Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten mittels GC-AED — Entwicklung von Extraktions- und Derivatisierungsmethoden

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Almuth Liebich
aus Tübingen

Von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. M. Jekel
Gutachter: Prof. Dr. W. Rotard
Gutachter: Prof. Dr. U. Panne

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Juni 2005

Berlin 2005
D83

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Rotard (Technische Universität Berlin), für die Betreuung meiner externen Arbeit
- Herrn Prof. Dr. Ulrich Panne (BAM, Humboldt Universität Berlin) für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Dem Vorsitzenden des Promotionsausschusses Herrn Prof. Dr. Martin Jekel
- Frau Prof. Dr. Irene Nehls für die Stellung des Themas und die stets wohlwollende Förderung und Unterstützung der Arbeit
- Herrn Dr. Tin Win für die Betreuung der Promotionsarbeit und die wertvollen Hinweise
- Herrn Dr. Matthias Koch für die ständige Hilfsbereitschaft bei allen Fragen und die damit verbundenen interessanten Anregungen
- Allen Kolleginnen und Kollegen der Fachgruppe I.2 der BAM für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Im Besonderen Christel Redlich, die mir zu Beginn meiner Arbeit die Analytik der OZV näher gebracht hat und Katja Kaminski für ihre weitreichende Unterstützung. Für die Bestimmung einzelner Begleitparameter der Sedimente: Erika Tzscheutschler (Feuchte und Elementaranalyse), Kathrin Weissenberg (TOC) und Angelika Witt (Schwefel). Rosmarie Philipp für die Hilfe bei den Berechnungen der Unsicherheitsbilanzen. Christian Jung für die Gastfreundschaft an seinem GC-MS. Antje Töpfer für die kritische und sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit.
- Allen Kolleginnen und Kollegen, die ich bisher nicht namentlich genannt habe, die direkt oder indirekt zur Verwirklichung dieser Arbeit beigetragen haben
- Den Mitgliedern des DIN-Arbeitskreises „Organozinnverbindungen“ für die Aufnahme in dem Arbeitskreis
- Christiane, Christine, Christian und Matthias für ein immer offenes Ohr
- Steffi und Martin für die lustige Stimmung in unserem „WG-Büro“
- Meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht, mich immer unterstützt und motiviert haben

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbstständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind.

Berlin, den 14. Februar 2005

Almuth Liebich

Kurzzusammenfassung

Die Analytik von Organozinnverbindungen (OZV) in Umweltproben stellt aufgrund ihrer teils sehr geringen Kontaminationsniveaus, der Verschiedenartigkeit der Probenmatrices und der unterschiedlichen Natur ihrer organischen Reste und chemischen Bindungen eine große Herausforderung dar. Um eine Vergleichbarkeit der Messdaten zu erreichen, ist eine harmonisierte und standardisierte analytische Methodik notwendig, die in der Normung festgelegt werden muss.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze für die gaschromatographische Bestimmung von OZV in Sedimenten weiterentwickelt. Der Schwerpunkt wurde auf die Extraktion von Butylzinnverbindungen aus der Sedimentmatrix, ihre Derivatisierung und ihre Aufreinigung gelegt. Neben den vier Butylzinnverbindungen wurden Untersuchungen an insgesamt 14 OZV durchgeführt. Ein weiterer wichtiger Punkt der Methodenentwicklung war die Trennung und Detektion der Verbindungen und ihre Quantifizierung.

Für die Bestimmung der Analyten in Sedimenten war eine umfangreiche Probenpräparation und -vorbereitung nötig. Die Wahl der Extraktionsmethode, der Extraktionsbedingungen, der Derivatisierung und der Aufreinigung hatte einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse. Es zeigte sich, dass aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der OZV eine verbindungsabhängige Probenpräparation und -vorbereitung erforderlich ist. Tetrasubstituierte OZV müssen im originalfeuchten und nicht im gefriergetrockneten Sediment bestimmt werden. Bei der Quantifizierung von Phenylzinnverbindungen kann nicht mit Kieselgel/Silbernitrat aufgereinigt werden, welches sonst für die Abtrennung von Schwefelverbindungen aus der Sedimentmatrix geeignet ist. Für alle anderen OZV konnte eine einheitliche Probenvorbereitung definiert werden.

Als Messmethode wurde die mit der Atomemissionsdetektion gekoppelte Gaschromatographie (GC-AED) eingesetzt, die für Zinnverbindungen selektiv ist und eine hohe Empfindlichkeit für OZV aufweist. Sowohl die Wellenlänge, als auch die dem Plasma des AED-Systems zugeführten Gase wurden für die Bestimmung von Sn-haltigen Verbindungen optimiert. Der Respons erwies sich als substanzabhängig. Es konnte gezeigt werden, dass die Sn-Signalintensität durch die Matrix des Derivatisierungsreagenzes, insbesondere durch den Bor-Anteil, beeinflusst wird, und daher eine Aufreinigung essentiell ist.

Als Vergleichsmethode wurde die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) gewählt. Bei der Quantifizierung über selektive Massen besaß die GC-MS eine mit derjenigen der GC-AED vergleichbare Empfindlichkeit. Die Möglichkeit, bei der Quantifizierung außer chemischen internen Standards auch isotopenmarkierte Standards einzusetzen, ist ein Vorteil der GC-MS.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden direkt in die Normentwicklung übernommen.

Abstract

The analysis of organotin compounds in environmental samples is a challenging task. It is due to their partly very low levels of contamination, the diversity of sample matrices and the different nature of their organic moiety and chemical binding. In order to achieve comparable and reliable data a harmonised and standardised analytical procedure is necessary.

In this work different approaches to the gas chromatographic determination of organotin compounds in sediments were further developed. Emphasis was put on the extraction of butyltin compounds from the sediment matrices, their derivatisation and their clean-up. Besides the four butyltin compounds investigations were carried out on a total of 14 organotin compounds. Another important aspect of the method development was the separation and detection of the compounds and their quantification.

For the determination of the analytes in sediments an extensive sample pre-treatment and sample preparation was necessary. The choice of the extraction method, the extraction conditions, the derivatisation and the clean-up had a crucial influence on the accuracy of the results. It was shown that due to the different nature of the organotin compounds a compound-dependent sample pre-treatment and sample preparation is required. Tetra-substituted organotin compounds must be determined in the original-wet and not in the freeze-dried sediment. For the quantification of phenyltin compounds the clean-up cannot be performed with silica gel/silver nitrate, which is otherwise suitable for the separation of sulphur compounds originating from the sediment matrix. For all other analytes a uniform sample preparation could be defined.

Gas chromatography coupled with atomic emission detection (GC-AED) was used as the measuring method. It is selective for tin compounds and possesses a high sensitivity. The wavelength and the gases supplied to the plasma of the AED were optimized for the determination of Sn-containing compounds. The response proved to be substance-dependent. It could be shown that the intensity of the Sn-signal is affected by the matrix of the derivatisation reagent, in particular by the boron part of the reagent, and therefore a clean-up is essential.

Mass spectrometry coupled with gas chromatography (GC-MS) was chosen as method of comparison. For the quantification with selective masses, the GC-MS possessed a sensitivity comparable with that of the GC-AED. The possibility of using isotope-labelled standards instead of chemical internal standards for the quantification is an advantage of the GC-MS.

The results of this work were directly contributed to the standardisation.

Inhaltsverzeichnis

1	**Einführung und Zielsetzung**	**1**
2	**Organozinnverbindungen**	**3**
2.1	***Eigenschaften und Vorkommen***	***3***
2.2	***Verwendung***	***4***
2.3	***Synthese***	***5***
2.4	***Toxizität***	***6***
2.5	***Rechtliche Regelungen***	***8***
2.6	***Konzentrationen in der Umwelt***	***9***
3	**Methodenübersicht zur Analytik von Organozinnverbindungen**	**11**
3.1	***Probenlagerung***	***11***
3.2	***Probenvorbereitung***	***12***
3.2.1	Extraktion	13
3.2.2	Derivatisierung	14
3.2.3	Festphasenmikroextraktion	17
3.3	***Gaschromatographische Trennmethoden***	***17***
3.3.1	GC-AED	18
3.3.2	GC-MS	22
3.4	***Flüssigkeitschromatographische Trennmethoden***	***26***
3.4.1	HPLC-MS	26
3.5	***Entwicklungsstand der Norm***	***27***
4	**Experimenteller Teil**	**28**
4.1	***Probenpräparation und Materialien***	***28***
4.2	***Probenvorbereitung***	***30***
4.3	***Analytische Messverfahren***	***33***
5	**Ergebnisse und Diskussion**	**34**
5.1	***Methodenentwicklung und Methodenoptimierung***	***34***
5.1.1	Extraktionsmethoden	34
5.1.2	Extraktionsbedingungen	36
5.1.2.1	Vergleich der Norm-Vorschlag Bedingungen	36

5.1.2.2	Optimierung der Extraktion unter sauren Bedingungen	38
5.1.2.3	Vergleich der Extraktion unter sauren und alkalischen Bedingungen	41
5.1.3	Derivatisierung	43
5.1.3.1	Derivatisierungsreagenzien	43
5.1.3.2	In-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung	44
5.1.4	Vermeidung von Minderbefunden bei tetrasubstituierten OZV	48
5.1.5	Clean-up Verfahren	50
5.1.5.1	Wiederfindungsuntersuchungen	51
5.1.5.2	Clean-up von Sedimentproben	56
5.1.6	GC-AED-Methode	61
5.1.6.1	Emissionslinien	61
5.1.6.2	Reaktantgase	62
5.1.6.3	Make-up-Gas	64
5.1.6.4	Linearitätsuntersuchung des AED Signals	65
5.1.6.5	Wiederholbarkeit bei Mehrfachinjektionen	68
5.1.6.6	Response, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	69
5.1.6.7	Auswertung der Messergebnisse	72
5.1.7	Validierung der GC-AED-Methode	75
5.2	***Methodenvergleich***	***80***
5.2.1	GC-MS-Methode	80
5.2.1.1	Kenngrößen der GC-MS bei der OZV-Bestimmung	81
5.2.1.2	Interne Standards	83
5.2.1.3	Sedimentuntersuchungen mit GC-AED und GC-MS	83
5.2.1.4	Vorteile und Nachteile von GC-AED und GC-MS	86
5.2.2	HPLC-MS-Methode	86
5.3	***Ringversuche***	***87***
5.3.1	Validierungsringversuch	88
5.3.2	CCQM-Ringversuche	90
5.3.2.1	CCQM-P18: Tributylzinn in Meeressediment	91
5.3.2.2	CCQM-K28 und CCQM-P43: Tributylzinn und Dibutylzinn in Meeressediment	93
5.3.2.3	CCQM-P20a: Reinheitsuntersuchung von Tributylzinn	96
5.4	***Messunsicherheit der OZV Analytik***	***98***
5.5	***Schlussbetrachtung***	***102***
6	**Zusammenfassung**	**104**
7	**Anhang**	**107**
8	**Literaturverzeichnis**	**131**

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsdetektor
AED	Atomemissionsdetektor
AFS	Atomfluoreszenzdetektor
ASE™	Accelerated solvent extraction (Beschleunigte Lösungsmittelextraktion)
ATP	Adenosintriphosphat
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BCR	Bureau Communautaire de Référence
BG	Bestimmungsgrenze
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière
CMP	Capacitively Coupled Microwave Plasma (kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma)
DBT	Dibutylzinn
DHT	Diheptylzinn
DIN	Deutsche Industrienorm, Deutsches Institut für Normung e.V.
DOT	Dioctylzinn
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differenz-Scanning-Kalorimetrie)
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Electron Impact (Elektronenstoßionisation)
ESI	Electrospray Ionisation
EU	Europäische Union
Fa.	Firma
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
HP	Hewlett-Packard
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)
ICP	Inductively Coupled Plasma
IDA	Isotope Dilution Analysis (Isotopenverdünnungsanalyse)
IRD	Infrarotdetektor
IS	Interner Standard
LC	Liquid Chromatography (Flüssigkeitschromatographie)
LD_{50}	Letale Dosis für 50 % der Versuchstiere
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MBT	Monobutylzinn
MET	Monoethylzinn
MHT	Monoheptylzinn
MIP	Mikrowellen induziertes Plasma
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie

MW	Mikrowelle
m/z	Massen-Ladungs-Verhältnis
NG	Nachweisgrenze
NMI	Nationale Metrologische Institute
OZV	Organozinnverbindungen
PCB	Polychlorierte Biphenyle
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
PID	Photoionisationsdetektor
psi	Pounds per Square Inch (1 psi = 6894,757 Pa)
PVC	Polyvinylchlorid
RP	Reverse Phase (Umkehrphase)
RSD	Relative Standard Deviation (relative Standardabweichung)
SD	Standard Deviation (Standardabweichung)
SIM	Selected Ion Monitoring
S/N	Signal/Noise(-ratio) (Signal/Rausch(-Verhältnis))
SPME	Solid Phase Micro Extraction (Mikrofestphasenextraktion)
TBT	Tributylzinn
TBTO	Tributylzinnoxid
TCyT	Tricyclohexylzinn
TET	Triethylzinn
TMT	Trimethylzinn
TC	Total Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TDI	Tolerable Daily Intake
TIC	Total Inorganic Carbon (anorganischer Gesamtkohlenstoff)
TOC	Total Organic Carbon (organischer Gesamtkohlenstoff)
TPhT	Triphenylzinn
TPrT	Tripropylzinn
tS	Gesamtschwefel
TS	Trockensubstanz
TTBT	Tetrabutylzinn
TTOT	Tetraoctylzinn
TTPhT	Tetraphenylzinn
TTPrT	Tetrapropylzinn
US	Ultraschall
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

1 Einführung und Zielsetzung

Im Jahr 2003 wurde in der Europäischen Union die Verwendung von Tributylzinn (TBT) in Antifoulingfarben in der Schifffahrt wegen seiner toxischen und endokrinen Wirkung verboten. In Küstennähe und in Flüssen mit Schiffsverkehr und besonders mit Werftbetrieb wurde TBT aufgrund des Abriebs aus Schiffsanstrichen unkontrolliert freigesetzt. TBT führt zur Beeinträchtigung von biologischen Systemen. Der Hormonhaushalt von Meeresschnecken und Muscheln wird nachhaltig gestört, so dass es im Extremfall zum Aussterben ganzer Populationen kommt. In Sedimenten und Meeresorganismen reichern sich TBT und seine Abbauprodukte Di- (DBT) und Monobutylzinn (MBT) an. Auf diese Weise gelangen diese Verbindungen über die Nahrungskette bis zum Menschen. Sedimente stellen Senken für Butylzinnverbindungen dar, daher werden diese trotz des Verwendungsverbots weiterhin in Gewässer freigesetzt. Neben den Butylverbindungen wird noch eine große Anzahl weiterer Organozinnverbindungen (OZV) in unterschiedlichen Ausmaßen vom Menschen in die Umwelt eingetragen.

Die Bedeutung der Verschmutzung durch OZV spiegelt sich in den Monitoring-Programmen wider, die durch die Europäische Kommission unterstützt werden [1]. Wegen der gesetzlichen Limitierungen für die Verwendung von TBT besteht bei den Überwachungsbehörden und -ämtern Bedarf an einem einheitlichen Analysenverfahren zur Quantifizierung von OZV. Für ihre Bestimmung in Umweltmatrices wurde eine große Anzahl an Methoden entwickelt. Sie beinhalten verschiedene Probenvorbereitungsschritte, wie zum Beispiel Extraktion, Derivatisierung und Aufreinigung sowie verschiedene Trenn- und Detektionsmethoden. Die Ergebnisse einzelner Laboratorien lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen, da unterschiedliche Probenvorbereitungs- und Messverfahren für die Quantifizierung von OZV eingesetzt werden. Um eine Vergleichbarkeit der Konzentrationsangaben von OZV in Umweltproben zu erreichen, ist eine Standardisierung des Analysenverfahrens notwendig.

Seit 2001 existieren Normverfahren (DIN 38407-13 [2], ISO DIS 17353 [3]) zur Bestimmung von OZV in Wasserproben mittels Gaschromatographie. Aufbauend auf diesen Verfahren wurde eine Norm für die Bestimmung von OZV in Feststoffmatrices entwickelt (E DIN 19744 [4]).

Ziel dieser Arbeit war es, die bisherigen Ansätze für die Bestimmung von OZV in Sedimenten weiter zu entwickeln und nach einem Arbeitsverfahren zu suchen, mit dem sich möglichst viele Analyten parallel mit geringem Arbeitsaufwand, aber gleichzeitig möglichst

empfindlich, selektiv und zuverlässig bestimmen lassen. Die Ergebnisse sollten in die Normentwicklung mit einfließen.

Der Schwerpunkt wurde hierbei auf die Extraktion der OZV aus Sedimenten, ihre Derivatisierung und ihre Aufreinigung gelegt. Besonderes die Butylzinnverbindungen sollten hierbei betrachtet werden, da diese in natürlich gealterten Sedimenten überwiegend vorkommen.

Darüber hinaus sollten aber auch Untersuchungen über die Quantifizierung eines breiteren Profils von OZV und über das Verhalten während der Probenaufarbeitung durchgeführt werden. Ein zentrales Problem hierbei war das Auffinden einer Arbeitsweise, die einerseits so schonend ist, dass sich die Analyten dabei nicht zersetzen, andererseits aber auch so wirksam ist, dass die gesuchten OZV-Rückstände aus ihrer Bindung an die Matrixbestandteile freigesetzt und davon abtrennbar werden.

Neben der Probenvorbereitung stellte die Trennung und Detektion der Analyten und ihre Quantifizierung eine wichtige Aufgabe dieser Arbeit dar. Die Hauptanalysenmethode war die Trennung und Detektion der derivatisierten OZV mittels GC-AED. Das GC-AED-System vereinigt die hohe Trennleistung der Kapillarsäule mit der Selektivität und Empfindlichkeit des elementspezifischen Detektors. Durch die Möglichkeit der Sn-spezifischen Detektion ist diese Methode besonders geeignet für die Bestimmung von OZV. Als Vergleichsmethode wurde die GC-MS eingesetzt. Auch sollte die Verwendung der HPLC-MS als mögliche Messmethode untersucht werden.

Die Vergleichbarkeit der GC-AED-Methode mit anderen Methoden sollte an Referenz-substanzen und im Rahmen von Ringversuchen geprüft werden.

2 Organozinnverbindungen

2.1 Eigenschaften und Vorkommen

Organozinnverbindungen (OZV) gehören zu der großen Klasse der Organometallverbindungen, die oft eine sehr hohe Toxizität besitzen. Mit Ausnahme der methylierten Spezies, die durch Biomethylierung von anorganischem Zinn entstehen [5], kommen OZV in der Natur nicht vor. Ihr Auftreten in der Umwelt ist rein anthropogenen Ursprungs [6]. Lediglich die OZV mit einem vierwertigen zentralen Zinnatom werden industriell eingesetzt und sind in der Umwelt relevant. Alle Angaben und Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich daher auf Verbindungen des Zinn(IV).
Der Aufbau der OZV ist charakterisiert durch eine oder mehrere Zinn-Kohlenstoffbindungen. Die allgemeine chemische Formel lautet:

$R_nSnX_{(4-n)}$ (n = 1-4) R: Alkyl- oder Arylgruppe
X: Halogen, Hydroxid, Acetat

Die OZV werden nach der Anzahl der Alkyl- oder Arylketten in folgende Gruppen eingeteilt (Abbildung 2.1):

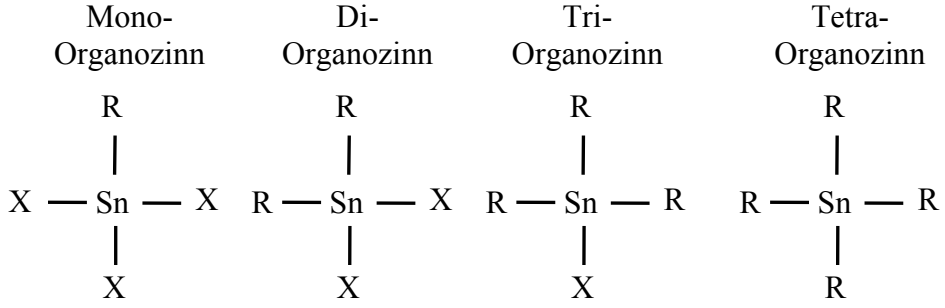


Abbildung 2.1: Einteilung von Organozinnverbindungen

Häufig liegt keine genaue Kenntnis über die Bindungsformen der Organozinnspezies in der Umwelt oder im Verlauf des analytischen Verfahrens vor. Daher haben sich in der Literatur vereinfachte Bezeichnungen eingebürgert, wie z.B. „Tributylzinn“ („TBT“) anstelle von Tributylzinnchlorid (wenn das Anion bekannt ist) oder Tributylzinn(IV)-Verbindung. Die vereinfachten Bezeichnungen wurden auch in dieser Arbeit verwendet.
Sowohl das toxische Potenzial als auch die Mobilität, die Verteilung und die Aufnahme in verschiedenen Umweltkompartimenten und Organismen werden entscheidend von der Art

und Anzahl der organischen Alkyl- und Arylreste bestimmt. Je höher der Alkylierungsgrad einer OZV ist, desto geringer ist ihre Löslichkeit in Wasser. Parallel zur hydrophoben Eigenschaft steigen sowohl die Affinität zu Schwebstoffen und Sedimentpartikeln in Gewässern als auch die Bioakkumulation in Organismen an. Im Wasser treten OZV aus diesem Grund nur in geringen Konzentrationen auf. Durch Desorption vom Sediment können OZV-Rückstände wieder mobilisiert werden. Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von OZV ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, beispielsweise von pH-Wert, Salzgehalt, Huminstoffanteil oder Gesamtkohlenstoffgehalt von Wasser und Sediment [7]. Tributylzinn (TBT) und Triphenylzinn (TPhT) liegen bei niedrigem pH-Wert als Kationen und bei hohem pH-Wert als Hydroxide vor [8].

2.2 Verwendung

Obwohl Organozinnverbindungen schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt sind, begann ihre industrielle Anwendung und Produktion erst ein Jahrhundert später [9]. Der Produktionsanstieg für OZV in den letzten Jahrzehnten verlief parallel zum Wachstum der PVC-Herstellung. Die weltweite Produktion der OZV stieg von 5000 t (1955) über 35000 t (1985) [10] auf ca. 50000 t (1992) pro Jahr [9]. 1999 wurden etwa 75000 t Organozinnstabilisatoren weltweit eingesetzt; in Europa lag der Verbrauch bei ca. 15000 t und in Deutschland bei etwa 5000 t [11].

Etwa 70 % der Gesamtproduktion an OZV, hauptsächlich mono- und dialkylierte Verbindungen, werden als Hitze- und Lichtstabilisatoren für hartes und mittelweiches PVC eingesetzt.

Mit 15-20 % der weltweiten Produktion finden biozid wirksame Trialkylzinnverbindungen in Antifouling-Schiffsanstrichfarben gegen Muschel- und Algenbewuchs Verwendung [9].

In der Landwirtschaft werden Triphenylzinnverbindungen seit 1960 als Fungizide und Insektizide eingesetzt. Ein Gesetz limitiert ihre Anwendung auf einmal im Jahr [12].

In der Textilindustrie werden Mono- und Dialkylzinnverbindungen als Licht- und Hitzestabilisatoren für Gewebe und Beschichtungen aus synthetischen Materialien verwendet. Des Weiteren wird TBT als antibakterieller Zusatz in Polymerbeschichtungen eingesetzt [13].

Tetraphenylzinn (TTPhT) findet als Stabilisator in einigen Transformatorenölen, die ca. 60 % polychlorierte Biphenyle (PCBs) enthalten, Verwendung [14].

Eine Zusammenstellung der Anwendungsgebiete der OZV ist in Tabelle 2.1 zu finden.

Tabelle 2.1: Übersicht über die Anwendungsgebiete von OZV [15]

Anwendungsgebiet	*Funktion*	*Zinnspezies*
PVC-Stabilisator	Stabilisation gegen Licht und Wärme	R_2SnX_2 und $RSnX_3$ mit R=Me, Bu, Oct
Antifoulingfarben	Biozide	R_3SnX mit R=Bu, Ph
Agrochemikalien	Fungizid, Insektizid, Akarizid	R_3SnX mit R=Ph, Cy
Holzschutz	Fungizid	Bu_3SnX
Glasverarbeitung	Precursor für Zinn(IV)oxid-Filme	Me_2SnX_2 und $RSnX_3$ mit R=Me, Bu
Materialschutz	Bakterizid, Fungizid	Bu_3SnX
Imprägnierung von Textilien	Insektizid (Mottenschutz)	Ph_3SnX
Geflügelzucht	Antiwurmmittel	Bu_2SnX_2
Polyurethanherstellung	Homogene Katalyse	Bu_2SnX_2

2.3 Synthese

Die Zinn-Kohlenstoffbindung wird industriell auf vier unterschiedlichen Synthesewegen realisiert. Sie sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

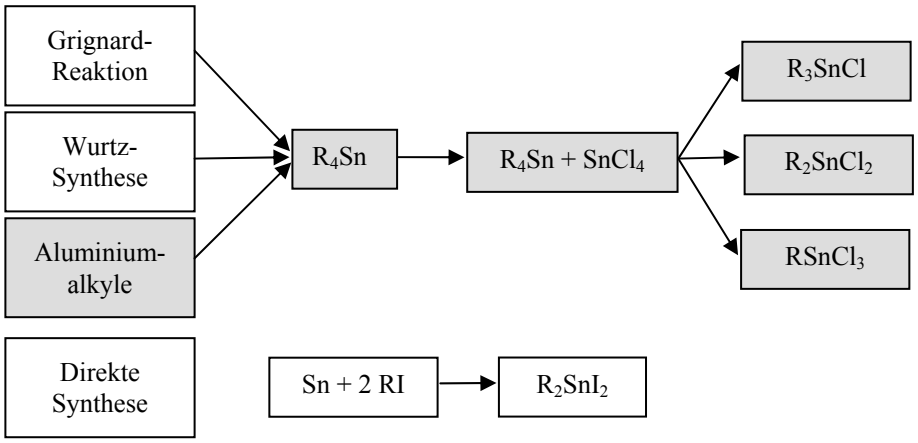


Abbildung 2.2: Synthesewege zur Herstellung von Organozinnverbindungen [15]

Aus wirtschaftlichen Gründen werden OZV heute überwiegend durch Umsatz von Alkylaluminiumverbindungen synthetisiert [16]. Diese Synthese lässt sich als kontinuierlicher Prozess ohne Lösungsmittel betreiben. Aus den tetraalkylierten OZV werden durch die *Kozeschkow*-Reaktion Tri-, Di-, und Monoalkylspezies hergestellt [17].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von OZV ist die direkte Synthese aus Zinnlegierungen oder -metall und Alkylhalogeniden, bei der ein Katalysator, üblicherweise ein Halogenid, notwendig ist [12].

2.4 Toxizität

Die Toxizität von OZV wird hauptsächlich von der Anzahl und der Art der organischen Reste bestimmt. Die trisubstituierten OZV zeigen jeweils die höchste biologische Aktivität, wobei die Toxizität für verschiedene Organismen je nach Art des organischen Substituenten unterschiedlich groß ist. In Tabelle 2.2 sind einige OZV und die von ihrer Toxizität geschädigten Organismen aufgeführt.

Tabelle 2.2: Toxizität von Triorganozinnverbindungen bei verschiedenen Organismen [15]

Zinnspezies	*Organismus*
Trimethylzinn	Insekten
Triethylzinn	Säugetiere
Tripropylzinn	gram-negative Bakterien
Tributylzinn	gram-positive Bakterien, Fische, Pilze, Weichtiere
Triphenylzinn	Fische, Pilze, Weichtiere
Tricyclohexylzinn	Milben

Mit zunehmender Länge der Alkylreste nimmt die akute Toxizität ab. Für Säugetiere sind Triethyl (TET)- und Trimethylzinn (TMT)-Verbindungen am toxischsten. In Tabelle 2.3 sind die akuten LD_{50}-Werte einiger OZV bei oraler Verabreichung an Ratten aufgelistet.

Tabelle 2.3: Akute LD_{50}-Werte für OZV bei oraler Verabreichung an Ratten [15, 18]

Substitutionsgrad	*Name*	*Formel*	*LD_{50} (mg/kg KG)*
Monosubstituiert	Methylzinntrichlorid	$MeSnCl_3$	575-1370
	Butylzinntrichlorid	$BuSnCl_3$	2200
	Octylzinntrichlorid	$OSnCl_3$	2400-3800
Disubstituiert	Dibutylzinndiacetat	$Bu_2Sn(OAc)_2$	109,7 [+]
Trisubstituiert	Trimethylzinnacetat	Me_3SnOAc	9,1
	Triethylzinnacetat	Et_3SnOAc	4
	Tripropylzinnacetat	Pr_3SnOAc	118,3
	Tributylzinnacetat	Bu_3SnOAc	125-380,2
	Triphenylzinnacetat	Ph_3SnOAc	125-491
	Tricyclohexylzinnhydroxid	Cy_3SnOAc	235-540
Tetrasubstituiert	Tetrabutylzinn	Bu_4Sn	> 4000
	Tetraoctylzinn	O_4Sn	50000

[+] Versuchstier Maus

Erstmals wurde die Wirkung von TBT auf das maritime Leben Anfang der 1980er erkannt, als über Deformierungen und Fortpflanzungsprobleme von Muscheln in Arcachon (Frankreich) berichtet wurde [19].

In den letzten Jahren wurden die generellen Wirkungsmechanismen auf Biota durch vielfältige Untersuchungen weitgehend aufgeklärt [20, 21]. So wirkt TBT hemmend auf zahlreiche Stoffwechselvorgänge wie:

- Photophosphorylierung in Chloroplasten
- oxidative Phosphorylierung von Mitochondrien
- ATP-Synthese
- Enzymaktivität
- Ionentransport
- Hormonab- und umbau
- Proteinsynthese

Dies kann zu folgenden Veränderungen führen:

- verringertes Wachstum
- Gewebeveränderungen
- Schwächung des Immunsystems
- Schalenabnormalitäten
- Verminderung der Fortpflanzungsfähigkeit

Neben der akuten Toxizität von TBT ist die chronische Toxizität von Bedeutung. Schon TBT-Konzentrationen kleiner 1 ng/l (als Sn) können bei Meeresschnecken zu gravierenden Veränderungen, wie Vermännlichung der weiblichen Tiere (Imposex) oder Fruchtbarkeitsstörungen, führen. Als Folge kann es zu Bestandsrückgängen bis hin zum Aussterben ganzer Populationen kommen. Weltweit wurden Imposex und Fruchtbarkeits-störungen bisher an über 140 Schneckenarten beobachtet. Das Auftreten von Imposex in Schneckenpopulationen wird als Bioindikator für TBT eingesetzt [22, 23].

In Frankreich kam es 1954 zum bisher einzigen epidemiologischen Unfall seit dem ersten Einsatz von OZV. Das Medikament „Stalinon“, das zur Behandlung von Furunkeln eingesetzt wurde, enthielt neben dem Wirkstoff Et_2Sn^{2+} auch Produktionsrückstände von Et_3Sn^{+}, das akute Schäden im Zentralnervensystem verursachte. Die toxische Dosis wurde retrospektiv auf 70 mg (oral) geschätzt. Dies führte zu 100 Toten und mehreren hundert Intoxikationen [24].

Es existieren nur wenige klinische Erkenntnisse und epidemiologische Daten über Effekte von OZV auf den Menschen. Folgende direkte Auswirkungen sind jedoch dokumentiert:

- Haut- und Atemwegsirritationen
- Kopfschmerzen
- Erbrechen, Hyperaktivität
- Appetitlosigkeit
- Konfusion

TET, die für den Menschen toxischste Spezies, verursacht Ödeme im Gehirn und Rückenmark. Bei der Aufnahme großer Dosen TBT kommt es beim Menschen zu akuten neuralen Schäden. Bei geringeren Dosen ist besonders die immunotoxische Wirkung von Bedeutung.

Im Gegensatz zu anorganischen Zinnverbindungen können Organozinnverbindungen auch dermal resorbiert werden. TPhT, TMT und TBT können nach Hautkontakt schwere Intoxikationen hervorrufen [24].

Hinsichtlich Kanzerogenität und Teratogenität gibt es keine Hinweise, allerdings wurde für OZV eine Genotoxizität nachgewiesen [24].

Es liegen nur wenige Informationen über OZV-Konzentrationen in menschlichen Organen vor [25]. Die Risikobewertungen für Menschen basieren hauptsächlich auf immunologischen Studien an Versuchstieren und Abschätzungen der täglichen Aufnahme von OZV über die Nahrung beim Menschen. Studien an Tieren haben gezeigt, dass der Metabolismus und die Akkumulation verschiedener Butylzinnspezies bei verschiedenen Versuchstieren unterschiedlich verlaufen. Daher ist der Rückschluss auf den Menschen schwierig.

Als maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) werden für Tri-n-butylzinnverbindungen 0,05 mg/m^3 und der Tolerable Daily Intake (TDI) mit 0,25 µg/kg angegeben [26].

2.5 Rechtliche Regelungen

Frankreich hat bereits 1982 die Anwendung von OZV in Antifouling-Anstrichen für Schiffe verboten, nachdem erstmals die Auswirkung von TBT auf Muscheln an der französischen Küste nachgewiesen worden war. England, Kanada, die USA, Japan und andere Länder folgten rasch diesem Beispiel [27]. Inzwischen forderte die internationale Seeschiff-fahrtsorganisation (IMO), die Verwendung von OZV in Antifouling-Anstrichen bis zum 1.1.2003 weltweit einzustellen und ein Einsatzverbot für Schiffe, die nach dem 1.1.2008 noch

mit diesen Schiffsfarben versehen sind, durch eine verkehrsrechtliche EG-Verordnung festzulegen [28].

Die Verwendung von OZV ist in der EG und damit auch in Deutschland Gegenstand zahlreicher Rechtsvorschriften. Die *Richtlinie 76/769/EWG* des Rates vom 27.7.1976 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen gilt inzwischen auch für die OZV. Die Europäische Gemeinschaft hat am 9.7.2002 die *Richtlinie 2002/62/EG* zur neunten Anpassung von Anhang I der Richtlinie 76/769/EWG verabschiedet, mit der der Verkauf und die Verwendung von TBT-haltigen Schiffsanstrichen ab dem 1.1.2003 vollständig verboten wird. Die Richtlinie wird durch die „Fünfte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“ (BGBI. I S. 4123), die am 14.8.2002 vom Bundeskabinett beschlossen wurde, in deutsches Recht umgesetzt [29].

Die *Rückstands-Höchstmengenverordnung* [30] enthält Höchstmengen, die in oder auf Lebensmitteln nicht überschritten werden dürfen. Genannt sind Gehalte von 0,02 - 4 mg/kg für Triphenyl- und Tricyclohexylverbindungen. Sie sind größtenteils aus den *Richtlinien 96/32/EWG* und *2000/42/EWG* für Obst und Gemüse und aus der *Richtlinie 96/33/EWG* für Lebensmittel tierischen Ursprungs übernommen.

2.6 Konzentrationen in der Umwelt

TBT kann durch die Verwendung von Antifoulingfarben folgendermaßen in die Umwelt gelangen:

- Auftragen der Farben auf den Schiffsrumpf
- Entfernen und Abwaschen der Farbe vom Schiffsrumpf
- Auswaschen aus der Farbe während des Schiffseinsatzes

Der Haupteintrag von TBT in die marine Umwelt erfolgt durch das Entfernen und Abwaschen der alten Farbe im Dock. Der TBT-Gehalt im Waschwasser liegt zwischen 14 µg/l und 10 mg/l (gesamtes Zinn) [31].

Inzwischen liegen umfangreiche Messdaten zu Konzentrationen von Butylzinnverbindungen sowohl in marinen wie in limnischen Sedimenten, sowie in verschiedenen aquatischen Organismen vor. Sie zeigen deutlich, dass der Einsatz von TBT in diesem Sektor zu einer deutlichen Akkumulation im Bereich von Häfen, Dockanlagen und stark frequentierten Schifffahrtslinien führt. Konzentrationen von TBT in Wasser liegen in Gebieten mit starkem

Schiffsverkehr bei Spitzenwerten bis zu 1 µg/l, meist bei ca. 0,1 µg/l. Aber auch in entfernten Regionen der Ozeane wird TBT nachgewiesen [31].
Derzeit gibt es eine kaum überschaubare Zahl an Messdaten für diverse OZV für eine Vielzahl von Messstellen in unterschiedlichen Zeitreihen und Matrices. Die Werte streuen entsprechend oft über mehrere Größenordnungen; generelle Trendaussagen sind in der Regel schwierig. Außerdem reflektieren manche Messungen möglicherweise zeitlich oder räumlich sehr spezifische Ereignisse, die nicht generalisiert werden können. In Anhang C sind einige ausgewählte Beispiele zusammengestellt.

In Fischen und vor allem in Muscheln konnten zum Teil hohe OZV-Konzentrationen nachgewiesen werden, insbesondere wenn es sich um Tiere aus besonders exponierten Regionen handelt. So wurde zum Beispiel über Gehalte von 2000 - 4000 µg/kg in Muschelfleisch aus dem Ölhafen von Genua berichtet [32]. In Aalen und Plattfischen, die aus stark befahrenen Flüssen und Meeresregionen stammten, wurden TBT Konzentrationen von mehreren hundert µg/kg gefunden [32]. Gehalte von 20 - 70 µg/kg TBT, die in Muscheln aus dem deutschen Wattenmeer gefunden wurden, sind als moderat zu beurteilen [33].

In Meereswasser besitzt TBT eine Halbwertszeit von einigen Wochen bis hin zu einigen Monaten, in Sedimenten liegt sie bei 6 - 9 Monaten [34]. Der Abbau von OZV erfolgt durch die sequenzielle Abspaltung der organischen Reste:
$R_4Sn \rightarrow R_3SnX \rightarrow R_2SnX_2 \rightarrow RSnX_3 \rightarrow SnX_4$
Er erfolgt durch biotische und abiotische Mechanismen, wobei UV-Licht und chemische Spaltung die wichtigsten abiotischen Faktoren sind.

3 Methodenübersicht zur Analytik von OZV

In Umweltstudien liegt das Hauptinteresse neben der Quantifizierung in der Spezifizierung der OZV, da die Toxizität der Verbindungen stark speziesabhängig ist. Die Analytik der OZV benötigt eine Trenntechnik, die mit einer selektiven und empfindlichen Detektion gekoppelt ist, da in Umweltproben die Analyte teils in sehr geringen Konzentrationen zu finden sind. Die Weiterentwicklung der Metallanalytik für den Nano- und Picogrammbereich in den letzten 15 Jahren unterstützt die Bestimmung von OZV in Umweltproben. Derzeit wird wegen ihrer guten Auflösung meist die Gaschromatographie (GC) als Trennmethode eingesetzt. Für die GC existieren mehrere Kopplungstechniken, die für die Bestimmung von OZV sehr geeignete Detektionsmöglichkeiten liefern, wie zum Beispiel die Kopplung mit dem Massenspektrometer (MS), dem Atomemissionsdetektor (AED), dem Atomfluoreszenz-detektor (AFS), dem Atomabsorptionsdetektor (AAS) und dem Flammenphotometer (FPD). OZV lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit und geringen Flüchtigkeit nicht direkt mittels GC trennen, sondern müssen durch Derivatisierung in eine thermisch stabile und leichtflüchtige Form überführt werden. Einzig tetrasubstituierte OZV können direkt mittels GC getrennt werden.

Bei der Flüssigkeitschromatographie (LC) ist keine vorherige Derivatisierung erforderlich, daher ist die Probenvorbereitung bei der LC einfacher und schneller als bei der GC. Ein Nachteil der LC ist die geringere Trennleistung und die kleinere Anzahl von möglichen Kopplungstechniken. Verwendung finden MS, induktiv gekoppelte Plasma (ICP)-MS und die fluorimetrische Detektion.

Das gesamte Analysenverfahren für OZV in Umweltproben setzt sich aus der Probenahme und der -lagerung, der Probenvorbereitung, der Trennung der Verbindungen, deren Detektion und der nachfolgenden Auswertung zusammen. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die einzelnen Schritte und eine Beschreibung von ausgewählten Trenn- und Detektionsmethoden.

3.1 Probenlagerung

Da sich OZV unter Wärme- und Lichteinfluss abbauen, ist eine geeignete Probenlagerung essentiell. Untersuchungen zeigten, dass Wasserproben auch bei -20 °C nur einige Tage lagerbar sind. Durch Ansäuern auf pH 4 mit Salpetersäure zeigten sich TBT- und TPhT-Konzentrationen über einen Monat konstant [35]. Eine andere Untersuchung ergab, dass

Monobutylzinn (MBT) und TBT in gefiltertem Meereswasser bei pH 2 und 4 °C stabil sind, nicht aber Dibutylzinn (DBT) [36].

Um Sedimentproben für eine Lagerung über einen längeren Zeitraum zu konservieren, hat sich die Gefriertrocknung als geeignete Methode erwiesen [37]. Eine Lufttrocknung führte vor allem zu Verlusten an DBT und MBT, nur TBT-Gehalte blieben konstant [36]. Hierbei ist aber zu beachten, dass die unpolaren, leichter flüchtigen tetrasubstituierten Verbindungen während der Gefriertrocknung zu großen Teilen verloren gehen können. Darauf wird in Kapitel 5.3.1 noch eingegangen.

Extrakte von OZV in Essigsäure sind nur ca. 5 Tage bei 4 °C stabil [36]. Daher müssen Probenextrakte schnell weiter aufgearbeitet und analysiert werden.

3.2 Probenvorbereitung

Die Speziesanalytik der zinnorganischen Verbindungen gestaltet sich im Vergleich zur anorganischen Analytik wesentlich schwieriger, da die Speziesinformation erhalten bleiben muss und daher die Matrix nicht mineralisiert werden kann.

Der kritische Schritt ist die Extraktion der Analyten aus den festen Matrices wie Sedimenten, Böden oder anderen Materialien. Die stark hydrophoben, polaren und zum Teil ionischen Wechselwirkungen der verschiedenen OZV mit der Matrix erschweren eine quantitative Extraktion. Teilweise werden Komplexierungsmittel wie Tropolon [38, 39, 40] oder Diethyldithiocarbamat [41, 42] zur Erhöhung der Ausbeuten zugegeben. Die einzelnen OZV zeigen ein stark unterschiedliches Extraktionsverhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, wodurch deutliche Unterschiede bei den Wiederfindungen zustande kommen. Die Effektivität der Extraktion hängt auch von der Vorbehandlung des Sediments (z.B. gefriergetrocknetes oder originalfeuchtes Sediment) ab. In Sedimenten mit hohem organischem Anteil können Butylzinnspezies an die ionischen Plätze von mineralischer Materie binden, aber auch an organische Materie, wie zum Beispiel Huminstoffe [43].

Durch die Derivatisierung werden die ionischen Verbindungen in thermisch stabile, unpolare und gaschromatographisch bestimmbare Spezies umgewandelt. Die bereits vorhandenen Zinn-Kohlenstoff-Bindungen dürfen dabei nicht verändert werden, um die Struktur der Ausgangsverbindung zu erhalten.

In Abbildung 3.1 sind unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von OZV in Sedimenten zusammengefasst. Auf eine Auswahl an methodischen Schritten wird in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen.

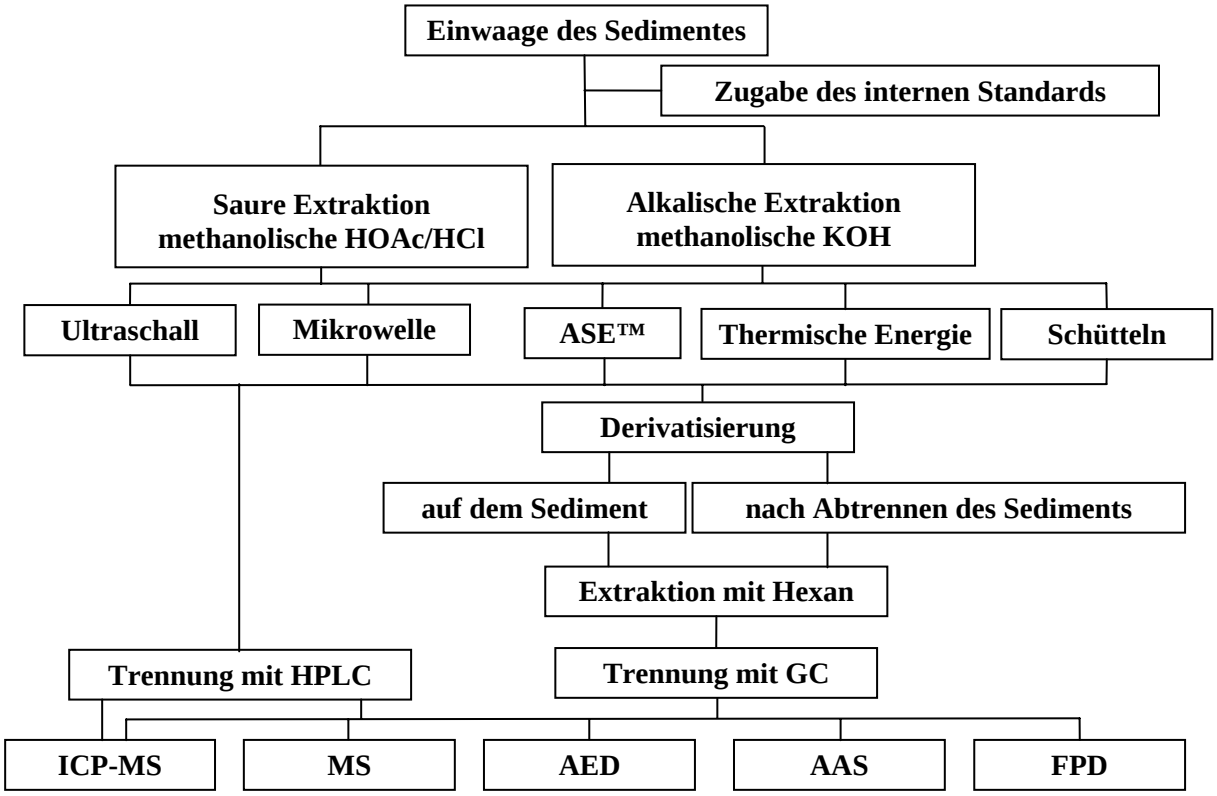


Abbildung 3.1: Methodenübersicht für die Bestimmung von OZV in Sedimenten

3.2.1 Extraktion

Für die Extraktion von OZV aus Sedimenten finden überwiegend drei Methoden Anwendung:

- Ultraschallextraktion
- Mikrowellenextraktion
- beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE™)

Die Extraktion mittels Ultraschall ist eine einfach durchführbare und effektive Methode. Durch Ultraschall können nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten emulgiert und Feststoffe in Flüssigkeiten dispergiert werden. Außerdem werden vorliegende Partikelaggregate aufgesprengt, wodurch die Extraktionseffektivität für die Analyten erhöht wird, so dass der Zeitbedarf dieser Extraktionsart gering (15-30 Minuten) gehalten werden kann. Auch lassen sich thermolabile Substanzen erfassen, da bei Raumtemperatur oder nur leicht erhöhten Temperaturen gearbeitet wird [44, 45, 46].

Fokussierte Mikrowellenfelder mit geringer Energie werden eingesetzt, um OZV aus verschiedenen Umweltmatrices zu extrahieren, ohne die Zinn-Kohlenstoff-Bindung zu zerstören. Mikrowellenstrahlung ist nicht ionisierend und induziert in flüssigen Proben Dipolrotationen und Ionenwanderung. Auf diese Weise wird die Mikrowellenenergie auf die Lösung übertragen, die somit erhitzt wird. Das setzt jedoch voraus, dass polare Lösungsmittel wie Wasser, Methanol oder Aceton verwendet werden. Vorteil dieser Methode ist die gleichzeitige Erhitzung der gesamten Probenflüssigkeit. Um eine gleichmäßige Bestrahlung zu erreichen, stehen die Probengefäße auf einem Probenkarussell. Sowohl offene [47, 48, 49] als auch geschlossene Mikrowellensysteme [50, 51, 52] kommen bei der Extraktion von OZV zum Einsatz.

Die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (engl. Accelerated Solvent Extraction, ASE™), wird seit 1995 eingesetzt und hat auch bei der Extraktion von OZV ein breites Anwendungsgebiet gefunden [53, 54, 55]. Sie ist für die Extraktion von Analyten aus festen Proben mit einer Vielzahl organischer oder wässriger Lösungsmittel geeignet. Druck- und Temperatur sind in den Grenzen bis 200 bar und 200 °C unabhängig voneinander regelbar. Die Extraktionsdauer, die in statische und dynamische Phasen unterteilt ist, kann frei variiert werden. Der Lösungsmittelverbrauch ist abhängig von Probenmenge, Lösungsmittel, Extraktionszeit, Druck und Temperatur.

Eine weitere Extraktionsmethode ist die überkritische Fluidextraktion, bei der anstelle flüssiger organischer Lösungsmittel so genannte überkritische Fluide eingesetzt werden. Da sie bei der Probenvorbereitung von OZV Verwendung findet, aber nicht in dieser Arbeit eingesetzt wurde, soll an dieser Stelle nur auf weiterführende Literatur verwiesen werden [46, 56, 57, 58].

