

# Analyse von Butylzinnverbindungen in Sedimenten mittels GC-AED

Dissertation vorgelegt von Nina Lohmann

## Zusammenfassung

Organozinnverbindungen sind vielfältig angewendete Industriechemikalien. Toxikologisch relevant ist Tributylzinn (TBT), das seit Jahrzehnten als wirksamer Bestandteil in Antifoulingfarben verwendet und so in beträchtlichen Mengen in Gewässern freigesetzt wird. Dort wirkt TBT schon in sehr geringen Mengen auch auf Non-Target-Organismen. Weichtiere wie Schnecken und Muscheln reagieren besonders empfindlich, die Fortpflanzung kann dabei erheblich beeinträchtigt werden. Einmal in die Gewässer eingetragen, reichert sich TBT in Sedimenten an und kann aufgrund seiner hohen Persistenz dort über Jahre hinaus verbleiben. Zahlreiche Richtwerte, Zielvorgaben und Qualitätsanforderungen wurden daher für TBT, seine Abbauprodukte Monobutylzinn (MBT) und Dibutylzinn (DBT) sowie andere Organozinnverbindungen für das Kompartiment Sediment festgelegt.

Zur Überprüfung dieser Vorgaben ist ein leistungsfähiges analytisches Verfahren zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten notwendig. Zu diesem Zweck wurde ein für die Analyse von wässrigen Proben bestehendes Verfahren für die Matrix Sediment fortentwickelt und optimiert. Ziele dieser Methodenentwicklung waren:

- Möglichst vollständige Erfassung aller Butylzinnverbindungen, also auch des stark polaren MBT
- Gute Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse
- Ausreichende Nachweisempfindlichkeit

Bei der Methodenentwicklung wurde überwiegend das Hilfsmittel der statistischen Versuchsplanung eingesetzt. Diese Vorgehensweise bot den Vorteil, bei geringem experimentellen Aufwand eine Fülle an Informationen zu erhalten, so dass nicht nur die optimalen Bedingungen für mehrere Faktoren der zu überprüfenden Arbeitsschritte bei geringem Zeitaufwand gewonnen, sondern gleichzeitig auch Kenntnisse über das Verhalten der Analyten bei Abweichungen von den optimalen Bedingungen erlangt werden konnten. So konnten auch die kritischen Schritte der Probenaufarbeitung und Messung schnell ausgemacht werden.

Als besonders wichtig und notwendig für die Optimierung der Messung mittels gaschromatographischer Trennung und atomemissionsspektrometrischer Detektion (GC-AED) stellte sich so die Überprüfung der Probenaufgabe mittels Splitless-Injektion heraus. Unter zusätzlicher Verwendung von Tetrapentylzinn als Normierungsstandard zum Ausgleich von Empfindlichkeitsschwankungen bei der Detektion konnte so eine zufriedenstellende Messpräzision bei guter Empfindlichkeit erzielt werden.

Für die Extraktion der Butylzinnverbindungen aus der Matrix wurde ein Ansatz gewählt, der am besten dazu geeignet schien, auch das polare MBT weitestgehend freisetzen zu können. Dabei wurde Salzsäure und eine Behandlung mit Ultraschall zur Extraktion ausgewählt. Durch gleichzeitige Überführung der so freigesetzten Organozinnverbindungen in eine nicht mit der Salzsäure mischbare organische Phase aus Hexan und Ethylacetat konnte eine hohe Konzentration an Salzsäure ausgewählt werden, die zur Extraktion des MBT erforderlich ist. Eine negative Beeinflussung der nachfolgenden Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat konnte so ausgeschlossen werden. Die Polarität des Hexan/Ethylacetatgemischs stellte sich als sehr bedeutend für die Überführung des MBT in diese organische Phase heraus. Die Verwendung von Komplexbildnern hätte hier eine Verbesserung darstellen können, jedoch

führte das zu diesem Zweck eingesetzte Tropolon zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Eine umfassende Validierung schloss die Methodenentwicklung ab und bewies die Leistungsfähigkeit des analytischen Verfahrens. Durch Untersuchung der derzeit verfügbaren zertifizierten Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 konnte eine gute Richtigkeit und Präzision der Bestimmung aller Butylzinnverbindungen ermittelt werden. Die erhaltenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen waren für die Überprüfung der aktuellen Richtwerte und Zielvorgaben mehr als ausreichend.

