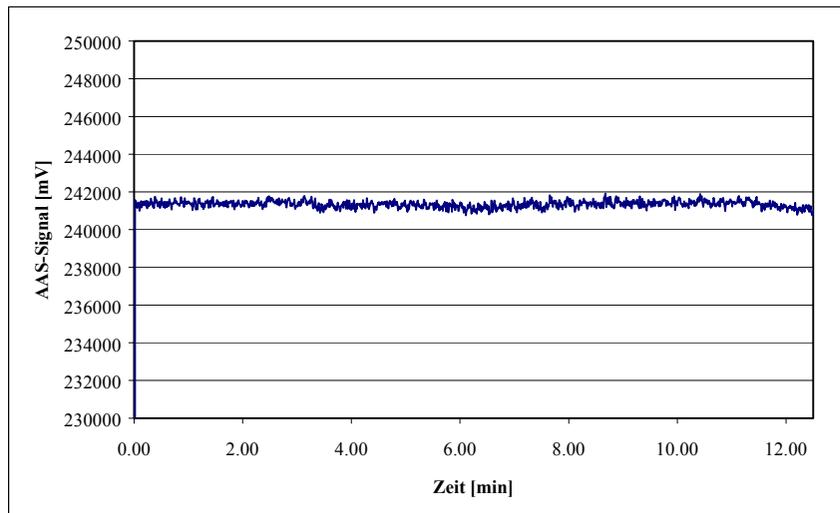


Abbildung 28: Grundrauschen des AAS- Detektorsignals.

Auch hier sieht man keine Auffälligkeiten im Meßzeitraum. Die Grundlinie ist stabil. Wird das System nun unter Reaktandgaszufuhr zum Interface betrieben, stellt sich, wie Abbildung 29 zeigt, eine dramatische Änderung des Grundlinienverhaltens ein.

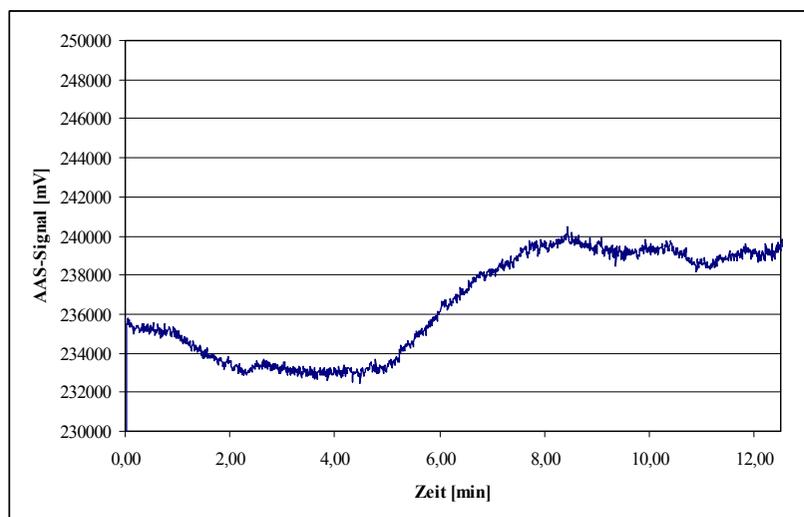


Abbildung 29: Grundrauschen des AAS- Signals bei Reaktandgaszufuhr im AAS- Interface

Das Grundlinienrauschen mit Reaktandgaszufuhr war sehr unstetig. Dies entsprach den unter Meßbedingungen erhaltenen Grundlinien.

3.2.1.2 Messung der Reaktandgasflußraten

Als mögliche Ursache des unsteten Grundlinienverhaltens kamen vor allem die Reaktandgasflußraten in Betracht. Daher wurden die Flußraten von Wasserstoff und Preßluft über einen Zeitraum von 10 Tagen täglich mit einem Blasenzählrohr gemessen.

Abbildung 30 zeigt, wie sich die Flußraten im Laufe der Tage veränderten, ohne daß nachjustiert wurde.

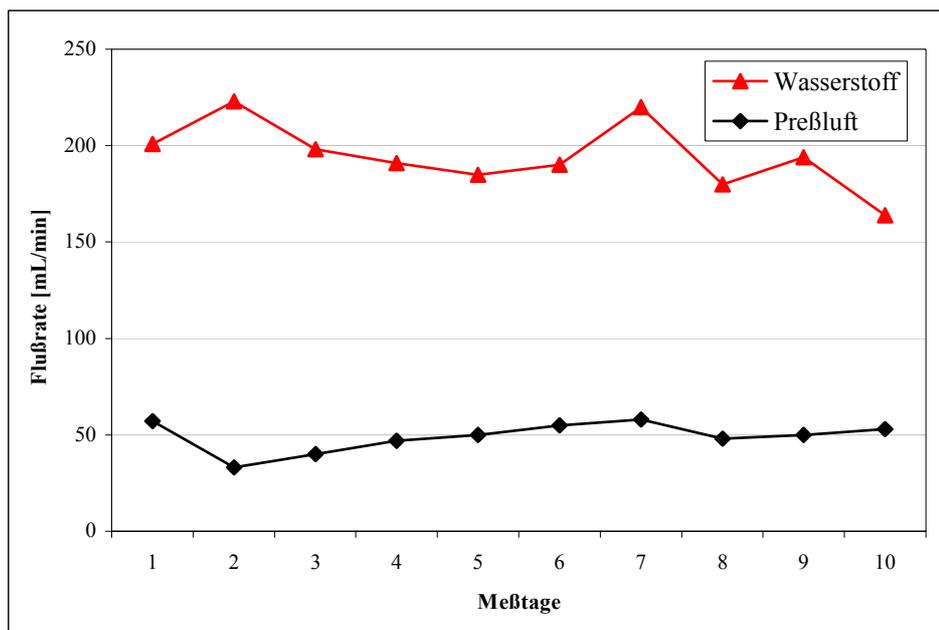


Abbildung 30: Stabilität der Reaktandgasflußraten von Wasserstoff und Sauerstoff

Die Veränderung der Flußraten war nicht tolerierbar und konnte die Ursache für die Probleme mit der Grundlinie sein. Die Standardabweichung über den gesamten Meßzeitraum vom Mittelwert betrug bei Wasserstoff 9%, bei Preßluft waren es fast 16%.

Wie man sieht, ist der Einfluß bei den geringeren Flußraten von Preßluft am größten. Als Ursache für die instabilen Flußraten, wurden die Nadelventile mit denen die Strömungsgeschwindigkeit reguliert wurde, ausgemacht.

Die Nadelventile waren nicht für die einzustellenden Flußraten ausgelegt, sie hatten zu geringe Regelstrecken und außerdem keine Gegenanzeige, um die Einstellung zu überprüfen. Da die Ventile nicht fest montiert und auch nicht zu arretieren waren, konnte dies bei geringsten Erschütterungen zum Verstellen führen.

3.2.1.3 Einbau einer EPC- Steuerung der Reaktandgase

Um diesen Mangel zu beseitigen wurde die elektronische Pneumatiksteuerung (EPC) des Gaschromatographen um zwei Hilfsmodule erweitert, die die Nadelventile ersetzen. Damit wurden die Reaktandgasflußraten elektronisch, vom GC gesteuert, einstellbar und laufend überwacht, so daß Schwankungen vermieden wurden. Außerdem können so die Gasflüsse bei Störungen am GC selbständig unterbrochen werden, was einen deutlichen Sicherheitsgewinn darstellt.

Die EPC- Hilfsmodule sind eigentlich für die Dosierung von Brenn- und Make-Up- Gasen eines FIDs, bzw. der Reaktandgase in einer AED- Kopplung gedacht. Sie ließen sich aber durch den Austausch von Restriktionsfritten auf den gewünschten Flußratenbereich anpassen. Abbildung 31 zeigt im einzelnen, wie die Gasflüsse nach Umbau des Systems geregelt werden.

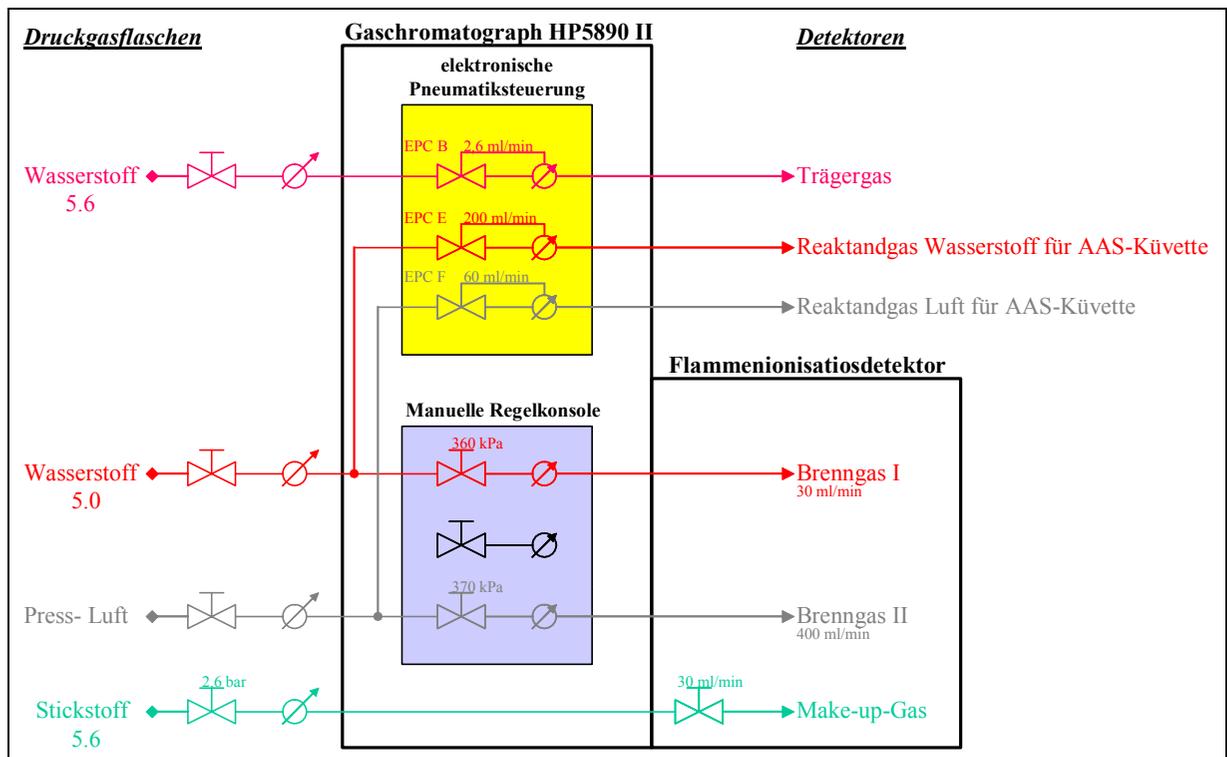


Abbildung 31: Gasflussschema des umgerüsteten GC-QF/AAS- Systems

Die Einstellung einer definierten Flußrate erfolgt dabei indirekt durch Vorgabe eines bestimmten Drucks, der vom System gemessen und konstant gehalten wird. Damit den Drücken eine Flußrate zugeordnet werden konnte, mußte im vorgegebenen System zunächst die Abhängigkeit der Flußrate vom Druck für beide Gase, Wasserstoff und Preßluft, bestimmt werden. Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen die ermittelten Zusammenhänge.

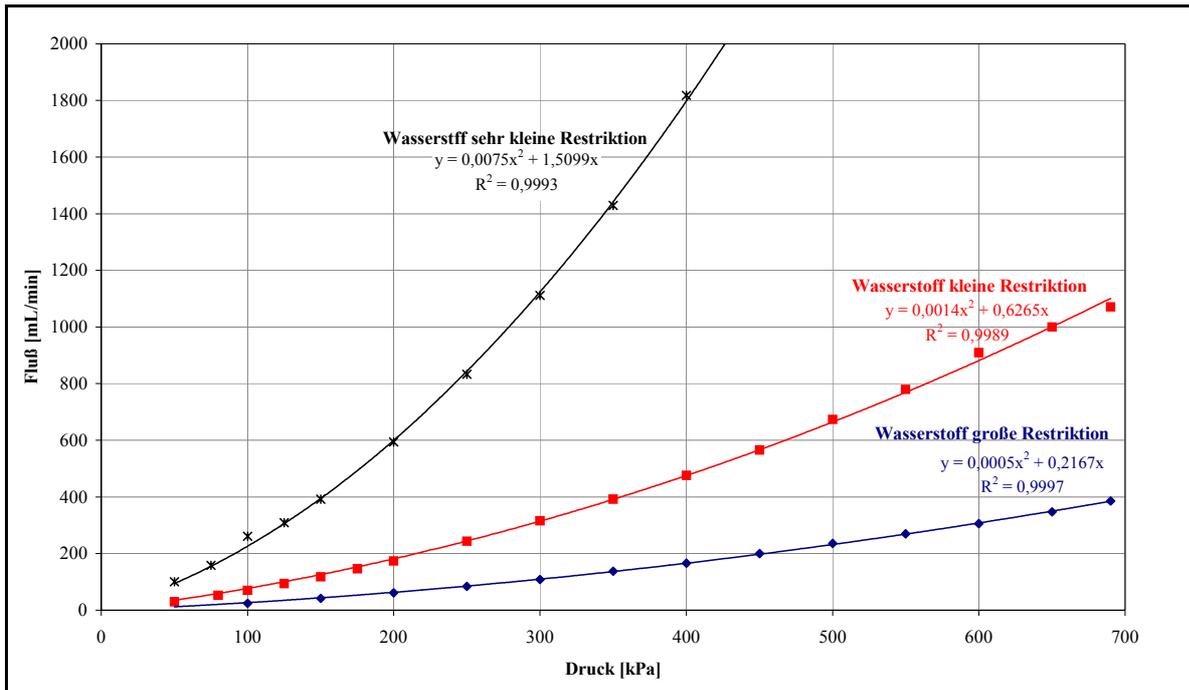


Abbildung 32: Abhängigkeit der Wasserstoffflußraten vom vorgegebenen Druck bei verschiedenen Restriktionen.

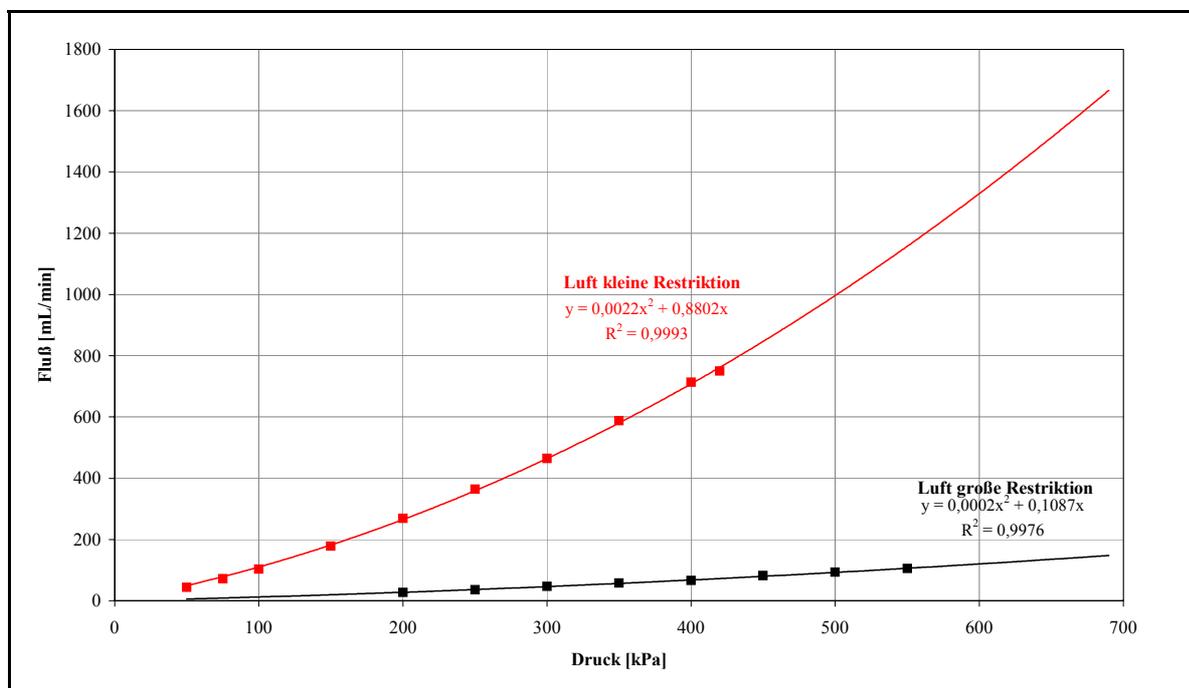


Abbildung 33: Abhängigkeit der Preßluftflußraten vom vorgegebenen Druck bei verschiedenen Restriktionen.

Um beliebige Flußraten mit hinreichender Empfindlichkeit einstellen zu können, wurden die Fluß-Druckabhängigkeiten jeweils mit unterschiedlichen Restriktoren aufgenommen. In o. a. Graphiken ist der mit Hilfe von Polynomenregression erhaltene mathematische Zusammenhang dargestellt, mit diesem ließ sich nun über den Druck geregelt, eine beliebige, konstante Flußrate von 20 bis 2000 mL/min einstellen.

Nach dieser Umstellung wurde die in Abbildung 34 dargestellte Basislinie des Systems erhalten.

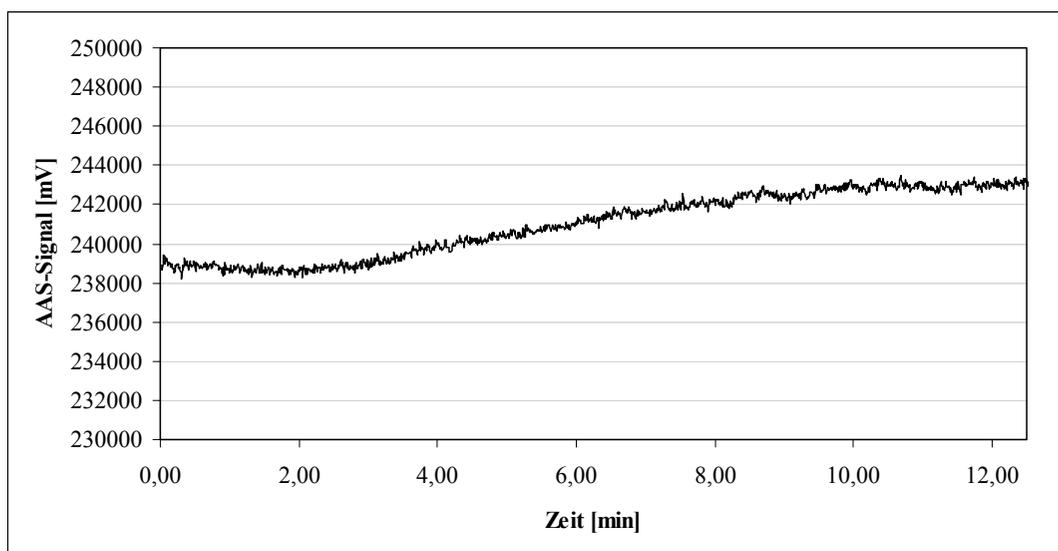


Abbildung 34: Grundrauschen des AAS- Signals bei Reaktandgaszufuhr im AAS- Interface nach Neuregelung der Flußraten.

Wie man sieht, hatte sich das Grundrauschen des Systems deutlich verbessert, allerdings war noch eine Drift zu beobachten.

3.2.2 Isolierung des Interface

Um die Ursache dieser Basisliniendrift näher zu untersuchen, wurde die Temperatur im beheizten Interface mit einem Thermoelement nachgemessen und über einen Zeitraum von 3 Stunden beobachtet. Abbildung 35 zeigt die gemessenen Werte, die erhebliche Schwankungen aufwiesen.

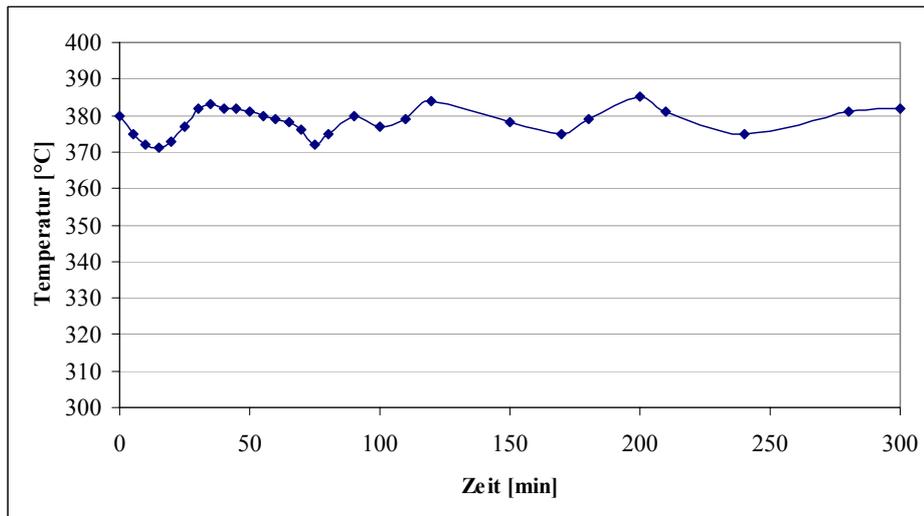


Abbildung 35: Temperatur im AAS- Interface während eines Zeitraums von 300 Minuten.

Da die Temperaturschwankung ähnliche Zeiträume umfaßt wie die Basisliniendrift, lag der Verdacht nahe, daß hier die Ursache zu suchen war.

Die Steuerung der Interfaceheizung war bereits mit Thermofühler im Heizblock ausgerüstet, so daß die Heizleistung in Abhängigkeit von der Ist-Temperatur elektronisch angepaßt wurde. Die mangelnde Temperaturkonstanz konnte nur auf eine unzureichende Isolierung zurückzuführen sein.

Aus diesem Grund wurde das gesamte Interface zur Verbesserung der Isolation in ein Aluminiumgehäuse eingebaut und die bisher verwendete Glaswolle als Isolator durch ein langlebigeres Keramikvlies ersetzt, das nicht zum Schrumpfen neigt. Abbildung 36 zeigt in der Aufsicht das neu isolierte Interface.

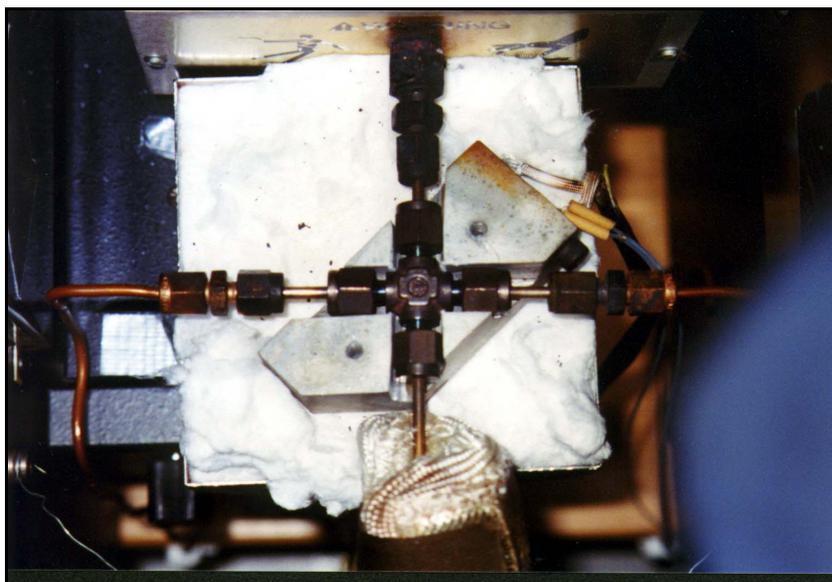


Abbildung 36: Photo des QF/AAS- Interfaces.

In der Mitte des Bildes befindet sich die in einen Heizblock eingebettete Swagelok-Kopplung, über die von links und rechts die beiden Reaktandgase zugeführt werden. Oben schließt die beheizte Quarzküvette an, unten im Bild ist die Transferline zu sehen. Unterhalb des geöffneten Heizblocks wird das Keramikvlies im Alu-Gehäuse sichtbar.

Nach der Isolierung konnten kaum noch Schwankungen der Interfacetemperatur gemessen werden. Abbildung 37 zeigt den Verlauf der Temperatur während eines Zeitraums von 5 Stunden.

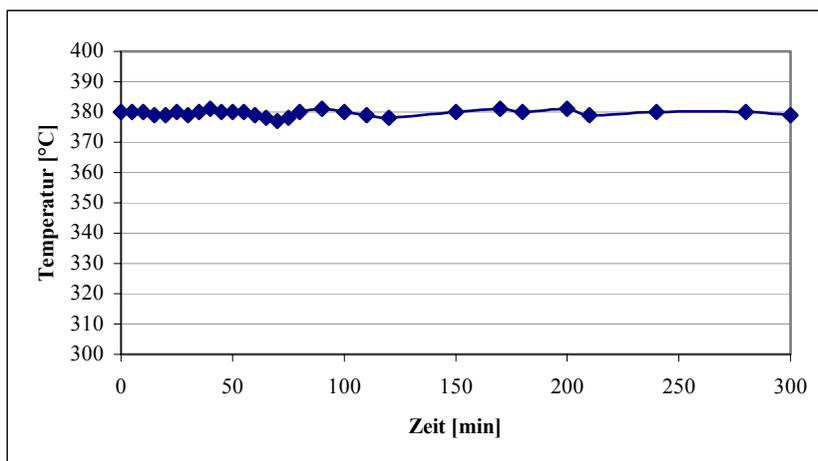


Abbildung 37: Temperatur im AAS- Interface nach gemessen während eines Zeitraums von 300 Minuten

Die Basislinie des gekoppelten Systems, dargestellt in Abbildung 38, zeigte daraufhin ebenfalls keine Drift mehr.

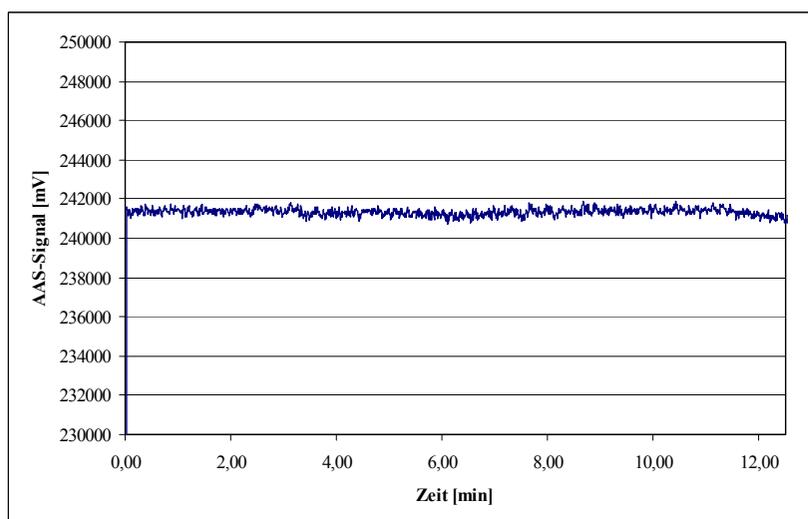


Abbildung 38: Grundrauschen des AAS- Signals bei Reaktandgaszufuhr im AAS- Interface nach Einbau der EPC- Steuerung der Reaktandgase und Neuisolierung des Interfaces.

Außerdem hatte das Interface durch das Gehäuse deutlich an mechanischer Stabilität gewonnen. Abbildung 39 zeigt ein Photo des Interfaces.

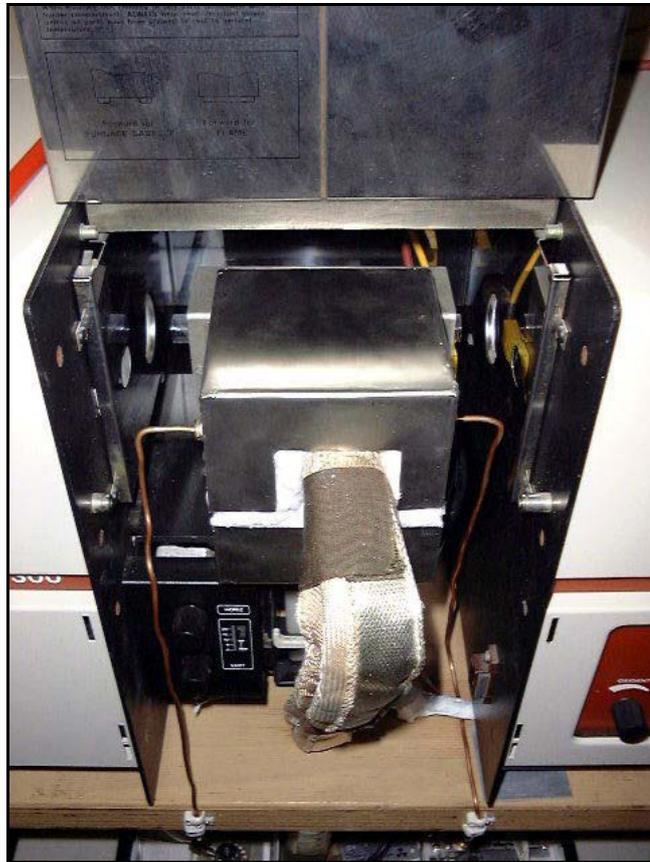


Abbildung 39: Photo des AAS- Interfaces nach dem Umbau.

3.2.3 Einbau einer Interface-Kapillare

Nachdem das Basislinienverhalten des Systems deutlich verbessert war, wurde anschließend eine Verbesserung der Signale angestrebt. Die erhaltenen Chromatogramme enthielten vor den eigentlichen Analysensignalen zusätzliche kleine Signale. Im Chromatogramm in Abbildung 40 wird dies am Beispiel eines Zinnorganylenstandards gezeigt.

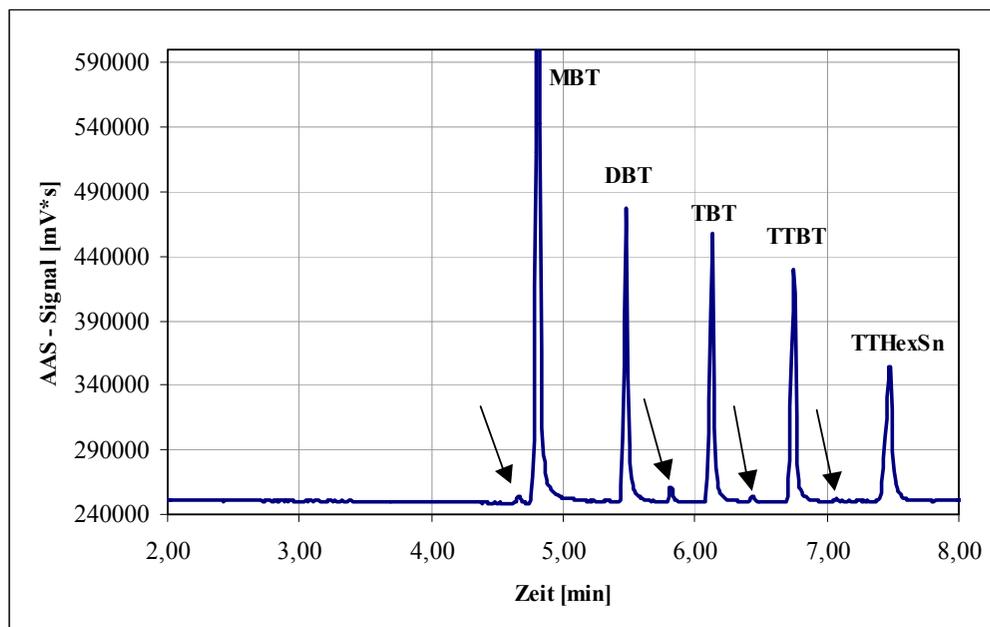


Abbildung 40: Ausschnitt aus dem Chromatogramm eines hexylierten Multi-Butylzinnstandards.

Denkbare Ursachen dieser „Phantompeaks“ waren eine schlechte Injektion oder ein Totvolumen im chromatographischen System sowie Verunreinigungen im Standard. Da das parallel aufgezeichnete FID- Signal neben den Analyten keine weiteren Peaks zeigte, konnte dies jedoch ausgeschlossen werden.

Die Ursache der Diskriminierung mußte daher im Interface zu suchen sein.

Das in Abbildung 41 skizzierte Interface transportierte die getrennten Analyten nach Austritt aus der Kapillare im Reaktandgasstrom in einem Messing- Swagelok- System zur AAS-Küvette.

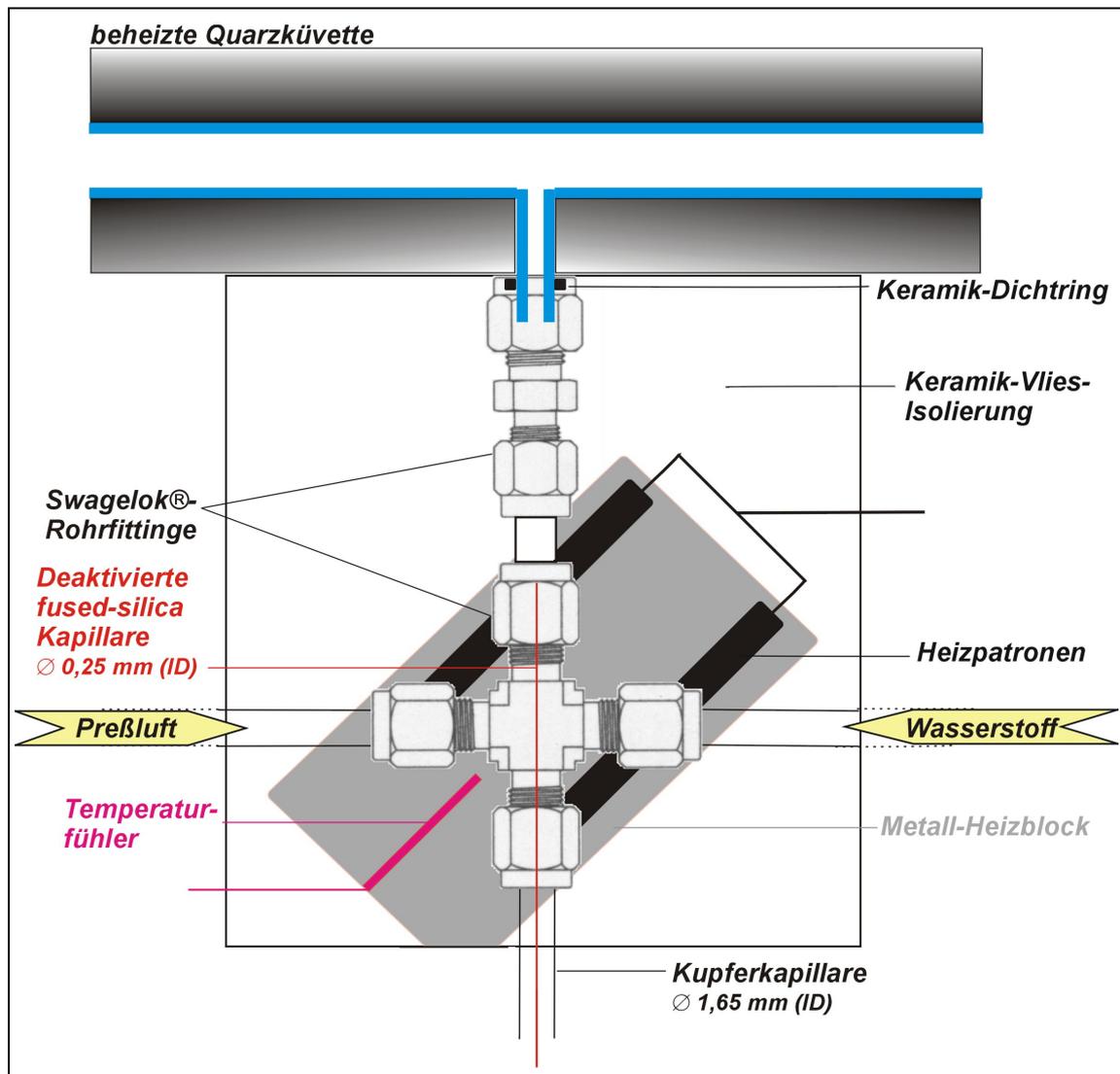


Abbildung 41: Schema des AAS- Interface

Von älteren GC-AAS- Systemen [6, 196] war bekannt, daß keine Phantompeaks beobachtet wurden. Dort bestand das gesamte Interface inklusive Reaktandgasanschlüssen aus Quarzglas. Die äußerst problematische Verarbeitung des spröden Quarzglases und die geringe Stabilität eines solchen Interfaces ließen es aber nicht ratsam erscheinen, ein solches Interface zu konstruieren, denn schließlich sollte ein robustes unanfälliges Alltagssystem entwickelt werden.

Dennoch erschien es sinnvoll, nach einer inerten Oberfläche zu suchen, die zudem den Interfacetemperaturen einer Wasserstoffflamme standhält.

Kommerziell erhältlich waren nur mit einfachem Glas ausgekleidete Metallrohre. Da diese aber den zu erwartenden Temperaturen nicht standhalten, wurde für das vorhandene Interface ein Quarzglas- Einsatz konzipiert. Wegen der schon genannten Probleme bei der Verarbeitung- Quarzglas kann nicht geblasen werden – mußte eine möglichst einfache Form gefunden werden. Hier bot sich eine konisch zusammenlaufende Kapillare an, da Quarzglas

immerhin relativ einfach ausziehen ist. Abbildung 42 zeigt ein Photo des selbstgefertigten Quarzeinsatzes.

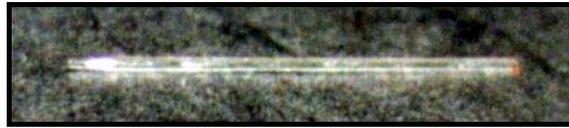


Abbildung 42: Photo des Quarzeinsatzes

Durch den Konus konnte die Kapillare außerdem im Mantel der Swagelok®- Rohrfittinge gut fixiert werden. Abbildung 43 zeigt die Montage des Quarzkapillareinsatzes im Interface.

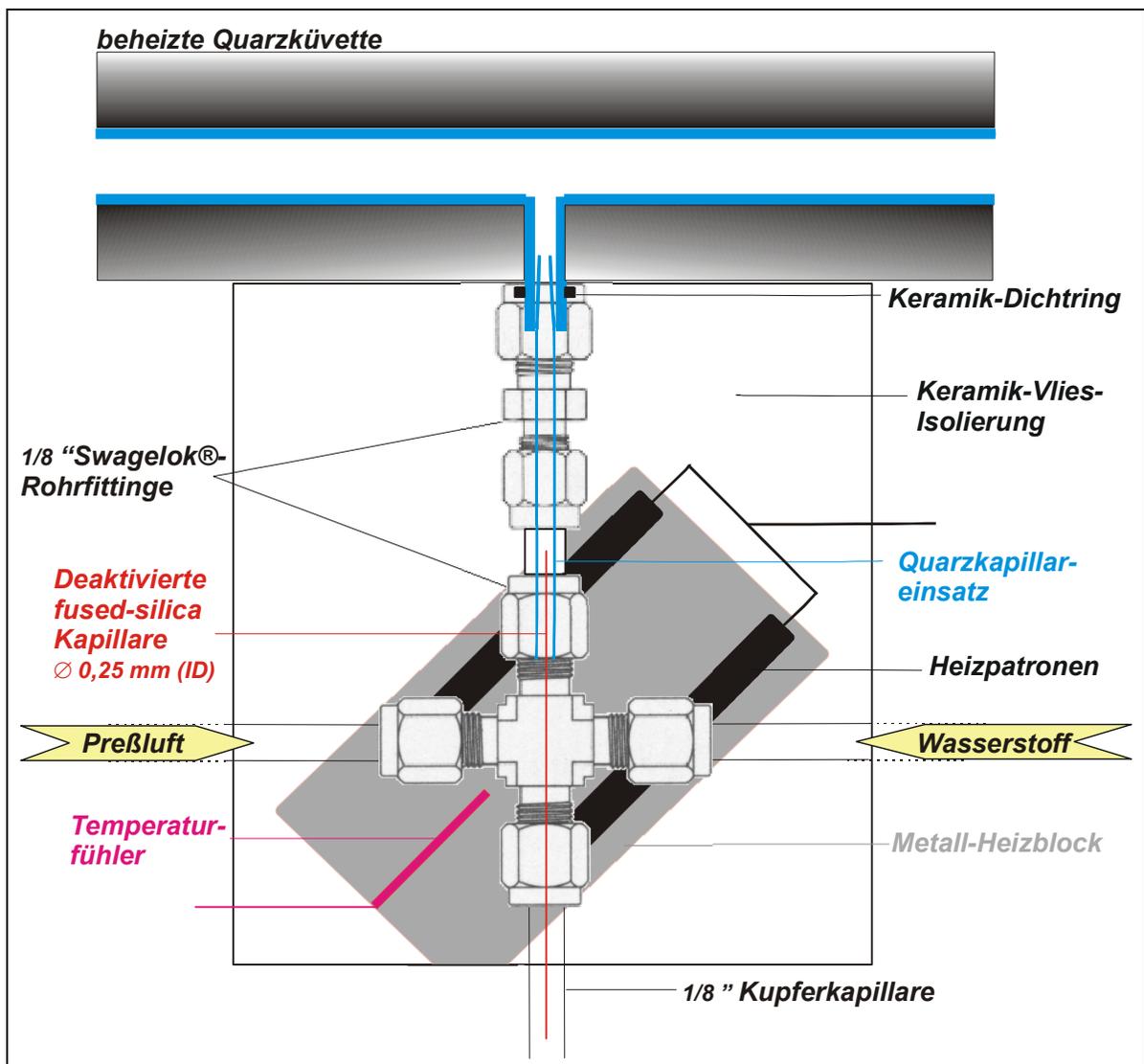


Abbildung 43: Schema des modifizierten AAS- Interfaces

Die Transferkapillare endete im neu installierten Quarzeinsatz. Auf diese Weise wird die Dichtigkeit des Systems an der Schnittstelle zur Quarzküvette verbessert, weil der Quarzeinsatz im Ansatzstutzen der Küvette endet. Die eingezeichnete Keramik-Dichtung, die gegenüber Gasen nur ungenügend abdichtet, war auf diese Weise vollkommen ausreichend.

3.2.3.1 Charakterisierung des Quarzeinsatzes

Da das Ausziehen der Kapillare Handarbeit war, muß ihre genaue Vermessung und damit Charakterisierung mit Hilfe eines Lichtmikroskops durchgeführt werden. Wie Abbildung 44 zeigt, verjüngt sich die Kapillare über 16 mm von einem Innendurchmesser von 1,00 mm zu einem Durchmesser von 0,40 mm an der Spitze.

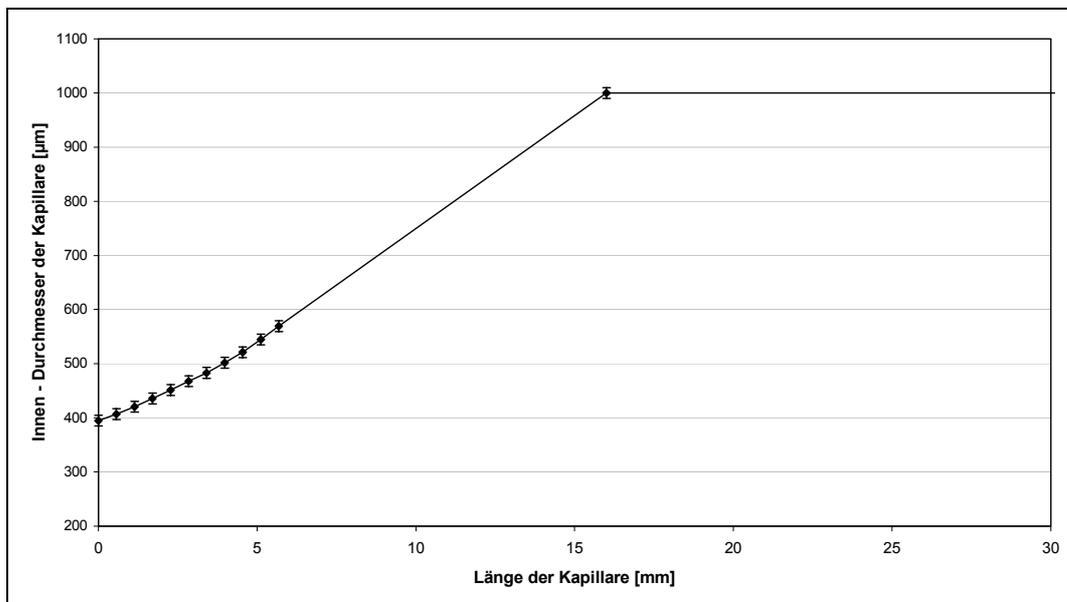


Abbildung 44: Innendurchmesser des Quarzglaseinsatzes in Abhängigkeit von der Länge der Kapillare.

Der Außendurchmesser beträgt 1,5 mm bzw. 0,45 mm an der Spitze.

Die Mikroskopaufnahme in Abbildung 45 zeigt die Schnittkante der Kapillarspitze.

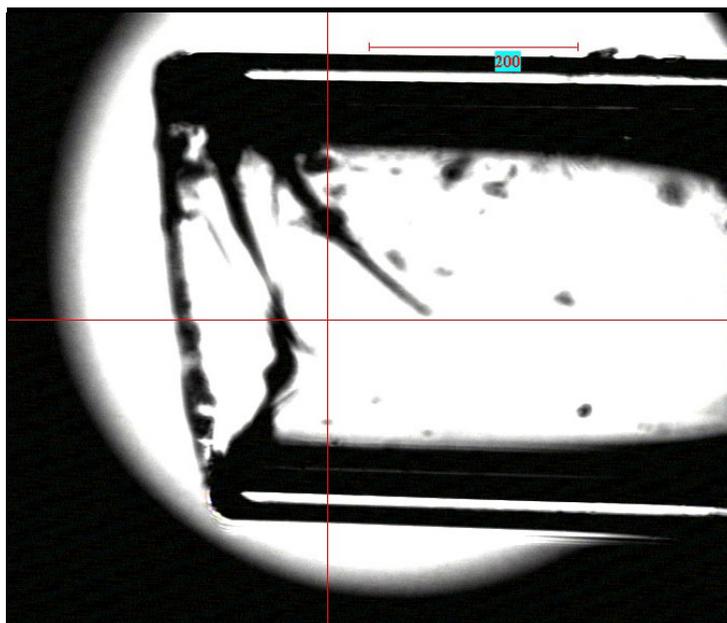


Abbildung 45: Mikroskopaufnahme der Kapillar-Spitze.