3.2.2 Derivatisierung

Für eine gaschromatographische Trennung von OZV ist die Derivatisierung der polaren, thermisch instabilen Verbindungen zu unpolaren, flüchtigen und hitzestabilen Derivaten notwendig. In Tabelle 3.1 sind mögliche Derivatisierungsreaktionen für OZV mit ihren Vor- und Nachteilen zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Derivatisierungsverfahren für OZV

Methode	*Vorteil*	*Nachteil*	*Quelle*
Grignardisierung mit RMgBr	- große Vielfalt an Reagenzien	- sehr arbeitsaufwendig - Arbeiten im wasserfreien Medium - lösungsmittelintensiv	Me: [38, 59] Et: [60] Pr: [43] Bu:[61] Pe:[41, 62, 63] He: [46, 64]
Alkylierung mit Boraten $NaBR_4$	- sehr einfach - im Wässrigen möglich - schnell - geringe Interferenz-anfälligkeit	- geringe Stabilität des Borates - kostenintensiv	Et: [65, 66, 67] Pr: [42, 65, 68]
Hydrierung mit $NaBH_4$	- im Wässrigen einfach realisierbar	- Metallhydride sehr flüchtig und wenig stabil - interferenzanfällig	[69, 70]

Me=Methyl-; Et=Ethyl-; Pr=Propyl-; Bu=Butyl-; Pe=Pentyl-; He=Hexyl-

Die Ethylierung mit Natriumtetraethylborat wurde in die Speziesanalytik erstmals 1986 von *Rapsomanikis* eingeführt [71]. Sie hat die Grignardisierung wegen ihrer einfachen Anwendbarkeit in wässrigen Lösungen bei vielen Problemstellungen weitgehend verdrängt. Die Analyten können direkt im wässrigen Extraktionsmedium nach pH-Einstellung derivatisiert werden. Ein Vorteil der Derivatisierung mit Alkylboraten gegenüber der Hydrierung mit Borhydriden ist ihre geringe Interferenzanfälligkeit [72]. Zu den Nachteilen zählen die geringe Stabilität der wässrigen Natriumtetraethylboratlösung, die hohen Kosten des Reagenzes und die geringen Derivatisierungsmöglichkeiten mit anderen Alkyl- oder Arylgruppen. $NaBEt_4$-Lösungen in Wasser müssen täglich frisch angesetzt werden; in THF können sie für ca. 1 Monat bei 4 °C und unter Inertgas verwendet werden [65]. In der Literatur werden Derivatisierungen überwiegend durch Ethylierung mit $NaBEt_4$ beschrieben. Selten wurde über Untersuchungen zur Propylierung mit $NaBPr_4$ berichtet. Letzteres ist nicht kommerziell erhältlich und muss selbst synthetisiert werden. Ein Vorteil der Derivatisierung mittels Grignard gegenüber der Verwendung von Boraten besteht in der Varianzbreite der eingeführten Gruppen.

In dieser Arbeit wurde die Derivatisierung von OZV wegen der einfachen Handhabung und der geringen Interferenzanfälligkeit mit Natriumtetraethylborat durchgeführt.

Die Alkylierungen mit Boraten sind abhängig vom pH-Wert. Die in der Literatur als optimal angegebenen pH-Werte für die Ethylierung liegen zwischen 4 und 5 [73, 74, 75]. Das Optimum für MBT liegt bei pH 4-5 und für MPhT bei pH 5. Für die di- und trisubstituierten Butyl- und Phenylverbindungen sind zwischen pH 4 und pH 7 nur geringe Varianzen zu erkennen [65]. Laut Literatur werden Ethylierungen meist bei pH 4,5 durchgeführt [35]. Dieser pH-Wert ist auch in der Wassernorm genannt [2].
Die Derivatisierung mit Tetraalkylboraten verläuft über eine nukleophile Substitution, die für die Ethylierung von TBT in den folgenden Gleichungen exemplarisch dargestellt ist [73]

$$NaB(C_2H_5)_4 + (C_4H_9)_3SnCl \rightarrow (C_4H_9)_3SnC_2H_5 + NaCl + B(C_2H_5)_3$$

Die gebildeten Trialkylborane können bei Zugabe von NaOH folgendermaßen weiterreagieren:

$$B(C_2H_5)_3 + (C_4H_9)_3SnCl + 2\ NaOH \rightarrow (C_2H_5)_2BONa + (C_4H_9)_3SnC_2H_5 + NaCl + H_2O$$

Das gebildete Borat kann bei entsprechender Reaktionsführung bis zur vollständigen Dealkylierung zu $B(ONa)_3$ reagieren.
Die Ethylierung ist abhängig vom Substitutionsgrad der OZV. MBT ist zum Beispiel stärker polar und stärker solvatisiert als DBT oder TBT und der Angriff der Ethyl-Gruppe wird dadurch erschwert.
Im Alkalischen bilden sich stabile Organozinn-Hydroxide, wodurch die Derivatisierung bei höheren pH-Werten weniger effektiv ist.
Bei niedrigen pH-Werten weist die Derivatisierung schlechte Wiederholbarkeiten auf. Es wird vermutet, dass sich die Spaltung von $NaBEt_4$ aus einem schnellen Protonenangriff am energiereichen α-Kohlenstoffatom, Verlust von Ethan und einer langsamen Hydrolyse des entstandenen Triethylborans zusammensetzt. Dies ist in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt [73]:

$$NaB(C_2H_5)_4 + AcOH \rightarrow NaOAc + B(C_2H_5)_3 + C_2H_6 \quad \text{schnell}$$
$$B(C_2H_5)_3 + 3\ AcOH \rightarrow B(OAc)_3 + 3\ C_2H_6 \quad \text{langsam}$$

Andererseits verbessert die Zugabe von Essigsäure die Derivatisierungsreaktion, da sich Organozinn-Carboxylate bilden, die sich leichter ethylieren lassen als die Chlorid-Komplexe [45].

3.2.3 Festphasenmikroextraktion

Für die chromatographische Trennung werden die OZV nach der Extraktion und Derivatisierung in eine organische Phase (Extraktion mit Hexan) überführt. Angewandt wird auch eine Anreicherung über die Festphasenmikroextraktion (engl. solid phase microextraction, SPME), die in dieser Arbeit allerdings nicht zum Einsatz kam. An einer beschichteten Quarzglasfaser werden die Analyten adsorbiert und gelangen durch anschließende Thermodesorption in den Injektor des Gaschromatographen. Eine Möglichkeit ist die direkte SPME, bei der die Faser in die flüssige Probe eingetaucht wird [76, 77]. Bei Sedimenten wird nach der Ultraschall- oder Mikrowellenextraktion die flüssige Phase oft zunächst abgetrennt [78]. Bei der direkten Methode können dramatische Matrixeffekte auftreten, besonders bei komplexen Umweltproben [76, 79].

Eine Abtrennung von der Matrix liegt auch bei der Headspace-SPME vor, bei der die Faser über der Lösung positioniert wird. Untersuchungen über Methylzinnverbindungen in Wasser [80], Butylzinnverbindungen in Wasser [69, 75, 81], Sedimenten [45, 81, 82] und in Wein [83], Triphenylzinnverbindungen in biologischen Proben [84], sowie die simultane Bestimmung von 14 OZV in Standardproben [85] liegen vor. Bei der Headspace-SPME-Methode ist die Extraktionszeit mit 15-30 Minuten wesentlich geringer als bei der direkten SPME mit 40-60 Minuten [86]. Eine besonders effektive SPME-Vorrichtung in der Form eines Rührfisches (Twister) wurde für die Aufkonzentration von Organozinnverbindungen in wässrigen Proben entwickelt (Fa. Gerstel) [87, 88].

3.3 Gaschromatographische Trennmethoden

Für die Speziesanalyse von OZV kommen vorwiegend Kombinationen von gaschromatographischen Trenntechniken mit dem selektiven Detektionsvermögen atomspektrometrischer oder massenspektrometrischer Methoden zum Einsatz.

Wenig selektive GC-Detektoren wie Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), Elektronen-einfangdetektor (ECD), Flammenionisationsdetektor (FID), Infrarotdetektor (IRD) oder

Photoionisationsdetektor (PID) sind für die Detektion von metallorganischen Verbindungen in komplexen Gemischen ungeeignet.

Detektoren, die für die Bestimmung von OZV eingesetzt werden, sind das Massenspektrometer (MS), das Inductively-Coupled-Plasma-(ICP)-MS, der Atomemissions-detektor (AED), der Atomfluoreszenzdetektor (AFS) [89, 90, 91], der Atomabsorptions-detektor (AAS) [92, 93, 94], und der flammenphotometrische Detektor (FPD) [62, 67, 95]. Diese elementspezifischen Detektoren ermöglichen die Detektion der OZV über das Sn-Atom. In der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt der Messmethodik auf der Kopplung von GC und AED. Als Vergleichsmethode wurde die GC-MS eingesetzt.

3.3.1 GC-AED

Beim AED werden die gaschromatographisch getrennten Verbindungen zunächst vollständig atomisiert und dann durch hohe Temperaturen angeregt. Die angeregten Atome senden bei der Rückkehr in einen energieärmeren Zustand ein charakteristisches Linienspektrum aus.

Zur Erzeugung der angeregten Atome dienen Flammen, Lichtbogen, Funken und in zunehmendem Maße Plasmen. Anzahl und Lage der Spektrallinien eines Atoms sind elementspezifisch. Die emittierte Strahlung wird spektral zerlegt und erfasst.

Bei Plasmen unterscheidet man hauptsächlich zwischen stromführenden Gleichstromplasmen, Mikrowellenplasmen mit kapazitiver Leistungsübertragung (CMP, eng. capacitively coupled microwave plasma), Mikrowellenplasmen mit induktiver Leistungsübertragung (MIP, engl. microwave induced plasma) und Hochfrequenzplasmen mit induktiver Leistungsübertragung (ICP, engl. inductively coupled plasma).

In Tabelle 3.2 sind die Leistungsparameter analytisch genutzter Plasmen zusammengefasst:

Tabelle 3.2: Leistungsparameter analytisch genutzter Plasmen [96]

Art des Plasmas	*Anregung*	*Leistungsparameter*	*Anregungstemperatur*
Mikrowellenplasma			
Induktiv gekoppelt (MIP)	meist 2,45 GHz	50-200 W	5000-6000 K
Kapazitiv gekoppelt (CMP)	meist 2,45 GHz	300-2000 W	5000-9000 K
Hochfrequenzplasma			
Induktiv gekoppelt (ICP)	meist 27 oder 41 MHz	700-2000 W	6000-8000 K

Das mikrowelleninduzierte Plasma

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein MIP-AED für die Detektion verwendet. Hier werden die Mikrowellen in einen speziell geformten Hohlraumresonator (Cavity) eingekoppelt (siehe Abbildung 3.2), in dem eine stehende Welle entsteht. Sie liegt bei 2,45 GHz bei einer Wellenlänge von 12,2 cm. Im Zentrum der Cavity mit einem Durchmesser von 12,2 cm existiert die höchste Energiedichte aller zirkular stehenden Wellen. An dieser Stelle ist ein Keramik-, Quarz- oder Bornitridröhrchen platziert, durch das das Plasmagas strömt. Verwendung finden Helium und Argon. Das Helium-MIP hat aufgrund der sehr hohen Energie der angeregten Heliumatome den Vorteil, dass auch Elemente mit hohen Anregungsenergien bestimmt werden können [97, 98].

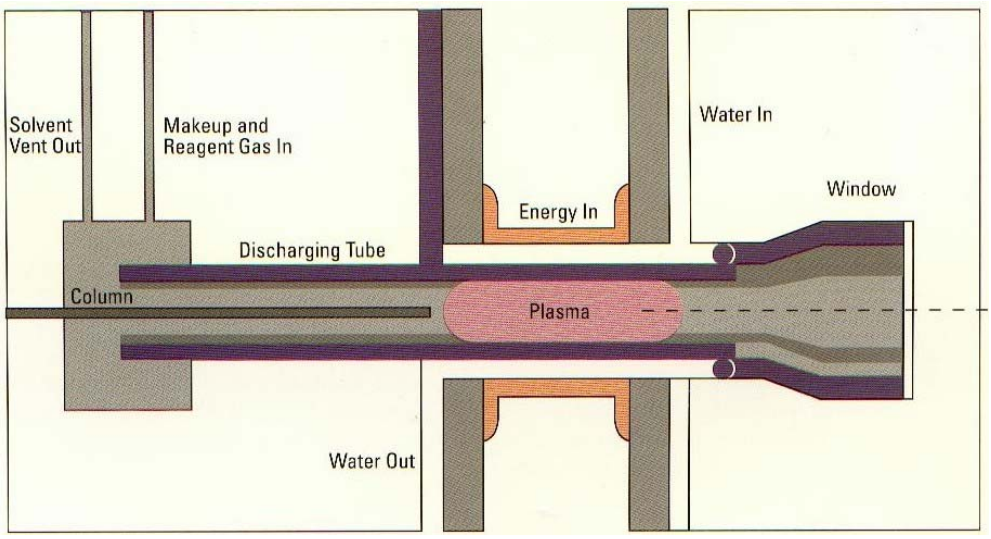


Abbildung 3.2: Aufbau des Anregungsbereiches eines MIP-AED [99]

Anregungsmechanismen im MIP

Man bezeichnet den Zustand gasförmiger Materie dann als Plasma, wenn seine physikalischen und chemischen Eigenschaften im Wesentlichen durch die Existenz von geladenen Teilchen, freien Ionen und freien Elektronen bestimmt werden. Gase im Plasmazustand sind demnach elektrische Leiter. Um Plasmen künstlich zu erzeugen, muss bereits vorhandenen Ladungsträgern Energie zugeführt werden, damit ein chaotischer Prozess von Teilchenkollisionen und anderen Energietransfervorgängen einsetzen kann, der eine ständige Neubildung geladener Teilchen gewährleistet.

Gelangt eine Analytverbindung in das Plasma, so wird sie zunächst durch die drastischen thermischen Bedingungen atomisiert, bevor die einzelnen Atome ein- oder mehrfach ionisiert

oder in angeregte Energiezustände überführt werden. Die bei diesen Prozessen freigesetzte Strahlung enthält Informationen über Anzahl und Art der Atome (beteiligte Energieniveaus) im Plasma. So werden qualitative Analysen durch Messung der emittierten Strahlung und quantitative Analysen durch Messung der Intensität dieser Strahlung möglich. Die Häufigkeit der jeweiligen Prozesse hängt stark von den Plasmabedingungen, wie Druck und Temperatur, sowie von den Anregungs- und Ionisierungsenergien der betreffenden Analytatome ab.

Beim Mikrowellenplasma handelt es sich um ein Plasma, in dem kein thermisches Gleichgewicht herrscht, d.h. die Temperaturen der verschiedenen im Plasma enthaltenen Teilchen sind nicht gleich. Die günstigen Anregungsbedingungen im MIP sind auf die im Helium-MIP vorliegenden sehr hohen Elektronentemperaturen von ca. 10000 K zurückzuführen. Die relativ niedrigen Gastemperaturen wiederum führen zu einem niedrigen spektralen Untergrund der mit dem MIP erhaltenen Spektren. Die Verwendung von Helium als Plasmagas ermöglicht die Anregung aller Elemente des Periodensystems, also auch solcher mit hoher Anregungsenergie (wie Sauerstoff, Stickstoff und Halogene) und somit deren Nachweis mit Hilfe von Emissionslinienspektren.

Ein wichtiger Faktor bei der Kopplung des AED mit einem GC ist die Flussgeschwindigkeit des Trägergases, da von ihr die Verweilzeit der Analyten im Plasma abhängt. Längere Verweilzeiten ergeben einerseits intensivere Signale, aber andererseits größere Interaktionen mit dem Plasma. In der Empfindlichkeit des Plasmas liegt eine Schwäche des AED gegenüber anderen Detektionsverfahren. Ablagerungen am Entladungsröhrchen oder veränderte Gasflussgeschwindigkeiten können zu einer Instabilität des Plasmas führen. Dadurch schwanken die Anregungstemperaturen, die Emissionen verändern sich. Unter solchen Bedingungen können keine wiederholbaren Werte gemessen werden. Das Lösungsmittel der Probe, das wegen seiner hohen Flüchtigkeit in einem chromatographischen Lauf vor dem Analyten den AED erreicht, vermag mit seinem großen Volumen das Plasma zu löschen. Das erneut induzierte Plasma ist jedoch sehr instabil. Große Mengen Lösungsmittel im Plasma führen ebenso zu Kohlenstoffablagerungen im Entladungsröhrchen. Dies kann vermieden werden, indem das Lösungsmittel am Plasma vorbei geführt wird („solvent vent“), was aber zu einem Informationsverlust im Chromatogramm führt.

Bei der Bestimmung von OZV wird dem Plasma Sauerstoff zugespült, um Kohlenstoffablagerungen am Entladungsröhrchen vorzubeugen, bzw. Ablagerungen am Entladungsröhrchen wieder zu oxidieren und somit eine frühzeitige Verringerung der Empfindlichkeit zu vermeiden. Dabei bilden aber Metalle (z.B. Zinn) durch den Sauerstoff im Plasma beständige Oxide. Deren Anlagerung an der wassergekühlten Wand des

Entladungsröhrchens führt wiederum zu einem Empfindlichkeitsverlust und einer schnelleren Alterung des Entladungsröhrchens. Durch zusätzliches Zuspülen von Wasserstoff kann die Oxidbildung eingeschränkt werden.

Spektrometereinheit

Die durch die Atome der Analyten emittierten elektromagnetischen Strahlen werden durch eine Linse auf einen feststehenden Spiegel gebündelt (Abbildung 3.3). Die Linse trennt den Anregungsbereich vom spektroskopischen Bereich räumlich ab und verhindert so ein Eindringen der Gase aus dem Anregungsbereich. Von dem Spiegel werden die parallel gebündelten Strahlen auf ein bewegliches konkaves, holographisches Gitter gelenkt, dort in einzelne Wellenlängen zerlegt und über einen weiteren feststehenden Spiegel auf eine Fokalebene mit beweglichem Photodioden-Array fokussiert. Der Photodioden-Array besteht aus diskreten lichtempfindlichen Dioden, die zeilenförmig auf einem Siliziumchip angeordnet sind. Dieser Detektor erfasst Wellenlängen von 160 - 800 nm und tastet jeweils einen Bereich von ca. 40 nm gleichzeitig ab. In diesem Bereich können mehrere Spektrallinien simultan in einem Messdurchgang gemessen werden.

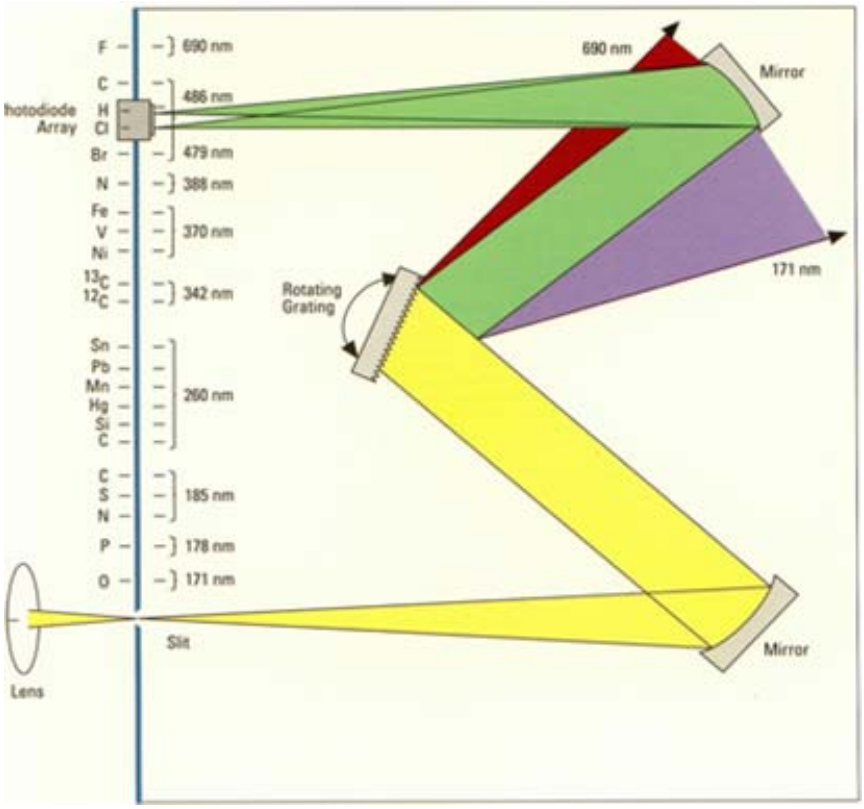


Abbildung 3.3: Aufbau der Spektrometereinheit des AED [100]

MIP-AED als Detektionssystem für die GC

Aufgrund der niedrigen Leistungsaufnahme und der kleinen geometrischen Abmessungen ist das MIP empfindlich gegen die durch größere Probenmengen verursachten Änderungen der Plasmaparameter. Es eignet sich daher besonders für die Bestimmung kleiner Substanzmengen in gasförmigem Zustand. Dieses ist auf die relativ kleine Menge freier Ladungsträger im Mikrowellenplasma zurückzuführen.

Der größte Vorteil des AED liegt darin, dass jedes Element, außer den im Plasmagas enthaltenen, detektierbar ist und die Identitäten der Atome anhand der bekannten Spektrallinien eindeutig nachgewiesen werden können. Es können bis zu vier verschiedene Elemente gleichzeitig gemessen werden, unabhängig von den Verbindungen, in denen sie vorliegen. Ihre Wellenlängen müssen aber innerhalb einer Spanne von 40 nm liegen [100].

Bei der Analytik der Organozinnverbindungen werden zinnspezifische Emissionslinien zur Detektion verwendet. Je nach Gerät kann bei 271 nm [51, 101, 102], 303 nm [41, 74, 103] und 326 nm [104, 105] gemessen werden. Die einzelnen Emissionslinien weisen unterschiedliche Intensitäten auf, so dass die Detektionsbedingungen, insbesondere die Reaktantgase, für einen optimalen Respons optimiert werden müssen [106]. Hierauf wird in Kapitel 5.1.5.2 genauer eingegangen. Neben den Sn-Linien, die über Messprogramme mittels AED detektiert werden können, sind folgende Signale im Sn-Spektrum sichtbar:

- 242,2 nm
- 242,9 nm
- 270,6 nm
- **284,0 nm**
- **285,1 nm**
- **286,3 nm**
- 300,9 nm
- 303,4 nm
- **317,5 nm**
- 326,2 nm

Die fett gedruckten Linien sind aufgrund von Emissionen des Plasmahintergrunds ungeeignet für die Spurenanalytik [107].

3.3.2 GC-MS

Die GC-MS-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit als Vergleichsmethode zur GC-AED-Methode verwendet und wird daher hier ebenfalls kurz dargestellt. Die GC-MS ist eine für die Quantifizierung von OZV häufig eingesetzte Messmethode [53, 108, 109]. Sie kombiniert das gute Trennvermögen der Gaschromatographie mit der massenselektiven Analyt-Detektion der Massenspektrometrie, wobei gleichzeitig eine Strukturaufklärung möglich ist.

Die Erzeugung der charakteristischen Massenspektren erfolgt im Wesentlichen in drei Prozessen:

- Ionisierung neutraler Probenmoleküle mit nachfolgendem Zerfall der Primärionen
- Massentrennung der Primär- und Fragmentionen
- Detektion der Ionen

In dieser Arbeit wurde für die Erzeugung der Ionen in der Ionenquelle die Elektronenstoßionisation (electron impact; EI) eingesetzt. Die Ionen werden dabei mit Hilfe eines hochenergetischen Elektronenstrahls (70 eV) erzeugt. Dieser wird von einer Glühkathode emittiert und quer durch die Ionenquelle zur Anode hin beschleunigt. Die Elektronen stoßen auf ihrem Weg zur Anode senkrecht auf den gasförmigen Teilchenstrom der Probenmoleküle, der bei einem Druck von ca. 10^{-5} Torr (1,333 mPa) in die Ionenquelle eintritt. Die zunächst durch den Zusammenstoß entstehenden positiv geladenen Radikalionen fragmentieren aufgrund ihrer hohen Energie sofort.

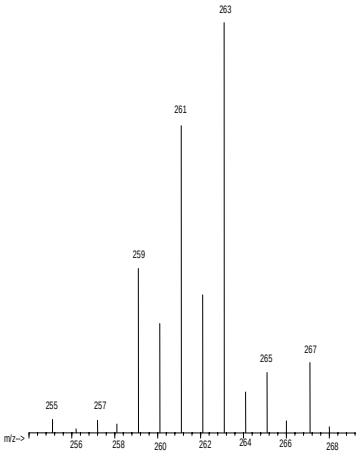
Die in der Ionenquelle entstandenen Ionen werden aus der Quelle herausgezogen, beschleunigt und in die Massenanalysator-Einheit geleitet. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Massenanalysatoren für die GC-MS-Methode verwendet, Quadrupol und Sektorfeld. Bei Ersterem bewegt sich der Ionenstrahl in Längsrichtung zwischen vier parallelen Stäben auf den Detektor zu. Aufgrund des Masse-Ladungs (m/z)-Verhältnisses erfolgt die Massentrennung durch die Kombination von Wechselspannung im Radiofrequenzbereich und Gleichspannung mit entgegengesetzter Polarität der gegenüberliegenden Stabpaare. Durch das wechselnde Radiofrequenzfeld bewegen sich die Ionen auf spiralförmigen Bahnen zwischen den Stäben und nur diejenigen Ionen, die das eingestellte m/z-Verhältnis aufweisen, gelangen durch einen Kollektorspalt zum Detektor. Im Full-Scan-Modus wird ein festgelegter Massenbereich durch Veränderung der Felder und Einstellungen der m/z-Verhältnisse zyklisch gemessen. Im SIM-Modus (selected ion monitoring) werden einzelne Massen detektiert. Dabei wird im Vergleich zum Full-Scan-Modus eine deutlich höhere Empfindlichkeit erreicht.

Beim Sektorfeld-Massenspektrometer wird der beschleunigte und fokussierte Ionenstrahl in einem variablen magnetischen Feld (ca. 1 T) abgelenkt, und die Ionen treten in Abhängigkeit von ihrem m/z-Verhältnis durch den Kollektorspalt. Mit doppelfokussierenden Sektorfeld-geräten lassen sich höchste Massenauflösungen um $1{,}5 \times 10^5$ erreichen. Bei diesen Geräten werden sowohl die Richtungs- als auch die Energieverteilungen der Ionen nach Verlassen der Ionenquelle korrigiert. Durch Messen im SIM-Modus erhält man auch hier eine deutlich bessere Empfindlichkeit.

Die Detektion und Verstärkung der getrennten positiv geladenen Ionen erfolgt durch Neutralisation der Ionenladung beim Auftreffen auf den Dynodendetektor. Dabei wird ein Elektronenstrom erzeugt, der zur Zahl der eintreffenden Ionen proportional ist und der durch den Sekundärelektronenvervielfacher registriert und kaskadenartig verstärkt wird. Die computergestützte Datenaufnahme zeichnet beim Full-Scan-Modus die Intensität aller Ionen auf und liefert durch Summieren der Ionenintensitäten den Totalionenstrom.
Bei Verwendung der EI erhält man für jede Substanz charakteristische Fragmentierungsmuster und reproduzierbare Massenspektren. Sn-haltige Fragmente weisen ein typisches Isotopenmuster auf. Zinn besitzt mit zehn natürlichen Isotopen mehr Isotope als jedes andere Element. Die natürliche Isotopenverteilung und die relativen Häufigkeiten sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Ferner ist das massenspektrometrische Isotopenmuster dargestellt.

Tabelle 3.3: Natürliche Isotopenverteilung von Zinn und ihre relativen Häufigkeiten, massenspektrometrisches Isotopenmuster (Fragment von TBT) [110]

Masse	*Isotopenverteilung %*	*Relative Häufigkeit*
112	0,95	2,88
114	0,65	1,97
115	0,34	1,03
116*)	14,24	43,19
117	7,57	22,96
118*)	24,01	72,82
119	8,58	26,02
120*)	32,97	100.00
122	4,71	14,29
124	5,98	18,14



*) Diese Isotope werden zur MS-Detektion bevorzugt herangezogen

Neben der GC-MS findet in der Analytik der OZV die Kopplung von GC mit ICP-MS eine immer breitere Anwendung. Es können Nachweisgrenzen bis zu 0,1 - 0,01 pg (Sn) erreicht werden. GC-ICP-MS stellt daher das empfindlichste Detektionssystem für OZV dar [82, 111, 112, 113, 114]. Häufig wird die GC-ICP-MS in Verbindung mit der Isotopenverdünnungsanalyse (eng. isotope dilution analysis, IDA) eingesetzt. Die IDA kann aber auch mit anderen GC-MS-Systemen durchgeführt werden, solange die Auflösung zur Trennung der Isotopenmassen ausreichend ist. In dieser Arbeit wurden mit dem Sektorfeld-Massenspektrometer Untersuchungen mit IDA zur Quantifizierung von OZV durchgeführt.

Isotopenverdünnungsanalyse (IDA)

Die Isotopenverdünnungsanalyse ist eine Primärmethode, bei der einzelne Spezies quantifiziert werden können, ohne auf Referenzmaterialien oder herkömmliche Kalibrierungen angewiesen zu sein. Voraussetzung ist, dass ein Element in der zu analysierenden Verbindung wenigstens zwei Isotope besitzt, deren Verhältnis bekannt und stabil ist. Bei der IDA wird der Probe die zu analysierende Substanz zugegeben, in der aber eines der Nebenisotope des Messelements künstlich angereichert ist. Das Verhältnis zwischen dem Hauptisotop der Verbindung in der Probe und dem Nebenisotop des Spikes wird gemessen. Um die Konzentration der gesuchten Verbindung in der Probe ermitteln zu können, müssen folgende Parameter bekannt sein: die Masse des zugemischten Spikeisotops, die Masse des zu bestimmenden Probenisotops und die Verhältnisse beider Isotope in der Probe und in der Spikelösung. Die Analyse mittels IDA hat folgende Vorteile: Ungenauigkeiten in der Messung, die durch Teilverluste in den Messlösungen oder durch andere Faktoren während der Probenvorbereitung verursacht werden können, werden dadurch ausgeglichen, dass die Moleküle der Probe und der zugemischten Spikelösung in gleicher Weise beeinflusst werden und somit das Verhältnis zwischen beiden nicht verändert wird. Dies trifft aber nur zu, wenn die zugegebenen Isotopenstandards mit der gleichen Effektivität extrahiert werden wie die in der Probe enthaltenen Analyten. Mit Fehlern ist zu rechen, wenn Isotopenstandard und Analyt mit der Probenmatrix unterschiedlich stark in Wechselwirkung treten und daher unterschiedlich effektiv extrahiert werden. Im Vergleich zu herkömmlichen Kalibrierungen mit chemischen Standards wird bei der IDA in der Regel eine bessere Präzision und Richtigkeit erreicht, da die GC-Retentionszeiten von Isotopenstandard und Analyt fast gleich sind und sich chromatographische Schwankungen daher weniger stark auswirken. Für zinnorganische Verbindungen werden mit ^{119}Sn [115, 116], ^{118}Sn [115, 116], ^{117}Sn [50, 117] oder ^{116}Sn [118] angereicherte Standards verwendet. Sie werden im Verhältnis zu dem häufigsten nativen Isotop ^{120}Sn gemessen. Allerdings stehen nur wenige Isotopenstandards für zinnorganische Verbindungen kommerziell zur Verfügung.

Die Elementkonzentration der Probe kann nach Gleichung 3.1 berechnet werden [119]:

$$C_x = \frac{C_s W_s}{W_x} \times \frac{A_s - RB_s}{RB_x - A_x}$$ **Gleichung 3.1**

wobei:

C_x: Konzentration des Analyten in der Probe

C_s: Konzentration des Analyten in der Spikelösung

W_s: Masse der Spikelösung

W_x: Masse der Probe

A_s: Abundance des Referenz-Isotops in der Spikelösung

B_s: Abundance des Spike-Isotops in der Spikelösung

A_x: Abundance des Referenz-Isotops in der Probe

B_x: Abundance des Spike-Isotops in der Probe

R: Verhältnis von Referenz- und Spike-Isotop in der Probe nach dem Spiken

3.4 Flüssigkeitschromatographische Trennmethoden

Für die Bestimmung von OZV wurden einige Kopplungstechniken für die Flüssigkeitschromatographie entwickelt und eingesetzt, unter anderem Kopplungen mit AAS [120, 121] und AED [122, 123].

Zum Einsatz kommen jedoch vorwiegend Kopplungen mit MS [13, 124, 125, 126], ICP-MS [50, 54, 125, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133] und nach Derivatisierung mit fluorimetrischen Detektoren [134, 135, 136, 137, 138]. Die Anzahl der mittels LC bestimmbaren Spezies ist deutlich geringer als mittels GC. Hauptsächlich handelt es sich um Butyl- und Phenylzinnverbindungen.

3.4.1 HPLC-MS

Bei der Kopplung von HPLC und MS werden für die Ionisierung hauptsächlich ESI-Quellen (Elektrospray Ionisation) verwendet. Die unter Atmosphärendruck erzeugten Ionen treten über ein Interface in einen unter geringem Druck stehenden Quadrupolanalysator oder eine Ionenfalle (Ion Trap) ein. In dieser Arbeit wurde ein Ion-Trap-Massenspektrometer eingesetzt.

In der ESI-Quelle wird aus der mobilen Phase, die den Analyten enthält, ein Aerosol erzeugt, der Analyt ionisiert und das Lösungsmittel entfernt. Die Zerstäubung der mobilen Phase, die vom HPLC-Gerät in die Sprühkammer gelangt, wird durch ein Zerstäubergas und ein starkes elektrisches Feld (2 - 6 kV) erreicht. Letzteres begünstigt auch die Ionisierung der Analyt-Moleküle. Das Lösungsmittel wird durch einen warmen Inertgasstrom (Curtain-Gas), meist Stickstoff, verdampft. Während das Zerstäuber- und Trocknungsgas abgepumpt wird, werden die desolvatisierten Ionen mit Skimmer, Ion-Guide und Austrittslinsen transportiert und fokussiert, und gelangen in den Analysatorbereich.

Bei einem Ion-Trap-MS werden die Ionen zunächst in einer Ionenfalle gefangen und dann ihrer Masse entsprechend zum Detektor geleitet. Die Ionenfalle besteht aus einer Ringelektrode, an der eine variable Hochfrequenzspannung angelegt ist, und zwei geerdeten Abschirmelektroden. Die Molekülionen treten über ein Gitter durch das Loch in der Abschirmung in den hyperbolischen Raum ein, wo sie in stabile Umlaufbahnen überführt werden. Hier werden die Ionen zunächst bei relativ niedriger Umlauffrequenz in der Ionenfalle gehalten. Durch Erhöhung der Umlauffrequenz werden die Ionen, getrennt nach m/z-Verhältnis, aus der Ionenfalle über Öffnungen in der Abschirmelektrode sukzessiv ausgeschleust und der jeweils austretende Ionenstrom detektiert.

3.5 Entwicklungsstand der Norm

Seit März 2001 existieren Normen (DIN 38407-13 [2] und ISO DIS 17353 [139]), die ein Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung von Organozinnverbindungen in Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser festlegen. Folgende OZV sind in die Norm einbezogen: MBT, DBT, TBT, Tetrabutylzinn (TTBT), Monooktylzinn (MOT), Dioktylzinn (DOT), TPhT und Tricyclohexylzinn (TCyT). Die Wasserproben werden mit Acetatpuffer auf pH 4,5 eingestellt, mit IS versetzt, mit $NaBEt_4$ derivatisiert und mit Hexan extrahiert. Wenn notwendig, erfolgt ein Clean-up über eine Kieselgelsäule (3 % Wasseranteil) mit einem Gemisch aus Hexan/Aceton (5 - 15 % Acetonanteil) als Eluenten. Der Acetonanteil ist notwendig, um TPhT von der Säule zu eluieren. Die Detektion erfolgt nach Trennung mittels Gaschromatographie mit einem geeigneten Detektionssystem, die Kalibrierung und Quantifizierung nach der Methode des internen Standards über das Gesamtverfahren. Für die Kalibrierung monosubstituierter OZV wird Monoheptylzinn (MHT), für disubstituierte Diheptylzinn (DHT), für trisubstituierte Tripropylzinn (TPrT) und für tetrasubstituierte OZV Tetrapropylzinn (TTPrT) eingesetzt.

Auf der Grundlage dieser Wassernorm sollten die Normen E DIN 19744 [4] und ISO AWI 23161 [140] zur Bestimmung von OZV in Böden, Abfällen, Schlämmen und Sedimenten entwickelt werden. Zusätzlich zu den in der Wassernorm behandelten OZV sollten hier folgende Verbindungen mit aufgenommen werden: Monomethylzinn (MMT), Dimethylzinn (DMT), TMT, MPhT und Diphenylzinn (DPhT).

4 Experimenteller Teil

Das Analysenverfahren zur Bestimmung von OZV in Sedimenten gliedert sich in mehrere Schritte. Die Verfahrensschritte und die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

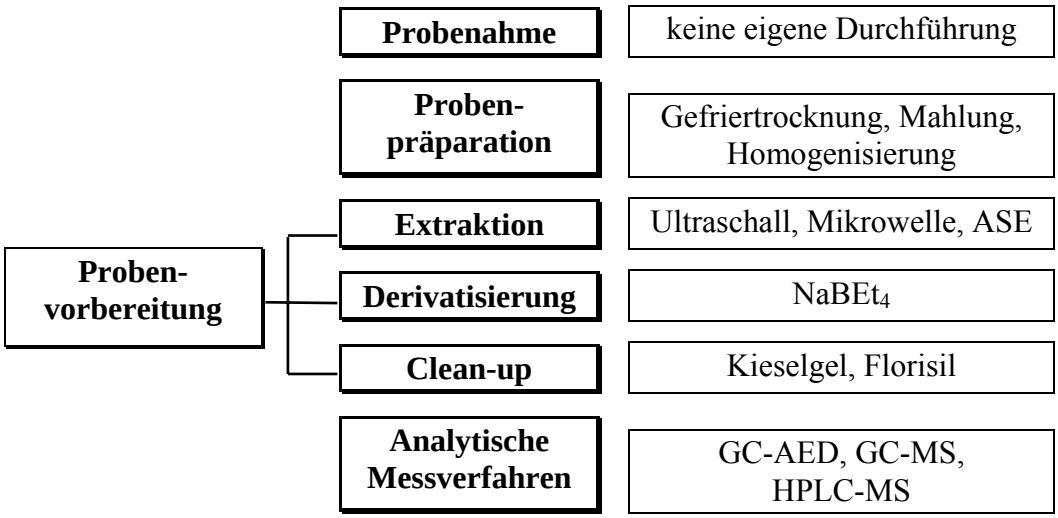


Abbildung 4.1: Verfahrensschritte bei der Bestimmung von OZV in Sedimenten

Im Folgenden werden die experimentellen Daten für die Verfahrensschritte Probenpräparation, Probenvorbereitung und analytische Messverfahren beschrieben. Die Probenahme wurde nicht selbst durchgeführt.

4.1 Probenpräparation und Materialien

Probenpräparation

Zwei originalfeuchte Sedimente wurden als Referenzmaterial für einen Ringversuch aufgearbeitet:
- Sediment 2 - (Weser)
- Sediment 3 - (Elbe)

Es wurden je 10 kg des originalfeuchten Materials für 48 Stunden in der Gefriertrocknungsanlage nach E DIN 38414-22 [141] getrocknet. Das gefriergetrocknete Sediment wurde mit einer Stiftmühle gemahlen, für 6 Stunden mit einem Röhnradmischer homogenisiert und über einen Schräglagenmischer mit Abfüllvorrichtung in Flaschen konfektioniert.

Das originalfeuchte Sediment 3 - (Elbe) wurde vor der Abfüllung in Flaschen zuvor von Hand mit einem Mörser homogenisiert.

Nach Abfüllung wurden an den folgenden Sedimenten Homogenitätsuntersuchungen durchgeführt.

- Sediment 2 - (Weser) - freeze dried: Sed. - Wf
- Sediment 3 - (Elbe) - freeze dried: Sed. - Ef
- Sediment 3 - (Elbe) - original: Sed. - Eo

Zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM)

ZRM PACS-2 vom National Research Council (NRC):

Es handelt sich um ein gefriergetrocknetes Meeressediment, das sich seit 1997 auf dem Markt befindet. Für eine Lagerungstemperatur von 4 °C oder kälter wird eine Stabilität von mindestens 10 Jahren angegeben. Die Quantifizierung der OZV im ZRM PACS-2 wurde über 2 unabhängige Methoden vorgenommen: HPLC-ICP-MS und GC-MIP-AED. Keine Aussage war über die Extraktionsmethoden zu erhalten. Die zertifizierten Werte mit ihrer erweiterten Unsicherheit sind wie folgt:

TBT: 0,98 ± 0,13 mg(Sn)/kg

DBT: 1,09 ± 0,15 mg(Sn)/kg

MBT: 0,45 ± 0,05 mg(Sn)/kg

Der zertifizierte Wert für MBT wurde zurückgezogen, er stellte nur noch einen informativen Wert dar.

Das Material wurde 2004 rezertifiziert. Das Zertifikat ist noch nicht veröffentlich, war aber auf Nachfrage vorab erhältlich. Die Werte für die Rezertifizierung beruhen auf den Ergebnissen von 3 Ringversuchen (CCQM-P18, CCQM-K28 und CCQM-P43), in die auch Werte aus dieser Arbeit eingingen und die in Kapitel 5.3.2 noch diskutiert werden. Gleichzeitig wurden zwei weitere Sedimente, die für die Ringversuche hergestellt wurden, zertifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Zertifizierte Werte von OZV für ZRM PACS-2, ZRM HIPA-1 und ZRM SOPH-1, mit Angabe der erweiterten Unsicherheit

[ng(Sn)/g]	ZRM PACS-2	ZRM HIPA-1 (Sed.-P18)	ZRM SOPH-1 (Sed.-K28)
TBT	890 ± 105	78 ± 9	125 ± 7
DBT	1047 ± 64		174 ± 9
MBT	600 (informativer Wert)		

Die zertifizierten Werte sind für eine Lagerung bei -20 °C bis September 2007 gültig. Die Mindesteinwaage, um eine Homogenität der Probe zu gewährleisten, beträgt 500 mg.
Die in dieser Arbeit angegebenen Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 beziehen sich auf die ursprünglich zertifizierten Werte, da die Rezertifizierung erst später vorgenommen wurde.

Probenmaterialien

In Anhang D sind alle untersuchten Probenmaterialien zusammengestellt.

4.2 Probenvorbereitung

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Anhang E aufgelistet.

Herstellung von Vergleichslösungen

Stammlösungen

Die Herstellung von Stammlösungen für jede einzelne OZV erfolgte gravimetrisch. Sowohl die Verbindungen (ca. 50 mg) als auch das Lösungsmittel (10 ml) wurden eingewogen. Das Lösungsmittel der Stammlösungen war Isopropanol für die GC- und Methanol für die HPLC-Untersuchungen. Die Stammlösungen wurden bei -18 °C im Dunkeln gelagert und nach ca. 1 Jahr neu hergestellt.

Standardlösungen

Für die Standardlösungen wurden entsprechend der Fragestellung entweder die Einzelstammlösungen verdünnt, oder es wurden Standardgemische hergestellt. Standard-lösungen wurden bei 4 °C im Dunkeln gelagert und nach ca. 6 Monaten neu aus Stammlösungen verdünnt.

Die häufig eingesetzte Mischung von 14 OZV enthielt TPrT, TTPrT, MBT, DBT, TBT, TTBT, TCyT, MPhT, DPhT, TPhT, MHT, DHT, MOT, DOT. Teilweise war noch TTOT als 15. Verbindung enthalten.

Probenvorbereitung der Sedimentproben für GC-Methoden

Da eine große Anzahl an Probenvorbereitungen angewandt wurde, werden die zwei hauptsächlich gewählten Methoden ausführlich beschrieben, für die anderen Verfahren werden nur die Abweichungen von den beschriebenen Probenvorbereitungen genannt.

Saure Probenvorbereitung:

Es wurden 500 mg Sediment in ein verschließbares Zentrifugenglas (50 ml) eingewogen, der interne Standard zudotiert und mit 5 ml Eisessig versetzt. Nach 30 minütiger Ultraschallextraktion wurde zentrifugiert, die flüssige Phase abdekantiert und der Rückstand mit 10 ml Extraktionsgemisch (HOAc:MeOH:H_2O 1:1:1 v:v:v) versetzt. Nach 30 minütiger Nachextraktion mittels Ultraschall wurde wiederum zentrifugiert, die flüssigen Phasen vereinigt, 5 ml Hexan als Keeper zugegeben und mit 2 M Natronlauge auf pH 4,5 eingestellt. Die Lösung wurde mit 1 ml $NaBEt_4$-Lösung (10 %ig in THF) versetzt, sofort per Hand kurz geschüttelt, dann 15 Minuten in einem Vertikalschüttler bewegt. Die Hexanphase wurde mit einer Pasteurpipette abgenommen, die wässrige Phase wiederum mit 5 ml Hexan versetzt und nochmals 15 Minuten geschüttelt. Die Hexanphasen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer auf 1 ml aufkonzentriert. Der Extrakt wurde aufgereinigt oder direkt analysiert.

Alkalische Probenvorbereitung:

Es wurden 500 mg Sediment in ein verschließbares Zentrifugenglas (50 ml) eingewogen, der interne Standard zudotiert, mit Wasser auf einen Feststoffanteil von ca. 20 % gebracht und mit 5 ml 25 %iger methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung und 10 ml Hexan versetzt. Nach 30 minütiger Ultraschallextraktion wurde die Suspension mit Eisessig und Acetat-Puffer auf pH 4,5 eingestellt, 1 ml $NaBEt_4$-Lösung (20 %ig in THF) zugegeben, sofort per Hand kurz geschüttelt, dann 2 Stunden in einem Vertikalschüttler bewegt, nochmals mit 1 ml $NaBEt_4$-Lösung versetzt und erneut 1 Stunde geschüttelt. Durch Zentrifugation der Suspension wurde eine gute Phasentrennung erreicht. Die Hexanphase wurde mit einer Pasteurpipette abgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer auf 1 ml aufkonzentriert. Der Extrakt wurde aufgereinigt oder direkt analysiert.

Abweichungen von den beschriebenen Methoden:

Einwaage:

Wurde auf Grund von geringen Analytkonzentrationen oder bei der Analyse von originalfeuchtem Sediment eine höhere Einwaage gewählt, musste die Menge des Extraktionsmittels angepasst werden.

Mikrowellenextraktion:

Bei der Extraktion mittels Mikrowelle wurde auch unter sauren Extraktionsbedingungen keine Nachextraktion durchgeführt. Extrahiert wurde für 3 Minuten bei 67 Watt.

Extraktionsmittel:

Wurden während der Methodenoptimierung andere Extraktionsmittel eingesetzt oder Probenvorbereitungsschritte variiert, wird dieses an entsprechender Stelle des Ergebnisteils dieser Arbeit beschrieben.

Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE):

Bei der Extraktion mittels ASE wurde 1 g Sediment eingewogen, mit Seesand gemischt und in die Extraktionszelle gegeben. Als Extraktionsmittel wurde 1 mol/l Natriumacetat:1 mol/l Essigsäure in Methanol (1:1; v/v) verwendet. Die Extraktion wurde bei einer Extraktionstemperatur von 100 °C und einem Extraktionsdruck von 100 bar durchgeführt. Die Aufheizphase betrug 5 Minuten, die statische Phase 5 Minuten und es wurden 4 statische Zyklen gefahren.

Probenvorbereitung der Standards

Die Probenvorbereitung der Standards erfolgte analog zur Probenvorbereitung der Sedimentproben. Vorgelegte Essigsäure oder methanolische Kalilauge wurde mit Standardlösung gemischt, der pH-Wert auf 4,5 eingestellt, mit Hexan und $NaBEt_4$-Lösung versetzt und geschüttelt. Der Hexanextrakt wurde aufkonzentriert, aufgereinigt oder direkt analysiert.

Pro Kalibrierung wurden 4 bis 8 Standardlösungen eingesetzt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass die Kalibrierpunkte der einzelnen Verbindungen die Analytkonzentrationen in den Probenextrakten mittig einschlossen. Die Konzentration des IS wurde in dem Konzentrationsbereich der Analyten gewählt.

Blindwert

Blindwertproben wurden wie Standards aufgearbeitet, mit allen Chemikalien, aber ohne OZV Standards.

Clean-up-Verfahren

Die Adsorbenzien Kieselgel und Florisil (Eigenschaften siehe Anhang E), wurden 15 Stunden bei 200°C ausgeheizt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt. Zur Deaktivierung der Adsorbenzien wurde die entsprechende Menge Wasser zugegeben und 2 Stunden am Überkopfschüttler homogenisiert. Zur Herstellung von mit Silbernitrat versetztem Kieselgel wurden 10 g Silbernitrat in 40 ml Wasser gelöst, zu 90 g Kieselgel gegeben und 2 Stunden am Überkopfschüttler homogenisiert. Anschließend wurde nochmals bei 125 °C für 15 Stunden ausgeheizt, für 1 Stunde homogenisiert und nach Bedarf wiederum mit Wasser deaktiviert. Mit Silbernitrat versetztes Kieselgel muss im Dunkeln aufbewahrt werden.

Eine Einmalspritze wurde mit etwas Glaswolle zum Abdichten versehen, mit 2 g des Adsorbens gefüllt und mit etwas Natriumsulfat überschichtet. Nach Konditionierung der Säule mit 10 ml Eluent wurde 1 ml des Hexanextrakts aufgetragen und die Analyten mit 10 ml Hexan/Aceton (95/5) von der Säule eluiert. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer auf 1 ml aufkonzentriert.

Sedimentdotierungen

Für Untersuchungen an dotierten Sedimenten wurde ein blindwertfreies Sediment mit OZV dotiert, über Nacht bei 4 °C gelagert und wie eine normale Probe aufgearbeitet.