Aufgrund von Hinweisen aus der Literatur, Informationen von Organozinnanalytikern und Ergebnisverwertern sowie aufgrund der bei der Validierung beobachteten ungenügenden Präzision einer einzelnen Sedimentprobe wurde ein zweiter Untersuchungsschwerpunkt erkannt. Daher wurde auch die Störanfälligkeit des analytischen Verfahrens zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten gegenüber Matrixeinflüssen sowohl im Hinblick auf die Richtigkeit als auch auf die Präzision systematisch untersucht. Durch Untersuchung eines Sediments, in das ausgesuchte Komponenten eingearbeitet wurden, konnte dieses Ziel erreicht werden. Die in diesen Modellversuchen untersuchten Komponenten wurden aufgrund von Hinweisen aus der Literatur ausgewählt, umfassende Studien für diese Verbindungen wie in dieser Arbeit wurden jedoch bisher nicht für die Derivatisierung mittels Natriumtetraethylborat und Messung mittels GC-AED durchgeführt.

Bei der Anwesenheit von elementarem Schwefel führte die Quantifizierung der Butylzinngehalte über eine externe Kalibrierung zu selektiven Überbefunden nur für DBT, bei Anwendung des Standardadditionsverfahrens wurde dieser Effekt nicht nachgewiesen. Aldrich Huminsäure wurde als Modellsubstanz für die organische Materie der Sedimente ausgewählt. Hier konnten Einflüsse auf die Richtigkeit der Bestimmung bei Anwendung der beiden genannten Quantifizierungsverfahren festgestellt werden. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass das beobachtete Verhalten der Butylzinnverbindungen gegenüber Huminsäure bei den üblichen Huminstoffgehalten in Sedimenten eine eher unbedeutende Rolle spielen wird.

Für die ausgewählten Komponenten Mineralölkohlenwasserstoffe und Blei konnten über die Modellversuche keine Einflüsse auf die Richtigkeit und Präzision der Bestimmung ermittelt werden. Mittels Korrelationsanalyse konnte jedoch ein Einfluss auf die Präzision durch andere Metalle als Blei, vor allem durch Chrom und Nickel, nachgewiesen werden.

Der Vergleich der bei der mehrfachen Untersuchung von Realproben erhaltenen Variationskoeffizienten mit den Empfehlungen der AOAC (Association of Analytical Communities) zeigte, dass der überwiegende Anteil der Proben mit einer ausreichenden Präzision analysierbar ist. Weitere, nicht erkannte Einflüsse auf die Präzision bzw. Richtigkeit konnten jedoch trotz Anwendung des Standardadditionsverfahrens nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Das entwickelte analytische Verfahren zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen stellte sich aber als praxistauglich heraus. Aufgrund des durch die Anwendung des Standardadditionsverfahrens erhöhten Chemikalien- und Zeitbedarfs wird der Einsatzschwerpunkt dieser Methode in der Absicherung von Ergebnissen gesehen, die mit weniger aufwändigen, aber auch störanfälligeren Analysemethoden wie der simultanen Extraktion und Derivatisierung erhalten wurden und im Bereich der Richtwerte und Zielvorgaben liegen. Der Bereich des Umweltmonitorings könnte einen weiteren Einsatzbereich der analytischen Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten nach Extraktion mit Salzsäure, Hexan und Ethylacetat, Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat und Messung mittels GC-AED darstellen, deren Leistungsfähigkeit im Hinblick auf die Richtigkeit, Präzision und Messempfindlichkeit in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte.