

Der GERSTEL-TWISTER in der Anwendung

# Neues Verfahren zur Bestimmung zinnorganischer Verbindungen



Autoren

**Kerstin Thurow**

Institut für Mess- und Sensorsysteme e.V.,  
Fr.-Barnewitz-Str. 4, 18119 Rostock

**Andreas Koch**

Institut für Automatisierungstechnik, Universität  
Rostock, R.-Wagner-Str. 31, 18119 Rostock

**Christian Wendler**

Institut für Automatisierungstechnik, Universität  
Rostock, R.-Wagner-Str. 31, 18119 Rostock

*Zinnorganische Verbindungen* werden unter anderem als Zusatzstoffe in Anti-Foulingfarben für Schiffsanstriche, als Holzschutzmittel und als Pestizide eingesetzt und gelangen durch unterschiedliche Prozesse und Wege in die Umwelt. In jüngster Vergangenheit kamen zinnorganische Verbindungen insbesondere im Zusammenhang mit gesundheitsbelastenden Textilien ins Gespräch. Aufgrund ihres hohen toxischen Potenzials kommt der messtechnischen Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen und ihrer Metaboliten eine große Bedeutung zu [1].

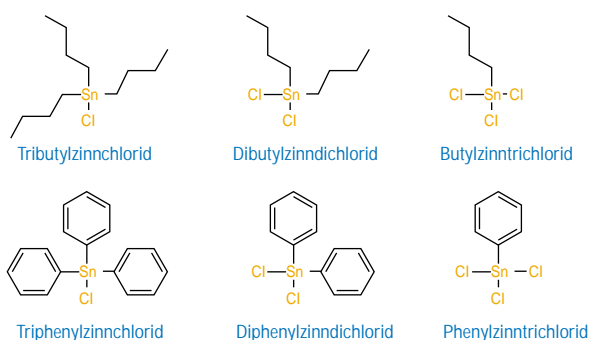
Methoden für die Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen sind vielfach beschrieben worden. Gemäß DIN 38407-13 erfolgt nach Derivatisierung mit Natriumtetraethylborat eine Extraktion mit Hexan, gefolgt von weiteren Probenaufarbeitungs- und Aufkonzentrierungsschritten [2].

Gegenwärtige Entwicklungen in der Organozinnanalytik beziehen sich vor allem auf die Vereinfachung von Probenvorbereitungsprozeduren. Bei der Analyse von Feststoffen wurden erste Schritte unternommen und mit der Supercritical Fluid Extraction (SFE) [3] beziehungsweise der Thermodesorption [4] mit jeweils integrierter In-situ-Derivatisierung erste Verbesserungen erzielt. Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), die bereits erfolgreich im Bereich der Lebensmittelkontrolle [5][6] sowie bei der Bestimmung unterschiedlicher umweltrelevanter Verbindungen [7] eingesetzt wurde, könnte ebenfalls eine Alternative sein.

## Experimentelles

Für die Extraktion wurden je 20 ml einer organozinnhaltigen wässrigen Lösung in ein 22-ml-Headspace-Vial gefüllt, mit 500 µl Pufferlösung (1 M Acetat) und 200 µl ethanolischer Natriumtetraethylboratlösung (70 g/l) versetzt und anschließend 60 min lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach erfolgter Reaktion wurde der Twister in die Lösung gegeben. Das Vial wurde verschlossen und die Probe bei unterschiedlichen Temperaturen und Rührgeschwindigkeiten 30 bis 120 min extrahiert. Sodann wurde das Rührstäbchen entnommen, mit einem Tuch trockengetupft und in ein Thermodesorptionsröhrchen überführt.

Abbildung 1  
Analysenrelevante  
Zinnorganika





Der Twister wurde 10 min bei 280 °C im Splitlosmodus mit einem GERSTEL-TDS 2 extrahiert. Die desorbierten Substanzen wurden in einem GERSTEL-KaltAufgabeSystem KAS 4 bei -100 °C cryofokussiert (Desorptionsfluss 50 ml/min Helium). Die messtechnische Bestimmung erfolgte mit einer GC/MS-Kombination Agilent Technologies 5973 beziehungsweise einer GC/AED-Kombination G2350A. Das TDS-System ist an einen GC 6890 (Agilent Technologies) adaptiert, der direkt mit einem HP 5973 MSD beziehungsweise einem G2350A AED gekoppelt ist. Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer HP 5-MS (30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm).