4.3 Analytische Messverfahren

Die GC-AED-Messungen wurden an dem Gaschromatographen GC 6890 Series (Agilent Technologies) gekoppelt mit dem Atomemissionsdetektor G2350A (Hewlett Packard) durchgeführt. Für die GC-MS-Messungen kamen zwei Systeme zum Einsatz: der Gaschromatograph GC 5890 Series II (Hewlett Packard) gekoppelt mit dem Massenspektrometer MAT 95S-Sektorfeld (Finnigan) und der Gaschromatograph 6890 N Series gekoppelt mit dem Massenspektrometer 5976 Network MSD-Quadrupol (Agilent Technologies).

Alle Geräteparameter und weitere Analysensysteme sind in den Anhängen F und G aufgelistet.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Methodenentwicklung und Methodenoptimierung

Bei der Entwicklung und Optimierung einer Methode zur Bestimmung von OZV in Sedimenten müssen sämtliche Schritte der Gesamtmethode betrachtet werden, die Teilschritte der Probenvorbereitung und die der Messung. Die Probenvorbereitung umfasst die Extraktionsmethoden und Extraktionsbedingungen für die OZV, ihre Derivatisierung und die Aufreinigung des Extrakts (Clean-up) vor der Messung. Die Messung ist gekennzeichnet durch die Messmethode und die Messbedingungen, das Auswertungsverfahren sowie die Charakterisierung und Validierung der Zuverlässigkeitskriterien des angewandten Analysenverfahrens. Als Messmethode wurde in dieser Arbeit vorwiegend die für Zinnverbindungen selektive GC-AED-Methode eingesetzt. Die für die Untersuchungen verwendeten Materialien umfassten OZV-haltige Standardlösungen, natürlich gealterte Sedimente, zertifizierte Referenzmaterialien und mit OZV dotierte Sedimente.

5.1.1 Extraktionsmethoden

Als Extraktionsmethoden wurden die Mikrowellen-, Ultraschall- und beschleunigte Lösungsmittelextraktion optimiert und miteinander verglichen.

Mikrowellenextraktion

Für die Extraktion der OZV aus Sedimenten mittels Mikrowellen wurde das Mikrowellenextraktionsgerät CEM 1000 eingesetzt. Es ist speziell für Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln ausgelegt und mit Druck- und Temperatursensoren ausgestattet. Die Proben werden in geschlossenen Gefäßen extrahiert und befinden sich in einem Probenkarussell, das eine gleichmäßige Energieverteilung gewährleistet. Die Leistung ist schrittweise von 1 bis 950 Watt regulierbar. Des Weiteren sind die Extraktionszeit und der Druck bzw. die Temperatur, die miteinander gekoppelt sind, programmierbar.

In der Literatur werden Extraktionszeiten von 2 - 4 Minuten und Leistungen von 40 - 60 Watt als optimale Bedingungen beschrieben [47, 48, 49, 142]. Die Parameter Zeit und Leistung wurden für das in dieser Arbeit eingesetzte Mikrowellengerät überprüft.

Es wurden jeweils 500 mg ZRM PACS-2 eingewogen, mit 10 ml eines Extraktionsgemisches Essigsäure/Methanol/Wasser (1:1:1; v:v:v) versetzt und in einem Mikrowellenfeld bei verschiedenen Leistungen (19, 57, 67, 95, 143 Watt) und Zeiten (1, 3, 4, 5, 7 Minuten) extrahiert. Anschließend erfolgten die Derivatisierung mit $NaBEt_4$, die Extraktion mit Hexan und die Analyse mittels GC-AED. Die Optimierungskurven für die Wiederfindungen von TBT und DBT zeigen Maxima zwischen 3 und 4 Minuten sowie 67 und 95 Watt. Sowohl die Zeit als auch die Energie müssen für eine vollständige Extraktion ausreichen, dürfen aber nicht den Punkt überschreiten, bei dem eine Zersetzung der höhersubstituierten zu niedersubstituierten OZV eintritt [49].
Auf der Grundlage der Ergebnisse wurden in dieser Arbeit Mikrowellenextraktionen bei 3 Minuten und 67 Watt durchgeführt. Die Endtemperaturen in den Probengefäßen betrugen 50 °C bis 80 °C, je nach Art und Menge des eingesetzten Extraktionsmittels.

Ultraschall

Ultraschallextraktionen wurden in einem einfachen, nicht temperierbaren Ultraschallbad durchgeführt. Es wurde entsprechend der Optimierung der Mikrowellenmethode vorgegangen. Als Extraktionszeiten wurden 15, 30, 45 und 60 Minuten gewählt. Nach 30 Minuten war eine quantitative Extraktion erreicht. Auch nach 60 Minuten wurde kein Abbau der OZV beobachtet. Wichtig für eine gute Extraktionsausbeute erwies sich die Durchmischung der Sedimentproben während der Extraktion. Diese war abhängig von der Lage und Anzahl der Probengefäße im Ultraschallbad. Die parallele Extraktion von 4 Proben und die visuelle Überprüfung der Durchmischung gewährleistete optimale Extraktionsbedingungen.
Aufgrund der Ergebnisse wurde in dieser Arbeit mit Ultraschall 30 Minuten lang extrahiert.

Beschleunigte Lösungsmittelextraktion

Die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE™) wurde nur als Vergleichsmethode herangezogen. Die Extraktionsparameter wurden aus der Literatur übernommen und nicht weiter optimiert [55]. Ein Nachteil der ASE sind Einschränkungen bei der Wahl der Lösungsmittel. So ist der Einsatz von höheren Pufferkonzentrationen und konzentrierten Säuren, wie zum Beispiel Eisessig, nicht geeignet, da sie entweder die Ventile verstopfen oder empfindliche Teile angreifen können.

5.1.2 Extraktionsbedingungen

5.1.2.1 Vergleich der Norm-Vorschlag Bedingungen

Im ersten Norm-Vorschlag zur DIN 19744 (2000) [143] standen mehrere Varianten zur Extraktion von OZV aus Sedimenten zur Diskussion. Die Sedimentproben werden mit gesättigter Natriumchloridlösung und Aceton sowie internem Standard versetzt und entweder mit methanolischer KOH oder 30 %iger wässriger Salzsäure oder im Neutralen mittels Ultraschall extrahiert. Nach Einstellen auf pH 4,5 wird mittels $NaBEt_4$ derivatisiert und mit Hexan ausgeschüttelt. Der Hexanextrakt wird nach dem Einengen entsprechend der Wasser-Norm [2] aufgereinigt.

Zunächst wurden die im Norm-Vorschlag genannten Methoden und zusätzlich einige Varianten dieser Methoden für die Bestimmung von TBT und DBT im ZRM PACS-2 miteinander verglichen. Sie sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

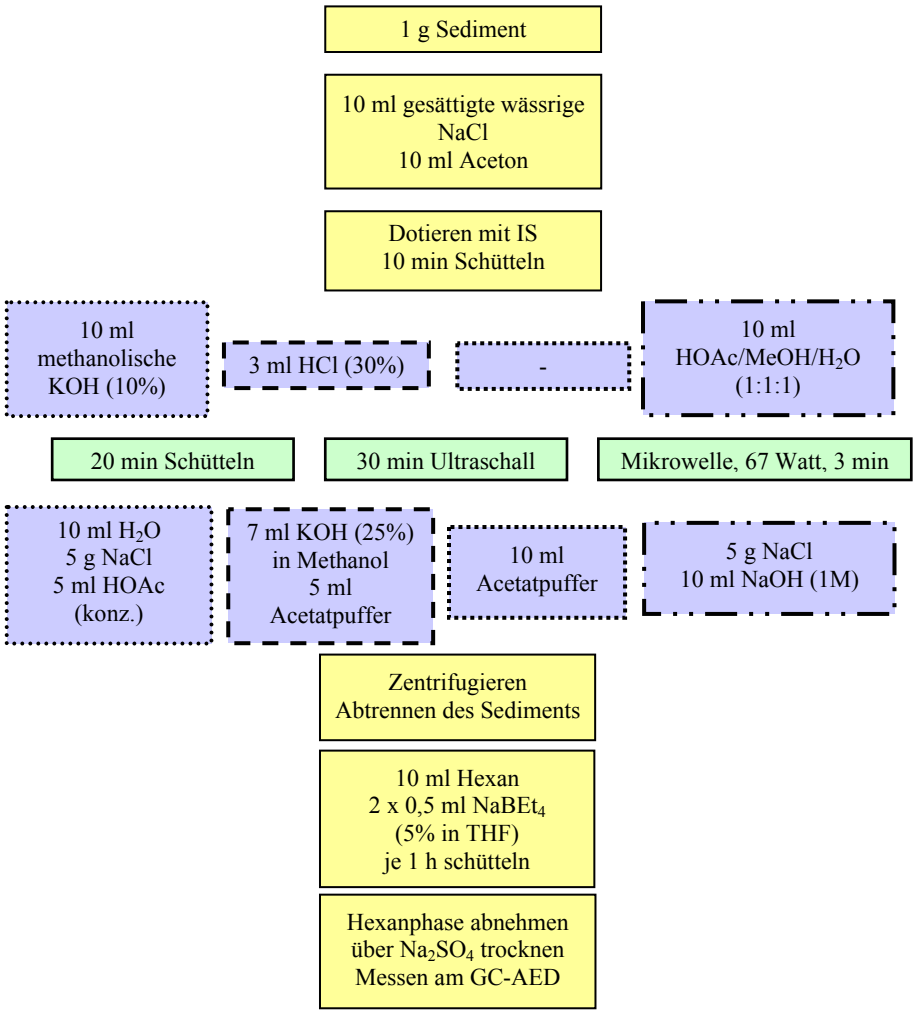


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Probenvorbereitungsvarianten für Sedimentproben in Anlehnung an den Norm-Vorschlag DIN 19744 (2000) [143]

Variationsmöglichkeiten bestanden bei der Extraktionsmethode und den Extraktionsbedingungen. Das Rahmenlayout spiegelt die Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Probenvorbereitungsschritte wider. Extraktionsmittel und Extraktionsmethode sind frei wählbar. Das Extraktionsmittel bestimmt hingegen die spätere Neutralisation (z.B. erfordert methanolische KOH nach der Extraktion die Zugabe von Wasser, Natriumchlorid und Essigsäure).

In Tabelle 5.1 sind die Kurzbeschreibungen der durchgeführten Kombinationen und ihre Bezeichnungen dargestellt.

Tabelle 5.1: Methodische Varianten, angelehnt an den Norm-Vorschlag DIN 19744 (2000) [143], Kurzbeschreibung und Bezeichnung

Bezeichnung	*Extraktionsreagenz*	*Extraktionsmethode*	*Abweichung vom Norm-Vorschlag*
A	KOH	US	
B	KOH	US	Derivatisierung auf dem Sediment
C	HCl	US	
D	HOAc	US	
E	- (neutral)	US	
F	HOAc	MW	Extraktion ohne NaCl und Aceton
G	HOAc	US	Extraktion ohne NaCl und Aceton

Die nach diesen methodischen Varianten bei der Analyse von ZRM PACS-2 bestimmten Wiederfindungen, bezogen auf die zertifizierten Werte (siehe Kapitel 4.1), sind in Abbildung 5.2 für TBT und DBT dargestellt.

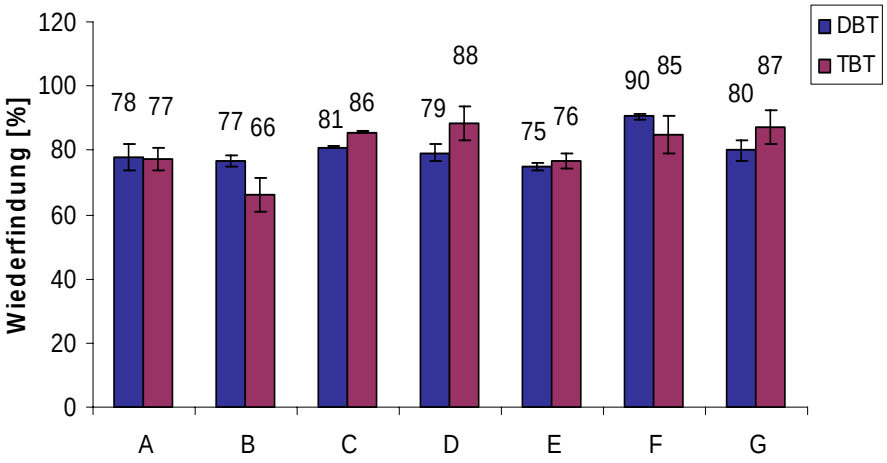


Abbildung 5.2: Methodenvergleich für die Bestimmung von DBT und TBT im ZRM PACS-2, Methodenbezeichnungen A-G entsprechend Tabelle 5.1

Die Ergebnisse zeigen für TBT im ZRM PACS-2 bei den salz- und essigsauren Extraktionsbedingungen bessere Wiederfindungen (85 % bis 88 %) als bei den alkalischen und neutralen (66 % bis 77 %). Für DBT liegen die Wiederfindungen bei allen Methoden zwischen 75 % und 81 %, lediglich die saure Extraktion mittels Mikrowelle erzielt eine Wiederfindung von 90 %. Durch die Zugabe von Natriumchlorid und Aceton vor der Extraktion wurden keine höheren Wiederfindungen erzielt.

Aufgrund der bei dieser Untersuchung erhaltenen Ergebnisse wurde eine weitere Optimierung der sauren Extraktion ohne Zugabe von Natriumchlorid und Aceton durchgeführt.

5.1.2.2 Optimierung der Extraktion unter sauren Bedingungen

Für die Extraktion von OZV unter sauren Bedingungen wurden folgende Parameter auf ihre Optimierbarkeit geprüft:

- Extraktionsmethode
- Einwaage des Sediments
- Konzentration der Essigsäure

In Abbildung 5.3 ist die Wiederfindung von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2, bezogen auf die zertifizierten Werte, für 50 separate Probenvorbereitungen dargestellt. Bei der Untersuchung wurden unterschiedliche Probenvorbereitungsvarianten verwendet. Variiert wurden Einwaage (0,1 und 0,5 und 1 g), Extraktionsmethode (MW, US, ASE) und die Konzentration der Essigsäure (Verhältnis HOAc/MeOH/H_2O: 1:1:1, 1:1:0, 2:1:0 und 1:0:0 je v:v:v).

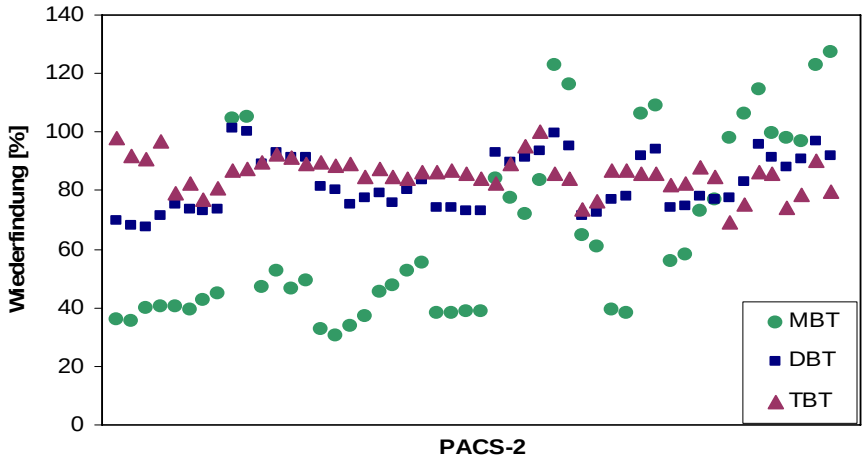


Abbildung 5.3: Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 unter verschiedenen Extraktionsmethoden und –bedingungen (50 separate Probenvorbereitungen)

In Abbildung 5.3 werden nicht die einzelnen Extraktionsverfahren (Extraktionsmethode, Einwaage und Essigsäurekonzentration) bewertet, vielmehr wird gezeigt, dass die Wiederfindung von MBT am stärksten vom eingesetzten Extraktionsverfahren abhängt. Bei der Methodenoptimierung wurde daher besonderes Augenmerk auf MBT gelegt. Tabelle 5.2 zeigt die Mittelwerte und die relativen Standardabweichungen (n = 50) der in Abbildung 5.3 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 5.2: Mittelwerte und relative Standardabweichungen für die Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 (n = 50)

Verbindung	***MBT***	***DBT***	***TBT***
Mittelwert der Wiederfindung [%]	66,3	82,6	85,6
Relative Standardabweichung [%]	45,7	11,7	7,1

Im Folgenden werden die einzelnen Optimierungsschritte der Extraktion unter sauren Bedingungen aufgeschlüsselt.

In Abbildung 5.4 sind die Einflüsse der Extraktionsmethode und in Abbildung 5.5 der Einwaagen auf die Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 dargestellt. Dabei wurde folgendes Gemisch zur Extraktion verwendet: HOAc/MeOH/H_2O (1:1:1; v:v:v).

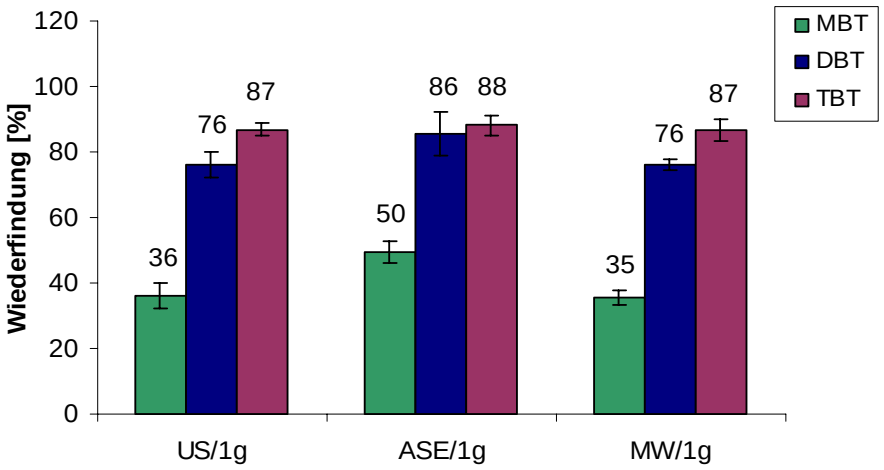


Abbildung 5.4 Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei der Extraktion mit unterschiedlichen Extraktionsmethoden

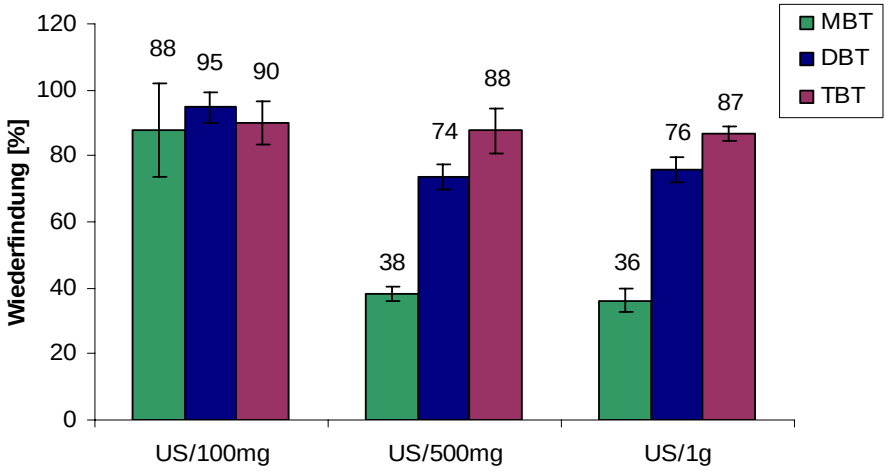


Abbildung 5.5: Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei Ultraschallextraktion mit unterschiedlichen Einwaagen

MBT wird, wie erwartet (siehe Abbildung 5.3), am stärksten durch die Methodenvariationen beeinflusst (35 % - 88 %). Die Wiederfindungen von DBT und TBT liegen jeweils bei 74 % - 86 % bzw. 87 % - 90 %. Bei einer Einwaage von 100 mg und US ist sie für DBT am größten (95 %). Auch für MBT erweist sich diese Variante am effektivsten (88 %).

Bei der Untersuchung der Extraktionseffektivität von MBT, DBT und TBT ist auf einen möglichen Abbau von TBT zu DBT und weiter zu MBT oder anorganischem Zinn zu achten. Die höhere Wiederfindung von MBT mit Ultraschallextraktion und einer Einwaage von 100 mg kann jedoch nicht aus dem Abbau von TBT oder DBT stammen, da deren Wiederfindungen nicht kleiner werden als mit den anderen Methoden. Die Probeneinwaage hat bei der Extraktion mittels Ultraschall den größten Einfluss auf die Wiederfindung von MBT. Ist die Einwaage aber zu gering, kann die Homogenität des Sediments nicht gewährleistet werden. Für ZRM PACS-2 beträgt laut Zertifikat die Mindesteinwaage 250 mg. Daher wurde in dieser Arbeit eine Einwaage von 500 mg gewählt, die Lösungsmittelmenge aber entsprechend angepasst.

Abbildung 5.6 zeigt den Einfluss der Essigsäurekonzentration bei der Extraktion auf die Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2. Bei der Untersuchung wurden vier verschiedene Essigsäurekonzentrationen verglichen. Die folgenden Parameter wurden konstant gehalten: Ultraschall, 30 Minuten, Einwaage 500 mg.

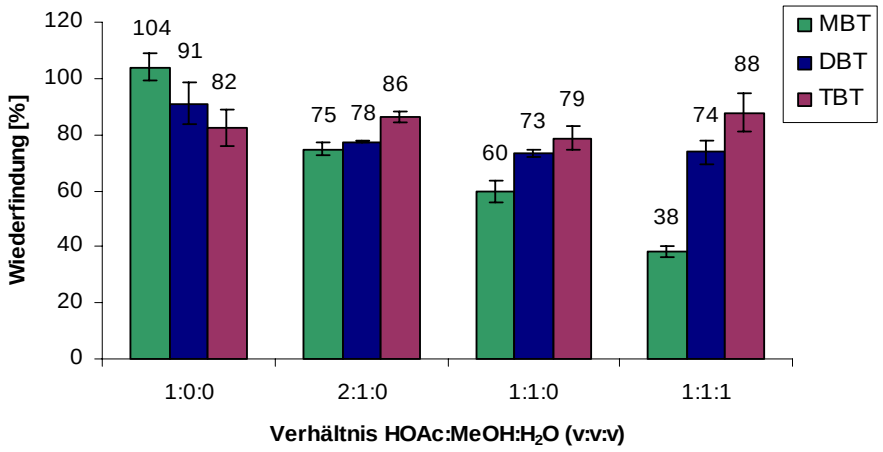


Abbildung 5.6: Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei der Extraktion mit unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen

Am effektivsten erweist sich die Extraktion mittels Eisessig für die Wiederfindung von MBT (104 %). Je verdünnter die Essigsäure, desto weniger effektiv ist die Extraktion für diese Verbindung (38 %-75 %). Auch für DBT ist die Wiederfindung unter eisessigsauren Bedingungen am größten (91 %). Lediglich TBT zeigt sich unabhängig von der Essigsäurekonzentration (79 %-88 %).

Wie die Ultraschallextraktion ergibt auch die Mikrowellenextraktion mit Eisessig die besten Wiederfindungen für MBT, DBT und TBT. Für die ASE kommt die Extraktion mittels Eisessig nicht in Frage, da die Ventile angegriffen werden. Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse wurde bei der Extraktion unter sauren Bedingungen als Extraktionsmethode Ultraschall oder Mikrowelle und als Extraktionsmittel Eisessig gewählt.

5.1.2.3 Vergleich der Extraktion unter sauren und alkalischen Bedingungen

Unter Verwendung der optimierten sauren Extraktionsbedingungen (Eisessig/US/500 mg) wurde die Effektivität von saurer und alkalischer (E DIN 19744 (März 2003) [4], methanolische KOH/US/1 g) Extraktion erneut verglichen. In einer Untersuchung an drei Sedimenten (ZRM PACS-2, Sed.-Ef, Sed.-Wf) wurde die Wiederfindung auch für MBT geprüft.

In Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse für ZRM PACS-2 dargestellt.

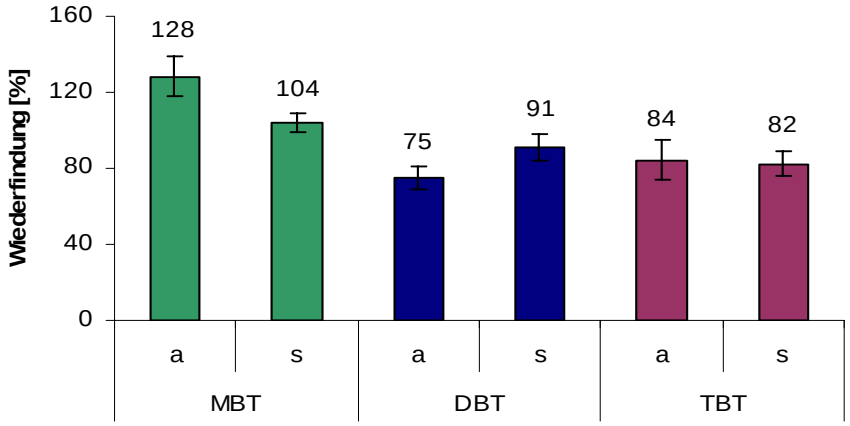


Abbildung 5.7 Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei alkalischer (a) und saurer (s) Extraktionsmethode

Trotz der Optimierung der sauren Extraktion erweist sich die alkalische Extraktionsmethode für MBT deutlich effektiver (alkalisch 128 %, sauer 104 %). Für TBT sind beide Methoden äquivalent (84 % und 82 %), für DBT liefert die saure Extraktion mit 91 % Wiederfindung das bessere Ergebnis (alkalisch 75 %).

In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 sind die Ergebnisse des Vergleichs der alkalischen und sauren Extraktion für 2 Flusssedimente (Sed.-Ef und Sed.-Wf) zusammengefasst.

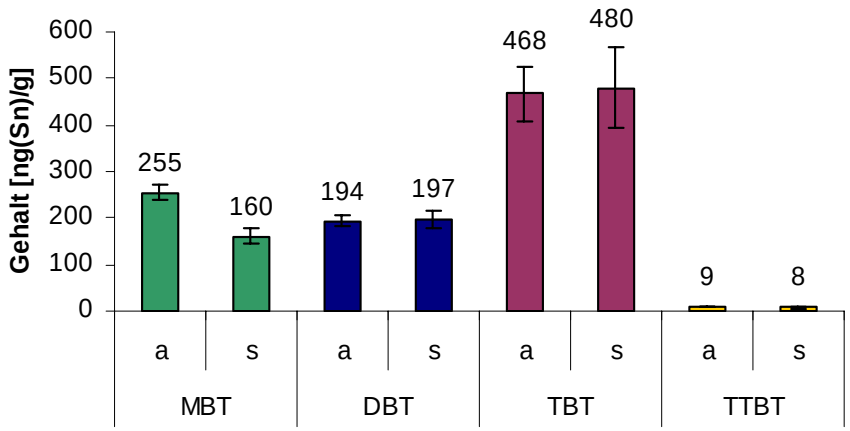


Abbildung 5.8: Vergleich der alkalischen (a) und sauren (s) Extraktionsmethode; Sed.-Ef

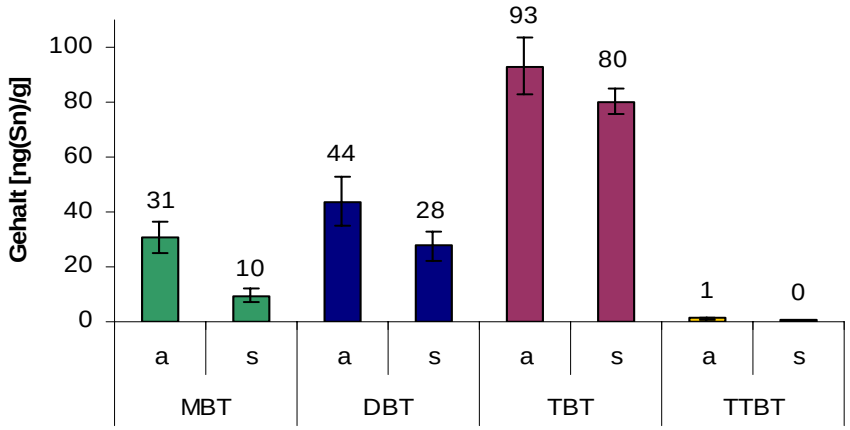


Abbildung 5.9: Vergleich der alkalischen (a) und sauren (s) Extraktionsmethode; Sed.-Wf

Wie bei ZRM PACS-2 findet man in beiden Flusssedimenten für MBT bei der alkalischen Extraktion höhere Gehalte. Anders als bei ZRM PACS-2 sind die Gehalte von DBT und TBT in den Flusssedimenten ebenfalls bei der alkalischen Extraktion gleich oder höher als bei der sauren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Extraktionseffektivität der alkalischen Methode für MBT bei allen Sedimenten als besser erweist. Dagegen ergibt sich für DBT und TBT bei der Eignung der Extraktionsvarianten eine Abhängigkeit vom untersuchten Sediment.

5.1.3 Derivatisierung

5.1.3.1 Derivatisierungsreagenzien

Um mono-, di- und trisubstituierte OZV, die in Umweltproben meist als Halogenide, Hydroxide oder Oxide vorliegen, gaschromatographisch trennen zu können, müssen sie zunächst in ihre thermisch stabile und leichter flüchtige tetraalkylierte Form überführt werden. Hierfür wurden die Extrakte mit Natriumtetraethylboratlösung umgesetzt. Die Untersuchungen zur Effektivität dieser Umsetzung in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Menge des Derivatisierungsmittels bestätigten das in der Literatur angegebene Optimum zwischen pH 4 und pH 5 [65, 67]. Die größte Ausbeute der Ethylierungsreaktion wurde bei pH 4,5 erreicht. Dieses pH-Optimum kann darauf zurückzuführen sein, dass sich im basischen Milieu stabile Hydroxylkomplexe ausbilden und im stark sauren Milieu die Stabilität der

OZV geringer ist. Da in Extrakten von Umweltproben auch Matrixbestandteile enthalten sind, die mit dem Derivatisierungsmittel reagieren können, wurde dieses immer in großem Überschuss zugesetzt, damit Minderbefunde durch unvollständige Derivatisierung vermieden wurden.

Als weiteres Derivatisierungsreagenz wurde Natriumtetraphenylborat untersucht. Auch für die Phenylierung der Butylzinnverbindungen wurde für DBT und TBT, nicht dagegen MBT, eine pH-Abhängigkeit mit einem Optimum bei pH 5 gefunden. In Abbildung 5.10 sind die relativen Peakflächen bezogen auf TTBT, das nicht derivatisiert wird, für diese drei Substanzen dargestellt.

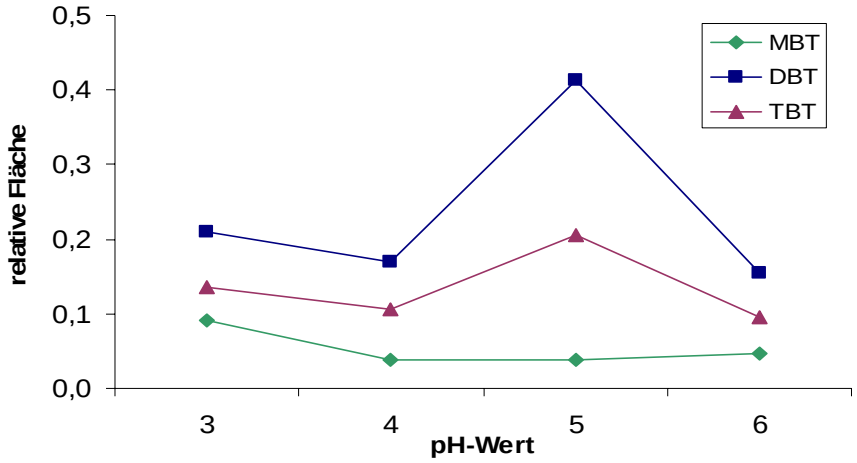


Abbildung 5.10: Einfluss des pH-Wertes auf die Effektivität der Derivatisierung mit $NaBPh_4$, aufgetragen sind die relativen Flächen bezogen auf TTBT

Da die Peakintensitäten bei der Phenylierung jedoch niedriger liegen als bei der Ethylierung (ca. 6-44 %), wurde ausschließlich $NaBEt_4$ als Derivatisierungsreagenz eingesetzt. Eine Erklärung für die geringere Peakintensität der phenylierten Verbindungen könnte eine unvollständige Derivatisierung sein. Eine weitere Erklärung wird in Kapitel 5.1.6.6 gegeben.

5.1.3.2 In-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung

Bei der in-situ-Derivatisierung wird das Sediment nach der Extraktion nicht durch Zentrifugation abgetrennt. Nach pH-Einstellung erfolgt die Zugabe des Derivatisierungsmittels direkt zu der Suspension aus Sediment und Extrakt.

Durch Belassen des Sediments im Derivatisierungsansatz könnten sich die Gleichgewichte

OZV im Sediment ↔ OZV im wässrigen Milieu ↔ OZV im organischen Lösungsmittel nach rechts verschieben.

In einem mit 14 OZV dotierten Sediment wurde geprüft, ob die in-situ-Derivatisierung zu einer höheren Extraktionsausbeute führt als die nicht-in-situ-Derivatisierung. Bei dem Vergleich wurde sowohl die saure als auch die alkalische Extraktion eingesetzt (Abbildung 5.11).

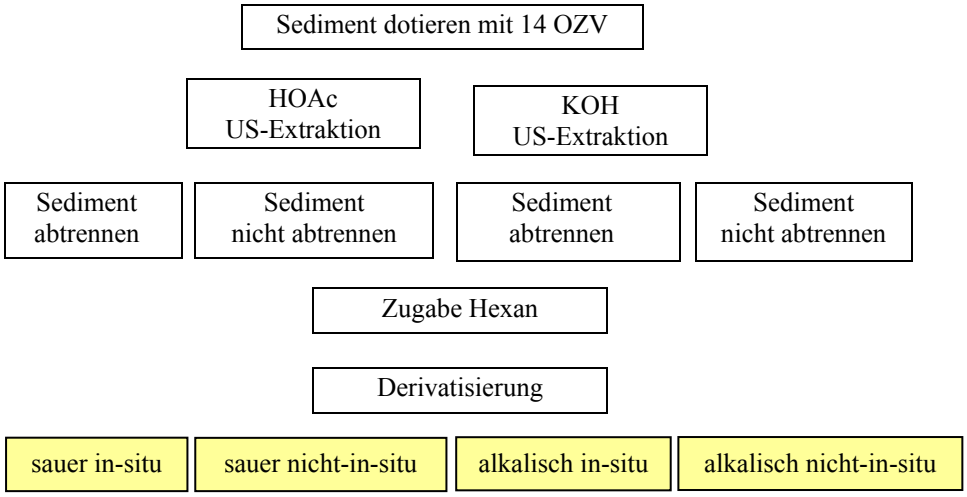


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zum Methodenvergleich der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung

Die Ergebnisse sind anhand der Peakflächen der 14 OZV in den Abbildung 5.12 und Abbildung 5.13 wiedergegeben.

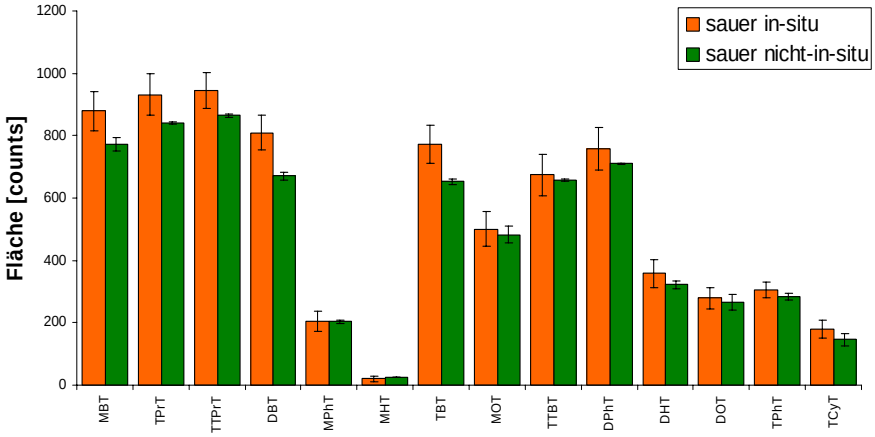


Abbildung 5.12: Vergleich der Peakflächen von 14 OZV bei saurer in-situ- und nicht-in-situ Derivatisierung eines dotierten Sediments

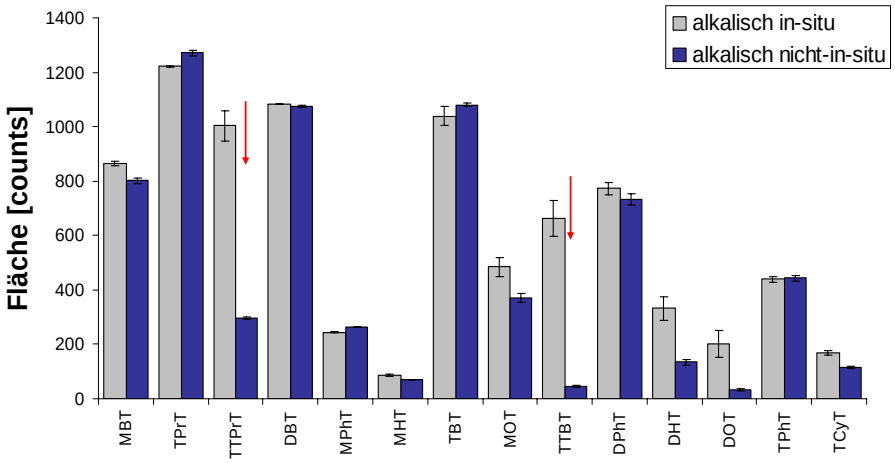


Abbildung 5.13: Vergleich der Peakflächen von 14 OZV bei alkalischer in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung eines dotierten Sediments

Danach ergeben sich bei in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung für die meisten OZV nur geringe Unterschiede. Tendenziell liegt zumindest bei der sauren Extraktion die Ausbeute bei in-situ-Derivatisierung etwas höher. Auffällig sind deutliche Minderbefunde für TTPrT und TTBT bei alkalischer Extraktion und nicht in-situ-Derivatisierung. Es wird vermutet, dass die unpolaren tetrasubstituierten OZV stärker an dem Sediment adsorbiert bleiben und sich nicht in der wässrigen Phase lösen. Dies führt bei Abtrennung des Sediments von der wässrigen Phase vor der Derivatisierung und der Hexanextraktion zu Minderbefunden (siehe Kapitel 5.1.4).

Bei natürlich gealterten Sedimenten bilden die OZV stärkere Wechselwirkungen zu den aktiven Zentren der Sedimente aus. Daher lässt sich kein direkter Schluss von dotierten auf natürlich gealterte Sedimente ziehen. Diese müssen separat untersucht werden.

An zwei natürlich gealterten Sedimenten wurde die in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung verglichen. Im ZRM PACS-2 wurden die Wiederfindungen und in Sed.-A die Gehalte von MBT, DBT und TBT unter sauren Extraktionsbedingungen und TPrT als IS bestimmt. In Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

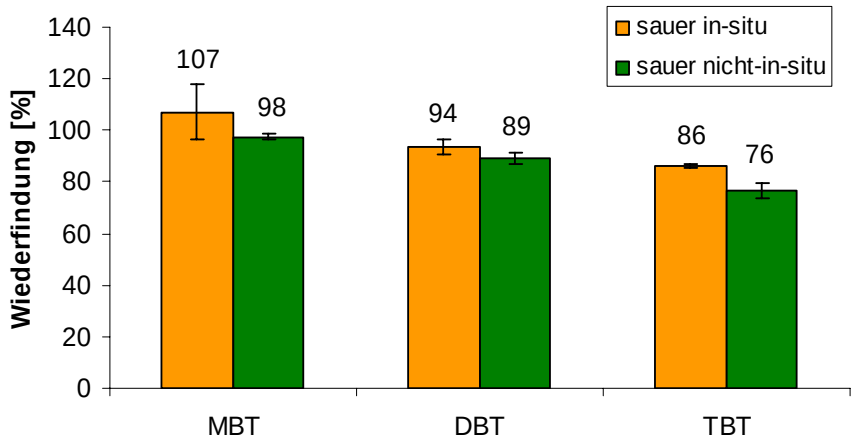


Abbildung 5.14: Wiederfindungen von MBT, DBT, TBT im ZRM PACS-2; Vergleich der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung unter sauren Extraktionsbedingungen

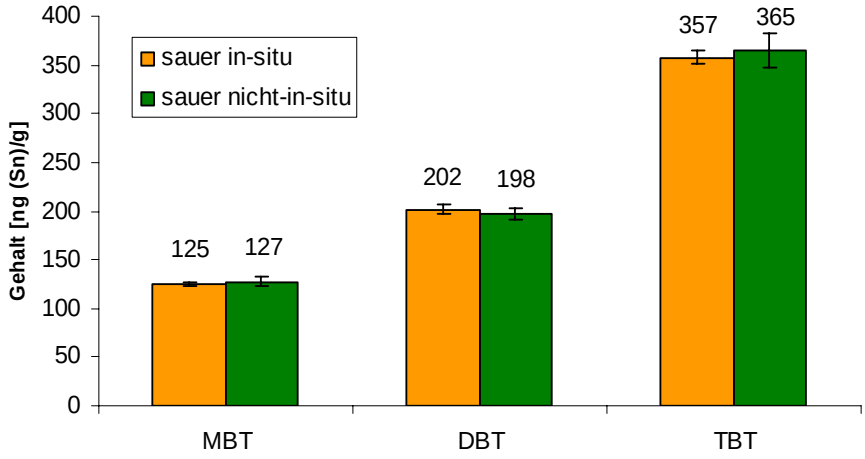


Abbildung 5.15: Gehalte von MBT, DBT, TBT in Sed.-A; Vergleich der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung unter sauren Extraktionsbedingungen

Die Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 liegen mit der in-situ-Derivatisierung 5 % bis 13 % höher als mit der nicht-in-situ-Derivatisierung. Bei den Gehalten in Sed.-A treten für alle drei Verbindungen keine wesentlichen Unterschiede auf.

Auch bei der alkalischen Extraktion erweist sich die in-situ-Derivatisierung als effektiver. Wie bei der sauren Extraktion ist hier der Unterschied der beiden Derivatisierungsmöglichkeiten abhängig vom Sediment und der untersuchten Verbindung. Die Unterschiede liegen zwischen 3 % und 12 %.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Effektivität der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung abhängig ist vom untersuchten Sediment und von den Extraktions-

bedingungen. Bei der in-situ-Derivatisierung findet man im Gegensatz zur nicht-in-situ-Derivatisierung bei natürlich gealterten Sedimenten für MBT, DBT und TBT einen bis zu 13 % höheren Gehalt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird eine in-situ-Derivatisierung empfohlen.

Ein Nachteil der in-situ-Derivatisierung besteht darin, dass das Achtfache an Derivatisierungsmittel eingesetzt wird. Dieses ist notwendig, da die gesamte Matrix des Sedimentes während der Derivatisierung in der Suspension vorhanden ist und viele Bestandteile mit dem Derivatisierungsreagenz umgesetzt werden und es somit verbrauchen. Wird das Sediment vor der Derivatisierung abgetrennt, besteht die Matrix nur aus den mitextrahierten Verbindungen. Daher erfordert die in-situ-Derivatisierung einen größeren Überschuss an Derivatisierungsmittel. Natriumtetraethylborat ist eine teure Chemikalie und ein unnötig hoher Verbrauch sollte aus finanziellen Gründen vermieden werden. Da sich bei der beschriebenen Untersuchung die in-situ-Derivatisierung als nur wenig effektiver erwies, wurde bei den meisten Probenvorbereitungen in dieser Arbeit eine nicht-in-situ-Derivatisierung durchgeführt.

5.1.4 Vermeidung von Minderbefunden bei tetrasubstituierten OZV

Minderbefunde der unpolaren und leichterflüchtigen tetrasubstituierten OZV können während der Probenvorbereitung auftreten, insbesondere bei TTBT und dem internen Standard TTPrT (siehe Abbildung 5.13). An einer Standardlösung, die 14 OZV (je 250 pg/µl) enthielt, wurden mögliche Verluste von OZV während der Probenvorbereitung und Möglichkeiten, diese zu vermeiden, systematisch untersucht. Als Extraktionsmethoden wurden Schütteln, Ultraschall- oder Mikrowellenenergie, als Extraktionsmittel methanolische Kalilauge oder Eisessig eingesetzt. Die Zugabe von Hexan wurde zeitlich variiert: Zugabe vor der Extraktion, um mögliche Verluste der unpolaren Verbindungen während der Energiezufuhr bei der Extraktion zu vermeiden bzw. Zugabe von Hexan nach der Derivatisierung der OZV.

In Tabelle 5.3 sind die Probenvorbereitungsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Übersicht über die Probenvorbereitungsbedingungen bei der Untersuchung von Minderbefunden

Extraktionsmittel	*Extraktionsmethode*	*Hexanzugabe*
methanolische KOH	Schütteln	vor Extraktion nach Derivatisierung
methanolische KOH	Ultraschall	vor Extraktion nach Derivatisierung
methanolische KOH	Mikrowelle	vor Extraktion nach Derivatisierung
HOAc	Schütteln	vor Extraktion nach Derivatisierung
HOAc	Ultraschall	vor Extraktion nach Derivatisierung
HOAc	Mikrowelle	vor Extraktion nach Derivatisierung

Exemplarisch sind die Ergebnisse zweier Probenvorbereitungen in Abbildung 5.16 dargestellt, die Extraktionen mittels Schütteln und Mikrowellenenergie, jeweils unter alkalischen Bedingungen.

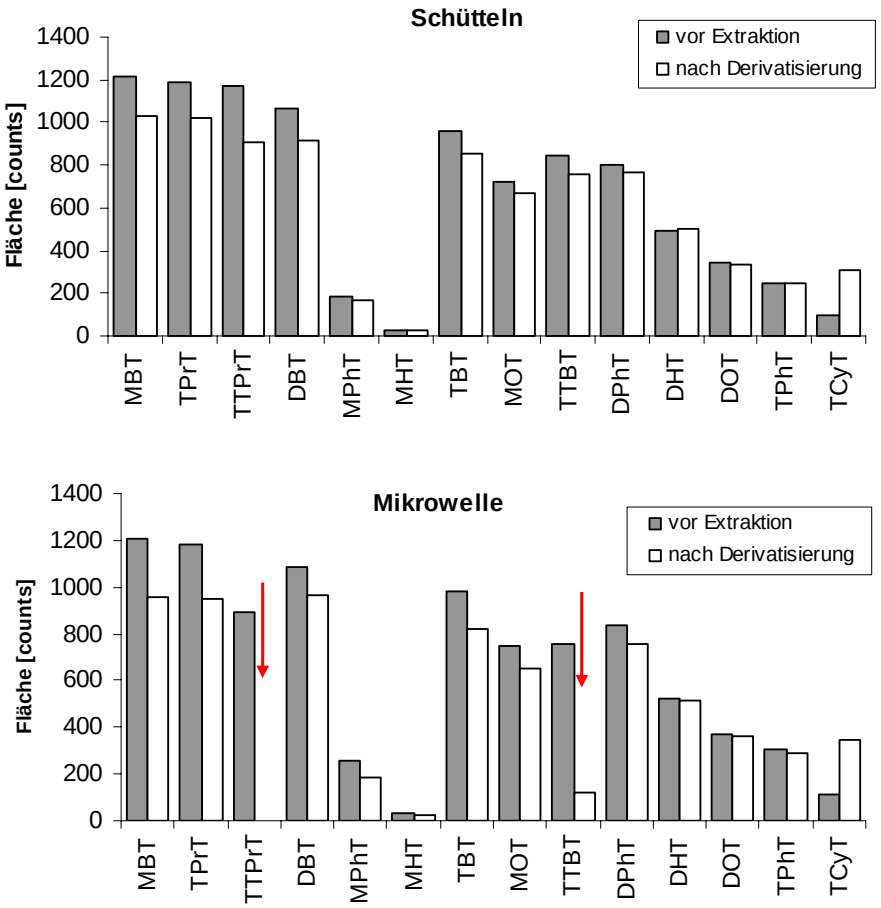


Abbildung 5.16: Ergebnisse der Untersuchung von Analytverlusten bei verschiedenen Probenvorbereitungen; Schütteln und Mikrowelle unter alkalischen Extraktionsbedingungen

Beim Schütteln unter alkalischen Bedingungen treten bei der Hexan-Zugabe nach Derivatisierung im Vergleich zur Zugabe vor der Extraktion nur sehr geringe Verluste an OZV auf. Dasselbe Ergebnis wird bei allen anderen Probenvorbereitungsbedingungen außer bei der Extraktion mittels Mikrowelle unter alkalischen Bedingungen beobachtet (Abbildung 5.16 unten). Hier treten ausgeprägte Minderbefunde bei TTPrT und TTBT auf. Für TTPrT ist kein Signal im Chromatogramm mehr erkennbar.

Um die bei der alkalischen Mikrowellenextraktion auftretenden Minderbefunde für tetrasubstituierte OZV zu vermeiden, muss daher Hexan als Keeper vor der Extraktion zugegeben werden.

5.1.5 Clean-up Verfahren

Die Aufreinigung (Clean-up) der Probenextrakte nach der Sedimentextraktion und der Derivatisierung stellt einen wichtigen Schritt bei der Probenvorbereitung dar. Hierbei sollen die koextrahierten Matrixbegleitstoffe aus dem Extrakt abgetrennt werden. Die analytische Miterfassung der Begleitstoffe, die Belastung der chromatographischen Säule mit diesen Verbindungen sowie mögliche Wechselwirkungen während der Detektion (Matrixeffekt) können hierdurch vermieden werden. Das Clean-up kann je nach verwendeter Detektionsmethode und nach der Beschaffenheit der Probe gewählt werden. Bei GC-MS führt ein hoher Anteil an organischen Verbindungen zu einer hohen Basislinie und einer Verschlechterung der Nachweisgrenze. Die Element-Selektivität des GC-AED macht nach Literaturangaben ein Clean-up der Probenextrakte unnötig [144]. In vielen Laboratorien werden aber Clean-ups durchgeführt [51, 145]. Da sich bei Untersuchungen in dieser Arbeit zeigte, dass manche Sedimente eine Matrix besitzen, die einen Einfluss auf das Sn-Signal hat, wurden Untersuchungen über eine Aufreinigung durchgeführt.
Für das Clean-up wurde die Normalphasen-Chromatographie ausgewählt, da die OZV in Abhängigkeit von ihren organischen Substituenten vergleichsweise unpolar sind. Durch die Variation der Aktivität der Phase und der Polarität des Lösungsmittels können die störenden Begleitstoffe abgetrennt werden.

5.1.5.1 Wiederfindungsuntersuchungen

Hinsichtlich möglicher Clean-up-bedingter Verluste ist für die Aufreinigung von Extrakten aus komplexen Matrices und von Standardlösungen mit vergleichbaren Ergebnissen zu rechnen. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Clean-up-Parametern zunächst an Standardlösungen untersucht.

Verglichen wurden die Wiederfindungen von 14 OZV bei Aufreinigung an Kieselgelen und Florisil® mit verschiedenen Aktivitätsstufen (0 %, 3 % und 10 % Wasser). Für die Clean-up-Optimierung wurden jeweils 2 g des Adsorbens in eine 10 ml Einmalspritze gefüllt und mit etwas Natriumsulfat überschichtet. In Tabelle 5.4 sind die Eigenschaften der verwendeten Adsorbenzien zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Eigenschaften der Adsorbenzien

Adsorbens	*Korngröße [µm]*	*Wassergehalt [%]*
Kieselgel	63-200	0, 3, 10
Kieselgel mit Silbernitrat	63-200	0, 10
Florisil	150-250	0, 10

Die Standardlösung von 14 OZV in Hexan (je 100 pg/µl als Sn) wurde in ihrer ethylierten Form eingesetzt. Jeweils 1 ml der Standardlösung wurde auf die Clean-up-Säule aufgetragen und mit 10 ml Lösungsmittel eluiert. Die Polarität des Eluenten wurde folgendermaßen erhöht:

1. Fraktion: Hexan
2. Fraktion: Hexan
3. Fraktion: Hexan/Aceton (90/10)
4. Fraktion: Hexan/Aceton (80/20)

Bei Verwendung von Kieselgel und Florisil wurden mit Ausnahme von DPhT und TPhT alle OZV vollständig in der ersten Fraktion eluiert, wobei DPhT und TPhT noch in der zweiten und dritten Fraktion zu finden waren. Eine weitere Erhöhung des Aceton-Anteils (bis 50:50) ergab keine zusätzliche Elution. In den Folgeexperimenten wurde jeweils mit 10 ml Hexan/Aceton (90:10) eluiert, um auch DPhT und TPhT quantitativ mit nur einer Elution zu erfassen. In Abbildung 5.17 sind exemplarisch die Wiederfindungen aller 13 OZV mit vier

ausgewählten Adsorbenzien dargestellt. Ähnlich verhalten sich die Wiederfindungen bei Verwendung von Kieselgel (3 %), Florisil (10 %) und Kieselgel/Silbernitrat (10 %).

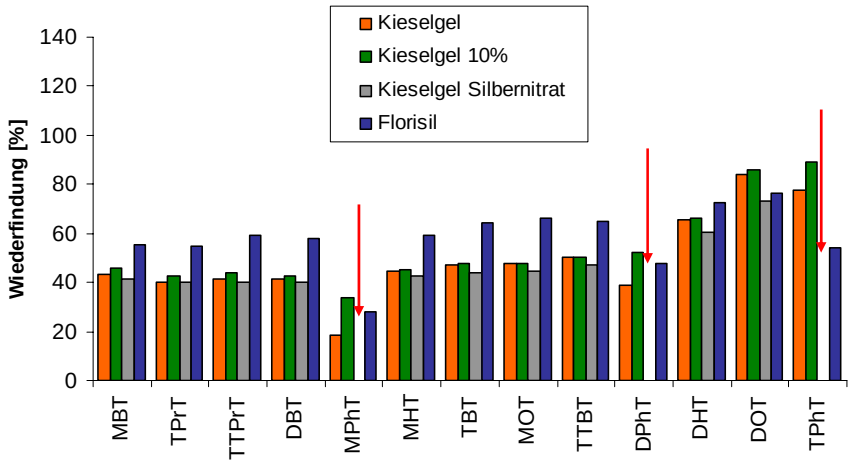


Abbildung 5.17: Bestimmung der Wiederfindungen von 13 OZV an ausgewählten Adsorbentien

Mit Ausnahme der Phenylverbindungen sind die Wiederfindungen der OZV für alle Adsorbenzien vergleichbar. Für Florisil liegen sie im Durchschnitt etwas höher. Die Phenylverbindungen werden bei der Aufreinigung an einer Kieselgel/Silbernitrat-Säule vollständig adsorbiert. Das Silberion agiert als Lewis-Säure für die π-Elektronen des Benzolrings. Auch durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität lassen sich die komplexierten Phenylzinnverbindungen daher nicht von der Säule eluieren. Aus der Graphik ist ersichtlich, dass die Wiederfindungen für die meisten OZV deutlich unter 100 % liegen, für die meisten Verbindungen zwischen 40 % und 70 %. Bei den höhersiedenden Verbindungen am Ende des Chromatogramms liegt die Wiederfindung teilweise nahe bei 100 %.

Zur Aufklärung dieses Effekts wurde zunächst untersucht, ob beim Einengen des Hexanextraktes Verluste der leichtflüchtigen OZV auftreten. Durch Einengen des Hexanextraktes von 10 ml auf 1 ml am Rotationsverdampfer treten aber keine signifikanten Verluste der OZV auf. Die Wiederfindungen liegen zwischen 84 % und 103 %.

Zur weiteren Aufklärung der geringen Wiederfindungen nach dem Clean-up wurde das folgende, in Abbildung 5.18 schematisch dargestellte, Experiment entworfen. Die Untersuchung wurde mit zwei tetrasubstituierten Standards, TTBT und TTPrT, durchgeführt, da diese vor der gaschromatographischen Trennung nicht derivatisiert werden müssen, sondern direkt der Messlösung zudotiert werden können. So wurden Effekte ausgeschlossen, die während der Derivatisierung auftreten.

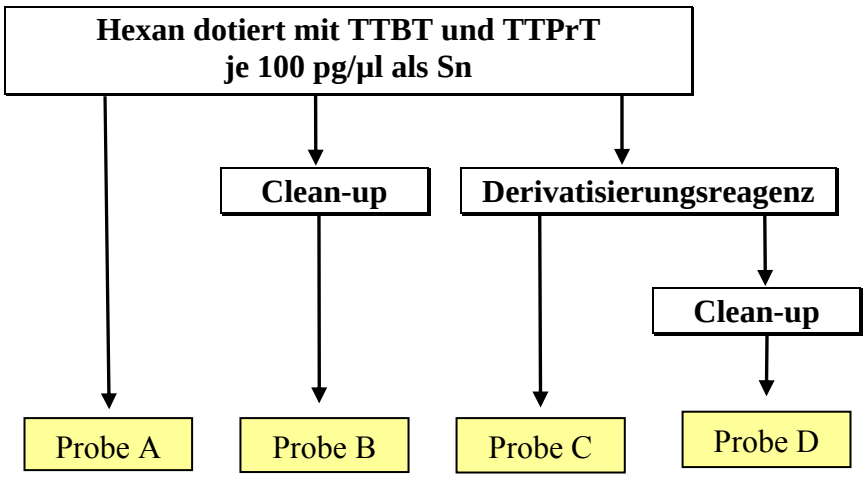


Abbildung 5.18: Versuchsaufbau zur Aufklärung der geringen Wiederfindungen bei Clean-up

Für die Clean-ups wurden jeweils 2 g Kieselgel (3 %) als Adsorbens eingesetzt. Nach Elution mit 10 ml Hexan wurde das Eluat auf 1 ml eingeengt. Für die Simulierung der Derivatisierungsmatrix wurde die Hexanphase mit Wasser versetzt, der pH auf 4,5 eingestellt, $NaBEt_4$ zugegeben und nach Schütteln die Hexanphase wieder abgetrennt. In Abbildung 5.19 sind die Peakflächen der Sn-Signale (326 nm) der Proben A, B, C und D wiedergegeben.

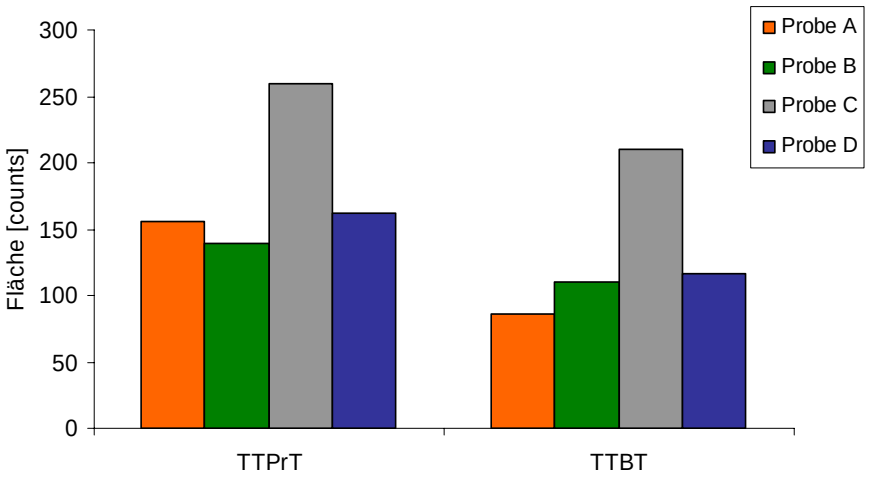


Abbildung 5.19: Peakflächen der Sn-Signale von TTPrT und TTBT bei der Versuchsanordnung zur Aufklärung der geringen Wiederfindungen bei Clean-up

Der Vergleich von Probe A und B zeigt, dass für TTPrT und TTBT durch das Clean-up keine Verluste entstehen. Die im Vergleich zu Probe D größeren Peakflächen beim Ansatz mit Derivatisierungsmatrix, aber ohne Clean-up (Probe C), weisen auf eine Art Matrixeffekt hin, der auf das Sn-Signal des AED wirkt. Der Effekt wird möglicherweise durch das

Derivatisierungsmittel bzw. durch seine Reaktionsprodukte, die in die Hexanphase gelangt sind, verursacht.

Entsprechend der in Abbildung 5.17 gezeigten Ergebnisse wirkt sich dieser Matrixeffekt auf die OZV mit kürzeren Retentionszeiten stärker aus als auf die mit längeren.

Zur Untermauerung der Theorie wurden für die mit Derivatisierungsreagenz versetzten Standardlösungen mit und ohne Clean-up (Proben C und D) die Chromatogramme mit dem AED Kohlenstoff-Signal bei 193 nm und dem AED Bor-Signal bei 250 nm untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 dargestellt.

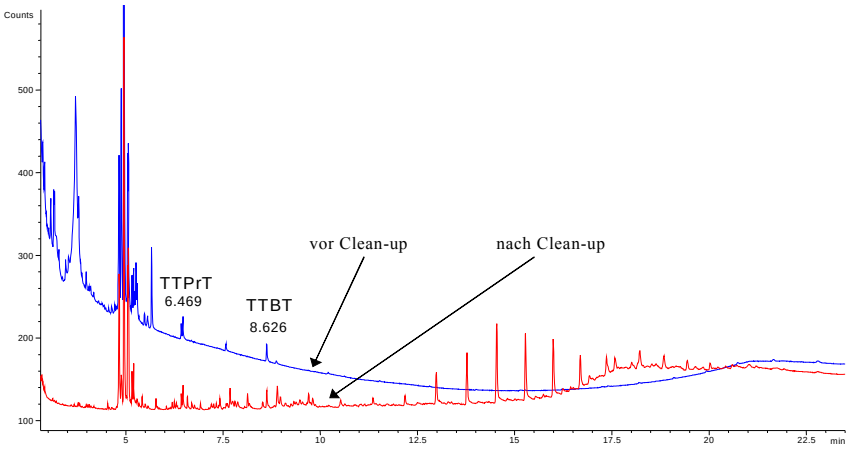


Abbildung 5.20: Vergleich der Chromatogramme von Standardlösungen (Probe C und D) mit Derivatisierungsreagenz vor und nach Clean-up, AED Kohlenstoff-Signal 193 nm

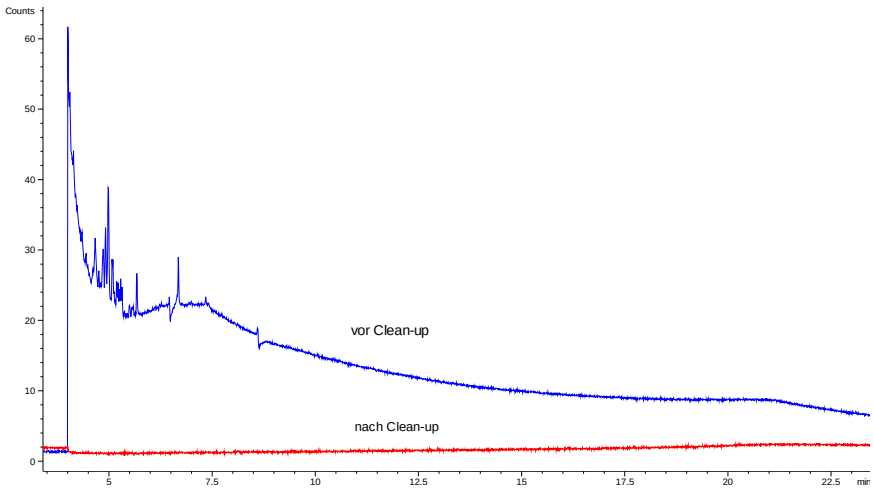


Abbildung 5.21: Vergleich der Chromatogramme von Standardlösungen mit Derivatisierungsreagenz vor und nach Clean-up, AED Bor-Signal 250 nm

Zu Beginn der Chromatogramme der Probe ohne Clean-up treten sowohl beim Kohlenstoff- als auch beim Bor-Signal erhöhte Basislinien auf, die auf die Elution eines komplexen Matrixsubstanzgemisches hinweisen. Durch ein Clean-up wird dieser Effekt beseitigt.

Um den Effekt der Derivatisierungsmatrix zu untermauern, wurden bei der Herstellung der Standardlösungen gemäß Probe C in Abbildung 5.18 verschiedene Mengen an Derivatisierungsmittel (0; 0,5; 1 und 2 ml) zugegeben. In Abbildung 5.22 sind die Chromatogramme und in Abbildung 5.23 die Peakflächen der Sn-Signale von TTPrT und TTBT zusammen dargestellt.

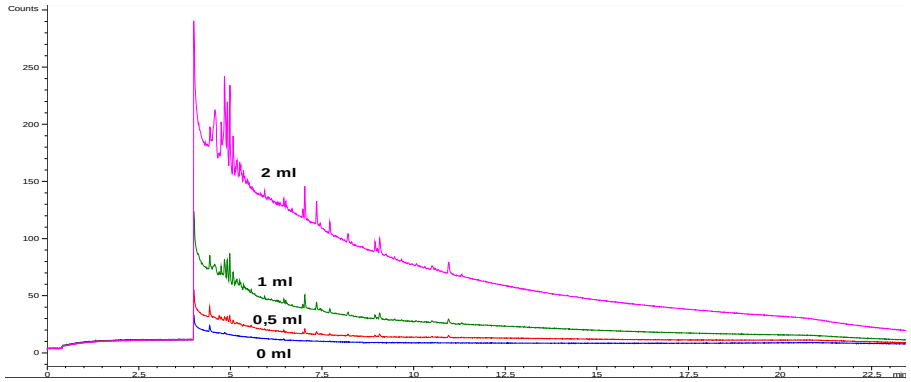


Abbildung 5.22: Vergleich der Chromatogramme von Standardlösungen bei Umsetzung mit verschiedenen Mengen Derivatisierungsreagenz, AED Bor-Signal 250 nm

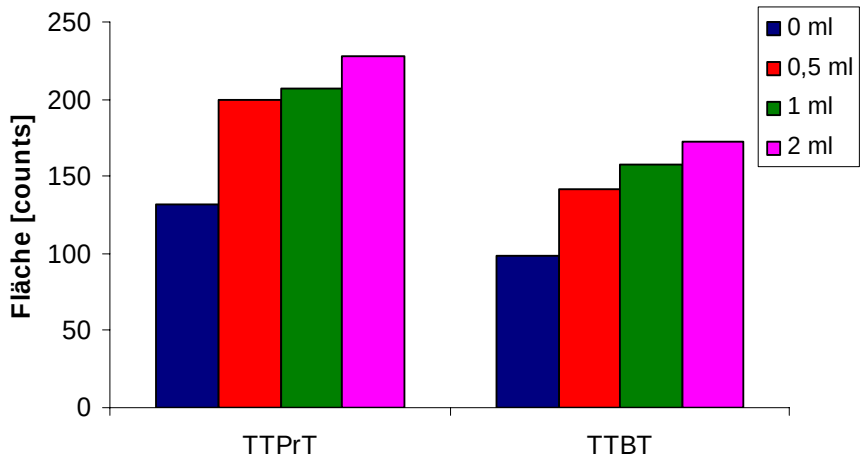


Abbildung 5.23: Peakflächen der Sn-Signale von TTPrT und TTBT bei Umsetzung mit verschiedenen Mengen Derivatisierungsreagenz

Die Höhe des Bor-Hintergrunds und die Größe der Peakflächen sind deutlich abhängig von der Menge des Derivatisierungsmittels, das während der Probenvorbereitung zugegeben wurde.

Der Bor-Hintergrund nimmt im Laufe des Chromatogramms ab, erreicht aber nicht die Basislinie der Bor-freien Lösungen. Bor wird aber nicht bis in die nächste Messung verschleppt.

Ergänzend zu den Untersuchungen mit GC-AED wurden die Proben A, B, C und D mittels GC-MS im SIM-Modus untersucht. In Abbildung 5.24 sind die Signalflächen von TTPrT und TTBT dargestellt.

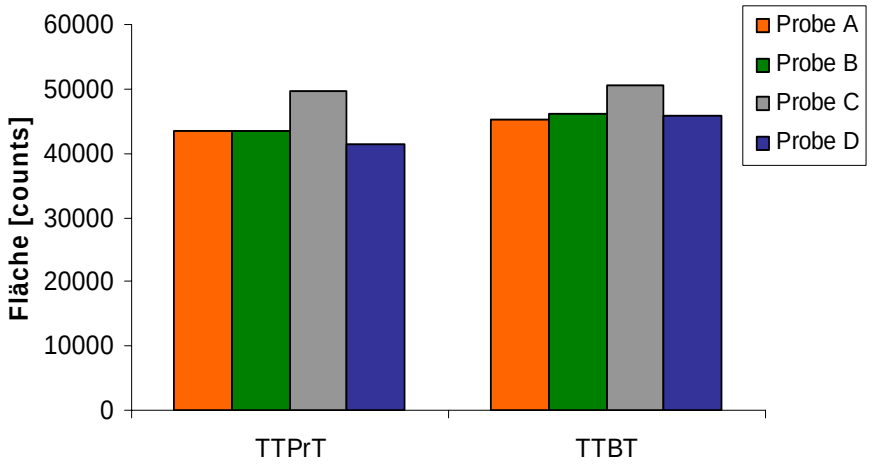


Abbildung 5.24: Peakflächen von TTPrT und TTBT bei der Versuchsanordnung zur Aufklärung der geringen Wiederfindungen bei Clean-up, GC-MS im SIM-Modus

Die vier Proben ergeben für TTPrT und TTBT innerhalb der Standardabweichung gleich große Peakflächen. Bei der Detektion mittels GC-MS im Scan-Modus konnte nur eine Bor-Verbindung identifiziert werden: Triethylboroxan.

Aus den Untersuchungen lässt sich die folgende Schlussfolgerung ableiten: Durch die Aufreinigung tritt kein Verlust der OZV auf, außer bei Verwendung von Kieselgel/Silbernitrat für Phenylzinnverbindungen. Vielmehr wird durch das Clean-up der Matrixeffekt des Derivatisierungsreagenzes, der zu überhöhten Werten des AED Sn-Signal führt, eliminiert. Der Effekt ist detektorspezifisch. Er tritt nur bei der GC-AED-Methode, nicht aber bei der GC-MS-Methode auf. Es ist anzunehmen, dass der Matrixeffekt auf Plasmavorgängen des AED-Systems beruht.

5.1.5.2 Clean-up von Sedimentproben

Die Untersuchungen an Standardverbindungen erlauben keine Aussage über die Effektivität der Abtrennung der Sedimentmatrix.

Für die Untersuchung dieser Fragestellung wurde als Beispiel das stark mit Schwefel und Kohlenstoff belastete Sediment SRM 1944 ausgewählt, das allerdings noch nicht für OZV zertifiziert ist. In Abbildung 5.25 sind die Chromatogramme der aufgearbeiteten Probe, gemessen auf der Sn-Linie 326 nm, der C-Linie 193 nm und S-Linie 181 nm, vor dem Clean-up dargestellt.

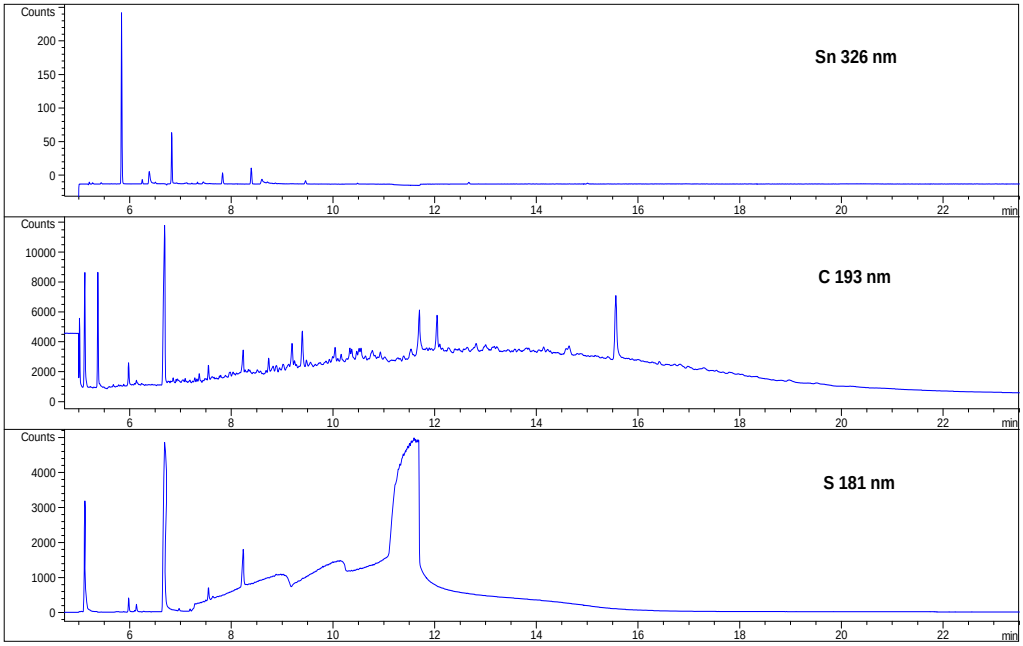


Abbildung 5.25: Vergleich der Chromatogramme von SRM 1944, Sn-, C- und S-Signal vor Clean-up

Die C- und S-Signale weisen auf Verunreinigungen der aufgearbeiteten Probe mit Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen hin. Nach Clean-up mit Kieselgel/Silbernitrat zeigt das Chromatogramm des S-Signals nur noch ein Grundrauschen. Wesentlich für die Abtrennung der Schwefelverbindungen ist der Zusatz von Silbernitrat zum Kieselgel. Das S-Signal muss regelmäßig kontrolliert werden, da das Säulenmaterial unter Lichteinfluss schnell seine Aktivität durch Reduktion des Silbers verliert und Schwefelverbindungen nicht mehr ausreichend abgetrennt werden können.

Abbildung 5.26 zeigt die Chromatogramme auf der Sn-Linie vor und nach Clean-up.

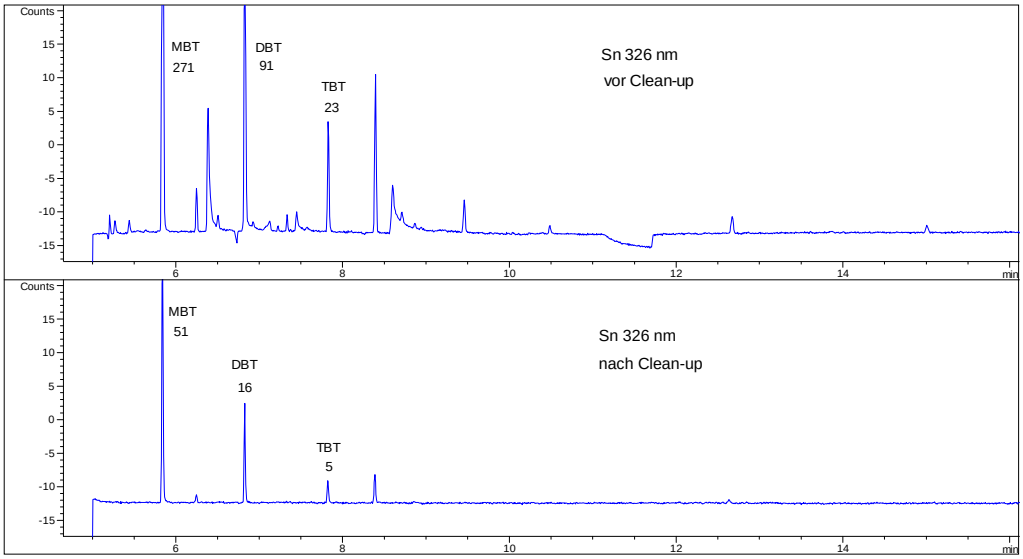


Abbildung 5.26: Vergleich der Chromatogramme von SRM 1944, Sn-Signal, vor und nach Clean-up (Kieselgel+$AgNO_3$)

Nach dem Clean-up ist eine deutliche Verbesserung der Basislinie, aber auch eine starke Intensitätsabnahme zu erkennen. Die Gründe für die Intensitätsabnahme der Signale sind im vorigen Abschnitt bei den Standardlösungen vor und nach Clean-up beschrieben.

In Abbildung 5.27 werden die Chromatogramme, gemessen auf dem C-Signal, der aufgearbeiteten SRM 1944 Probe vor und nach Clean-up gegenübergestellt.

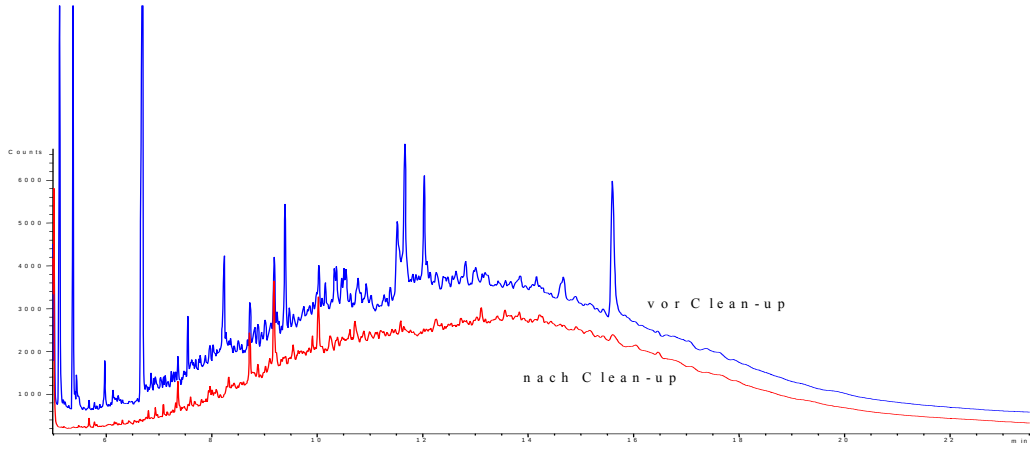


Abbildung 5.27: Vergleich der Chromatogramme von SRM 1944, C-Signal, vor und nach Clean-up (Kieselgel+$AgNO_3$)

Zu erkennen ist, dass das Clean-up für die in dieser Probe vorliegende Kohlenstoffmatrix wenig effektiv ist. Das Clean-up erreicht nur die Abnahme bzw. das vollständige

Verschwinden einzelner C-Signale, aber nicht die Elimination des Untergrunds. Der hohe C-Untergrund in den Chromatogrammen deutet dem Aussehen nach auf eine Mineralölkohlenwasserstoff (MKW)-Belastung hin.

Als zweites Beispiel sind in Abbildung 5.28 die Chromatogramme für ZRM PACS-2, gemessen auf der Sn-Linie 326 nm, der C-Linie 193 nm und S-Linie 181 nm vor dem Clean-up dargestellt.

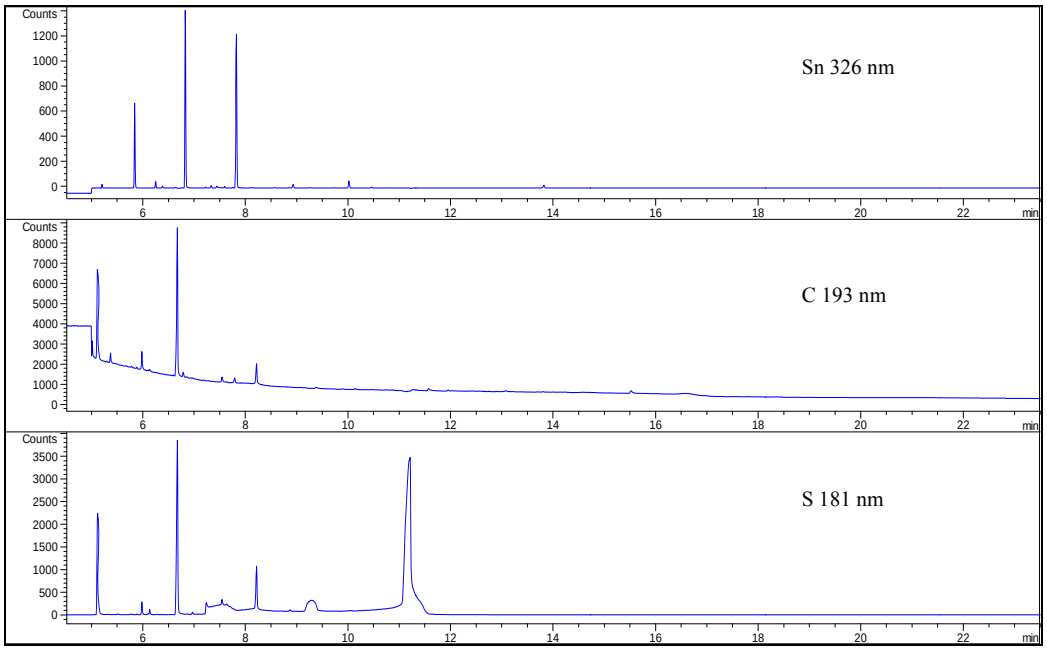


Abbildung 5.28: Vergleich der Chromatogramme vom ZRM PACS-2, Sn-, C- und S-Signal, vor Clean-up

ZRM PACS-2 besitzt nur einen geringen Schwefel-Anteil, der mittels Clean-up vollständig abgetrennt wird. Die Chromatogramme auf der Sn-Linie vor und nach Clean-up sind in Abbildung 5.29 gezeigt.

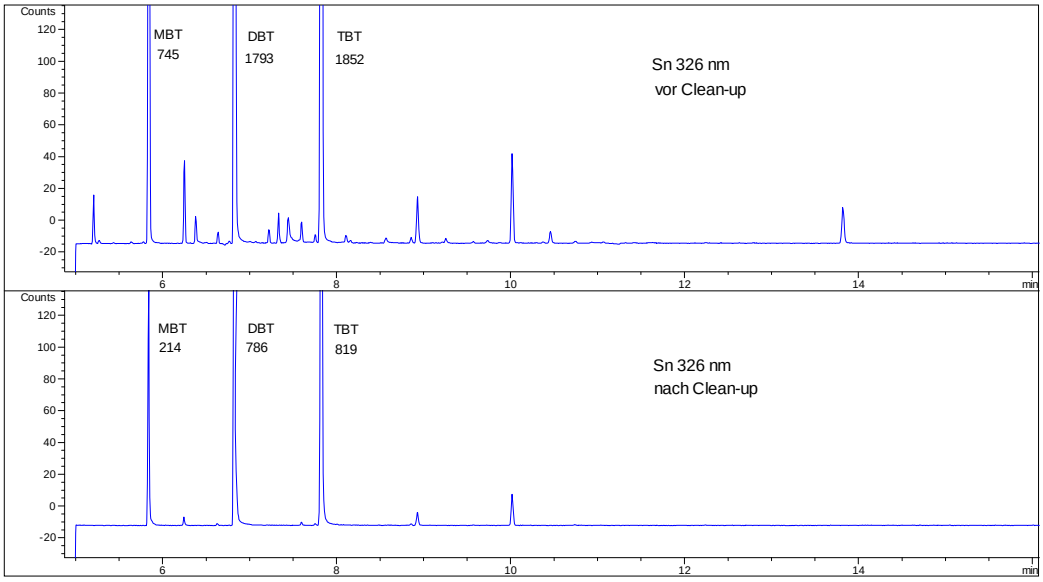


Abbildung 5.29 Vergleich der Chromatogramme vom ZRM PACS-2, Sn-Signal, vor und nach Clean-up (Kieselgel+$AgNO_3$)

Außer deutlicher Intensitätsabnahme ist in den Chromatogrammen vom ZRM PACS-2 im Gegensatz zu SRM 1944 nur wenig Veränderung festzustellen, da schon vor dem Clean-up eine gleichmäßige Basislinie vorhanden war.

Abbildung 5.30 zeigt die Chromatogramme vom ZRM PACS-2, gemessen auf dem C-Signal, vor und nach Clean-up.

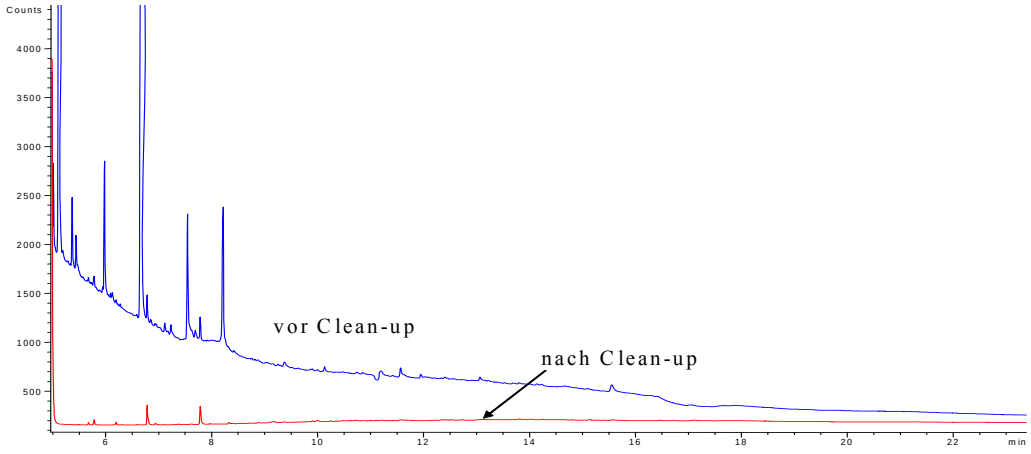


Abbildung 5.30: Vergleich der Chromatogramme vom ZRM PACS-2, C-Signal, vor und nach Clean-up (Kieselgel+$AgNO_3$)

Die Chromatogramme ähneln denen der Standardlösungen. Im Gegensatz zu der bei der SRM 1944 Probe vorliegenden Kohlenstoffmatrix wird die im ZRM PACS-2 vorkommende Kohlenstoffmatrix durch das Clean-up beseitigt.
Mit den bei den Clean-up-Untersuchungen an Standardlösungen mit Derivatisierungsmatrix beobachteten Ergebnissen, lässt sich nicht ausschließen, dass neben einer Bor-Matrix auch eine Kohlenstoff-Matrix zu einer Erhöhung des Sn-Signals führen könnte. Die Ergebnisse mit dem Sediment SRM 1944 schließen die Kohlenstoff-Matrix als Ursache aus. Die aufgearbeitete Sedimentprobe besitzt durch eine MKW Belastung eine beträchtliche Kohlenstoffmatrix (Abbildung 5.27). Obwohl diese durch Clean-up nicht beseitigt wird, besitzen die Proben nach dem Clean-up eine deutlich geringere Signalintensität als vor dem Clean-up. Die Vermutung liegt nahe, dass der Effekt der vor dem Clean-up überhöhten Werte im Wesentlichen von der Bor-Matrix herrührt. Diese lässt sich, im Gegensatz zur Kohlenstoff-Matrix, durch das Clean-up immer vollständig abtrennen.

5.1.6 GC-AED-Methode

Im Folgenden wird die Optimierung der AED-Parameter der GC-AED-Methode beschrieben, durch die eine empfindliche Bestimmung von Organozinnverbindungen erreicht wurde. Als Erstes wurden die Geräteeinstellungen, die die Vorgänge und Reaktionen im Plasma beeinflussen, für die Detektion der OZV optimiert.

5.1.6.1 Emissionslinien

Um ein hohes Nachweisvermögen der Messmethode für Zinn zu erreichen, wurden alle am AED detektierbaren Zinn-Linien (271 nm, 301 nm, 303 nm und 326 nm) auf ihre Signalintensität untersucht. Dazu wurde eine Testlösung, die 14 ethylierte OZV in einer Konzentration von je 100 pg/µl in Hexan enthielt, vermessen. In Abbildung 5.31 sind die ermittelten Signalintensitäten (Peakflächen) bei den 4 Wellenlängen dargestellt.

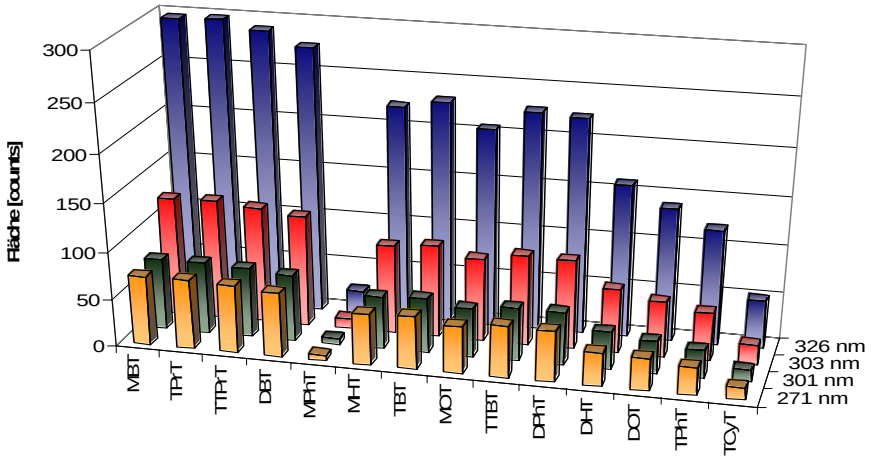


Abbildung 5.31: Abhängigkeit der Signalintensität von der Emissionswellenlänge bei der Bestimmung von 14 OZV (100 pg/µl als Sn)

Die relativen Standardabweichungen für eine Doppelbestimmung sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst:

Tabelle 5.5: Relative Standardabweichungen der Peakflächen bei verschiedenen Wellenlängen (n = 2)

Wellenlänge	*relative Standardabweichung*
326 nm	3,0 - 8,8 %
303 nm	2,8 - 18,6 %
301 nm	55,9 - 67,0 %
271 nm	21,0 - 28,1 %

Der Elektronenübergang bei einer Wellenlänge von 326 nm (längste Wellenlänge des Sn-Spektrums) weist das höchste Signal-Rausch-Verhältnis bei geringster Standardabweichung der Werte auf. Daher wurden alle weiteren Messungen bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

5.1.6.2 Reaktantgase

Die Stabilität und die Anregungsbedingung des Heliumplasmas sind durch Zusatzgase stark beeinflussbar. Für die Bestimmung zinnorganischer Verbindungen werden Sauerstoff, Wasserstoff und zusätzliches Helium, die so genannten Reaktantgase, dem Plasma zugeführt. Eine Standardlösung mit 14 ethylierten OZV mit einer Konzentration von je 50 pg/µl wurde bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Dabei wurde immer jeweils ein Parameter

variiert, die anderen konstant gehalten. Die maximale Signalfläche war dabei das Optimierungskriterium.

Sauerstoff

Die Zuspülung von Sauerstoff kann durch den angelegten Vordruck über eine Ventilschaltung variiert werden. Aus Abbildung 5.32 ist ersichtlich, dass das Zuspülen von Sauerstoff einen großen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Bestimmung von OZV hat. Der Wasserstoffvordruck wurde bei dieser Versuchsreihe konstant bei 9,2 psi gehalten.

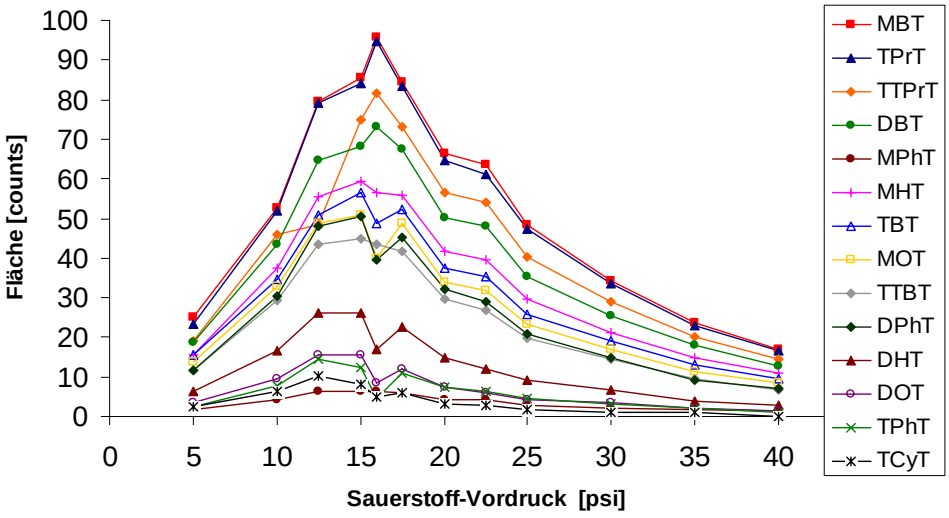


Abbildung 5.32: Abhängigkeit der Signalintensität vom Vordruck des zugespülten Sauerstoffs bei der Bestimmung von 14 OZV; konstanter H_2-Vordruck von 9,2 psi (vgl. Anhang H, Tabelle A.3)

Die Signalintensitäten besitzen Maxima im Bereich von 12 bis 18 psi. Die Maxima sind für die verschiedenen OZV unterschiedlich stark ausgeprägt.

Durch die Zuspülung von Sauerstoff wird möglicherweise bei der Bestimmung von Zinn die Trennung der Kohlenstoff-Metall-Bindung unterstützt, was zu einer Erhöhung der Signalintensität führt. Die Abnahme der Signalintensität bei höherem O_2-Vordruck könnte durch Oxiddepositionen am Entladungsröhrchen begründet sein. Wegen der Komplexität der Einflussparameter ist die Diskussion der Effekte sehr schwierig und im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Wasserstoff

Ebenso wie bei der Optimierung der Sauerstoff-Zuspülung zum Plasma wurde bei der Optimierung der Wasserstoff-Zuspülung durch eine Ventilschaltung der H_2-Vordruck variiert, um eine maximale Signalintensität zu erhalten. Bei der Untersuchung wurde der O_2-Vordruck konstant bei 16 psi gehalten. Aus Abbildung 5.33 ist zu entnehmen, dass auch das Zuspülen von Wasserstoff einen großen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Bestimmung von OZV hat. Hier ist ein Maximum zwischen ca. 9 und 12 psi zu erkennen.

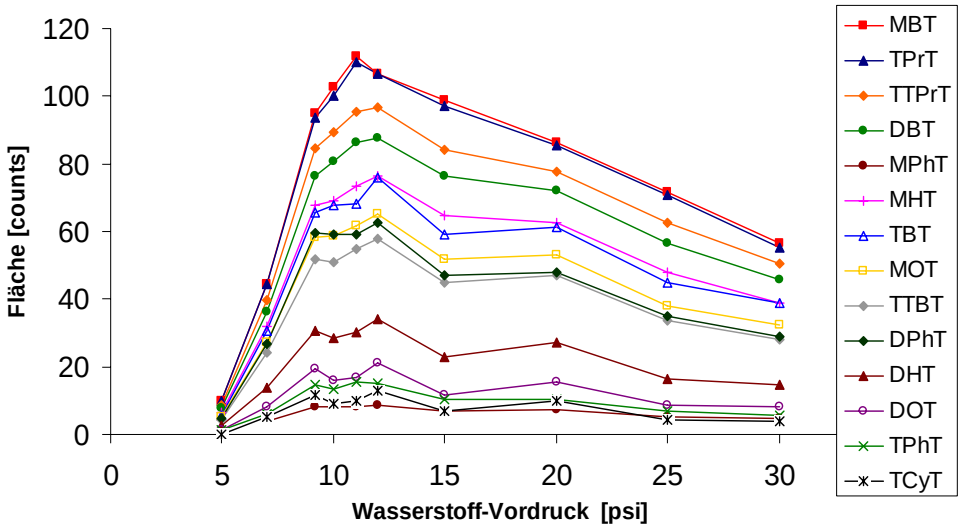


Abbildung 5.33: Abhängigkeit der Signalintensität vom Vordruck des zugespülten Wasserstoffs bei der Bestimmung von 14 OZV, konstanter O_2-Vordruck von 16 psi (vgl. Anhang H, Tabelle A.4)

Die Signalzunahme bei der Bestimmung von Zinn durch das Zuspülen von Wasserstoff ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die durch den zugespülten Sauerstoff begünstigte Oxidbildung reduziert wird.

5.1.6.3 Make-up-Gas

Um eine ausreichende Stabilität des Plasmas zu erreichen, ist das Zuspülen von Helium als so genanntes Make-up-Gas notwendig. Der Einfluss des Helium-Gasstromes auf die Signalintensität wurde ebenfalls anhand der Standardlösung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

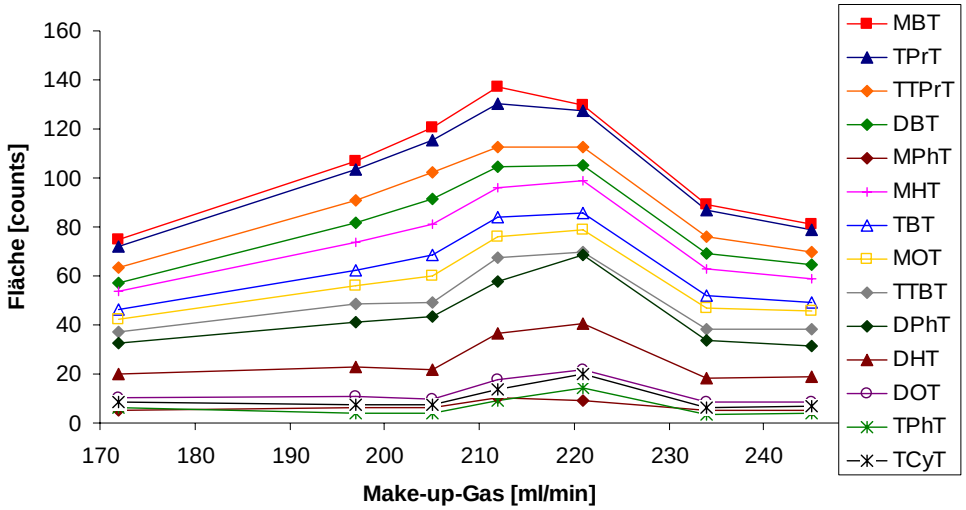


Abbildung 5.34: Abhängigkeit der Signalintensität vom Make-up-Gasstrom bei der Bestimmung von 14 OZV (vgl. Anhang H, Tabelle A.5)

Bei einem Make-up-Gasstrom von 205-230 ml/min ergibt sich bei der Zinnwellenlänge 326 nm ein Signalmaximum. Der Signalintensitätsanstieg rührt wahrscheinlich von der erhöhten Stabilität des Plasmas her. Die Intensitätsabnahme bei höherem Make-up-Gasstrom ist durch einen Verdünnungseffekt und eine kürzere Verweilzeit des Analyten im Plasma zu erklären.

Aufgrund der Untersuchungen zur Optimierung der dem Plasma zugespülten Reaktantgase wurden folgende optimale Bedingungen zur Detektion von OZV am AED verwendet:

- O_2-Vordruck: 16 psi
- H_2-Vordruck: 10 psi
- Helium-Make-up-Gas: 212 ml/min

5.1.6.4 Linearitätsuntersuchung des AED Signals

Die Linearitätsuntersuchung des Sn-Signals bei 326 nm wurde im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 500 ng/µl (12 Messpunkte) an TTBT durchgeführt, da dieses nicht derivatisiert werden muss. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.35 dargestellt.