Obwohl sie nicht regelmäßig ist, waren alle anschließend aufgenommenen Chromatogramme frei von den bis dahin störenden Phantompeaks. Beispielhaft zeigt Abbildung 46 den Ausschnitt eines Tetrapropyl- Tetrabutylzinnstandards.

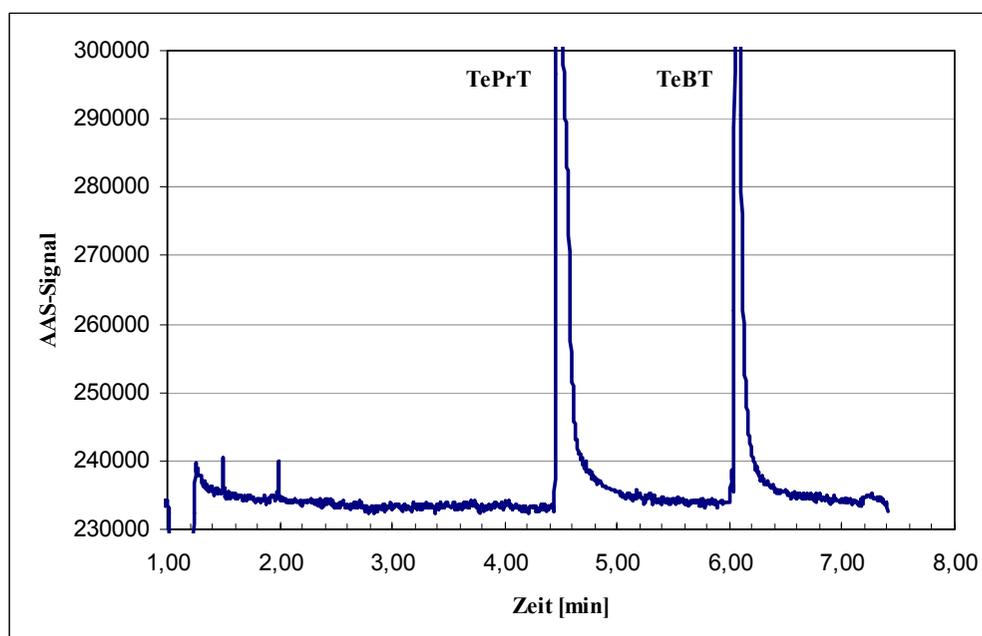


Abbildung 46: Ausschnitt aus dem Chromatogramm eines 500 $\mu\text{g/mL}$ Tetrapropyl-, Tetrabutylzinnstandard.

Selbst bei den hier verwendeten sehr großen Konzentrationen wurden keine Phantompeaks mehr beobachtet. Außerdem war ein Rückgang des Tailings zu verzeichnen, was in der o. a. Abbildung nicht so deutlich wird, da bei der hier verwendeten Konzentration in der damaligen Ausbaustufe des Systems eine Überladung auftrat.

Ein positiver Nebeneffekt bei der Umrüstung des Systems war, daß die Knallgasflamme in der AAS- Küvette sich einfacher und sicherer zünden ließ.

Denn vor dem Umbau des Systems mußten beim Starten des Systems erst die Gasflüsse eingestellt werden und anschließend wurden die Küvette und das Interface aufgeheizt, so daß es bei Erreichen der Zündtemperatur (ca. 150°C) zur explosionsartigen Entzündung der Knallgasflamme kam. Gelegentlich zündete die Flamme dabei aber nicht.

Nach dem Umbau kann das System aufgeheizt und danach die Reaktandgaszufuhr geöffnet werden. Es kommt dann zur spontanen Zündung der Flamme.

Die Ursache dieser Verbesserung muß in der besseren Fokussierung der Reaktandgase bei ihrem Eintritt in die Küvette liegen. Die eingeschobene Quarzkapillare wirkt als eine Art „Düse“.

3.2.3.2 Fixierung der Transferkapillare

Ein anderes Problem dieser und anderer GC-QF/AAS- Kopplungen war die Fixierung der Transferkapillare im Interface. Dies war bisher unmöglich, die Kapillare lag unreproduzierbar im Interface [6, 7]. Dies stellte eine weitere Quelle für mangelnde Stabilität und schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dar.

Besonders wegen der vorherrschenden Temperaturen von ca. 1000°C im Interface zur Küvette ist die Fixierung schwierig, weil kein temperaturstabiles und inertes Material zur Verfügung steht. Außerdem müssen die Reaktandgase neben der Transferkapillare vorbeiströmen können, um den Transport in die Küvette zu gewährleisten.

Diese Randbedingungen machten eine Befestigung im Interface selbst unmöglich.

Infolgedessen wurde eine Fixierung der Kapillare am Ausgang des Gaschromatographen zur Transferline realisiert. Dabei wurde die Transferkapillare in einen Kapillarsäulenverbinder (Butt- Connector) eingeschlossen und dieser wiederum in einen Swagelok[®]- Verbinder, der auf die Transferline aufgeschraubt ist, eingesetzt, wie Abbildung 47 zeigt.

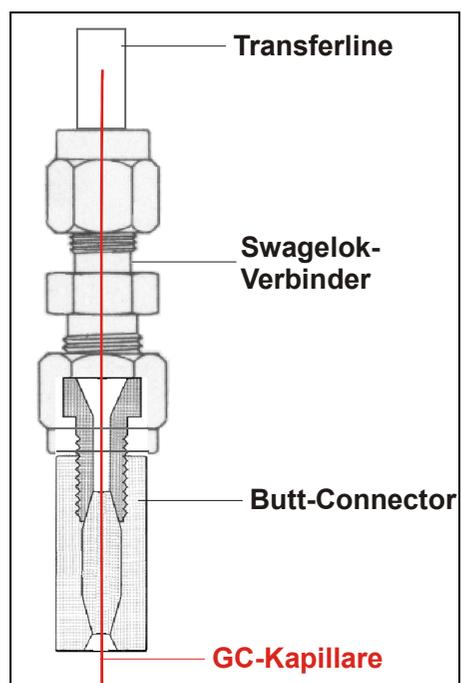


Abbildung 47: Schema der Fixierung der Transferline- Kapillare

Mit dem zusammengeschaubtem Swagelok®- Verbinder wird der Kapillarsäulenverbinder, der wiederum selbst die GC- Transferline -Kapillare hält, fixiert. Abbildung 48 zeigt den Ort der Fixierung.



Abbildung 48: Photo der Fixierung der Transferline- Kapillare

3.2.3.3 Optimierung der Lage der Kapillare

Die Lage der Transferline im Interface hat systembedingt einen besonderen Einfluß auf die Signalintensität. Nachdem die Zinnspezies die Kapillare verlassen haben, setzt die Radikalkettenreaktion, wie in Kapitel 2.9.3.1.3 beschrieben, mit den Reaktandgasen ein und die Spezies werden atomisiert.

Reichen die Zeit und der Kontakt der Analyten mit den Gasen Wasserstoff und Luft nicht aus, wird keine vollständige Umsetzung erreicht und somit die Empfindlichkeit des Systems verschlechtert.

Mit der Möglichkeit, die Kapillare im Interface reproduzierbar in definierten Lagen zu fixieren, konnte der Einfluß auf das AAS- Signal bei verschiedenen Lagen im Interface erstmalig untersucht werden.

Dazu wurde die Kapillare zunächst soweit wie möglich in das Interface geschoben, d. h. bis sie gegen die Wand der Küvette stieß. Anschließend wurde sie unterschiedlich weit eingezogen und das AAS- Signal bei Injektion eines Tetraalkylstandards gemessen. Abbildung 49 zeigt den Einfluß der Lage der Kapillare im Interface auf das erhaltene AAS- Signal.

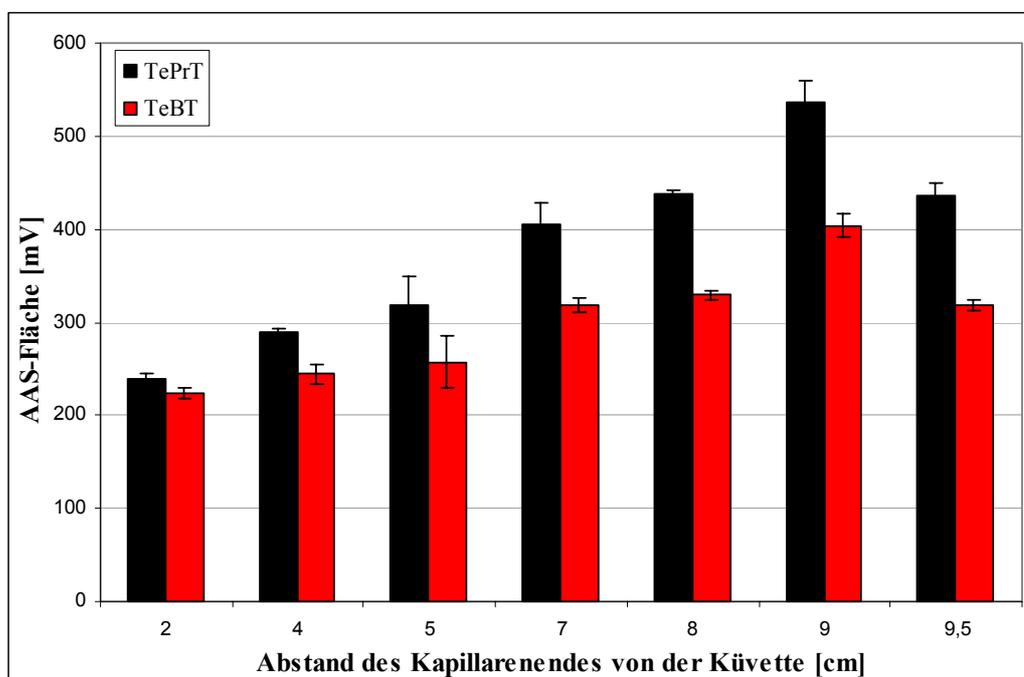


Abbildung 49: Einfluß des Endes der Kapillare im Interface auf die Signalintensität

Es wird deutlich, daß die relative Lage der Transferkapillare im Interface ein wichtiger System- Parameter ist. Das maximale Signal wird bei einem Abstand des Kapillarenendes von 8 cm zur Küvette erreicht.

3.2.4 Ausbau des Flammenionisationsdetektors

Nachdem das AAS- Interface die Analyten reproduzierbar in die Meßküvette überführte, konnte auf den Flammenionisationsdetektor verzichtet werden, da von ihm keine zusätzlichen Informationen mehr erhalten wurden. Wegen seiner fehlenden Selektivität gegenüber den Organozinnverbindungen ist der FID ohnehin für die Analyse von realen Proben, insbesondere matrixreichen Sedimentextrakten nicht geeignet, wie das Chromatogramm in Abbildung 50 zeigt.

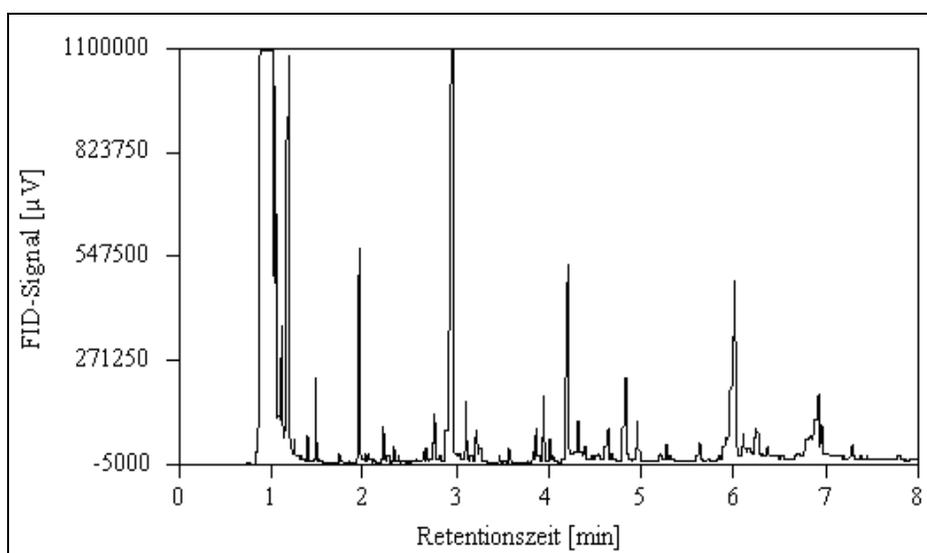


Abbildung 50: FID- Chromatogramm eines Sediment-Extrakts

Darüber hinaus hat auch der „Fingerprint“ des Extrakts wenig Informationsgehalt über die Matrixkomponenten. Weil aber ein Teil der Analyten für den FID- Detektor „abgesplittet“ werden muß, verliert man im AAS- Detektor unnötig Nachweisempfindlichkeit.

3.2.5 Austausch des Datenaufnahmesystems

Als letzte Umbaumaßnahme, bevor die Parameter des Systems optimiert werden konnten, wurde ein neues Computersystem mit Auswertesoftware installiert.

Der 8-Kanal-12-Bit Analog-Digital-Wandler und die Software von Gibau [257] entsprachen nicht mehr dem Stand der Technik. Außerdem waren die Integrationsergebnisse durch einen Software- Fehler hinter der Kommastelle fehlerhaft. Die Auflösung des 12-Bit-System war zudem unzureichend und die Abschirmung gegenüber Netzschwankungen im Mittelspannungsnetz der Universität reichte nicht aus, so daß mitunter scheinbar sehr scharfe Peaks im Chromatogramm erhalten wurden, die keinem realen Meßwert entsprachen. Zudem war die Software nicht „Jahr 2000 kompatibel“.

Aus diesem Grund wurde ein neuer 24-Bit-A/D-Wandler der Firma Dionex angeschafft, der zusammen mit der Auswertesoftware „Chromeleon 6“ die Datenaquisition und Verwaltung im Routinebetrieb störungsfrei sicherstellt.

Bei der Softwareauswahl wurde berücksichtigt, daß das Dionex- EDV- System auch eine Steuerung des vorhandenen HP-Gaschromatographen ermöglicht. So konnten für die unterschiedlichsten Trennaufgaben eigene Methoden entwickelt, abgespeichert und jederzeit wieder abgerufen werden.

Mit dieser Neuerung wurde auch eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten der Chromatogramme erreicht, weil der Beginn des GC- Temperaturprogramms und der Start der Datenaufnahme, durch die Software gesteuert, gleichzeitig erfolgen konnten. Vor der Umrüstung waren beide Befehle manuell durch Schalter auszulösen, was nur nacheinander erfolgen konnte.

Abbildung 51 zeigt ein Schema des geänderten GC-QF/AAS- Systems.

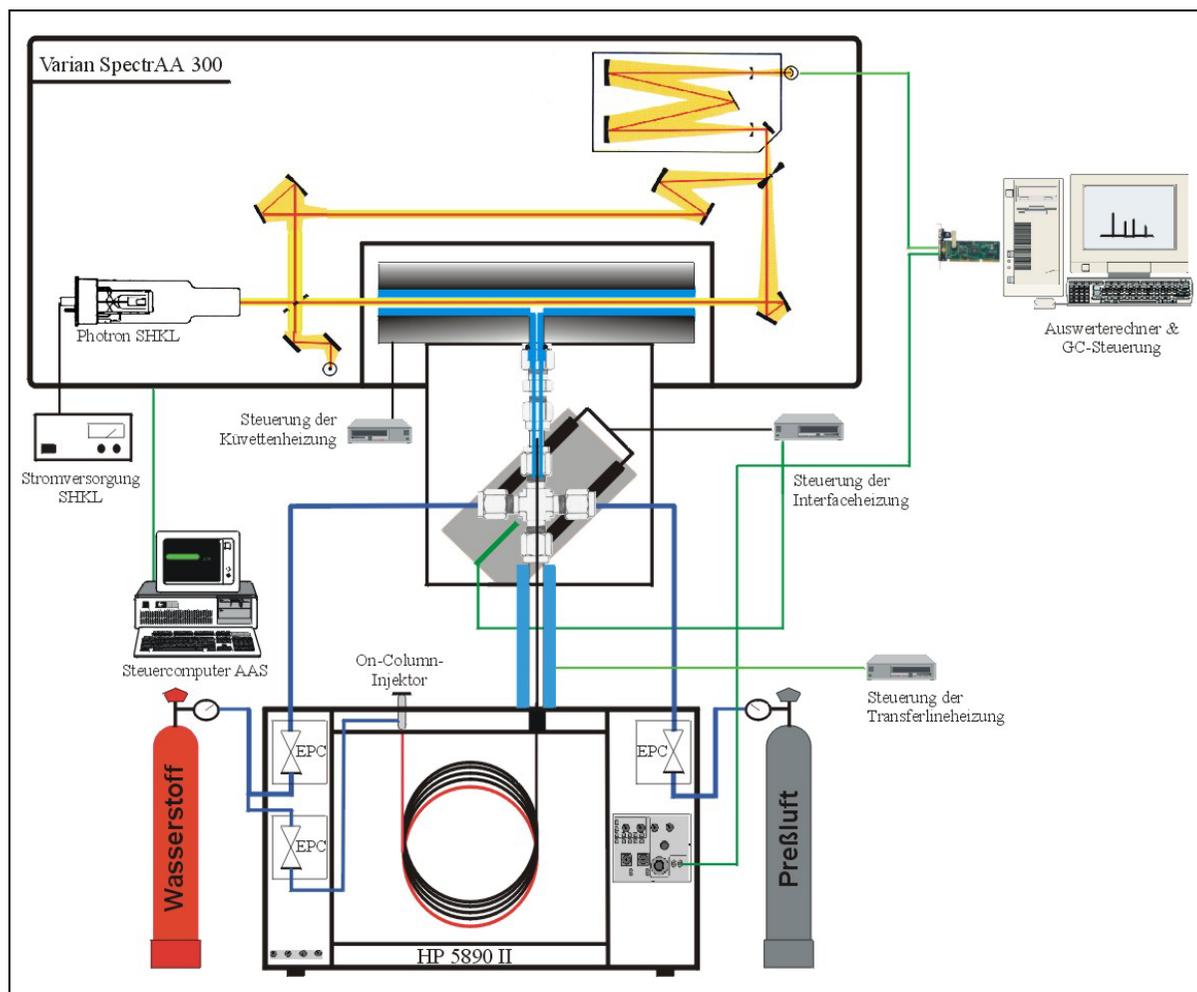


Abbildung 51: Schema des gekoppelten GC-QF/AAS- Systems nach vollständiger Umrüstung

Durch die erfolgten Umrüstungen ergab sich auch aus Sicherheitsgründen eine wesentliche Verbesserung des Systems. Da die Reaktandgase nun elektronisch durch die Software gesteuert wurden, konnten im Falle einer Störung im Gesamtsystem die Reaktandgasflüsse von Wasserstoff und Luft von der Software automatisch unterbrochen werden. So war sichergestellt, daß kein explosionsfähiges Gasgemisch austreten kann.

Abbildung 52 zeigt ein Photo des Systems.



Abbildung 52: Photo des GC-QF/AAS- Systems

3.3 Optimierung von Betriebsparametern

Nach Abschluß aller Umbaumaßnahmen konnte mit der Optimierung der Parameter des Systems begonnen werden. In dieser Arbeit sollte das GC-QF/AAS- System nicht wie bei Stocker [7] oder Jantzen [6] mit einer sequentiellen Simplex-Optimierung optimiert werden. Mit dieser Methode läßt sich bei einem komplexen System zwar relativ schnell ein Satz optimaler Parameter finden, jedoch lassen sich, wie bereits in Kapitel 2.9.3.1.3 aufgezeigt, keine Aussagen über den Einfluß einzelner Größen machen. Aus wissenschaftlicher Sicht ist aber besonders der Einfluß der unterschiedlichen Parameter interessant, weil hier gezielt am System verbessert werden kann. Aus Sicht der Routineanalytik läßt sich bei Fehlern an der Wirkung leichter auf die Ursache schließen, wenn die Abhängigkeiten bekannt sind.

In dieser Arbeit wurde daher jeder einzelne Parameter des gekoppelten GC-QF/AAS- Systems, klassisch, unter Konstanthalten der Übrigen, untersucht.

Im einzelnen sind dies

- die AAS- Analysenwellenlänge,
- die AAS- Spaltbreite,
- die AAS- Untergrundkorrektur,
- die Transferline- Temperatur,
- die Interface- Temperatur,
- die AAS- Küvettentemperatur,
- das Reaktandgasverhältnis,
- die Reaktandgasmengen,
- die GC- Injektionstemperatur,
- der GC- Injektionsdruck/-fluß,
- der GC- Trägergasdruck/-fluß und
- der Temperaturgradient.

3.3.1 Untersuchung und Optimierung der AAS- Parameter

Zunächst wurden die reinen AAS- Geräteparameter, Analysenwellenlänge und Spaltbreite auf ihren Einfluß untersucht und die optimalen Einstellungen gewählt. Anschließend wurde überprüft, ob die Deuteriumuntergrundkorrektur Verwendung finden sollte.

3.3.1.1 Analysenwellenlängewellenlänge

Bei der Untersuchung von Zinn mit einer Luft-Wasserstoff-Flamme sind nach Welz et al. [198] die drei wichtigsten Analysenlinien 224,6 nm, 235,5 nm und 286,3 nm. Spektrale Störungen sind bei 224,6 nm durch Blei und bei 235,5 nm durch Arsen [258] zu erwarten.

Nach der Probenvorbereitung und Trennung der Spezies durch den Gaschromatographen ist im verwendeten System keine Störung durch andere Metalle zu erwarten, darum kann mit der empfindlichsten Wellenlänge gearbeitet werden, die für das System im folgenden ermittelt wurde.

Ein 0,5 µg/mL Tetrabutyl-, Tetrapropylstandard wurde wiederholt bei den drei Wellenlängen vermessen. Abbildung 53 zeigt die erhaltenen Signalfächen bei den unterschiedlichen Zinn-Analysenlinien.

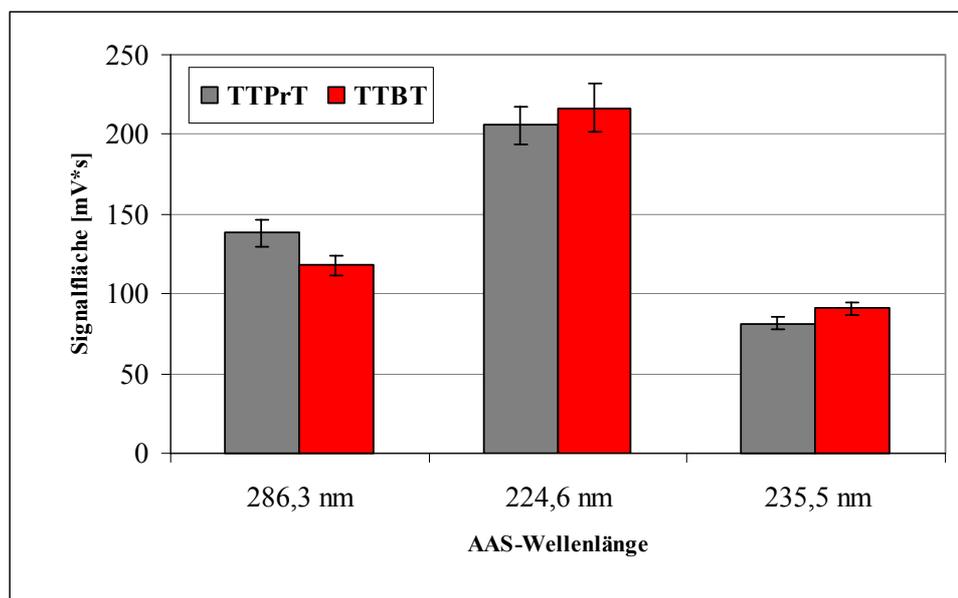


Abbildung 53: Abhängigkeit der Signalfäche von der Zinn-Analysenlinie exemplarisch gezeigt für die Spezies Tetrapropylzinn und Tetrabutylzinn

Wie man sieht, ist die Empfindlichkeit der Detektion bei Verwendung der kleinsten Analysenwellenlänge am größten. Mittlere Empfindlichkeit bietet die von Jantzen [6], Dirx et al. [202] und Stocker [7] verwendete Wellenlänge von 286,3 nm.

In dieser Arbeit wird daher eine Wellenlänge von 224,6 nm zur Detektion eingesetzt.

Die nachfolgende Abbildung 54 verdeutlicht, dass das verwendete Lösungsmittel Isohexan bei den unterschiedlichen Wellenlängen zu Störungen führen kann.

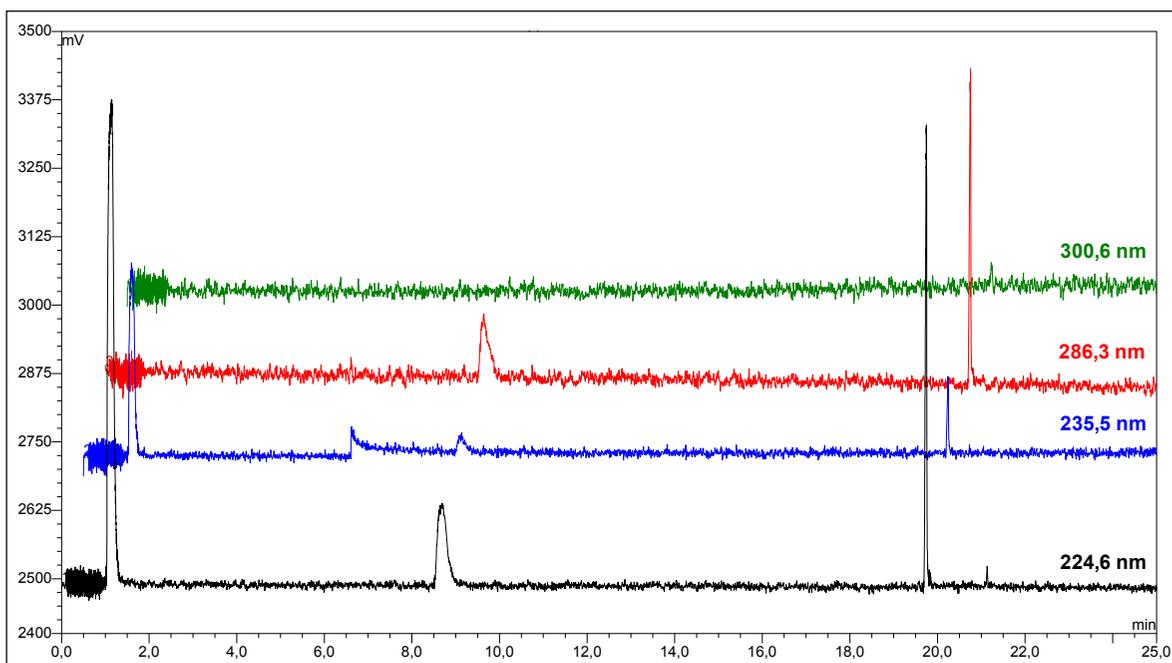


Abbildung 54: Chromatogramm eines 0,5 µg/mL Tetrapropyl- Tetrabutylzinnstandards bei Verwendung unterschiedlicher Zinn-Analysenlinien

Insbesondere die für Zinn nachweisstärkste Wellenlänge von 224,6 nm weist bei ca. 1 min einen deutlichen Lösungsmittelpic auf. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei 235,5 nm zu beobachten. Die bisher verwendete Wellenlänge von 286,3 nm wird nicht gestört.

Die Ursache dürfte eine vermehrte Eigenabsorption der lösungsmittelangereicherten Brenngasflamme sein. Bei kleineren Wellenlängen wird dieser Effekt wie Abbildung 55 zeigt generell größer.

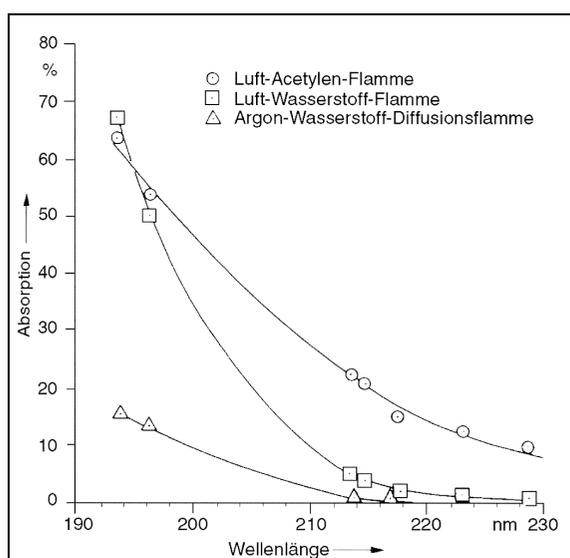


Abbildung 55: Eigenabsorption in Abhängigkeit der Wellenlänge [198]

Dieses anfängliche Signal stört jedoch in der Praxis nicht, da das Lösungsmittel durch die Chromatographie abgetrennt und unretardiert am Anfang des Chromatogramms erscheint. Es kann mit der Software ausgeblendet oder einfach ignoriert werden.

3.3.1.2 Spaltbreite

Zur Wahl der optimalen Spaltbreite wurde ein Tetraalkylzinnstandard wiederholt bei Spaltbreiten zwischen 0,1 und 1 nm vermessen. Der Einfluß der Spaltbreite auf die Signalfläche ist in Abbildung 56 dargestellt.

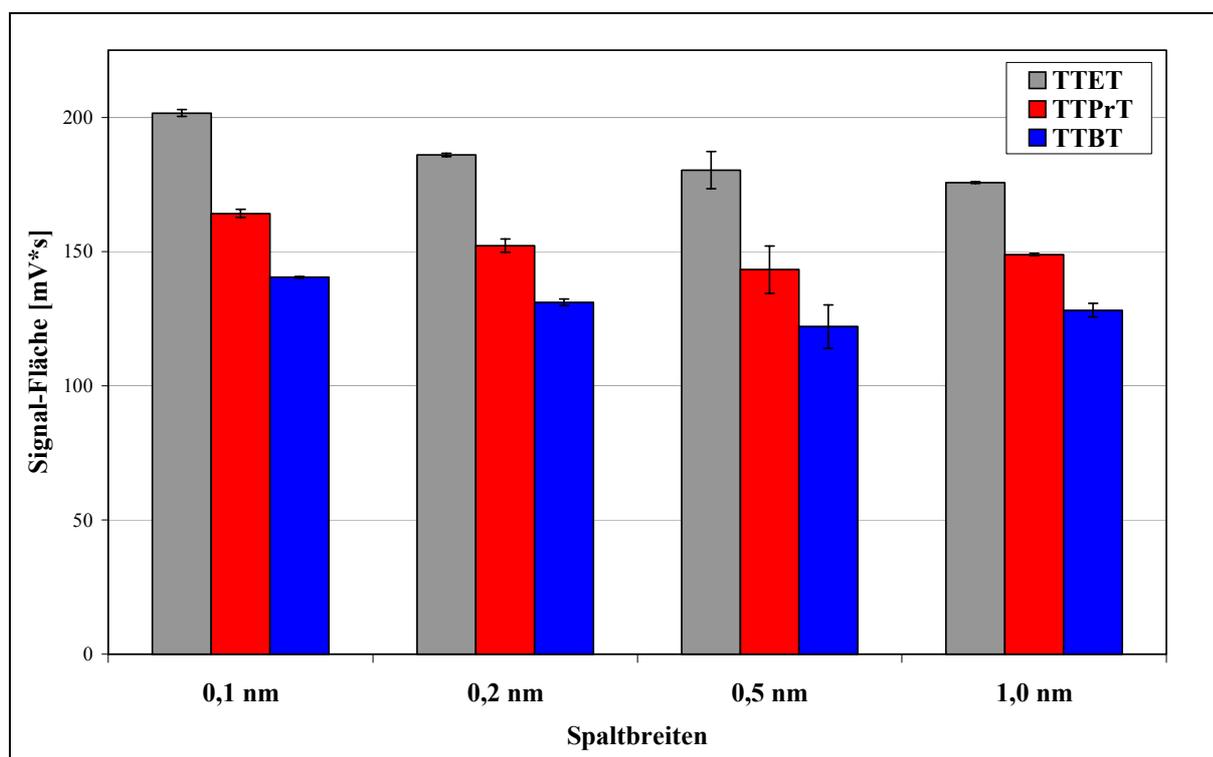


Abbildung 56: Einfluß der Spaltbreite auf Signalfläche bei 224,6 nm

Die Signalfläche ist um so größer, je kleiner der Spalt ist. Daher ist der 0,1 nm Spalt optimal für die Analytik der OZV.

3.3.1.3 Messung mit der Deuterium – Untergrundkorrektur

Wie in Kapitel 3.3.1.1 geschildert, kommt es bei Eintritt des Lösungsmittels in die Küvette zu Störungen. Es wurde daher untersucht, ob diese mit der Deuterium- Untergrundkorrektur zu vermindern bzw. zu eliminieren sind. Dazu wurde ein Tetraalkylzinnstandard mit und ohne D₂-Untergrundkorrektur vermessen. Abbildung 57 zeigt die erhaltenen Chromatogramme.

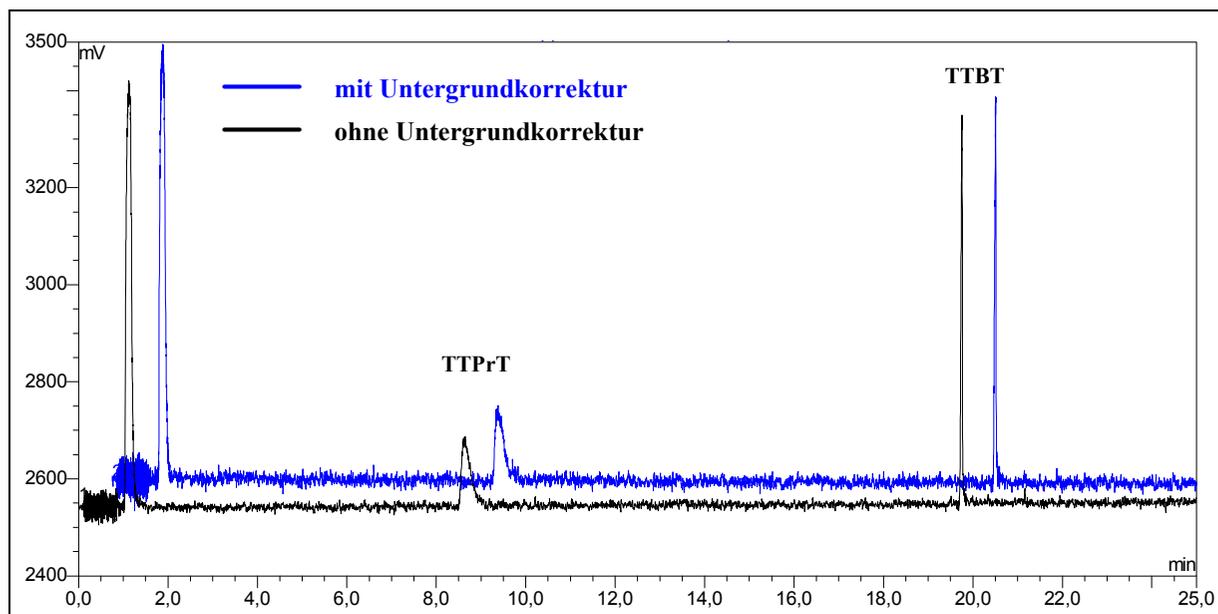


Abbildung 57: Chromatogramm eines 0,5 $\mu\text{g/mL}$ Tetrapropyl- Tetrabutylzinnstandards mit und ohne D_2 -Untergrundkorrektur aufgenommen.

Der Vergleich der Chromatogramme zeigt, daß die D_2 -Untergrundkorrektur die Störung bei Eintritt des Lösungsmittels in die Küvette nicht mindert.

Bedingt durch den vorgeschalteten Gaschromatographen sind auch bei realen Proben ohnehin nur geringe Mengen an Begleitmatrix zu erwarten, auch hier wird die Untergrundkorrektur daher keinen Vorteil bringen. Jantzen [6] hat dies bereits für sein GC-AAS- System gezeigt. Auf eine Untergrundkorrektur wurde aus diesem Grund bei allen weiteren Messungen verzichtet.

3.3.2 Untersuchung und Optimierung des Interface- Parameter

Der Einfluß der Einstellungen der Interfaceparameter wurde untersucht und optimiert. Dies waren

- die Temperatur der Transferline,
- die Interfacetemperatur,
- die Temperatur der AAS- Küvette,
- das Reaktandgasverhältnis und
- die Reaktandgasmengen.

3.3.2.1 Einfluß der Transferline - Temperatur

Die Transferline- Temperatur stellte sich bei den Untersuchungen als unkritischer Parameter heraus. Die gasförmigen Zinnspezies müssen in ihr zum Interface transportiert werden. Auf der einen Seite muß dabei die Kondensation der Analyten verhindert und auf der anderen Seite müssen Zersetzungen vermieden werden.

Eine Temperatur von 300°C hat sich bei dem vorliegenden System bewährt. Das ist ein geringfügig höherer Wert als die Endtemperatur des Gradienten des Gaschromatographen.

3.3.2.2 Einfluß der Interface - Temperatur

Auch die Temperatur im Interface ist nach Überschreiten eines Schwellenwerts ohne weiteren Einfluß. Hier waren 460°C im Heizblock, was gemessenen 380°C außen am Heizblock entsprach, ausreichend, um Kondensation zu vermeiden.

Unterhalb von 400°C wurden die erhaltenen Signale unreproduzierbar und somit nicht auswertbar. Ab 430°C konnten bei Erhöhung der Temperatur keine Einflüsse auf die erhaltenen Signale mehr beobachtet werden. Dies verwundert nicht, da bei einer Flußrate von mehr als 400 mL/min und einem Interfacevolumen von wenigen Millilitern die Verweilzeit der Gase zu gering ist, um wesentlich erhitzt zu werden.

3.3.2.3 Einfluß der Küvettentemperatur

Um den Einfluß der Temperatur der AAS- Küvette auf die Signale zu überprüfen, wurde ein Tetraalkylzinnstandard bei Küvettentemperaturen zwischen 650 und 900°C untersucht. Abbildung 58 zeigt die übereinander gelegten Chromatogramme bei unterschiedlichen Temperaturen.

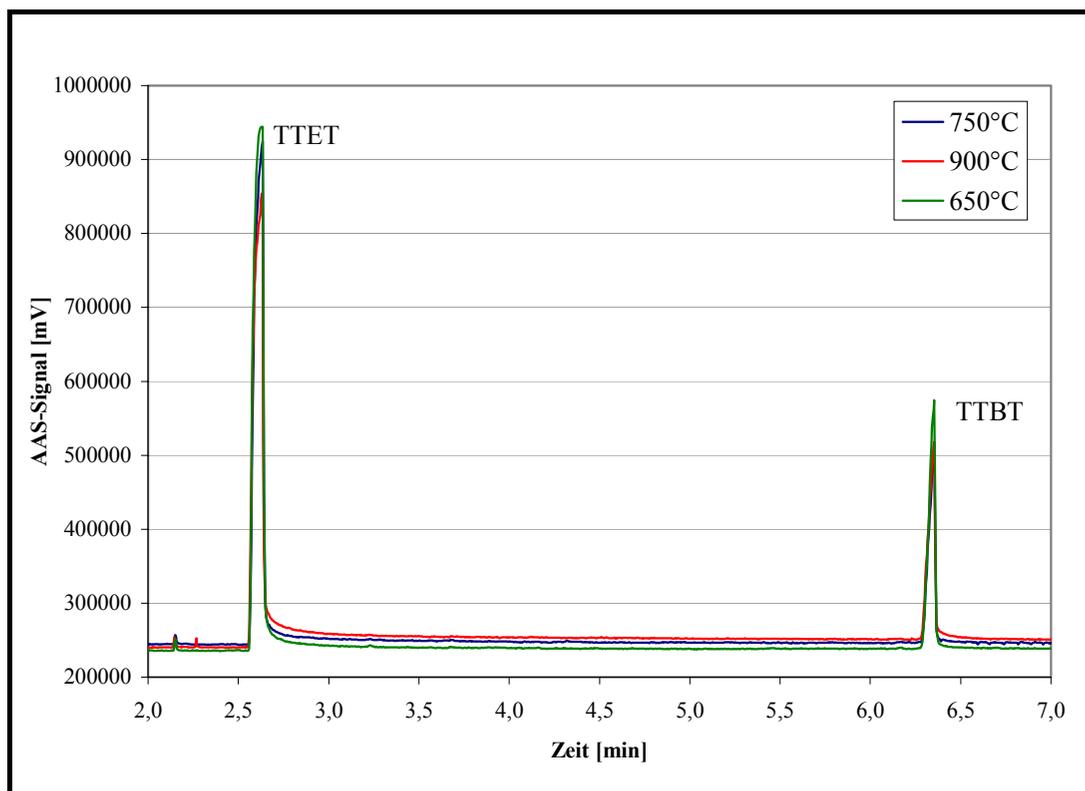


Abbildung 58: Chromatogramm eines 0,5 µg/mL Tetraethyl- Tetrabutylzinnstandards bei verschiedenen AAS- Kuvettentemperaturen.

Es wird deutlich, daß die Kuvettentemperatur keinen Einfluß auf die Signalhöhen hat. Allerdings bewirkte eine niedrigere Temperatur eine Verringerung des Signaltailings. Tiefere Temperaturen als die angegebenen 650°C ließen sich nicht realisieren, da es in diesem Fall zum Erlöschen der Reaktandgasflamme kommt und kein Signal mehr erzeugt wird.

Für die Routine-Analyse ist eine Temperatur von 700°C sinnvoll. Bei 650°C ist die Flamme zu instabil und erlischt mitunter, wenn das Lösungsmittel in die Flamme gelangt.

3.3.2.4 Einfluß der Reaktandgasmengen

Wesentliche Parameter der Signalerzeugung sind die Reaktandgasmengen. Obwohl diese auf den ersten Blick als zwei einfach zu optimierende Parameter erscheinen, ist ihr Einfluß doch komplexer Natur.

Einerseits bildet die Summe der Reaktandgasmengen einen Volumenstrom, der die Geschwindigkeit des Transports der Analyten in die Kuvette bestimmt.

Andererseits erfolgt die Atomisierung über den in Kapitel 2.9.3.1.3 beschriebenen Radikalkettenmechanismus, bei dem die entstehenden Wasserstoffradikale die Atomisierungsausbeute beeinflussen. Die zugesetzte Luftmenge steigert ihre Bildung.

Daneben bestimmen die Zusammensetzung der Reaktandgase und die Volumenströme auch die Temperatur sowie Lage und Größe der entstehenden Flamme in der Küvette.

Aufgrund dieser Problematik erschien es wenig sinnvoll, die zu betrachtenden Parameter einzeln zu optimieren, sondern es wurde zunächst der Einfluß des Reaktandgasverhältnisses unter Beibehaltung der Summe beider Flußraten (Gesamtflußrate) untersucht. Anschließend wurde unter Beibehaltung des Reaktandgasverhältnisses die Gesamtflußrate verändert.

3.3.2.4.1 Das Reaktandgasverhältnis

Wiederholtes Injizieren eines Tetraalkylzinnstandards bei einer konstanten Gesamtflußrate von 530 mL/min lieferte den in Abbildung 59 gezeigten Zusammenhang von Signal und Reaktandgasverhältnis.

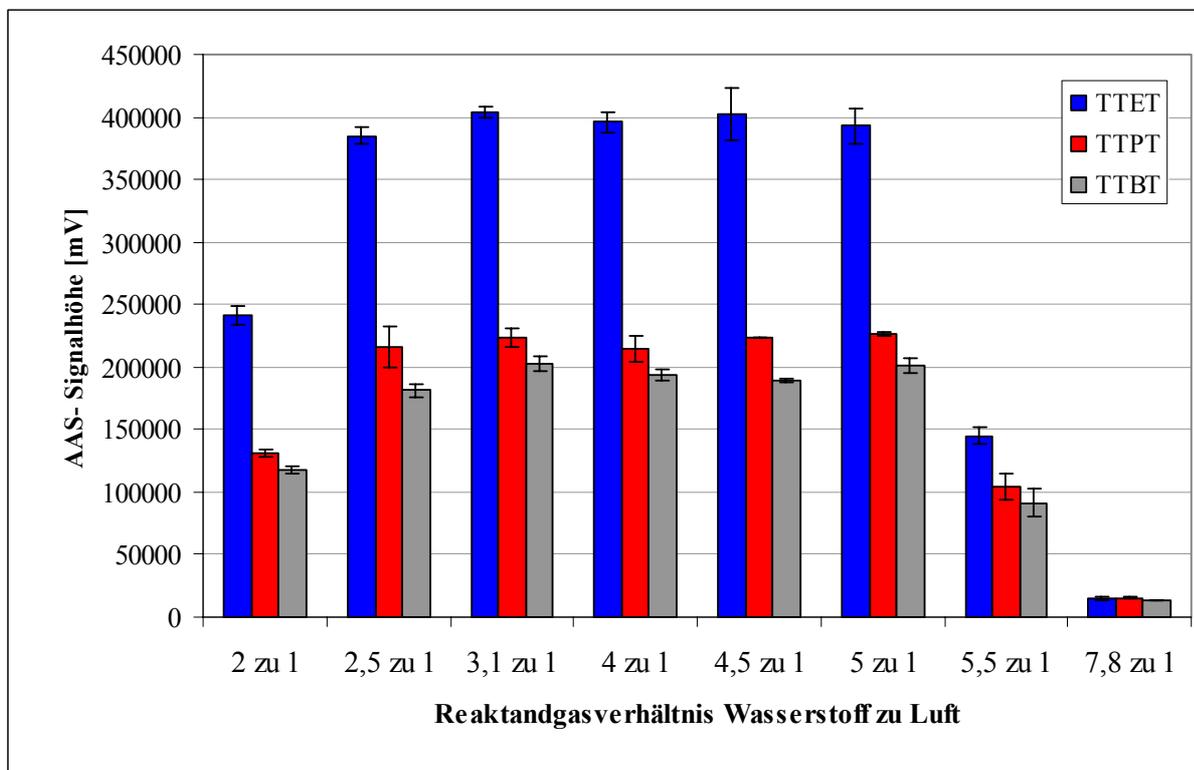


Abbildung 59: Abhängigkeit der Signals vom Reaktandgasverhältnis Wasserstoff zu Luft

Das optimale Reaktandgasverhältnis durchläuft ein breites Maximum, so daß bei Wasserstoff-Luft-Verhältnissen von 3 zu 1 bis 5 zu 1 eine gleichbleibende Empfindlichkeit erreicht wird. Erst bei doppelt so viel Wasserstoff wie Preßluft und mehr als fünffachen Überschuß an Luft sinkt offenbar die Atomisierungsausbeute.