### Ergebnisse und Diskussion

Für die Untersuchungen wurden Standardlösungen mit sieben unterschiedlichen Organozinnverbindungen in Wasser im Konzentrationsbereich von 10 µg/l bis 1 ng/l eingesetzt. Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen lag in der Entwicklung eines kostengünstigen Probenvorbereitungsverfahrens für die Bestimmung von Organozinnverbindungen in wässrigen Lösungen. Dabei wurden vor allem der Einfluss der Parameter Extraktionszeit, Extraktionstemperatur und Rührgeschwindigkeit untersucht und die Ergebnisse mit denen klassischer Flüssigextraktionen verglichen.

### Parameteroptimierung

Abbildung 2 zeigt ein Chromatogramm, wie es nach erfolgter In-situ-Derivatisierung und anschließender SBSE erhalten wurde. In den Chromatogrammen sind neben Boroxin eine Vielzahl weiterer Verbindungen

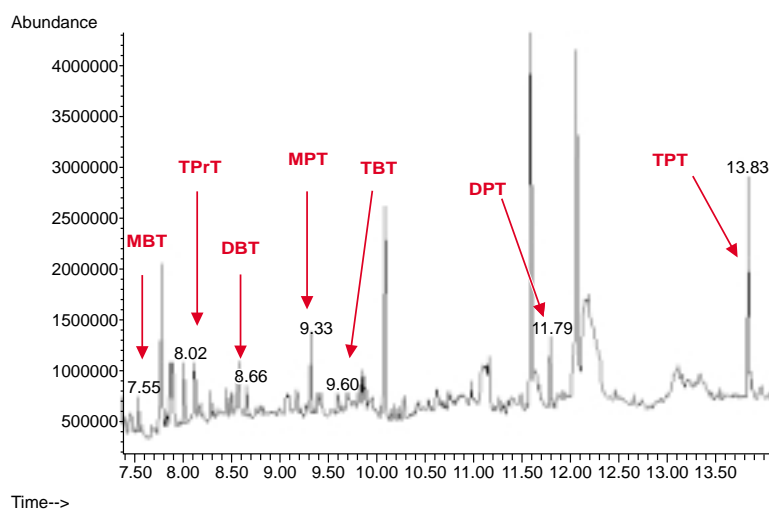


Abbildung 2  
Chromatogramm einer Organozinnmischung nach In-situ-Derivatisierung und SBSE (1 ppb Scan)

nachweisbar, die aus dem Derivatisierungsprozess stammen. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Siloxane detektiert. Offensichtlich wird die PDMS-Oberfläche des Twisters durch das leicht saure Medium in Verbindung mit dem Derivatisierungsmittel angegriffen. Eine direkte Kopplung von Derivatisierung und Extraktion ist nicht möglich. Entsprechende Experimente haben gezeigt, dass zunächst eine irreversible Adsorption der Organozinnchloride an der Twisteroberfläche erfolgt, die eine Derivatisierung verhindert.

| Substanz | Quantification Ion | Verification Ion 1 | Verification Ion 2 |
|----------|--------------------|--------------------|--------------------|
| MBT      | 235                | 179                | 149                |
| DBT      | 263                | 207                | 179                |
| TBT      | 255                | 227                | 197                |
| MPT      | 291                | 263                | 207                |
| DPT      | 303                | 275                | 197                |
| TPT      | 351                | 197                | 120                |

Tabelle 1  
SIM-Spuren der gemessenen Organozinnverbindungen

Um die Parameter zu optimieren, wurden Lösungen im Konzentrationsbereich von 10 µg/l bis 1 ng/l im Temperaturbereich von 25 °C bis 75 °C jeweils 30 bis 120 min lang extrahiert. Hierbei zeigte sich, dass die Extraktionstemperatur den größten Einfluss auf die Extraktionseffizienz hat (vgl. Abbildung 3): Hohe Extraktionstemperaturen begünstigen die Extraktion von Organozinnverbindungen. Es ließen sich substanzabhängige Steigerungen von 150 bis 800 Prozent nachweisen. Nachteilig ist, dass bei steigender Temperatur verstärkt Siloxane gebildet werden.

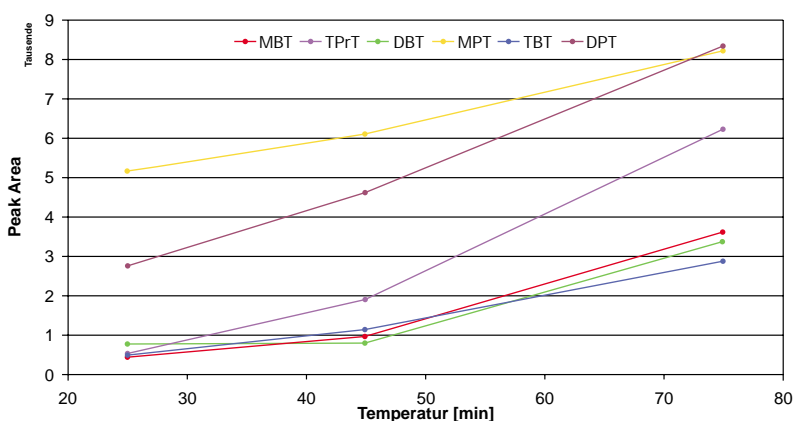


Abbildung 3  
Temperatureinfluss auf die Extraktion von Organozinnverbindungen (1 µg/l)