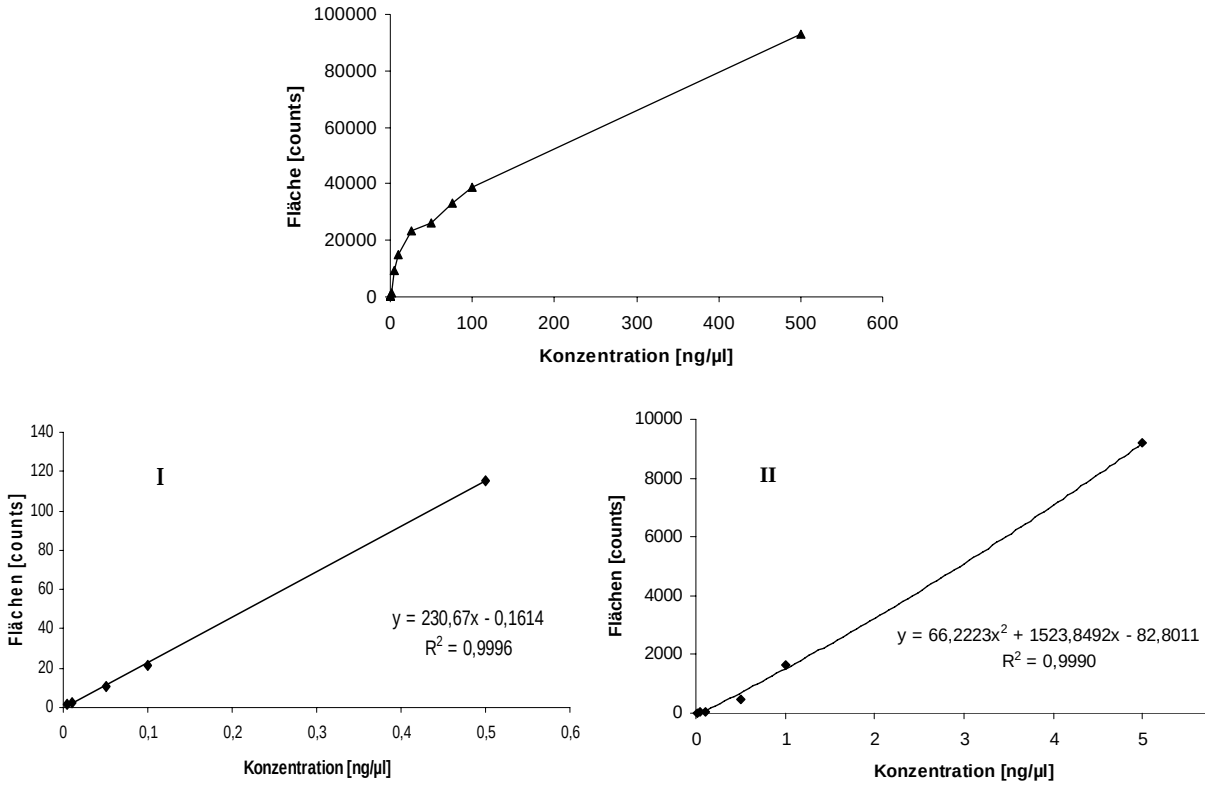


Abbildung 5.35. Linearitätsuntersuchung des Sn-Signals bei 326 nm (0,005 – 500 ng/µl, 12 Messpunkte) anhand von TTBT, Diagramm I und II zeigen Ausschnitte aus dem gesamten Konzentrationsbereich

Das Signal ist nicht über den gesamten Konzentrationsbereich (0,005 - 500 ng/µl) linear. Es weist eine s-förmige Kurve auf mit einem Wendepunkt bei ca. 10 ng/µl und es ist nicht möglich, eine Funktion über den gesamten Konzentrationsbereich zu erstellen. Daher wurde die Linearitätsuntersuchung in mehrere Abschnitte aufgeteilt. Die Funktionen im niedrigen Konzentrationsbereich, in dem die OZV-Analytik durchgeführt wird, und ihre Korrelationskoeffizienten sind in den Diagrammen I und II in Abbildung 5.35 dargestellt. In dem Konzentrationsbereich 0,005 - 0,5 ng/µl ist das Sn-Signal linear. Erweitert man diesen Bereich (0,005 - 5 ng/µl), lässt sich die Funktion über eine Regression zweiter Ordnung anpassen ($R^2 = 0{,}9990$ statt $R^2 = 0{,}9981$ bei linearer Anpassung).

Die komplexe Probenvorbereitung erfordert für die Quantifizierung von OZV die Zugabe eines internen Standards (siehe Kapitel 5.1.6.7). In Abbildung 5.36 sind exemplarisch die Kalibriergeraden von MBT und TBT bei Verwendung des internen Standards TPrT dargestellt. In der vorliegenden Arbeit konnte so im niedrigen Konzentrationsbereich eine zuverlässige Quantifizierung über eine lineare Regression durchgeführt werden. Wurde in

Ausnahmefällen in einem höheren Konzentrationsbereich kalibriert, wurde überprüft, ob eine Regression erster oder zweiter Ordnung vorlag.

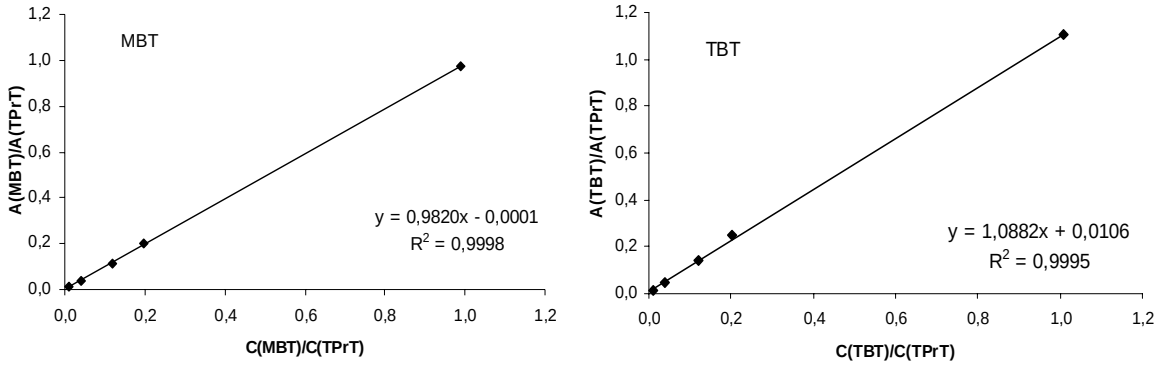


Abbildung 5.36: Kalibriergeraden von MBT und TBT, IS: TPrT, Sn-Signal bei 326 nm, 0,005-0,5 ng/µl MBT und TBT (5 Messpunkte); A=Fläche, C=Konzentration

Bei anderen Fragestellungen, wie z. B. Reinheitsbestimmungen von Standardsubstanzen, in denen andere OZV als Verunreinigungen vorliegen, ist eine einheitliche Funktion über einen großen Konzentrationsbereich erforderlich. Solche Reinheitsbestimmungen müssen auch noch Verunreinigungen von 0,01 % erfassen. Das Sn-Signal ist hierfür wenig geeignet.
Eine Alternative für die AED-Detektion ist das C-Signal. In Abbildung 5.37 ist die Linearität des C-Signals bei 496 nm im Bereich von 0,1 bis 1000 ng/µl (11 Messpunkte) dargestellt.

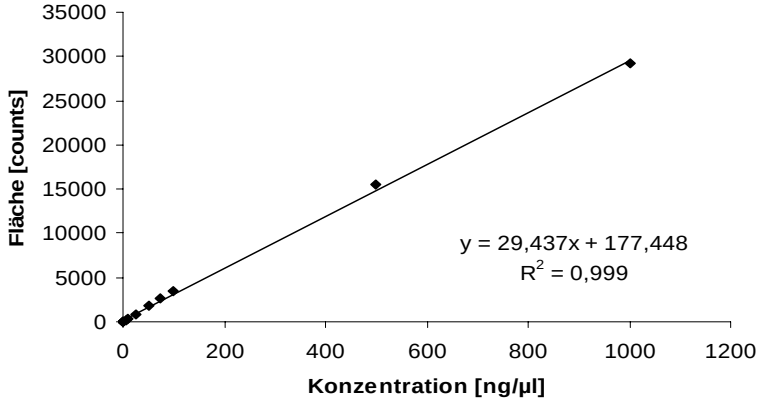


Abbildung 5.37: Linearitätsuntersuchung des C-Signals bei 496 nm (0,1 – 1000 ng/µl, 11 Messpunkte) anhand von TTBT

Das C- Signal verhält sich im Gegensatz zum Sn-Signal über den gesamten Bereich linear ($R^2 = 0,999$).

5.1.6.5 Wiederholbarkeit bei Mehrfachinjektionen

Anhand der Testlösung mit 14 OZV, jeweils in einer Konzentration von 100 pg/µl, wurde die Stabilität des Sn-Signals bei Mehrfachinjektionen am GC-AED bestimmt. Die Lösung, abgefüllt in separaten GC-Vials, um Aufkonzentrationseffekte zu vermeiden, wurde jeweils zehnmal hintereinander eingespritzt. Die erste Messung erfolgte direkt nach Zünden des Plasmas. In Abbildung 5.38 sind die Peakflächen aufgetragen. Die Signalintensität ist während der ersten 4 Einspritzungen nicht konstant, stabilisiert sich aber nach einer gewissen Zeit. Die relativen Standardabweichungen der Peakflächen lagen für die 14 OZV zwischen 5,1 % und 31,5 %.

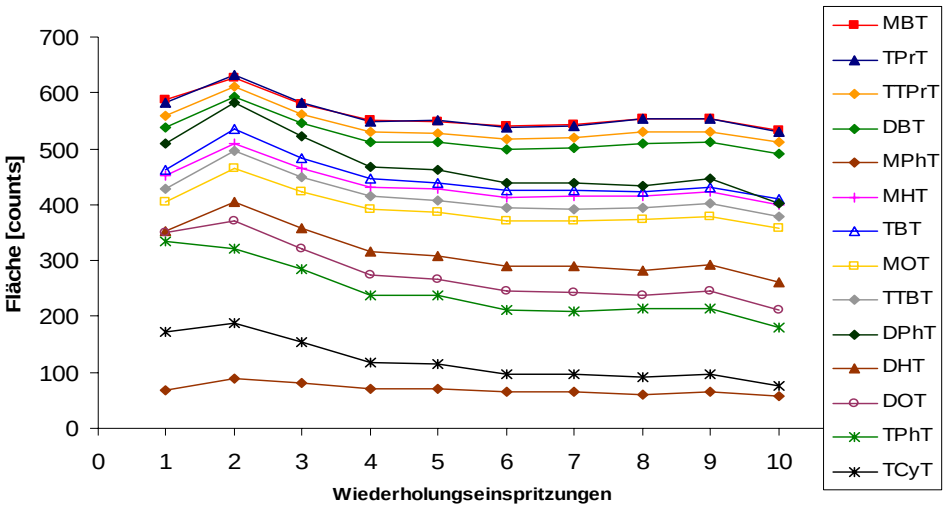


Abbildung 5.38: Wiederholungseinspritzung einer Standardlösung mit 14 OZV (je 100 pg/µl), erste Messung direkt nach Zünden des Plasmas

Bei Wiederholungseinspritzungen nach einer zuvor gelaufenen Messreihe zeigte die Signalintensität geringe Schwankungen mit einer relativen Standardabweichung zwischen 3,8 % und 8,4 %.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde nach dem Zünden des Plasmas eine Stabilisierungszeit von ca. 1 Stunde gewählt. Nach einem Vorlauf von 2 Hexan-Injektionen und einer Standardproben-Injektion waren stabile Messbedingungen erreicht.
Die relative Standardabweichung bei Mehrfachinjektionen ist stark abhängig von der Konzentration der Testlösung (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Konzentrationsabhängigkeit der relativen Standardabweichung bei Mehrfachinjektionen (n=6)

Konzentration [pg/µl]	*50*	*500*	*5000*
TTPrT			
Rel. Stabw. [%]	36,1	9,5	2,2
TTBT			
Rel. Stabw. [%]	32,0	8,8	1,5

Wie zu erwarten, ist die relative Standardabweichung bei niedrigeren Analytkonzentrationen größer.

5.1.6.6 Response, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Mittels AED ist nach Angaben des Geräteherstellers eine elementspezifische Kalibrierung unabhängig von der Art der zu bestimmenden Verbindungen möglich. Durch die hohe Anregungsenergie im Heliumplasma soll eine vollständige Aufspaltung aller Bindungen erfolgen.

In dieser Arbeit zeigte sich, dass diese Unabhängigkeit für die Detektion von Organozinnverbindungen nicht zutrifft.

Verglichen wurden zunächst die Response (Respons = Signalfläche/Masse des Analyten) von TTPrT, TTBT und TTOT, da diese schon in einer flüchtigen, thermisch stabilen Form vorliegen und keine vorherige Derivatisierung notwendig ist. Somit können Einflüsse der Probenvorbereitung ausgeschlossen werden. Durch On-column-Injektion wurde Diskriminierungen vonseiten des Injektionssystems vorgebeugt. Abbildung 5.39 zeigt die Chromatogramme der drei tetrasubstituierten Verbindungen in verschiedenen Konzentrationen (50 pg/µl, 500 pg/µl und 5000 pg/µl als Sn).

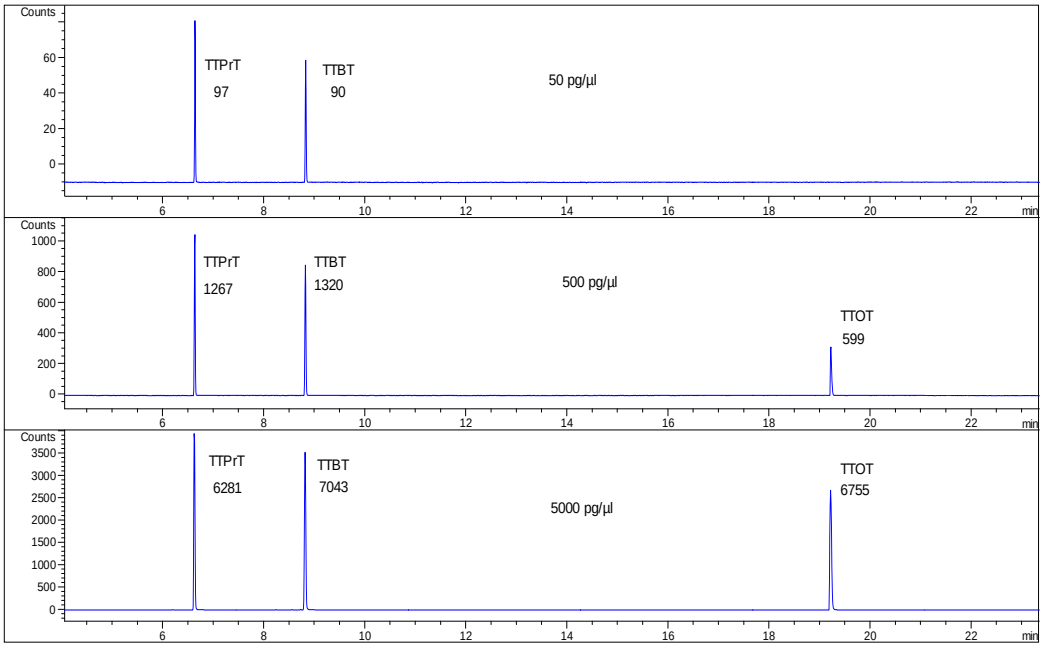


Abbildung 5.39: Chromatogramme von Standardlösungen mit TTPrT, TTBT und TTOT in unterschiedlichen Konzentrationen (50, 500 und 5000 pg/µl als Sn), On-column-Injektion

Die drei Verbindungen besitzen deutlich unterschiedliche Peakflächen bei gleichen Konzentrationen. Der Respons scheint mit der Kettenlänge der Alkylgruppen abzunehmen und damit eine Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome der organischen Gruppen aufzuweisen. Es wurde untersucht, ob diese Beobachtung allgemein auch für andere OZV zutrifft.

Abbildung 5.40 zeigt das typische Chromatogramm von 15 ethylierten OZV, die jeweils in einer Konzentration von 150 pg/µl (als Sn) vorliegen.

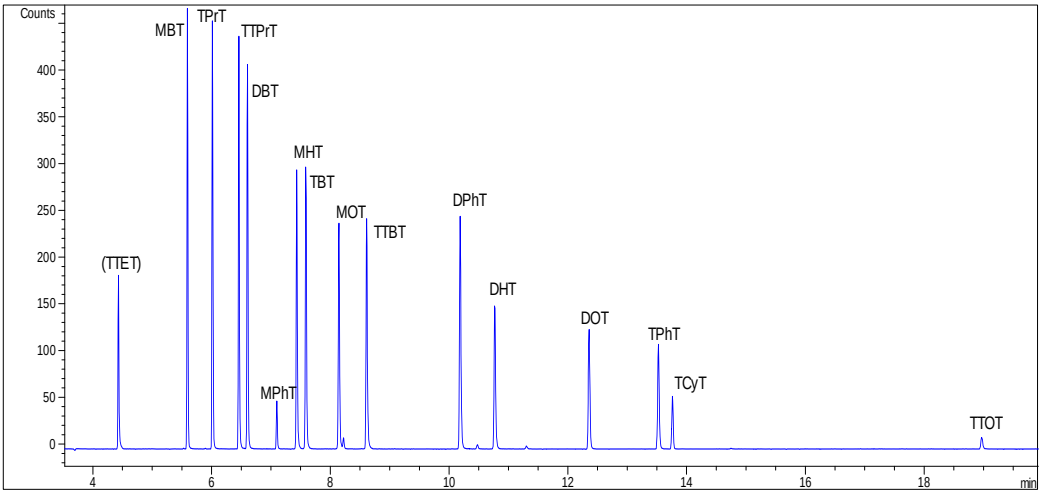


Abbildung 5.40: Chromatogramm einer Standardlösung mit 15 OZV (jeweils 150 pg/µl)

Deutlich zu erkennen ist die mit steigender Größe der organischen Reste abnehmende Empfindlichkeit (Peakflächen). Eine Ausnahme bildet MPhT mit einem geringen Respons trotz eines geringen organischen Anteils.

Die mit einem höheren Anteil an Kohlenstoff in der Verbindung abnehmende Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Zinn könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Zahl der für die Anregung des Zinns zur Verfügung stehenden angeregten Heliumatome durch erhöhte Stoßreaktionen mit Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen abnimmt. Auch könnte das emittierte Licht durch einen höheren Anteil an Atomen im Plasma absorbiert werden und nicht mehr den Detektor erreichen. Eine weitere Ursache könnte eine unvollständige Aufspaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindungen sein. Die Ursache für die unterschiedlichen Response konnte nicht abschließend geklärt werden.

Außer den Responsen wurden die Nachweis (NG)- und Bestimmungsgrenzen (BG) von allen in dieser Arbeit untersuchten OZV bestimmt. Eine Lösung mit 14 OZV wurde mehrfach derivatisiert, um Einflüsse der Probenvorbereitung auszuschließen, und ihre Response, NG und BG mit dem Sn-Signal 326 nm am GC-AED-System wurden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden über das Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 bzw. 9:1 abgeschätzt. Ausführlich wird im Kapitel 5.1.7 auf die Bestimmung der NG und BG eingegangen.

Tabelle 5.7: Response, Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der OZV bei der Bestimmung mittels GC-AED

Verbindung	*Ret.-Zeit [min]*	*Response [counts/pg (Sn)] bei 25 pg*	*Response [counts/pg (Sn)] bei 100 pg*	*NG [pg]*	*BG [pg]*
MBT	5,594	1,31	1,92	2	4
TPrT	6,015	1,41	2,12	2	4
TTPrT	6,460	1,39	2,10	2	4
DBT	6,605	1,26	1,98	2	4
MPhT	7,099	0,12	0,30	10	18
MHT	7,435	0,78	1,52	5	8
TBT	7,589	0,92	1,74	3	7
MOT	8,145	0,44	1,18	7	10
TTBT	8,612	0,69	1,66	7	10
DPhT	10,187	0,31	1,23	10	15
DHT	10,770	0,19	1,05	15	20

Verbindung	Ret.-Zeit [min]	Response [counts/pg (Sn)] bei 25 pg	Response [counts/pg (Sn)] bei 100 pg	NG [pg]	BG [pg]
DOT	12,358	0,04	0,84	22	35
TPhT	13,526	0,03	0,37	25	40
TCyT	13,762	0,03	0,55	25	40

In der Literatur werden absolute Nachweisgrenzen zwischen 0,05 und 5 pg (als Sn) für OZV angegeben. Die unterschiedlichen Empfindlichkeiten resultieren aus der Verwendung unterschiedlicher Sn-Linien und leichten Varianzen im Helium-Make-up-Gas-Fluss (150-320 ml/min) und dem Wasserstoff- (20-70 psi) und Sauerstoff-Vordruck (17-35 psi) [41, 75, 78, 103, 105, 142, 144].

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, liegen im Vergleich zu denen aus der Literatur relativ hoch. Die Ermittlung der Grenzen wurde durchgeführt, nachdem das Entladungsröhrchen schon Alterungserscheinungen zeigte. Erfordert eine Messaufgabe eine höhere Empfindlichkeit, sind bei Verwendung eines neuen Entladungsröhrchens Nachweisgrenzen von ca. 1-2 pg zu erreichen. Unter optimalen Bedingungen wurde bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 für TTBT eine Nachweisgrenze von 1,5 pg erreicht.

Da wegen der unterschiedlichen Response der einzelnen Verbindungen bei der Quantifizierung der OZV keine verbindungsunabhängige Kalibrierung möglich ist, wurden bei den Untersuchungen in dieser Arbeit alle zu bestimmenden Verbindungen einzeln kalibriert.

5.1.6.7 Auswertung der Messergebnisse

Die Quantifizierung von OZV erfolgt über Kalibriergeraden, in denen die OZV/IS-Peakflächenverhältnisse gegen die OZV/IS-Konzentrationsverhältnisse aufgetragen werden. Als IS können chemische Standards oder im Falle von GC-MS auch Isotopenstandards (siehe Kapitel 5.2.1.2) eingesetzt werden. Bei der Bestimmung von OZV mit einem GC-AED-System können nur chemische interne Standards verwendet werden, da die Detektion verschiedener Zinnisotope nicht getrennt möglich ist. Chemische Standards müssen so gewählt werden, dass die Substanzen in Umweltproben nicht enthalten sind und eine ähnliche Struktur und damit ein ähnliches chemisches Verhalten wie die Zielanalyten aufweisen.

Hierfür wurde Tripropylzinn (TPrT) bzw. eine Standardmischung aus Monoheptylzinn (MHT), Diheptylzinn (DHT), TPrT und Tetrapropylzinn (TTPrT) verwendet.

An Sedimentdotierungen wurde die Auswertung mit TPrT als einzigem internem Standard für die Quantifizierung von MBT, DBT, TBT und TTBT im Vergleich zur Auswertung mit unterschiedlichen internen Standards für verschiedene OZV untersucht. Dabei wurden MHT für monosubstituierte, DHT für disubstituierte, TPrT für trisubstituierte und TTPrT für tetrasubstituierte OZV benutzt. Die Verwendung von gleichsubstituierten IS soll das unterschiedliche Verhalten von verschieden hoch substituierten OZV während der Probenvorbereitung, insbesondere bei der Extraktion und Derivatisierung, bei der Quantifizierung berücksichtigen. Neben ähnlichem chemischem Verhalten sollte auch eine möglichst zeitnahe Elution von IS und Analyt bei der chromatgraphischen Trennung vorliegen. In Abbildung 5.41 zeigt die Lage der 4 internen Standards innerhalb des Chromatogramms.

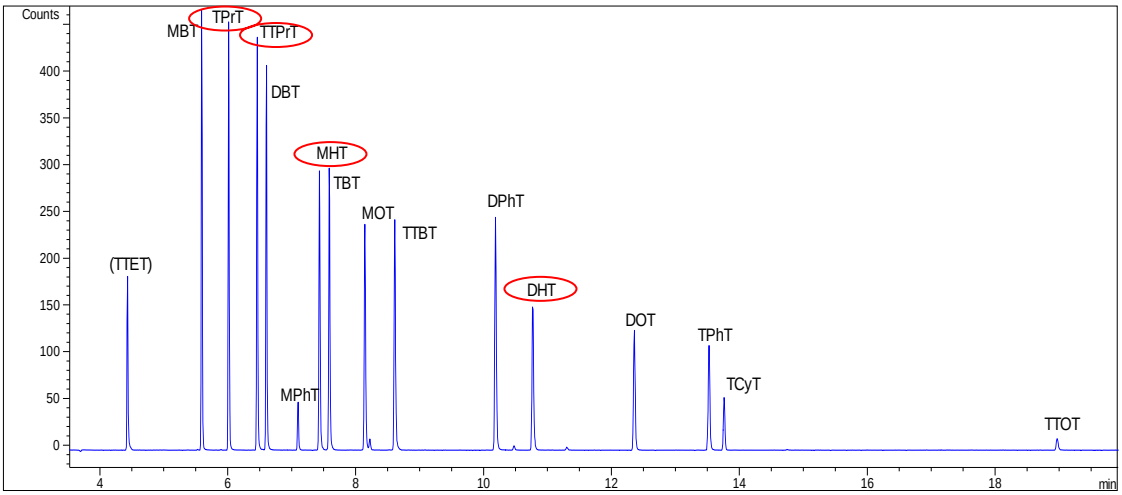


Abbildung 5.41: Chromatogramm einer OZV-Standardlösung mit 4 internen Standards (jeweils 150 pg/µl)

Bei Sedimentdotierungen erwies sich TPrT als geeigneter IS für die Quantifizierung aller Butylverbindungen. Die Abweichungen zwischen der Auswertung über TPrT als Einzelstandard und der Auswertung über die Standardmischung MHT, DHT, TPrT und TTPrT lagen zwischen 1,3 % und 3,6 %.

Auch beim ZRM PACS-2 erwiesen sich die Auswertung über TPrT und die Standardmischung als gleichwertig. Dieses lässt sich aber nicht für alle Sedimente und Probenvorbereitungen verallgemeinern. In den Abbildungen 5.42, 5.44 und 5.45 sind die

Ergebnisse der Quantifizierungen für drei unterschiedliche Flusssedimente dargestellt. Es wurden MBT, DBT, TBT und bei einem Sediment TTBT einerseits nur mit TPrT, andererseits mit den entsprechend substituierten IS ausgewertet.

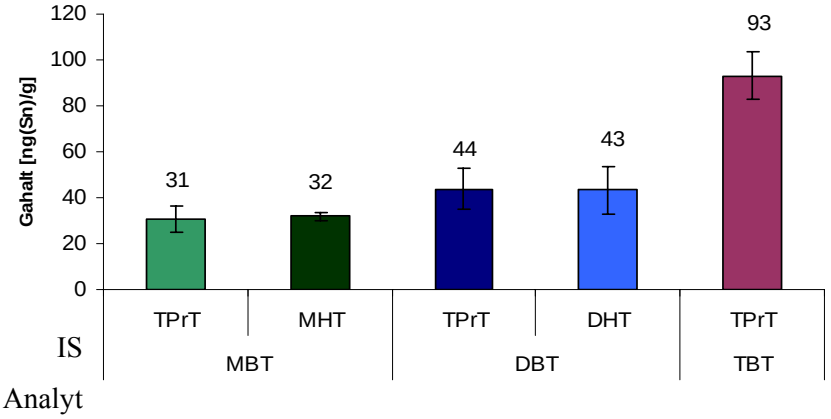


Abbildung 5.42: Vergleich der Auswertung über Einzelstandard und Standardmischung, Sed.-Wf

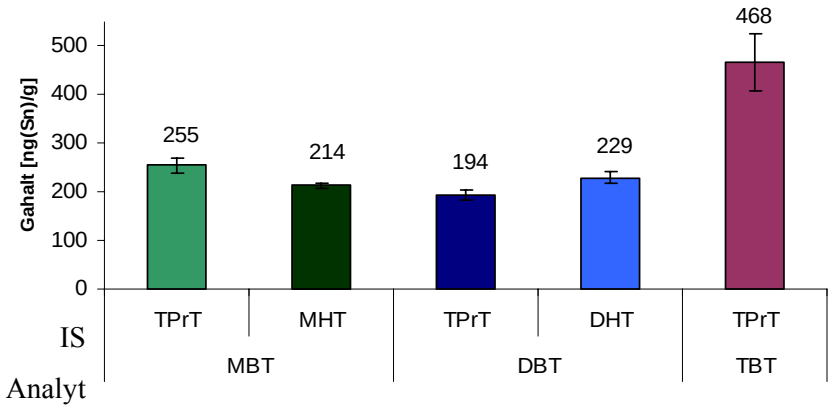


Abbildung 5.43: Vergleich der Auswertung über Einzelstandard und Standardmischung, Sed.-Ef

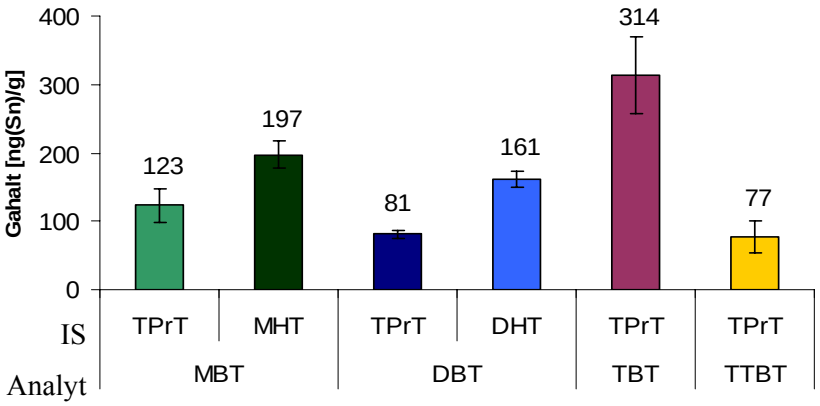


Abbildung 5.44: Vergleich der Auswertung über Einzelstandard und Standardmischung, Sed.-Eo

Der Unterschied der Auswertung von MBT und DBT mit dem Standardgemisch gegenüber der Auswertung mit dem Einzelstandard ist abhängig von der Art des Sediments. Für Sed.-Wf ergeben die beiden Auswertungsvarianten gleiche Gehalte. Für Sed.-Ef und insbesondere Sed.-Eo sind Unterschiede erkennbar. Überlegen ist die Auswertung mit dem Standardgemisch besonders bei dem originalfeuchten Sediment Sed.-Eo. Es ist davon auszugehen, dass durch die Verwendung von MHT als IS für MBT unvollständige Derivatisierungsreaktionen ausgeglichen werden. Probleme bei der Derivatisierung betreffen immer zunächst die niedersubstituierten OZV, da diese mehrfach ethyliert werden müssen. Für die Quantifizierung von OZV ist daher der Einsatz des IS-Gemisches mit allen Substitutionsstufen wichtig.

5.1.7 Validierung der GC-AED-Methode

Unter Validierung versteht man gemäß der DIN EN ISO 8402 [146] die „Bestätigung aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen Forderungen für einen speziellen, beabsichtigten Gebrauch erfüllt worden sind".

Die Validierung von Prüfverfahren besteht aus drei wesentlichen Schritten, der Charakterisierung des Prüfverfahrens, dem Vergleich mit den Qualitätsanforderungen sowie dem Nachweis der Erfüllung. Die Charakterisierung des Prüfverfahrens beinhaltet die präzise Beschreibung des Prüfverfahrens einschließlich der Verfahrensschritte Probenahme, Probenvorbereitung, Extraktion und analytische Bestimmung (behandelt in den vorherigen Kapiteln) sowie die Ermittlung der Verfahrensgrößen zur Feststellung der Leistungsfähigkeit im Anwendungsbereich.

Für die GC-AED-Methode wurden folgende Verfahrensgrößen für die Validierung untersucht:

- Kalibrierung
- Bereichsgrenzen
- Genauigkeit (Präzision und Richtigkeit)
- Trennschärfe

Kalibrierung

Zu den Kenngrößen der Kalibrierfunktion gehören der Linearitätsbereich und die Empfindlichkeit. Der Linearitätsbereich ist derjenige Gehaltsbereich des Analyten, innerhalb dessen der Zusammenhang zwischen Analytgröße und Messgröße im Rahmen der

Messgenauigkeit als linear betrachtet werden kann. Die Steigung der Kalibrierfunktion spiegelt die Empfindlichkeit des Analysenverfahrens wider. Bei einer linearen Kalibrierfunktion ist die Empfindlichkeit unabhängig vom Analytgehalt. In Kapitel 5.1.6.4 wurde die Linearität der Kalibrierfunktion im niedrigen Konzentrationsbereiche (5-500 pg/µl, Abbildung 5.36) gezeigt.

Für die Kenngrößenbestimmung der Kalibrierfunktionen der Butylzinnverbindungen (IS TPrT) mit der GC-AED-Methode wurden im Konzentrationsbereich von 5-500 pg/µl 5 Messpunkte aufgenommen. In dem gewählten Konzentrationsbereich wurden in dieser Arbeit die OZV quantifiziert.

Die einzelnen Konzentrationen sowie die erhaltenen Peakflächen sind im Anhang H, Tabelle A.6 aufgeführt. Aus den Daten wurden die wichtigsten Kenngrößen mit der Software Kalibo nach DIN 38402 Teil 51 [147] berechnet und in Tabelle 5.8 zusammengestellt.

Tabelle 5.8: Kenngrößen der Kalibrierfunktionen der Butylzinnverbindungen (IS TPrT), GC-AED Sn-Signal 326 nm

	MBT	***DBT***	***TBT***	***TTBT***
Vorläufiger Arbeitsbereich [pg(Sn)/µl]	5-500	5-500	5-500	5-500
Ergebnis des Linearitätstests		linear		
Anzahl der Kalibrierpunkte	5	5	5	5
Steigung der Kalibrierfunktion b	0,982	1,041	1,088	1,122
Achsenabschnitt a	-0,0001	-0,034	0,011	0,015
Bestimmtheitsmaß R^2	0,9999	0,9972	0,9997	0,9998
Reststandardabweichung s_y	0,006	0,037	0,012	0,010
Verfahrensstandardabweichung s_{xo}	0,006	0,035	0,011	0,009
Verfahrensvariationskoeffizient V_{xo} [%]	2,308	12,966	3,979	3,216

Die Kalibrierung stellt prinzipiell eine Näherung dar, deren Präzision durch die Reststandardabweichung (s_y) ausgedrückt wird. Die Reststandardabweichung quantifiziert die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade. Wird die Empfindlichkeit (b) der Kalibrierfunktion hinzugezogen, ergibt sich nach Gleichung 5.1 die Verfahrensstandard-abweichung (s_{xo}), die die Leistungsfähigkeit des Analysenverfahrens beschreibt [147].

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b} \qquad \textbf{Gleichung 5.1}$$

Aussagekräftiger jedoch ist beim Vergleich verschiedener Analysenverfahren die Angabe des Verfahrensvariationskoeffizienten (V_{xo}):

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\overline{X}} \cdot 100\% \qquad \textbf{Gleichung 5.2}$$

mit $\overline{X}$ = Mittelwert der Standardkonzentrationen x_i der Kalibrierung

Für MBT, DBT, TBT und TTBT lagen in den vorliegenden Konzentrationsbereichen die Verfahrensvariationskoeffizienten zwischen 2,3 und 13,0 %.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens, ausgedrückt über die Steigung der Kalibrierfunktion, ist bei der Kalibrierung mit internem Standard bei der Darstellung der Peakflächenverhältnisse gegen die Konzentrationsverhältnisse nicht ersichtlich. Die Steigungen b der Kalibrierfunktionen (siehe Tabelle 5.8) sind ein Maß für das detektierte Responsverhältnis von OZV-Analyt zum internen Standard. Sie liegen sehr nahe beim theoretischen Wert b = 1.

Bereichsgrenzen

Im Rahmen der Methodenvalidierung wurden als Bereichsgrenzen die Nachweis (NG)- und die Bestimmungsgrenze (BG) ermittelt. Ein Analyt gilt als nachgewiesen, wenn sich das Signal der Analysenprobe signifikant vom Leerwert unterscheidet. Aus dem kleinsten Signal, das eine solche Unterscheidung zulässt, erhält man über die inverse Kalibrierfunktion einen Gehalt, den man als Nachweisgrenze bezeichnet. NG und BG können nach DIN 32645 [148] über zwei Methoden bestimmt werden, die Leerwertmethode und die Kalibriermethode. Erstere lässt sich in diesem Falle nicht anwenden, da sich im Regelfall keinerlei Blindwert im Chromatogramm integrieren lässt. Mit der Verfahrensstandardabweichung aus Tabelle 5.8 können über die Kalibriermethode die NG und BG über eine Schnellschätzung berechnet werden:

$NG = 4\ s_{xo}$

$BG = 11\ s_{xo}$

Mittels der Kalibriermethode erhält man sehr niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für OZV gemessen mit der GC-AED-Methode (MBT: 0,03/0,07 pg; DBT: 0,14/0,39 pg; TBT: 0,04/0,12 pg; TTBT: 0,04/0,10 pg). Diese liegen niedriger als die tatsächlich nachweisbaren Konzentrationen, da der Kalibrierbereich nicht eng genug um die Bereichsgrenzen liegt. Für

die Bestimmung der Kenngrößen der Kalibrierung wurde der Bereich gewählt, in dem die Analytik der OZV durchgeführt wurde. Daher wurde für die Ermittlung der NG und BG von OZV das Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 bzw. 9:1 verwendet [149]. Diese ist die am weitesten verbreitete Methode zur Ermittlung der NG und BG. Durch die Wahl dieser Methode lassen sich daher die in dieser Arbeit gefundenen Grenzen am besten mit denen aus der Literatur vergleichen. In Tabelle 5.7 in Kapitel 5.1.6.6 wurden die auf diese Weise ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für 14 OZV zusammengestellt.

Genauigkeit

Die Genauigkeitskenngrößen umfassen Angaben bezüglich Präzision, Richtigkeit und Ergebnisunsicherheit. Die Präzision gibt die Streuung unabhängiger Analysenergebnisse aus derselben Probe wieder und charakterisiert die zufälligen Fehler des Messverfahrens. Quantifiziert wird die Präzision durch die Standardabweichung (s) der Ergebnisse, die unter Wiederhol- (in einem Labor unter gleichen Bedingungen) bzw. Vergleichsbedingungen (in verschiedenen Laboren, aber gleiche Methode) erhalten werden. Zu unterscheiden ist auch zwischen der Messpräzision (Schwankungen der Ergebnisse, verursacht durch das Analysengerät) und der Methodenpräzision (Schwankungen der Ergebnisse, verursacht durch die Gesamtmethode).

Die Richtigkeit ist eine qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der Abweichung der Analysenergebnisse vom ‚wahren' Wert und gibt Aufschluss über die systematischen Fehler der Methode. Die Ergebnisunsicherheit beinhaltet Beiträge unbekannter systematischer Abweichungen, soweit sie abschätzbar sind, sowie zufälliger Abweichungen. Angegeben wird sie als Standardunsicherheit.

Die Quantifizierung der OZV erfolgt durch einen IS, TPrT, bzw. durch vier IS, TTPrT, TPrT, DHT und MHT, die in der Messlösung enthalten sind. Infolgedessen können Injektionsfehler als typische Einflussgrößen der Präzision ausgeschlossen werden. Um eine gute Messpräzision zu erhalten, muss am GC-AED-System die Konstanz des Temperaturprogramms, sowie des eingestellten Trägergas-, Make-up-Gas- und Hilfsgas-stroms gewährleistet sein. Die Messpräzision wird hauptsächlich von der Stabilität des Plasmas bestimmt. Die Bedingungen im Plasma haben direkten Einfluss auf die Detektion der einzelnen Elemente. Es wurde darauf geachtet, dass das Plasma vor den Messungen konditioniert wurde, d.h. es wurde 1 Stunde vor der Messung gezündet und es wurden Hexan und eine Standardlösung vor Beginn der Messreihe injiziert. Nicht direkt beeinflussbar sind aber die durch Ablagerungen bedingte Alterung des Entladungsröhrchens und

Matrixeinflüsse. Matrixeffekte sind wesentlich abhängig von der Zusammensetzung der Messlösungen. Die notwendige Derivatisierung der Proben und die anschließende Flüssig-Flüssig-Extraktion vor der Messung der OZV haben ebenfalls Einfluss auf die Messpräzision, obwohl diese Schritte vor allem die Methodenpräzision beeinflussen. In die Methodenpräzision gehen zusätzlich noch die Extraktion der Analyten aus der Probenmatrix und das Clean-up-Verfahren mit ein.

Die Präzision unter Wiederholbedingungen wurde sowohl für die Messung als auch für die Methode an Standardlösungen bestimmt. Dabei wurde die Messpräzision für vier OZV in einer Standardlösung, die einmal derivatisiert und viermal injiziert wurde, über den IS TPrT ermittelt. Für die Bestimmung der Methodenpräzision (bezogen auf die Derivatisierung von Standardlösungen) wurde die Standardlösung viermal separat derivatisiert und quantifiziert. Tabelle 5.9 zeigt neben den Ergebnissen für die Präzision auch die Resultate für die Richtigkeit, ausgedrückt als (Istwert-Sollwert)/Sollwert. Die Quantifizierung erfolgte über eine lineare Kalibrierfunktion, für die die Standardlösungen der einzelnen Konzentrationen ebenfalls viermal injiziert (Messpräzision), bzw. viermal derivatisiert (Methodenpräzision) wurden.

Tabelle 5.9: Präzision und Richtigkeit der GC-AED Methode für 4 OZV, Auswertung über IS TPrT

	Messpräzision				***Methodenpräzision***			
Verbindung	*Sollwert*	*Ist-Wert*	*(Ist-Soll)/Soll*	*RSD*	*Sollwert*	*Ist-Wert*	*(Ist-Soll)/Soll*	*RSD*
	[pg]	*[pg]*	*[%]*	*[%]*	*[pg]*	*[pg]*	*[%]*	*[%]*
MBT	97,8	98,4	0,6	4,4	60,4	63,1	4,5	7,1
DBT	223,2	224,6	3,5	4,0	60,2	52,6	- 12,6	16,7
TBT	1158,6	1207,2	4,2	4,2	60,2	60,0	- 0,3	6,0
TTBT	137,6	135,6	- 1,5	3,3	60,5	64,1	5,9	5,6

Die relativen Abweichungen zum Sollwert sowie die Wiederholstandardabweichungen sind bei der Methodenpräzision mit einer Ausnahme durchweg höher als bei der Messpräzision.

Trennschärfe

Die Trennschärfe eines Verfahrens beinhaltet Aussagen über die Selektivität, die Spezifität und das Auflösungsvermögen. Die Selektivität ist die Fähigkeit einer Methode, verschiedene, nebeneinander zu bestimmende Komponenten ohne gegenseitige Störungen zu erfassen und sie somit eindeutig zu identifizieren. Die Spezifizität ist die Fähigkeit einer Methode, eine

Substanz oder eine Substanzklasse ohne Verfälschung durch andere in der Probe vorhandene Komponenten zu erfassen und sie somit eindeutig zu identifizieren. Analysenverfahren sind spezifisch, wenn sie für einen Analyten vollständig selektiv sind.
Die Detektion mittels AED auf der Sn-Linie bei 326 nm ist eine spezifische Methode zur Bestimmung von Zinn in Analyten. Die GC-AED ist selektiv für Organozinnverbindungen, wobei die gaschromatographische Trennung eine Auflösung der Signale bis zur Basislinie ermöglicht.
Durch Matrixeffekte kann es aber zu Störungen der Sn-Detektion kommen und zu einer Verschlechterung der Auflösung durch ein erhöhtes Signal-Rausch-Verhältnis. Daher ist ein Clean-up-Verfahren für die Bestimmung von OZV in stark matrixbelasteten Sedimentproben zu empfehlen.

5.2 Methodenvergleich

Beim Methodenvergleich werden verschiedene Methoden hinsichtlich ihrer Eignung für die OZV-Bestimmung und hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Ergebnisse geprüft. Als Trenn- und Detektionsmethoden für OZV kommen neben der GC-AED hauptsächlich die GC-MS und HPLC-MS in Frage.

5.2.1 GC-MS-Methode

Als Vergleichsmethode zur GC-AED wurde die GC-MS eingesetzt. In diesem Kapitel werden einige charakteristische Kenngrößen der GC-MS bei der Bestimmung von OZV beschrieben, wie die Linearität, die Response, die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und die Ionen, die als Quantifier und Qualifier ausgewählt wurden. Ferner werden die verwendeten internen Standards, die Sedimentuntersuchungen mittels GC-AED und GC-MS, sowie Vor- und Nachteile der beiden Methoden diskutiert.
Da die GC-MS im Gegensatz zur GC-AED eine weit verbreitete Methode in der Analytik ist, wird auf gerätespezifische Optimierungsschritte nicht im Detail eingegangen. Die optimierten Einstellungen sind im Anhang G zusammengefasst.

5.2.1.1 Kenngrößen der GC-MS bei der OZV-Bestimmung

Die Linearität der Kalibrierfunktionen der Butylzinnverbindungen (IS TPrT) mit der GC-MS-Methode wurde im Konzentrationsbereich von 5-500 pg/µl (5 Messpunkte) geprüft. In Abbildung 5.45 sind die Funktionen von MBT und TBT dargestellt. Die einzelnen Konzentrationen sowie die erhaltenen Peakflächen sind im Anhang H, Tabelle A.7 aufgeführt.

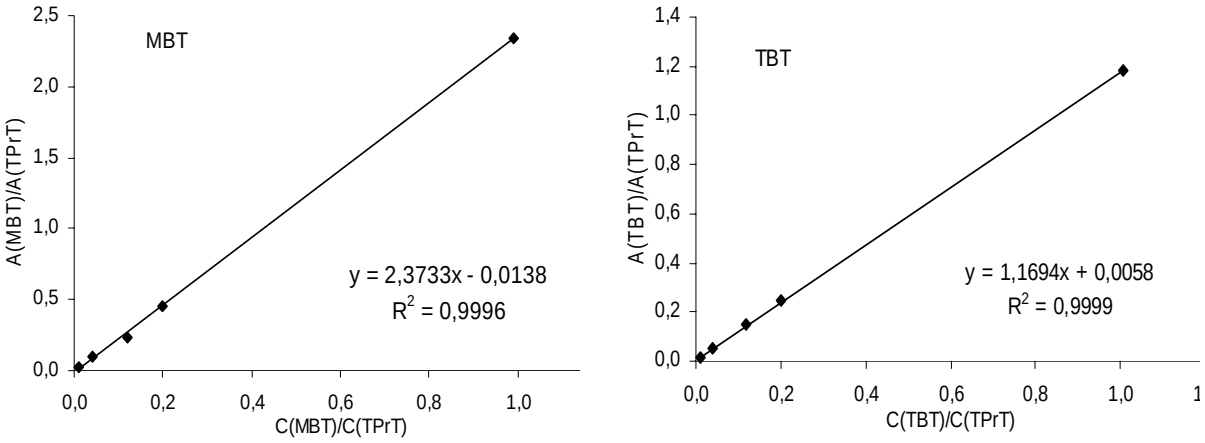


Abbildung 5.45: Kalibriergeraden von MBT und TBT, IS: TPrT, GC-MS im SIM-Modus, 5-500 pg/µl (5 Messpunkte); A=Fläche, C=Konzentration

Die Kalibrierfunktionen besitzen Regressionen erster Ordnung. Aus den Daten der Linearitätsprüfung wurden die wichtigsten Kenngrößen nach DIN 38402 Teil 51 [147] berechnet und in Tabelle 5.10 zusammengestellt.

Tabelle 5.10: Kenngrößen der Kalibrierfunktionen der Butylzinnverbindungen, GC-MS im SIM-Modus

	MBT	***DBT***	***TBT***	***TTBT***
Vorläufiger Arbeitsbereich [pg(Sn)/µl]	5-500	5-500	5-500	5-500
Ergebnis des Linearitätstest		linear		
Anzahl der Kalibrierpunkte	5	5	5	5
Steigung der Kalibrierfunktion b	2,373	1,544	1,169	2,711
Achsenabschnitt a	-0,014	-0,027	0,006	0,019
Bestimmtheitsmaß R^2	0,9998	0,9990	0,9999	0,9998
Reststandardabweichung s_y	0,023	0,032	0,005	0,023
Verfahrensstandardabweichung s_{xo}	0,009	0,021	0,005	0,009
Verfahrensvariationskoeffizient V_{xo} [%]	3,547	7,695	1,647	3,131

Mittels der Kalibriermethode erhält man wie bei der GC-AED-Methode sehr niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (MBT: 0,04/0,11 pg; DBT: 0,08/0,23 pg; TBT: 0,02/0,05 pg; TTBT: 0,03/0,09 pg). Diese liegen wie dort niedriger als die tatsächlich nachweisbaren Konzentrationen. Daher wurde für die Ermittlung der NG und BG von OZV das Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 bzw. 9:1 verwendet (Tabelle 5.11). Die Bereichsgrenzen liegen ähnlich denen der GC-AED-Methode.