3.3.2.4.2 Die Reaktandgasgesamtmenge

Wird ein Tetraalkylzinnstandard bei einem konstanten Verhältnis der beiden Reaktandgase Wasserstoff und Luft von 4 zu 1 bei steigenden Gesamtflußraten mit dem gekoppelten System vermessen, so ergibt sich die in Abbildung 60 dargestellte Abhängigkeit.

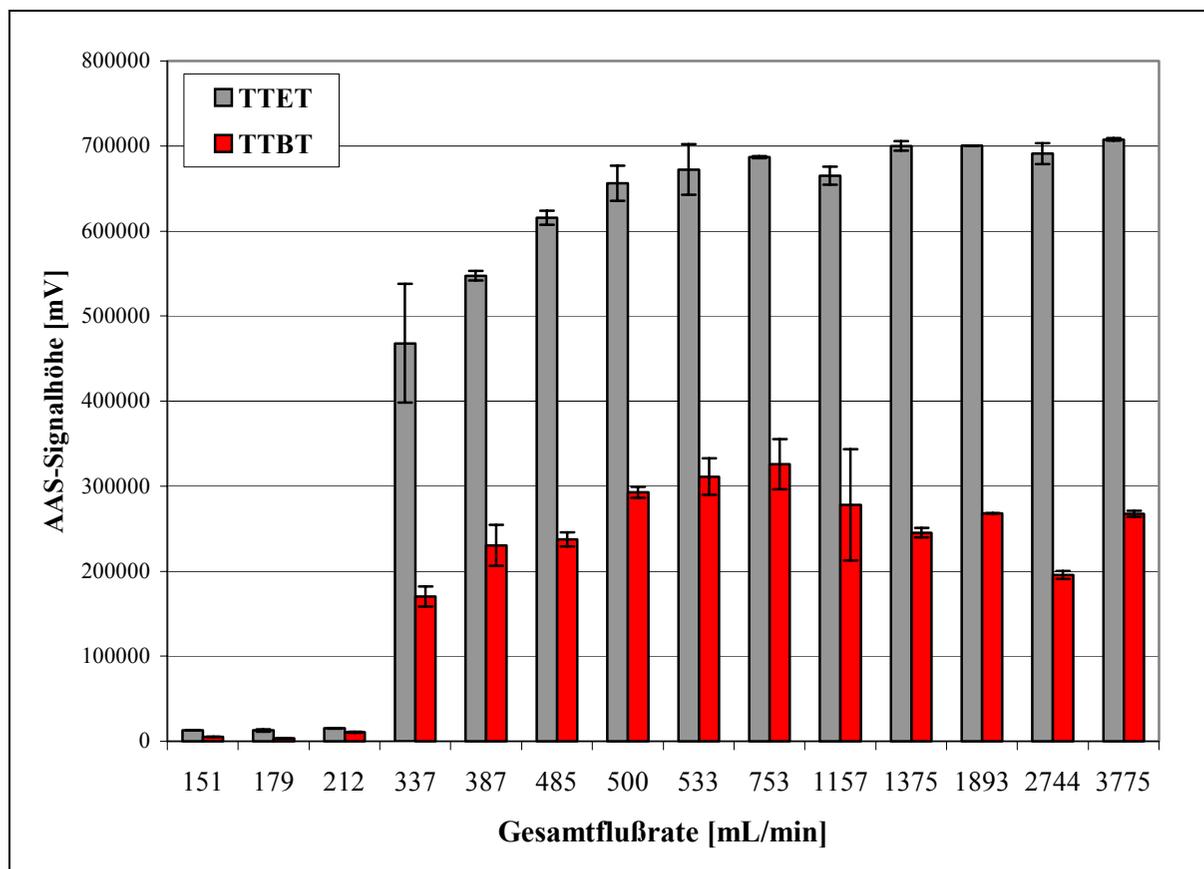


Abbildung 60: Abhängigkeit der Gesamtflußrate der Reaktandgase beim einem Verhältnis von Wasserstoff zu Luft von 4:1.

Bei kleinen Gesamtflußraten wird nicht genügend Analyt in die Küvette transportiert, so daß nur geringe Signale erhalten werden. Überschreitet der Gesamtvolumenstrom 340 mL/min, steigt die Empfindlichkeit des Systems schlagartig an und erreicht ab 530 mL/min sein Maximum. Eine weitere Steigerung der Flußrate führte zu keiner weiteren Verbesserung der Empfindlichkeit.

Betrachtet man die übereinander gelegten Chromatogramme in Abbildung 61, stellt man allerdings fest, daß das Lösungsmittelsignal mit größerer Gesamtflußrate deutlich kleiner wird.

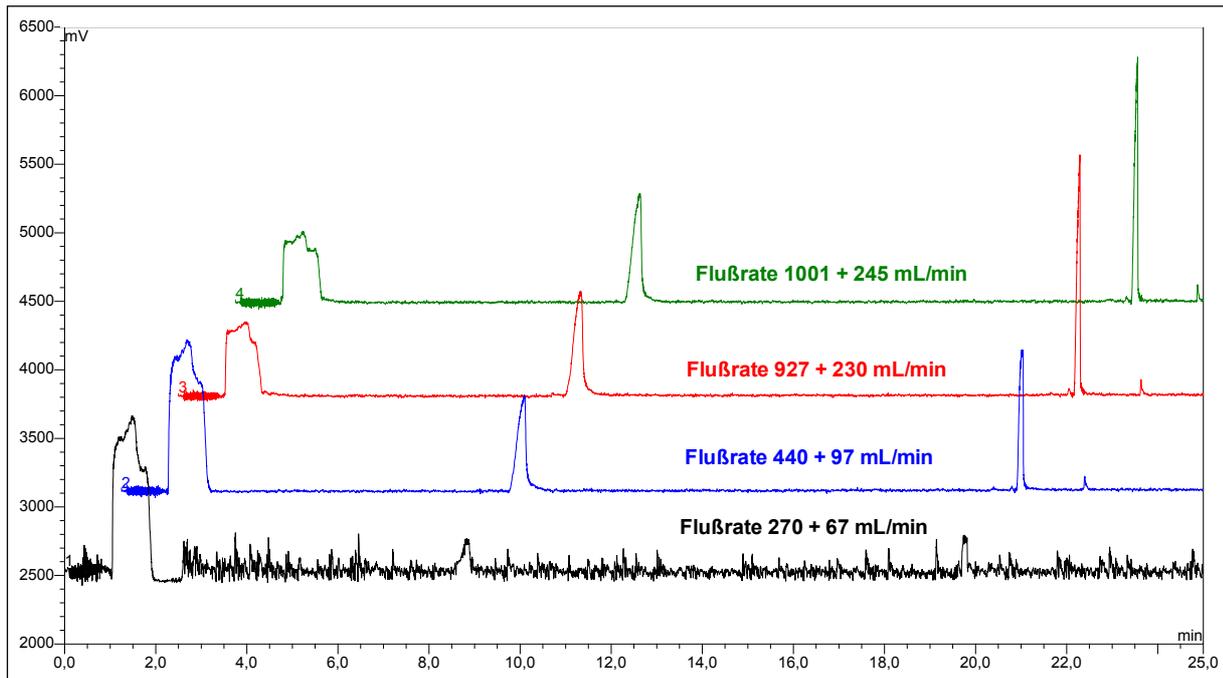


Abbildung 61: Chromatogramme bei veränderten Gesamtflußraten und einem konstanten Reaktandgasverhältnis von 4:1

Durch die höhere Flußrate wird das störende Lösungsmittel offenbar schneller aus der Küvette vertrieben. Insbesondere bei Injektionen größerer Mengen wird dieser positive Einfluß wichtig, so daß alle weiteren Messungen bei der Gesamtflußrate von 1246 mL/min, d. h. Wasserstoff 1001 mL/min und Preßluft 245 mL/min durchgeführt wurden.

3.3.3 Untersuchung und Optimierung der Parameter des Gaschromatographen

Wesentlicher Steuerparameter der Trennung ist bei der Gaschromatographie die Temperatur, bzw. der Temperaturgradient. Dieser muß individuell an jede Trennproblematik angepaßt und optimiert werden. Dabei soll die Trennung der Spezies einerseits vollständig, d. h. grundliniengetrennt erfolgen, um eine sichere Signalintegration zu ermöglichen. Andererseits ist aber auch eine möglichst schnelle Trennung der Analyten anzustreben, denn im Routinebetrieb ist Geschwindigkeit ein entscheidender Kostenfaktor.

Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit kein universeller Gradient für alle theoretisch denkbaren Zinnspezies entwickelt, wie dies in der Vergangenheit häufig gemacht wurde [7, 6]. Dies stellt kein Problem dar, bedeutet aber, daß der Temperaturgradient zwangsläufig über einen unnötig längeren Zeitraum erfolgen muß.

Deshalb wurde ein Gradient zielorientiert für die in schiffbaren Gewässern regelhaft auftretenden Butylzinnverbindungen und ihre Abbauprodukte entwickelt und optimiert.

3.3.3.1 Der Temperaturgradient

Der Temperaturgradient sollte prinzipiell aus drei Stufen bestehen, wie Abbildung 62 verdeutlicht.

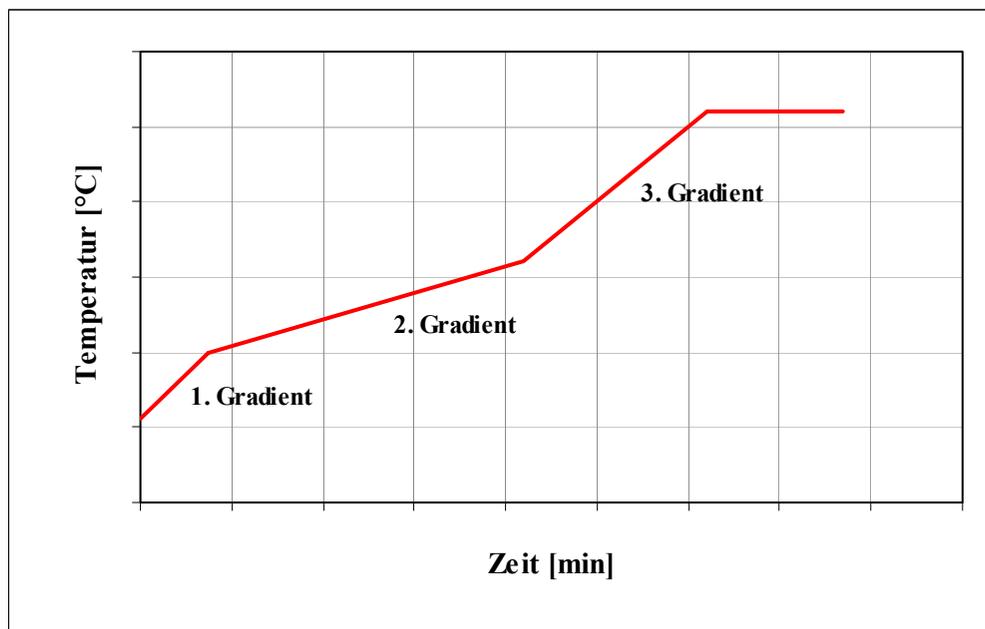


Abbildung 62: Aufbau des Stufengradienten für die Trennung der Butylzinnspezies

Als Injektionstemperatur wurde 56°C gewählt. Dies entspricht der üblichen Praxis bei On-column- Injektion, den Siedepunkt des Lösungsmittels (Sdp. (Isohexan)= $55\text{-}62^{\circ}\text{C}$ [259]) als Temperatur des Injektors zu wählen.

Mit dem 1.Gradienten wurde eine Abtrennung des Lösungsmittels angestrebt, dies sollte möglichst schnell geschehen. Dazu wurde eine Aufheizrate von $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ als Gradient vorgegeben. Dabei werden die Analyten nach Passieren des Retentiongaps am Beginn der Trennsäule, wie Kapitel 2.9.2 beschrieben, fokussiert. Nach 44 Sekunden wird die Zieltemperatur von 100°C erreicht.

Während des 2. Gradienten findet die Auftrennung der Zinnspezies in der Säule statt. Dieser Gradient wurde, wie nachfolgend beschrieben, in Abhängigkeit der erhaltenen Chromatogramme optimiert.

Der 3. Gradient dient zur Vermeidung von Artefakten im Trennsystem und heizt das System auf 260°C mit maximaler Rate auf. Diese Temperatur wird 3 Minuten gehalten. Anschließend kühlt das System auf 56°C Starttemperatur über einen Zeitraum von ca. 12 Minuten wieder ab.

Abbildung 63 zeigt den Einfluß des 2. Temperaturgradienten auf die Retentionszeiten.

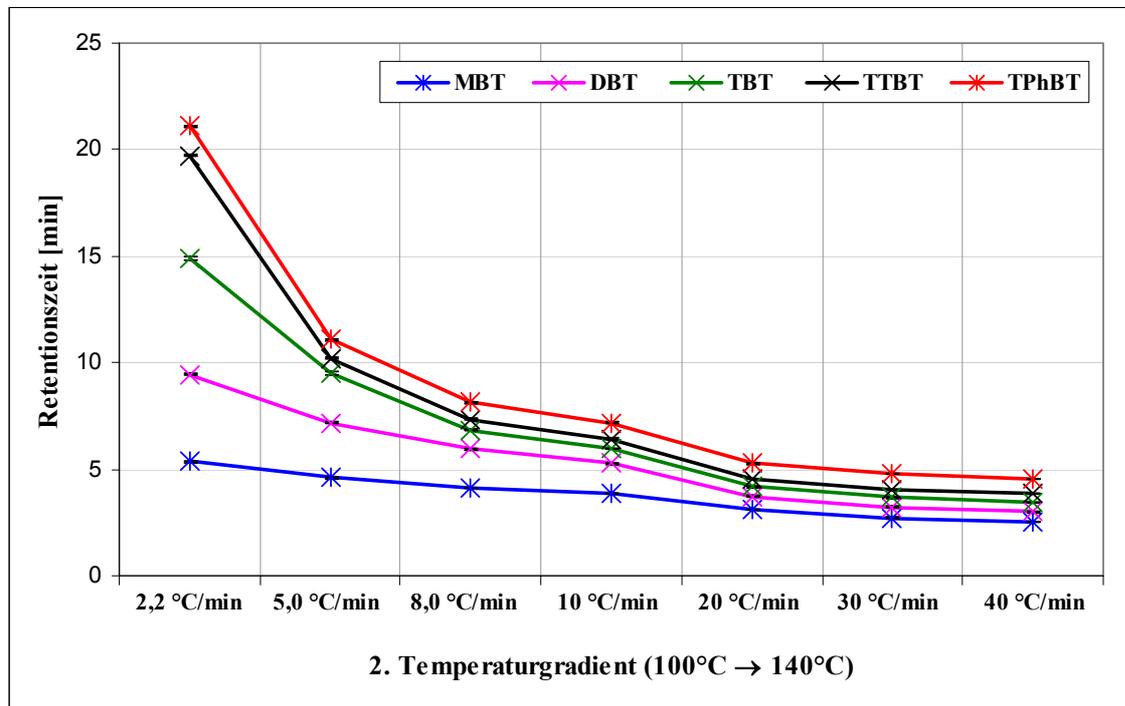


Abbildung 63: Retentionszeit der verschiedenen Butylzinnspezies als Ethylderivate bei unterschiedlichem 2. Temperaturgradienten

Mit einem Gradienten zwischen 2,2°C/min und 40°C/min wird eine vollständige Trennung der Butylzinnspezies erreicht. Die Zeiten für das Auftreten liegen zwischen 5 und 21 Minuten.

Abbildung 64 zeigt allerdings, daß bei schnelleren Temperaturgradienten als 20°C/min der Dibutyldiethylzinnpeak zunehmend aufgespaltet wird.

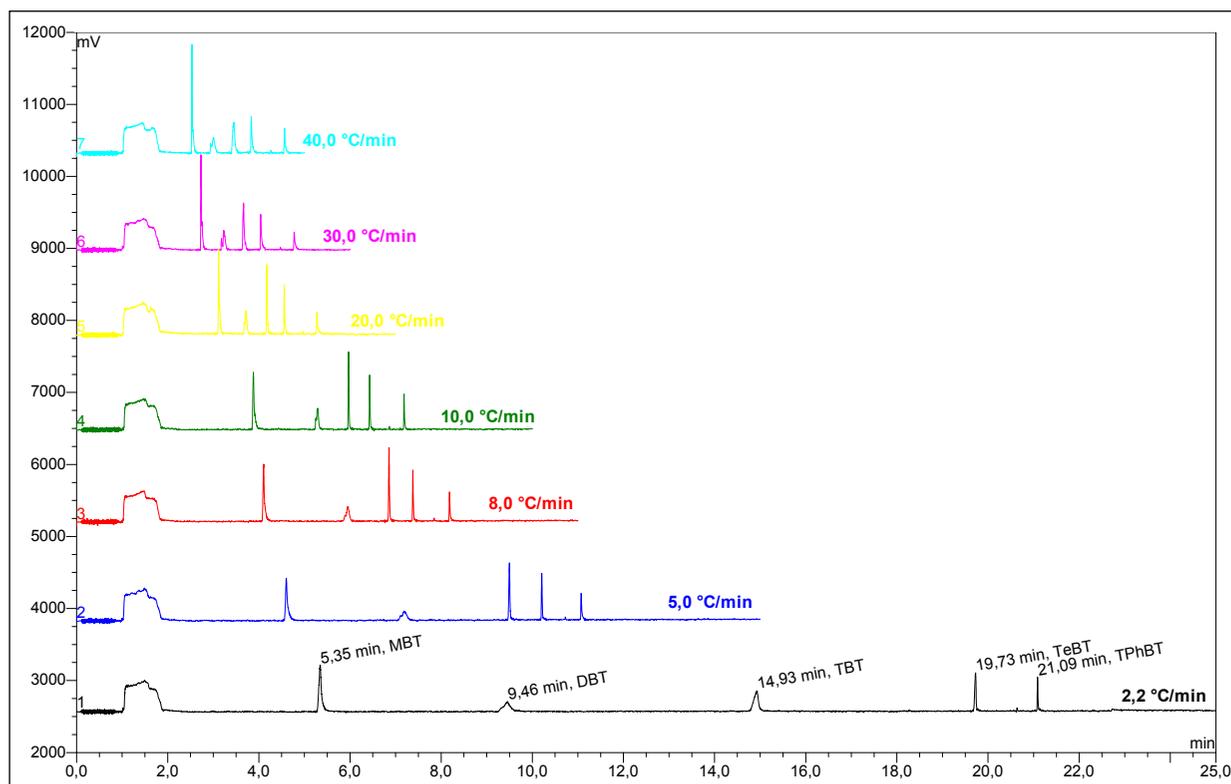


Abbildung 64: Chromatogramme eines Butylzinnspeziesstandards bei unterschiedlichen Aufheizraten im 2. Temperaturgradienten

Offensichtlich zersetzen sich die Verbindungen auf der Säule, wenn zu schnell aufgeheizt wird.

Stellt man die Peakbreiten in Abhängigkeit der Aufheizraten dar, wie in Abbildung 65 illustriert, so beobachtet man bei Heizraten zwischen 2,2°C/min und 10°C/min eine Abnahme der Signalbreite und damit eine zunehmende Schärfe der Peaks.

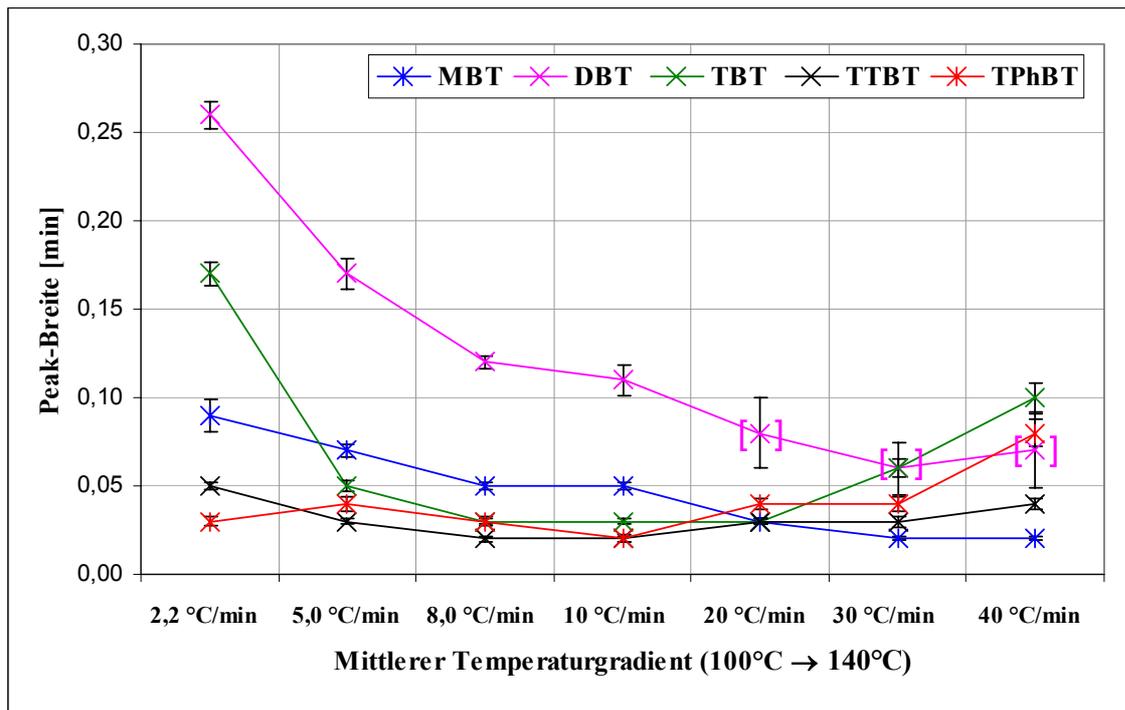


Abbildung 65: Veränderung der Signalbreite der ethylierten Butylzinnspezies in Abhängigkeit von den Aufheizraten im 2. Temperaturgradienten

Ab einer Heizrate von 20°C/min steigen die Peakbreiten, mit Ausnahme des am leichtesten flüchtigen Monobutyltriethylzinns, wieder an. Beim Dibutyldiethylzinn scheint nach der Graphik die Breite der Signale weiter abzunehmen. Dies ist, wie der Blick ins Chromatogramm in Abbildung 64 zeigt, tatsächlich nicht der Fall. Die Integrationssoftware war hier nur nicht in der Lage, einen Doppelpack auszuwerten und hat jeweils nur über den größeren Peak integriert. Deshalb sind die in der Abbildung 65 in Klammern dargestellten Werte, die einen markant größeren Fehler aufweisen, nicht repräsentativ.

Schaut man sich zusätzlich zur Signalbreite auch die Symmetrie der bei unterschiedlichen Gradienten erhaltenen Peaks an, so stellt man, wie Abbildung 66 zeigt, fest, daß optimale Peaksymmetrie (Skewness = 1) bei einem Temperaturgradienten von 10°C/min erreicht wurde.

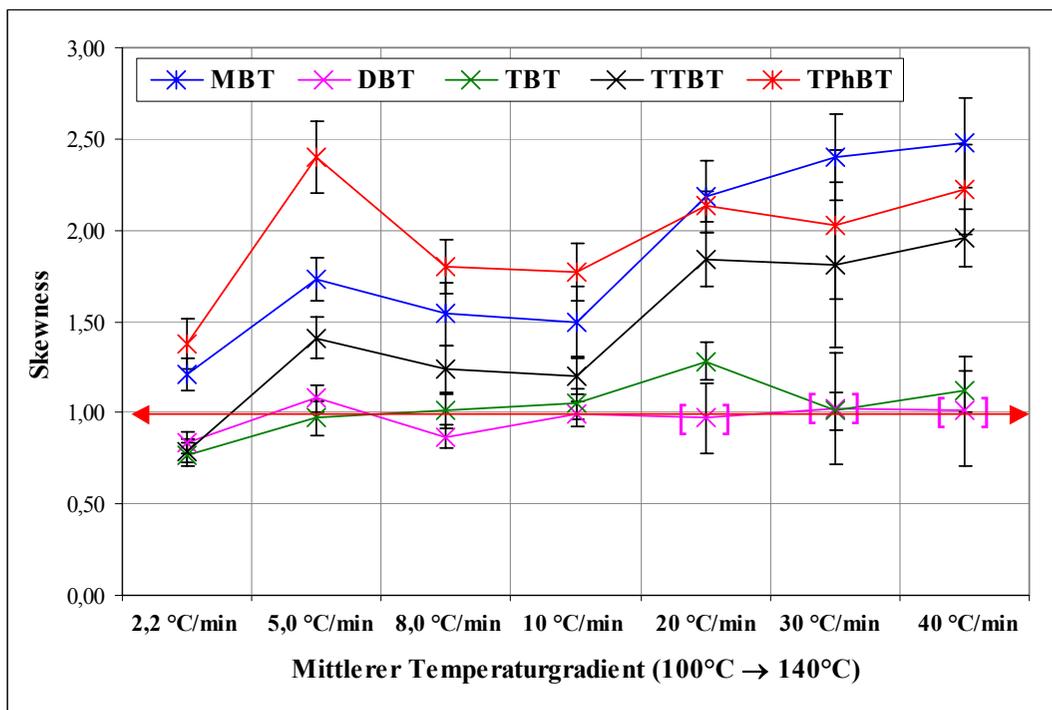


Abbildung 66: Veränderung der Signalsymmetrie in Abhängigkeit von den Aufheizraten im 2. Temperaturgradienten

Somit ergab sich der in Abbildung 67 dargestellte, optimierte Temperaturgradient für die Untersuchung der Butylzinnspezies.

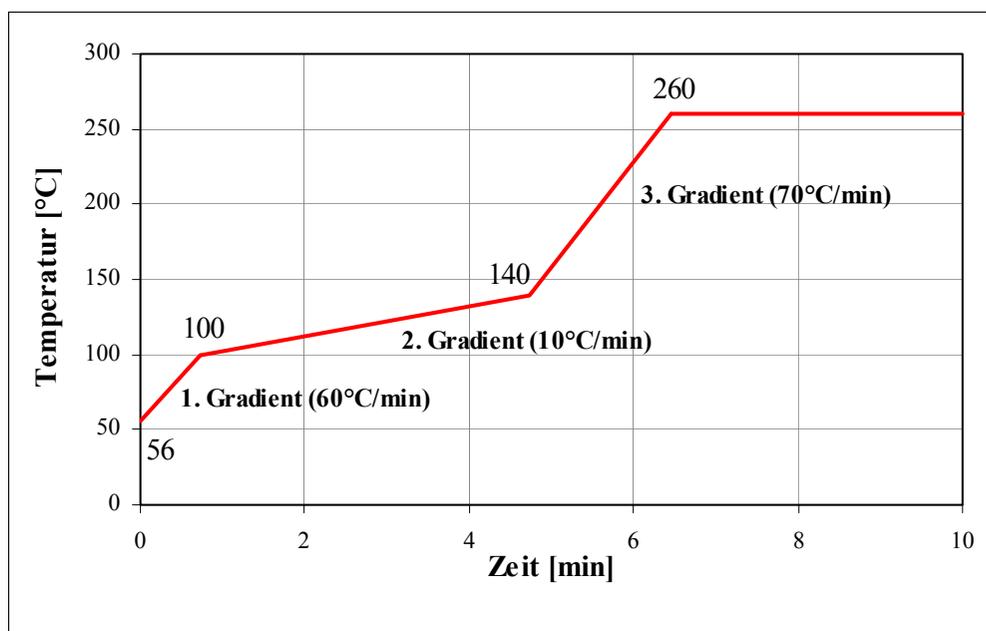


Abbildung 67: Optimierter Temperaturgradient

3.3.3.2 Der Trägergasfluß

Ein weiterer GC-Steuerparameter ist der Trägergasfluß. Als Trägergas wurde in dieser Arbeit Wasserstoff 5.6 eingesetzt. Er hat eine geringe Viskosität, so daß die gewählten Eingangsdrücke gering gehalten werden können. Zudem wird die Detektion nicht negativ beeinflusst, da ohnehin Wasserstoff im Interface zugesetzt wird.

3.3.3.2.1 Druckkontrolle via Flußkontrolle

Grundsätzlich läßt sich mit dem vorliegenden System entweder der Trägergasfluß oder der Trägergasdruck während des Durchlaufs des Temperaturgradienten konstant halten. Abbildung 68 zeigt, den Einfluß auf die erhaltenen Chromatogramme.

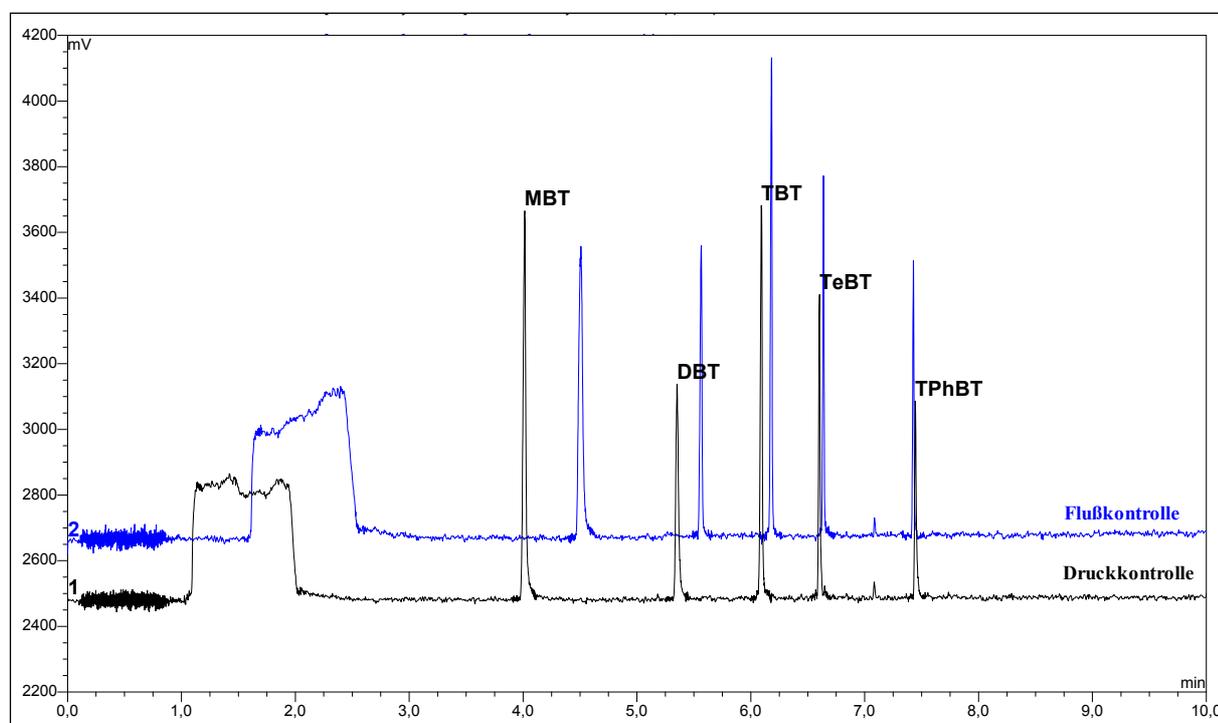


Abbildung 68: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards aufgenommen mit Druck- bzw. Flußkontrolle

Die leichter flüchtigen Zinnspezies retardieren bei Druckkontrolle früher, weil sich im Laufe des Temperaturgradienten ein höherer Fluß ergibt. Dies sorgt für eine bessere Auflösung. Im folgenden wird daher der Trägergasdruck optimiert.

3.3.3.2 Optimierung des Injektionsdrucks

Die On-column- Injektion kann nicht bei demselben Trägergasdruck wie die anschließende Trennung erfolgen. Wenn der Druck höher als 1 bar gewählt wird, kommt es zu Verlusten von injizierter Menge. Dieses Problem tritt besonders bei großen Injektionsvolumina auf. Aus diesem Grund sollte die Probenaufgabe bei einem niedrigeren Druck als die Trennung der Analyten erfolgen.

Als erstes wurde der Einfluß des Drucks bei Injektion untersucht. Dazu wurden 10 µL eines Butylzinnstandards bei unterschiedlichen Injektionsdrücken wiederholt ins System injiziert.

Wie Abbildung 69 demonstriert, kommt es bei zu geringen Drücken und damit Träggasflußraten zur Peakdeformation der leichter flüchtigen Ethylderivate der Verbindungen MBT und DBT.

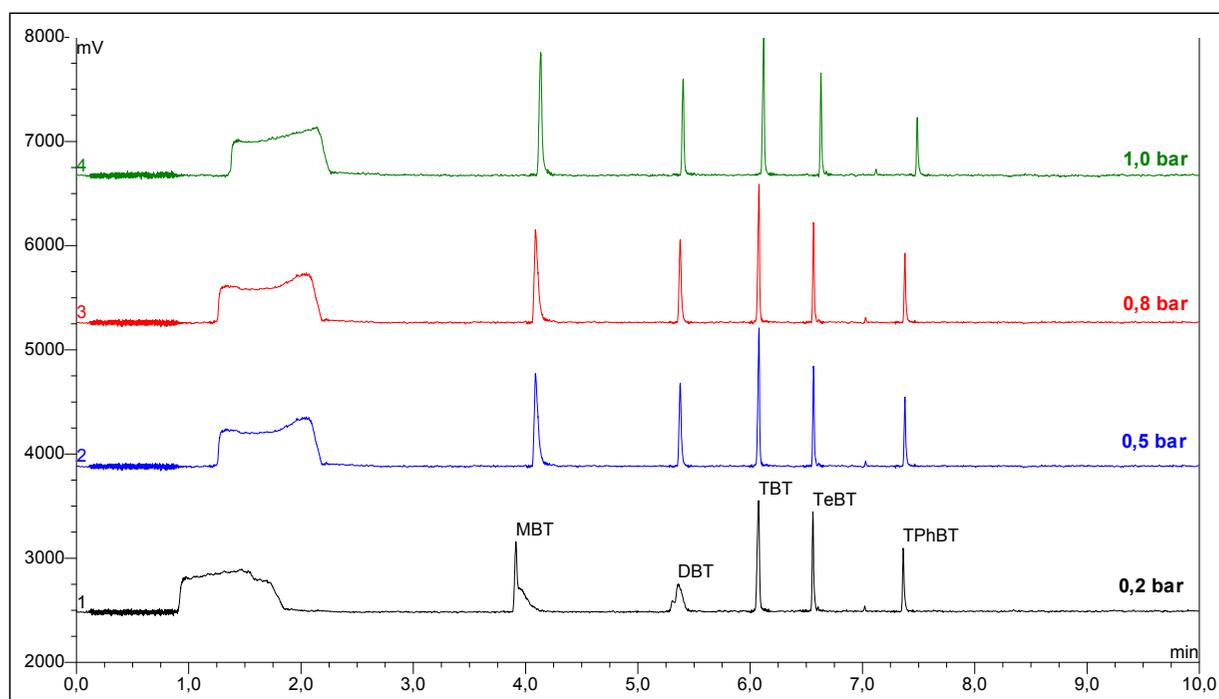


Abbildung 69: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards

Dies läßt sich für Monobutylzinn (MBT) auch gut in Abbildung 70, einer Darstellung der unterschiedlichen Peaksymmetrien in Abhängigkeit vom Druck in ablesen.

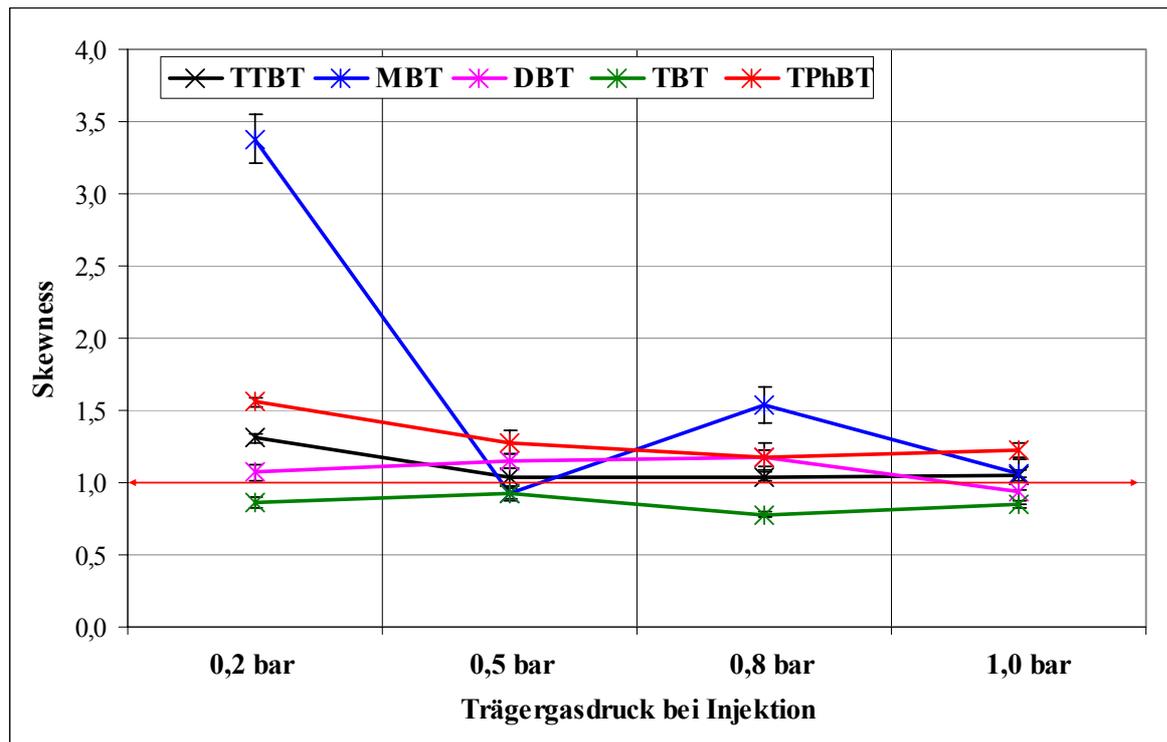


Abbildung 70: Peaksymmetrie der erhaltenen Zinnspezies signale bei unterschiedlichen Injektionsdrücken

Ab einem Injektionsdruck von 0,5 bar, was bei einer Injektionstemperatur von 56°C bei Wasserstoff einer Flußrate von 0,48 mL/min entspricht, treten keine Probleme mehr auf. Obwohl sich die Signalsymmetrie bei 0,8 bar noch leicht verbessern läßt, wurde trotzdem 0,5 bar als Injektionsdruck gewählt. Denn wenn größere Mengen injiziert werden, was hinsichtlich der Verbesserung der Nachweisgrenzen im weiteren angestrebt wurde, kommt es bei größeren Drücken und Volumina zu massiven Druckschwankungen nach der Injektion. Das System zeigt Überladung an, und die automatische Drucküberwachung führt im Extremfall zum Abbruch der Messung.

3.3.3.2.3 Trägergasdruck während der Trennung

Nachdem große Injektionsvolumina nur durch Realisierung eines Trägergasdruckgradienten möglich waren und der Injektionsdruck, wie im vorangegangenen Kapitel 3.3.3.2.2 beschrieben, optimiert war, wurde der optimale Trägergasdruck während der Trennung entwickelt. Dazu wurde ein Butylzinnstandard bei unterschiedlichen Trägergasdrücken während der Trennung chromatographiert. Abbildung 71 zeigt den wichtigen Einfluß des Trägergasdrucks auf die Retentionszeiten der einzelnen Zinnspezies.

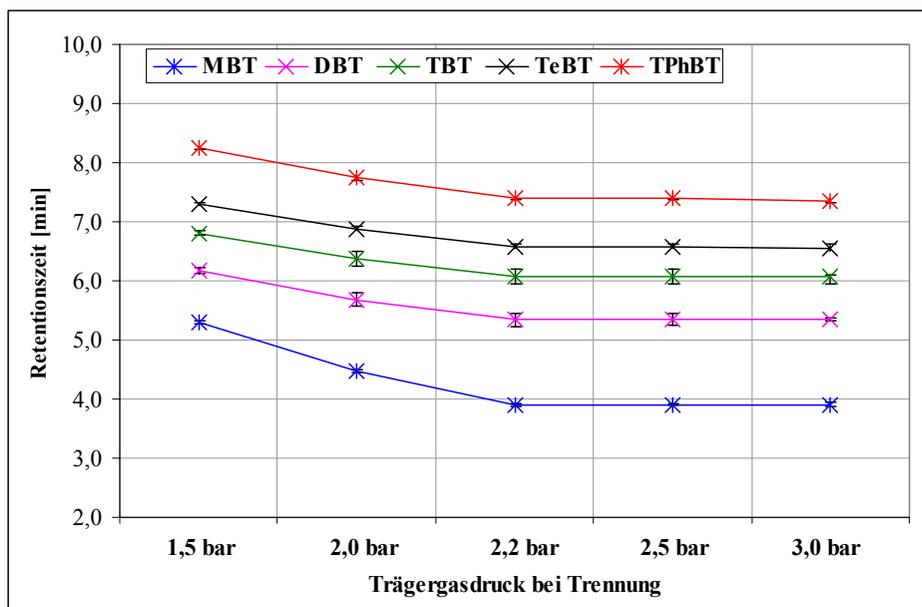


Abbildung 71: Einfluß des Trägergasdrucks während der Trennung auf die Retentionszeiten der verschiedenen ethylierter Butylzinnspezies

Eine Erhöhung des Trägergasdrucks bis zu 2,2 bar während der Trennung führt zu einer Verringerung der Retentionszeiten der Butylzinnspezies. Der Einfluß auf die am leichtesten flüchtige Komponente, das Monobutylzinnderivat, ist erwartungsgemäß am stärksten. Dies gilt auch hinsichtlich der erhaltenen Signalsymmetrie, wie Abbildung 72 verdeutlicht.

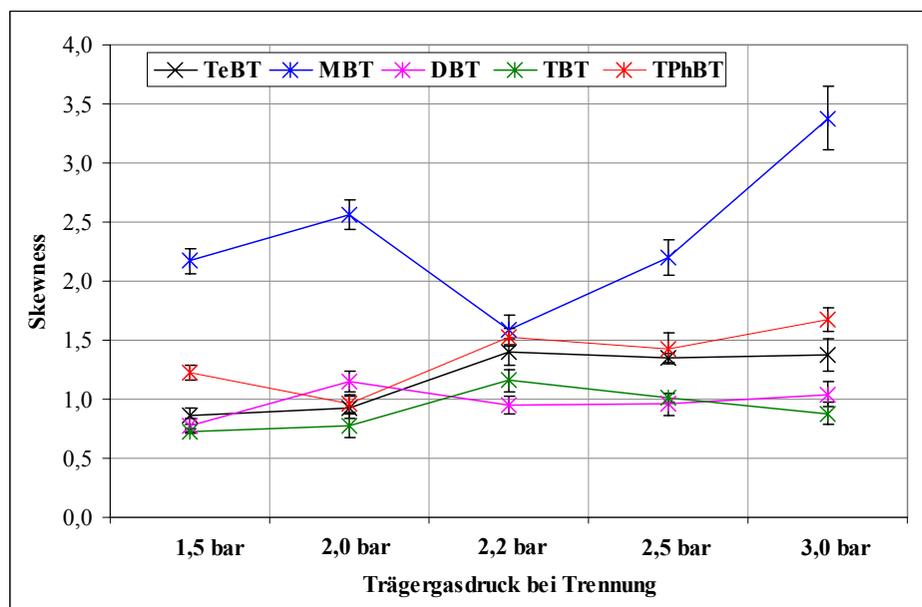


Abbildung 72: Signalsymmetrie der verschiedenen ethylierten Butylzinnspezies bei unterschiedlichen Trägergasdrücken während der Trennung

Optimale Peak- Symmetrien wurden für die Ethylderivate von Triphenylbutylzinn- (TPBT), Tetrabutylzinn- (TTBT) und Tributylzinn- (TBT) bei einem Trägergasdruck von 2 bar während der Trennung erreicht. Die leichter flüchtigen ethylierten Spezies von MBT und DBT erreichten erst bei 2,2 bar beste Signalsymmetrie.

Als Kompromiß für die Trennung wurde 2,2 bar als optimierter Trägergasdruck gewählt. Die leichte Verschlechterung der Peaksymmetrien bei den schwerer flüchtigen Spezies wurde angesichts der deutlichen Verbesserung für MBT hingenommen.

3.4 Maximierung des Injektionsvolumens

Um ein maximales Nachweisvermögen zu erreichen, ist neben einem nachweisstarken Detektor die injizierte Probenmenge möglichst groß zu wählen. Bei dem geringen Säulendurchmesser der trennstarken Kapillarsäulen ist normalerweise ein Injektionsvolumen von 0,5 bis 1 μL maximal möglich, insbesondere, wenn mit On- Column Proben- aufgabetechnik gearbeitet wird.

Das maximal mögliche Probenaufgabevolumen läßt sich aber durch das Vorschalten eines Retentiongaps, siehe Kapitel 2.9.2, verbessern. Dabei nimmt die Effizienz der Trennung nicht ab, sondern wird größer und Peakdeformation wird verhindert. Die eingespritzte Probe wird, wie bei einer Einspritzung ohne Retentiongap, an der Innenwand der Vorsäule als Flüssigkeitsfilm verteilt. Sobald das Temperaturprogramm gestartet wird, verdampft das Lösungsmittel und wird vom Trägergas mitgenommen. Die Analyten verdampfen später bei höherer Temperatur und werden nach Erreichen der Trennsäule von der stationären Phase aufgehalten. Das führt zu einer Aufkonzentrierung der Injektionsbande und macht größere Injektionsvolumina möglich, ohne die Qualität der Trennung oder der Signale zu beeinträchtigen.

Man rechnet mit ca. 30 cm Retentiongap pro μL Lösungsmittel [260]. In dieser Arbeit wurde für die Messungen ein 10 m Retentiongap (530 μm ID) verwendet, damit sollten ca. 30 μL Injektionsvolumen theoretisch möglich sein.

Die bei unterschiedlichen Injektionsvolumina in Abbildung 73 erhaltenen Chromatogramme zeigen aber, daß es schon bei Volumina $> 20 \mu\text{L}$ zur Aufspaltung des MBT- Signals kommt.

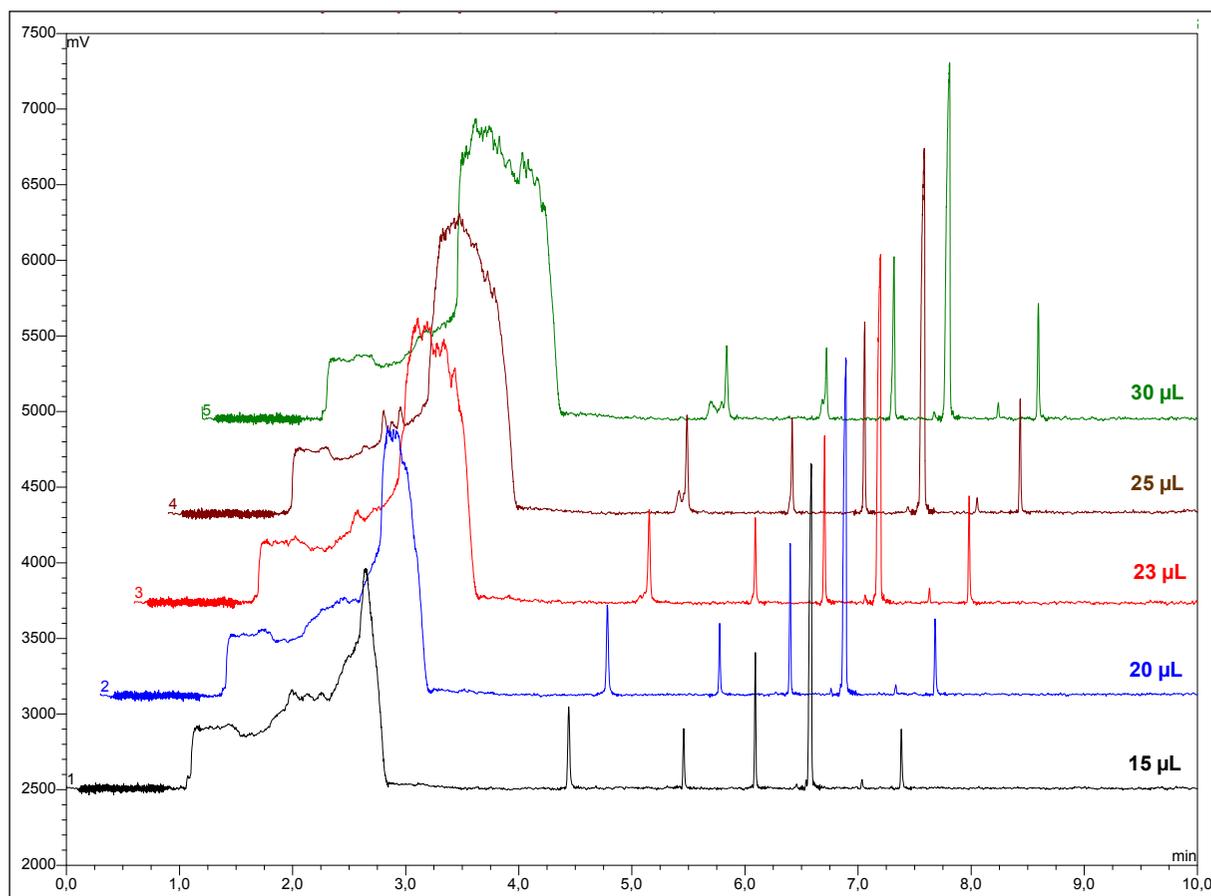


Abbildung 73: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards bei verschiedenen Injektionsvolumina und einem Injektionsdruck von 0,5 bar

Ab 25 µL Injektionsvolumen ist eine seriöse Auswertung nicht mehr möglich. Bei 30 µL spaltet auch der DBT- Peak auf. Demnach wären 20 µL die maximal mögliche Beladung des chromatographischen Systems.

Allerdings wurde in Kapitel 3.3.3.2.2 bereits gezeigt, daß der Trägergasdruck während der Injektion einen wesentlichen Einfluß auf die Signaldeformation hat. Injiziert man 25 µL bei abgesenktem Injektionsdruck, kommt es zu keinen Überladungserscheinungen, wie Abbildung 74 zeigt.

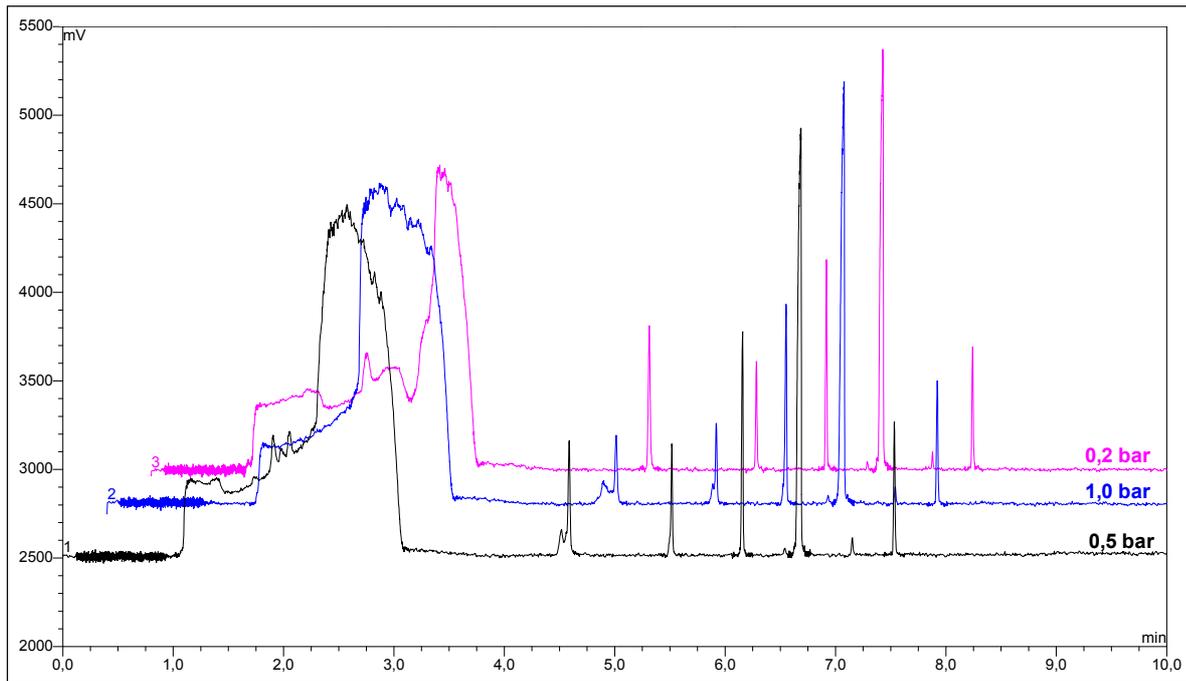


Abbildung 74: Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards bei einem Injektionsvolumen von 25 μL bei verschiedenen Trägergasinjektionsdrücken

Eine weitere Steigerung des Injektionsvolumens ist, wie Abbildung 75 zeigt, mit dem auf 0,2 bar reduzierten Injektionsdruck nicht mehr möglich.

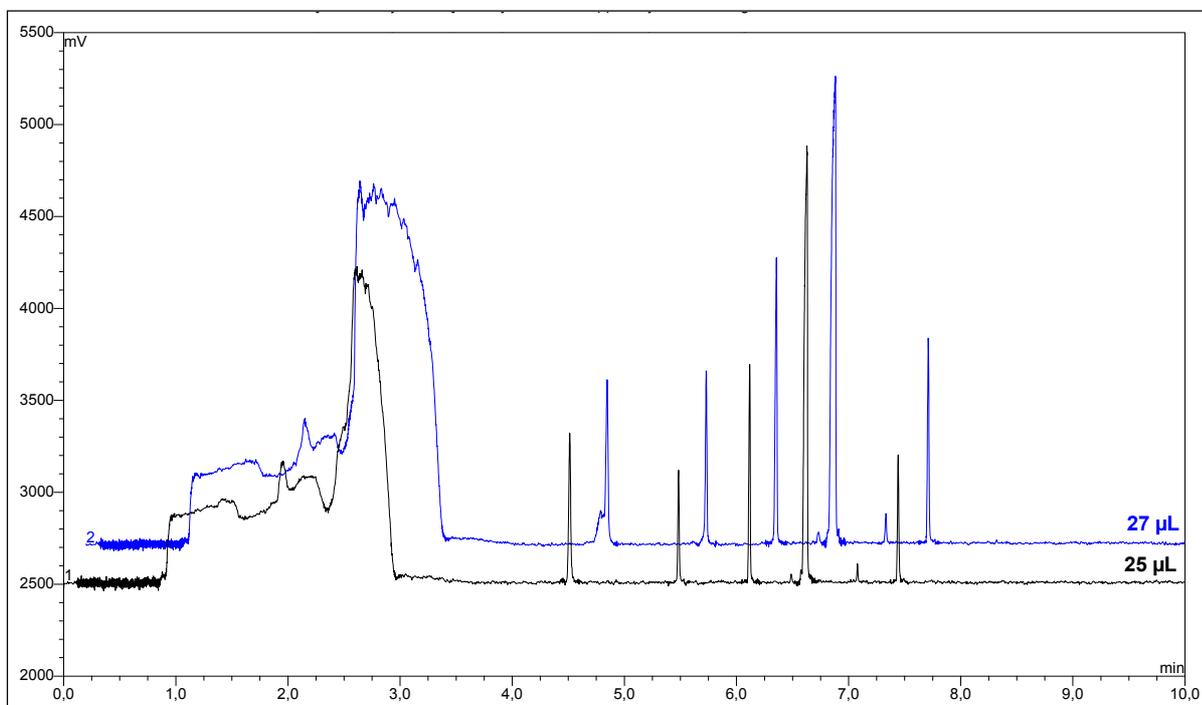


Abbildung 75: Vergleich der Chromatogramme eines ethylierten Butylzinnstandards bei einem Trägergasinjektionsdruck von 0,2 bar und 25 bzw. 27 μL Injektionsvolumen.

Da sich der Träg gasdruck ebenfalls nicht mehr weiter reduzieren ließ, ohne Substanzverluste zu provozieren, war damit das maximal zu injizierende Volumen auf 25 μL festgelegt. In der Praxis sind diese großen Volumina aber nur schwer zu handhaben, weil das große Volumen durch die winzige Injektionsnadel strömen muß. Insbesondere wenn Sedimentextrakte vermessen werden, kann die Nadel durch Matrixbestandteile verstopfen.

3.5 Bestimmung der Verfahrenskenngrößen des GC-QF/AAS - Systems

Nach Abschluß der Optimierung aller Systemparameter wurden zur Beurteilung der Güte des Verfahrens und der erhaltenen Analyseergebnisse die Verfahrenskenngrößen bestimmt.

Da die relative Methode der Absorption entsprechend Lambert- Beerschem- Gesetz eine lineare Funktion der Konzentration der Zinnspezies ist, wurden mit dem gekoppelten GC-QF/AAS- System 8 verschieden konzentrierte Butylzinnstandards zwischen 0,10 und 12 $\mu\text{g/mL}$ jeweils 3mal vermessen und einer linearen Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unterzogen.

Für die Kalibrierung wurden die in Tabelle 15 dargestellten optimierten Bedingungen gewählt:

Tabelle 15: GC-QF/AAS- Bedingungen für die Kalibrierung

Gerät	Parameter	Standard-Einstellung
AAS	Wellenlänge	224,6 nm
	Lampenstrom	7 mA
	Boost-Strom	15 mA
	Spaltbreite	0,1 mm
	D ₂ -Untergrundkorrektur	Aus
Interface	Temperatur der Transferline	300°C
	Temperatur des Interfaces	380°C
	Temperatur der Küvette	700°C
	Reaktandgasflußrate Wasserstoff	1001 mL/min
	Reaktandgasflußrate Preßluft	245 mL/min
Gaschromatograph	Retentiongap	HP Retention Gap (530 µm, 2x 5 m, uncouted, deactivated)
	Trennsäule	Kapillarsäule HP-5, (5% Diphenyl-, 95% Dimethylsiloxan, 25 m, ID 0,20 mm, Filmdicke: 0,50 µm)
	Trärgas	Wasserstoff 5.6
	Injektionsflußrate	0,2 mL/min
	Trennflußrate	3,0 mL/min
	Temperaturprogramm	56°C Starttemperatur mit 60°C/min auf 100°C heizen mit 10°C/min auf 140°C heizen mit 70°C/min auf 260°C heizen 260°C 3 Minuten halten
	Injektionsvolumen	1 µL

Die erhaltenen Regressionsgraden sind in den Abbildungen 76 bis 80 dargestellt.

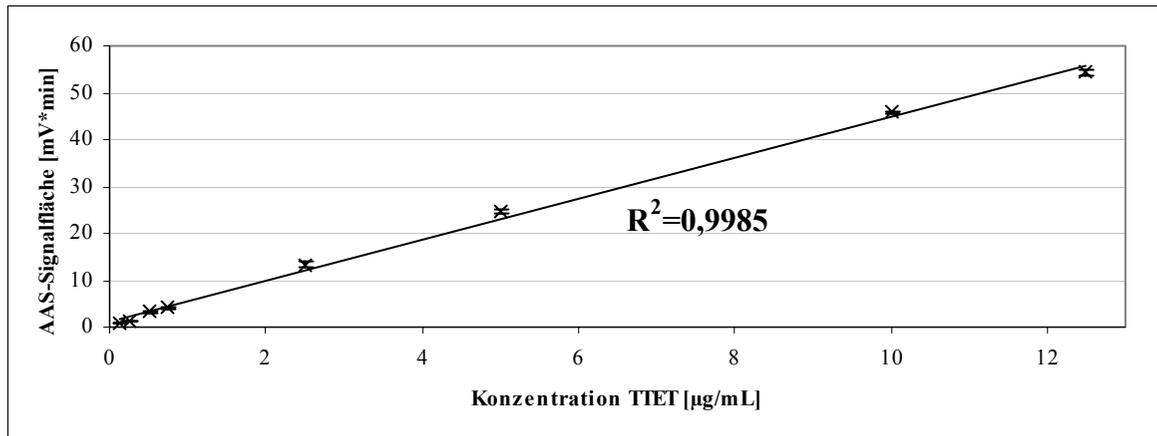


Abbildung 76: Kalibriergrade für Tetraethylzinn

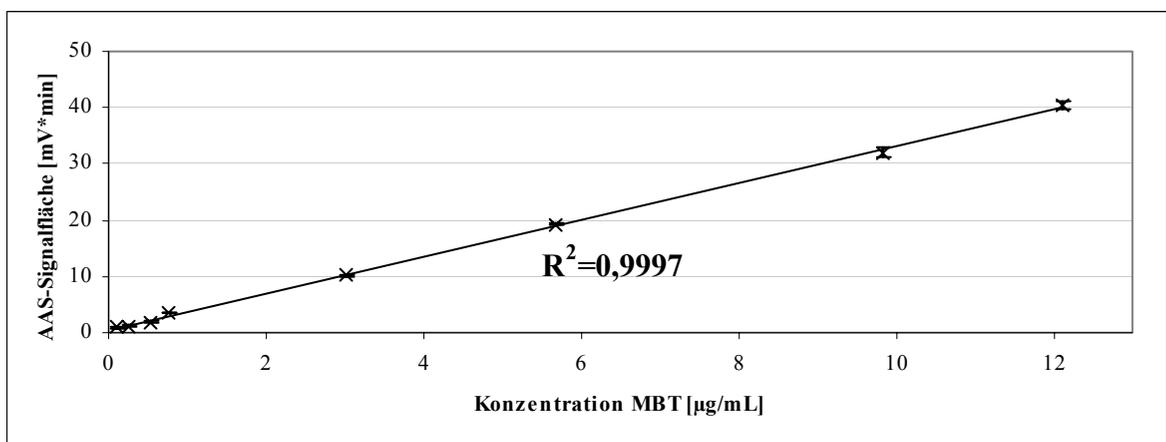


Abbildung 77: Kalibriergrade für Monobutylzinn nach Derivatisierung als Butyltriethylzinn

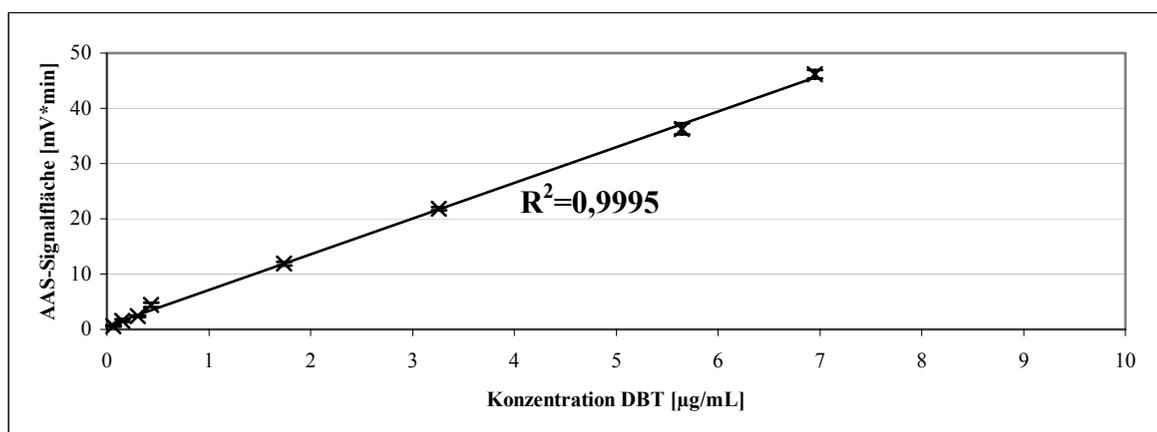


Abbildung 78: Kalibriergrade für Dibutylzinn nach Derivatisierung als Dibutyldiethylzinn

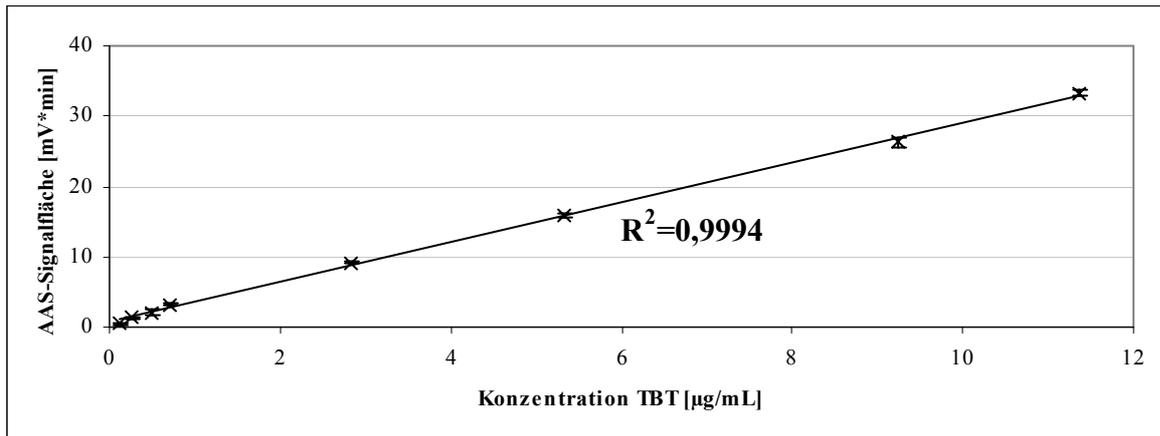


Abbildung 79: Kalibriergrade für Tributylzinn nach Derivatisierung als Tributylethylzinn

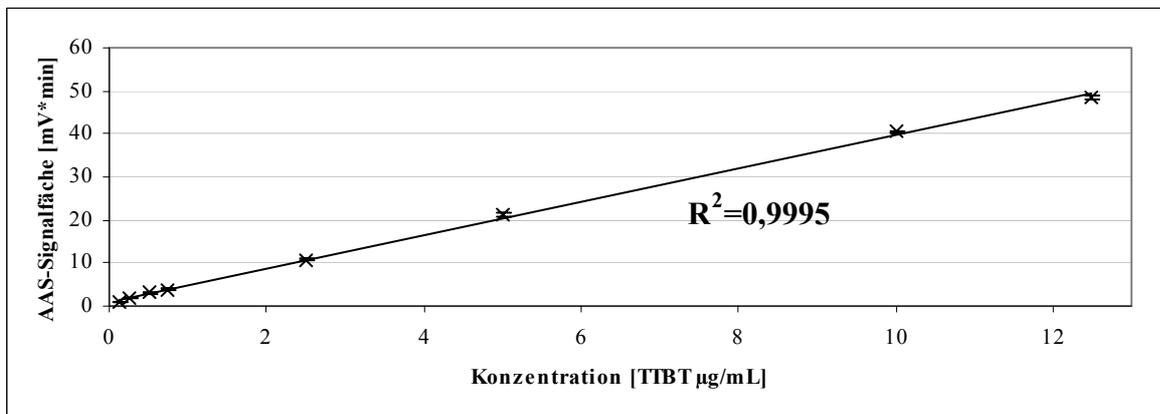


Abbildung 80: Kalibriergrade für Tetrabutylzinn

Exemplarisch wird das Chromatogramm des $5 \mu\text{g/mL}$ Butylzinnstandards in Abbildung 81 gezeigt.

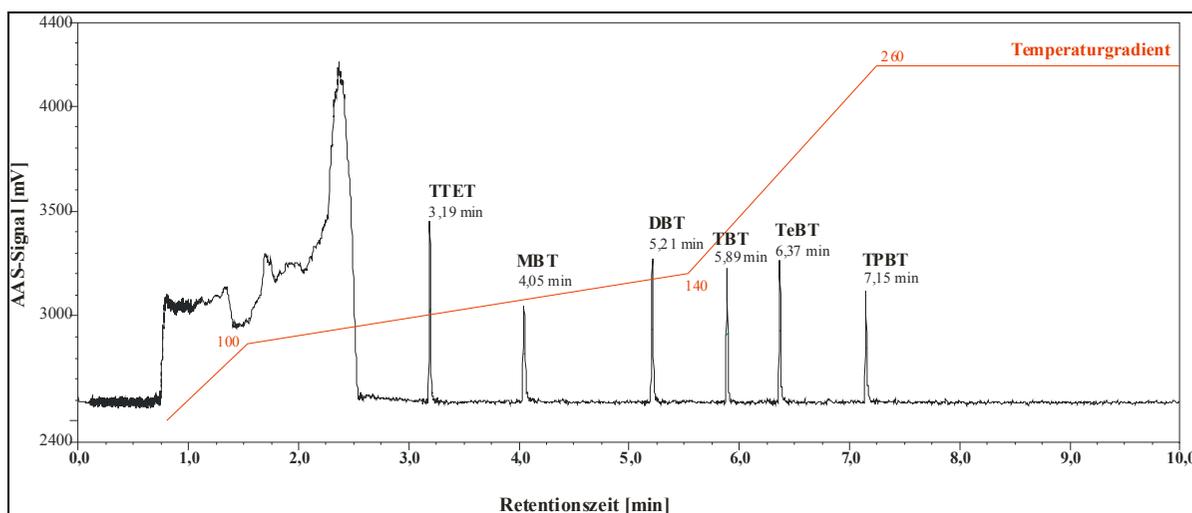


Abbildung 81: Chromatogramm eines ethylierten 5 µg/mL Butylzinnstandards unter optimierten Systembedingungen

Innerhalb von etwas mehr als 7 Minuten lassen sich die umweltrelevanten Butylzinnpezies, Tetraethylzinn (TTET) (aus der Alkylierung von anorganischem Zinn), Mono-butylzinn (MBT), Dibutylzinn (DBT), Tributylzinn (TBT), Tetrabutylzinn (TTBT) und Triphenylbutylzinn (TPBT), welcher als interner Standard genutzt werden kann, problemlos trennen.

Zur Bestimmung der Nachweis- und Erfassungsgrenzen ist die Leerwertmethode ungeeignet, da dem Leerwert kein Integral zugeordnet werden kann. Deshalb erfolgte die Bestimmung nach der Kalibriergradenmethode der DIN 32 645 [261].

Danach ist unter der **Nachweisgrenze** derjenige Gehalt zu verstehen, der unter Verwendung der ermittelten Kalibrierfunktion dem Meßwert zugeordnet wird, bei dem bei Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit erkannt wird, daß der Gehalt des Analyten in der Analysenprobe größer als derjenige in einer Leerprobe ist.

Unter der **Erfassungsgrenze** ist der derjenige Gehalt zu verstehen, bei dessen Überschreitung unter Zugrundelegung einer festgelegten Irrtumswahrscheinlichkeit eine quantitative Bestimmung möglich ist.

Die nachfolgende Tabelle 15 faßt die das System kennzeichnenden Kalibrierkenngrößen zusammen.

Tabelle 16: Übersicht der Verfahrenskennndaten des Systems

Kalibrierkenngröße	Zinnspezies				
	TTET	MBT	DBT	TBT	TTBT
Steigung [mV's mL μg^{-1}]	4,376	3,266	6,461	2,839	3,877
Standardabweichung der Steigung [mV's mL μg^{-1}]	0,051	0,016	0,045	0,021	0,027
Ordinatenabschnitt [mV's]	1,161	0,484	0,660	0,702	1,033
Reststreuung [mV's]	0,657	0,203	0,320	0,247	0,342
Analysenfunktion	$x(y)=0,228y$ -0,253	$x(y)=0,306y$ -0,146	$x(y)=0,155y$ -0,100	$x(y)=0,352y$ -0,242	$x(y)=0,258y$ -0,262
Verfahrensstandard- abweichung [$\mu\text{g mL}^{-1}$]	0,150	0,062	0,049	0,087	0,088
Relative Verfahrensstan- dardabweichung [%]	3,8	1,5	2,1	2,3	2,2
Pearsonscher Korrelationskoeffizient	0,9985	0,9997	0,9995	0,9994	0,9995
Nachweisgrenze [$\mu\text{g mL}^{-1}$]	0,286	0,12	0,095	0,168	0,168
Nachweisgrenze [$\mu\text{g Sn mL}^{-1}$]	0,145	0,081	0,049	0,068	0,058
Nachweisgrenze [pg Sn abs.]	145	81	49	68	58
Erfassungsgrenze [$\mu\text{g mL}^{-1}$]	0,573	0,239	0,191	0,335	0,337
Erfassungsgrenze [$\mu\text{g Sn mL}^{-1}$]	0,289	0,161	0,097	0,137	0,115
Erfassungsgrenze [pg Sn abs.]	289	191	97	137	115

Die ermittelten Nachweisgrenzen des GC-QF/AAS- Systems liegen für die umweltrelevanten Butylzinnspezies zwischen 49 und 81 ppb abs. Damit erreicht das entwickelte System im Vergleich zu anderen GC-QF/AAS- Systemen, geringfügig bessere Werte. Diese werden mit Nachweisgrenzen zwischen 50-100 ppb abs. angegeben [148]. Beim Vergleich muß außerdem berücksichtigt werden, daß die Berechnung der Nachweisgrenzen in dieser Arbeit nach der Kalibriergradenmethode der DIN 32645 erfolgte, in der Leerwert durch Extrapolation

ermittelt wird, was in aller Regel durch größere Unsicherheit zu schlechteren Nachweisgrenzen führt.

Die Werte für die Erfassungsgrenze liegen etwa um den Faktor 2 höher, dies entspricht der Erwartung.

Die relative Verfahrensstandardabweichung erreicht für Kalibrierstandards mit 1,5-3,8% sehr gute Werte, so daß die meßtechnischen Voraussetzungen für die routinemäßige Untersuchung von realen Proben geschaffen waren.

3.6 Entwicklung einer angepaßten Probenvorbereitung

Bevor das wie in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene, weiterentwickelte gekoppelte Trenn- und Detektionssystem zum Einsatz kommen kann, müssen die Proben auf reproduzierbare Weise in eine meßbare Form überführt werden.

Für die Messung von Butylzinnpezies in Sedimenten bedeutet dies, daß die Zinnpezies zunächst von der Matrix abgelöst und in Lösung gebracht werden müssen. Die ionischen Zinnverbindungen sind, wie in Kapitel 2.9.1 beschrieben, allerdings nicht GC-gängig und müssen für die gaschromatographische Trennung in einem weiteren Schritt vollständig alkyliert werden.

Anschließend ist zur Schonung des Trennsystems eine Reinigung notwendig.

Obwohl in der Literatur bereits eine Vielzahl von Extraktionsverfahren für Zinnpezies aus Sedimenten publiziert wurden, gibt es kein DIN-Verfahren. Die verschiedenen Autoren geben für ähnliche Probenvorbereitungen zum Teil stark variierende Wiederfindungsraten an und Ceulemans und Adams et al. [262] schreiben zu Recht, daß viele Wiederfindungsraten, insbesondere für das polare Monobutylzinn zweifelhaft sind.

Aus diesem Grund konnte für diese Arbeit nicht einfach das „beste“ Verfahren aus der Literatur ausgewählt werden, sondern es wurden eigene Untersuchungen zur Wahl des geeignetsten Verfahrens angestellt.

Da jedoch Veränderungen der Spezies, wie sie bei der Trocknung von Sediment auftreten, vermieden werden sollten, mußte ein Verfahren gewählt werden, das in der Lage ist, feuchte Sedimente zu extrahieren. Dies realisieren nur wenige literaturbekannte Verfahren.

3.6.1 Extraktion mit Natriumtetraethylborat

Eines dieser Verfahren ist die sog. erweiterte Natriumtetraethylboratmethode nach Kuballa [64], die bereits für die Untersuchung der Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe eingesetzt wurde [19].

Diese Methode bietet den Vorteil der Umsetzung in wäßriger Phase, so daß eine Alkylierung noch in Gegenwart der Sediment-Matrix erfolgen kann. Das Sediment muß dabei nicht getrocknet vorliegen, wodurch Veränderungen der Spezies nicht zu erwarten sind.

Ein Schema dieser Methode zeigt Abbildung 82.

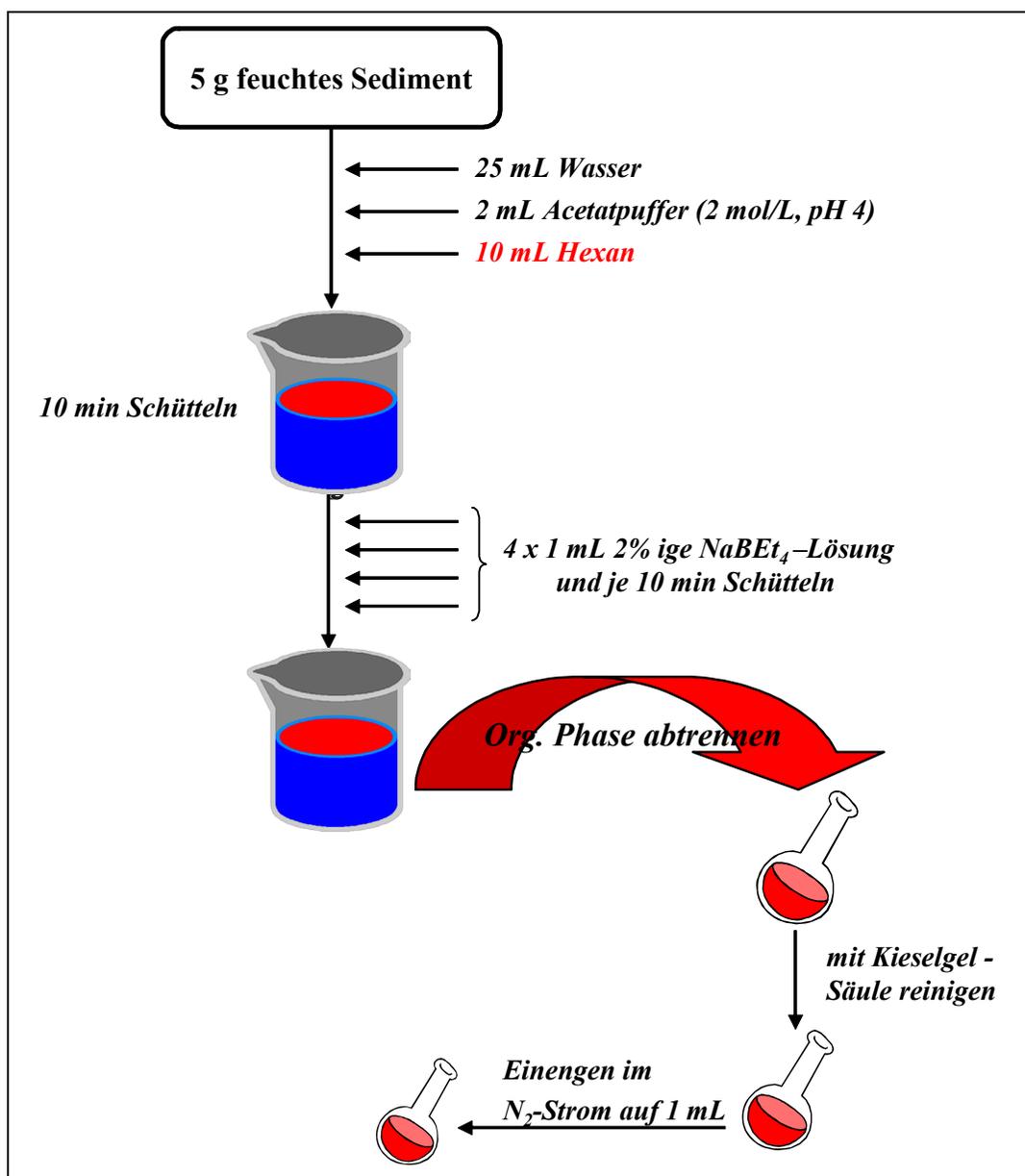


Abbildung 82: Erweiterte Natriumtetraethylboratmethode zur Extraktion und Derivatisierung von Zinnspezies aus Sedimenten nach Kuballa [64]

Dieses Verfahren wurde abgeändert, indem als organisches Lösungsmittel nicht Hexan, sondern das weniger toxische Isohexan gewählt wurde. Außerdem wurde die Reinigung des Extrakts mit einer Aluminiumoxid-gefüllten Säule durchgeführt.

Anschließend wurden die mit diesem Verfahren erzielbaren Wiederfindungsraten der umweltrelevanten Butylzinnverbindungen, MBT, DBT und TBT ermittelt. Da es kein Standardreferenz-Sediment gibt, mußte die Bestimmung der Wiederfindungsraten mit Hilfe eines selbst dotierten Sediments erfolgen.

Weil die Methode schließlich für die Untersuchung von Sedimenten des Oder-Flußsystems eingesetzt werden sollte, wurden jeweils 5 g feuchtes, Zinnspezies-freies Sediment der Oder

mit je 250 µg der drei Butylzinnpezies dotiert, 20 Minuten gewartet, um den Zinnorganyle Gelegenheit zu geben, sich an die Matrix zu binden und 3mal nach dem o. a. Verfahren extrahiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 mit den Literaturdaten zusammengefaßt.

Tabelle 17: Wiederfindungsraten der umweltrelevanten Butylzinnpezies nach der erweiterten Natriumtetraethylborat -Methode.

Zinnpezies	Wiederfindungsrate [%]	
	Eigene Untersuchung	Nach Kuballa [64]
Monobutylzinn (MBT)	19 ± 7	76 ± 5
Dibutylzinn (DBT)	65 ± 1	86 ± 4
Tributylzinn (TBT)	67 ± 1	92 ± 4

Die Wiederfindungsraten der Literatur werden für die Odersedimentproben nicht erreicht. Es ist aber fragwürdig, ob dies durch Unterschiede zwischen den Odersedimenten und den Elbsedimente erklärt werden kann. Eine weitere Möglichkeit wären zu kurze Wartezeiten nach Dotierung des Sediments, was bessere Wiederfindung vortäuschen könnte.

3.6.1.1 Einfluß der Dotierung

Da kein Standardreferenzmaterial für Zinnorganyle in feuchtem Sediment zur Verfügung steht, ist die Bestimmung der Wiederfindungsraten mit Hilfe von selbst dotierten Sedimenten alternativlos. Es war aber sicherzustellen, daß nach Dotierung der Sedimente und vor Beginn der Extraktion ausreichend Zeit verstreicht, damit eine Wechselwirkung mit der Matrix entsteht. Andernfalls ist mit unrealistisch guten Wiederfindungsraten zu rechnen.

In der Vergangenheit wurden die Wartezeiten individuell unterschiedlich und „nach Gefühl“ gewählt. In der Regel sind sie zudem in der Literatur nicht aufgeführt, so daß ein Vergleich unmöglich ist.

Es wurde daher der Einfluß der Zeit, die nach Dotierung verstreicht, bevor mit der Extraktion begonnen wird untersucht. Dazu wurden die in Kapitel 3.6.1 durchgeführten Extraktionsversuche nach verschiedenen Wartezeiten nach Dotierung des Butylzinnstandards wiederholt, mit dem GC-QF/AAS- System vermessen und die Wiederfindungsraten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Wiederfindungsraten der Butylzinnpezies bei unterschiedlichen Wartezeiten nach Dotierung und Extraktion mit der erweiterten Natriumtetraethylborat- Methode. (Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f=3 dar.)

Wartezeit nach Dotierung [min]	Wiederfindung [%]		
	MBT	DBT	TBT
0	52 ± 12	88 ± 10	92 ± 6
3	29 ± 6	84 ± 7	86 ± 6
5	25 ± 7	74 ± 4	90 ± 9
10	19 ± 4	68 ± 5	72 ± 10
15	19 ± 12	65 ± 1	67 ± 1
20	20 ± 5	63 ± 3	65 ± 4
30	19 ± 5	64 ± 6	66 ± 4
60	20 ± 2	59 ± 6	65 ± 5

Die Wiederfindungsraten für die dotierten Butylzinnpezies sind tatsächlich besser, wenn nur kurze Zeit vor Beginn der Extraktionsprozedur verstreicht.

Am schnellsten wird bei Monobutylzinn nach 10 Minuten Wartezeit vor Beginn der Extraktion eine stabile Wiederfindung erreicht, dies läßt sich durch die größere Polarität dieser Verbindung gegenüber den übrigen erklären.

Bei Dibutylzinn und Tributylzinn wird nach 15 Minuten keine Veränderung in den Wiederfindungsraten mehr beobachtet.

Als ausreichend für die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Matrix und Dotierstand kann daher eine Wartezeit von 15 Minuten angesehen werden. Ob damit natürliche Bindungsverhältnisse erreicht werden, kann nicht beantwortet werden, denn Umweltbedingungen lassen sich im Labor praktisch nicht realisieren.

Dennoch zeigt die Untersuchung, daß aus unterschiedlichen und mangelhaften Wartezeiten nach Dotierung des Sediments die z. T. großen Unterschiede in den Wiederfindungsraten resultieren können.

3.6.1.2 Vorbehandlung der Matrix

Die erreichbaren Wiederfindungsraten der o. a. Natriumtetraethylboratmethode sind zwar tolerierbar und stellen besonders für das Monobutylzinn eine deutliche Verbesserung gegenüber älteren Methoden dar [7], jedoch sollten besonders die weniger polaren Verbindungen Dibutylzinn und Tributylzinn noch besser extrahierbar sein.

Die Extraktionsparameter „Menge an Natriumtetraethylborat“, „pH-Wert“ und „Reaktionszeit“ sind in der Vergangenheit bereits häufig auf ihren Einfluß hin untersucht worden. Ein pH-Wert von ca. 4, eine Natriumtetraethylboratmenge von ca. 0,5 mmol und eine Reaktionszeit von 10 Minuten haben sich dabei als optimal bei verschiedenen Sedimentmatrizes herausgestellt. Diese Derivatisierungsparameter werden sich daher nicht weiter verbessern lassen.

In der Speziesanalytik werden allerdings häufig der Derivatisierung bestimmte Vorbehandlungen der Matrix vorgeschaltet, um die Spezies von der Matrix abzulösen. Damit läßt sich häufig die Wiederfindung verbessern. Es besteht jedoch auch immer die Gefahr, Spezies zu zerstören oder umzuwandeln. Die o. a. erweiterte Natriumtetraethylboratmethode wurde hinsichtlich der Extraktion und des Nachweises von Methyl-, Butyl-, Oktyl- und Phenylzinnspezies optimiert. Dabei wurde auf die labileren Phenylzinnverbindungen und die leichter flüchtigeren Methylzinnverbindungen Rücksicht genommen und keine Vorbehandlung des Sediments gewählt.

In dieser Arbeit wurde auf die Einbeziehung dieser Spezies bewußt verzichtet und die Extraktion nur hinsichtlich der weniger empfindlichen, aber bedeutendsten, Butylzinnspezies optimiert. Dazu wurden verschiedene Vorbehandlungen der Matrix auf ihre Wirksamkeit zur Verbesserung der Wiederfindungsraten überprüft.

3.6.1.2.1 Ultraschall - Vorbehandlung

Zunächst sollte untersucht werden, ob die Ablösung der Zinnspezies von der Matrix mit Hilfe von Energiezufuhr in Form von Ultraschall verbessert werden kann. Dazu wurden jeweils 5 g feuchtes Sediment mit je 250 µg der drei Butylzinnspezies dotiert, 15 Minuten gewartet und anschließend nach dem in der folgenden Abbildung 83 dargestellten veränderten Verfahren extrahiert.

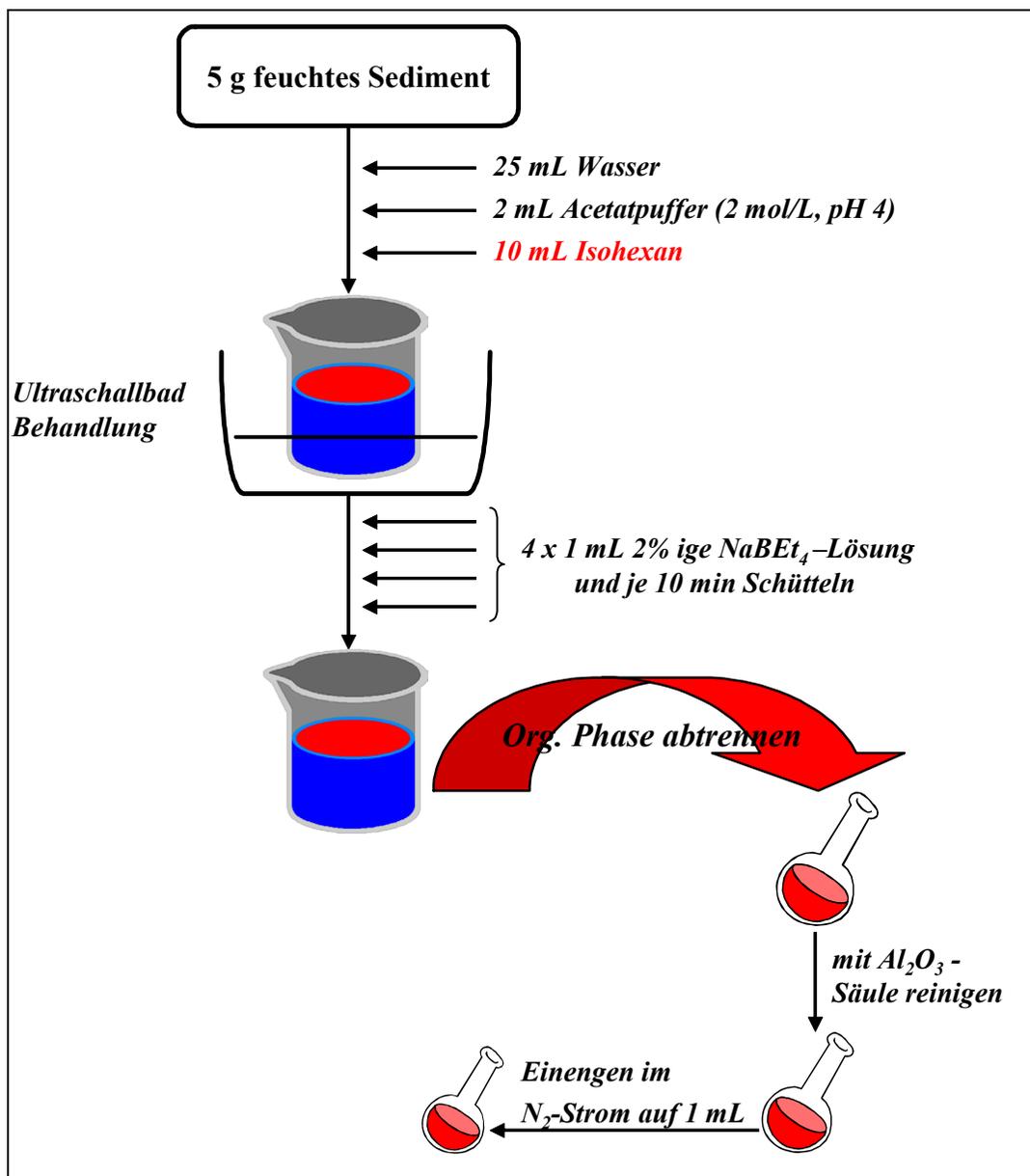


Abbildung 83: Natriumtetraethylboratmethode mit Ultraschallvorbehandlung zur Extraktion von Butylzinnspezies

Bei den durchgeführten Extraktionen wurde die Dauer der Behandlung mit Ultraschall variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 19: Wiederfindungsraten der Butylzinnspezies bei unterschiedlichen Zeiten der Ultraschall – Behandlung

(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f=3 dar.)

Dauer der Ultraschall-Behandlung [min]	Wiederfindung [%]		
	MBT	DBT	TBT
10	16 ± 4	60 ± 5	64 ± 4
30	9 ± 5	51 ± 8	62 ± 8
60	7 ± 3	45 ± 2	53 ± 4

Die Ultraschallbehandlung ist nicht dazu geeignet die Wiederfindungsraten zu verbessern. Nach 10 Minuten Ultraschallbehandlung werden annähernd dieselben Wiederfindungsraten wie ohne Beschallung gefunden. Im Laufe der Zeit nimmt die Wiederfindungsrate bei allen Spezies ab. Insbesondere bei Monobutylzinn findet eine Reduktion statt. Wahrscheinlich führt die Ultraschallbehandlung zum Abbau der Spezies oder es kommt durch Erwärmung der Lösung zu Verlust der leichter flüchtigen ethylierten Spezies.

Die Ultraschallbehandlung ist damit für die Unterstützung der Extraktion der Butylzinnspezies ungeeignet.

3.6.1.2.2 Zugabe von Salzsäure

Ein andere Möglichkeit der Vorbehandlung, die bei der Extraktion von Quecksilberorganylen [263, 264, 265, 266, 267, 268] aber auch schon bei Zinnorganylen [201] eingesetzt wurde, ist die Salzsäurezugabe, um die Zinnspezies von der Matrix zu lösen. In der Sediment-Aufschlammung wird dazu ein pH-Wert von ca. 1 eingestellt. Im Anschluß muß der pH-Wert des Extrakts wieder auf 4 angehoben werden, denn das Derivatisierungsreagenz, Natriumtetraethylborat, ist unter sehr sauren Bedingungen nicht stabil. Abbildung 84 zeigt das veränderte Extraktionsschema.

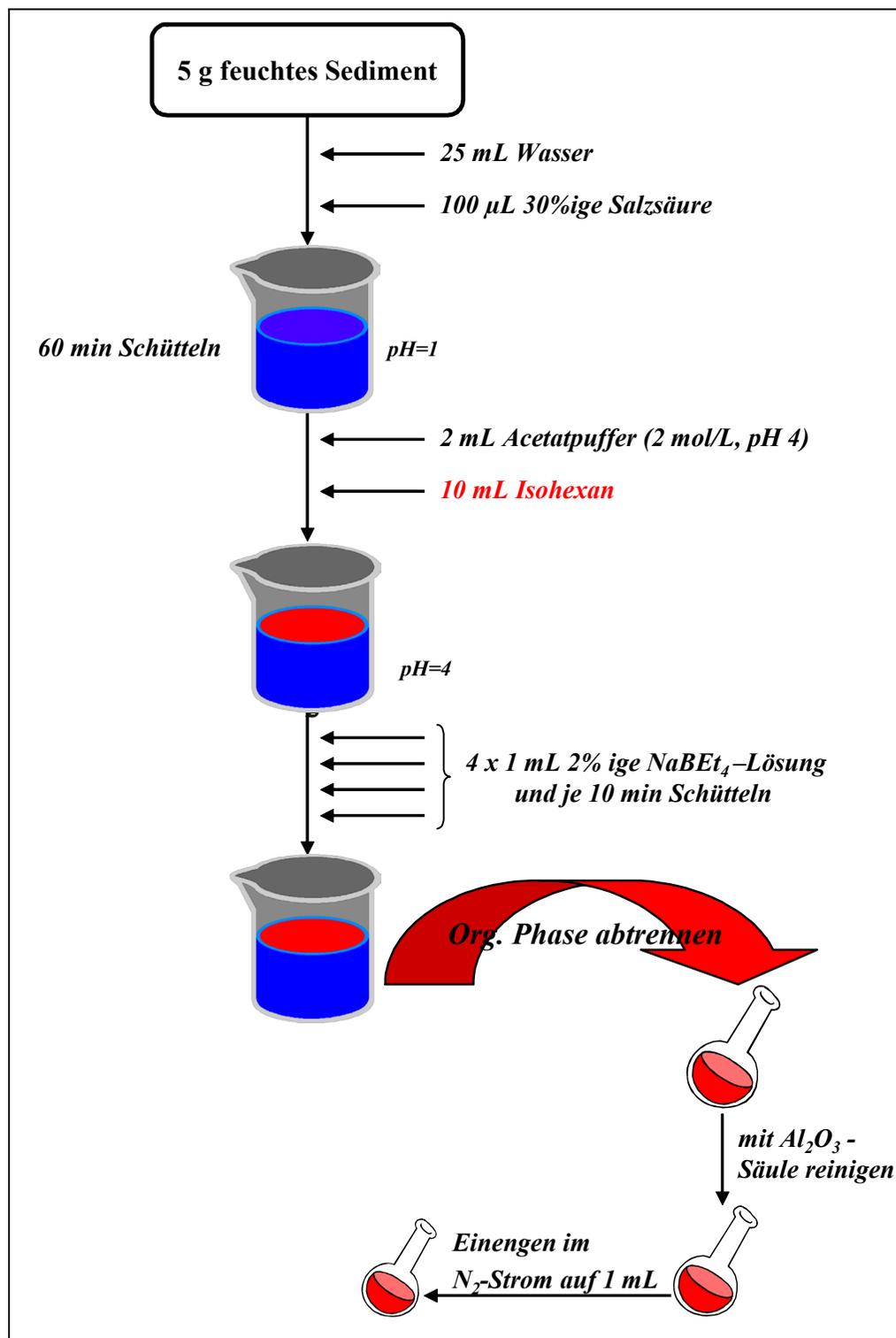


Abbildung 84: Natriumtetraethylboratmethode mit Säurevorbehandlung zur Extraktion von Butylzinnspezies

Auf diese Weise wurde 5 g feuchtes, wie in den vorherigen Versuchen dotiertes, Sediment extrahiert. Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Wiederfindungsraten der Butylzinnpezies mit Salzsäurevorbehandlung
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f=3 dar.)

Zinnspezies	Wiederfindungsrate [%]
Monobutylzinn (MBT)	33 ± 7
Dibutylzinn (DBT)	86 ± 6
Tributylzinn (TBT)	91 ± 5

Durch die zusätzliche Säurebehandlung des Sediments lassen sich die Wiederfindungsraten der Natriumtetraethylboratmethode deutlich verbessern. Die Wiederfindung von Tributyl- und Dibutylzinn verbessert sich um den Faktor 1,4. Für das polare und darum besonders schwer zu extrahierende Monobutylzinn wird sogar eine Verbesserung um den Faktor 1,7 erreicht.

Angesichts der deutlichen Verbesserung der Extraktionsergebnisse wurde diese aufwendigere, um eine Säurevorbehandlung erweiterte Methode als Probenvorbereitungsverfahren für die anschließende Untersuchung der Odersedimente gewählt.

3.6.2 Nachweisgrenzen für Sedimente

Durch die Kombination der verbesserten Natriumtetraethylborat- Extraktionsmethode mit dem gekoppelten GC-QF/AAS- System steht ein robustes und leistungsstarkes Analysenverfahren für die Routinebestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten zur Verfügung, dessen Aufbau im einzelnen in Abbildung 85 schematisch dargestellt ist.

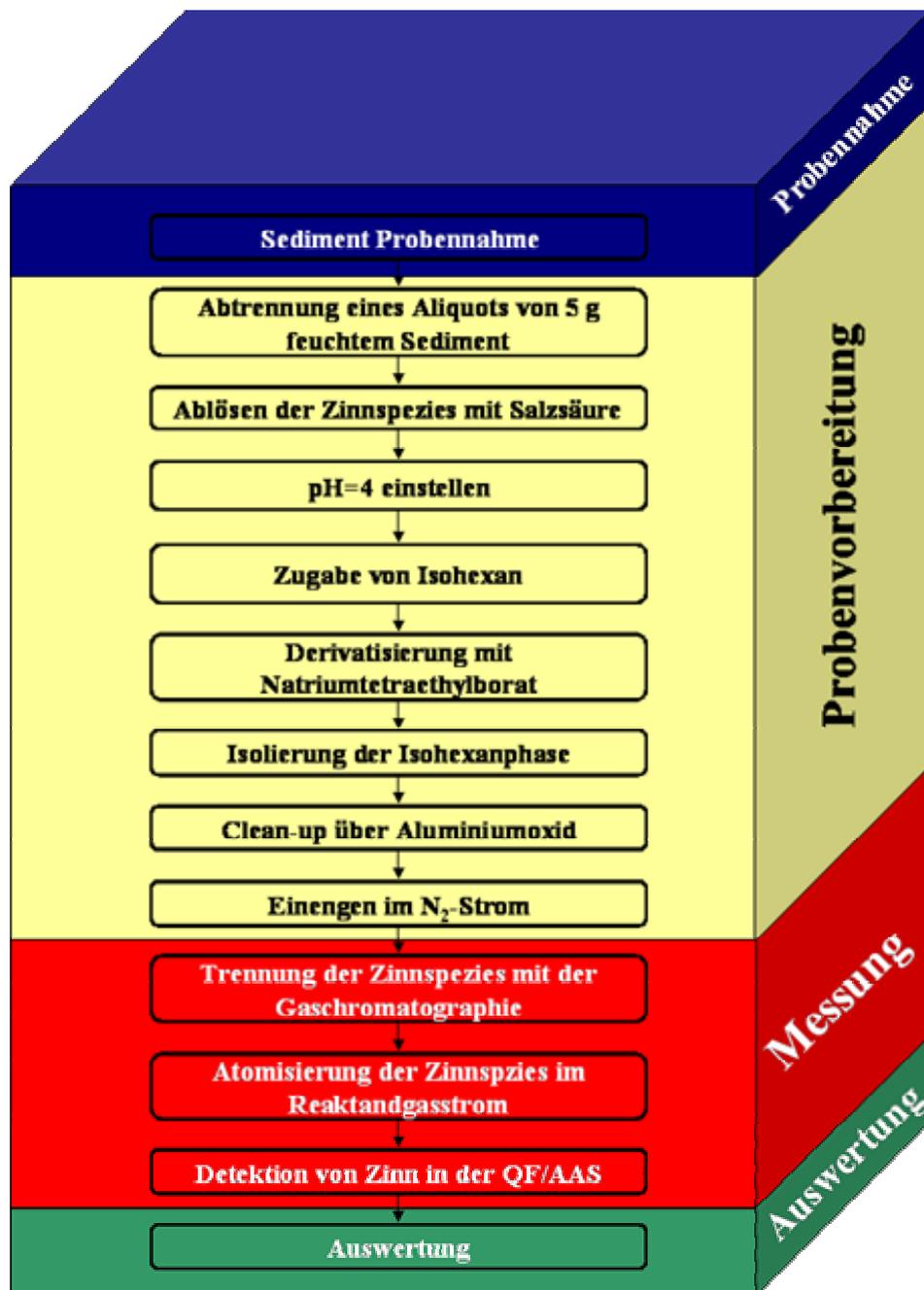


Abbildung 85: Schema des fortentwickelten gesamten Analysenverfahrens zur Speziesanalytik der Butylzinnverbindungen in Sedimenten der Oder

Die Nachweisgrenzen des Verfahrens wurden auf die Trockenmasse des Sediments bezogen. Sie errechnen sich nach Gleichung 18.

$$\text{Nachweisgrenze} = \frac{\text{Nachweisgrenze(GC - AAS)} \cdot V(\text{Extrakt})}{\text{Einwage (feuchtes Sediment)} \cdot \text{Wassergehalt}}$$

Gleichung 18

Da jedoch der Wassergehalt der feuchten Sedimente und das nach Einengen des Extrakts erhaltene Volumen nicht konstant sind, war die Berechnung nur mit Mittelwerten dieser Größen möglich. Der durchschnittliche Wassergehalt beträgt etwa 50% und das mittlere Extraktionsvolumen beträgt 0,5 mL.

Durch Abweichungen von diesen Mittelwerten sind demnach im Einzelfall auch Meßwerte möglich, die unter den angegebenen Grenzwerten liegen.

Tabelle 21 zeigt die nach Gleichung 18 ermittelten Nachweisgrenzen des gesamten Analysenverfahrens für OZV in Sedimenten.

Tabelle 21: Nachweisgrenzen des entwickelten Analysenverfahrens für Zinnspezies in Sedimenten

Zinnspezies	Nachweisgrenze [$\mu\text{g Sn/kg TS}$]
TTET	23
MBT	13
DBT	8
TBT	11
TTBT	9

3.7 Untersuchung von Sedimenten des Oderflußsystems

Die 912 km lange Oder [269] stellt mit einer Flußrate zwischen 111 und 3475 m³/s [270] (gemessen bei Hohensaaten- Finow) den sechstgrößten Süßwasserzufluß zur Ostsee dar. Ihr Einzugsgebiet umfaßt Territorien der Länder Polen, Tschechien und Deutschland.

Die Oder entspringt in zwei Quellen in einer Höhe von + 634 m N.N. rund 25 km östlich von Olmütz (Olomouc) im mährisches Odergebirge der tschechischen Ostsudeten [271]. Sie durchfließt die sog. Mährische Pforte, die Einsenkung zwischen Sudeten und Karpaten, bei Ostrau (Ostrava) in nordöstlicher Richtung bis Oderberg (Bohumín) und wendet sich dann kurz hinter der Olsa- Mündung auf polnischem Staatsgebiet nach Nordwest. Diese Richtung verfolgt sie, abgesehen von zwei nach Nord führenden Durchbrüchen bei Maltsch/Köben (Malczyce/Chobiena) und unterhalb von Neusalz (Nowa Sól), bis zur Mündung der Lausitzer Neiße (Strom- km 542,4)[271]. Nach dem Zusammenfluß wendet sich die Oder nun als polnisch-deutscher Grenzfluß in nördliche Richtung, tangiert in ihrem Verlauf unterhalb Frankfurt das rund 800 km² große eingedeichte Oderbruch [272], schwenkt dabei nach der Warthe-Mündung nordwestlich ein, um ab Hohensaaten nach Nordost bis Nord zu fließen. Im Raum Gartz (Strom- km 704,1) tritt die Oder wieder ganz auf polnisches Staatsgebiet über. Hier zweigt am Wehr Marienhof (Widuchowa) nach links die Westoder (Odra Zachodnia) ab, die sich nach 29,8 km eigenständigem Verlauf wieder mit der Oder vereinigt (bei Strom- km 733,2 [271]). Vor dieser Vereinigung zweigt nach rechts aus der Stromoder (Strom- km 750,5) die große Reglitz ab, die in den Damm'schen See (Jezioio Dabie) und durch diesen in das mit dem Stettiner Haff verbundene Papenwasser (Domiea) mündet. Die Ostoder (Odra Wschodnia), die als eigentliche Stromoder anzusehen ist, quert das Stettiner Stadtgebiet und mündet etwa 20 km nördlich von Stettin ebenfalls in das Papenwasser [271].

Das Stettiner Haff wird über die drei Arme – Peene-Strom, Swine (Świna) und Dievenow (Dziwna) –, von denen die Swine der Hauptarm ist, zur Oderbucht in die Ostsee entwässert.

Eine Besonderheit des 118.611 km² großen Odereinzugsgebietes [271] besteht darin, daß sein Zuflußgebiet im mittleren und unteren Teil im Osten weit mächtiger entwickelt ist als auf der westlichen Seite und daß der Flußlauf nahe am westlichen Rand des gesamten Einzugsgebietes liegt [272].

Die Oder ist ab der Stadt Ratibor bis zur Ostsee auf einer Strecke von rund 733 km schiffbar. Auf den letzten ca. 30 km allerdings nur für Schiffe mit weniger als 40 m Länge. Die letzten 72 km ab Strom- km 734,47 (Eisenbahnbrücke Güstrow) ist die Oder Seeschiffahrtsstraße [271].

Die Verkehrsbedeutung der Oder ist für die Bundesrepublik geringer als für die Republik Polen. Diese transportierte im Jahr 1980 eine Gütermenge von 14,1 Mt auf der Oder. 1991 und 1992 waren es noch 5,5 Mt.

Während bestandsaufnehmende und bewertende Schadstoffuntersuchungen in der Bundesrepublik Deutschland von Rhein und Elbe bereits seit einigen Jahren abgeschlossen sind, stehen diese Tätigkeiten am Grenzgewässer „Oder“ zwischen Deutschland und Polen erst am Anfang.

Hinsichtlich der Belastung mit Schwermetallen und organischen Spurenstoffen existieren seit 1998 einige Daten vom Landesumweltamt Brandenburg [272], dabei sind allerdings keine Speziesuntersuchungen durchgeführt worden.

Eine vollständige Untersuchung und Bewertung der Schadstoffsituation wurde mit dem 1997 gestarteten, vom BMBF geförderten, interdisziplinären Internationalen Oderprojekt (IOP) angestrebt. Im Teilprojekt 5 dieser großangelegten Kampagne sollte insbesondere die Belastung der Sedimente mit zinnorganischen Verbindungen untersucht werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Analysenverfahren zur Bestimmung zinnorganischer Verbindungen in Sedimenten wurde daher eingesetzt, um erstmalig eine vollständige Bestandsaufnahme des Oderflußsystems hinsichtlich seiner Belastung mit Zinnorganylen durchzuführen.

Alle untersuchten Sedimente wurden in der Probennahmekampagne im Mai 2000 genommen. Im Rahmen der analytischen Qualitätssicherung wurden einige Sedimente zweifach extrahiert und mittels F- und t-Test auf Übereinstimmung geprüft und zusammengefaßt. Jede Probe wurde dabei mit dem GC-QF/AAS- System viermal vermessen. Dabei wurde das maximal mögliche Injektionsvolumen von 25 µL Probe verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit externem Standard.

Die ermittelten Gehalte an Organozinnverbindungen wurden auf die jeweils parallel bestimmte Trockenmasse und auf Zinn bezogen.

Abbildung 86 zeigt exemplarisch das Chromatogramm einer stark belasteten Probe aus dem Oderhaff.

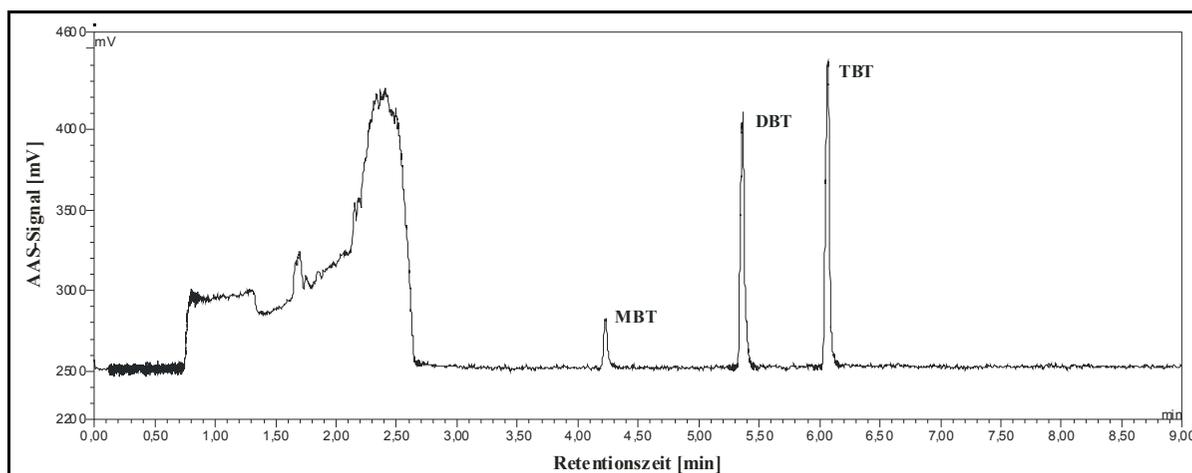


Abbildung 86: Chromatogramm des Extrakts der Haff - Probe (OR49B4)

3.7.1 Bewertung und Klassifizierung der untersuchten Sedimente.

Wie in Kapitel 2.6 dargestellt, gibt es kein einheitliches Klassifizierungskonzept für Gehalte von Organozinnverbindungen in Sedimenten. Das einzige Konzept, das mit realistischen Größenklassen arbeitet, ist das System der ARGE- Elbe [19]. In dieser Arbeit wurde dieses 7-Klassensystem nicht einfach übernommen, da es sich in der Überarbeitung zu einem 5-Klassensystem befindet. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind die Veränderungen noch nicht veröffentlicht worden.

Zur Einordnung der Ergebnisse der Odersedimente wurden die Klassen des bisherigen ARGE- Elbe- Systems auf das bei der ARGE- Elbe in Bearbeitung befindliche 5-Klassensystem reduziert.

Die ursprünglichen Klassen I und I-II wurden vereinigt, für die Klasse I waren ohnehin keine Klassengrenzen angeben. Außerdem wurden die Klassen II-III und III zur neuen Klasse III zusammengefaßt. Die Klasse II, die als langfristige Zielvorgabe vorgesehen ist, blieb unverändert, ebenso die Klassen III-IV und IV, die allerdings nach der Verringerung der Anzahl der Klassen jetzt IV und V heißen.

In Tabelle 22 ist das auf diese Weise modifizierte Klassifizierungssystem dargestellt.

Tabelle 22: In dieser Arbeit verwendetes modifiziertes ARGE- Elbe -Klassifizierungssystem für Zinnorganische Verbindungen in Sedimenten.

Klassenbezeichnung	I	II	III	IV	V
Klassengrenzen [µg Sn/kg TS] je OZV	< 15	< 25	< 75	≤ 250	> 250

3.7.2 Proben im Oder - Oberlauf

Im Einzugsgebiet des Oder- Oberlaufs befindet sich das oberschlesische Industriegebiet. Hier wurde daher ein dichtes Probennetz gewählt. Die Probennahmepunkte sind in Abbildung 87 dargestellt.

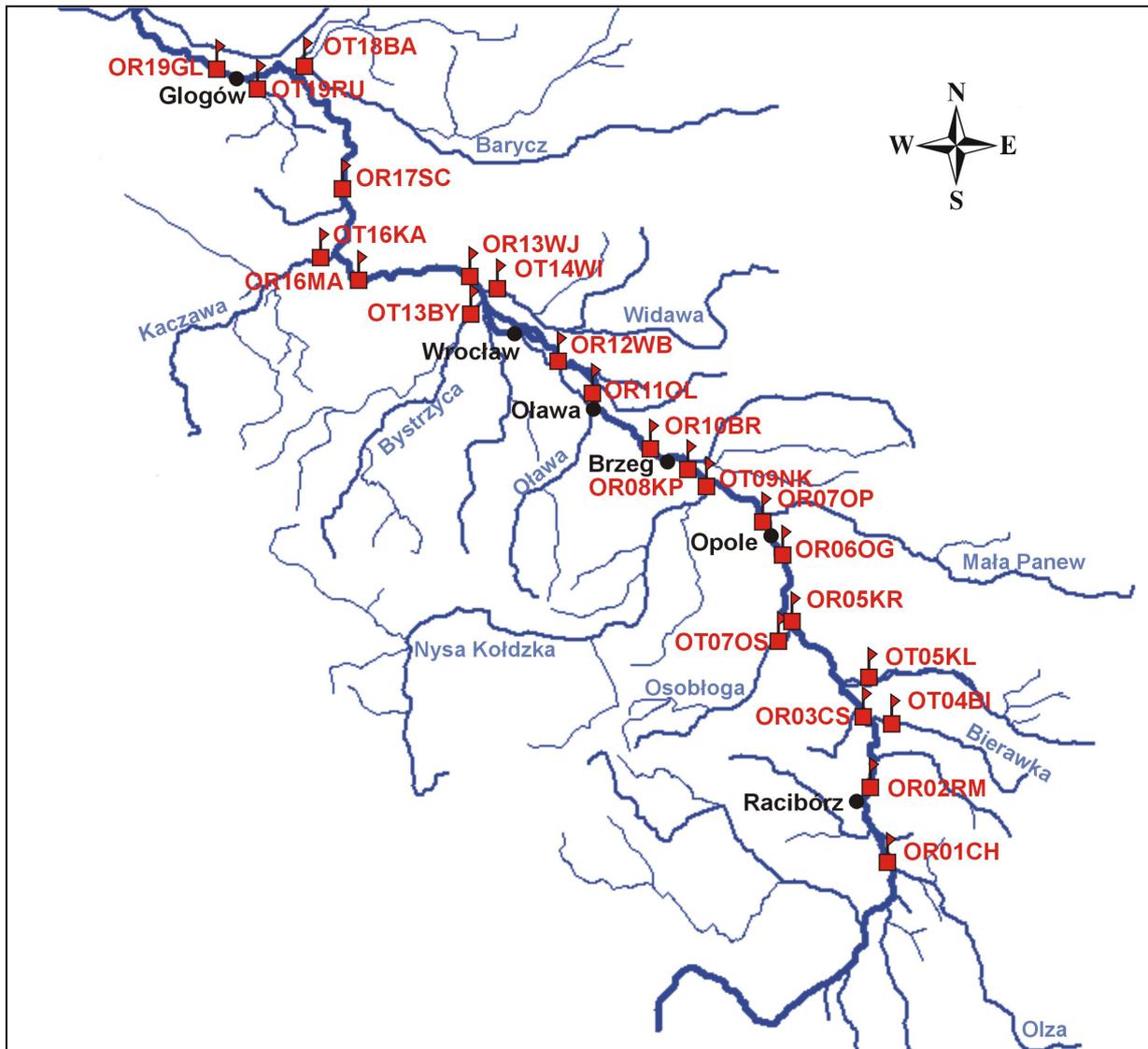


Abbildung 87: Probennahmepunkte im Oder- Oberlauf im Mai 2000

Die nachfolgende Tabelle 23 stellt die Organozinngehalte im Oberlauf dar.

Tabelle 23: Butylzinnpezies in Sedimenten des Oder- Oberlaufs (Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f= 3 dar.)

Probennahmeort	GPS-Position		Kennzeichnung im IOP	MBT [µg Sn/kg TS]	DBT [µg Sn/kg TS]	TBT [µg Sn/kg TS]
	Länge [°]	Breite [°]				
Chalupki	18,3272	49,9217	OR01CH	< 13	< 8	< 11
Raciborz-	18,2300	50,1219	OR02RM	< 13	< 8	< 11
Bierawka	18,2628	50,2881	OT04BI	117 ± 4	145 ± 28	< 11
Cisek	18,2186	50,2786	OR03CS	< 13	< 8	< 11
Klodnica	18,1594	50,3508	OT05KL	206 ± 15	100 ± 21	< 11
Osobloga	17,9625	50,4650	OT07OS	< 13	< 8	< 11
Krapkowice - Odrawaz	17,9761	50,4756	OR05KR	57 ± 14	207 ± 71	< 11
Opole- Groszowice	17,9611	50,6192	OR06OG	< 13	< 8	< 11
Opole	17,8992	50,7006	OR07OP	< 13	< 8	< 11
Nysa Klodzka	17,6758	50,7619	OT09NK	< 13	216 ± 17	< 11
Kopanie	17,4694	50,8647	OR08KP	< 13	< 8	< 11
hinter Brzeg	17,5203	50,8494	OR10BR	< 13	< 8	< 11
Olawa	17,3069	50,9475	OR11OL	< 13	216 ± 73	< 11
Wroclaw Bartoszwice	17,1050	51,0939	OR12WB	< 13	< 8	< 11
Stregomka- Bogdaszwice	-	-	OT12SB	< 13	< 8	< 11
Bystrzyca	16,9078	51,1875	OT13BY	230 ± 8	< 8	< 11
Widawa	16,9669	51,2053	OT14WI	38 ± 21	< 8	< 11
Wroclaw	16,9078	51,2031	OR13WJ	< 13	< 8	< 11
Malczyce	16,4703	51,2311	OR16MA	< 13	< 8	< 11
Kaczawa	16,3658	51,2789	OT16KA	161 ± 26	< 8	< 11
Scinawa	16,4467	51,4208	OR17SC	< 13	< 8	< 11
Barycz	16,2633	51,6858	OT18BA	< 13	< 8	< 11
Rudna	16,1214	51,6586	OT19RU	141 ± 4	< 8	< 11
Glogow	16,0306	51,6767	OR19GL	411 ± 2	353 ± 34	53 ± 9

3.7.3 Proben im Oder- Mittellauf

Im Mittellauf der Oder wurde vom IOP eine geringere Probendichte gewählt, die Probennahmepunkte zeigt die Abbildung 88.

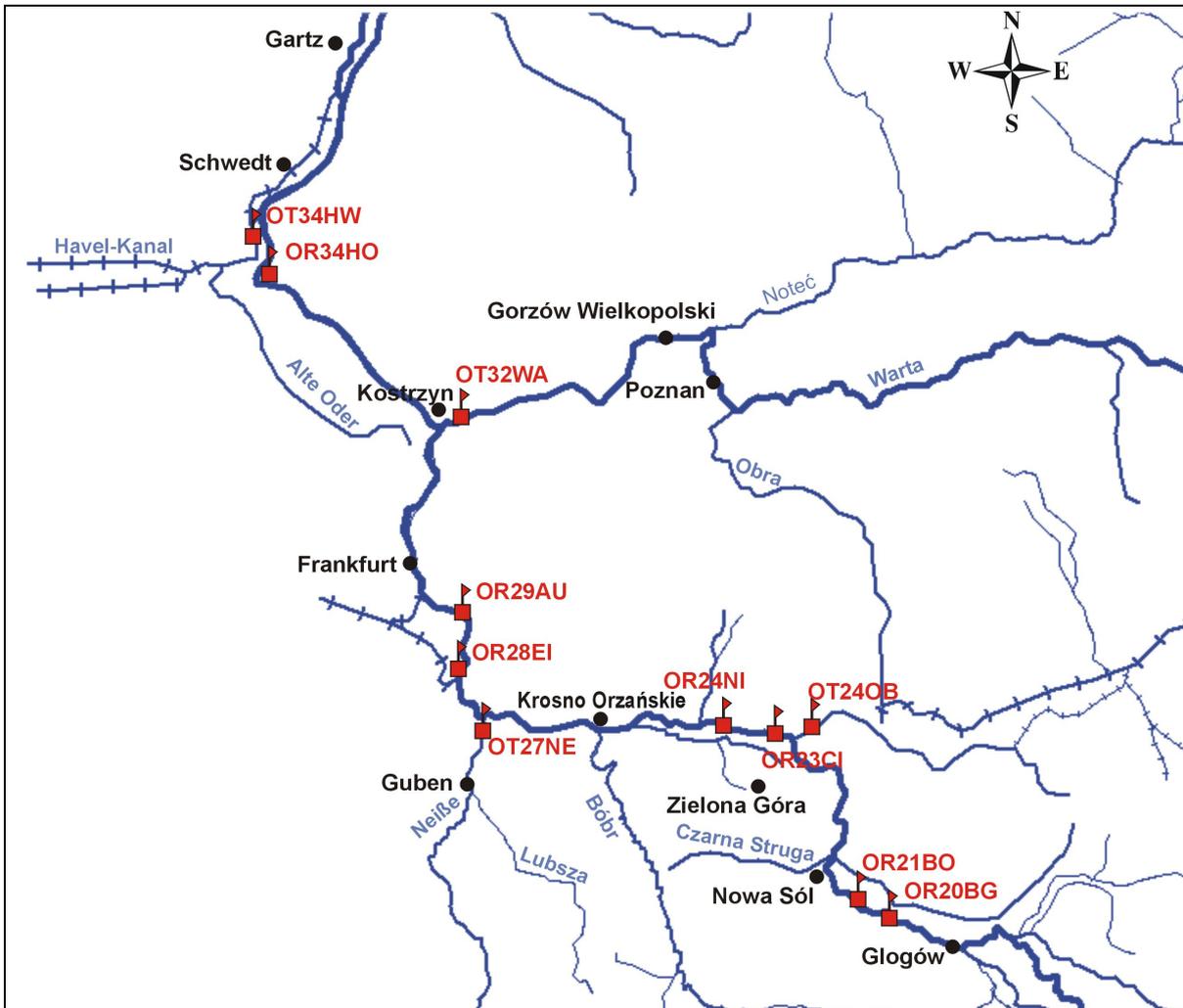


Abbildung 88: Karte der Probennahmepunkte am Oder- Mittellauf

In Tabelle 24 sind die Meßergebnisse für diese Proben dargestellt.

Tabelle 24: Butylzinnspezies – Gehalte in Sedimenten des Oder- Mittellaufs
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f= 3 dar.)

Probennahmeort	GPS-Position		Kennzeichnung im IOP	MBT [µg Sn/kg TS]	DBT [µg Sn/kg TS]	TBT [µg Sn/kg TS]
	Länge [°]	Breite [°]				
Brzeg Glogowski	15,9144	51,7206	OR20BG	239 ± 46	< 8	< 11
Bytom Odrzanski	15,8258	51,7342	OR21BO	< 13	< 8	< 11
Cigacice	15,6144	52,0306	OR23CI	79 ± 7	158 ± 62	< 11
Kanal Obra	15,6681	52,0381	OT24OB	445 ± 44	< 8	< 11
Nietkow	15,4306	52,0553	OR24NI	181 ± 4	291 ± 72	< 11
Nysa Ratzdorf	14,7519	52,0578	OT27NE	< 13	< 8	< 11
Eisenhüttenstadt	14,6844	52,1381	OR28EI	529 ± 22	216 ± 72	< 11
Aurith Urad	14,7072	52,2436	OR29AU	< 13	< 8	< 11
Ilanka	14,7072	52,2436	OT31IL	< 13	< 8	< 11
Warta	14,6622	52,5822	OT32WA	< 13	279 ± 12	< 11
Hohenwutzen/ Osinow.	14,1264	52,8392	OR34HO	81 ± 31	155 ± 6	< 11
Hohensaaten- Fridrichsthal	14,1544	52,9325	OT34HW	230 ± 14	273 ± 37	< 11

3.7.4 Proben aus dem Oder - Haff

Erwartungsgemäß kommt dem Oderhaff mit seiner Hafenmetropole Stettin (Szczecin) hinsichtlich der Belastung mit Tributylzinn die größte Bedeutung zu. Abbildung 89 zeigt die Probennahmeorte der untersuchten Sedimente.

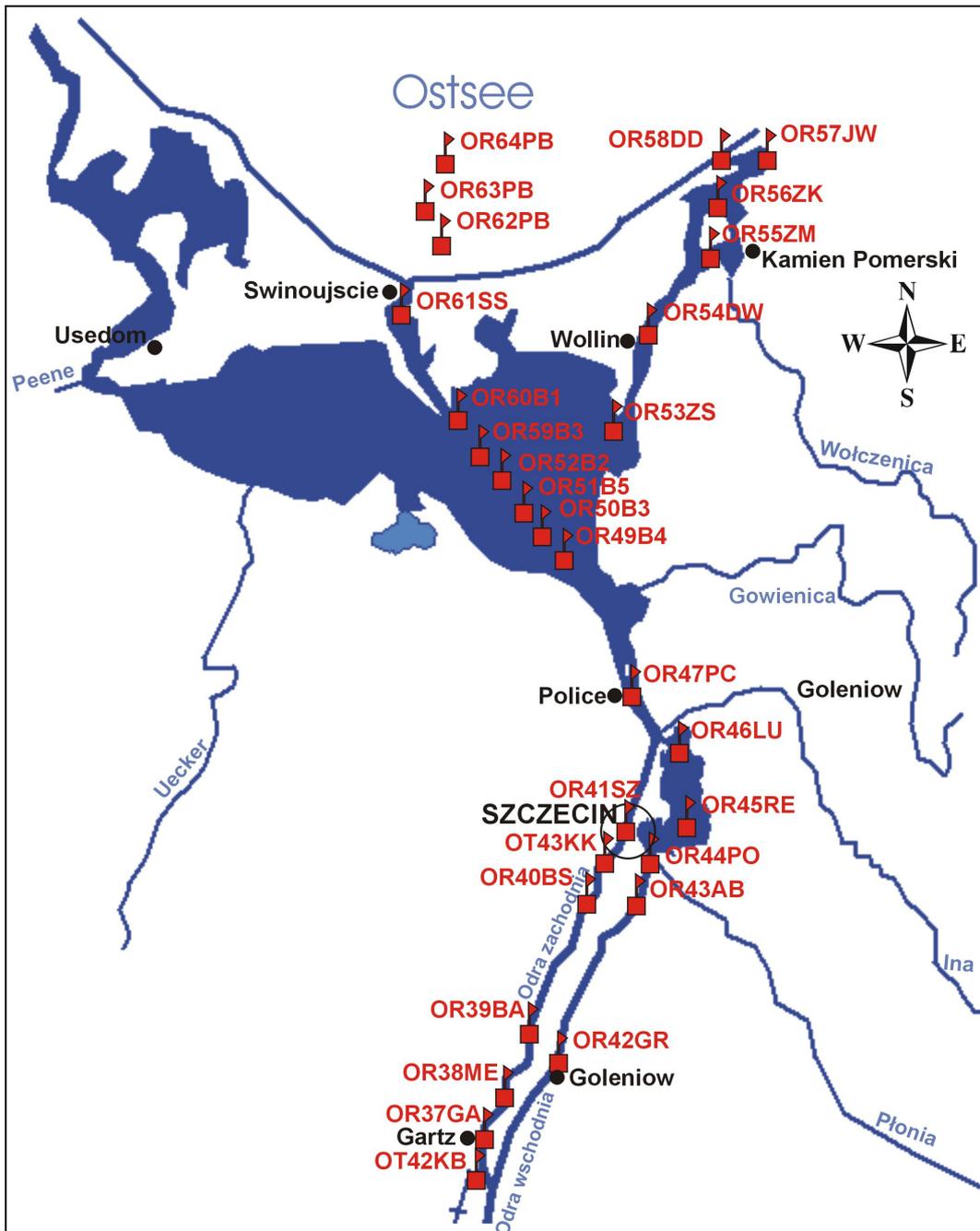


Abbildung 89: Karte der Probennahmepunkte im Oderhaff

In Tabelle 25 sind die in diesen Oderhaff-Sedimenten gefundenen Gehalt der Butylzinnspezies aufgelistet.

Tabelle 25: Butylzinnspesies in Sedimenten des Oderhaffs und einigen Proben der Ostsee
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f= 3 dar.)

Probennahmeort	GPS-Position		Kennzeichnung im IOP	MBT [µg Sn/kg TS]	DBT [µg Sn/kg TS]	TBT [µg Sn/kg TS]
	Länge [°]	Breite [°]				
Gartz	14,3669	53,1667	OR37GA	274 ± 55	236 ± 31	< 11
Mescherin	14,3989	53,2064	OR38ME	< 13	< 8	< 11
Autobahnbrücke	14,4436	53,2564	OR39BA	422 ± 18	483 ± 29	< 11
Brücke Skosnica	14,4981	53,3389	OR40BS	498 ± 36	618 ± 74	< 11
Szczecin	14,5106	53,3569	OR41SZ	287 ± 25	< 8	178 ± 27
Gryfino	14,5286	53,3689	OR42GR	337 ± 24	136 ± 53	133 ± 16
Kanal Beltze	14,5428	53,3908	OT42KB	341 ± 36	273 ± 2	89 ± 12
Autobahnbrücke	14,4808	53,2581	OR43AB	35 ± 4	48 ± 9	< 11
Kanal Kurowski	14,5322	53,3364	OT43KK	229 ± 16	273 ± 2	111 ± 7
Podjuchy	14,5914	53,3700	OR44PO	639 ± 72	247 ± 34	138 ± 23
Regalica	14,6397	53,4364	OR45RE	361 ± 50	505 ± 70	< 11
Lubczyna	14,6592	53,4886	OR46LU	1342 ± 31	673 ± 59	< 11
Police	14,5864	53,5931	OR47PC	80 ± 17	148 ± 25	63 ± 18
Zalew Szczec. Brama IV	14,5328	53,6631	OR49B4	111 ± 3	225 ± 32	17 ± 4
Zalew Szczec. Brama III	14,4706	53,7100	OR50B3	443 ± 7	239 ± 2	250 ± 13
Zalew Szczec. Boja 5/6	14,4375	53,7350	OR51B5	442 ± 10	189 ± 4	255 ± 11
Zalew Szczec. Brama II	14,4058	53,7581	OR52B2	666 ± 16	224 ± 23	216 ± 20
Zatoka Skoszewska	14,5833	53,7889	OR53ZS	449 ± 6	258 ± 28	204 ± 22
Dziwna Wolin	14,6192	53,8428	OR54DW	76 ± 7	< 8	< 11
Zatoka Madejski	14,6500	53,9000	OR55ZM	< 13	< 8	< 11
Zalew Kamienski	14,7708	53,9753	OR56ZK	< 13	186 ± 7	< 11
Jezioro Wrzosowske	14,7811	54,0192	OR57JW	< 13	< 8	< 11
Dziwna Dziwnow	14,7419	54,0186	OR58DD	< 13	< 8	24 ± 5
Zalew Szczec. Boja 3-4	14,3733	53,7825	OR59B3	334 ± 19	367 ± 22	139 ± 9
Zalew Szczec. Brama I	14,3394	53,8075	OR60B1	< 13	95 ± 6	16 ± 1
Swina Swinoujscie	14,2794	53,9250	OR61SS	< 13	358 ± 23	19 ± 1
Oderbucht (Ostsee)	14,2797	53,9247	OR62PB	78 ± 10	< 8	43 ± 10
Oderbucht (Ostsee)	14,2519	53,9492	OR63PB	108 ± 9	192 ± 46	44 ± 9
Oderbucht (Ostsee)	14,2639	53,9739	OR64PB	178 ± 2	395 ± 8	79 ± 3

3.7.5 Proben der Warthe

Die Warthe ist der größte Nebenfluß der Oder, darum wurden neben einer Probe kurz vor der Einmündung in die Oder noch weitere Proben entlang seines Verlaufs genommen. Abbildung 90 zeigt die Probennahmepunkte.

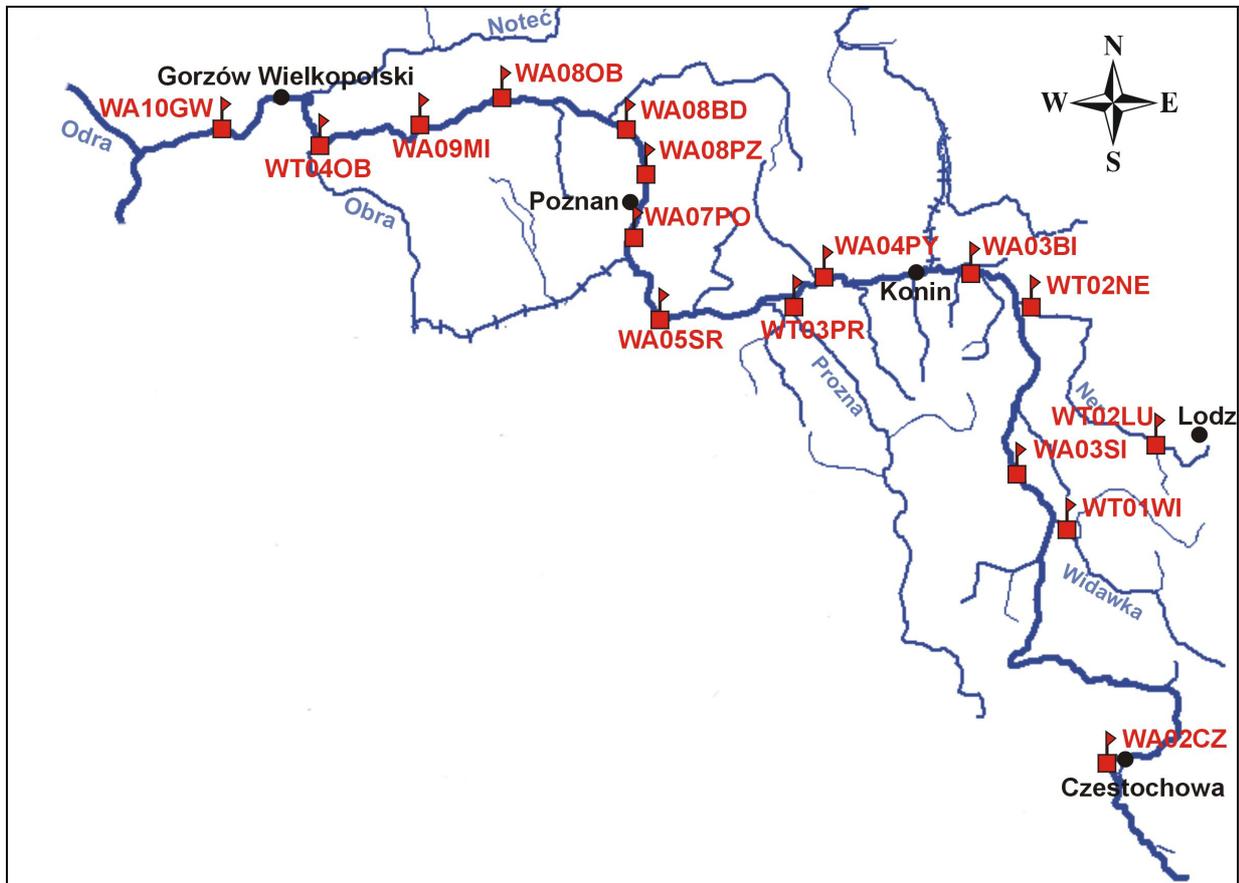


Abbildung 90: Karte der Probennahmepunkte an der Warthe

Die Ergebnisse der Sedimentuntersuchungen sind in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 26: Butylzinnspesies in Sedimenten der Warthe
(Die angegebenen Fehler stellen das Vertrauensintervall für P=95% und f= 3 dar.)

Probennahmeort	GPS-Position		Kennzeichnung im IOP	MBT	DBT	TBT
	Länge	Breite		[$\mu\text{g Sn/kg TS}$]	[$\mu\text{g Sn/kg TS}$]	[$\mu\text{g Sn/kg TS}$]
Czestochowa	19,1403	50,8192	WA02CZ	< 13	< 8	< 11
Sieradz	18,7689	51,6008	WA03SI	< 13	< 8	< 11
Biechowy	18,4350	52,2153	WA03BI	22 ± 4	< 8	12 ± 2
Pyzdry	17,6950	52,1677	WA04PY	< 13	< 8	< 11
Ner - Chelmno	18,7539	52,1100	WT02NE	36 ± 13	< 8	< 11
Ner - Lutomiersk	19,2219	51,7568	WT02LU	< 13	< 8	< 11
Prosna - Komorze	17,6653	52,1208	WT03PR	< 13	< 8	< 11
Srem	17,0161	52,0931	WA05SR	< 13	< 8	< 11
Poznan - Czapury	16,9081	52,3128	WA07PO	128 ± 21	< 8	< 11
Poznan	16,9797	52,4572	WA08PZ	< 13	< 8	< 11
Biedrusko	16,9640	52,5300	WA08BD	132 ± 21	351 ± 61	74 ± 27
Obrzycko	-	-	WA08OB	< 13	< 8	< 11
Miedzzychod	15,8831	52,6044	WA09MI	112 ± 13	< 8	< 11
Obra	15,4772	52,5878	WT04OB	< 13	< 8	< 11
Gorzów	14,9975	52,6492	WA10GW	< 13	< 8	< 11

4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Analysenverfahren zur Speziesanalyse von Organozinnverbindungen, insbesondere des endokrinen Tributylzinn und seiner Abbauprodukte unter Verwendung des GC-QF/AAS- Systems als gekoppelte Trenn- und Bestimmungsmethode fortentwickelt.

Auch die Extraktion nach Natriumtetraethylborat- Derivatisierung wurde verbessert und im Rahmen der Probenvorbereitung für das GC-QF/AAS- System etabliert.

Das Interface zwischen Gaschromatograph und Atomabsorptionsspektrometer wurde vollständig neu gestaltet. Alle Interfaceparameter wurden systematisch auf ihren Einfluß auf das Meßsignal untersucht und optimiert.

Abschließend wurde das fortentwickelte Analysenverfahren im Rahmen des vom BMBF-geförderten Internationalen Oderprojekts (IOP) prototypisch zur erstmaligen systematischen Untersuchung der Oder- Sedimente angewandt.

4.1 Analysenverfahren

Für die Bestimmung von Zinnorganylen werden eine Vielzahl von gekoppelten Trenn- und Detektionssystemen in der Literatur beschrieben (vgl. Kapitel 2.9). Die wenigsten davon wurden für die Analyse realer Proben verwandt.

Besonders wenige Systeme wurden aufgrund der komplexen Probenvorbereitung bei der Speziesanalytik in Sedimentextrakten eingesetzt, denn diese Matrix stellt im Routinebetrieb bei der Untersuchung großer Probenmengen besondere Anforderungen an das Analysensystem.

Einerseits muß die Detektion spezifisch erfolgen, weil sonst die Gefahr eines falsch-positiven Nachweises besteht oder Matrixkomponenten eine zuverlässige Integration erschweren. Andererseits sind besonders die spezifischen hochsensitiven Systeme wie MIP/AES und ICP/MS empfindlich gegenüber Matrixanteilen und in der Anschaffung und im Betrieb kostspielig.

Betrachtet man, wie in Abbildung 91 dargestellt, die absoluten Nachweisgrenzen der verschiedenen spezifischen gekoppelten GC-Systeme für Organozinnstandards, zeigt sich, daß die Atomabsorptionsspektrometrie im Vergleich zu den Plasma- Methoden schlechter abschneidet.

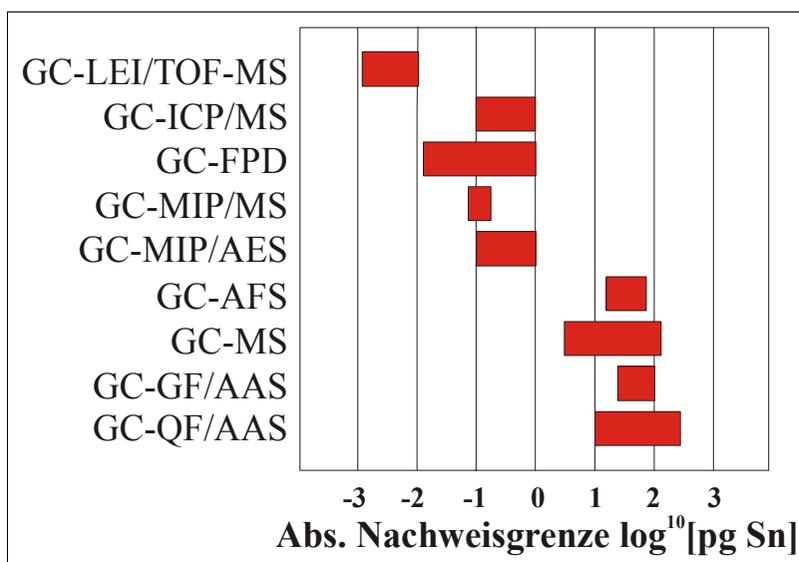


Abbildung 91: Vergleich der Nachweisgrenzen für OZV mit verschiedenen Nachweismethoden [148].

Demzufolge war es auch nicht das Ziel dieser Arbeit, die Nachweisgrenzen der Plasma-Methoden (MIP/AES, MIP/MS, ICP/MS) zu erreichen. Dies ist unmöglich, weil die optimale Atomisierungstemperatur für Zinn bei 2300-2400°C liegt und in der Wasserstoffflamme nur maximal 2050°C erreicht werden [198].

Die Graphitrohr- AAS erreicht zwar die optimalen Atomisierungstemperaturen, aber Sauerstoff kann zur Bildung von nicht atomisierbaren Zinnoxiden führen, so daß in der Konsequenz auch keine besseren Nachweisgrenzen erhalten werden.

Das Laser enhanced electron ionization time of flight Massenspektrometer -System (LEI-TOF/MS) hat von allen aufgeführten Nachweismethoden die besten Nachweisgrenzen im ag-Bereich (10^{-18}). Doch ist das System bisher ein Unikat, das noch nicht für reale Proben eingesetzt wurde [256]. Der zu erwartende hohe Anschaffungspreis wird es für den Routinebetrieb auf absehbare Zeit unerschwinglich machen.

Eine kostengünstige Methode bei prinzipiell guten Nachweisgrenzen ist das GC-FPD-System, jedoch ist es nicht vollständig spezifisch für Zinn. Schwefel und Kohlenstoff können die Messung stören, so daß es besonders für matrixhaltige Sedimentextrakte ungeeignet erscheint. Durch den Einsatz von Zinn- spezifischen Filtern verliert der Detektor stark an Empfindlichkeit. Abhilfe wird hier in Zukunft möglicherweise der Einsatz von Quarzoberflächen (QSIL- System) im Detektor oder der gepulste FPD bringen, die die Empfindlichkeit deutlich steigern. Die Systeme sind aber noch in der Entwicklung.

Hingegen ist die AAS- Technologie ausgereift. Besondere Vorteile des gekoppelten GC-QF/AAS- Systems sind seine Robustheit gegenüber Matrixkomponenten und die günstigen Anschaffungs- und Unterhaltskosten. Zwar werden die Flammen-AAS- Geräte zunehmend aus der Elementanalytik verdrängt, sind aber in den meisten analytischen Laboratorien noch

immer verfügbar und lassen sich, wie die vorliegende Arbeit zeigt, gut mit einem Gaschromatographen koppeln. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß sich das Atomabsorptionsspektrometer mit einer Küvette, wie sie in der Hydridtechnik üblich ist, umrüsten läßt und einen analogen Signalausgang besitzt.

4.1.1 Weiterentwicklungen des GC-QF/AAS- Systems

Das von M. Stocker [7] entwickelte GC-AAS- System wurde im Rahmen der Untersuchung der Belastungssituation der Mulde mit Blei-, Arsen- und Zinnorganylen bereits vielversprechend eingesetzt. Jedoch galt es dort, bedingt durch die Einleitungen der Fabrik „Organotin“, extrem hohe Konzentrationen von bis zu 12 mg/kg TS nachzuweisen. Für solche Zustände reichten die damals möglichen Nachweisgrenzen von ca. 70 µg Sn/kg TS aus. Das System war allerdings so wenig langzeitstabil, daß die Analysenergebnisse nur mit Hilfe des Standardadditionsverfahrens ermittelt werden konnten. Diese in der Atomabsorptionsspektrometrie übliche Auswertemethode, die unterschiedliche Matrixeinflüsse auf das Ergebnis vermeiden helfen soll, ist bei einem gekoppelten GC-AAS- System eigentlich überflüssig, da nach der gaschromatographischen Trennung Analyten und Matrix voneinander getrennt vorliegen. Im System nach Stocker wurde auf diese Weise die mangelnde Langzeitstabilität des Systems umgangen, denn die Standardaddition, mit jeder Probe einzeln durchgeführt, kalibriert das System quasi für jede Probe neu. Der Zeitaufwand wird bei dieser Vorgehensweise und ausreichender Wiederholpräzision erheblich und ist für Routinemessungen nicht tragbar.

Als wesentliche Quelle der mangelnden Stabilität des Systems konnte in dieser Arbeit die unzureichende Konstanz der Reaktandgasflüsse Wasserstoff und Luft ausgemacht werden. Die neu realisierte Dosierung der beiden Gase mit Hilfe einer elektronischen Pneumatik-Steuerung (EPC), wie sie heute auch zur Kontrolle des Trägergasflusses eingesetzt wird [273], ist der herkömmlichen Einstellung mittels Nadelventil deutlich überlegen. Zwar werden mit den EPC's nicht direkt Gasflüsse, sondern Drücke gegen eine bekannte Restriktion gemessen, doch ist der Zusammenhang zwischen Druck und Flußrate für ein bestimmtes Gas und konstante Restriktion funktionalisierbar. Auf diese Weise lassen sich indirekt bestimmte Flußraten elektronisch fortwährend kontrolliert vorgeben. Einen sehr geringen störenden Einfluß auf die Restriktion und damit die Flußraten hat der Umgebungsluftdruck. Würde man auch ihn vermeiden wollen, wäre ein Massenstrom-Controller eine Alternative, die jedoch kostspielig ist. Wegen des minimalen Einflusses des Luftdrucks erscheint sie unnötig. Hinzu kommt, daß sich die EPC- Lösung nahtlos in das bestehende System integrieren ließ, weil die Pneumatik-Steuerung von zusätzlichen Gasen als Erweiterung des vorhandenen Gaschromatographen HP5890II kommerziell erhältlich ist und so die Steuerung über die Konsole des GCs erfolgen kann, ohne daß eine neue Steuereinheit notwendig wird.

Eine weitere Voraussetzung für eine konstante Grundlinie ist bei dem System außerdem eine konstante Temperatur im Interface und in der Transferline. Hier wurde in der Vergangenheit bereits von Stocker [7] und Jantzen [6] übereinstimmend festgestellt, daß sowohl eine Heizung der Transferline als auch des eigentlichen Interfaces, von ihnen Vorofen genannt, notwendig ist, um Kondensation der Analyten auf ihrem Weg zum Detektor zu vermeiden. Stocker berichtet sogar davon, daß gar keine Meßsignale ohne Beheizung des Interfaces zu erhalten sind. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der vergleichsweise langen Transferline zwischen Gaschromatographen und AAS- Küvette. Das System von Jantzen [6] kommt mit einer deutlich kürzeren Verbindungsstrecke aus. Von beiden Systemen liegen aus der Literatur keine exakten Meßangaben über die Länge vor. Aus der Inaugenscheinnahme beider Systeme kann man bei Jantzen etwa von einer um die Hälfte kürzeren Transferline ausgehen. Die Gefahr von Kondensationseffekten ist sicherlich bei einer kürzeren Transferline geringer und eine möglichst kurze Strecke daher anzustreben, jedoch limitiert der Gaschromatograph und seine möglichen Öffnungen des Ofens für den Austritt der Transferline die zu erreichende Streckenlänge. Der von Stocker und in dieser Arbeit verwendete Gaschromatograph ließ nur einen Austritt an der Oberseite des Gerätes zu. Da sich hier auch der Injektor befindet, mußte zum darüber angeordneten AAS- Gerät Platz für die Injektion bleiben, so daß sich eine längere Transferline ergab. Durch eine konsequente Beheizung und Wärmeisolierung von Transferline und Interface konnte dieser Nachteil aber ausgeglichen werden. Der Einbau des gesamten Interfaces in ein verschraubbares Metallgehäuse, was auch eine verbesserte mechanische Stabilität gegenüber Stößen bewirkte, führte zusammen mit einer Keramikvlies-Isolierung zu einer stabilen Basislinie des Systems, was wesentliche Voraussetzung für eine Verbesserung der Nachweisgrenzen war. Das Keramikvlies erwies sich als Isoliermittel der herkömmlichen von Stocker verwendeten Glaswolle überlegen, weil es im Laufe der Zeit nicht zum Schrumpfen neigt und sich daher keine Spalten in der Isolierung auftun.

Neben der Isolierung des Interfaces wurde auch das Interface selbst im Rahmen dieser Arbeit ausgetauscht. Prinzipiell kann man bei der Kopplung zwischen GC und AAS in der Vergangenheit zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Konstruktionen unterscheiden. Eine Lösung ist der Bau eines Quarzglas-Interfaces, das übergangslos mit der Meßküvette verbunden ist. Dies ist die ältere Lösung (siehe Kapitel 2.9.3.1.3). Eine Modifikation wurde von Jantzen [6] gewählt. Vorteil dieser Lösung sind die chemisch inerten Oberflächen und die wenigen abzudichtenden Übergänge. Aber Quarzglas ist sehr spröde, so daß insbesondere an den Anschlüssen Bruchgefahr besteht. Außerdem weist die selbstgebaute Küvette nicht die optimale Geometrie auf und ist ein Unikat

Diese Nachteile ließen Stocker [7] und Dirx et al. [202] einen anderen Weg beschreiten. Sie benutzten eine herkömmliche Quarzküvette aus der Kaltdampftechnik und führten über Swagelok[®]- Verbinder die Reaktandgase zu (siehe Kapitel 2.9.3.1.3). Im Zuge der

Weiterentwicklung der Kopplung hat sich gezeigt, daß bei diesem Interface, bei dem die Analyten durch einen Messing- Verbinder transportiert werden, es zur Diskriminierung im Interface kommen kann (vgl. Kapitel 3.2.3). Ursache hierfür konnten Totvolumina im Interface selbst sein, das aufgrund der dort herrschenden Temperaturen nur mit Keramikdichtungen abgedichtet werden konnte, oder Wechselwirkungen der Analyte mit den Metalloberflächen der Messing- Verbinder. Das hierin enthaltene Kupfer geht bekanntermaßen gern Legierungen mit Zinn ein (Bronzen) [274, 275, 276], so daß eine Affinität möglich erscheint.

Um das System in beiderlei Hinsicht zu optimieren, wurde für die Swagelok[®]- Kopplung ein chemisch inerte Quarzeinsatz konzipiert. Damit kommen die Analyten auf ihrem Weg zur Meßküvette nicht mehr mit dem Messing- Verbinder in Kontakt und gleichzeitig ist die innere Oberfläche der Transferstrecke frei von Übergängen, die Totvolumen verursachen. Abbildung 92 verdeutlicht die Wirkungsweise des Quarzglaseinsatzes.

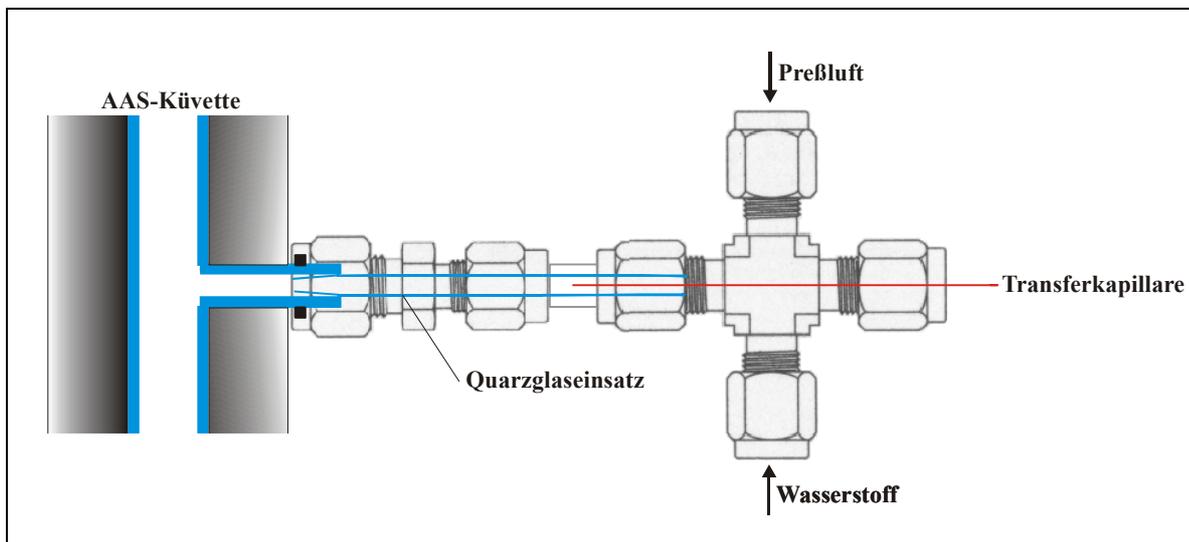


Abbildung 92: Glaseinsatz im GC-AAS- Interface

Mit dem neuen Interface wurde keine Probendiskriminierung beobachtet. Es verbindet die positiven Eigenschaften des inerten Quarzinterfaces und die höhere Stabilität des Swagelok[®]- Anschlusses an eine handelsübliche AAS- Küvette.

Weiterer Vorteil der neuen Kopplung gegenüber dem System nach Stocker [7] ist die Verbesserung des Zündverhaltens. Die Knallgasflamme im Interface zündet regelhaft automatisch nach Zufuhr eines zündfähigen Wasserstoff-Luft-Gemisches, wenn die Heizungen der Interfaces und der Küvette ihre Sollwerte erreicht haben.

Das alte System konnte dies nicht sicherstellen, hier mußten die Gasflüsse vor dem Aufheizen einreguliert werden. Im Laufe des anschließenden Aufheizens zündete die Flamme dann

unkontrolliert. Erst das Vermessen eines Standards brachte Gewißheit, ob das System funktionierte, denn anderenfalls wurden keine Signale detektiert.

Bereits Jantzen [6] beschreibt in seiner Dissertation über das GC-AAS- System, daß ein dramatischer Rückgang an Signalintensität zu verzeichnen ist, wenn die Transferlinekapillare in der Küvette endet und nicht davor. Jedoch ist es ihm und auch später Stocker [7] nicht gelungen, die Kapillare an einer definierten Stelle im Interface dauerhaft zu positionieren. Konsequenz daraus war auch, daß Jantzen zwar den Einfluß der Lage der Kapillare feststellt, diesen aber nicht systematisch untersucht.

Die Fixierung der Transferlinekapillare im Interface ist schwierig, da sie einerseits von den Reaktandgasen umspült werden und andererseits bei sehr hohen Temperaturen erfolgen muß. Zudem ist die Lage der Glas-Kapillare im Interface extrem instabil, weil bei den hohen Interfacetemperaturen die sie flexibel machende dünne Polyimidschicht [277] verdampft.

Im Alltagsgebrauch der Kopplung nach Stocker [7] hatte die fehlende Fixierung der Kapillare im Interface zur Folge, daß sich die Lage im Interface durch die Zündung der Flamme oder bei Arbeiten an der Trennsäule im Ofen verändern konnte. Auch dies führte zu mangelnder Präzision der Analysenergebnisse.

In dieser Arbeit ist die Fixierung der Transferkapillare gelungen. Allerdings nicht im Interface selbst, die o. a. Gründe schlossen dies aus, sondern die Transferline wurde am Ausgang des Gaschromatographen in einen Butt- Connector eingeschlossen und dieser wiederum mit einem Adapter an das Nickelrohr der Transferline festgeschraubt (vgl. Abbildung 47). Dies ermöglichte nicht nur eine höhere Reproduzierbarkeit der Signale, sondern auch die erstmalige Untersuchung des Einflusses der Kapillarlage im Interface.

Als abschließende Umbaumaßnahme des GC-QF/AAS- Systems wurde eine integrierte Steuer- und Auswertesoftware „Chromeleon“ der Fa. Dionex angeschafft und an das selbstgebaute System angepaßt. Auf diese Weise wurde mit einem 24-Bit A/D-Wandler, statt des bisher verwendeten 12-Bit-A/D-Wandlers eine bessere Auflösung des zeitaufgelösten Analysensignals möglich. Die bessere elektrische Abschirmung verhindert Peaks durch Schwankungen im Spannungsnetz der Universität. Durch das integrierte Steuer- und Auswertesystem wurde es außerdem möglich, die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten zu verbessern, weil der Start des GC-Temperaturprogramms, über die Software gesteuert, gleichzeitig den Beginn der Datenaufnahme auslöst. Beide Vorgänge konnten bei dem ursprünglichen System nur manuell nacheinander ausgelöst werden, was zu größerer Unsicherheit der Retention führte. Durch diese Weiterentwicklung hat sich außerdem ein wesentlicher Sicherheitsgewinn ergeben, denn die Software überwacht ständig alle Gasflüsse des Systems, inklusive der besonders brisanten Reaktandgase Wasserstoff und Luft. Bei Störungen im System werden die Gasflüsse unterbrochen. Sie sind außerdem zeitgesteuert

programmierbar, was prinzipiell eine Anpassung des Reaktandgasverhältnisses an die jeweils retardierende Spezies erlaubt. Diese Möglichkeit bestand in der Vergangenheit nicht.

4.1.2 Optimierung des GC-QF/AAS- Systems

Die weitgehenden Umbaumaßnahmen des GC-QF/AAS- Systems machten eine Optimierung der fortentwickelten Analysenmethode notwendig. Im Gegensatz zu Stocker [7] und Jantzen [6] wurden die Parameter des Systems nicht mittels sequentieller Simplexoptimierung optimiert, sondern klassisch jeweils einzeln. Dies bietet den Vorteil, Einflußgrößen einzeln zu studieren und damit die Wirksamkeit jedes einzelnen Parameters im Gesamtsystem einschätzen zu können. Im Hinblick auf das angestrebte Routineverfahren läßt sich in der Praxis bei Störungen im System und Kenntnis des Einflusses einzelner Parameter aus der Wirkung auf mögliche Ursachen schließen. Weiterhin sind aus wissenschaftlicher Sicht zur Beschreibung der Funktionsweise des Systems detaillierte Kenntnisse der Einflußgrößen wichtig, aus ihnen lassen sich weitere apparative Verbesserungen außerhalb der bekannten parametrisierbaren Einflußgrößen erkennen.

Während in der Vergangenheit als Resonanzwellenlänge 286,3 nm verwendet wurde, hat sich in dieser Arbeit die um $\frac{1}{3}$ empfindlichere Analysenwellenlänge von 224,6 nm bewährt. Zwar geht dies mit vermehrter Eigenabsorption der lösungsmittelangereicherten Brenngasflamme einher, so daß ein großes Lösungsmittelsignal erhalten wird. Durch die Abtrennung des Lösungsmittels während der Gaschromatographie erscheint das Signal aber bereits nach ca. 1 Minute und stört die Trennung und den Nachweis der Zinnspezies nicht.

Entgegen der früheren Untersuchung von Stocker [7] konnte kein Einfluß der Temperaturen von Transferline und Interface auf das Signal festgestellt werden. Um Kondensation zu vermeiden, ist zwar eine erhöhte Temperatur notwendig, wird aber ein Schwellenwert überschritten, beobachtet man keinen Einfluß auf das Meßsignal mehr. Unterhalb dieses Werts sind die Signale unreproduzierbar.

Die Temperatur der Quarzküvette ist ebenfalls ein vergleichsweise unwichtiger Parameter. Im Gegensatz zur Kaltdampftechnik werden die Analyten nicht durch die Küvettemperatur atomisiert, sondern mit Hilfe der Reaktandgase in der Knallgasflamme. Somit wird die Signalintensität durch die Temperatur der Küvette nicht beeinflusst. Durch eine günstige Wahl der Temperatur werden aber die Signaltailings minimiert.

Wesentliche Parameter der Signalerzeugung sind die Reaktandgasflußraten, deren Einfluß komplexer Natur ist.

Einerseits bildet die Summe der Reaktandgasmengen einen Volumenstrom, der die Geschwindigkeit des Transports der Analyten zur Küvette bestimmt. Andererseits erfolgt die Atomisierung entsprechend dem in Kapitel 2.9.3.1.3 beschriebenen Radikalketten-

mechanismus, bei dem die entstehenden Wasserstoffradikale die Atomisierungsausbeute beeinflussen. Die zugesetzte Luftmenge steigert ihre Bildung.

Daneben bestimmen die Zusammensetzung der Reaktandgase und deren Volumenströme auch die thermische Energie, das reduzierende oder oxidierende Milieu, die Transparenz der Flamme, die Aufenthaltsdauer der Analyten in der Flamme sowie die Lage und Größe der entstehenden Flamme in der Küvette.

Unter optimalen Bedingungen soll die Atomisierung möglichst vollständig erfolgen. Dazu müssen für den radikalischen Mechanismus ausreichend Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle vorliegen. Aber auch die thermische Energie sollte Atomisierung ermöglichen. Gleichzeitig darf nur wenig Zinn ionisiert werden. Weiterhin sollen in der Flamme reduzierende Bedingungen herrschen, damit keine Zinnoxide gebildet werden, die die Atomisierungsausbeute vermindern. Außerdem muß die Eigenabsorption der Flamme gering bleiben. Sie soll eine gute Transparenz bieten, damit ein gutes Signal- zu Rauschverhältnis erreicht wird. Die Aufenthaltsdauer in der Küvette muß bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit möglichst hoch sein, um eine hohe Atomdichte und damit Signalintensität zu erreichen. Die Flamme sollte dabei laminar brennen, damit die Atomverteilung im Absorptionsvolumen konstant ist und eine möglichst große Ausdehnung besitzen, um eine hohe Empfindlichkeit zu realisieren.

In Abhängigkeit des Reaktandgasverhältnisses Wasserstoff zu Preßluft durchläuft die Empfindlichkeit des Systems ein breites Maximum. Ein Wasserstoffüberschuß von 3 bis 5 ist optimal. Diese Beobachtung stimmt gut mit den durch Simplexoptimierung gefundenen optimalen Verhältnis von 3,5 zu 1 bei Stocker [7] und 4,8 zu 1 bei Jantzen [6] überein. Sie zeigt jedoch auch, daß die mangelnde Konstanz der Reaktandgasflußraten, die im Stocker'schen System beobachtet wurde, wenig Einfluß auf die Signalintensität hatte. Auch die dort verwandten Nadelventile können mit ausreichender Sicherheit das Reaktandgasverhältnis in dem o. a. optimalen Bereich realisieren. Die mangelnde Stabilität der Gasflüsse beeinflusst in viel stärkerem Maße die Basislinie, schon kleine Abweichungen im Wasserstoffgehalt führen zu größeren Änderungen der Eigenabsorption durch die Flamme. Insofern war die Fortentwicklung des Systems, die zur besseren Stabilität der Reaktandgasflüsse führte, zwar für die Signalerzeugung wenig entscheidend, jedoch trägt sie wesentlich zur Verbesserung der Richtigkeit des Analyseergebnisses bei, indem sie den Rauschabstand vergrößert.

Die Gesamtflußrate ist stark von der Interfacegeometrie abhängig und insofern sind die Ergebnisse nicht vergleichbar.

Neben dem Detektor ist in der Chromatographie auch immer die maximal mögliche Probenaufgabemenge für die Nachweisgrenzen entscheidend. Diese Limitierung ist insbesondere von Nachteil, wenn, wie im vorliegenden GC-AAS- System, der Detektor kaum

zu überladen ist und beim Vergleich der absoluten Nachweisgrenzen mit Konkurrenzsystemen eher schlecht abschneidet (vgl. Abbildung 91). Aus diesen Vorgaben leitete sich der Auftrag an die Weiterentwicklung des Systems ab, das mögliche Probenaufgabevolumen zu vergrößern. Bisher wurden bei Jantzen [6] 1 μL und Stocker [7] maximal 2 μL injiziert. Dies war für das chromatographische System die Obergrenze, aber nicht für den Detektor. Das doppelt so große Injektionsvolumen erreichte Stocker mit Hilfe eines Retentiongaps, vor der eigentlichen Trennsäule. Die leere deaktivierte Kapillarsäule wurde im Rahmen der vorliegenden Weiterentwicklung des Systems durch eine längere Säule mit größerem Innendurchmesser ersetzt. Damit ergaben sich mögliche Injektionsvolumina von mehr als 10 μL , die aber zunächst nicht realisierbar waren, weil für die on-column-Probenaufgabe nur Spritzen mit einem Volumen von bis zu 10 μL kommerziell erhältlich sind. Abhilfe brachte die Umrüstung einer Hamilton-Spritze mit einem Nennvolumen von 50 μL mit einer austauschbaren 0,18 mm HP-Fused-silica-Nadel für die On-Column-Injektion, wobei die Ferrule selbst aus Teflon hergestellt wurde. Diese Spritzenkonstruktion ließ Injektionen von bis zu 40 μL zu, in der Optimierung hat sich aber herausgestellt, daß selbst bei Absenkung des Injektionsdrucks nur maximal 25 μL vom System vertragen werden, ohne daß es zur Aufspaltung von Signalen kommt. Dennoch entspricht dies einer Steigerung um mehr als den Faktor 10.

Die Injektion dieser Mengen ist trotzdem nicht vollständig routinetauglich, denn einerseits neigen die so konstruierten Spritzen zur Undichtigkeit, weil zu viel Volumen durch die winzige Nadel gedrückt wird und andererseits kann das große Injektionsvolumen im Injektor einen schlagartigen Druckanstieg auslösen, wenn zu schnell injiziert wird. In diesem Fall wird die Messung automatisch vom Gaschromatographen abgebrochen.

Bei der Speziesanalyse war in der Vergangenheit der Trend zu verzeichnen, ein möglichst großes Spektrum zu erfassen. So wurde beispielsweise speziell für die Analytik labiler Quecksilberspezies, der Alkoxyethylverbindungen, ein gekoppeltes SFC-AFS-System entwickelt [278, 279]. Und auch Jantzen [6] und Stocker [7] haben ihre GC-AAS-Systeme für die Analytik einer möglichst großen Vielzahl von Zinnspezies entwickelt. Dieser Anspruch ist mit dem Ziel, ein Routineverfahren zu etablieren, nicht fortzuführen. Außerdem sind heute die relevanten Spezies besser bekannt.

Zwar bedarf es in der Zinnspeziation keiner eigens entwickelten Systeme für bestimmte Verbindungen, jedoch müssen bei der Probenvorbereitung, die im nachfolgenden Kapitel besprochen wird, und der GC-Trennung Kompromisse eingegangen werden. Der Temperaturgradient des Gaschromatographen kann, wenn nur die besonders umweltrelevanten Butylzinnspezies (MBT, DBT, TBT) vorhanden sind, so stark verkürzt werden, daß innerhalb von 4 Minuten alle Spezies retardiert werden. Insgesamt ergibt sich dann wegen der zusätzlich notwendigen Abtrennung des Lösungsmittels eine Meßzeit von 6,5 Minuten. Das Ausgangssystem von Stocker benötigte ca. 9 Minuten für ein

Chromatogramm. Durch anschließendes Ausheizen des Systems und Abkühlen auf Injektionstemperatur können jetzt alle 18 Minuten Proben mit dem gekoppelten GC-QF/AAS-System untersucht werden.

Die mit dem System ermittelten absoluten Nachweisgrenzen liegen zwischen 49 und 81 ppb Sn je nach Spezies. Damit erreicht das entwickelte System im Vergleich zu anderen GC-QF/AAS-Systemen geringfügig bessere Werte. Diese werden mit Nachweisgrenzen zwischen 50-100 ppb abs. angegeben [148]. Beim Vergleich muß berücksichtigt werden, daß die Berechnung der Nachweisgrenzen in dieser Arbeit nach der Kalibriergradenmethode der DIN 32645 erfolgte, in der der Leerwert durch Extrapolation ermittelt wird, was in aller Regel durch größere Unsicherheit zu schlechteren Nachweisgrenzen führt, so daß das weiterentwickelte System bei gleicher Berechnung der Nachweisgrenzen noch besser abschneiden kann.

Die Reproduzierbarkeit ist nicht zuletzt wegen des großen Injektionsvolumens sehr gut, es wird eine Verfahrenstandardabweichung unter 3% erreicht. Diese kann wegen fehlender Daten nicht mit dem ursprünglichen System nach Stocker [7] verglichen werden.

4.1.3 Probenvorbereitung

Zur Untersuchung des Sediments mit Hilfe des GC-QF/AAS-Systems, müssen die unterschiedlich polaren zinnorganischen Verbindungen von der Matrix abgelöst und anschließend in eine vollständig alkylierte Form überführt und in organischem Lösungsmittel gelöst werden.

Häufig werden die Proben im Rahmen der Vorbereitung getrocknet [280] bevor sie extrahiert werden. Allerdings führt sowohl Lufttrocknung [281] als auch Gefriertrocknung [6] zum Abbau oder Umwandlung der Zinnspezies. Die Probenvorbereitung darf deshalb keinen dieser Schritte beinhalten.

Wie von Jantzen [6] und Kuballa [64] gezeigt, bietet sich deshalb die direkte Derivatisierung in der Sedimentsuspension mit Natriumtetraethylborat an. Diese Methode wird außerdem von der ARGE-Elbe routinemäßig eingesetzt [20]. Andere Probenvorbereitungen auf Basis der Grignard-Derivatisierung müssen, wenn das Sediment nicht getrocknet werden soll, die Zinnspezies in einem der Derivatisierung vorgeschalteten Schritt, in ein organisches Lösungsmittel überführt werden. Diese gelingt in befriedigender Weise nur, wenn zuvor Komplexbildner wie α -Tropolon oder Diethyldithiocarbamat zugesetzt werden. In der Summe sind damit zwei zusätzliche Schritte notwendig, die potentiell zu Analyt-Verlusten führen können und außerdem den ohnehin nicht unerheblichen Aufwand weiter vergrößern. Das gleiche gilt für die Verwendung des Derivatisierungsreagenzes Hexyllithium [7] auch dies ist hydrolyseempfindlich und kann nur in organischem Medium eingesetzt werden. Vorteilhaft gegenüber den klassischen Grignard-Reagenzien ist indessen, daß die Phasentrennung nach

der Derivatisierung deutlich einfacher ist, weil die Hydrolyseprodukte des Grignard-Reagenzes eine zähe Suspension bilden.

Bei der Verwendung der sog. erweiterten Natriumtetraethylboratmethode [64] zur Extraktion von dotierten Odersedimenten konnten die in der Literatur angegebenen Wiederfindungsraten, vor allem für das polare Monobutylzinn (55% [64], 71%[6]), nicht bestätigt werden. Es überrascht daher nicht, daß Ceulemans und Adams die Wiederfindungsraten vieler Probenvorbereitungen für zweifelhaft halten [262]. Dies liegt sicherlich daran, daß es keine feuchten Sedimente als Standardreferenzmaterial gibt. Zur Verfügung stehen getrocknete Sedimente, die einen zertifizierten Gehalt an Organozinnverbindungen haben (z. B. PACS-1). Da aber wegen der eingangs beschriebenen Problematik reale Proben nicht getrocknet werden dürfen, sind die trockenen Referenzmaterialien zur Bestimmung der Wiederfindungsrate von Extraktionsverfahren für feuchte Sedimente ungeeignet. Es wird deshalb auf dotierte Sedimente zurückgegriffen, ohne daß sichergestellt werden kann, daß die so erhaltenen Wiederfindungen sich auf reale Proben übertragen lassen. Die Bindungsverhältnisse, die sich unter natürlichen Bedingungen einstellen, z. B. abhängig von Klima und biologischer Aktivität, lassen sich im Labor nicht nachbilden.

Es konnte aber beobachtet werden, daß die Wiederfindungsraten bei dotierten Sedimenten massiv durch die Wartezeit zwischen Dotierung und Beginn der Extraktion zu beeinflussen sind.

Nach 15 Minuten Wartezeit wurden keine Veränderungen der Extraktionsraten mehr beobachtet. Insofern kann geschlossen werden, daß in der Vergangenheit häufig zu früh mit der Extraktion begonnen wurde. Dies führt zu vermeintlich besseren Wiederfindungsraten.

Offenbar ist die Wechselwirkung der OZV mit der Matrix ein maßgeblicher Einflußfaktor auf die Wiederfindungsraten bei der Extraktion – eine Erkenntnis, die schon häufig in der Speziesanalytik gemacht wurde und sich auch hier bestätigt.

Dieser Erkenntnis Rechnung tragend, wurde der sog. erweiterten Natriumtetraethylboratmethode zur Derivatisierung und Extraktion von Zinnorganyleen aus feuchten Sedimenten ein weiterer Probenvorbereitungsschritt, eine 30-minütige Behandlung mit Salzsäure unter Schütteln zur besseren Ablösung der Zinnorganyleen von der Matrix vorgeschaltet. So wurden die Wiederfindungsraten für TBT und DBT auf ca. 90% verbessert. Das besonders problematische MBT konnte zu 33% wiedergefunden werden. Diese Wiederfindungsraten erscheinen realistischer und sind trotzdem bezüglich der Werten den alten Grignard-Verfahren überlegen. Die Variante nach Stocker [7] erreicht für MBT nur Wiederfindungsraten von 2,5%.

4.2 Zinnorganische Verbindungen in Sedimenten des Oder-Flußsystem

Nach dem Wegfall des politischen Ost-West-Konflikts und der Vereinigung der beiden deutschen Staaten ist der deutsch-polnische Grenzfluß Oder eine neue Herausforderung im gesamteuropäischen Bestreben, die Wasserqualität von Flüssen, Seen und küstennahen Gewässern zu verbessern [282].

Zunächst bedarf es aber der gründlichen Erfassung der Schadstoffsituation der Oder. Aus der Vergangenheit liegen praktisch keine Daten vor und mit dem vom BMBF- geförderten deutsch-polnischen Oderprojekt (IOP) sollte erstmals die Schadstoffsituation im Oderflußsystem systematisch untersucht werden.

Die Erfassung der Belastung der Oder mit zinnorganischen Verbindungen war ein Teil dieses Projekts und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach Entwicklung der entsprechenden leistungsstarken Analytik durchgeführt.

Zur besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden die Belastung, mit OZV aufgeteilt in einzelne Flußabschnitte, diskutiert.

4.2.1 Belastung des Oder-Oberlaufs

Im Oberlauf ließ sich im Mai 2000 nur wenig Sediment bei der Probennahme nehmen. Der Fluß ist hier weitgehend kanalisiert und die Strömungsgeschwindigkeiten sind hoch. Wie Abbildung 93 zeigt, wurden trotzdem punktuell MBT- und DBT- belastete Sedimente ermittelt.

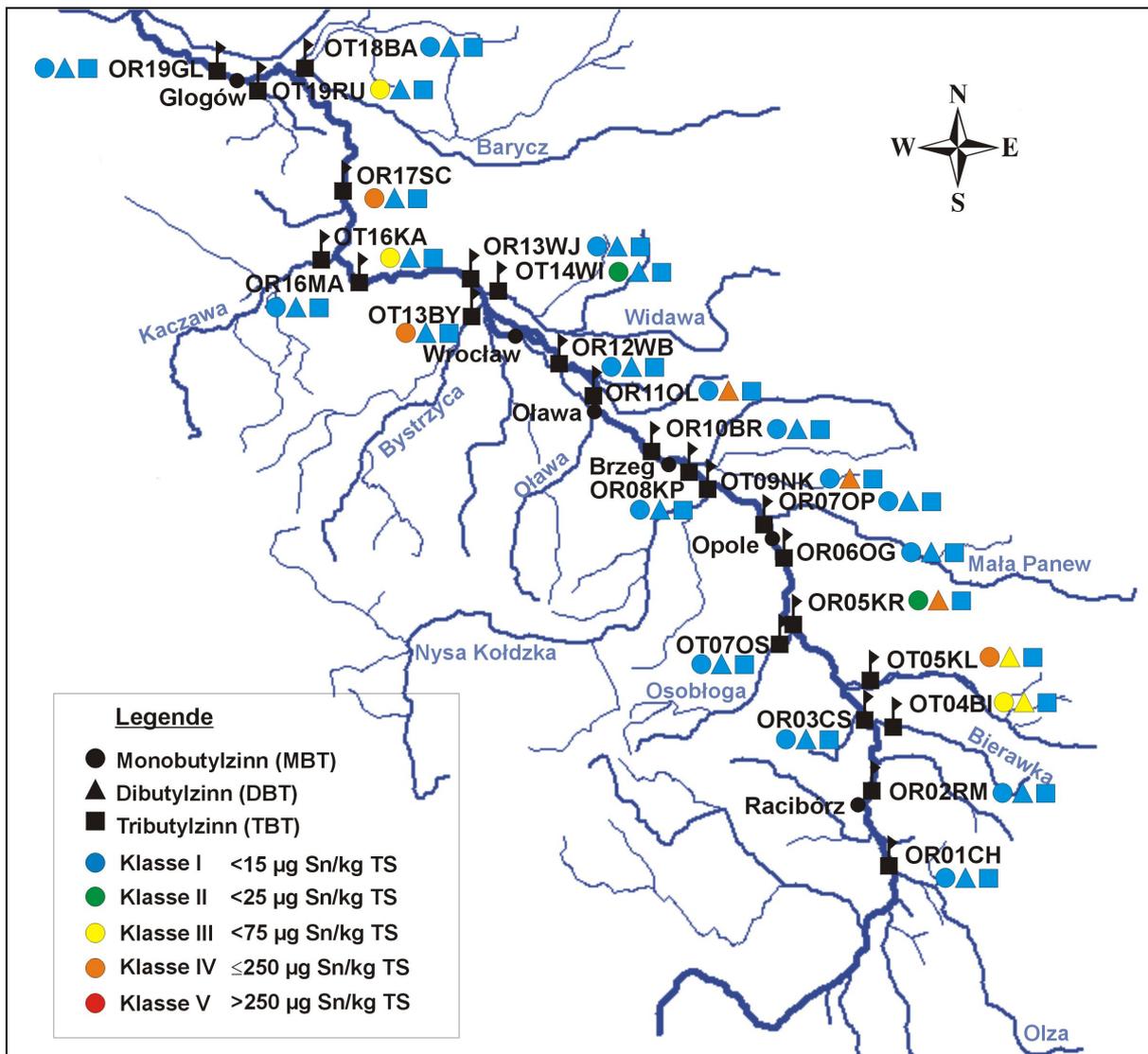


Abbildung 93: Zinnorganyle im Oderoberlauf im Mai 2000

Die z. T. hohen MBT- und DBT- Gehalte (Klasse IV) überraschen, es lassen sich aber nur schwer mögliche Ursachen finden. Dagegen wurde kein Tributylzinn nachgewiesen.

Im Süden weisen die Nebenflüsse Bierawka (OT04BI) und Klodnica (OT05KL) größere MBT- und DBT- Konzentrationen auf. Diese Flüsse entwässern das Kerngebiet des Oberschlesischen Industriegebiets mit seinen Steinkohlevorkommen. Aus Standortgründen befinden sich hier auch Betriebe der Eisen- und Stahlerzeugung und der chemische Industrie, wie Abbildung 94 zeigt.

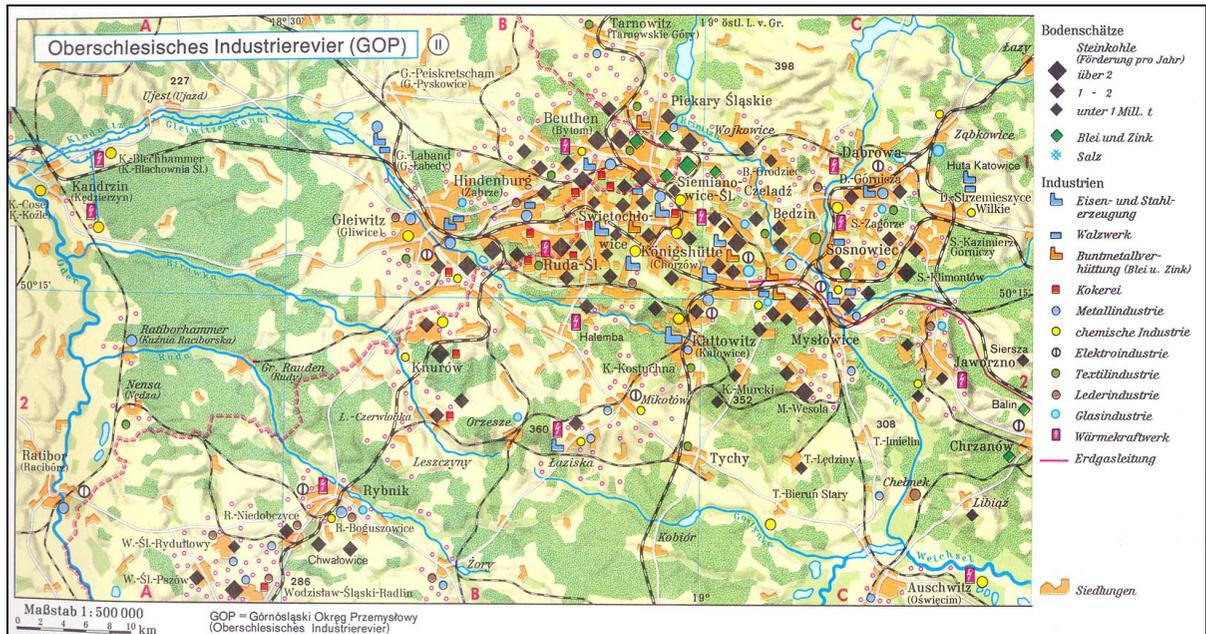


Abbildung 94: Karte des Oberschlesischen Industriegebiets [283]

Leider liegen keine exakten Daten über dort ansässige Chemiefabriken vor. Die nachgewiesenen Zinnorganyle DBT und MBT lassen aber als Quelle eine PVC-Produktion wahrscheinlich erscheinen. Dibutylzinn ist hier der übliche Stabilisator (vgl. Kapitel 2.3).

Nördlich von Krapkowice (OR05KR) findet sich ebenfalls eine Sedimentbelastung. In diesem Bereich ist chemische Industrie und auch eine Papierfabrik ansässig. Beide kommen als mögliche Quelle für Zinnorganyle in Frage. In der Kunststoffindustrie wird MBT und DBT eingesetzt. In der Papierindustrie wird TBT als Biozid zugesetzt. Daß in Krapkowice kein TBT gefunden wurde, könnte als Indiz gewertet werden, daß die Ursache die PVC-Produktion ist. Allerdings könnten das Mono- und das Dibutylzinn auch Abbauprodukte von TBT aus einer ein- oder umgestellten Papierproduktion sein.

Die übrigen punktuellen Belastungen mit MBT oder DBT liegen im Bereich der schiffbaren Oder mit zahlreichen Schleusen und anderen Schifffahrtseinrichtungen. Beispielweise konnte während einer Probennahme in Wrocław beobachtet werden, wie eine Schleuse im Innenstadtbereich frisch gestrichen wurde. Die Farbe verströmte den für zinnorganische Verbindungen eigenen, typischen unangenehmen Geruch. Abbildung 95 zeigt ein Foto der Malerarbeiten.



Abbildung 95: Malerarbeiten an einer Schleuse in Breslau (Wroclaw)

Solche und andere diffuse Quellen für Zinnorganyle in den Sedimenten sind denkbar.

4.2.2 Belastung des Oder-Mittellaufs

Im Mittellauf der Oder sind die Bedingungen zwischen Frankfurt (Oder) und Schwedt für die Entnahme von Sedimentproben ebenfalls ungünstig. Der Fluß ist weitgehend kanalisiert. Strömungsberuhigte Zonen gibt es praktisch nicht. Daher konnten nur wenige Sedimente auf Zinnorganyle untersucht werden. Abbildung 96 zeigt die Probenpunkte mit den ermittelten Gehalten an Organozinnverbindungen.

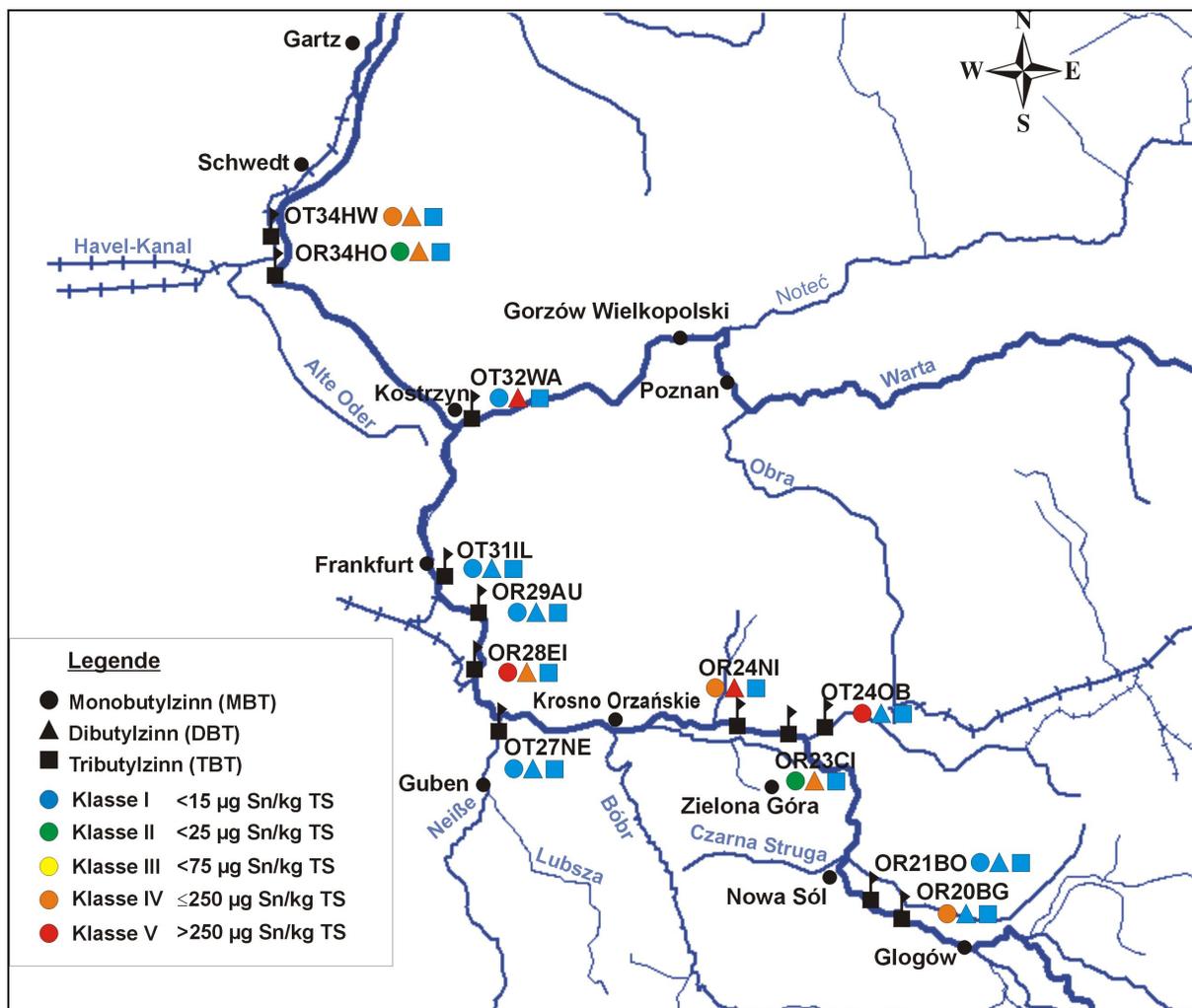


Abbildung 96: Zinnorganyle im Odermittellauf im Mai 2000

Im Kanal Hohensaaten/Friedrichsthal wurden im kleinen Hafen vor der Schleuse zur Westoder (OT34HW) deutlich erhöhte Konzentrationen an MBT und DBT nachgewiesen. Das kleine Hafenbecken bietet eine gute Sedimentationszone, wie Abbildung 97 zeigt.



Abbildung 97: Foto vom kleinen Hafenbecken vor der Friedrichsthaler Schleuse zur Oder

Auch am Zufluß der Warthe (OT32WA) wurde erhebliche Mengen Dibutylzinn nachgewiesen. Mögliche Quelle könnten auch hier Abbauprodukte der Antischleimmittel im Abwasser der Papierfabrik in Kostryń (Küstrin) sein.

Die nächste Kontamination flußaufwärts wurde bei Eisenhüttenstadt (OR28EI) mit sehr viel Monobutylzinn, $529 \mu\text{g Sn/kg TS}$ und geringeren Mengen Dibutylzinn beobachtet. Das Foto in Abbildung 98 weist auf die wahrscheinlichste Quelle dieser starken Kontamination bereits an.



Abbildung 98: Blick über die Oder nach Eisenhüttenstadt

Eisenhüttenstadt war zu DDR-Zeiten Standort der petrochemischen Industrie [283]. Die Fabrik ist heute stillgelegt. Die Zinnorganyle im Sediment deuten auf die Verarbeitung von diesen Verbindungen als PVC-Stabilisatoren hin.

Die Sedimentbelastung mit Organozinnverbindungen in der Region um Sulechów/ Zielona Góra (Grünberg) sind nur schwer zu deuten. Es ist eine Industrieregion mit vielfältigen Betrieben, außerdem wird die Oder hier regelmäßig mit Binnenschiffen befahren. Das gleiche gilt für die Probenpunkte flußabwärts von Glogow (Glogau). Hier befindet sich auch chemische Industrie.

4.2.3 Belastung des Oder-Haffs

Das Oderhaff mit seiner Hafenmetropole Stettin ist hinsichtlich der Belastung mit Butylzinnverbindungen von besonderem Interesse, denn Häfen sind in mehrerlei Hinsicht für die Untersuchung von OZV- Gehalten von Bedeutung. Zum einen werden oft vor Ort große Mengen an TBT eingetragen, vor allem über Abwässer von Werften und Farbpartikel, die bei der Säuberung von Schiffsrümpfen frei werden und durch die Auslaugung von Antifoulinganstrichen der dort verkehrenden Schiffe. Zum anderen handelt es sich bei Hafenbecken um Stillwasserbereiche, in denen sich Schwebstoffpartikel, die stark schadstoffbefrachtet sein können, bevorzugt ablagern. Außerdem liegt das Haff im Ästuar-Bereich der Oder, die TOC- reichen und anoxischen Sedimente können OZV besonders gut anreichern und sind hochpersistent.

Diese Faktoren führen im allgemeinen zu einer außergewöhnlich hohen Belastung von Hafensedimenten, insbesondere mit TBT. Durch die regelmäßige Ausbaggerung der Hafenbeckeneinfahrten und die Umlagerung von Sedimenten im Rahmen von Unterhaltungsmaßnahmen ist die Gefahr groß, daß TBT aus den Hafensedimenten wieder zurück ins Wasser gelangt und dort toxisch auf aquatische Organismen wirkt.

Den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Stand der Belastung im Sommer 2000 zeigt die Abbildung 99.

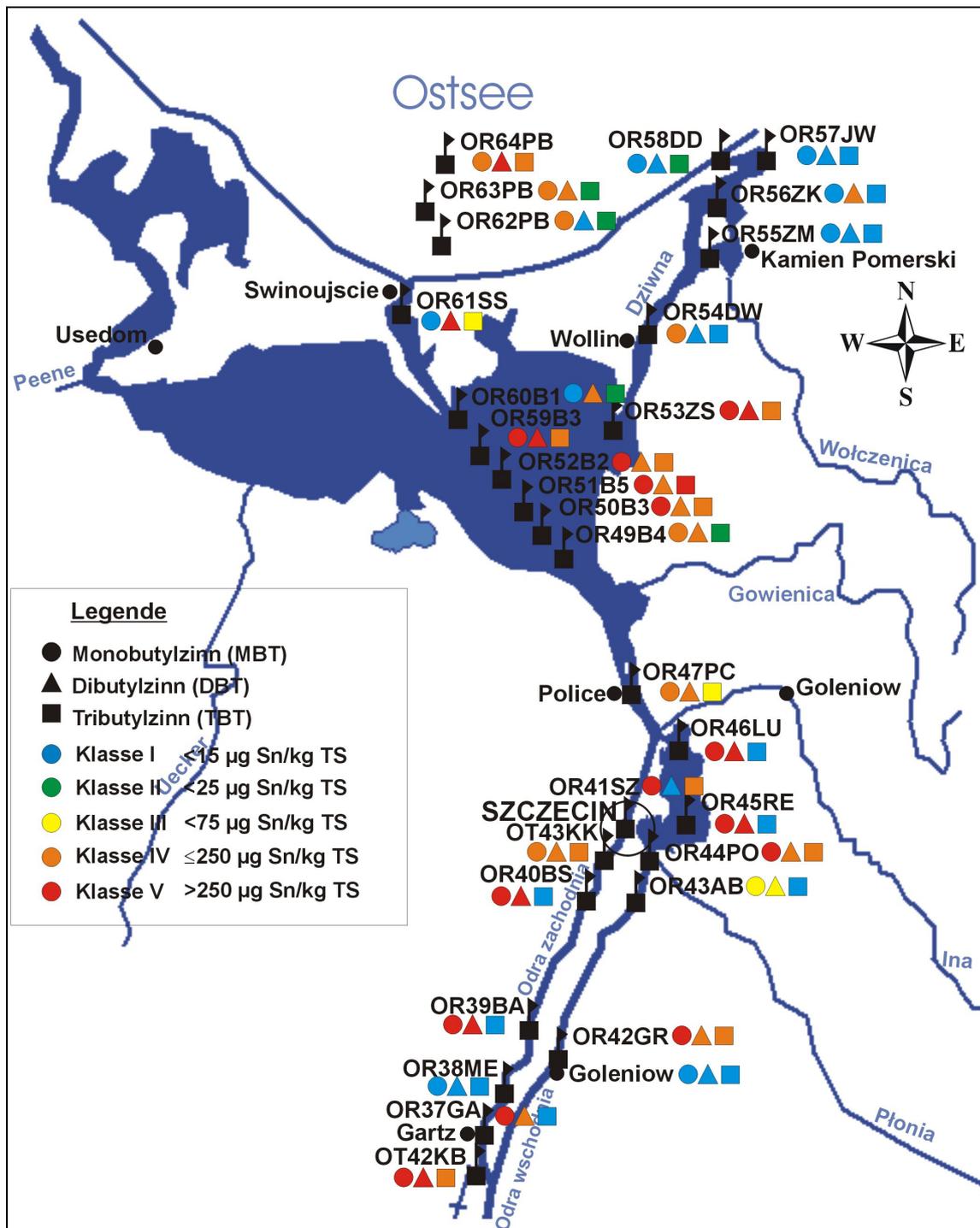


Abbildung 99: Zinnorganyle im Oderhaff im Mai 2000

Im Haffbereich der Oder wurden z. T. extrem hohe Organozinngelalte bestimmt. Der Spitzenwert wurde bei Lubczyna (OR46LU) mit mehr als 2 mg Sn/kg TS gemessen. Allerdings lag diese Gesamtmenge in Form der TBT- Abbauprodukte MBT mit 1,3 mg Sn/kg TS und DBT mit 0,7 mg Sn/kg vor.

Die höchsten TBT- Werte wurden entlang der Fahrwasserbegrenzungsbojen im Oder-Osthaff gefunden (OR50B3 bis OR59B3). Dort betrug die TBT- Konzentration zwischen 204 und

255 µg Sn/kg TS. Das bei Unterhaltungsmaßnahmen der Fahrrinne anfallende Baggergut dürfte damit nach den Empfehlungen der ARGE- Elbe erst nach einer Auswirkungsprognose, in der ermittelt wird, ob Gefahren für die Umwelt am Ort der Deponierung entstehen, umgelagert werden (Klasse IV). Das Sediment bei den Bojen 5/6 (OR51B5) wäre von einer Umlagerung ausgeschlossen (Klasse V).

Folgt man der Oder Richtung Ostseemündung, so nehmen die Gehalte an OZV bei Swinoujscie wieder ab, hier ist die Oder recht schmal, es gibt keine strömungsberuhigten Zonen, Sedimentation findet weniger statt.

In der Ostsee nach der Mündung werden auf der Schifffahrtsroute wiederum recht hohe Gehalte gemessen, die im Durchschnitt der Klasse IV zuzuordnen sind.

Abseits der Schifffahrtsroute entlang der Dziwna zur Ostsee, nördlich von Wollin, waren die Gehalte an OZV gering. Zudem waren nur MBT und DBT nachweisbar.

Vom Haff ausgehend, stromaufwärts im Papenwasser, findet sich bei Police (OR47PC) ebenfalls eine recht hohe Belastung.

Weiter stromaufwärts teilt sich die Oder in Ost- und Westoder. Die Ostoder fließt durch den Damm'schen See (Jeziio Dabie), wo Spitzenwerte zwischen 350 und 1300 µg Sn/kg TS an Mono- und Dibutylzinn gemessen wurden (OR46LU, OR45RE, OR44PO). Die Belastung mit TBT ist gering. Im See befinden sich große strömungsberuhigte Zonen, so daß das „TBT-Langzeitgedächtnis“ hier besonders nachhaltig funktioniert.

In den Sedimenten der Westoder (Odra zachodnia) finden sich im Bereich des Stettiner Hafens (OR41SZ) hohe MBT- (287 µg Sn/kg TS) und TBT- Werte (178 µg Sn/kg TS). Auch die Sedimente des Kanals Kurowski erreichen die Klasse IV und sind hinsichtlich ihrer Umlagerung problematisch.

Sehr hohe MBT und DBT- Belastung der Klassen IV und V findet man noch an drei weiteren Probennahmepunkten der Westoder (OR40BS, OR39BA, OR37GA) und an der Zufahrt zum Kanal Beltze. Die Westoder wird stark vom Schiffsverkehr genutzt. Bei Gartz (OR37GA) und Gryfino (OR39BA, OR42GR) gibt es regelmäßig verkehrende Autofähren.

Insgesamt betrachtet ist die Belastung mit OZV im betrachteten Unterlauf der Oder sehr hoch. Solche hohen Belastungen von mehr als 300 µg Sn/kg TS werden heute an der Elbe nur im Umfeld von Werften in Hamburg und Cuxhaven beobachtet [19]. In deutschen Nordseehäfen werden jedoch auch noch höhere Konzentrationen im Sediment gefunden (vgl. Tabelle 11), dort ist aber das Tributylzinn die dominierende Verbindung.

Im Oderhaff und dessen Einflußgebiet dominieren die TBT- Abbauprodukte Monobutylzinn und Dibutylzinn. Dies deutet daraufhin, daß die Spitze der Kontamination auch in Polen bereits überschritten ist und der aktuelle Eintrag an TBT abgenommen hat. Diese Beobachtung wird derzeit weltweit gemacht [19] und dürfte auch in Polen an der Umstellung der Antifoulinganstriche auf die weniger TBT- emittierenden SPC- Farben liegen. Anzumerken ist allerdings, daß die Reduktion der Belastung mit OZV in Polen von hohem Niveau ausgeht, so daß es sicher noch einige Jahre dauern wird, bis sich die Situation den westeuropäischen Flüssen angleicht. Hinsichtlich der Abbauraten gibt es keine gesicherten Erkenntnisse, außerdem differieren sie in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen stark (siehe Kapitel 2.4.2), so daß über einen möglichen Zeitraum nur spekuliert werden kann. Die aktuellen Meßergebnisse zeigen jedenfalls, daß die Umlagerung von bei Unterhaltungsmaßnahmen im Hafensbereich anfallendem Baggergut problematisch ist. Die Belastung der Sedimente muß in die beiden höchsten Klassen des Bewertungsschemas der ARGE- Elbe eingeordnet werden. Es wird danach zumindest eine Auswirkungsprognose erforderlich.

4.2.4 Belastung der Warthe

Der größte Nebenfluß der Oder, die Warthe, weist kaum Belastungen mit Organozinnverbindungen auf. Abbildung 100 zeigt die klassifizierten Meßwerte entlang des Flusses.

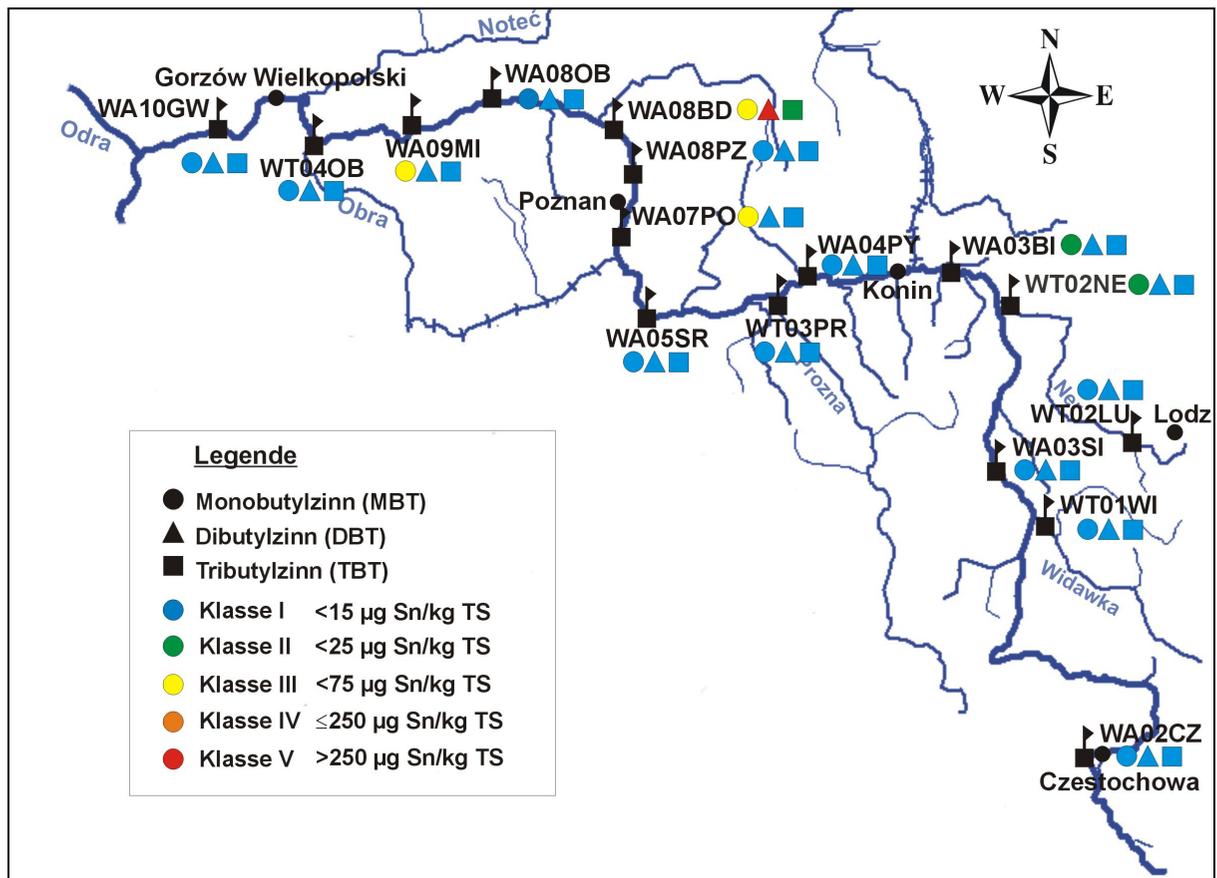


Abbildung 100: Zinnorganyle in der Warthe im Mai 2000

Auffällig ist lediglich die sehr hohe punktuelle Konzentration von DBT ($351 \mu\text{g Sn/kg TS}$) neben kleineren Mengen MBT und TBT im Sediment von Biedrusko (WA08BD) hinter Posen (Poznan). Dort befindet sich eine Papierfabrik. Dies wäre eine Erklärung für die hohen Gehalte an OZV, denn in der Papierfabrikation wird TBT als Biozid gegen den Zellulose – Abbau durch Insekten, Pilze und Bakterien eingesetzt (siehe Kapitel 2.3).

4.3 Zusammenfassende Bewertung des Analysenverfahrens und Ausblick

In der Gesamtbewertung des Analysenverfahrens für Organozinnverbindungen, insbesondere des Tributylzinns und seiner Abbauprodukte in Sedimenten, kann festgestellt werden, daß ein zuverlässiges, robustes und somit routinetaugliches Verfahren entwickelt wurde, das sowohl in der Anschaffungs- als auch in den Verbrauchsmittelkosten vergleichsweise günstig ist und für die gegebene Fragestellung ausreichende Nachweisgrenzen bietet.

Das gesamte Analysenverfahren ist in Abbildung 101 dargestellt.

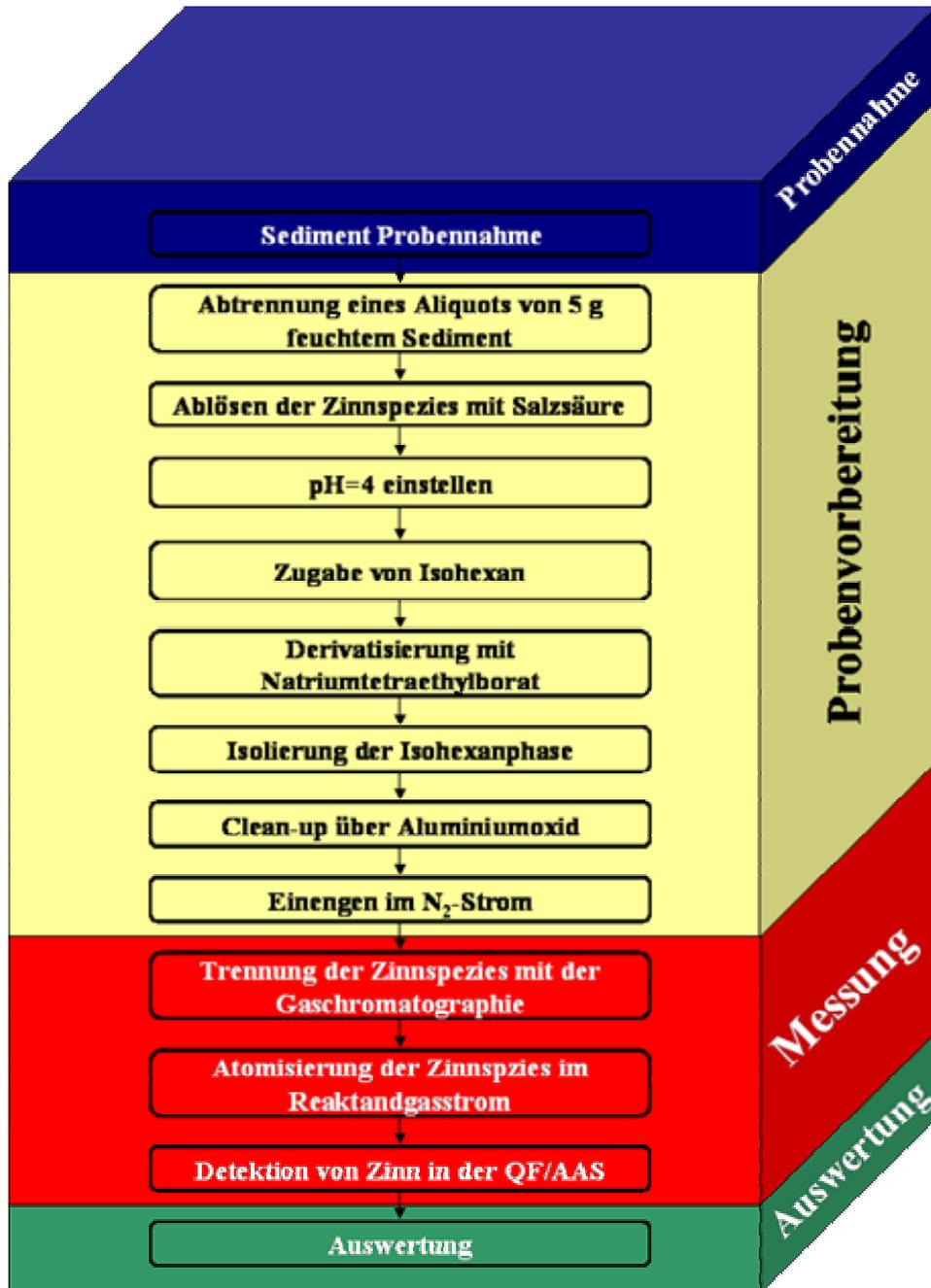


Abbildung 101: Aufbau des fortentwickelten Analysenverfahrens zur Speziesanalytik der Butylzinnverbindungen in Sedimenten der Oder.

Die Nachweisgrenzen des Gesamtverfahrens wurden von ca. 70 µg Sn/kg TS [7] auf 8-13 µg Sn/kg TS je nach Spezies für Tributylzinn und seine Abbauprodukte gesenkt. Damit ist das GC-QF/AAS- System sehr gut geeignet, Sedimente hinsichtlich ihrer Belastung mit Organozinnverbindungen zu untersuchen. Die Ergebnisse können z. B. nach dem für die Elbe entwickelten Klassifizierungssystem der ARGE- Elbe eingestuft werden. Die mittel- bis langfristige Zielvorgabe für Organozinnverbindungen von < 25 µg Sn/kg TS sind problemlos nachzuweisen.

Sinnvoll ergänzt werden könnte das System in Zukunft für den Routinebetrieb durch einen automatischen Probengeber. Dieser sollte Bestandteil eines Large-Volume-Injektors mit Kaltaufgabesystem (vgl. Kapitel 2.9.2) sein, wie dieses beispielsweise von der Firma Gerstel für den Agilent- Gaschromatographen für ca. 15.000 € angeboten wird (LVI 1, KAS 3)[284]. Mit diesem System kann die für den ungeübten Nutzer schwierige On-Column-Injektion vermieden werden und gleichzeitig ein noch größeres Probenaufgabevolumen, theoretisch bis 1000 μL [165] erzielt werden, so daß auch eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenzen möglich wäre. Ein solches Probenaufgabesystem wird auch für das kommerzielle GC-MIP/AED- System empfohlen, wenn OZV analysiert werden sollen. Da dieses System im Gegensatz zum in dieser Arbeit fortentwickelten AAS- System jedoch extrem anfällig gegen Lösungsmittelreste im Detektor ist, wird das praktisch mögliche Aufgabevolumen reduziert. Das GC-AAS- System ist, wie gezeigt wurde, seitens des Detektors völlig unempfindlich gegenüber Lösungsmittel, solange es vor den Analyten retardiert. Insofern sollte sich hinsichtlich der Nachweisgrenzen in der direkten Konkurrenz beider Systeme eine relative Verbesserung des AAS- Systems ergeben.

Solange sich kein kommerzieller Anbieter für ein gekoppeltes GC-QF/AAS- System findet, steht jedoch zu erwarten, daß sich das System als Analysenverfahren für OZV nicht stärker verbreitet. Diese Arbeit hat jedoch gezeigt, daß gerade die Speziesanalytik von Zinnverbindungen eine Domäne dieses Systems ist.

5 Experimentelles

5.1 Verwendete Geräte

Im Rahmen vorliegenden Arbeit wurden folgende Geräte verwendet:

- Gaschromatograph HP5890 Serie II (Agilent Technologies Deutschland, Bad Homburg) mit folgender Ausstattung
 - Cool on column-Injektor
 - FID- Detektor
 - Electronic Pressure Control (EPC)
 - Auxiliary Electronic Pressure Control
 - HP Retention Gap (530 μm , 2x 5 m, uncouted, deactivated)
 - Kapillarsäule HP-5, (5% Diphenyl-, 95% Dimethylsiloxan, 25 m, ID 0,20 mm, Filmdicke: 0,50 μm)
- Atomabsorptionsspektrometer Varian Spectraa 300 (Varian, Darmstadt)
- Elektrischer Quarzrohrföfen ETC 87 (Varian, Darmstadt)
- Heizmanschette mit Regler (Horst, Bensheim)
- Temperaturregler (Fuji, Japan)
- Super Hohlkathodenlampen (SHKL) (Photron PTY. LTD, Narre Warren, Australien)
- Auswerte- und Steuerrechner OptiPlex GXI (Dell, USA)
- Steuer- und Auswertesoftware Chromeleon Vers. 6.01 (Dionex, Idstein)
- Auswerterechner Mega ST (Atari, Sunnyvale, USA)
- AAS- Steuerrechner Power Mate SX/20vi (NEC, Melville, USA)
- Nadeldrucker LQ-450 (EPSON Deutschland GmbH, Düsseldorf)
- Analysenwaage MC1 (Sartorius, Göttingen)
- Analysenwaage 2442 (Sartorius, Göttingen)
- Feinwaage P1200 (Mettler Toledo, Giessen)
- Mikroskop (Leitz, Wetzlar)
- Ultraschallbad (Bandelin, Berlin)
- Schütteltisch 4020 (Köttermann, Hännigen)
- Trockenschrank (Heraeus, Hanau)

- pH- Meter (Knick Elektronische Meßgeräte GmbH & Co, Berlin)
- pH- Elektrode (WTW, Weilheim)
- Digitalthermometer GTH 1200 (Greisinger electronic GmbH, Regenstauf)
- Nanopur- Wasseranlage (Millipore, Eschborn)
- Mikroliterspritzen 1705 RNFS {50 μ L}, 1701 RNFS {10 μ L}, 75 RNFS {5 μ L} (Hamilton Deutschland GmbH, Darmstadt)
- Injektionsnadeln Fused-Silica 0,18 mm/115 mm (Agilent Technologies Deutschland, Bad Homburg)
- Pipetten mit konstantem und variablen Volumina (5 μ L bis 1000 μ L) (Eppendorf, Hamburg)

5.2 Verwendete Chemikalien

Im folgenden werden die gesundheitlichen Gefahren, allgemeine Sicherheitsratschläge und Entsorgungsvorschriften für die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Die Angaben sind der Gefahrstoffverordnung [285], den Richtlinien für die Laboratorien der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie [286] und anderer Sicherheitsliteratur [259] entnommen.

Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral (Aktivitätsstufe I) (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 1344-28-1

Gefahrstoffsymbol: -

R-Sätze: -

S-Sätze: 22

Staub nicht einatmen.

Entsorgung: Behälter für Filtermassen.

Butylzintrichlorid (Sigma Aldrich Chemie GmbH, Steinheim)

CAS- Nummer:	1118-46-3
Gefährstoffsymbol:	Xn, C
R-Sätze:	34-20/21/22 Verursacht Verätzungen. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
S-Sätze:	26-27-28-36/37/39 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
Entsorgung:	Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Dibutylzinnchlorid (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer:	683-18-1
Gefährstoffsymbol:	T, N
R-Sätze:	R 25-34-51/53 Giftig beim Verschlucken. Verursacht Verätzungen. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
S-Sätze:	S 26-36/37/39-45-61 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen). Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
Entsorgung:	Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Essigsäure 100% z. A. (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 64-19-7

Gefahrstoffsymbol: C

R-Sätze: 10-35

Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.

S-Sätze: S 23.2-26-45

Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Entsorgung: Behälter für Saure schwermetallhaltige Lösungen.

i-Hexan, (2-Methylpentan) (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 92112-69-1

Gefahrstoffsymbol: F, Xn, N

R-Sätze: R 11-38-51/53-65-67

Leichtentzündlich. Reizt die Haut. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben. Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

S-Sätze: S 9-16-29-33-61-62

Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen. Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.

Entsorgung: Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

n-Hexan (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 110-54-3

Gefahrstoffsymbol: F, Xn, N

R-Sätze: 11-38-48/20-51/53-62-65-67

Leichtentzündlich. Reizt die Haut. Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben. Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen. Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen. Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

S-Sätze: 9-16-29-33/37-61-62

Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren. Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen. Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen. Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.

Entsorgung: Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

Natriumhydroxid (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 1310-73-2

Gefahrstoffsymbol: C

R-Sätze: 35

Verursacht schwere Verätzungen.

S-Sätze: 26-36/37/39-45

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Entsorgung: Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen.

Natriumtetraethylborat, (ABCR, Karlsruhe)

CAS- Nummer: 15523-24-7

Gefahrstoffsymbol: F+, C

R-Sätze: 12 - 23/24/25 - 34- 36/38

Hochentzündlich, Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut. Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken oder Berührung mit der Haut. Verursacht Verätzungen

S-Sätze: 24/25 - 36/37/39

Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

Entsorgung: Mit einem Überschuß Wasser versetzen und leicht ansäuern, anschließend in den Sammelbehälter für saure schwermetallhaltige Lösungen geben.

Salzsäure (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 7647-01-0

Gefahrstoffsymbol: C

R-Sätze: 34-37

Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.

S-Sätze: 26-36/37/39-45

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Entsorgung: Sammelbehälter für saure schwermetallhaltige Lösungen.

Tetra-n-butylzinn (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer:	1461-25-2
Gefährstoffsymbol:	T, N
R-Sätze:	R 37-51/53 Reizt die Atmungsorgane. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
S-Sätze:	S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
Entsorgung:	Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Tetraethylzinn (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer:	597-64-8
Gefährstoffsymbol:	T+
R-Sätze:	R 10-26/27/28 Entzündlich. Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
S-Sätze:	S 26-27-28.3-45 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
Entsorgung:	Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Tetramethylzinn (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 594-27-4

Gefahrstoffsymbol: F, T+

R-Sätze: R 11-26/27/28

Leichtentzündlich. Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

S-Sätze: S 45

Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Entsorgung: Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und anschließend in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Tetraoctylzinn (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 3590-84-9

Gefahrstoffsymbol: Xi

R-Sätze: R 36/37

Reizt die Augen und die Atmungsorgane.

S-Sätze: S 24

Berührung mit der Haut vermeiden.

Entsorgung: Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Triphenylbutylzinn (ABCR, Karlsruhe)

- CAS- Nummer: 639-58-7
- Gefahrstoffsymbol: T, N
- R-Sätze: R 23/24/25-50/53
Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- S-Sätze: S 26-27-28.2-45-60-61
Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen). Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- Entsorgung: Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Tetra-n-propylzinn (Johnson Matthey GmbH Alfa, Karlsruhe)

- CAS- Nummer: 2176-98-9
- Gefahrstoffsymbol: T
- R-Sätze: R 23/24/25
Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- S-Sätze: S 36/37-45
Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen, Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
- Entsorgung: Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und nach langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

Tributylzinnchlorid, TBT (Merck, Darmstadt)

CAS- Nummer: 1461-22-9

Gefahrstoffsymbol: T, N

R-Sätze: R 21-25-36/38-48/23/25-50/53

Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut. Giftig beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut. Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S-Sätze: S 35-36/37/39-45-60-61

Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).

Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

Entsorgung: Rückstände in eisgekühlte 10-prozentige Natronlauge eintropfen und anschließend in den Behälter für basische schwermetallhaltige Lösungen geben.

5.3 Probennahme und Lagerung

Die Flußsedimente wurden mit einem Sedimentgreifer mit Polypropylenkopf genommen, der etwa die oberen 10 – 20 cm des Sediments beprobt. Abbildung 102 zeigt den verwendeten Sedimentgreifer links im Bild.



Abbildung 102. Probennahmegeräte

Vor Ort wurde mit dem Greifer Sediment an verschiedenen Orten genommen und zu einer Mischprobe vereint. Diese wurde homogenisiert und zur Abtrennung von Steinen, Blättern und kleinen Holzstückchen durch ein 2 mm Kunststoffsieb gesiebt. Die Probe wurde dann in eine 250 mL-Braunglasflaschen gefüllt.

Die Haffproben wurden mittels eines Edelstahlgreifers, dargestellt in Abbildung 103, der von einem Boot herabgelassen wurde, genommen.



Abbildung 103: Probennahme im Haff mit dem Boot

Die Proben wurden auf ihrem Weg ins Labor gekühlt und bis zur Aufarbeitung im Kühlschrank bei 4°C gelagert. Bei der gekühlten Lagerung sind keine Umwandlungsreaktionen bekannt [287].

5.4 Extraktion der Sedimente

In ein 50mL-Klarglasschraubdeckelgefäß werden 5 g feuchtes Sediment eingewogen, das zuvor über ein Faltenfilter vom Wasserüberstand befreit wurde. Anschließend werden 25 mL Nanopurwasser und 100 µL 30%ige Salzsäure (p.A.) zugegeben und 30 Minuten auf dem Schütteltisch geschüttelt. Dann werden 3 mL eines 5 mol/L Acetatpuffers (pH 4,5, p.A.) und 10 mL Isohexan p.A. zugefügt. Danach werden 4mal 1 mL einer frisch bereiteten 2,5%igen (w/w) Natriumtetraethylboratlösung (Qualität 99 %) zugegeben. Nach jeder Zugabe wird 10 Minuten auf dem Schütteltisch geschüttelt. Anschließend wird die organische Phase mit einer Pasteurpipette abgenommen. Da Umweltproben leichte Partikel enthalten, schwimmen diese an der Grenzfläche zur organischen Phase. Um hier eine saubere Trennung zu realisieren, wird die gesamte Grenzschicht mit Wasseranteil zunächst in ein kleines Reagenzglas (12 x 100 mm) überführt, evtl. zentrifugiert und dann die organische Phase abgenommen. Anschließend werden die vereinigten org. Extrakte im Stickstoffstrom auf ca. 0,5 mL eingengt und über eine Aluminiumoxid-Säule Aktivitätsstufe I (5 x 30 mm) gereinigt. Nachgespült wird mit 0,5 mL Isohexan.

5.5 Bedienung des GC-QF/AAS- Systems

Da es sich bei dem gekoppelten GC-AAS- System um einen weitgehenden Eigenbau handelt, können nicht alle Geräteteile zentral gesteuert und ein- oder ausgeschaltet werden, vielmehr haben die Geräte im System eigene Netzteile und Steuerungen und müssen somit einzeln von Hand bedient werden. Die AAS- Steuersoftware ist zudem nicht für die Verwendung des Geräts als Chromatographiedetektor konzipiert, so daß die Bedienung nicht im Handbuch nachzulesen ist. Im folgenden wird die Bedienung des Systems kurz erläutert.

5.5.1 Starten des GC-AAS- Systems

Beim Starten des Systems werden zunächst die Heizungen der Transferline, des Interfaces und der AAS- Küvette eingeschaltet und auf ihre Sollwerte eingestellt. Die Temperaturregler für die Küvette und die Transferline haben Schalter bzw. ein Potentiometer für die Temperaturwahl, so daß sie einmal eingestellt, nicht bei jedem Systemstart erneut eingestellt werden müssen. Die Interface – Temperatur wird von einem digitalen Controller gesteuert, sein Sollwerte ist Batterie- gepuffert und bleibt auch bei abgeschaltetem Strom erhalten.

Der Gaschromatograph wird anschließend am Hauptschalter eingeschaltet. Das Gerät führt nach einem Neustart einen Selbsttest durch und ist dann betriebsbereit. (In der Regel muß der Gaschromatograph aber nicht vollständig abgeschaltet werden, es reicht aus, die Gasflüsse zu stoppen und die internen Heizungen abzuschalten oder zu reduzieren.)

Nun bootet man den Steuer- und Auswerterechner (Dell- PC) mit dem Betriebssystem Windows NT 4 und meldet sich als User an. Der PC lädt dann automatisch den „Chromeleon-Server“, sichtbar wird dies durch das Programmsymbol in der Taskleiste des Betriebssystems. Wenn die Kommunikation zwischen Computer und Gaschromatograph beginnt, werden die Betriebsparameter im Display des GCs abwechselnd angezeigt. Anschließend wird das Steuer- und Auswerteprogramm „Chromeleon 6“ gestartet.

Man ruft nun das Steuerfenster auf. Die in Abbildung 104 dargestellte Programmoberfläche ist individuell anpaßbar und wurde im Rahmen dieser Arbeit für das GC-AAS- System programmiert.

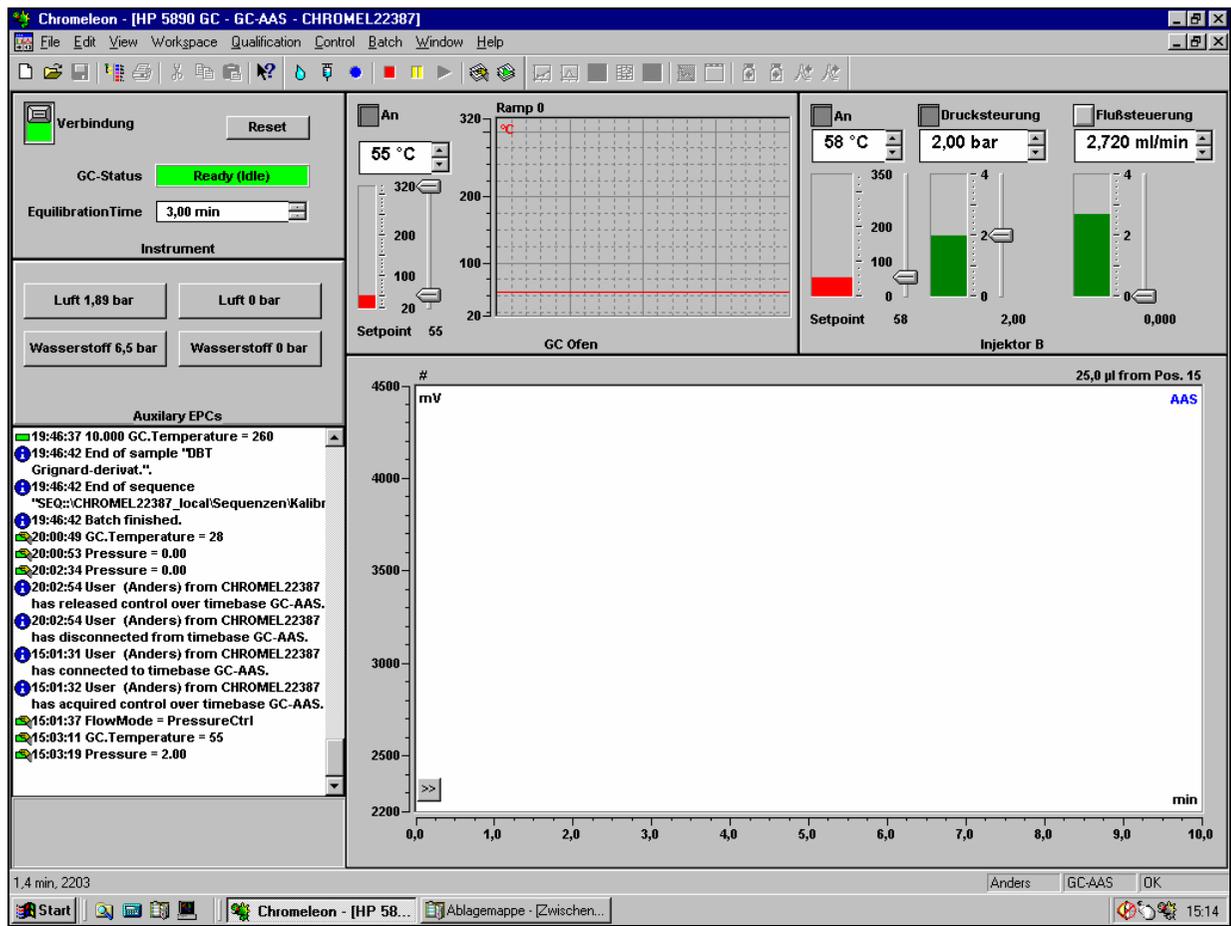


Abbildung 104: Steuerbildschirm des Gaschromatographen

Über die entsprechenden Schalter wird nun der GC-Ofen und die Injektorheizung eingeschaltet und für den GC-Ofen eine Standby- Temperatur von 55°C gewählt. Die Injektortemperatur wird automatisch, um 3°C erhöht, vom Gerät programmiert. Die Trägergasflußrate wird auf 2 mL/min eingestellt.

Im weiteren wird das Atomabsorptionsspektrometer am Hauptschalter eingeschaltet und dann der zugehörige Steuerrechner gebootet. Anschließend wird das Programm „Varian SpectrAA-300/400“ gestartet. Nun wird die externe Stromversorgung für die Super-Hohlkathodenlampe eingeschaltet und am Photron- Steuergerät der gewünschte Boost-Strom gewählt. (Der Strom wird mit einem analogen Potentiometer gewählt, so daß sie, einmal eingestellt, nicht bei jedem Systemstart neu vorgegeben werden muß.)

Mit dem SpectrAA- Programm werden die Geräteeinstellungen des AAS- Gerätes (Wellenlänge, HK-Lampenstrom, Spaltbreite, Untergrundkorrektur) gewählt. Die zuletzt verwendeten Einstellungen werden beim erneuten Programmstart wiederhergestellt.

Um das AAS im Dauerbetrieb als Chromatographiedetektor zu betreiben, wird das Gerät in den Optimierungsmodus gebracht, so daß die Lampe unter den gewählten Bedingungen permanent Strahlung emittiert und der Photomultiplier das Signal der gewünschten Wellenlänge registriert.

Nach Erreichen aller Solltemperaturen (ca. 30 Minuten), wobei die Interfaceheizung ihre Betriebstemperatur in aller Regel zuletzt erreicht, werden die Reaktandgase Wasserstoff und Preßluft über die Steuerkonsole der Chromeleon- Software eingeschaltet. Die Reaktandgase entzünden sich in der heißen Küvette mit einem leisen Knall und man beobachtet einen kurzfristigen Abfall in der Transmission des AAS- Signals. Das System stabilisiert sich dann innerhalb weniger Minuten und ist meßbereit.

5.5.2 Standard - Geräteeinstellungen

Die folgende Tabelle 27 zeigt die Geräteeinstellung des gekoppelten GC-QF/AAS- Systems für die routinemäßigen Untersuchungen der Odersedimente. Sie entsprechen den optimalen Parametern.

Tabelle 27: Einstellungen der Geräteparameter des GC-QF/AAS- Systems bei der Untersuchung der Odersedimentextrakte.

Gerät	Parameter	Standard-Einstellung
Varian AAS	Wellenlänge	224,6 nm
	Lampenstrom	7 mA
	Boost-Strom	15 mA
	Spaltbreite	0,1 nm
	D ₂ -Untergrundkorrektur	Aus
Interface	Temperatur der Transferline	300°C
	Temperatur des Interfaces	380°C
	Temperatur der Küvette	700°C
	Reaktandgasflußrate Wasserstoff	1001 mL/min
	Reaktandgasflußrate Preßluft	245 mL/min
HP-Gaschromatograph	Retentiongap	HP Retention Gap (530 µm, 2x 5 m, uncouted, deactivated)
	Trennsäule	Kapillarsäule HP-5, (5% Diphenyl-, 95% Dimethylsiloxan, 25 m, ID 0,20 mm, Filmdicke: 0,50 µm)
	Trägergas	Wasserstoff 5.6
	Injektionsflußrate	0,2 mL/min
	Trennflußrate	3,0 mL/min
	Temperaturprogramm	56°C Starttemperatur mit 60°C/min auf 100°C heizen mit 10°C/min auf 140°C heizen mit 70°C/min auf 260°C heizen 260°C 3 Minuten halten

5.5.3 Optimierung der AAS- Lampe

Um maximale Intensität bei kleinstmöglicher Lampenspannung (erhöht die Lebensdauer) zu erreichen, muß die Hohlkathodenlampe auf den Detektor ausgerichtet werden. Dazu bringt man das AAS- Gerät in den Optimierungsmodus und korrigiert am Sockel der HKL die horizontale und vertikale Lage der Lampe so daß die am Monitor des AAS- Steuerrechners angezeigte Photomultiplierspannung maximal wird.

Diese Optimierung muß nur durchgeführt werden, wenn die Hohlkathodenlampe gewechselt wurde oder andere das Gerät erschütternde Arbeiten durchgeführt wurden.

5.5.4 Injektion in das System

Die manuelle On-Column-Injektion wurde mit Hamilton Mikroliterspritzen durchgeführt, die für die hier geforderte Aufgabe umgebaut wurden, da für Probenvolumina $> 10 \mu\text{L}$ keine On-Column- Spritzen zu kaufen sind.

Als Spritzenkörper wurde für die 20 bzw. 25 μL -Injektion eine Hamilton Spritze Typ „1705 RNFS“ verwendet. Diese gasdichte Spritze wurde mit einer Fused-Silica-Nadel (0,18 mm AD, 11,5 cm Länge, Fa. Agilent) ausgestattet. Die Teflon- Ferrule der Spritze wurde durch eine Ferrule mit 0,17 mm ID (Hamilton) ersetzt. Um die Nadel hindurchzuführen, muß die Ferrule mit einem Bohrer leicht von Hand aufgebohrt werden.

Die Einspritzung erfolgte zur Vermeidung von Diskriminierungseffekten mit der sog. „Heiße-Nadel-Injektion“[260]. Dabei wird wie folgt verfahren:

1. Probe aufziehen
2. Außenseite der Nadel reinigen
3. Kolben der Spritze zurückziehen
4. Nadel in den heißen Injektor einstecken
5. Drei Sekunden warten
6. Probe schnell einspritzen
7. Nadel aus dem Injektor ziehen
8. Spülen der Nadel mit Isohexan

Bei dieser Injektionstechnik befindet sich zwischen Nadelöffnung und Probenpfropfen ein stehender Luftpfropfen, der die Verdampfung von Proben vor der eigentlichen Injektion verhindert. Außerdem werden Adsorptionseffekte in der Injektionsnadel minimiert, weil die Probe die Nadel erst passiert, wenn die Nadel vom Injektor erwärmt wurde.

Das Reinigen der Nadel vor dem Zurückziehen des Kolben ist notwendig, damit der Flüssigkeitsfilm, der sich nach dem Aufsaugen an der Außenseite der Nadel und der Spitze

befindet, nicht mit der Luft in die Spritze gesaugt wird. Dabei darf das Reinigungstuch nicht zu lange an die Nadelspitze gehalten werden, da sonst Teile der Probenlösung durch Kapillarkräfte des Papiers aus der Spritze gesogen werden.

Bei der abschließenden Reinigung der Spritze wird das Lösungsmittel einige Zeit in der Spritze belassen, bevor sie entleert wird, damit Lösungsmittel in die Teflondichtung diffundieren kann.

5.5.5 Programmcode der Chromeleon- Software für eine Messung

Die folgenden Zeilen sind der Programmcode für die zentrale Steuer- und Auswertesoftware, der für die Untersuchungen der Odersedimente eingesetzt wurde.

```

        AAS.Step =                Auto
        AAS.Average =             On

; GC Grundeinstellungen

; Injektor B
        FlowMode =                PressureCtrl
        Pressure.Nominal =        0.20          ;Injektionsflußrate
; GC
        GC.TempCtrl =             On
        InjectorB.TempCtrl =      On
        GC.Temperature.UpperLimit = 320
        EquilibrationTime =       3.00

0.000 ;AAS.Autozero
        GC.Temperature =          56
        Wait                      Ready
        Sound                      Frequency=1400, Duration=3
        Inject
        AAS.AcqOn
        Pressure.Nominal =         3.0          ; Trennflußrate
        GC.Temperature =           56

0.733 GC.Temperature =            100          ;60°C/min

4.733 GC.Temperature =            140          ;10°C/min

6.447 GC.Temperature =            260          ;70°C/min

09.000 AAS.AcqOff
        GC.Temperature =          260

        End

```

6 Zusammenfassung

Im Laufe der letzten Jahre ist das in Antifoulingfarben in der Schifffahrt eingesetzte Tributylzinn (TBT) wegen seiner toxischen und endokrinen Wirksamkeit, nicht nur auf Fouling- Organismen, zunehmend ins Zentrum öffentlicher Kritik geraten. In Küstennähe, Ästuaren und Flüssen mit Schiffsverkehr und Werftbetrieb wird es aufgrund des Abriebs aus Schiffsanstrichen unkontrolliert freigesetzt und reichert sich in den Sedimenten an.

Dies führt zu Beeinträchtigungen biologischer Systeme. Der Hormonhaushalt von Meeresschnecken und Muscheln wird nachhaltig gestört, so daß es im Extremfall zum Aussterben ganzer Populationen kommt. Nachgewiesen sind auch Anreicherungen des Tributylzinns und seiner Abbauprodukte Monobutylzinn (MBT) und Dibutylzinn (DBT) in Fischen und Krebsen. Auf diese Weise können die Zinnalkyle auch in die Nahrungskette des Menschen gelangen, wo ihre Wirkung noch weitgehend unbekannt ist.

Aus den gesetzlichen Limitierungen für die Verwendung von Tributylzinn besteht bei Überwachungsbehörden und -ämtern Bedarf an Analysenverfahren zur Quantifizierung von Tributylzinn und seinen Abbauprodukten in aquatischen Systemen insbesondere den Sedimenten.

Eine kostengünstige Strategie mit entsprechendem Potential stellt das gekoppelte GC-QF/AAS- System dar, das im Rahmen dieser Arbeit zu einem routinemäßig einsetzbaren Analysenverfahren für die Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten weiterentwickelt wurde.

Ausgehend von einer im Arbeitskreis Prof. Knöchel von M. Stocker entwickelten Kopplung [7] wurde das System vollständig überarbeitet, weil die Nachweisgrenzen und die Reproduzierbarkeit für die Untersuchung minderbelasteter Sedimente nicht ausreichten.

Es wurde ein neues AAS- Interface konstruiert und zur vereinfachten Bedienbarkeit eine zentrale Rechnersteuerung des Gesamtsystems realisiert. Anschließend wurden die Systemparameter einzeln optimiert und durch eine „Low-Pressure-Cool-On-Column Injektion“ mit Retentiongap ein maximales Aufgabevolumen von 25 µL erreicht. Der entwickelte Temperaturgradient erlaubt die Trennung der umweltrelevanten Butylzinnspezies in 6,5 Minuten.

Zur Isolierung der zinnorganischen Verbindungen von der Sediment-Matrix wurde die in wäßrigem Milieu einzig wirksame sog. „erweiterte Natriumtetraethylboratmethode“ nach Kuballa [64] nochmals um eine Salzsäurevorbehandlung erweitert. Mit dieser Weiterentwicklung ließ sich die Wiederfindungsrate des besonders problematischen Monobutylzinns in Sedimenten um ca. 30% steigern, so daß jetzt 33% Wiederfindung erreicht werden. Tributylzinn und Dibutylzinn werden zu etwa 90% wiedergefunden.

Mit diesen Entwicklungen wurden die Nachweisgrenzen des Gesamtverfahrens von ca. 70 µg Sn/kg TS [7] auf 8-13 µg Sn/kg TS je nach Spezies gesenkt. Die Verfahrensstandardabweichung der GC-QF/AAS- Messungen liegt unter 3%. Die besondere Robustheit des Systems erlaubte im Rahmen der abschließenden Anwendung des weiterentwickelten Systems innerhalb von drei Monaten ca. 400 Einzelmessungen stark matrixhaltiger Sedimentextrakte, ohne daß es zu Störungen kam.

Die Eignung des Verfahrens wurde prototypisch an Sedimenten der Oder demonstriert. Dabei wurde die Belastung mit Tributylzinn und seinen Abbauprodukten im Rahmen des vom BMBF- geförderten deutsch-polnischen Oderprojekts (IOP) mit Hilfe des GC-QF/AAS- Systems kostengünstig, schnell und zuverlässig untersucht.

Es zeigte sich, daß die Belastung im Oder- Unterlauf und insbesondere im Stettiner Haff mit TBT und seinen Abbauprodukten DBT und MBT sehr hoch ist, bis zu 2 mg Sn/kg TS. Die gefundenen Konzentrationen in den Sedimenten müssen in die beiden höchsten Klassen des Bewertungsschemas der ARGE- Elbe eingeordnet werden. Damit wird zumindest eine Auswirkungsprognose erforderlich. Solche Belastungen von mehr als 300 µg Sn/kg TS werden heute an der Elbe nur noch im Umfeld von Werften in Hamburg und Cuxhaven beobachtet [19]. Dort ist das Tributylzinn die mengenmäßig herausragende Verbindung. Im Oderhaff und dessen Einflußgebiet dominieren dagegen die TBT- Abbauprodukte Monobutylzinn und Dibutylzinn. Dies deutet daraufhin, daß die Spitze der Kontamination auch in Polen bereits überschritten ist und der aktuelle Eintrag an TBT abgenommen hat. Allerdings geht die Reduktion der Belastung mit Organozinnverbindungen in Polen von so hohem Niveau aus, daß es sicher noch einige Jahre dauern wird, bis sich die Situation über den natürlichen Abbau anderen westeuropäischen Flüssen angeglichen hat.

Die Meßergebnisse vom Mai 2000 zeigen, daß die Umlagerung von Baggergut, das bei Unterhaltungsmaßnahmen in Hafengebieten anfällt, problematisch ist.

In den übrigen Oderproben konnten nur punktuell Dibutylzinn und Monobutylzinn, dann allerdings in z. T. hohen Konzentrationen (bis zu 500 µg Sn/kg TS), nachgewiesen werden. Die Ursachen dieser Kontaminationen dürften vielfältig sein. Auffällig sind die hohen Gehalte in der Nähe von Papierfabriken und Produktionsstätten von Polyvinylchlorid (PVC), wo Organozinnverbindungen als Antischleimmittel bzw. als Stabilisatoren eingesetzt werden.

Insgesamt ist das fortentwickelte Analysenverfahren eine kostengünstige, nachweisstarke und für den Alltagsbetrieb ausreichend robuste Methode zur Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen in Sedimenten, insbesondere des brisanten Tributylzinns und seiner Abbauprodukte.

7 Literatur

- [01] G. Schwedt, Analytische Chemie, Georg Thieme Verlag, 1995, 9
- [02] S.J. Blunden, L.A. Hobbs, P.J. Smith, The Environmental Chemistry of Organotin Compounds in the Environmental Chemistry, H.J.M. Bowen (Ed.), The Royal Society of Chemistry, London, 1984
- [03] Beyer/Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, 1991, 192ff
- [04] Greenpeace-Homepage, Nordseefisch erheblich durch Tributylzinn belastet, 1/2000
- [05] L.W. Hall, Mar. Pollut. Bull. **19** (1988) 431ff
- [06] E. Jantzen, Analytische Untersuchungen zur Beurteilung der Bindungsformen des Zinns in Elbesedimenten unter Zuhilfenahme von GC-AAS, GC-MS, TRFA und GFAAS, Dissertation, Universität Hamburg, 1992
- [07] M. Stocker, Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur Speziation von Metallorganen in Sedimenten des Muldesystems mit Hilfe eines gekoppelten GC/AAS- Systems, Dissertation, Universität Hamburg, 1996
- [08] E. Frankland, Analen **71**, (1849) 171ff
- [09] M. Hoch, Applied Geochemistry **16** (2001) 719ff
- [10] H.E. Guard et al., Science **213** (1981) 770ff
- [11] V. Yngve, US-Patent 2219463, 1940
- [12] S.J. Blunden, C.J. Evans, Organotin compounds, in: O. Hutzinger (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry, Springer Verlag, Berlin, 1990
- [13] J.G.A. Luijten, G.J.M. van der Klerk, Journal of Applied Chemistry **11** (1961) 35ff
- [14] P.J. Craig, Occurrence and Pathways of Organometallic Compounds in the Environment – General Considerations, in: P.J. Craig (Ed.), Organometallic Compounds in the Environment, Organometallic Compounds in the Environment, Longman, Harlow 1986, 1ff
- [15] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1999 Electronic Release
- [16] J.J. Zuckermann et al., Organotins in biology and the environment, in: F.E. Brinckmann, J.M. Bellama (Ed.), Organometals and Organometalloids Occurrence and Fate in the Environment, American Chemistry Society No. 82, Washington, 1978, 388ff
- [17] K.G. Steinhäuser et al., vom Wasser **65** (1985) 203ff
- [18] H.-J. Krause, Zur Toxikologie organischer Zinnverbindungen, Schriftenreihe des Instituts für Toxikologie der Universität Kiel, Heft 19, 1992
- [19] Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Sonderbericht „Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen“, 1999
- [20] K.A. Kozeschkow, Bericht der Deutschen Chemischen Gesellschaft **62** (1929) 996ff
- [21] G.J.M. van der Kerk et al., Journal of Applied Chemistry **4**, (1954) 301ff
- [22] Deutsches Patent Nr.1048275

- [23] R.F. Bennett, Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds, In: S.J. Mora (Ed.), Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant, Cambridge University Press, Cambridge, 1996, 21ff
- [24] F.S. Holland, Applied Organometallic Chemistry, 1 (1987) 185ff
- [25] K. Fent, Organotins in municipal wastewater and sewage sludge in: M.A. Champ, P.F. Seligman (Ed.), Organotin – Environmental Fat and Effects, Chapman & Hall, London, 1996
- [26] P. Visoottiviset et al., Applied Organometallic Chemistry, 9 (1995) 1ff
- [27] G. Lawson, Organometallic compounds in polymers – their interaction with the environment, in: P.J. Craig (Ed.) Organometallic Compounds in the Environment. Principles and Reactions, Longman, London, 1996, 308ff
- [28] H. Marquardt, S.G. Schäfer, Lehrbuch der Toxikologie, BI-Wissenschaftsverlag, 1994, 454ff
- [29] M.A. Champ, P.F. Seligman, An introduction to organotin compounds used in antifouling coatings, In: M.A. Champ, P.F. Seligman (Ed.), Organotin – Environmental Fat and Effects, Chapman & Hall, London, 1996, 1ff
- [30] S. Takahashi et al., Environ. Pollut. **106** (1999) 213ff
- [31] ARD Ratgeber Bauen & Wohnen, Sendung vom 10.06.200
- [32] S.J. Blunden, A. Chapman, Organotin compounds in the environment, In: P.J. Craig (Ed.), Organometallic Compounds in the Environment, Organometallic Compounds in the Environment, Longman, Harlow 1986, 111ff
- [33] Woods Hole Oceanographic Institution, Marine fouling and its prevention, Navy Department US Naval Institute, Anapolis, 59ff
- [34] M.A. Champ, D.F. Blei, Research needs concerning organotin compounds used in antifouling paints in coastal environments, Science Appl.Int. Corp. US Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Rockville, 1988
- [35] ORTEP-Homepage, 2001
- [36] G.E. Batley, The distribution and fate of tributyltin in the marine environment, in: S.J. Mora (Ed.), Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant, Cambridge University Press, Cambridge, 1996, 139ff
- [37] P.R. Willemsen, G.M. Ferrari, Possibilities and Impossibilities of alternative antifouling techniques, In: Directorate General For Shipping And Maritime Affairs (DGSM) Of The Dutch Ministry Of Transport, Public Works And Water Management; ORTEP Association (Ed.), The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints, International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going vessels, 21st February, 1996, Den Haag
- [38] Waterkant, **1**, 1996, 36ff
- [39] R. Dalley, Biofouling, 1 (1989) 363ff
- [40] Hamburg Abendblatt, 28.09.2000
- [41] P.J. Craig et al., Environmental Technology Letters **5** (1984), 407ff
- [42] Y.K. Chau et al., Analytica Chimica Acta **308** (1995), 85ff
- [43] W. Nigge et al., Fresenius Journal of Analytical Chemistry **350** (1994), 533ff

- [44] K. Fent, M.D. Müller, Occurrence of organotin in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant, *Environmental Science & Technology* Bd. 25, 1991, 489ff
- [45] K. Fent, Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences, *The Science of the Total Environment* Vol. 185, 1996, 151ff
- [46] R.S. Braman, M.A. Thompkins, *Anal. Chem.* **51** (1979) 12ff
- [47] V.F. Hodge et al., *Anal. Chem.* **51** (1979) 1256ff
- [48] Y.K. Chau, Biological methylation of tin compounds in the aquatic environment. 3rd Int. Conf. Organomet. Chem. Geranium, Tin, Lead, University Dortmund, 1980
- [49] Y.K. Chau et al., Methylation of tin in the aquatic environment, In: *Heavy metals in the environment*, Proc. 3rd International Conference, Amsterdam, 1981, 641ff
- [50] S. Tugrul et al., *Mar. Poll. Bull.* **8** (1983) 297ff
- [51] R.J. Maguire et al., *Chemosphere* **15** (1986) 253ff
- [52] L. Schebek et al., *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 871ff
- [53] R.D. Wilken et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 77ff
- [54] J. Kuballa et al., Organotin Compounds in the rivers Elbe and Mulde, In: Calmano & Förstner (Ed.) *Sediment and toxic substances*, Springer, Hamburg, 1996, 245ff
- [55] J.R. Ashby, P.J. Craig, *Sci Total Environ.* **73** (1988) 127ff
- [56] H.E. Guard et al., *Science* **213** (1981) 770ff
- [57] J.A.A. Jackson et al., *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 110ff
- [58] P.J. Craig, F. Glockling, *The biological alkylation of heavy elements*. The Royal Society of Chemistry, London, 1988
- [59] R.J. Maguire et al., *Environ. Sci. Technol.* **16** (1982) 698ff
- [60] L. Randall et al., *Sci Total Environ.* **57**, (1986) 191ff
- [61] O.F.X. Donard et al., *Anal. Chem.* **58** (1986) 772ff
- [62] J.R.W. Harris, J.J. Cleary, Particle-water partitioning and organotin dispersal in an estuary, *Proceedings of the Organotin Symposium 1987*, Vol. 4, 1370ff
- [63] P.F. Seligman et al., Degradation of butyltin in marine estuarine waters, In: *Proc. Oceans '86, Conference, Organotin Symposium*, Washington, DC, IEEE, Vol. 4 (1986), 1189ff
- [64] J. Kuballa, Speziesanalytik von zinnorganischen Verbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade in der aquatischen Umwelt, *GKSS-Berichte* Bd. 97/E/31, Geesthacht, 1997
- [65] P.F. Seligman et al., Persistence and Fate of Tributyltin in Aquatic Ecosystems, In: M.A. Champ, P.F. Seligman (Ed.), *Organotin – Environmental Fate and Effects*, Chapman & Hall, London, 1996, 406ff
- [66] P.F. Seligman et al., Measurement of butyltins San Diego Bay, CA: a monitoring strategy. In: *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans 1986*, Marine Technology Society, Washington DC, Vol 4, 1289ff
- [67] A.O. Valkirs et al., Butyltin partitioning in marine waters In: *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans 1987*, Marine Technology Society, Washington DC, Vol 4, 1375ff

- [68] G.J. Olsen et al., Biodegradation of TBT by Chesapeake Bay micrororganisms In: Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans 1986, Marine Technology Society, Washington DC, Vol 4, 1196ff
- [69] R.J. Maguire et al., J. Great Lakes Res. **11** (1985) 320ff
- [70] R.D. Barnes et al., Pestic. Sci, **4** (1973) 305ff
- [71] S. Reader et al., Bull. Environ. Contam. Toxicol., **48** (1992) 599ff
- [72] C.K. Tsang et al., Environ. Pollut., **105** (1999) 289ff
- [73] J.A. Thompson et al., Organotin Compounds in the Aquatic Environment: Scientific Criteria for Assessing their Effects on Environmental Quality, Environmental Secretariat Publication NRCC 22494, Ottawa: National Research Council of Canada, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Subcommittee on Water, 1985
- [74] K. Fent, Ecotoxicology of Organotin Compounds, Critical Reviews in Toxicology Vol.26(1), 1996, 1ff
- [75] R.J. Maguire, The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environment, In: S.J. Mora (Ed.), Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant, Cambridge University Press, Cambridge, 1996, 94ff
- [76] S.J. de Mora et al., Environ. Technol. Lett. **10** (1989) 901ff
- [77] J.J. Cooney, S. Würtz, Journal of Indust. Microbiol, **4** (1989) 375ff
- [78] L.K. Kure, M.H. Depledge, Environ. Poll. **84** (1994) 149ff
- [79] R.B. Laughlin et al., Environ. Sci. Technol. **20** (1986) 201ff
- [80] R.J. Maguire et al., Can. J. Aquat. Sci. **41** (1983) 537ff
- [81] C. Alizieu, Environmental problems caused by TBT in France: Assessment, Regulations, Prospects, Marine Environmental Research, Vol. 32, 1996, 7ff
- [82] T. Kaiser et al., Evaluierung von Stoffkreisläufen und bisher wenig beachteten Stoffeinträgen in Böden mit möglichen längerfristigen Gefährdungspotentialen, Abschlußbericht UBA-Forschungsvorhaben 20701036, 91007-2/32, Berlin
- [83] K. Teichgräber, Mikrobieller Abbau von zinnorganischen Verbindungen durch Mischkulturen aus Belebtschlamm Bakterien, GKSS-Berichte Bd. 95/E/45, Geesthacht, 1995
- [84] R.B. Laughlin et al., Environ. Sci. and Technol. **20** (1986) 884ff
- [85] J.A. Stäb et al., Determination of Organotin Compounds in the Foodweb of a Shallow Freshwater Lake in the Netherlands - Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. **31** (1996) 319ff
- [86] M.E. Waite et al, Marine Environmental Research **32** (1991) 89-111
- [87] C. Bettin: TBT induced imposex in marine neogastropods is mediated by an increasing androgen level- Helgoländer Meeresuntersuchungen Bd. **50** (1996), 299ff
- [88] J. Oehlmann et al., Malacol. Rev. Suppl. **6** (1996) 157ff
- [89] P. Fioroni et al.; Zool. Anz. Bd. **226** (1991), 1ff
- [90] T. Horiguchi et al., Environmental Pollution, **95** (1997), 85ff
- [91] L. Liu et al., Journal of the Fisheries Society of Taiwan, **23** (1996) 149ff

- [92] B. Bauer et al., *Environmental Pollution* **96** (1997) 299ff
- [93] A. Harazono et al., *Toxicology Letters* **89** (1996) 185ff
- [94] *Gefahrstoffe 1992*, Verlag Universum 1992
- [95] Übersicht über Qualitätsanforderungen der EG, der internationalen Flußgebietsgemeinschaften und der LAWA, Homepage Umweltbundesamt 21. Juni 2001
- [96] F. Krebs et al., Ökotoxikologische Gefahrenabschätzung von mit TBT belasteten Sedimenten und TBT- Auswirkungen. Umlagerung von Baggergut aus den Häfen Hörnum/Sylt und Wittdün/Amrum ins Wattenmeer – Gefahrenabschätzung, Anlage 13, (BFG-1051) Bundesanstalt für Gewässerkunde, 1997
- [97] D. Steffen, Die Belastung der niedersächsischen Fließgewässer mit Schwermetallen und organischen Problemstoffen – Sedimentuntersuchungen im Zeitraum von 1986 bis 1992, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Hannover, 1993
- [98] S.J. De Mora, The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In: S.J. Mora (Ed.), *Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996, 1ff
- [99] J.M.C. Schenk, Belastung von Sedimenten durch Tributylzinn, Häusliche Prüfungsarbeit im Rahmen der Großen Staatsprüfung für den höheren technischen Verwaltungsdienst, Niedersachsen, 1998
- [100] Y.K. Chau, *Analyst*, **117** (1992) 571ff
- [101] O.F.X. Donard, R. Ritsema, In: D. Barcelo (Ed.) *Techniques for Environmental Analysis*, Elsevier, 1996, 549ff
- [102] T.J. Gremm et al., *Water Res.* **26** (1992) 1162ff
- [103] J. Dedina, *Prog. Anal. Atom. Spectrosc.* **11** (1988) 251ff
- [104] A.D. Capbell, *Pure Appl. Chem.* **64** (1992) 227ff
- [105] T. Nakahara, Hydride Generation in : J. Sneddon (Ed.) *Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*, Elsevier 1990
- [106] P. Quevauviller et al., *Trends Anal. Chem.* **19** (2000) 113ff
- [107] S. Clark et al., *Applied. Organomet. Chem.* **2** (1988) 583ff
- [108] F.M. Martin et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **351** (1995) 230ff
- [109] J. Szpunar-Lobinska et al., *Anal. Chim. Acta* **286** (1994) 381ff
- [110] M. Crnoja et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **366** (2000), 329ff
- [111] J. Szpunar-Lobinska et al., *Anal. Chim. Acta* **278** (1993) 99ff
- [112] J. Szpunar-Lobinska et al., *Microchim. Acta* **113** (1994) 287ff
- [113] W.M.R. Dirx et al., *Anal. Chim. Acta* **286** (1994) 309ff
- [114] M. Astruc et al., *Microchim. Acta* **109** (1992) 83ff
- [115] I.S. Krull et al., *Applied. Organomet. Chem.* **3** (1989) 295ff
- [116] D.S. Forsyth et al., *Talanta*, **38** (1991) 951ff
- [117] J.A. Stäb et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **347** (1993) 247ff
- [118] M.D. Müller, *Anal. Chem.* **59** (1987) 617ff

- [119] K. Fent et al., *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 956ff
- [120] Y.K. Chau et al., *Analyst* **117** (1992) 1161ff
- [121] H. Harino et al., *Anal. Chim. Acta* **264** (1992) 91ff
- [122] R. Lobinski et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 987ff
- [123] M. Radojevic et al., *Anal. Chem.* **58** (1986) 658ff
- [124] R.J.A. Van Cleuvenbergen et al., *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1354ff
- [125] Y.K. Chau et al., *Anal. Chem.* **56** (1984) 271ff
- [126] D.S. Forsyth et al., *Applied. Organomet. Chem.* **3** (1989) 211ff
- [127] W.M.R Dirkx et al., *Sci. Total Environ.* **136** (1993) 279ff
- [128] I. Martin-Landa et al., *Applied. Organomet. Chem.* **5** (1991) 399ff
- [129] S. Chiavarini et al., *Applied. Organomet. Chem.* **6** (1992) 147ff
- [130] J.S. Blais et al., *J. Environ. Quality*, **15** (1986) 255ff
- [131] O.F.X. Donard et al., *Anal. Chem.* **67** (1995) 4250ff
- [132] J. Szpunar et al., *Trends in Anal. Chem.* **15** (1996) 181ff
- [133] I. Rodriguez Pereiro et al., *Anal. Chem.* **68** (1996) 4135ff
- [134] J. Szpunar et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 193-199
- [135] I. Rod Rodriguez Pereiro et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999) 460ff
- [136] J. Szpunar et al., *Analytica Chim. Acta* **332** (1996) 225ff
- [137] V. Came, *Trends in Anal. Chem.* **19** (2000) 229ff
- [138] T. De Smaele et al., *J. Chromatogr A* **793** (1998) 99ff
- [139] B. Anders, *Protokoll zum Schwerpunktpraktikum in Analytischer Chemie, Uni Hamburg, 1996*
- [140] J. Dachs et al., *Anal. Chim. Acta* **286** (1994) 319ff
- [141] Y.K. Chau et al., *Anal. Chim. Acta* **304** (1995) 85ff
- [142] V. Lopez-Avila et al., *J. Chromatogr. A* **785** (1997) 279ff
- [143] Y. Cai et al., *Applied. Organomet. Chem.* **12** (1993) 340ff
- [144] J.M. Bayona, *Trends Anal. Chem.* **19** (2000) 107ff
- [145] Y. Cai et al., *Anal. Chem.* **66** (1994) 1161ff
- [146] F. Han et al., *J. Chromatogr. B*, **669** (1995) 103ff
- [147] N.P. Vel, J.A. Caruso, *Journal of Chromatography*, **641** (1993) 337ff
- [148] F. Adams, *LC•GC*, **14** (2001) 548ff
- [149] M.D. Müller, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **317** (1984) 32ff
- [150] R.J. Maguire, *Sci. Technol*, **18** (1984) 291ff
- [151] Y. Hattori et al., *J. Chromatogr.* **315** (1984) 341ff
- [152] T. Tsuda et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **69** (1986) 981ff
- [153] K. Takami et al., *Anal. Sci.* **3** (1987) 138ff
- [154] W.O. Gauer et al., *J. Agric. Food Chem.* **22** (1974) 252ff

- [155] K.W.M. Siu et al., *J. Chromatogr.* **475** (1989) 373-379
- [156] V.A. Belikov et al., *Applied. Organomet. Chem.* **4** (1990) 77ff
- [157] E. Leibnitz, H.G. Struppe, *Handbuch der Gaschromatographie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1984
- [158] D.C. Baxter et al., *Analyst* **118** (1993) 495ff
- [159] M.G. Proske et al., *J. Chromatogr.* **240** (1982) 95ff
- [160] B. Kolb, *Gaschromatographie in Bildern*, Wiley- VCH, 1999
- [161] B. Baars, H. Schaller, *Fehlersuche in der Gaschromatographie*, VCH, 1994
- [162] K. Grob, *On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography*, 2nd Ed., Hüthig Buch Verlag, 1991
- [163] W. Gottwald, *Die Praxis der instrumentellen Analytik, GC für Anwender*, VCH, 1995
- [164] K. Grob; *J. Chromatogr.* **213** (1981) 3ff
- [165] Produktkatalog GERSTEL-LargeVolumeSampler LVS, Fa. Gerstel, 2000
- [166] M. Heisterkamp, F.C. Adams, *Fresenius J. Anal. Chem.* **362** (1998) 489ff
- [167] H.M. Muller et al., *J. High Res. Chromatogr.* **13** (1990) 697ff
- [168] N.S. Bloom et al., *Anal. Chim. Acta* **209** (1988) 151ff
- [169] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer, 1996
- [170] A. D'Ulivo et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **1** (1986) 479
- [171] W.A. Aue et al., *J. Chromatogr.* **70** (1972) 158ff
- [172] R.M. Dagnall et al., *Analyst* **93** (1968) 518ff
- [173] G.B. Jiang et al., *J. Chromatogr.* **727** (1996) 119ff
- [174] G.B. Jiang et al., *Anal. Chem.* **63** (1991) 1506ff
- [175] I. Tolosa et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **339** (1991) 646ff
- [176] M.A. Unger et al., *Chemosphere*, **15** (1986) 461ff
- [177] B. Lalère et al., *Analyst*, **120** (1995) 2665ff
- [178] C. Carlier-Pinasseau et al., **10** (1996) 505ff
- [179] M. B. de la Calle-Guntinas, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 1041ff
- [180] C. Montigny et al., *J. Chromatogr. A*, **819** (1998) 221ff
- [181] G. Lespes et al., *J. Chromatogr. A*, **826** (1998) 67ff
- [182] I. Fernández-Escobar, *Anal. Chem.* **70** (1998) 3703ff
- [183] M. Nagase et al., *Analyst*, **123** (1998) 1091ff
- [184] G.B. Jiang et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **363** (1999) 256ff
- [185] S. Diez et al., *Chromatographia*, **52** (2000) 657ff
- [186] G.B. Jiang et al., *Analytical Sciences*, **16** (2000), 585ff
- [187] G.B. Jiang et al., *J. Chromatogr.* **886** (2000) 197ff
- [188] B. Kolb et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.* **221** (1966) 166ff
- [189] D.A. Seger, *Anal. Lett.* **7** (1974) 89ff

- [190] J.W. Robinson et al., *Spectrosc. Lett.* **7** (1974) 491
- [191] J.W. Robinson et al., *Spectrosc. Lett.* **8** (1975) 491ff
- [192] J. W. Robinson et al., *Anal. Chim. Acta* **92**, (1977) 321ff
- [193] J.C. Van Loon et al., *Can. J. Spectrosc.* **21/2** (1976) 46ff
- [194] B. Radziuk et al., *Sci. Total Environ.* **6** (1976) 251ff
- [195] L.Ebdon et al., *Analyst*, 110/5 (1985) 467ff
- [196] D.T. Burns et al., *Analyst* **103** (1981) 921ff
- [197] D.C. Baxter et al., *Analyst*, **118** (1993) 495ff
- [198] B. Weltz, Michael Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4. Auflage, Wiley- VCH, 1997
- [199] M. Coe et al., *Anal. Chim. Acta* **120** (1980) 171ff
- [200] D. Dyne et al., *Anal. Chim. Acta* **246** (1991) 351ff
- [201] E. Jantzen et al., *Vom Wasser*, **76** (1991) 1ff
- [202] W. Dirkx et al., *Anal. Sci.* **9** (1993) 273ff
- [203] B. Welz et al., *Analyst*, **108** (1983) 213ff
- [204] J.Dedina et al., *Spectrochim. Acta Part B* **35B** (1980) 119ff
- [205] O.F.X. Donard et al., *Anal. Chem.* **58** (1986) 772ff
- [206] Jones, W. G.; Walsh, A.; *Spectrochim. Acta* **16** (1960) 249ff
- [207] Pohl, B.; Horstkotte, B.; Steeg, U.; *Laborpraxis März 1992* (1992) 230ff
- [208] Cai, Y.; Rapsomanikis, S.; Andreae, M. O.; *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 119ff
- [209] Y.K. Chau et al., *Anal.Chem.* **54** (1982) 246ff
- [210] J.R. Ashby et al., *The Science of the Total Environment*, **78** (1989) 219ff
- [211] J.R. Ashby et al., *Applied Organomet. Chem*, **5** (1991) 173ff
- [212] J.Szpunar-Łobińska et al., *Mikrochim. Acta* **113** (1994) 287ff
- [213] Y.K. Chau et al., *Analyst* **117** (1992) 1161ff
- [214] O.F.X. Donard et al., *Analytica Chimica Acta*, **286** (1994) 343ff
- [215] Y. Cai et al., *Talanta*, **41** (1994) 589ff
- [216] W.M.R. Dirkx et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **335** (1989) 769ff
- [217] Y. Cai et al., *Anal. Chim. Acta* **274** (1993) 243ff
- [218] H. Narasaki et al., *Anal. Sci.* **14** (1998) 857ff
- [219] K. Bergmann et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **356** (1996) 57ff
- [220] S.J. Hill et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 499ff
- [221] I.S. Krull (Ed.) *Trace Metal Analysis and Speciation*, Elsevier 1991
- [222] P.C. Uden et al., *J. Chromatogr.* **468** (1989) 319ff
- [223] R. Lobinski et al., *Trends Anal. Chem.* **12** (1993) 41ff
- [224] B.F. Scott et al., *Applied Organomet. Chem*, **5** (1991) 151ff
- [225] Y. Liu et al., *J. High Res. Chromatogr.* **17** (1994) 527ff

- [226] T.M. Dowling et al., *J. Chromatogr.* **644** (1993) 153ff
- [227] J.S. Lobinski et al., *Anal. Chim. Acta* **278** (1993) 99ff
- [228] Y. Liu et al., *J. High Res. Chromatogr.* **17** (1994) 527ff
- [229] R. Lobinski et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 859ff
- [230] M. Ceulemans et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **347** (1993) 256ff
- [231] I. R. Pereiro et al., *Anal. Chem.* **69** (1997) 4799ff
- [232] R. Lobinski et al., *Anal. Chem.* **64** (1992) 159ff
- [233] W.M.R. Dirx et al., *Anal. Chim. Acta* **286** (1994) 309ff
- [234] R. Reuther et al., *Anal. Chim. Acta* **394** (1999) 259ff
- [235] Y. Cai et al., *J. Chromatogr A*, **876** (2000) 147ff
- [236] B. Rosenkranz et al., *Trends Anal. Chem.* **19** (2000) 138ff
- [237] S. Aguerre et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 263ff
- [238] Hewlett Packard, HPG2350A AED-Katalog, Hewlett-Packard Company, 1995
- [239] C.I.M Beenakker, *Spectrochim. Acta*, **318** (1976) 483ff
- [240] Analysis of Organotin Compounds Using the HP5921A AED, Application Note 228-134, 1991
- [241] Gespräch auf der Analytika 2000 mit Herrn Bernhard Rothweiler, Fa. Agilent
- [242] Angebot der Fa. Gerstel, 2000
- [243] H. Suyani et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1989) 777ff
- [244] S.J. Hill et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **8** (1993) 499ff
- [245] T. De Smaele et al., *HP PEAK 2* (1999) 10f
- [246] T. De Smaele et al., *LC•GC*, **9** (1996) 138ff
- [247] T. De Smaele et al., *Spectrochim. Acta B*, **50** (1995) 1409ff
- [248] E.H. Evans et al., *J. Anal. Chem.* **52** (1993) 427ff
- [249] L. Moens et al., *Anal. Chem.* **69** (1997) 1604-1611
- [250] E. Jantzen et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* **353** (1995) 28ff
- [251] A. Prange et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 105ff
- [252] J. W. Waggoner et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 879ff
- [253] I. Rodríguez et al., *Anal. Chem.* **71** (1999) 4534ff
- [254] J. Szpunar et al., *Spectrochim. Acta B* **55** (2000) 779ff
- [255] J. Vercauteren et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 651ff
- [256] S.M. Colby et al., *Anal. Chem.* **62** (1990) 1034ff
- [257] F. Gibau, Dissertation, Uni Hamburg 1994
- [258] F. Vajda, *Anal. Chim. Acta* **128** (1981) 31ff
- [259] Merck Chemie Datenbank ChemDat Vers. April 2000
- [260] B. Baars, H. Schaller, *Fehlersuche in der Gaschromatographie*, VCH, 1994

- [261] DIN 32 645, Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, 5/1994, Beuth Verlag GmbH
- [262] M. Ceulemans, F. Adams, *Anal. Chim. Acta* **317** (1995) 161ff
- [263] G. Westöö, *Acta Chem Scand*, **20** (1966) 2131ff
- [264] G. Westöö, *Acta Chem Scand*, **22** (1968) 2277ff
- [265] G. Westöö, *Acta Chem Scand*, **21** (1967) 1790ff
- [266] K. Sumino, *Kobe J Med Sci*, **14** (1968) 115ff
- [267] . Sumino, *Kobe J Med Sci*, **14** (1968) 131ff
- [268] B. Anders, Neuartige Extraktionen zur Abtrennung quecksilberorganischer Verbindungen aus Sedimenten, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997
- [269] Führer auf den Deutschen Schiffahrtsstraßen, 5.T: Das Odergebiet, Berlin 1939, 1
- [270] R. Meier, Die Oder, In: 1743-1993 –250 Jahre Staatlicher Wasserbau in Eberswalde, 1993
- [271] H.-J. Uhlmann und M. Eckholdt, Das Odergebiet, In M. Eckholdt (Hrsg.) Flüsse und Kanäle, Die Geschichte der deutschen Wasserstraßen, DSV-Verlag GmbH, 1998, 269ff
- [272] Landesumweltamt Brandenburg, Untersuchungen der Oder zur Belastung der Schwebstoff- bzw. Sedimentphase und angrenzender Bereiche, Forschungsbericht 1998, 7ff
- [273] S.S. Stafford, *Electronic Pressure Control in Gas Chromatography*, Hewlett-Packard Company, 1993
- [274] Hollemann, Wieberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, de Gruyter, 1985
- [275] Römpp Chemie Lexikon, CD-Version 1995
- [276] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, VCH 1980
- [277] W. Gottwald, *Die Parxis der instrumentellen Analytik, GC für Anwender*, VCH, 1995
- [278] A. Knöchel, P. Potgeter, *J. Chromatogr. A*, 786 (1997) 188ff
- [279] H. Potgeter, Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Analysenverfahrens zur Bestimmung quecksilberorganischer Verbindungen in Sedimenten mit Hilfe eines gekoppelten SFC-AFS- Systems, Dissertation, Hamburg 1998
- [280] N.F. Cararelli, *Controlled Release Molluscicids*, *Environ. Manage Lab. Mon. Akron*, 1977
- [281] Ph. Quevauviller et al, *Fresenius J. Anal. Chem.* **339** (1991) 6ff
- [282] EU- Wasserrahmenrichtlinie 2000
- [283] Diercke Weltatlas, Westermann, 1980/81
- [284] Angebot der Firma Gerstel, vom 5.5.2000
- [285] *Gefahrstoffverordnung und Chemikalienverbotsverordnung*, 4. Auflage, Deutscher Bundes-Verlag 1993
- [286] Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie: Leitlinie für den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen, Richtlinie Nr. 12: Laboratorien, Oktober 1993
- [287] H.E. Guard et al., *Science* **215** (1981) 770ff

Bert Anders

geboren am 23. August 1970

in Stade

ledig

Schulbildung

1977 - 1981	Grundschule Jork
1981 - 1983	Orientierungsstufe Jork
1983 - 1990	Halepaghen - Gymnasium Buxtehude
Abschluß:	Abitur

Bundeswehr

07/1990 - 09/1991	Wehrdienst bei der Luftwaffe in Heide Einsatz in der EDV im Stabsgebiet 1 (Personalwesen)
-------------------	--

Hochschulausbildung

10/1991 - 10/1997	Studium der Chemie an der Universität Hamburg mit Wahlpflichtfach Technische und Makromolekulare Chemie Diplomarbeit: Neuartige Extraktionen zur Abtrennung von quecksilberorganischen Verbindungen aus Sedimenten
Abschluß:	Diplom-Chemiker
11/1997 - 06/2002	Doktorarbeit an der Universität Hamburg

Berufstätigkeit

01/1997 – 11/1997	Studentische Hilfskraft im FB Chemie der Universität Hamburg
12/1997 - 03/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF- geförderten, interdisziplinären, deutsch-polnischen Gemeinschaftsprojekt zur „Erfassung der Schadstoffsituation im Oderflußsystem“ (IOP) an der Universität Hamburg.
04/1998 - 09/2001	Assistent im Praktikum in Anorganischer und Analytischer Chemie für Studenten der Chemie und Lebensmittelchemie an der Universität Hamburg.
10/2001 - 09/2002	Lehrbeauftragter im Chemischen Praktikum für Medizin- und Zahnmedizinstudenten an der Universität Hamburg.

*Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und
nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.
Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.*

Hamburg, den 6. März 2002

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Bert Vande". The signature is written in a cursive style with a long, sweeping underline that extends to the right.