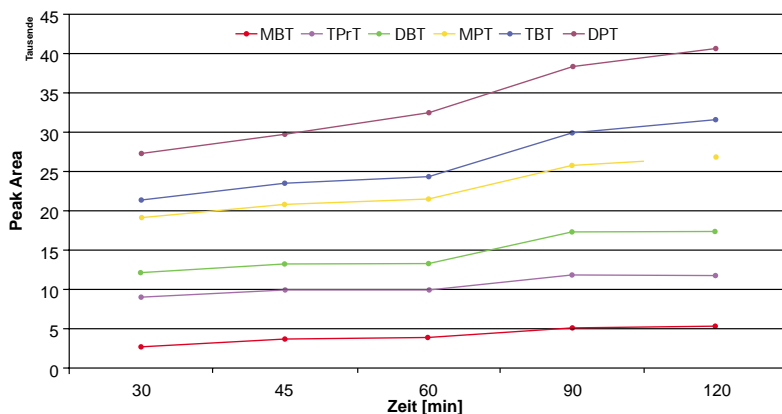


Abbildung 4  
Einfluss der Zeit auf die Extraktion von Organozinnverbindungen (1 µg/l)

Der Einfluss der Extraktionszeit ist vergleichsweise gering. Eine Verlängerung von 30 auf 90 min resultiert in einer Erhöhung der Extraktion um 20 bis 100 Prozent; wurde die Zeit auf 120 min erhöht, stieg die Extraktionseffizienz um maximal weitere 5 Prozent.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der anschließenden thermischen Desorption ist die Temperatur des Kaltaufgabesystems im Moment der Cryofokussierung. Während für die spät eluierenden Verbindungen MPT, DPT und TPT kein Einfluss sichtbar ist, tritt bei Temperatursteigerungen ab –100 °C eine deutliche Diskriminierung (bis zu 100 Prozent) der leichter flüchtigen Verbindungen MBT, DBT und TBT auf.

## Reproduzierbarkeit und Ansprechschwellen

Als optimale Parameter erwiesen sich: Temperatur: 75 °C, Zeit: 90 min. Unter diesen Bedingungen konnten alle enthaltenen Organozinnverbindungen mit guten Peakformen eindeutig identifiziert werden.

Gemäß DIN 38407-13 [2] werden Arbeitsbereiche von 1 ng/l bis 1000 ng/l gefordert. Nach Extraktion mittels Twister und Desorption mittels TDS 2 konnten Konzentrationen bis zu 1 µg/l je Verbindung im normalen Scan-Modus nachgewiesen werden. Die messtechnische Erfassung geringerer Konzentrationen bis zu 1 ng/l erfolgte bei den in Tabelle 1 angegebenen Ionen im SIM-Modus (vgl. Abbildung 5). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die nach DIN 38407-3 geforderten Detektionslimits erreicht werden. Darüber hinaus ist in Abhängigkeit vom untersuchten Probenvolumen eine Absenkung der Ansprechschwelle in den ppq-Bereich möglich.

Die erreichbaren Standardabweichungen für die Reproduzierbarkeiten lagen im Bereich der akzeptierten Detektionslimits bei rund 2 bis 6 %, wobei höhere Konzentrationen größere Standardabweichungen aufwiesen. Im unteren Detektionsbereich konnten auch keine Memoryeffekte nachgewiesen werden.

Eine optimale Methode für die Bestimmung metallorganischer Verbindungen ist der Einsatz der Atomemissionsspektroskopie: Aufgrund des spezifischen Detektionsprinzips gelingt eine Unterdrückung des chemischen Untergrundes. Darüber hinaus ist eine direkte Quantifizierung anhand der Zinnspur möglich, bei der jede beliebige Organozinnverbindung als interner Standard eingesetzt werden kann.

Die Ansprechschwellen liegen analog zu den massenspektrometrischen Untersuchungen bei 1 ng/l und konnten mittels SBSE und anschließender Thermo-desorption erreicht werden. In Abhängigkeit vom Probenvolumen ist auch hier eine Absenkung der Ansprechschwellen in den ppq-Bereich möglich.