Tabelle 5.11: Response, Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) bei der Bestimmung mittels GC-MS im SIM-Modus

Verbindung	*Ret.-Zeit [min]*	*Response [counts/pg(Sn)] bei 25 pg*	*Response [counts/pg(Sn)] bei 75 pg*	*NG [pg]*	*BG [pg]*
MBT	10,41	178,2	211,3	1,5	4,5
TPrT	11,03	94,9	118,8	1,0	3,0
TTPrT	11,70	176,9	226,8	1,5	4,5
DBT	11,98	118,5	146,2	1,5	4,5
MPhT	13,11	69,4	96,1	1,0	3,0
MHT	13,38	232,7	297,2	1,0	3,0
TBT	13,50	89,3	89,8	1,0	3,0
MOT	14,44	208,7	270,6	1,0	3,0
TTBT	14,90	200,0	254,6	1,0	3,0
DPhT	17,63	397,4	494,1	1,5	4,5
DHT	17,78	165,1	208,7	1,5	4,5
DOT	19,60	158,0	196,2	1,0	3,0
TPhT	21,71	624,1	780,1	1,5	4,5
TCyT	21,84		488,0	1,5	4,5

Die Identifizierung der OZV wurde einerseits über die Retentionszeit, andererseits über die Detektion charakteristischer Massenfragmente durchgeführt. Zur Quantifizierung wurden für jeden Analyten je 4 Massenfragmente, jeweils zwei aus einem Sn-Cluster, gewählt. Die intensivste Masse wurde als Quantifier, die übrigen als Qualifier benutzt. Im Anhang G, Tabelle A.2 sind für alle untersuchten OZV die detektierten Massen zusammengefasst. Als Beispiele sind das Chromatogramm einer Standardlösung mit 14 OZV im Scan-Modus und das Massenspektrum von TBT im Anhang I, Abbildung A.1 und A.2 gezeigt.

5.2.1.2 Interne Standards

Bei der GC-MS lassen sich als IS chemische Standards und Isotopenstandards einsetzen.
Der Vorteil eines Isotopenstandards besteht darin, dass sein chemisches Verhalten dem des Zielanalyten entspricht. Er verhält sich sowohl während der gesamten Probenvorbereitung, als auch bei der gaschromatographischen Trennung und Detektion entsprechend dem Analyten. Die kommerzielle Verfügbarkeit von Isotopenstandards für OZV ist allerdings begrenzt. In dieser Arbeit wurden bei den Quantifizierungen neben dem chemischen Standard TPrT zwei Isotopenstandards eingesetzt, mit ^{117}Sn angereichertes DBT (^{117}DBT) und TBT (^{117}TBT).
In Tabelle 5.12 ist die Isotopenverteilung dieser Standards angegeben.

Tabelle 5.12: Isotopenverteilung der mit ^{117}Sn angereicherten Standards und des natürlichen Zinns

	^{112}Sn	^{114}Sn	^{115}Sn	^{116}Sn	^{117}Sn	^{118}Sn	^{119}Sn	^{120}Sn	^{122}Sn	^{124}Sn
Masse	111,9	113,9	114,9	115,9	116,9	117,9	118,9	119,9	121,9	123,9
%, anger.	0,03	0,01	0,05	7,6	92,1	0,20	0,10	0,04	0,01	0,01
%, nat.	0,95	0,65	0,34	14,24	7,57	24,01	8,58	32,97	4,71	5,98

5.2.1.3 Sedimentuntersuchungen mit GC-AED und GC-MS

An drei nativen Sedimenten und einem dotierten Sediment wurde die OZV-Bestimmung mit GC-AED und GC-MS durchgeführt.
Folgende Verfahren wurden miteinander verglichen:

- TPrT als IS, Bestimmung mittels GC-AED
- TPrT als IS, Bestimmung mittels GC-MS
- ^{117}TBT und ^{117}DBT als IS, Bestimmung mittels GC-MS

Die in Sed.-P18 ermittelten Gehalte von TBT sind in Abbildung 5.46 dargestellt.

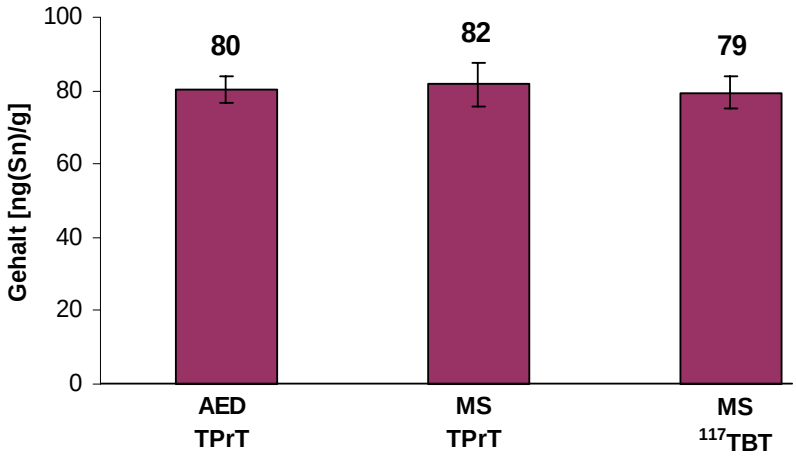


Abbildung 5.46: Gehalt von TBT in Sed.-P18 (n = 7, 10, 10)

Für die drei Auswertungsverfahren ist bei diesem Sediment kein Unterschied zu erkennen. Für ZRM PACS-2 sind die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Gehalte von TBT und DBT in Abbildung 5.47 zusammengefasst.

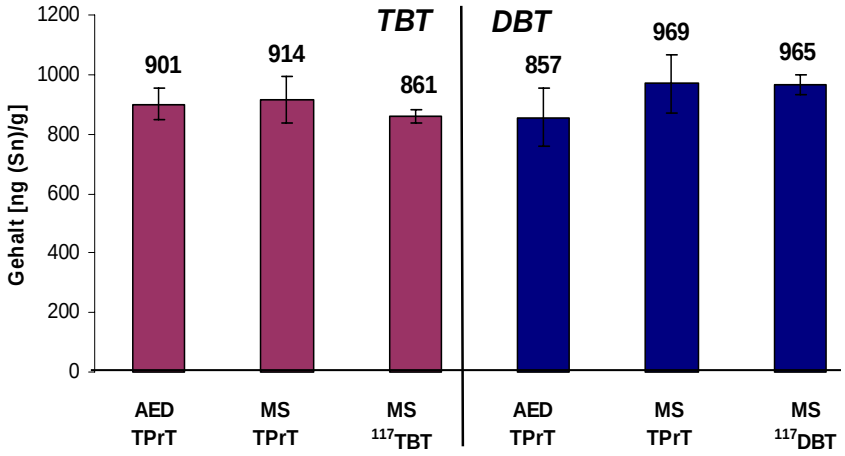


Abbildung 5.47: Gehalte von TBT und DBT im ZRM PACS-2 (n = 6, 10, 4)

Für TBT sind auch bei diesem Sediment die Ergebnisse vergleichbar. Für DBT fällt lediglich das Ergebnis bei Detektion mittels GC-AED mit einem Gehalt von nur 857 ng(Sn)/g heraus. Abbildung 5.48 zeigt die Gehalte von TBT und DBT in Sed.-K28.

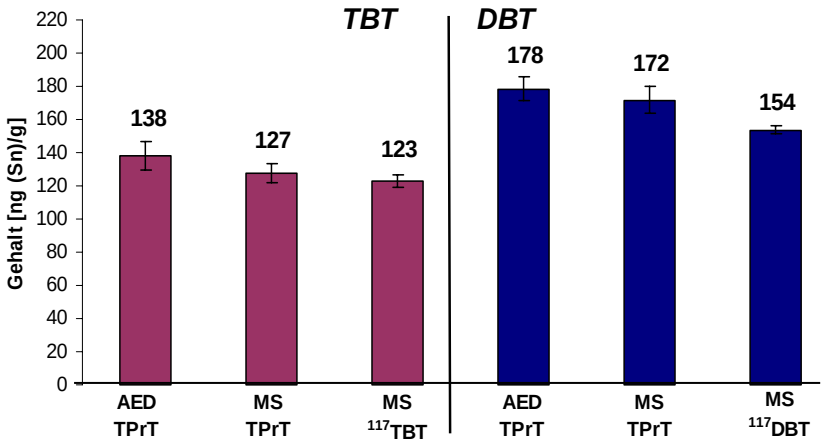


Abbildung 5.48: Gehalte von TBT und DBT im Sed.-K28 (n = 8, 16, 8)

Bei diesem Sediment liegen sowohl für DBT als auch TBT die Gehalte, ausgewertet über die Isotopenstandards, niedriger als die mit den anderen Verfahren ermittelten.

Die Untersuchungen an den drei nativen Sedimenten zeigen, dass die Unterschiede in den Gehalten an TBT und DBT, die einerseits zwischen den Methoden GC-AED und GC-MS, andererseits zwischen den Auswertungen mit chemischem Standard und Isotopenstandard auftreten, abhängig von der Sedimentmatrix sind. Für TBT in Sed.-K28 weicht der Mittelwert der beiden MS-Methoden nur geringfügig (-0,3 %) vom Mittelwert eines Ringversuchs (CCQM-K28, Kapitel 5.3.2.2) ab. Für DBT liegt der Wert für die AED-Methode nahe am Mittelwert des Ringversuchs (+1,6 %), nicht aber der für die MS-Methode mit Isotopenstandard (-13,5 %).

Deutlichere methoden- und auswertungsbedingte Unterschiede treten bei dotierten Sedimenten auf. Das blindwertfreie Sediment TP-RF-U wurde mit TBT und DBT dotiert. Die Wiederfindungen sind in Abbildung 5.49 dargestellt.

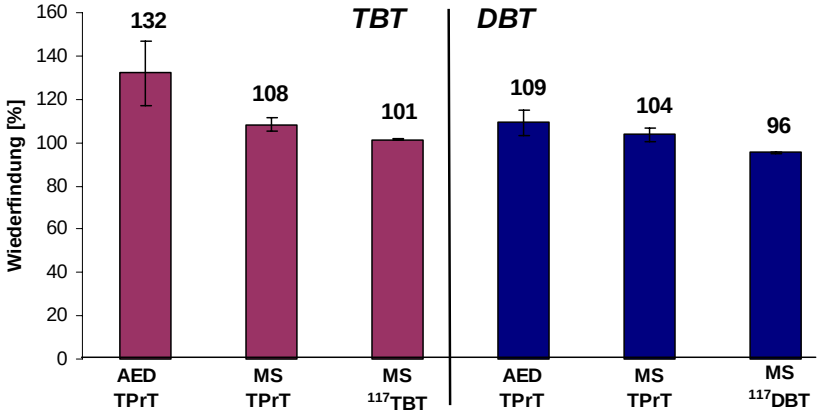


Abbildung 5.49: Wiederfindungen von TBT und DBT im dotierten Sediment TP-RF-U (n = 4)

Für DBT und insbesondere TBT werden bei der GC-AED-Methode höhere Wiederfindungen ermittelt als bei beiden MS-Methoden.
Aus den Ergebnissen ist zu schließen, dass die Quantifizierung von TBT mit GC-MS und dem IS ^{117}TBT bei dotierten Sedimenten die zuverlässigsten Ergebnisse liefert. Bei natürlich gealterten Sedimenten ist kein systematischer Unterschied zu erkennen.

5.2.1.4 Vorteile und Nachteile von GC-AED und GC-MS

Die Möglichkeit der Identifizierung der OZV über spezifische Massenfragmente ist ein Vorteil der GC-MS gegenüber der GC-AED. Bei der GC-AED-Methode können die OZV nur über die Retentionszeiten und die Sn-Spezifität der Detektion identifiziert werden. Bezüglich der Empfindlichkeit ist die GC-AED der GC-MS im Scan-Modus überlegen. Im SIM-Modus weisen beide Methoden vergleichbare Empfindlichkeiten auf. Allerdings entfällt dann der Vorteil der Identifizierungsmöglichkeit. Als Vorteil der GC-MS ist auch zu erwähnen, dass im Gegensatz zur GC-AED kein Einfluss der Derivatisierungsmatrix auftritt.
Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die GC-AED und GC-MS bei der Bestimmung von OZV als gleichwertige Methoden eingesetzt werden können.

5.2.2 HPLC-MS-Methode

Als weitere Vergleichsmethode wurde die HPLC-Ion-Trap-MS unter Verwendung einer ESI-Quelle im positiven Ionisationsmodus geprüft. Die anhand einer TBTCl-Standardlösung optimierten MS-Parameter, die die Signalintensität beeinflussen, sind im Anhang G zusammengefasst.
Die HPLC-Bedingungen wurden für die Trennung von TBT, DBT, TPrT und DOT optimiert. Am geeignetsten erwies sich als mobile Phase das Gemisch aus MeOH/H_2O/HOAc (84:10:6) bei isokratischer Elution und einem Fluss von 0,2 ml/min. Die in Abbildung 5.50 dargestellte Trennung der 4 OZV TBT, DBT, TPrT und DOT zeigt, dass die im Vergleich zur GC geringere Trennleistung der HPLC für das in dieser Arbeit untersuchte größere Profil von 14 OZV nicht ausreicht.

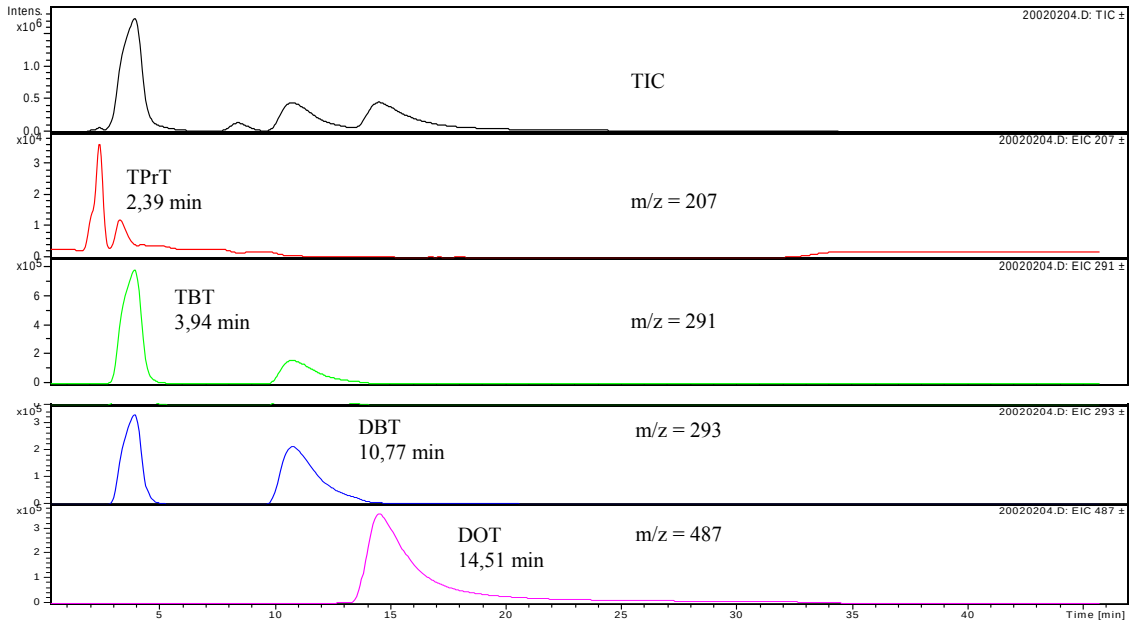


Abbildung 5.50: HPLC-MS-Scan einer Standardlösung mit den OZV TBT, DBT, TPrT und DOT

Als alternative Trennmethode zur GC eignet sich die HPLC, wenn nur eine kleine Anzahl von OZV (z.B. nur Butylverbindungen) bestimmt werden soll [150]. In diesem Fall kommt der Vorteil der HPLC zum Tragen, dass die OZV vor der Trennung nicht derivatisiert werden müssen, und dass die Probenextrakte direkt oder nach einem Clean-up injiziert werden können.

Zu berücksichtigen ist aber die Beobachtung, dass eine Derivatisierung unter in-situ-Bedingungen bei alkalischer Extraktion die Bestimmung von MBT verbessert. Somit würde bei der Quantifizierung von MBT der Vorteil der HPLC, das nicht derivatisiert werden muss, entfallen.

5.3 Ringversuche

In Ringversuchen werden Analytbestimmungen in hierfür ausgewählten Probenmaterialien von allen Ringversuchsteilnehmern durchgeführt und die Ergebnisse zentral ausgewertet. Validierungsringversuche dienen vor allem der Validierung einer Methode, CCQM-Ringversuche haben den Nachweis der Messkompetenz eines Labors auf höchster metrologischer Ebene zum Ziel.

5.3.1 Validierungsringversuch

Im Rahmen der Validierung der Standardmethode AWI 23161 von ISO/TC 190/SC3/WG7/ „Soil quality - Determination of selected organotin compounds - Gas-chromatographic method“ und der zeitgleichen Entwicklung der Norm E DIN 19744 wurde im Frühjahr 2004 ein internationaler Ringversuch, koordiniert von der BAM, durchgeführt. Hierfür wurden zwei Flusssedimente, je eines aus Elbe und Weser aufgearbeitet. Vor der Probenahme wurde das Elbesediment in einer Sedimentaufarbeitungsanlage gereinigt, wodurch schon eine Vorhomogenisierung erreicht wurde. Ein besonderes Interesse erlangte das Elbe-Sediment durch einen erhöhten Gehalt an TTBT, da diese Verbindung nur selten in nativen Sedimenten gefunden wird.

Drei Proben wurden an die Teilnehmer verschickt, ein originalfeuchtes und zwei gefriergetrocknete Sedimente:

Sediment 2 (Weser)-freeze dried (Sed.-Wf)

Sediment 3 (Elbe)-freeze dried (Sed.-Ef)

Sediment 3 (Elbe)-original (Sed.-Eo)

Im Anhang D, Tabelle A.1 sind die charakteristischen Begleitparameter zusammengefasst.

An dem Ringversuch nahmen 16 umweltanalytische Laboratorien teil. Aufgabe der Laboratorien war es, den Gehalt der OZV in den drei Sedimenten durch je vier unabhängige Analysen zu bestimmen. Acht Labore führten die Probenvorbereitung gemäß der Standardmethode AWI 23161 durch und acht Labore arbeiteten nach ihrer Hausmethode. Die Standardmethode beruht auf der alkalischen Extraktion mit anschließender in-situ-Derivatisierung. Bei den Hausmethoden wurde meist eine essigsaure Extraktion mit nicht-in-situ-Derivatisierung durchgeführt.

Die statistische Auswertung des Ringversuchs erfolgte nach ISO 5725 Teil 2 [151] mit dem Programm ProLab (Version 1.2.2). Es wurden zwei Ausreißertests durchgeführt, Grubbs- und Cochran-Test. Anhand des Grubbs-Tests wurde überprüft, inwiefern Werte mit einer starken Abweichung vom Mittelwert aller Ergebnisse Ausreißer sind. Diese Ausreißer (Typ B, mit dem Signifikanzniveau 95 %) wurden nicht in das Endergebnis einbezogen. Ausreißer nach dem Cochran-Test (Typ A), mit dem überprüft wird, ob Standardabweichungen aus mehreren unterschiedlichen Messreihen zusammengefasst werden dürfen, also ob Varianzhomogenität besteht, wurden nicht als Ausreißer gewertet und gingen in die Auswertung mit ein. Allerdings wurden die Ergebnisse von 2 Laboren nicht gewertet, da messtechnische Probleme auftraten. Die Ergebnisse des Ringversuchs sind in Abbildung 5.51 und Abbildung 5.52

dargestellt. Es wurden zwei Auswertungen durchgeführt. Einerseits wurden alle eingereichten Ergebnisse, unabhängig von der Probenvorbereitung, bei der Auswertung berücksichtigt (Bezeichnung z.B. MBT), andererseits wurden nur die 8 Ergebnisse, die gemäß der Standardmethode erhalten wurden, in die Auswertung einbezogen (Bezeichnung z.B. MBT_ISO). Dargestellt sind die Mittelwerte der Labormittelwerte und die Vergleichsstandardabweichungen.

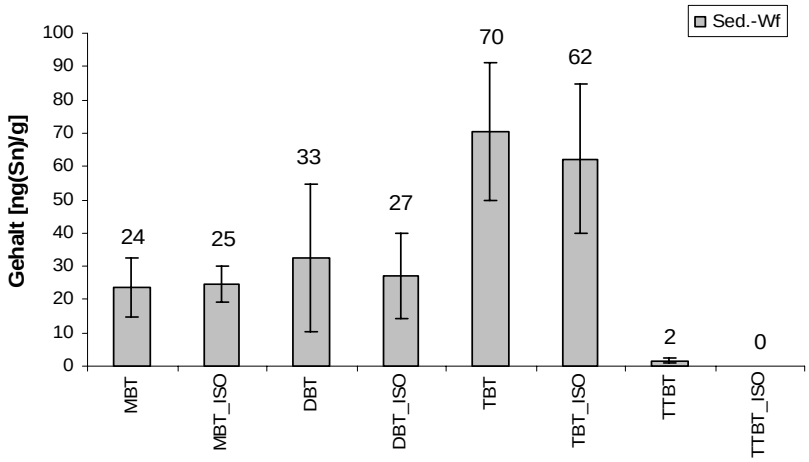


Abbildung 5.51: Ergebnisse des Validierungsringversuchs: Sed.-Wf (Vgl. Anhang J Tabelle A.8)

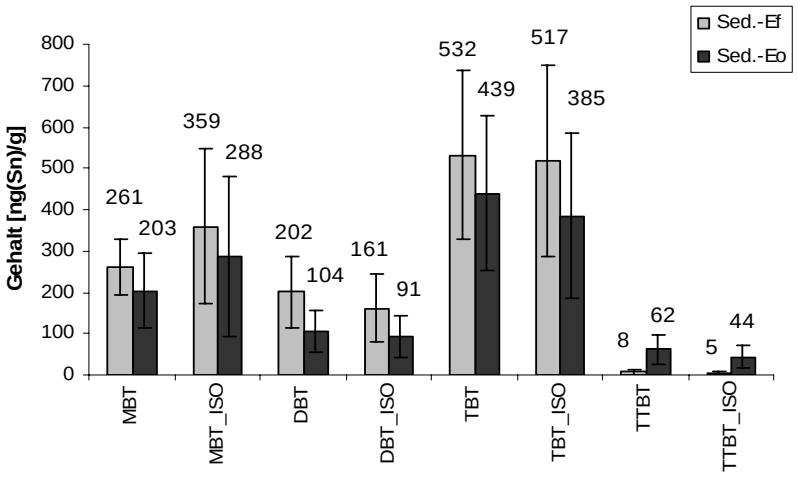


Abbildung 5.52: Ergebnisse des Validierungsringversuchs: Sed.-Ef und Sed.-Eo (Vgl. Anhang J, Tabellen A.9 und A.10)

Besonders auffallend sind die hohen relativen Vergleichsstandardabweichungen (23 bis 80 %) für alle drei Sedimente und alle Verbindungen. Hierbei ist aber keine Methodenabhängigkeit zu erkennen. Aufgrund der hohen Unsicherheiten der Ergebnisse ist der Rückschluss auf die Effektivität der eingesetzten Probenvorbereitung problematisch. Für Sed.-Wf sind im

Wesentlichen keine Unterschiede für MBT, DBT und TBT zwischen den einzelnen Methoden zu sehen. Die Aufarbeitung nach der Standardmethode erzielt dieselben Ergebnisse wie verschiedene Aufarbeitungsmethoden. Anders verhält es sich bei Sed.-Ef und Sed.-Eo. Der MBT-Gehalt, bestimmt nach der Standardmethode, ist höher als bei Verwendung verschiedener Aufarbeitungsmethoden. Dies entspricht den Ergebnissen, die in Kapitel 5.1.2.3 beschrieben wurden, nach denen die alkalische Extraktion für MBT effektiver ist.
Ein Vergleich der Gehalte von MBT, DBT, TBT und TTBT in dem originalfeuchten und dem gefriergetrockneten Sediment 3 (Elbe) zeigt einen deutlichen Unterschied. Das originalfeuchte Sediment enthält etwa zehnmal mehr TTBT als das gefriergetrocknete Sediment. Im Gegensatz hierzu ist der Gehalt an MBT, DBT und TBT im gefriergetrockneten Sediment höher. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass sich TTBT während des Gefriertrocknungsvorgangs in niedersubstituierte Butylzinnverbindungen zersetzt. Allerdings ist dies durch die vorliegenden Konzentrationsverhältnisse unwahrscheinlich. Eine andere Erklärung ist, dass MBT, DBT und TBT aus dem originalfeuchten Sediment weniger effektiv extrahiert werden und daher die detektierten Gehalte geringer sind, und dass TTBT während des Gefriertrocknungsvorgangs verloren geht. Es wird vermutet, dass der Verlust weniger am Siedepunkt (285°C), als viel mehr an der geringen Polarität von TTBT liegt, wodurch es schwächer an die aktiven Zentren des Sedimentes binden kann. MBTCl besitzt beispielsweise einen niedrigeren Siedepunkt (230°C).

5.3.2 CCQM-Ringversuche

Die Teilnahme an internationalen Ringversuchen, die auf höchstem metrologischem Niveau von den Nationalen Metrologischen Instituten (NMI) im Rahmen des Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) durchgeführt werden, gehört zu den wichtigen Aufgaben der BAM. Diese so genannten CCQM Key Comparisons und Pilot Studies zeigen einerseits den momentanen analytischen Stand, andererseits die gegenseitige Anerkennung der Messkompetenz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde an drei dieser Ringversuche teilgenommen. Die Ergebnisse waren ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Vergleichbarkeit der eingesetzten Methoden mit denen anderer Laboratorien. Es wurde jeweils eine Unsicherheitsbetrachtung über die Gesamtmethode erstellt, die sich auch auf andere Messungen übertragen lässt und auf die im anschließenden Kapitel genauer eingegangen wird.

5.3.2.1 CCQM-P18: Tributylzinn in Meeressediment

Im Herbst 2001 wurde der Ringversuch CCQM-P18 zur Bestimmung des TBT-Gehalts in einem gefriergetrockneten Meeressediment (Sed.-P18) durchgeführt. Den Teilnehmern wurde keine Vorgabe für die Probenvorbereitung und die Messmethodik gemacht. In unserem Laboratorium wurde mit methanolischer Essigsäure und Ultraschall bzw. Mikrowelle extrahiert und sowohl mittels GC-AED als auch GC-MS gemessen. Als IS wurde außer TPrT auch mit ^{117}Sn angereichertes TBT verwendet. Aus 22 Einzelergebnissen, die zu 7 Mittelwerten zusammengefasst wurden (gemittelt wurden jeweils die Ergebnisse eines Tages), wurde der TBT-Gehalt des Sediments unter Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehalts und der Reinheit des TBTCl-Standards (> 99 %) auf 0,669 ± 0,030 nmol/g (als Kation, $(Bu)_3Sn^+$) bzw. 78,85 ± 4,60 ng/g (als Sn) bestimmt. Die Einzelergebnisse und Umrechnungen sind im Anhang J, Tabelle A.11 zusammengefasst. Trotz verschiedener Extraktions- und Detektionsmethoden lag die relative Wiederholstandardabweichung bei nur 5,8 %. Es konnten keine methodenabhängigen Unterschiede bei der Bestimmung des TBT-Gehalts festgestellt werden. Das ZRM PACS-2 diente als Kontrollmaterial. Aus vier unabhängigen Aufarbeitungen mit je 2 Wiederholungsmessungen wurde für TBT eine Wiederfindung von 93,5 ± 5,2 % erhalten.

In Tabelle 5.13 sind die analytischen Methoden, die Detektionssysteme und die Ergebnisse aller Ringversuchsteilnehmer zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Analytische Methoden, Detektionssysteme und Ergebnisse aller CCQM-P18 Teilnehmer [152]

Teilnehmer	*Kalibrierung*	*Methode*	*Detektion*	*TBT [nmol/g] Mittelwert ± U_C*
BAM Deutschland	ID-MS EK-IS	(a)HOAc/MeOH/US/$NaBEt_4$ (b)HOAc/MeOH/MW/$NaBEt_4$	(1) GC-MS (2) GC-AED	0.669 ± 0.030
Crompton Deutschland	SA-IS	KOH/MeOH/Temp./$NaBEt_4$	GC-FPD	0.623 ± 0.101
IRMM Belgien	ID-MS	HCl/Tropolon/Hexan/ASE/ PenMgBr	GC-MS	0.800 ± 0.054
LGC Großbritannien	ID-MS	HOAc/MeOH/ASE	HPLC-ICP-MS	0.657 ± 0.082
LNE Frankreich	ID-MS	HOAc/12 h Schütteln/$NaBEt_4$	GC-MS	0.586 ± 0.031
Limnologisches Institut Deutschland	EK-IS	KOH/MeOH/Temp./$NaBEt_4$	GC-FPD	0.551 ± 0.029
NARL Australien	ID-MS	(a) HOAc/MW (b) HOAc/MW/$NaBEt_4$	(1) HPLC-ICP-MS (2) GC-MS	(1) 0.686 ± 0.044 (2) 0.678 ± 0.034

Teilnehmer	Kalibrierung	Methode	Detektion	TBT [nmol/g] Mittelwert ± U_C
NMIJ Japan	ID-MS	HOAc/MeOH/Tropolon/MW/ $NaBEt_4$	GC-ICP-MS	0.674 ± 0.025
NRCC Kanada	ID-MS	HOAc/MW	HPLC-ICP-MS	0.748 ± 0.052
Oviedo Spanien	ID-MS: (1) ^{119}Sn (2) ^{117}Sn	HOAc/MeOH/US/$NaBEt_4$	GC-ICP-MS	0.637 ± 0.056 0.611 ± 0,044
Pau Frankreich	(1) ID-MS (2) SA-IS (3) EK	HOAc/MW/$NaBEt_4$	GC-ICP-MS	0.722 ± 0.043 0.722 ± 0.020

ID-MS: Isotopenverdünnung-MS; SA: Standardaddition; IS: Interner Standard; EK: Externe Kalibrierung

In Abbildung 5.53 ist die Auswertung der Ergebnisse für das Kontrollmaterial ZRM PACS-2 schematisch dargestellt. Die Wiederfindungen sind auf den zertifizierten Wert, der 0,98 ± 0,13 mg/kg (als Sn) bzw. 8,26 ± 1,10 nmol/g (als Kation) beträgt, bezogen. Der Mittelwert der Ergebnisse beträgt 7,72 ± 0,18 nmol/g (als Kation) mit n=14, der Median 7,71 nmol/g (als Kation), und die daraus resultierende Wiederfindung 93,5 ± 8,2 % (1s).

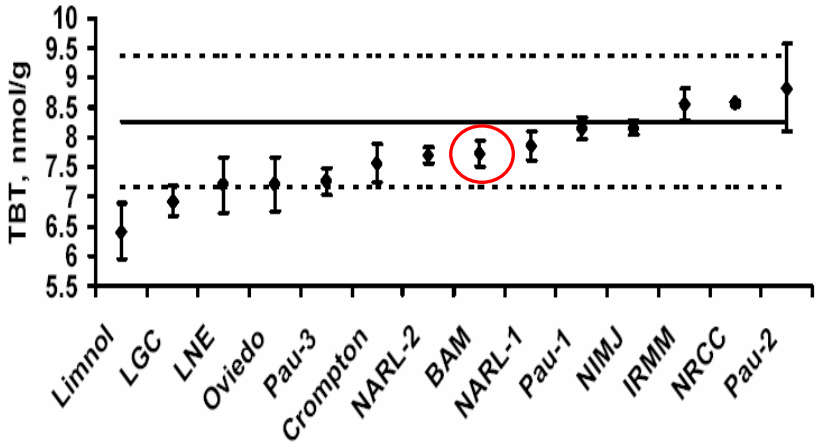


Abbildung 5.53: Ergebnisse für TBT im ZRM PACS-2, Gehalt ± 1s. Die horizontalen Linien zeigen den zertifizierten Wert und das 95 % Vertrauensintervall [152]

Aus diesen Daten lässt sich keine Aussage über eine optimale Methode zur Bestimmung von TBT im ZRM PACS-2 ableiten. Die Extraktionsart, das Extraktionsmittel, die Größe der Sedimenteinwaage und die Art der Kalibrierung haben keinen deutlichen Einfluss auf die Wiederfindungen. Dieses deckt sich mit der Aussage aus Kapitel 5.1.2, in dem gezeigt wurde, dass die TBT-Werte weitgehend methodenunabhängig sind.

Die Auswertung des Ringversuches für TBT im Sed.-P18 ergab einen Mittelwert von 0,680 ± 0,015 nmol/g (als Kation) mit n=14 und einen Median von 0,676 nmol/g (als Kation), unter Berücksichtigung der Ergebnisse von 11 internationalen Teilnehmern (Abbildung 5.54).

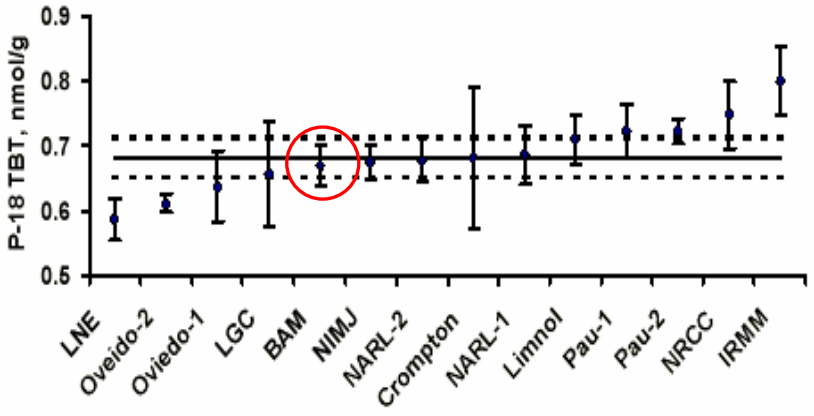


Abbildung 5.54: Ergebnisse für TBT im Sed.-P18. Die Unsicherheitsbalken beschreiben die kombinierte Standardabweichung. Die horizontalen Linien zeigen den Mittelwert und das 95 % Vertrauensintervall [152]

Die Ergebnisse dieses Ringversuches führten zu der Zertifizierung eines neuen Referenzmaterials, ZRM HIPA-1. Der ungewichtete Mittelwert aus allen Ergebnissen (mit Ausnahme von Limnol, da hier eine externe Kalibrierung durchgeführt wurde, bei der auf die Wiederfindung korrigiert werden musste), wurde als zertifizierter Wert ausgewählt. Der Wert beträgt 80,5 ± 10,6 ng/g als Zinn bei einem Erweiterungsfaktor k = 2 und der charakteristischen Unsicherheit u_{char} = 2,40 ng/g, bzw. 0,679 ± 0,089 nmol/g als Kation. Der eigene Wert liegt mit 0,669 ± 0,030 nmol/g (als Kation) sehr nahe am zertifizierten Wert.

5.3.2.2 CCQM-K28 und CCQM-P43: Tributylzinn und Dibutylzinn in Meeressediment

Aufgrund der guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Ringversuchsteilnehmer von CCQM-P18 wurden im Frühjahr 2003 zwei weitere Ringversuche durchgeführt, Key Comparison CCQM-K28 für die Bestimmung von TBT und Pilot Study CCQM-P43 für die Bestimmung von DBT in einem gefriergetrockneten Meeressediment.

Bei diesen Ringversuchen wurde in unserem Labor mittels Ultraschall mit Eisessig extrahiert und mit methanolischer Essigsäure nachextrahiert. Die Messmethoden waren GC-AED und

GC-MS. Als interne Standards wurden außer TPrT auch mit ^{117}Sn angereichertes TBT und DBT verwendet. Für TBT wurden die gepoolten Ergebnisse aller Methoden eingereicht, für DBT die getrennten Ergebnisse von GC-AED mit TPrT und von GC-MS mit ^{117}Sn-DBT als internen Standards. Die eigenen Ergebnisse wurden schon in Kapitel 5.2.1.3 diskutiert. Die Einzelwerte sind im Anhang J, Tabellen A.12 bis A.14, dargestellt. Tabelle 5.14 zeigt die Ergebnisse aller Ringversuchsteilnehmer.

Tabelle 5.14: Analytische Methoden, Detektionssysteme und Ergebnisse aller CCQM-K28 und CCQM-P43 Teilnehmer [153]

Teilnehmer	***Methode***	***Detektion***	***TBT***	***DBT***
Nationale Metrologische Institute (NMI)				
BAM	HOAc/MeOH/US/$NaBEt_4$	(1) GC-MS (2) GC-AED	1.072±0.027	1.280±0.038 1.504±0.125
BNM-LNE	12 h HOAc/Schütteln/$NaBEt_4$	GC-MS	0.895±0.058	1.205±0.080
KRISS	MeOH/HOAc/Tropolon/MW	HPLC-ICP-MS		1.466±0.071
LGC	HOAc/MeOH/ASE	HPLC-ICP-MS	1.046±0.093	1.500±0.150
NARL	HOAc/MW	HPLC-ICP-MS	1.069±0.068	1.550±0.140
NIST	HOAc/MW/$NaBEt_4$	GC-MS	1.078±0.054	1.371±0.078
NMIJ	HOAc/MeOH/Tropolon/MW/ $NaBEt_4$	GC-ICP-MS	1.109±0.043	1.482±0.041
NRC	HOAc/MW	GC-SF-ICP-MS	1.051±0.038	1.530±0.054
"Experten" nicht NMI Labore				
Oviedo	HOAc/MeOH/MW/$NaBEt_4$	GC-ICP-MS		
	(1) ^{119}Sn		1.085±0.036	1.542±0.047
	(2) ^{118}Sn (DBT) und ^{117}Sn (TBT)		1.100±0.045	1.522±0.110
Pau	HOAc/MW/$NaBEt_4$	GC-ICP-MS		1.371±0.082
PUC	HOAc/Toluol/US/APDC/ Komplexierung/Derivatisierung/ Clean-up/Entschwefelung	GC-pulsed FPD	1.310±0.09	1.570±0.150
Umeå	HBr/US/Tropolon-Cl_2CH_2 Extraktion/Derivatisierung	GC-ICP-MS	1.15±0.10	

Die Ergebnisse sind in nmol/g als Kation angegeben mit der erweiterten Unsicherheit (k=2)

In Abbildung 5.55 und Abbildung 5.56 sind die Ergebnisse schematisch dargestellt.

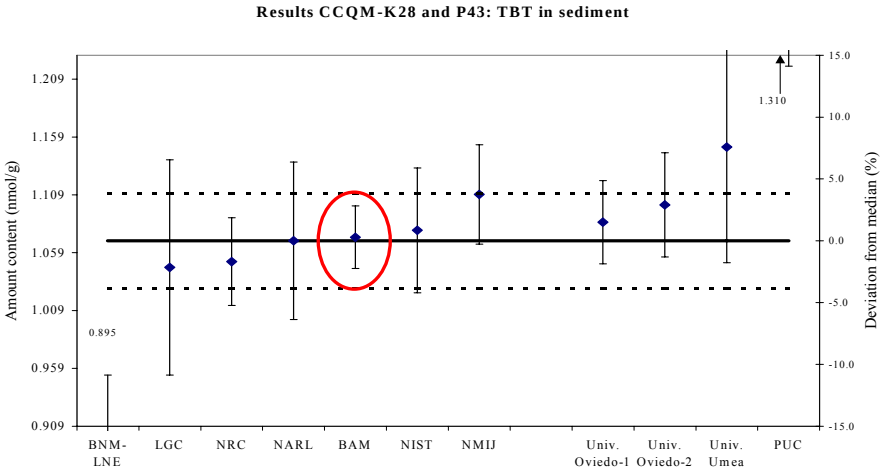


Abbildung 5.55: Ergebnisse für TBT im Sed.-K28. Die Unsicherheitsbalken beschreiben die kombinierte Standardabweichung. Die horizontalen Linien zeigen den Median und die erweiterte Unsicherheit [153]

Der Referenzwert für TBT in Sed.-K28 wurde nur aus den Ergebnissen der NMI's berechnet. Der Median-Wert beträgt 1,069 nmol/g (als Kation) und die erweiterte Unsicherheit beträgt U = 0,041 nmol/g als Kation (3.8 %). Der Medianwert wird vom eigenen Wert (1,072 ± 0,027 nmol/g als Kation) sehr gut getroffen.

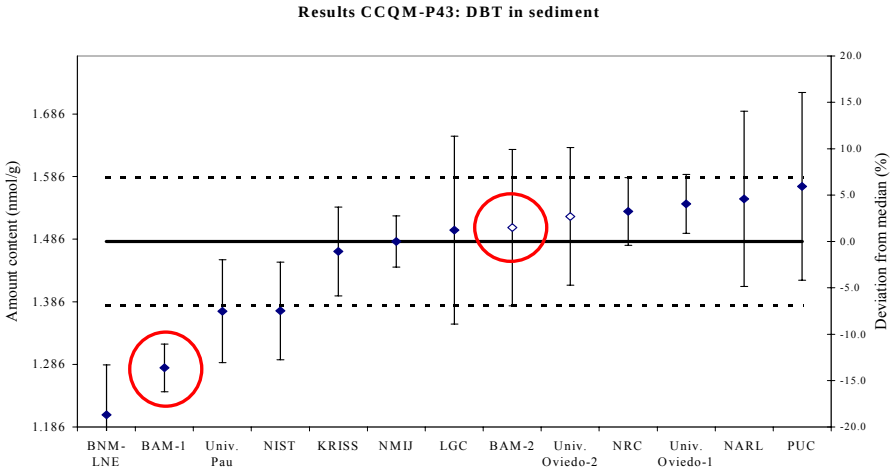


Abbildung 5.56: Ergebnisse für DBT im Sed.-K28. Die Unsicherheitsbalken beschreiben die kombinierte Standardabweichung. Die horizontalen Linien zeigen den Median und die erweiterte Unsicherheit [153]

Der Referenzwert für DBT in Sed.-K28 beträgt 1,48 nmol/g (als Kation) mit einer erweiterten Unsicherheit U = 0,10 nmol/g (als Kation) (6,9 %). Die Werte BAM-2 und Univ. Oviedo-2 wurden nicht mit eingerechnet.

Die Ergebnisse dieser Ringversuche erlauben keine vergleichende Aussage über die Qualität der eingesetzten Methoden, da kein Zusammenhang zwischen den Ergebnissen und den Methoden zu erkennen ist. Einzig die Resultate von BNM-LNE liegen sowohl für DBT als auch TBT sehr niedrig. Daraus kann man schließen, dass Schütteln für 12 Stunden keine ausreichende Extraktion gewährleistet. Es ist auch zu erkennen, dass zwischen den Ergebnissen der einzelnen Institute nur geringe Abweichungen vorliegen. Die relative Standardabweichung aller eingereichten Ergebnisse beträgt für TBT 9 % und für DBT 8 %. Relative Standardabweichungen, die in einem einzelnen Labor bei Anwendung nur einer Methode während der normalen Routine auftreten, liegen ähnlich oder höher. Alle Laboratorien zeigten ihre Messkompetenz. Deutliche Ausreißer lagen nicht vor.

5.3.2.3 CCQM-P20a: Reinheitsuntersuchung von Tributylzinn

Bei dem im Herbst 2003 durchgeführten Ringversuch CCQM-P20a wurde die Reinheit eines TBT-Standards ermittelt. Die Kenntnis der Reinheit eines Kalibrierstandards ist essentiell für eine exakte Quantifizierung von Analyten.
Reinheitsuntersuchungen setzen wegen des großen dynamischen Bereichs der in der Probe vorliegenden Komponenten die Linearität des Messsignals über ein großes Intervall voraus.
Das Messsignal erwies sich bei der GC-FID-Methode über den Bereich von 500 pg bis 10 µg (10 Messwerte) als linear. Beim GC-AED-Verfahren war das Kohlenstoffsignal bei der Wellenlänge von 496 nm in dem Bereich von 0,1-1000 ng/µl (11 Messwerte) linear (Abbildung 5.37). Dagegen wies das in dieser Arbeit für die Quantifizierung von OZV verwendete Zinnsignal (Wellenlänge von 326 nm) über einen großen Konzentrationsbereich keine Linearität auf und war daher für eine Reinheitsbestimmung nicht geeignet (Abbildung 5.35).
Die Reinheitsuntersuchungen wurden außer mittels GC-FID und GC-AED noch mittels NMR und DSC durchgeführt. Da sich die Ergebnisse als methodenabhängig erwiesen, wurden beim Ringversuch separate Ergebnisse eingereicht.
Sowohl nach der GC-AED- (C-Signal), als auch der GC-FID-Methode, wurden für zwei Konzentrationen (0,5 und 1 µg/µl) Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Fläche des

detektierten TBT Peaks wurde ins Verhältnis zur Summe der Verunreinigungspeaks gesetzt und daraus die Reinheit berechnet. Es wurden nur diejenigen Peaks als Verunreinigungen des TBT-Standards betrachtet, die nicht in der Blindwertprobe zu erkennen waren (GC-FID-Chromatogramme, Anhang I, Abbildung A.3), und deren Peakflächen sich als konzentrationsabhängig erwiesen. Die zwei Konzentrationen (0,5 und 1 µg/µl) wurden so hoch gewählt, dass die Säule einerseits nicht überladen wird, andererseits aber Verunreinigungen von ca. 0,01 % noch nachweisbar waren.

Außer mit den gaschromatographischen Verfahren wurden die Reinheit mit NMR und DSC und der Feuchtegehalt nach Karl-Fischer bestimmt.

Tabelle 5.15 zeigt die Ergebnisse der einzelnen Ringversuchsteilnehmer (BAM, Crompton, LGC, NARL, NMIJ, NRCCRM) und die eingesetzten Techniken.

Tabelle 5.15: Ergebnisse und angewandte Techniken aller CCQM-P20a Teilnehmer [154]

Technik	***Reinheit von Tri(n-butyl)zinnchlorid als Massenfraktion in % (kombinierte Unsicherheit)***					
	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3	Lab. 4	BAM	Lab. 6**
GC-FPD	92.4 (1.9)					
DSC				94.9 (0.2)	97.27 (0.40)	< 97
H_20 Gehalt		0.225 (0.029)		0.1835 (0.0011)	0.3 (0.05)	
NMR		keine geeigneten Ergebnisse		96.4 (0.6)	97.41 (1.04)	ID bestätigt
GC-FID		93.9 (0.24)	95.2	95.0 (0.4)	94.63 (0.20)	94 (1)
GC-AED		Kontrolle der FID Daten			93.00 (0.05)	
LC-ICPMS		Übereinstimmung mit den FID Daten		95.9 (0.2)		
GC-ICP-MS				94.9 (0.6)		
MS-Probe						MS der Verunreinigungen
GC-MSD		ID der Verun-reinigungen bestätigt				
Nicht-flüchtige Anteile		0.76 (0.12)				
Endergebnis	92.4 (1.9)	93.86 (0.24)	95.2	95.40 (0.32)	97.41 (1.04)	Nicht kombiniert

** von Lab. 6 wurde kein Endergebnis abgegeben, nur einige Daten um die Untersuchungen zu erweitern

Zusammenfassend kann über den Ringversuch gesagt werden, dass für die Reinheitsuntersuchung eines TBT-Standards keine einzelne Methode empfohlen werden

kann. Problematisch ist die bei den GC-Methoden nötige Probenvorbereitung wegen der Gefahr, dass neue Verunreinigungen eingeschleppt werden, bzw. andere während der Probenvorbereitung verloren gehen können. Schwerflüchtige Verunreinigungen können auf der Säule verbleiben. Besser geeignet erscheinen Methoden, bei denen der TBT-Standard direkt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt untersucht werden kann, wie NMR, DSC und LC-Methoden. Bei den LC-Methoden bringen die geringere Trennfähigkeit und die geringere Empfindlichkeit die Gefahr mit sich, dass Verunreinigungen entweder nicht von der Standardsubstanz abgetrennt werden oder unterhalb der Detektionsgrenze liegen.

5.4 Messunsicherheit der OZV Analytik

Die Messunsicherheit ist ein dem Messwert zugeordneter Parameter, der die Streuung derjenigen Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße, in der Regel dem Analytgehalt der Probe, zugeordnet werden können. Sie ist also ein Maß für die Bandbreite möglicher Werte und beschreibt zusammen mit dem Messergebnis den gesamten Kenntnisstand über die Messgröße. Die Messunsicherheit beinhaltet die Beiträge unbekannter systematischer und zufälliger Abweichungen sämtlicher Verfahrensschritte [155]. Die Ermittlung der Ergebnisunsicherheit wird im „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) [156] ausführlich beschrieben. Bei der statistischen Behandlung wird kein Unterschied zwischen Unsicherheiten aus zufälligen und systematischen Fehlerquellen gemacht. Nach der Art der Unsicherheit unterscheidet man zwei Typen. Typ A bezeichnet Unsicherheiten, die mit konventionellen statistischen Methoden ausgewertet werden können, d.h. Standardabweichungen unter Wiederhol- und Vergleichsbedingungen. Die alternative Verfahrensweise (Typ B) wird vorwiegend zur Schätzung von Unsicherheiten benutzt, die von unbekannten systematischen Abweichungen herrühren. Hierbei werden hauptsächlich Schätzungen auf der Grundlage von Erfahrungen sowie Unsicherheiten im Zusammenhang mit den eingesetzten Geräten und Materialien verwendet.

Die Standardabweichung, die dem Messergebnis und damit der Messgröße y zugeordnet ist, heißt kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y)$. Sie errechnet sich nach Gleichung 5.3 aus der Standardunsicherheit $u(x_i)$ der Eingangsgrößen x_i.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) = \sum_{i=1}^{N} \left[c_i u(x_i) \right]^2 \qquad \textbf{Gleichung 5.3}$$

Dabei stellt f die Funktion dar, nach der die Messgröße y aus den Eingangsgrößen x_i berechnet wird (Gleichung 5.4):

$$y = f(x_1, x_2, x_3, ..., x_N) \qquad \textbf{Gleichung 5.4}$$

Diese Gleichung gilt für die Betrachtung von Eingangsgrößen, die unabhängig voneinander sind. Die partiellen Ableitungen $\partial f/\partial x_i$ der Funktion f nach den Eingangsgrößen x_i sind die Empfindlichkeitskoeffizienten c_i und beschreiben, wie die Messgröße y bei Veränderung der Werte $x_1, x_2, \ldots, x_N$ variiert.
Bei einfachen Modellfunktionen für die Ergebnisgröße y können die Differentialgleichungen direkt berechnet werden. Bei komplizierteren Modellfunktionen können numerisch berechnete Differenzquotienten anstelle der Differentialquotienten verwendet werden. Lässt sich der Einfluss einer Eingangsgröße x_i auf die Ergebnisgröße nicht modellmäßig erfassen, so verwendet man experimentell ermittelte Differenzquotienten ($c_i = \Delta y/\Delta x_i$).
Die Unsicherheit der Ergebnisgröße kann alternativ als Standardunsicherheit u(y) oder als erweiterte Standardunsicherheit U(y) angegeben werden. Die erweiterte Standardunsicherheit wird gewählt, um einen Bereich abzugrenzen, von dem erwartet werden kann, dass er den wahren Wert der Ergebnisgröße mit hoher Sicherheit enthält. Die erweiterte Standardunsicherheit wird als Produkt der Standardunsicherheit und einem geeigneten Erweiterungsfaktor k berechnet $U(y) = k \times u(y)$. Der Erweiterungsfaktor wird meist zwischen 2 und 3 gewählt, empfohlen wird $k = 2$. Liegen hinreichende Kenntnisse über die Häufigkeitsverteilung der Ergebnisgrößen vor, so kann k als Vertrauensfaktor zu einem festgelegten Vertrauensniveau berechnet werden. Das Vertrauensniveau 0,95 (95 %) wird hierfür empfohlen.

Für die Ermittlung der Unsicherheitsbilanz der OZV-Analysenverfahren müssen für alle Methoden der Probenvorbereitung und der Analyse verschiedene Ansätze erfolgen. Innerhalb eines Verfahrens existieren mitunter Alternativschritte, die zusätzlich in die Unsicherheitsbetrachtung eingehen. Daher soll hier für ein konkretes Analysenverfahren die Unsicherheitsermittlung beispielhaft durchgeführt werden.
Ausgewählt wurde die Berechnung der Unsicherheitsbilanz der Ringversuchsergebnisse für CCQM-P18. Die Bilanz wurde nach den Regeln des GUM [156] aufgestellt. Im Folgenden

werden die einzelnen Annahmen und Festsetzungen zur Berechnung der Unsicherheitsbilanz beschrieben und im Anhang L sind die genauen Werte und Ergebnisse zusammengefasst.
Es wurde angenommen, dass der größte Anteil der kombinierten Unsicherheit von den Unsicherheiten der Präzision der Gesamtmethode ($P_{Methode}$), der Konzentration der Standardlösungen (C_{Calib}) und der Probenart (K_{Probe}) bestimmt wird. Weiterhin wurde die Unsicherheit der Feuchte (m_0) berücksichtigt.
$P_{Methode}$ wurde durch Division der Standardabweichung der sieben unabhängigen Messergebnisse (jeweils berechnet aus den Mittelwerten der Tagesbestimmungen) durch Wurzel 7 berechnet (Typ A-Unsicherheit). Das Ergebnis beinhaltet nicht nur die Präzision der Messung, sondern auch die Präzision der Einwaage der Probe, die Zugabe des internen Standards, die Derivatisierung, die Kalibrierung etc., da diese Schritte bei jeder einzelnen Probenvorbereitung durchgeführt wurden. Es ist daher nicht notwendig, jeden der Schritte einzeln zu betrachten und in die Unsicherheitsbilanz einzurechnen.
Die Stammlösungen wurden durch Einwaage der Standards und des Lösungsmittels hergestellt. Sie wurden je zweimal verdünnt, wobei wieder jeweils die die Standards enthaltenden Lösungen als auch die reinen Lösungsmittel eingewogen wurden. Die Unsicherheit von C_{Calib} wurde unter Einbeziehung der Unsicherheit der Einwaage und der Unsicherheit des Korrekturfaktors für die Reinheit abgeschätzt. Auch wurden mögliche Verdampfungsverluste des Lösungsmittels mit einbezogen. Hierfür wurde der Korrekturfaktor Verd = 1 eingeführt. Die Unsicherheit dieses Korrekturfaktors wurde über ein Experiment abgeschätzt, bei dem die verwendeten Probengefäße und das Lösungsmittel zur Bestimmung der Lösungsmittelverluste eingesetzt wurden. Es wurde abgeschätzt, dass bei jeder Einwaage das Probengefäß ca. 15 Sekunden offen war. Der prozentuale Lösungsmittelverlust in dieser Zeit wurde als Unsicherheit des Korrekturfaktors angesetzt (Typ B-Unsicherheit). Der Korrekturfaktor p für die Reinheit der Standards wurde über eine Dreiecksverteilung aus der Reinheit berechnet. Die Reinheit wurde vom Hersteller mit > 99 % angegeben. Die Unsicherheit der Wägung selbst wurde aus der Standardabweichung einer fünffachen Bestimmung eines Kalibriermassensets bestimmt. Für unterschiedliche Wägebereiche wurden so Unsicherheiten des Typs A erhalten. Für Einwaagen kleiner oder gleich 20 g beträgt die Unsicherheit 0,04 mg, für Einwaagen größer 20 g beträgt sie 0,3 mg. Zur Herstellung der Standardlösungen wurden sowohl die Standards als auch das Lösungsmittel eingewogen. Hierbei wurden die Masse des leeren Gefäßes (m_1), die Masse des leeren Gefäßes plus des Standards (m_2) und die Masse des leeren Gefäßes plus des Standards plus des Lösungsmittels (m_3) bestimmt. Jeder dieser Massen wurde die Unsicherheit der Wägung zugeordnet. Die

Unsicherheit von C_{calib} ergibt sich durch Unsicherheitsfortpflanzung aus der Unsicherheit der Eingangsgrößen.

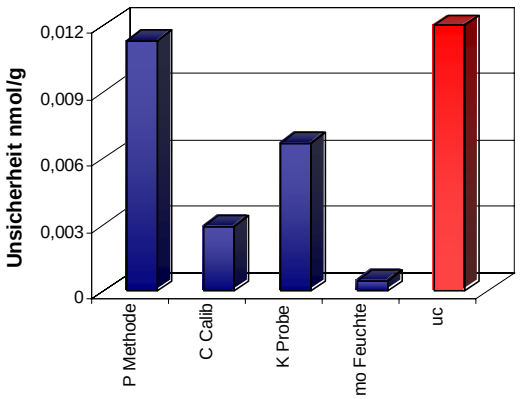
Das unterschiedliche Verhalten des Analyten (TBT) und des internen Standrads (TPrT oder ^{117}TBT) während der Probenvorbereitung und Derivatisierung, und die Möglichkeit eines Einflusses der Matrix auf das Analyt-IS-Verhältnis können nicht ausgeschlossen werden. Auch kann die Extrahierbarkeit des Analyten und des IS geringe Unterschiede aufweisen. In dem zu analysierenden Sediment wurde eine geringe, nicht quantifizierbare Menge an TPrT gefunden, wodurch ebenfalls das Verhältnis von Analyt und IS beeinflusst wird. Dies alles wirkt sich auf das Analyt-IS-Verhältnis aus und muss in der Unsicherheitsbilanz berücksichtigt werden. Da alle Proben die gleiche Probenvorbereitung durchlaufen, wirken diese Einflüsse auf alle Proben. Um diesen Effekt in der Unsicherheitsbilanz zu berücksichtigen, wurde der Korrekturfaktor K_{Probe} eingeführt. Da die genaue Einflussgröße unbekannt ist, wurde der Korrekturfaktor eins gesetzt, d.h. es wird praktisch keine Korrektur durchgeführt. Dem Korrekturfaktor wird aber eine Unsicherheit verschieden von null zugeordnet. Aufgrund von Erfahrungswerten wird die Unsicherheit dieses Korrekturfaktors auf 0,01 (bzw. 1 %) geschätzt (Typ B-Unsicherheit, Zahl der Freiheitsgrade hoch).

Die Trockenmasse wurde als Mittelwert von drei Messungen bestimmt. Die Unsicherheit (Typ A) wurde aus der Standardabweichung dividiert durch Wurzel 3 berechnet.

Die effektive Zahl der Freiheitsgrade wurde gemäß Welch-Satterthwaite berechnet. Für Typ B Unsicherheiten wurden Freiheitsgrade von 100 angenommen.

Tabelle 5.16: Zusammenfassung der Ergebnisse von CCQM-P18 mit Unsicherheitsbetrachtung, das Diagramm zeigt die Faktoren, die in die kombinierte Standardunsicherheit einfließen

Ergebnis	0,669 nmol/g
kombinierte Standardunsicherheit u_c	0,013 nmol/g
relative kombinierte Standardunsicherheit	2,003 %
t-Wert (95 % Vertrauensintervall)	2,201
erweiterte Unsicherheit	0,029 nmol/g
relative erweiterte Unsicherheit	4,409 %



Unter Einbeziehung jeder einzelnen Standardunsicherheit wurde nach Gleichung 5.3 die kombinierte Standardunsicherheit berechnet. In Tabelle 5.16 sind die Ergebnisse zusammengefasst, und in dem Diagramm sind die einzelnen Faktoren dargestellt, die in die kombinierte Unsicherheit einfließen.

5.5 Schlussbetrachtung

Bei der Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten stellt die Probenvorbereitung, insbesondere die Extraktion aus der komplexen Matrix, die größte Herausforderung dar. Die Wahl der Extraktionsmethoden, der Extraktionsbedingungen, der Derivatisierung und der Aufreinigung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse. Die einzelnen Teilschritte der Probenvorbereitung wurden optimiert. Allerdings bleibt das Ergebnis der Optimierung abhängig vom Analyten und von der Art des Sediments. Das Entscheidungsdiagramm in Abbildung 5.57 verdeutlicht die zu wählenden analytischen Schritte.

Um eine Vergleichbarkeit der in verschiedenen Laboratorien bestimmten Werte der Organozinnverbindungen zu erreichen, ist eine Normierung der Probenvorbereitung erforderlich.

Die Quantifizierung erfordert eine Messmethode mit hoher Empfindlichkeit für Organozinnverbindungen, da die Substanzkonzentrationen teilweise im Spurenbereich liegen. Darüber hinaus muss die Methode spezifisch sein, da trotz Probenvorbereitung in der zu messenden Probe noch Begleitsubstanzen vorhanden sind. Beide Kriterien sind für die GC-AED- und GC-MS-Methode im SIM-Modus erfüllt. Es zeigte sich, dass bei Anwendung der GC-AED-Methode eine Aufreinigung des Extrakts vor der Messung essentiell ist, da hierdurch neben Begleitsubstanzen auch der störende Einfluss der Derivatisierungsmatrix eliminiert wird. Beim Einsatz der GC-MS als Messmethode wurden die zuverlässigsten Ergebnisse mit der Isotopenverdünnungsanalyse unter Verwendung von mit ^{117}Sn angereicherten Standards erhalten. Isotopenstandards stehen allerdings nur für eine kleine Zahl von Verbindungen zur Verfügung. Aussichtsreich für die Ausweitung der Analytik von Organozinnverbindungen wäre die Herstellung weiterer Isotopenstandards.

Für die Qualitätskontrolle werden als Referenzmaterialien Sedimente mit zertifizierten Werten für einzelne Butylzinnverbindungen eingesetzt. Wichtig wäre die Herstellung und Zertifizierung weiterer Referenzmaterialien, die einerseits ein großes Spektrum von Organozinnverbindungen, andererseits unterschiedliche Konzentrationen aufweisen.

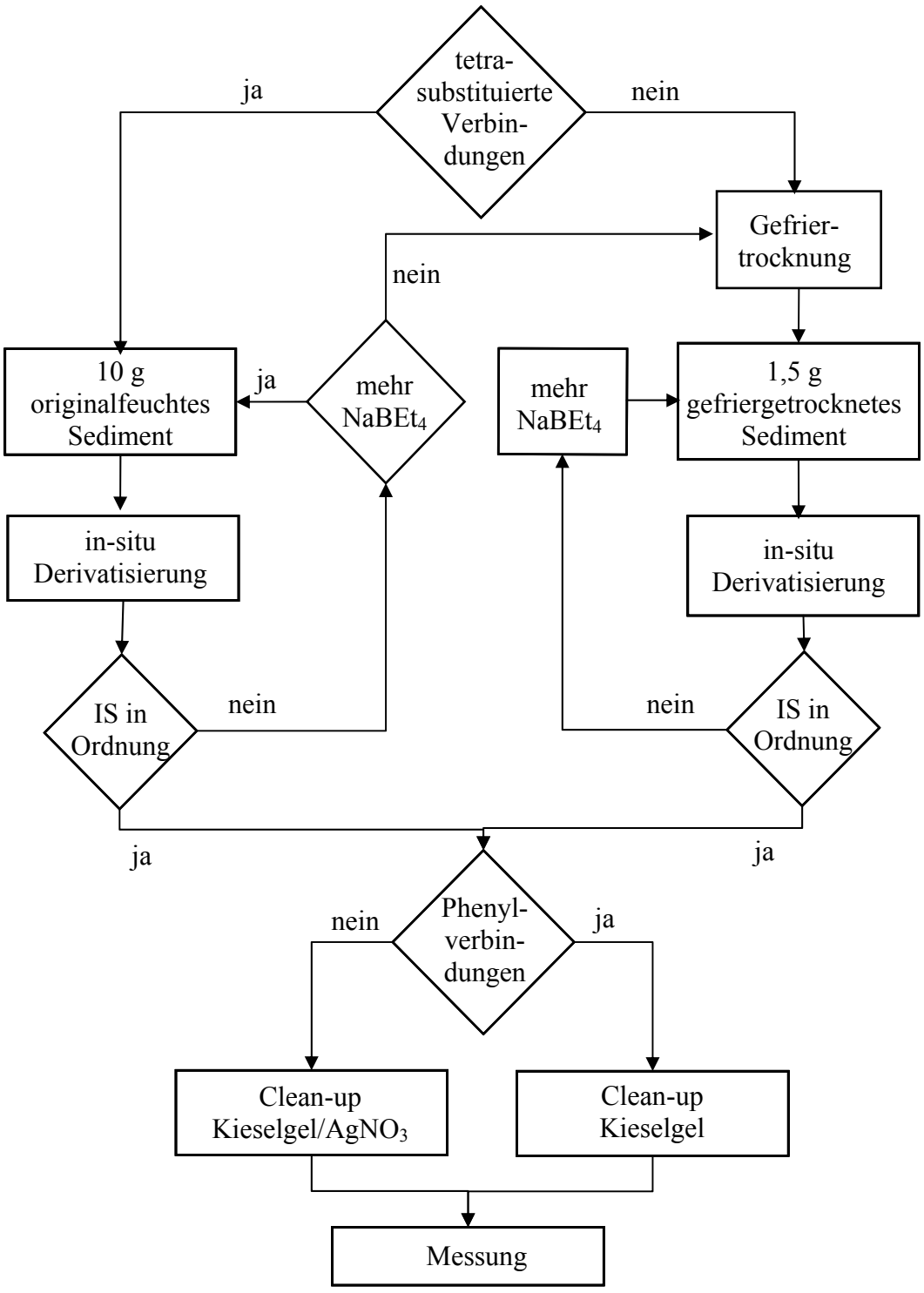


Abbildung 5.57: Entscheidungsdiagramm für die analytischen Schritte bei der Bestimmung von OZV in Sedimenten

6 Zusammenfassung

Organozinnverbindungen (OZV) sind in der Umwelt anthropogenen Ursprungs. Sie stammen aus der Anwendung von OZV als Stabilisatoren für PVC und Textilien, als Fungizide und Insektizide in der Landwirtschaft, als Bakterizide und Fungizide im Holz- und Materialschutz und zu einem beträchtlichen Teil (15 - 20 % der Produktion) als Biozide in Schiffsanstrichfarben gegen Muschel- und Algenbewuchs. Letztere Anwendung führt zu einer Belastung von Fluss- und Meeressedimenten mit OZV. Wegen ihrer Toxizität bestehen in der Europäischen Union gesetzliche Verwendungsbeschränkungen für OZV in Schiffsanstrichen und die Notwendigkeit von Kontrollen in Umweltproben. Um bei der bestehenden Breite der analytischen Ansätze zuverlässige Daten über den Gehalt von OZV in Probenmaterialien zu erhalten, muss bei den Probenvorbereitungs- und Messverfahren eine Interlaborvergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet sein. Darüber hinaus ist eine Normierung auf der Basis von optimierten analytischen Methoden erforderlich.

In dieser Arbeit wurden für die Bestimmung von OZV in Sedimentproben Methoden entwickelt und bestehende Verfahren optimiert. Die Methoden erlauben neben der Quantifizierung der in Sedimentproben hauptsächlich vorkommenden Butylzinnverbindungen auch die Bestimmung von weiteren, teils in geringen Konzentrationen auftretenden, Organozinnverbindungen. Die Ergebnisse für insgesamt 10 OZV flossen in die Normentwicklung mit ein.

Die Probenvorbereitung besteht aus drei Schritten, der Extraktion der OZV aus der Sedimentmatrix, ihrer Derivatisierung und der Aufreinigung des Extrakts vor der Messung.
Bei der Extraktion aus der Sedimentmatrix ergaben die Mikrowellenextraktion (3 Minuten bei 67 Watt) und die Ultraschallextraktion (30 Minuten) gleich gute Ergebnisse. Für die Extraktionsbedingungen konnte gezeigt werden, dass sowohl die Extraktionen im sauren Milieu mit Eisessig, als auch im alkalischen Milieu mit 25 %-iger methanolischer KOH geeignet sind. Bei den Butylzinnverbindungen ergab sich für die Wiederfindungen in zertifizierten Sedimentproben (75 - 90 %) und die Gehaltsbestimmungen in unbekannten, natürlich gealterten Sedimenten für Tributylzinn (TBT) und Dibutylzinn (DBT) im Gegensatz zu Monobutylzinn (MBT) eine nur geringe Abhängigkeit von den Extraktionsbedingungen. Für MBT war die alkalische Extraktion wesentlich effektiver.

Durch Derivatisierung wurden die Mono-, Di- und Trialkylzinnverbindungen in Ethylderivate überführt. Die Umsetzung mit Natriumtetraethylborat ergab bei pH 4,5 die besten Ausbeuten. Der Vergleich der Derivatisierung der OZV ohne vorherige Abtrennung von der Sedimentmatrix (in-situ-Derivatisierung) mit der Derivatisierung nach Zentrifugation (nicht-in-situ) zeigte für die in-situ-Derivatisierung um 3 - 13 % höhere Wiederfindungen. Allerdings trat eine Abhängigkeit von der Art des Sediments auf. Da sich die in-situ-Derivatisierung als nur wenig effektiver erwies, reicht bei Gehaltsbestimmungen in der Regel eine nicht-in-situ-Derivatisierung aus, zumal die in-situ-Methode mit einem weit höheren Verbrauch an teurem Reagenz verbunden ist.

Durch Aufreinigung (Clean-up) des Extrakts über Kieselgel-, Kieselgel/Silbernitrat- oder Florisil-Säulen wurde eine im Extrakt verbleibende Kohlenstoffmatrix, sowie eine vom Derivatisierungsreagenz stammende Bormatrix eliminiert. Es konnte gezeigt werden, dass Letztere das Zinnsignal am GC-AED-System stört und zu überhöhten Werten führt. Schwefelverbindungen ließen sich nur durch Kieselgel/Silbernitrat-Säulen abtrennen. Durch Silbernitrat wurden aber die Phenylzinnverbindungen auf der Säule irreversibel gebunden.

Als Messmethode wurde die für Zinnverbindungen selektive GC-AED-Methode für die OZV-Bestimmung optimiert. Am geeignetsten erwies sich eine Emissionswellenlänge von 326 nm und definierte Bedingungen für die dem AED-Plasma zugespülten Reaktantgase, 16 psi für Sauerstoff, 10 psi für Wasserstoff und 212 ml/min für das Make-up-Gas Helium.

Bei der Auswertung über interne Standards, Tripropylzinn (TPrT) als Einzelstandard oder ein Gemisch aus Verbindungen verschiedener Substitutionsgrade, wurden lineare Kalibrierfunktionen erhalten. Bei sehr guter Trennleistung für OZV ist die Gaschromatographie, gekoppelt mit einem Atomemissionsdetektor eine sensitive Methode mit Nachweisgrenzen von 2 - 25 pg und Bestimmungsgrenzen von 4 - 40 pg. Der Respons erwies sich als substanzabhängig.

Für die Messpräzision und die Methodenpräzision ergaben sich bei den Butylzinn-verbindungen MBT, DBT, TBT und Tetrabutylzinn (TTBT) relative Standardabweichungen von 3,3 - 4,4 % bzw. 5,6 - 7,1 % (DBT 16,7 %).

Als Vergleichsmethode wurde die GC-MS eingesetzt. Bei Quantifizierung über selektive Massen und Auswertung über den chemischen Standard TPrT oder die mit ^{117}Sn angereicherten Isotopenstandards ^{117}TBT und ^{117}DBT wiesen GC-MS und GC-AED vergleichbare Empfindlichkeiten auf. Bei der Bestimmung von OZV in dotierten Sedimenten lieferte die GC-MS bei Verwendung von Isotopenstandards die zuverlässigsten Ergebnisse. In

natürlich gealterten Sedimenten ergab sich für GC-AED und GC-MS kein systematischer Unterschied. Bei der Anwendung der HPLC-MS zeigte sich, dass diese Methode infolge der geringeren Trennleistung für die Bestimmung einer kleinen Anzahl von OZV, wie etwa von Butylzinnverbindungen, geeignet ist, nicht jedoch für das in dieser Arbeit untersuchte größere Profil von OZV.

Die Vergleichbarkeit der entwickelten GC-AED-Methode, einschließlich Probenvorbereitung, mit anderen Methoden wurde im Rahmen von mehreren für die Butylzinnverbindungen angelegten internationalen Ringversuchen geprüft. Die eigenen Werte lagen nahe an den Mittelwerten aus den Ergebnissen aller Teilnehmer.

7 Anhang

Anhang A:	**Liste der Abbildungen**	**108**
Anhang B:	**Liste der Tabellen**	**111**
Anhang C:	**Konzentrationen von Butylzinnverbindungen in Sedimenten**	**113**
Anhang D:	**Probenmaterialien und Begleitparameter**	**114**
Anhang E:	**Chemikalien**	**115**
Anhang F:	**Geräte**	**117**
Anhang G:	**Geräteparameter**	**119**
Anhang H:	**Datentabellen**	**122**
Anhang I:	**Chromatogramme und Massenspektren**	**124**
Anhang J:	**Ringversuchsergebnisse**	**126**
Anhang K:	**Umrechnungsfaktoren für Organozinnverbindungen**	**129**
Anhang L:	**Unsicherheitsbilanz für die Bestimmung von TBT (CCQM-P18)**	**130**

Anhang A: Liste der Abbildungen

Abbildung 2.1: Einteilung von Organozinnverbindungen 3
Abbildung 2.2: Synthesewege zur Herstellung von Organozinnverbindungen 5
Abbildung 3.1: Methodenübersicht für die Bestimmung von OZV in Sedimenten 13
Abbildung 3.2: Aufbau des Anregungsbereiches eines MIP-AED 19
Abbildung 3.3: Aufbau der Spektrometereinheit des AED 21
Abbildung 4.1: Verfahrensschritte bei der Bestimmung von OZV in Sedimenten 28
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Probenvorbereitungsvarianten für Sedimentproben in Anlehnung an den Norm-Vorschlag DIN 19744 (2000) 36
Abbildung 5.2: Methodenvergleich für die Bestimmung von DBT und TBT im ZRM PACS-2, Methodenbezeichnungen A-G entsprechend Tabelle 5.1 37
Abbildung 5.3: Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 unter verschiedenen Extraktionsmethoden und –bedingungen (50 separate Probenvorbereitungen) 38
Abbildung 5.4 Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei der Extraktion mit unterschiedlichen Extraktionsmethoden 39
Abbildung 5.5: Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei Ultraschallextraktion mit unterschiedlichen Einwaagen 40
Abbildung 5.6: Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei der Extraktion mit unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen 41
Abbildung 5.7 Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 bei alkalischer (a) und saurer (s) Extraktionsmethode 42
Abbildung 5.8: Vergleich der alkalischen (a) und sauren (s) Extraktionsmethode; Sed.-Ef 42
Abbildung 5.9: Vergleich der alkalischen (a) und sauren (s) Extraktionsmethode; Sed.-Wf 43
Abbildung 5.10: Einfluss des pH-Wertes auf die Effektivität der Derivatisierung mit $NaBPh_4$, aufgetragen sind die relativen Flächen bezogen auf TTBT 44
Abbildung 5.11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zum Methodenvergleich der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung 45
Abbildung 5.12: Vergleich der Peakflächen von 14 OZV bei saurer in-situ- und nicht-in-situ Derivatisierung eines dotierten Sediments 45
Abbildung 5.13: Vergleich der Peakflächen von 14 OZV bei alkalischer in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung eines dotierten Sediments 46
Abbildung 5.14: Wiederfindungen von MBT, DBT, TBT im ZRM PACS-2; Vergleich der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung unter sauren Extraktionsbedingungen 47
Abbildung 5.15: Gehalte von MBT, DBT, TBT in Sed.-A; Vergleich der in-situ- und nicht-in-situ-Derivatisierung unter sauren Extraktionsbedingungen 47
Abbildung 5.16: Ergebnisse der Untersuchung von Analytverlusten bei verschiedenen Probenvorbereitungen; Schütteln und Mikrowelle unter alkalischen Extraktionsbedingungen 49
Abbildung 5.17: Bestimmung der Wiederfindungen von 13 OZV an ausgewählten Adsorbentien 52
Abbildung 5.18: Versuchsaufbau zur Aufklärung der geringen Wiederfindungen bei Clean-up 53

Abbildung 5.19: Peakflächen der Sn-Signale von TTPrT und TTBT bei der Versuchsanordnung zur Aufklärung der geringen Wiederfindungen bei Clean-up 53
Abbildung 5.20: Vergleich der Chromatogramme von Standardlösungen (Probe C und D) mit Derivatisierungsreagenz vor und nach Clean-up, AED Kohlenstoff-Signal 193 nm 54
Abbildung 5.21: Vergleich der Chromatogramme von Standardlösungen mit Derivatisierungsreagenz vor und nach Clean-up, AED Bor-Signal 250 nm 54
Abbildung 5.22: Vergleich der Chromatogramme von Standardlösungen bei Umsetzung mit verschiedenen Mengen Derivatisierungsreagenz, AED Bor-Signal 250 nm 55
Abbildung 5.23: Peakflächen der Sn-Signale von TTPrT und TTBT bei Umsetzung mit verschiedenen Mengen Derivatisierungsreagenz 55
Abbildung 5.24: Peakflächen von TTPrT und TTBT bei der Versuchsanordnung zur Aufklärung der geringen Wiederfindungen bei Clean-up, GC-MS im SIM-Modus 56
Abbildung 5.25: Vergleich der Chromatogramme von SRM 1944, Sn-, C- und S-Signal vor Clean-up 57
Abbildung 5.26: Vergleich der Chromatogramme von SRM 1944, Sn-Signal, vor und nach Clean-up 58
Abbildung 5.27: Vergleich der Chromatogramme von SRM 1944, C-Signal, vor und nach Clean-up 58
Abbildung 5.28: Vergleich der Chromatogramme vom ZRM PACS-2, Sn-, C- und S-Signal, vor Clean-up 59
Abbildung 5.29 Vergleich der Chromatogramme vom ZRM PACS-2, Sn-Signal, vor und nach Clean-up 60
Abbildung 5.30: Vergleich der Chromatogramme vom ZRM PACS-2, C-Signal, vor und nach Clean-up 60
Abbildung 5.31: Abhängigkeit der Signalintensität von der Emissionswellenlänge bei der Bestimmung von 14 OZV (100 pg/µl als Sn) 62
Abbildung 5.32: Abhängigkeit der Signalintensität vom Vordruck des zugespülten Sauerstoffs bei der Bestimmung von 14 OZV; konstanter H_2-Vordruck von 9,2 psi 63
Abbildung 5.33: Abhängigkeit der Signalintensität vom Vordruck des zugespülten Wasserstoffs bei der Bestimmung von 14 OZV, konstanter O_2-Vordruck von 16 psi 64
Abbildung 5.34: Abhängigkeit der Signalintensität vom Make-up-Gasstrom bei der Bestimmung von 14 OZV 65
Abbildung 5.35. Linearitätsuntersuchung des Sn-Signals bei 326 nm (0,005 – 500 ng/µl, 12 Messpunkte) anhand von TTBT, Diagramm I und II zeigen Ausschnitte aus dem gesamten Konzentrationsbereich 66
Abbildung 5.36: Kalibriergeraden von MBT und TBT, IS: TPrT, Sn-Signal bei 326 nm, 0,005-0,5 ng/µl MBT und TBT (5 Messpunkte); A=Fläche, C=Konzentration 67
Abbildung 5.37: Linearitätsuntersuchung des C-Signals bei 496 nm (0,1 – 1000 ng/µl, 11 Messpunkte) anhand von TTBT 67
Abbildung 5.38: Wiederholungseinspritzung einer Standardlösung mit 14 OZV (je 100 pg/µl), erste Messung direkt nach Zünden des Plasmas 68
Abbildung 5.39: Chromatogramme von Standardlösungen mit TTPrT, TTBT und TTOT in unterschiedlichen Konzentrationen (50, 500 und 5000 pg/µl als Sn), On-column-Injektion .. 70
Abbildung 5.40: Chromatogramm einer Standardlösung mit 15 OZV (jeweils 150 pg/µl) 70

Abbildung 5.41: Chromatogramm einer OZV-Standardlösung mit 4 internen Standards (jeweils 150 pg/µl) 73
Abbildung 5.42: Vergleich der Auswertung über Einzelstandard und Standardmischung, Sed.-Wf 74
Abbildung 5.43: Vergleich der Auswertung über Einzelstandard und Standardmischung, Sed.-Ef 74
Abbildung 5.44: Vergleich der Auswertung über Einzelstandard und Standardmischung, Sed.-Eo 74
Abbildung 5.45: Kalibriergeraden von MBT und TBT, IS: TPrT, GC-MS im SIM-Modus, 5-500 pg/µl (5 Messpunkte); A=Fläche, C=Konzentration 81
Abbildung 5.46: Gehalt von TBT in Sed.-P18 (n = 7, 10, 10) 84
Abbildung 5.47: Gehalte von TBT und DBT im ZRM PACS-2 (n = 6, 10, 4) 84
Abbildung 5.48: Gehalte von TBT und DBT im Sed.-K28 (n = 8, 16, 8) 85
Abbildung 5.49: Wiederfindungen von TBT und DBT im dotierten Sediment TP-RF-U (n = 4) 85
Abbildung 5.50: HPLC-MS-Scan einer Standardlösung mit den OZV TBT, DBT, TPrT und DOT 87
Abbildung 5.51: Ergebnisse des Validierungsringversuchs: Sed.-Wf 89
Abbildung 5.52: Ergebnisse des Validierungsringversuchs: Sed.-Ef und Sed.-Eo 89
Abbildung 5.53: Ergebnisse für TBT im ZRM PACS-2, Gehalt ± 1s. Die horizontalen Linien zeigen den zertifizierten Wert und das 95 % Vertrauensintervall 92
Abbildung 5.54: Ergebnisse für TBT im Sed.-P18. Die Unsicherheitsbalken beschreiben die kombinierte Standardabweichung. Die horizontalen Linien zeigen den Mittelwert und das 95 % Vertrauensintervall 93
Abbildung 5.55: Ergebnisse für TBT im Sed.-K28. Die Unsicherheitsbalken beschreiben die kombinierte Standardabweichung. Die horizontalen Linien zeigen den Median und die erweiterte Unsicherheit 95
Abbildung 5.56: Ergebnisse für DBT im Sed.-K28. Die Unsicherheitsbalken beschreiben die kombinierte Standardabweichung. Die horizontalen Linien zeigen den Median und die erweiterte Unsicherheit 95
Abbildung 5.57: Entscheidungsdiagramm für die analytischen Schritte bei der Bestimmung von OZV in Sedimenten 103
Abbildung A.1: Chromatogramm einer Standardlösung mit 14 OZV, GC-MS im Scan-Modus 124
Abbildung A.2: Massenspektrum von TBT, GC-MS im Scan-Modus 124
Abbildung A.3: Reinheitsuntersuchung. Chromatogramme von Hexan, Blindwert und derivatisiertem TBT-Standard, GC-FID 125

Anhang B: Liste der Tabellen

Tabelle 2.1: Übersicht über die Anwendungsgebiete von OZV 5
Tabelle 2.2: Toxizität von Triorganozinnverbindungen bei verschiedenen Organismen 6
Tabelle 2.3: Akute LD_{50}-Werte für OZV bei oraler Verabreichung an Ratten 6
Tabelle 3.1: Derivatisierungsverfahren für OZV 15
Tabelle 3.2: Leistungsparameter analytisch genutzter Plasmen 18
Tabelle 3.3: Natürliche Isotopenverteilung von Zinn und ihre relativen Häufigkeiten, massenspektrometrisches Isotopenmuster (Fragment von TBT) 24
Tabelle 4.1: Zertifizierte Werte von OZV für ZRM PACS-2, ZRM HIPA-1 und ZRM SOPH-1, mit Angabe der erweiterten Unsicherheit 29
Tabelle 5.1: Methodische Varianten, angelehnt an den Norm-Vorschlag DIN 19744 (2000), Kurzbeschreibung und Bezeichnung 37
Tabelle 5.2: Mittelwerte und relative Standardabweichungen für die Wiederfindungen von MBT, DBT und TBT im ZRM PACS-2 (n = 50) 39
Tabelle 5.3: Übersicht über die Probenvorbereitungsbedingungen bei der Untersuchung von Minderbefunden 49
Tabelle 5.4: Eigenschaften der Adsorbenzien 51
Tabelle 5.5: Relative Standardabweichungen der Peakflächen bei verschiedenen Wellenlängen (n = 2) ... 62
Tabelle 5.6: Konzentrationsabhängigkeit der relativen Standardabweichung bei Mehrfachinjektionen (n=6) 69
Tabelle 5.7: Response, Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der OZV bei der Bestimmung mittels GC-AED 71
Tabelle 5.8: Kenngrößen der Kalibrierfunktionen der Butylzinnverbindungen (IS TPrT), GC-AED Sn-Signal 326 nm 76
Tabelle 5.9: Präzision und Richtigkeit der GC-AED Methode für 4 OZV, Auswertung über IS TPrT 79
Tabelle 5.10: Kenngrößen der Kalibrierfunktionen der Butylzinnverbindungen, GC-MS im SIM-Modus 81
Tabelle 5.11: Response, Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) bei der Bestimmung mittels GC-MS im SIM-Modus 82
Tabelle 5.12: Isotopenverteilung der mit ^{117}Sn angereicherten Standards und des natürlichen Zinns 83
Tabelle 5.13: Analytische Methoden, Detektionssysteme und Ergebnisse aller CCQM-P18 Teilnehmer ... 91
Tabelle 5.14: Analytische Methoden, Detektionssysteme und Ergebnisse aller CCQM-K28 und CCQM-P43 Teilnehmer 94
Tabelle 5.15: Ergebnisse und angewandte Techniken aller CCQM-P20a Teilnehmer 97
Tabelle 5.16: Zusammenfassung der Ergebnisse von CCQM-P18 mit Unsicherheitsbetrachtung, das Diagramm zeigt die Faktoren, die in die kombinierte Standardunsicherheit einfließen 101
Tabelle A.1: Charakteristische Begleitparameter der untersuchten Probenmaterialien 114
Tabelle A.2: Qualifier- und Quantifier-(fett gedruckt) Massen für die Bestimmung von OZV 120
Tabelle A.3: Optimierung des O_2-Vordrucks [psi], H_2-Vordruck konstant bei 9,2 psi, Angabe der Peakflächen [counts] 122

Tabelle A.4: Optimierung des H_2-Vordrucks [psi], O_2-Vordruck konstant bei 16 psi, Angabe der Peakflächen [counts]..... 122
Tabelle A.5: Optimierung des Make-up-Gas-Flusses [ml/min], Angabe der Peakflächen [counts] 122
Tabelle A.6: Konzentrationen (C) [pg/µl] und Peakflächen (A) [counts] von MBT, DBT, TBT und TTBT in 5 untersuchten Lösungen..... 123
Tabelle A.7: Konzentrationen (C) [pg/µl] und Peakflächen (A) [counts] von MBT, DBT, TBT und TTBT in 5 untersuchten Lösungen..... 123
Tabelle A.8: Auswertung des Validierungsringversuchs: Sed.-Wf..... 126
Tabelle A.9: Auswertung des Validierungsringversuchs: Sed.-Ef..... 126
Tabelle A.10: Auswertung des Validierungsringversuchs: Sed.-Eo 126
Tabelle A.11: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für TBT, 22 Einzelproben (teils mehrfach gemessen), Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen 127
Tabelle A.12: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für TBT, mit GC-MS mit TPrT und ^{117}TBT als IS, Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen..... 128
Tabelle A.13: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für DBT, mit GC-AED mit TPrT als IS, Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen 128
Tabelle A.14: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für DBT mit GC-MS mit ^{117}DBT als IS, Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen 128
Tabelle A.15: Umrechnungsfaktoren für OZV, die Verbindungen sind bezogen auf ihre Chloride..... 129

Anhang C: Konzentrationen von Butylzinnverbindungen in Sedimenten

Lokalität		***Methode***	***Konzentrationen [ng(Sn)/g]***	***Quelle***
Nord-Spanien, Gipuzkoa	Fluss-mündung	GC-FID HCl, MeOH, $NaBEt_4$ headspace-SPME	TBT:0,05-5,48 DBT: 0,15-0,71 MBT: 0,86-2,87	2003 [157]
Brasilien Sao Paulo State Coast	Küste/Hafen	GC-FPD PrMgBr, HOAc/Toluol US	TBT: 34-1388 DBT: 8-704 MBT: 12-256	2003 [62]
Vereinigte arabische Emirate, Bahrain, Oman, Qatar	Küste	GC-FPD $NaBEt_4$	TBT: <0,08-60 DBT: < 0,06-30 MBT: <0,12-10	2003 [158]
Deutschland, Nordsee	Küste	GC-FPD HCl, EtMgBr TPrT und TPenT (IS)	TBT: 80-720 DBT: 30-280 MBT: 10-60	2000 [159]
Deutschland, Ostsee	Küste	GC-FPD HCl, EtMgBr TPrT und TPenT (IS)	TBT: 570-17000 DBT: 150-14000 MBT: 10-1200	2000 [159]
Korea, Südküste, Chinhae Bay System	Küste/Hafen	GC-FPD HexMgBr TPenT (IS)	TBT: 4-382 DBT: 10-573 MBT: 40-740	1999 [160]
Belgien, Antwerpen	Küste/Hafen, Trockendock	HCl, Ethylacetat, Tropolon, US, $NaBEt_4$, Clean-up TPenT(IS)	TBT: 20-141000 DBT: 11-103000 MBT: 11-46200	1998 [145]
Polen, Ostsee, Gdynia	Küste/Hafen	GC-FPD PrMgBr	TBT: 1800-2900	1997 [40]
Australien, Perth	Küste/Hafen	AAS $NaBH_4$	TBT: 1-1350	1995 [161]
Spanien, nahe Barcelona	Küste/Hafen	GC-FPD HexMgBr, SFE	TBT: 994 DBT: 482	1994 [46]

Anhang D: Probenmaterialien und ihre Begleitparameter

Probenmaterialien

ZRM PACS-2: Zertifiziertes Referenzmaterial

Sed.-P18 (jetzt ZRM HIPA-1): gefriergetrocknetes Meeressediment

Sed.-K28 (jetzt ZRM SOPH-1): gefriergetrocknetes Meeressediment

Sed.-Wf: Sediment 2 (Weser)-freeze dried, gefriergetrocknetes Flusssediment

Sed.-Ef: Sediment 3 (Elbe)-freeze dried, gefriergetrocknetes Flusssediment

Sed.-Eo: Sediment 3 (Elbe)-original, originalfeuchtes Flusssediment

Sed.-A: gefriergetrocknetes Meeressediment

Sed.-B: gefriergetrocknetes Flusssediment

SRM1944: NY/NJ Waterway Sediment (ZRM von NIST, aber nicht zertifiziert für OZV)

SRM1941b: Organics in Marine Sediment (ZRM von NIST, aber nicht zertifiziert für OZV)

TP-RF-U: Blindwertfreies (für OZV) Sediment (Teraprotektor Rieselfeld-Unterschicht)

Tabelle A.1: Charakteristische Begleitparameter der untersuchten Probenmaterialien

	org. tS [mg/g]	*tS [mg/g]*	*TOC [mg/g]*	*C/H/N [%]*	*Feuchte [%]*
ZRM PACS-2	7,54 ± 1,57	10,4 ± 0,85	45,69 ± 4,28	C: 3,279 ± 0,019 H: 0,868 ± 0,004 N: 0,311 ± 0,006	1,26 ± 0,005
Sed.-P18	0,35 ± 0,03	0,31 ± 0,04	15,66 ± 1,38	C: 3,421 ± 0,008 H: 0,243 ± 0,007 N: 0,076 ± 0,005	1,002 ± 0,016 0,841 ± 0,012
Sed.-Wf	1,61 ± 0,40	2,21 ± 0,13	49,11 ± 4,25	C: 3,624 ± 0,100 H: 0,725 ± 0,018 N: 0,255 ± 0,015	1,59 ± 0,015
Sed.-Ef	1,77 ± 0,22	2,84 ± 0,15	58,50 ± 2,10	C: 4,731 ± 0,218 H: 0,884 ± 0,023 N: 0,381 ± 0,005	
Sed.-Eo	0,58 ± 0,10	1,07 ± 0,10	34,14 ± 3,60	C: 3,075 ± 0,061 H: 4,032 ± 0,068 N: 0,225 ± 0,013	38,21 ± 0,71
Sed.-A	1,61 ± 0,04	2,83 ± 0,10	60,17 ± 0,87	C: 5,942 ± 0,023 H: 0,824 ± 0,001 N: 0,270 ± 0,005	
Sed.-B	2,28 ± 0,09	3,04 ± 0,33	87,12 ± 2,36	C: 7,639 ± 0,025 H: 1,223 ± 0,006 N: 0,493 ± 0,010	
SRM1944	9,01 ± 1,01	10,22 ± 1,51	58,13 ± 1,23	C: 4,587 ± 0,155 H: 0,746 ± 0,020 N: 0,260 ± 0,011	
SRM1941b	13,81 ± 0,49	15,31 ± 1,56	39,99 ± 1,03	C: 3,264 ± 0,015 H: 1,147 ± 0,009 N: 0,299 ± 0,010	
TP-RF-U	0,14 ± 0,03	0,41 ± 0,02	15,40 ± 1,89	C: 0,978 ± 0,016 H: 0,289 ± 0,006 N: 0,118 ± 0,009	

org. tS=organischer Schwefel, tS=Gesamtschwefel, TOC=organischer Gesamtkohlenstoff,

C/H/N=Elementaranalyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Anhang E: Chemikalien

Organozinnstandards	*Abkürzung*	*Reinheit*	*Fa.*
Tetramethylzinn	TTMT	>99 %	Merck
Tripropylzinnchlorid	TPrT	>99%	Promochem
Tetrapropylzinn	TTPrT	>98%	Promochem
Monobutylzinntrichlorid	MBT	>98%	Promochem
Dibutylzinndichlorid	DBT	>98%	Promochem
Tributylzinnchlorid	TBT	>98%	Promochem
Tetrabutylzinn	TTBT	>95%	Promochem
Monophenylzinntrichlorid	MPhT	>98%	Promochem
Diphenylzinndichlorid	DPhT	>96%	Aldrich
Triphenylzinnchlorid	TPhT	>98%	Promochem
Tricyclohexylzinnchlorid	TCyT	>99%	Promochem
Monoheptylzinntrichlorid	MHT	>98%	Promochem
Diheptylzinndichlorid	DHT	>98%	Promochem
Monooctylzinntrichlorid	MOT	>98%	Promochem
Dioctylzinndichlorid	DOT	>98%	Promochem
Tetraoctylzinn	TTOT	>98%	Promochem
Isotopenstandards	***Abkürzung***	***Konzentration***	***Fa.***
^{117}Sn-Dibutylzinndichlorid	DBT (^{117}Sn)	110 µg/g in MeOH	LGC
^{117}Sn-Tributylzinnchlorid	TBT (^{117}Sn)	111 µg/g in MeOH	LGC

Reagenzien	*Formel*	*Reinheit*	*Fa.*
Aceton	$(CH_3)_2CO$	für die Rückstandsanalyse	Promochem
Acetonitril	CH_3CN	HPLC grade	J.T. Baker
Essigsäure (Eisessig 100 %)	CH_3COOH	zur Analyse	Merck
n-Hexan	C_6H_{14}	für die Rückstandsanalyse	Promochem
Isopropanol	C_3H_7OH	für die präparative HPLC	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	Plätzchen zur Analyse	Merck
Methanol	CH_3OH	HPLC gradient grade	J. T. Backer
Natriumacetat, wasserfrei	CH_3COONa	zur Analyse	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	Plätzchen zur Analyse	Merck
Natriumsulfat, wasserfrei	Na_2SO_4	für die organische Spurenanalyse	Merck
Natriumtetraethylborat *	$NaB(C_2H_5)_4$	min 98 %	Strem Chemicals
Salzsäure	HCl	zur Analyse	Merck
Silbernitrat	$AgNO_3$	kristallin, reinst	Merck
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	für die HPLC	Merck
Tropolon	$C_7H_6O_2$	purum	Flucka

* ! Natriumtetraethylborat kann Reste an Triethylbor enthalten, das zu spontaner Entzündung führen kann

Adsorbenzien

Kieselgel:	MN Kieselgel 60; 0,063-0,2 mm / 70-230 mesh ASTM für die Säulenchromatographie (Fa. Macherey-Nagel)
Florisil®:	0,150-0,250 mm für die Säulenchromatographie (Fa. Merck)

Lösungen

Acetatpuffer

82 g Natriumacetat wurde in einem 1 l Messkolben eingewogen, ca. 500 ml Wasser zugegeben, mit Eisessig auf pH 4,5 eingestellt und anschließend auf 1 l aufgefüllt

Essigsäure-Extraktionsgemisch

Eisessig, Methanol und Wasser wurden im Volumenverhältnis 1:1:1 gemischt

Methanolische Kaliumhydroxid-Lösung (25 %)

25 g KOH-Plätzchen wurden mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt

Natriumtetraethylborat-Lösung

10 %ig: 1 g $NaBEt_4$ wurde in 10 ml THF gelöst

20 %ig: 2 g $NaBEt_4$ wurde in 10 ml THF gelöst

Es ist auf eine schnelle Handhabung der Chemikalien zu achten, da $NaBEt_4$ stark hygroskopisch ist. Die Lösung wurde mit Argon überschichtet, bei 4 °C aufbewahrt und innerhalb von 2-3 Wochen verwendet.