## Folgerung

Durch Evaluation der Stir Bar Sorptive Extraction konnte ein Verfahren für die messtechnische Bestimmung von Organozinnverbindungen in wässrigen Medien entwickelt werden, das sich als Alternative zu herkömmlichen Verfahren erweist. Für die SBSE als optimal erweist sich eine Extraktionstemperatur von 75 °C und eine Extraktionszeit von rund 90 min. Für den Einfluss der Rührgeschwindigkeit wurde ein Optimum bei rund 1000 Umdrehungen/min ermittelt. Saure Medien sowie der Einsatz von Metallchloriden und Hydriden greifen die PDMS-Oberflächen an. Besonders bei höheren Extraktionstemperaturen treten verstärkt Siloxane in den resultierenden Chromatogrammen auf.

Im Vergleich zu klassischen Verfahren zur Bestimmung von Organozinnverbindungen werden für die Bestimmung von Zinnorganika mittels SBSE nur 20 ml wässrige Probe benötigt; die Bestimmung nach DIN 38407-13 erfordert einen Liter Probe. Der Einsatz organischer Extraktionsmittel entfällt beim Twister vollständig. Darüber hinaus entfallen bei der SBSE-Bestimmung aufwendige Schritte zur Aufkonzentrierung der Proben, wodurch sich die benötigte Analysenzeit reduzieren lässt und zusätzliche Fehlerquellen gemieden werden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt vor allem in der Senkung der Kosten pro Analyse.

## Fazit

Die erreichbaren Detektionslimits bei Einsatz der Stir Bar Sorptive Extraction beziehungsweise des GERSTEL-Twisters reichen in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittelvolumen bis in den ppq-Bereich. Die erhaltene Empfindlichkeit ist für die Bestimmung von Organozinnverbindungen mehr als ausreichend. Gegenwärtig erfolgen weitere Untersuchungen zur Übertragung der Methodik der SBSE auf die Bestimmung von Organozinnverbindungen in Feststoffen.

GERSTEL-Twister  
in Kombination mit GERSTEL-Stirer

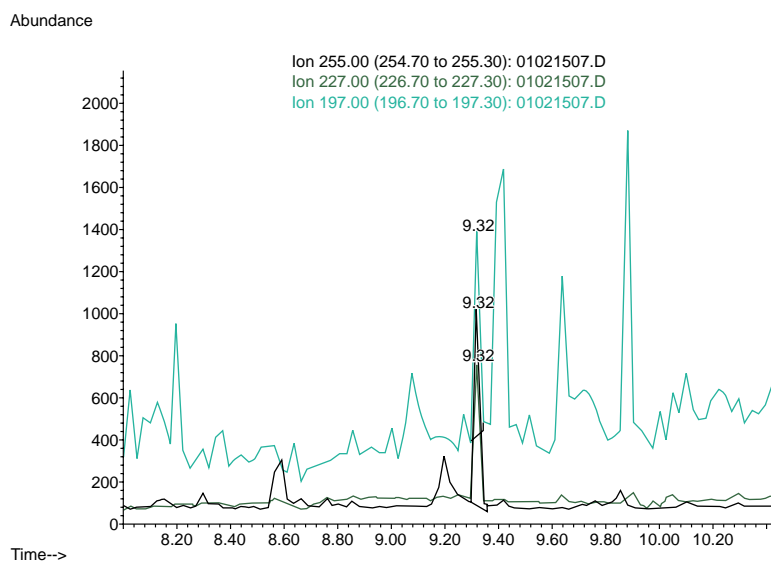


Abbildung 5  
Nachweis von MBT nach SBSE (1 ng/l)

## Literatur

- [1] H. J. Krause: „Zur Toxikologie organischer Zinnverbindungen“, Schriftenreihe des Instituts für Toxikologie der Universität Kiel 19 (1992)
- [2] „Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie“, DIN-Vorschrift 38407-13 (Entwurf Oktober 1999)
- [3] C. Wendler, K. Thurow: „In-situ Derivatization and Supercritical Fluid Extraction for the determination of organotin compounds in soil“, Environmental Science and Technology, submitted (2001)
- [4] K. Thurow, A. Koch: „A new approach for the analysis of organotin compounds using thermal desorption after in-situ derivatization“, Environmental Science and Technology, submitted (2001)
- [5] A. Hoffmann, R. Bremer, Gerstel Aktuell 24 (2000), 4
- [6] A. Hoffmann, W. R. Sponholz, F. David, P. Sandra, Gerstel Aktuell 25 (2000), 10
- [7] K. Thurow, A. Koch, C. Wendler, Gerstel Aktuell 26 (2001), 4 and Development (OECD) (1992): Guidelines for Testing of Chemicals, Ready Biodegradability, - 301 - Paris.