Anhang F: Geräte

1. Trenn- und Detektionssysteme

GC-AED

Gaschromatograph:	6890 Series (Fa. Agilent Technologies)
Atomemissionsdetektor:	G2350A (Fa. Hewlett Packard)

GC-MS-System 1

Gaschromatograph:	5890 Series II (Fa. Hewlett Packard)
Massenspektrometer:	MAT 95S - Sektorfeld (Fa. Finnigan)

GC-MS-System 2

Gaschromatograph:	6890 N Series (Fa. Agilent Technologies)
Massenspektrometer:	5976 Network Mass Selective Detector – Quadrupol (Fa. Agilent Technologies)

GC-FID

Gaschromatograph:	HP 6890 Series (Fa. Hewlett Packard)

HPLC-MS

Flüssigkeitschromatograph:	LC 1100 Series (Fa. Hewlett Packard)
Massenspektrometer:	Serie 1100 Mass Selective Detector – Ion trap (Fa. Agilent Technologies)

2. Weitere Analysengeräte

Elementaranalysator:	vario MACRO CHN (Fa. Elementar Analysensysteme) zur Bestimmung der Elemente C, H und N
Karl-Fischer-Apparatur:	756 KF Coulometer (Fa. Metrohm) zur Wasserbestimmung nach Karl-Fischer
Kohlenstoffanalysator:	Multi NC 2000 mit Feststoffeinheit (Fa. Analytik Jena AG) zur Bestimmung von organischem Gesamtkohlenstoff (TOC) nach DIN ISO 10694 1996-08 [162]
Schwefelanalysator:	TS 3000 mit Feststoffmodul (Fa. Thermo Euroglas) zur Bestimmung von organischem Gesamtschwefel (org. tS) und Gesamtschwefel (tS)

3. Extraktionsgeräte

Mikrowellengerät:	Modell MES 1000 (Fa. CEM)
ASE-Extraktionsgerät:	Modell ASE^{TM}200 (Fa. Dionex)
Ultraschallgerät:	Modell Sonorex RK510S (Fa. Bandeline)
Horizontalschüttler:	HS 501 digital (Fa. IKA Labortechnik)

4. Sonstige Laborgeräte

Analysenwaage:	R180D-*D1 (Fa. Satorius)
Labor pH-Meter:	HI 1280 PICCOLO Amplified Electrode (Fa. HANNA)
Laborzentrifuge:	T22 (Fa. Jaretzki)
Rotationsverdampfer:	V1200 (Fa. KVW-Technik)
Überkopfschüttler:	REAX2 (Fa. Heidolph)
Gefriertrocknungsanlage:	Gamma 1-20 (Fa. Christ)

Anhang G: Geräteparameter

1. GC-AED

Kapillarsäule:	HP-1; 25 m x 0,32 mm x 0,17 µm (Fa. J&W)
Temperaturprogramm:	40°C 1 min; 20 K/min 150°C, 10 K/min 290°C, 290°C 2 min

	GC-Methode 1	GC-Methode 2
Injektionstechnik	split/splitless	on column
Injektionsmodus	splitless	
Injektortemperatur	200 °C	oven track

He-Druck	8,21 psi
Injektionsvolumen	1 µl
Transferlinetemperatur	300 °C
Cavity-Temperatur	300 °C
Wellenlänge	Zinn: 326 nm, Schwefel: 181 nm, Kohlenstoff: 193 oder 496 nm
Make-up-Gas	212 ml/min
Reaktantgas H_2	16 psi Vordruck
Reaktantgas O_2	10 psi Vordruck
Solvent vent off	0.5 – 3,5 min

2. GC-MS-System 1:

Kapillarsäule	DB-XLB, 30m x 0,25 mm x 0,25 µm (Fa. J&W)
Temperaturprogramm	40 °C 1 min; 20 K/min 150 °C, 10 K/min 290 °C, 290 °C 1 min
Injektor	Kaltaufgabesystem
Injektionsmodus	splitless, 0,7 min
Injektionsvolumen	1µl
m/z	TBT: 263,1; ^{117}TBT: 260,1; DBT: 263,1; ^{117}DBT: 260,1 TPrT: 235,0

3. GC-MS-System 2:

Kapillarsäule	ZB-5ms, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Fa. phenomenex)
Temperaturprogramm	40 °C 1 min; 20 K/min 150 °C, 10 K/min 290 °C, 290 °C 8 min
Injektor	split/splitless
Injektionsmodus	splitless
Injektortemperatur	280 °C
He-Druck	16,08 psi
Injektionsvolumen	2 µl
Transferline	290 °C
Quadrupoltemperatur	150 °C
Quellentemperatur	230 °C

Tabelle A.2: Qualifier- und Quantifier-(fett gedruckt) Massen für die Bestimmung von OZV

Verb.	***RT***	***m/z***	***Verb.***	***RT***	***m/z***
TPrT	11,04	233/**235**/247/249	DPhT	17,65	195/197/301/**303**
TTPrT	11,73	163/165/247/**249**	TPhT	21,72	195/197/349/**351**
MBT	10,41	177/**179**/233/235	TCT	21,87	231/**233**/313/315
DBT	11,99	177/**179**/261/263	MHT	13,39	177/**179**/275/277
TBT	13,53	261/263/289/**291**	DHT	17,79	247/**249**/345/347
TTBT	14,94	177/**179**/233/235/289/291	MOT	14,45	177/**179**/289/291
MPhT	13,13	195/197/253/**255**	DOT	19,62	261/**263**/373/375

4. GC-FID:

Kapillarsäule	DB-17; 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm (Fa. J&W)
Temperaturprogramm	40°C 7 min; 10 K/min 150°C, 10 K/min 240°C, 240°C 5 min
Injektor	split/splitless
Injektionsmodus	splitless
Injektionsvolumen	1 µl
Injektortemperatur	250 °C
H_2-Druck	2,89 psi
FID-Temperatur	240 °C
H_2-Fluß	40 ml/min
Luft-Fluß	450 ml/min
Make-up-Gas	N_2

5. HPLC-MS

Säule	UltraSep ES Phenol 125 x 2 mm, 7 µm (RP-C18)
Fluss	0,2 ml/min
Dosierung	2 µl
Säulenofen	35 °C
Mobile Phase	Methanol-Wasser-Essigsäure 84:10:6 (v:v:v), isokratisch
Gas-Temperatur	350 °C
Trockengas	10 l/min N_2
Druck	30 psi
VCap	4000 V
Fragmentorspannung	110 V
m/z	TPrT: 207, TBT: 291, DBT: 293, DOT: 487

Anhang H: Datentabellen

1. Optimierung der Reaktantgase des GC-AED (Sn-Signal 326 nm)

Tabelle A.3: Optimierung des O_2-Vordrucks [psi], H_2-Vordruck konstant bei 9,2 psi, Angabe der Peakflächen [counts]

[psi]	*MBT*	*TPrT*	*TTPrT*	*DBT*	*MPhT*	*MHT*	*TBT*	*MOT*	*TTBT*	*DPhT*	*DHT*	*DOT*	*TPhT*	*TCyT*
								[counts]						
5	25	23,2	19	18,8	1,8	15,5	15,4	13,9	11,7	11,7	6,2	3,4	2,4	2,4
10	52,7	51,8	46,1	43,3	4,2	37,6	34,7	33	29,4	30,3	16,7	9,7	7,7	6,3
12,5	79,4	79	48,5	64,6	6,4	55,4	50,8	48,7	43,5	48,1	26	15,6	14,4	10,1
15	85,5	84,2	75	68,3	6,2	59,4	56,6	51	44,9	50,4	26,1	15,5	12,3	8,1
16	95,9	94,6	81,8	73,1	6,3	56,6	48,6	39,8	43,3	39,4	17	8,5	4,5	4,9
17,5	84,6	83,5	73	67,6	5,9	55,7	52,4	48,6	41,8	45,4	22,5	12	10,9	6
20	66,5	64,8	56,4	50,3	4,4	41,6	37,5	34	29,7	32,3	15	7,3	7,4	3,3
22,5	63,7	61	53,9	48,1	4,1	39,4	35,5	31,8	26,9	28,9	12,1	6,1	6,2	2,8
25	48,5	47,3	40,2	35,4	2,8	29,6	25,9	23,3	19,7	20,9	9,1	4,4	4,5	1,7
30	34,3	33,5	28,9	25,6	2,1	21,3	19,1	17,1	14,6	15	6,6	3,7	3,3	1,2
35	23,8	22,9	20	17,9	1,7	14,7	13	11,2	9,5	9,1	4	2	2,1	1
40	17,1	16,6	14,4	12,7	1,3	10,9	9,5	8,4	6,7	7	2,9	1,3	1,2	0

Tabelle A.4: Optimierung des H_2-Vordrucks [psi], O_2-Vordruck konstant bei 16 psi, Angabe der Peakflächen [counts]

[psi]	*MBT*	*TPrT*	*TTPrT*	*DBT*	*MPhT*	*MHT*	*TBT*	*MOT*	*TTBT*	*DPhT*	*DHT*	*DOT*	*TPhT*	*TCyT*
								[counts]						
5	9,8	9,9	8,5	7,6		6,4	5,7	5,2	4,4	4,8	2,4	1,3	1,2	
7	44,6	44,4	39,8	36,4	3,7	32	30,7	27,4	24	26,7	13,6	8,4	6	5
9,2	94,9	93,6	84,8	76,6	8,2	67,9	65,8	58,3	51,6	59,5	30,7	19,4	14,6	11,7
10	102,9	100	89,5	80,8	8,1	69,1	67,6	58,6	51	59,2	28,3	16	13,3	8,9
11	112	110	95,6	86,4	8,4	73,5	68,3	61,8	55	59,3	30,3	16,8	15,4	9,8
12	106,7	106,5	96,5	87,8	8,8	76,5	76	65,2	57,7	62,5	34	21,2	14,9	13,1
15	99	97	84,3	76,4	6,9	64,6	59,2	51,9	45	47,2	22,8	11,5	10,2	6,7
20	86,5	85,4	77,5	71,9	7,5	62,5	61,5	53,2	47,2	48	27,1	15,5	10,3	10,1
25	71,5	70,8	62,8	56,5	5,1	48	44,7	37,8	33,8	35	16,3	8,8	7	4,2
30	56,4	55,4	50,5	45,8	4,7	38,9	38,9	32,2	27,9	28,9	14,7	8	5,7	4

Tabelle A.5: Optimierung des Make-up-Gas-Flusses [ml/min], Angabe der Peakflächen [counts]

[ml/min]	*MBT*	*TPrT*	*TTPrT*	*DBT*	*MPhT*	*MHT*	*TBT*	*MOT*	*TTBT*	*DPhT*	*DHT*	*DOT*	*TPhT*	*TCyT*
								[counts]						
172	75,1	71,9	63,7	57,4	5,3	53,6	46,2	42,2	37,2	32,8	19,9	10,4	6,4	8,6
197	106,7	103,7	90,6	81,7	6,3	73,7	62,5	55,9	48,3	41,2	22,7	10,8	4	7,2
205	120,4	115,5	102,3	91,7	6,1	80,9	68,7	60,1	48,9	43,6	22	9,6	4	7,5
212	137,2	130,3	112,7	104,4	10,1	96,2	84,2	76,1	67,5	57,9	36,5	17,9	8,9	14
221	129,7	127,2	112,4	105,3	9,2	98,8	85,6	79,1	69,8	68,7	40,5	22	14,3	19,8
234	89,3	86,6	76,2	69,3	5,3	63	51,9	46,9	38,5	33,7	18,3	8,4	3,7	6,4
245	81	78,9	69,6	64,5	5,2	58,7	49,4	45,7	38,3	31,3	18,6	8,7	4,2	6,7

2. Messdaten für Kalibrierfunktionen des Sn-Signals (326 nm) am GC-AED

Tabelle A.6: Konzentrationen (C) [pg/µl] und Peakflächen (A) [counts] von MBT, DBT, TBT und TTBT in 5 untersuchten Lösungen

	MBT		DBT		TBT		TTBT	
	C	A	C	A	C	A	C	A
1	5,0	11,5	5,0	7,9	5,0	14,4	5,0	15,4
2	20,1	40,6	20,1	28,7	20,1	52,0	20,2	66,9
3	60,4	129,1	60,2	91,3	60,2	163,1	60,5	177,6
4	99,4	222,3	100,3	127,4	101,2	271,5	100,5	274,2
5	496,9	1038,7	498,2	1078,8	505,9	1180,8	502,7	1215,7

3. Messdaten für Kalibrierfunktionen des GC-MS-Signals im SIM-Modus

Tabelle A.7: Konzentrationen (C) [pg/µl] und Peakflächen (A) [counts] von MBT, DBT, TBT und TTBT in 5 untersuchten Lösungen

	MBT		DBT		TBT		TTBT	
	C	A	C	A	C	A	C	A
1	5,0	737	5,0	267	5,0	380	5,0	1260
2	20,1	2329	20,1	878	20,1	1238	20,2	3513
3	60,4	5401	60,2	2529	60,2	3307	60,5	7093
4	99,4	7794	99,6	5150	101,2	4250	100,5	9933
5	496,9	48233	498,2	31061	505,9	24395	502,7	56375

Anhang I: Chromatogramme und Massenspektren

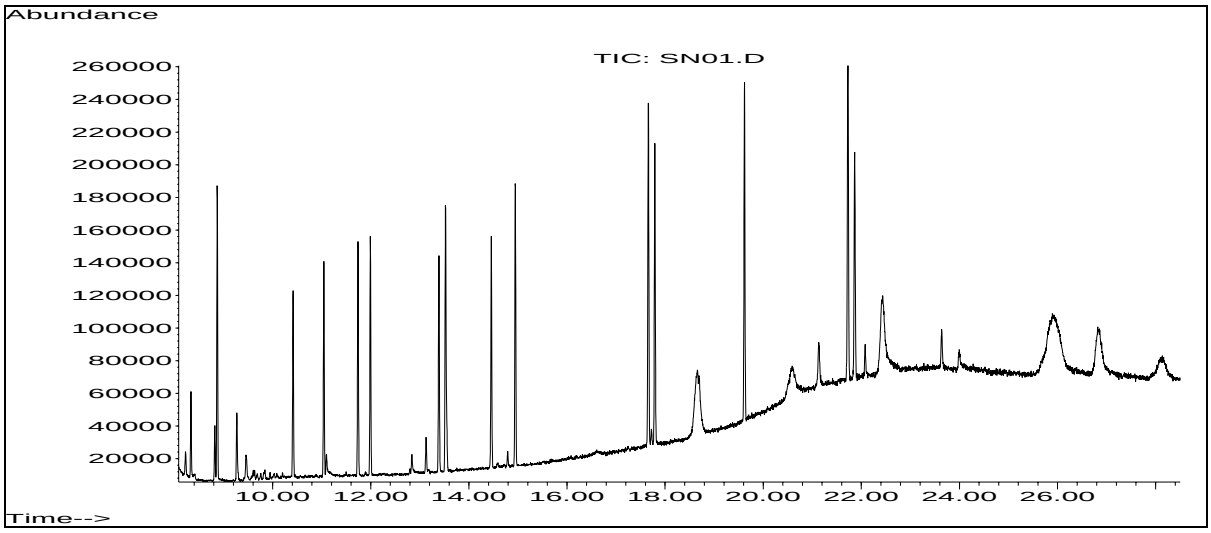


Abbildung A.1: Chromatogramm einer Standardlösung mit 14 OZV, GC-MS im Scan-Modus

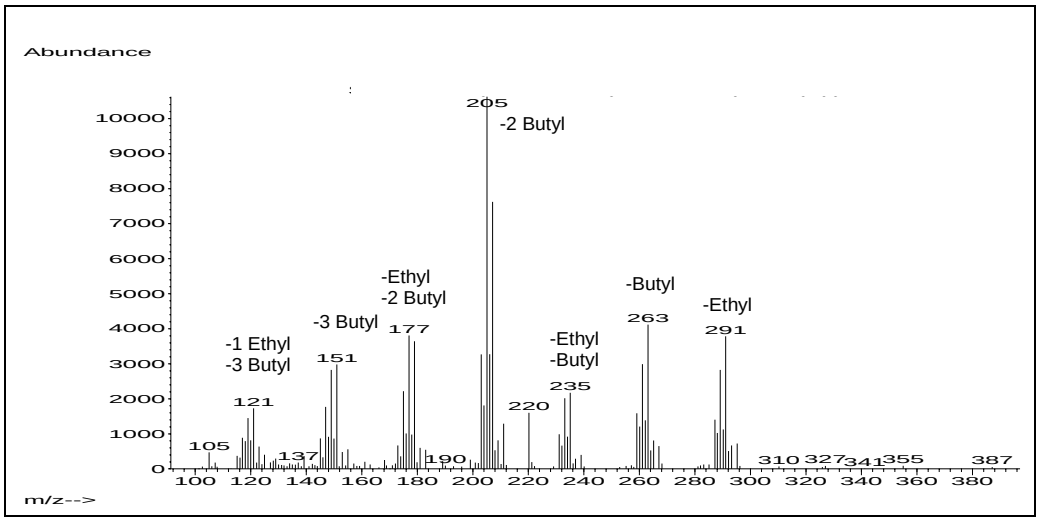


Abbildung A.2: Massenspektrum von TBT, GC-MS im Scan-Modus

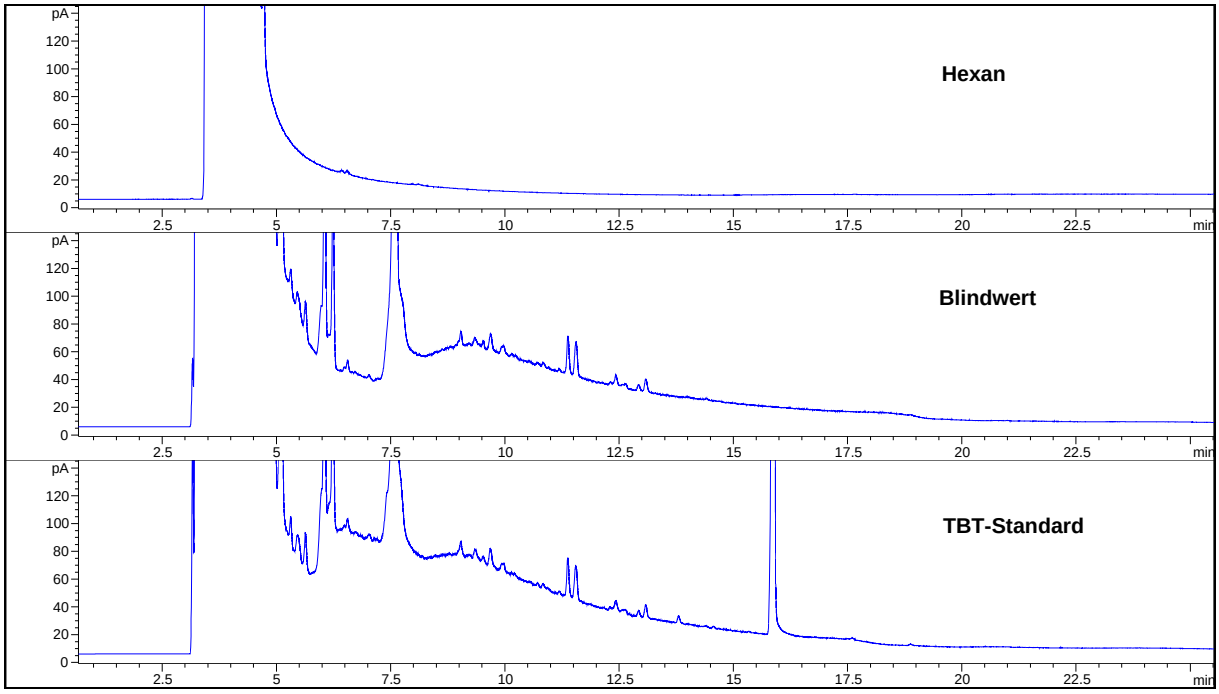


Abbildung A.3: Reinheitsuntersuchung. Chromatogramme von Hexan, Blindwert und derivatisiertem TBT-Standard, GC-FID

Anhang J: Ringversuchsergebnisse

1. Validierungsringversuch

Tabelle A.8: Auswertung des Validierungsringversuchs: Sed.-Wf

Verbindung	*n (A)*	*X_i [ng/g]*	*V_i [%]*	*V_R [%]*
MBT	12 (1)	23,5	21,6	37,3
MBT_ISO	6 (1)	24,6	13,1	22,5
DBT	14	32,6	52,4	67,7
DBT_ISO	7	27,1	15,7	47,4
TBT	13 (1)	70,3	13,4	29,4
TBT_ISO	7	62,2	10,7	36,0
TTBT	2	1,7	40,8	40,0
TTBT_ISO	-	-	-	-

Tabelle A.9: Auswertung des Validierungsringversuchs: Sed.-Ef

Verbindung	*n (A)*	*X_i [ng/g]*	*V_i [%]*	*V_R [%]*
MBT	11 (2)	261,3	13,3	26,0
MBT_ISO	7	359,0	21,8	51,9
DBT	14	201,6	18,4	42,8
DBT_ISO	7	161,9	6,5	50,6
TBT	14	532,3	20,8	38,2
TBT_ISO	7	517,1	18,8	45,0
TTBT	8	8,0	55,2	80,1
TTBT_ISO	4	4,9	13,8	70,3

Tabelle A.10: Auswertung des Validierungsringversuchs: Sed.-Eo

Verbindung	*n (A)*	*X_i [ng/g]*	*V_i [%]*	*V_R [%]*
MBT	12 (1)	202,5	18,3	44,9
MBT_ISO	7	287,7	30,6	67,4
DBT	14	104,1	18,3	49,0
DBT_ISO	7	91,2	10,0	56,0
TBT	14	439,2	20,9	42,8
TBT_ISO	7	384,6	12,1	52,1
TTBT	11	62,4	17,6	57,9
TTBT_ISO	6	43,7	11,9	63,5

Die statistische Auswertung erfolgte gemäß ISO 5725 [151] und wurde mit der Software ProLab V2.2.0.2. durchgeführt.

n: Anzahl der Ergebnisse
A: Anzahl der Ausreißer nach Typ B (Grubbs Test)
X_i: Mittelwert der Ergebnisse (ohne Typ B Ausreißer)
V_i: Relative Wiederholstandardabweichung STD %
V_R: Relative Vergleichsstandardabweichung STD %
MBT: Ergebnisse aller Laboratorien
MBT_ISO: Ergebnisse der Laboratorien, die nach der ISO AWI 23161 gearbeitet haben

2. CCQM-P18-Ringversuch

Tabelle A.11: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für TBT, 22 Einzelproben (teils mehrfach gemessen), Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen (Umrechnungsfaktoren vgl. Anhang K, Tabelle A.17)

	MW *[ng/g] (Sn)*	***Korr. Reinheit*** *[ng/g] (Sn)*	***Korr. Feuchte*** *[ng/g] (Sn)*	***Umrech. Kation*** *[ng/g] (Kation)*	***Umrech. mol*** *[nmol/g] (Kation)*	***MW*** *[nmol/g] (Kation)*	***Bedingungen***
1	81,24	80,70	81,24	198,32	0,685		MS, 2x je TPrT und ^{117}TBT, US
2	78,17	77,65	78,17	190,83	0,659		wie 1
3	85,07	84,50	85,07	207,67	0,717		wie 1
4	89,19	88,60	89,19	217,73	0,752	0,703	wie 1
5	85,07	84,50	85,07	207,67	0,717		wie 1, aber MW
6	81,08	80,54	81,08	197,93	0,683	0,700	wie 5
7	74,14	73,65	74,14	180,99	0,625		2x AED, US
8	78,08	77,56	78,08	190,61	0,658		1xAED, US
9	77,10	76,59	77,10	188,21	0,650	0,644	1xAED, US
10	74,86	74,36	74,86	182,75	0,631		1x MS, 2x AED, US
11	77,02	76,51	77,02	188,02	0,649		1x MS, 1x AED, US
12	73,86	73,37	73,86	180,31	0,622		1 x MS, US
13	71,77	71,29	71,77	175,20	0,605	0,627	1x MS, 1x AED, US
14	74,93	74,43	74,93	182,92	0,631		1 x MS über ^{117}TBT, US
15	75,78	75,27	75,78	184,99	0,639		1 x MS über ^{117}TBT, US
16	74,22	73,73	74,22	181,18	0,625		1 x MS über ^{117}TBT, US
17	75,93	75,42	75,93	185,36	0,640	0,634	1 x MS über ^{117}TBT, US
18	85,29	84,72	85,29	208,21	0,719		2 x AED, US
19	83,48	82,92	83,48	203,79	0,703		2 x AED, US
20	79,96	79,43	79,96	195,20	0,674		2 x AED, US
21	77,16	76,65	77,16	188,36	0,650	0,687	2 x AED, US
22	81,35	80,81	81,35	198,59	0,686	0,686	1 x AED, US
MW	78,85	78,33	78,85	192,49	0,664	**0,669**	
SD	4,60	4,57	4,60	11,22	0,039	**0,032**	
RSD	5,83	5,83	5,83	5,83	5,829	**4,860**	

3. CCQM-K28-Ringversuch

Tabelle A.12: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für TBT, mit GC-MS mit TPrT und ^{117}TBT als IS, Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen

	MW *[ng/g]* *(Sn)*	***Korr. Reinheit*** *[ng/g]* *(Sn)*	***Korr. Feuchte*** *[ng/g] (Sn)*	***Umrech. Kation*** *[ng/g]* *(Kation)*	***Umrech. mol*** *[nmol/g]* *(Kation)*	***Bedingungen*** *MS, TPrT und ^{117}TBT*
1	127,60	126,75	127,92	312,55	1,078	Mischung
2	126,05	125,21	126,36	308,76	1,064	Mischung
3	125,85	125,01	126,16	308,27	1,063	HOAc
4	126,00	125,16	126,31	308,63	1,064	HOAc
5	128,90	128,04	129,22	315,74	1,089	Mischung
6	127,10	126,25	127,42	311,33	1,073	Mischung
MW	126,92	126,07	127,23	310,88	**1,072**	
SD.	1,20	1,19	1,20	2,93	**0,010**	
RSD %	0,94	0,94	0,94	0,94	**0,943**	

Mischung= HOAc:H_2O:MeOH (1:1:1; v:v:v)

4. CCQM-P43-Ringversuch

Tabelle A.13: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für DBT, mit GC-AED mit TPrT als IS, Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen

	MW *[ng/g]* *(Sn)*	***Korr. Reinheit*** *[ng/g]* *(Sn)*	***Korr. Feuchte*** *[ng/g]* *(Sn)*	***Umrech. Kation*** *[ng/g]* *(Kation)*	***Umrech. mol*** *[nmol/g]* *(Kation)*	***Bedingungen*** *AED, TPrT*
1	181,10	178,69	180,33	353,86	1,519	HOAc
2	183,90	181,45	183,12	359,34	1,543	HOAc
3	188,90	186,38	188,10	369,11	1,585	Mischung
4	180,00	177,60	179,24	351,72	1,510	Mischung
5	171,40	169,11	170,67	334,91	1,438	HOAc
6	170,70	168,42	169,98	333,54	1,432	HOAc
MW	179,33	176,94	178,57	350,41	**1,504**	
SD	7,12	7,02	7,09	13,91	**0,060**	
RSD %	3,97	3,97	3,97	3,97	**3,97**	

Tabelle A.14: Zusammenstellung der eigenen Ergebnisse für DBT mit GC-MS mit ^{117}DBT als IS, Korrekturen (Feuchte, Reinheit der Standards), Umrechnungen

	MW *[ng/g]* *(Sn)*	***Korr. Reinheit*** *[ng/g]* *(Sn)*	***Korr. Feuchte*** *[ng/g]* *(Sn)*	***Umrech. Kation*** *[ng/g]* *(Kation)*	***Umrech. mol*** *[nmol/g]* *(Kation)*	***Bedingungen*** *MS, ^{117}DBT*
1	155,00	152,93	154,34	302,87	1,300	HOAc
2	151,60	149,58	150,96	296,22	1,272	HOAc
3	152,40	150,37	151,75	297,79	1,278	Mischung
4	152,40	150,37	151,75	297,79	1,278	Mischung
5	154,30	152,24	153,65	301,50	1,294	Mischung
6	149,80	147,80	149,16	292,71	1,257	Mischung
MW	152,58	150,55	151,94	298,14	**1,280**	
SD	1,87	1,85	1,87	3,66	**0,016**	
RSD %	1,23	1,23	1,23	1,23	**1,23**	

Anhang K: Umrechnungsfaktoren für Organozinnverbindungen

Tabelle A.15: Umrechnungsfaktoren für OZV, die Verbindungen sind bezogen auf ihre Chloride

Verbindung	*Verbindung zu Kation*	*Verbindung zu Zinn*	*Zinn zu Kation*
MBT	0,6231	0,4207	1,4811
DBT	0,7666	0,3907	1,9623
TBT	0,8911	0,3647	2,4434
TTBT	-	0,3419	-
TPrT	0,8749	0,4188	2,0889
TTPrT	-	0,4078	-
TCyT	0,9122	0,2941	3,1014
MPhT	0,6480	0,3929	1,6495
DPhT	0,7938	0,3453	2,2991
TPhT	0,9080	0,3080	2,9486
MHT	0,6720	0,3661	1,8356
DHT	0,8173	0,3059	2,6712
MOT	0,6856	0,3509	1,9538
DOT	0,8296	0,2853	2,9075
TTOT	-	0,2077	-

Anhang L: Unsicherheitsbilanz für die Bestimmung von TBT (CCQM-P18)

Konstanten

Korrekturfaktor für die Probenvorbereitung	K Probe	1
Korrektur für die Verdampfung des Lösungsmittels	Verd	1
Reinheit des Standards		0,99
Korrekturfaktor für die Reinheit des Standards (Dreiecksverteilung)	p	0,9933
Mittelwert aller Ergebnisse nmol/g	P Methode	0,669
Korrekturfaktor für die Trockenmasse	m_o Feuchte	0,9933

Unsicherheitsquellen

		load (in mg)	< 20000	>20000
1	Einwaage	u(m) in mg	0,04	0,3
2	Korrekturfaktor für die Probenvorbereitung	u(K Probe)	0,01	
3	Abschätzung der Verdampfung des Lösungsmittels	u(Verd)	0,0005	
4	Präzision der gesamten Methode nmol/g	u(P Methode)	0,0113	
5	Korrekturfaktor für die Reinheit (Dreiecksverteilung)	u(p)	0,0024	
6	Korrekturfaktor für die Trockenmasse	u(mo Feuchte)	0,0007	

Unsicherheit der Standardlösungen

Stammlösung		Wert in mg	Unsicherheit in mg
Gefäß	m1	18372,63	0,04
Gefäß+Standard	m2	18393,31	0,04
Gefäß+Standard+Lösungsmittel	m3	26164,75	0,04
Konzentration (µg/g)		2653,9632	
Unsicherheit		7,2501	

Verdünnung der Stammlösung		Wert in mg	Unsicherheit in mg
Gefäß	m1	25583,84	0,04
Gefäß+Stammlösung	m2	25780,26	0,04
Gefäß+Stammlösung+Lösungsmittel	m3	41183,97	0,04
Konzentration (µg/g)		33,4158	
Unsicherheit		0,0918	

Verdünnung der Standardlösung		Wert in mg	Unsicherheit in mg
Gefäß	m1	24921,23	0,04
Gefäß+Standardlösung	m2	25311,9	0,04
Gefäß+Standardlösung+ Lösungsmittel	m3	40521,86	0,04
Konzentration (µg/g)		0,8368	
Unsicherheit		0,0023	

Konzentration mit Reinheit (µg/g)	Konz	0,8312
Unsicherheit mit Reinheitskorrektur (µg/g)		0,0030
Unsicherheit mit Verdampfungskorrektur	u(Konz)	0,0030
Konzentration (nmol/g)	Konz	2,5565E-06
Unsicherheit (nmol/g)	u(Konz)	9,3742E-09

Unsicherheitsbilanz	xi	u(xi)	df/dxi*u(xi) [nmol/g]	Freiheitsgrade
P Methode (nmol/g)	0,6690	0,0113	0,0113	6
C Calib (nmol/g)	2,5565E-06	9,3742E-09	0,0025	100
K Probe	1	0,01	0,0067	100
m_o Feuchte	0,9933	0,0007	0,0005	2
kombinierte Standardunsicherheit u_c (nmol/g)			0,0134	11,6

8 Literaturverzeichnis

1 R. Morabito, P. Quevauviller, Spectroscopy Europe **14** (2002) 18-23

2 DIN 38407-13: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-untersuchung, Gemeinsam erfassbare Stoffgruppe (Gruppe F), Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (F13) (März 2001)

3 ISO DIS 17353: Water quality - Determination of selected organotin compounds by gas chromatography (2001)

4 E DIN 19744 „Gaschromatographische Bestimmung von OZV in Böden, Abfällen, Schlämmen und Sedimenten“ (2003)

5 G. M. Gadd, Sci. Total Environ. **258** (2000) 119-127

6 K. Fent, Sci. Total Environ. **185** (1996) 151-159

7 W. J. Langston, N. D. Pope, Mar. Pollut. Bull. **31** (1995) 32-43

8 K. Fent, Toxicology Letters **140-141** (2003) 353-365

9 R. F. Bennett: Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds, In: Tributyltin: Case Study of an Environmental Contaminant (Ed.: S. J. de Mora), Cambridge University Press, Cambridge (1996) 21

10 S. J. Blunden, A. Chapman: Organotin Compounds in the Environment, In: Organo-metallic Compounds in the Environment (Ed.: P. J. Craig), Longman, Harlow (1986) 110-160

11 Umweltbundesamt: Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland - Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000, Bericht des Bundes-umweltamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin

12 M. Hoch, Appl. Geochem. **16** (2001) 719-743

13 M. Mayer, J. Ruhkamp, GIT-Laborfachzeitschrift **5** (2000) 580-584

14 T. Yamamoto, Y. Noma, A. Yasuhara, S.-I. Sakai, J. Chromatogr. A **1017** (2003) 195-206

15 S. J. Blunden, C. J. Evans: Organotin Compounds, In: The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3, Part E: Anthropogenic Compounds (Ed.: O. Hutzinger), Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1990) 2-44

16 Deutsches Patent Nr. 1048275

17 K. A. Kozeschkow, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **62** (1929) 996-999

18 E. J. Bulten, H. A. Meinema: Tin, In: Metals and their Compounds in the Environment (Ed.: E. Merian), VCH Weinheim (1991) 1245-1259

19 C. Alzieu, J. Sanjuan, J. P. Deltreil, M. Borel, Mar. Pollut. Bull. **17** (1986) 494-498

20 K. Fent, B. R. Woodin, J. J. Stegeman, Comp. Biochem. Physiol. Part C **121** (1998) 277-288

21 V. Axiak, M. Sammut, P. Chircop, A. Vella, B. Mintoff, Sci. Total Environ. **171** (1995) 117-120

22 J. Oehlmann, E. Stroben, U. Schulte-Oehlmann, B. Bauer, Aqua. Toxicol. **43** (1998) 239-260

23 V. Axiak, D. Micallef, J. Muscat, A. Vella, B. Mintoff, Environ. Internat. **28** (2003) 743-749

24 H. Marquardt, S. G. Schäfer, Lehrbuch der Toxikologie, BI-Wissenschaftsverlag (1994) 545-547

25 J. B. Nielsen, J. Strand, Environ. Res. Sec. A **88** (2002) 129-133

26 Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg und L. Roth, Grenzwerte, Kennzahlen zur Umweltbelastung in Deutschland und in der EG, Tabellenwerk, 1994, III-5.1 (Chemikalien/Arbeitsschutz), 212.2 Grenzwerte 3. Erg. Lfg. 8/95, ecomed Fachverlag, Landsberg

27 R. J. Maguire, Appl. Organomet. Chem. **1** (1987) 475-498

28 Richtlinie 1999/51/EWG vom 26.5.1999 (ABI. L142 S. 22-25) zur fünften Anpassung des Anhangs I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten zur Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt

29 Richtlinie 2002/62/EG vom 9.7.2002 (ABI. L 183 S. 58) zur neunten Anpassung des Anhangs I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten zur Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt (zinnorganische Verbindungen)

30 Rückstands-Höchstmengenverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 21.10.1999 (BGBI. I S. 2082), zuletzt geändert am 16.1.2002 (BGBI. I S. 425)

31 RPA, BRE Environment, Final Report: The Impact of the New Chemicals Policy on Health and the Environment: Tributyltin (2003) 4_1-4_26

32 F. Mandel, N. Helle, R. Kruse, J. Wendt, GIT Laborfachzeitschrift **6** (2000) 732-735

33 I. Ide, B. Watermann, K. Kalbfus, A. Zellner, S. Frey, Bericht der Forschungsstelle Küste des niedersächsischen Landesamt für Ökologie **15** (1995)

34 A. H. Jacobson, G. L. Willingham, Sci. Total Environ. **258** (2000) 103-110

35 C. Bancon-Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier, Wat. Res. **35** (2001) 224-232

36 P. Quevauviller, O. F. X. Donard, Fresenius J. Anal. Chem. **339** (1991) 6-14

37 L. Schebek, M. O. Andreae, H. J. Tobschall, Intern. J. Environ. Anal. Chem. **45** (1991) 257-273

38 G. Binato, G. Biancotto, R. Piro, R. Angeletti, Fresenius J. Anal. Chem. **361** (1998) 333-337

39 R. B. Rajendran, H. Tao, T. Nakazato, A. Miyazaki, Analyst **125** (2000) 1757-1763

40 K. Kannan, J. Falandysz, Mar. Pollut. Bull. **34** (1997) 203-207

41 R. Łobiński, W. M. R. Dirkx, M. Ceulemans, F. C. Adams, Anal. Chem. **64** (1992) 159-165

42 J. Muñoz, J. R. Baena, M. Gallego, M. Valcárcel, J. Chromatogr. A **1023** (2004) 175-181

43 A. J. Vella, B. Mintoff, V. Axiak, Sci. Total Environ. **258** (2000) 81-88

44 J. Carpinteiro, I. Rodríguez, R. Cela, Fresenius J. Anal. Chem. **370** (2001) 872-877

45 N. Cardellicchio, S. Giandomenico, A. Decataldo, A. Di Leo, Fresenius J. Anal. Chem. **369** (2001) 510-515

46 Y. Cai, R. Alzaga, J. M. Bayona, Anal. Chem. **66** (1994) 1161-1167

47 O. F. X. Donard, B. Lalère, F. Martin, R. Łobiński, Anal. Chem. **67** (1995) 4250-4254

48 J. Szpunar, V. O. Schmitt, O. F. X. Donard, R. Łobiński, Trends Anal. Chem. **15** (1996) 181-187

49 I. Rodriguez Pereiro, V. O. Schmitt, J. Szpunar, O. F. X. Donard, R. Łobiński, Anal. Chem. **68** (1996) 4135-4140

50 B. Fairman, R. Wahlen, LaborPraxis (Feb. 2002) 26-31

51 I. Rodríguez, M. Santamarina, M. H. Bollaín, M. C. Mejuto, R. Cela, J. Chromatogr. A **774** (1997) 379-387

52 L. Yang, J. W. H. Lam, J. Anal. At. Spectrom. **16** (2001) 724-731

53 C. G. Arnold, M. Berg, S. R. Müller, U. Dommann, R. P. Schwarzenbach, Anal. Chem. **70** (1998) 3094-3101

54 S. Chiron, S. Roy, R. Cottier, R. Jeannot, J. Chromatogr. A, **879** (2000) 137-145

55 DIONEX, Applikationsnote 339, Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten mit ASE™ (Accelerated Solvent Extraction)

56 Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W. F. Beckert, Anal. Chem. **66** (1994) 3788-3796

57 Y. K. Chau, F. Yang, M. Brown, Anal. Chim. Acta **304** (1995) 85-89

58 Y. Cai, J. M. Bayona, J. Chromatogr. Sci. **33** (1995) 89-97

59 I. Tolosa, J. M. Bayona, J. Albaigés, L. F. Alencastro, J. Tarradellas, Fresenius J. Anal. Chem. **339** (1991) 646-653

60 M. D. Müller, Anal. Chem. **59** (1987) 617-623

61 Y. K. Chau, P. T. S. Wang, G. A. Bengert, Anal. Chem. **54** (1982) 246-249

62 A. F. L. Godoi, R. C. Montone, M. Santiago-Silva, J. Chromatogr. A **985** (2003) 205-210

63 S. Díez, M. Ábalos, J. M. Bayona, Water Research **36** (2002) 905-918

64 M. A. Unger, W. G. MacIntyre, J. Greaves, R. J. Huggett, Chemosphere **15** (1986) 461-470

65 P. Schubert, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, Fresenius J. Anal. Chem. **366** (2000) 356-360

66 K. C. Bowles, M. D. Tiltman, S. C. Apte, L. T. Hales, J. Kalman, Anal. Chim. Acta **509** (2004) 127-135

67 B. Lalère, J. Szpunar, H. Budzinski, P. Garrigues, O. F. X. Donard, Analyst **120** (1995) 2665- 2673

68 T. De Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, J. Van der Eycken, J. Vandyck, J. Chromatogr. A **793** (1998) 99-106

69 G.-B. Jiang, J.-Y. Liu, K.-W. Yang, Anal. Chim. Acta **421** (2000) 67-74

70 G.-B. Jiang, F.-Z. Xu, F. J. Zhang, Fresenius J. Anal. Chem. **363** (1999) 256-260

71 S. Rapsomanikis, O. F. X. Donard, J. H. Weber, Anal. Chem. **58** (1986) 35-38

72 R. Eisert, K. Levsen, GIT Fachz. Lab. **40** (1996) 581-588

73 S. Rapsomanikis, Analyst **119** (1994) 1429-1439

74 M. Ceulemans, R. Łobiński, W. M. R. Dirkx, F. C. Adams, Fresenius J. Anal. Chem. **347** (1993) 256-262

75 J. Carpintero Botana, I. Rodríguez Pereiro, R. Cela Torrijos, J. Chromatogr. A **963** (2002) 195-203

76 S. Aguerre, C. Bancon-Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier, Analyst **125** (2000) 263-268

77 G. Lespes, V. Desauziers, C. Montigny, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A **826** (1998) 67-76

78 S. Tutschku, M. M. Schantz, S. A. Wise, Anal. Chem. **74** (2002) 4694-4701

79 S. Aguerre, G. Lespes, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A **999** (2003) 61-70

80 Y. Morcillo, Y. Cai, J. M. Bayona, J. High Resolut. Chromatogr. **18** (1995) 767-770

81 E. Millán, J. Pawliszyn, J. Chromatogr. A **873** (2000) 63-71

82 L. Moens, T. De Smaele, R. Dams, P. Van Den Broeck, P. Sandra, Anal. Chem. **69** (1997) 1604-1611

83 M. Azenha, M. T. Vasconcelos, Anal. Chim. Acta **458** (2002) 231-239

84 J. Vercauteren, A. De Mester, T. De Smaele, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, J. Anal. At. Spectrom. **15** (2000) 651-656

85 M. Le Gac, G. Lespes, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A **999** (2003) 123-134

86 J. Ai, Anal. Chem. **69** (1997) 1230-1236

87 J. Vercauteren, C. Pérès, C. Devos, P. Sandra, F. Vanhaecke, L. Moens, Anal. Chem. **73** (2001) 1509-1514

88 K. Thurow, A. Koch, C. Wendler, Gerstel Aktuell **27** (2001) 10-13

89 C.-B. Ke, K.-D. Su, K.-C. Lin, J. Chromatogr. A **921** (2001) 247-253

90 D. A. Skoog, J. J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer, 1996

91 A. D'Ulivo, P. Papoff, J. Anal. At. Spectrom. **1** (1986) 479-484

92 N. S. Thomaidis, F. C. Adams, T. D. Lekkas, Microchim. Acta **136** (2001) 137-141

93 F. M. Martin, O. F. X. Donard, Fresenius J. Anal. Chem. **351** (1995) 230-236

94 J. Szpunar, M. Ceulemans, V. O. Schmitt, F. C. Adams, R. Łobiński, Anal. Chim. Acta **332** (1996) 225-232

95 C. Bancon-Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier, J. Chromatogr. A **896** (2000) 149-158

96 K. Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag (2001)

97 C. I. M. Beenakker, P. W. J. M. Boumans, R. J. Rommers, GIT Fachz. Lab. **25** (1981) 82-87

98 M. Wu, J. M. Gehlhausen, J. W. Carnahan, J. Chem. Educ. **69** (1992) 757

99 Hewlett Packard Company, Sensitive and Selective Universal Detection for Routine or Research Analysis (1995)

100 HP G2350 A – AED- Service Information, CD (March 1998)

101 Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W. F. Beckert, J. High Resolut. Chromatogr. **16** (1993) 106-112

102 R. Reuther, L. Jaeger, B. Allard, Anal. Chim. Acta **394** (1999) 259-269

103 S. Girousi, E. Rosenberg, A. Voulgaropoulos, M. Grasserbauer, Fresenius J. Anal. Chem. **358** (1997) 828-832

104 A.-I. Sadiki, D. T. Williams, R. Carrier, B. Thomas, Chemosphere **32** (1996) 2389-2398

105 S. Tutschku, S. Mothes, R. Wennrich, Fresenius J. Anal. Chem. **354** (1996) 587-591

106 F. David, P. Sandra, Hewlett Packard, Application Note 228-134, Analysis of Organotin Compounds Using the HP 5921A Atomic Emission Detector (August 1991)

107 J. A. Stäb, W. P. Cofino, B. van Hattum, U. A. T. Brinkman, Fresenius J. Anal. Chem. **347** (1993) 247-255

108 C. Brede, S. Pedersen-Bjergaard, E. Lundanes, T. Greibrokk, J. Chromatogr. A **849** (1999) 553-562

109 M. G. Ikonomou, M. P. Fernandez, T. He, D. Cullon, J. Chromatogr. A **975** (2002) 319-333

110 CRC-Handbook, Wiley Interscience (1986)

111 H. Tao, R. Babu Rajendran, C. R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, A. Miyazaki, Anal. Chem. **71** (1999) 4208-4215

112 R. Ritsema, T. de Smaele, L. Moens, A. S. de Jong, O. F. X. Donard, Environ. Poll. **99** (1998) 271-277

113 J. Ruiz Encinar, M. I. Monterde Villar, V. Gotor Santamaría, J. I. García Alonso, A. Sanz-Medel, Anal. Chem. **73** (2001) 3174-3180

114 R. Wahlen, C. Wolff-Briche, Anal. Bioanal. Chem. **377** (2003) 140-148

115 J. I. García Alonso, J. Ruiz Encinar, P. Rodríguez Gonzàlez, A. Sanz-Medel, Anal. Bioanal. Chem. **373** (2002) 432-440

116 J. Ruiz Encinar, P. Rodríguez Gonzàlez, J. I. García Alonso, A. Sanz-Medel, Anal. Chem. **74** (2002) 270-281

117 C. Bancon-Montigny, P. Maxwell, L. Yang, Z. Mester, R. E. Sturgeon, Anal. Chem. **74** (2002) 5606-5613

118 S. J. Hill, L. J. Pitts, A. S. Fisher, Trends Anal. Chem. **19** (2000) 120-126

119 L. Ebdon, S. J. Hill, C. Rivas, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 289-297

120 L. Ebdon, S. J. Hill, P. Jones, Talanta **38** (1991) 607-611

121 G. Schulze, C. Lehmann, Anal. Chim. Acta **288** (1994) 215-220

122 A. Mazzucotelli, P. Rivaro, Microchem. J. **51** (1995) 231-237

123 P. Rivaro, R. Frache, R. Leardi, Chemosphere **34** (1997) 99-106

124 E. Magi, C. Ianni, Anal. Chim. Acta **359** (1998) 237-244

125 S. White, T. Catterick, B. Fairman, K. Webb, J. Chromatogr. A **794** (1998) 211-218

126 E. Rosenberg, V. Kmetov, M. Grasserbauer, Fresenius J. Anal. Chem. **366** (2000) 400-407

127 X. Dauchy, R. Cottier, A. Batel, R. Jeannot, M. Borsier, A. Astruc, M. Astruc, J. Chromatogr. Sci. **31** (1993) 416-421

128 J. W. McLaren, K. W. M. Siu, J. M. Lam, S. N. Willie, P. S. Maxwell, A. Palepu, M. Koether, S. S. Berman, Fresenius J. Anal. Chem. **337** (1990) 721-728

129 B. Fairman, T. Catterick, B. Wheals, E. Polinina, J. Chromatogr. A **758** (1997) 85-92

130 S. J. Hill, L. J. Pitts, A. S. Fisher, Trends Anal. Chem. **19** (2000) 120-126

131 W.-S. Chao, S.-J. Jiang, J. Anal. At. Spectrom. **13** (1998) 1337-1341

132 R. Wahlen, T. Catterick, J. Chromatogr. B **783** (2003) 221-229

133 U. T. Kumar, J. G. Dorsey, J. A. Caruso, E. H. Evans, J. Chromatogr. A **654** (1993) 261-268

134 C. Leal, M. Granados, R. Compañó, M. D. Prat, J. Chromatogr. A **809** (1998) 39-46

135 E. Graupera, C. Leal, M. Granados, M. D. Prat, R. Compañó, J. Chromatogr. A **846** (1999) 413-423

136 E. González-Toledo, M. Benzi, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat, Anal. Chim. Acta **443** (2001) 183-190

137 E. González-Toledo, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat, J. Chromatogr. A **878** (2000) 69-76

138 W. Kleiböhmer, K. Cammann, Fresenius Z. Anal. Chem. **335** (1989) 780-784

139 ISO DIS 17353: Water quality - Determination of selected organotin compounds by gas chromatography (2001)

140 ISO AWI 23161 „Soil quality - Determination of selected organotin compounds – Gas-chromatographic method“ (2003)

141 E DIN 38414-22: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Teil 22: Bestimmung des Gefriertrockenrückstands und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (1996) 22

142 I. Rodríguez Pereiro, A. Wasik, R. Łobiński, Fresenius J. Anal. Chem. **363** (1999) 460-465

143 Vorschlag Din 19744 „Gaschromatographische Bestimmung von OZV in Böden, Abfällen, Schlämmen und Sedimenten“ (2000)

144 I. Rodriguez Pereiro, A. Carro Díaz, Anal. Bioanal. Chem. **372** (2002) 74-90

145 M. Ceulemans, S. Slaets, F. Adams, Talanta **46** (1998) 395-405

146 DIN EN ISO 8402: Quality management and quality assurance - Vocabulary (April 1994)

147 DIN 38402 A-51: Allgemeine Angaben. Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und linearer Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrensgrößen. Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 16. Lieferung, Beuth Verlag, Berlin (1986)

148 DIN 32645: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin (1994)

149 S. Kromidas, Validierung in der Analytik; Die Praxis der instrumentellen Analytik, Wiley-VCH (1999)

150 E. González-Toledo, R. Compañó, M. Granados, M. D. Prat, Trends Anal. Chem. **22** (2003) 26-33

151 DIN ISO 5725: Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von festgelegten Messverfahren durch Ringversuche. Teil 2 (1988)

152 R. E. Sturgeon, R. Wahlen, T. Brandsch, B. Fairmann, C. Wolf-Briche, J. I. Garcia Alonso, P. Rodriguez González, J. Ruiz Encinar, A. Sanz-Medel, K. Inagaki, A. Takatsu, B. Lalere, M. Monperrus, O. Zuloaga, E. Krupp, D. Amouroux, O. F. X. Donard, H. Schimmel, B. Sejerøe-Olsen, O. Konieczka, P. Schultze, P. Taylor, R. Hearn, L. Mackay, R. Myors, T. Win, A. Liebich, R. Philipp, L. Yang, S. Willie, Anal. Bioanal. Chem. **376** (2003) 780-787

153 C. S. J. Wolff Briche, R. Wahlen, R. E. Sturgeon, Draft Report on CCQM K-28 and P-43, Draft B, Version 1 (2004) unveröffentlicht

154 NARL, Draft CCQMP20a Report (2002) unveröffentlicht

155 DAP: Validierung von Prüfverfahren. Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen (DAP), Sektorkomitee Chemie (August 1997)

156 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISBN 92-67-101889, ISO, Genf (1993)

157 I. Arambarri, R. Garcia, E. Millán, Chemosphere **51** (2003) 643-649

158 S. J. de Mora, S. W. Fowler, R. Cassi, I. Tolosa, Mar. Pollut. Bull. **46** (2003) 401-409

159 S. Biselli, K. Bester, H. Hühnerfuss, K. Fent, Mar. Pollut. Bull. **40** (2000) 233-243

160 W. J. Shim, J. R. Oh, S. H. Kahng, J. H. Shim, S. H. Lee, Environ. Pollut. **106** (1999) 351-357

161 J. S. Burt, G. F. Ebell, Mar. Pollut. Bull. **30** (1995) 723-732

162 DIN ISO 10694 1996-08: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoffgehalt nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (August 1996)