

Analyse von Butylzinnverbindungen  
in Sedimenten mittels GC-AED

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Nina Lohmann  
aus Münster

Hamburg

2006

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans Steinhart, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Universität Hamburg
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Calmano, Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg

Tag der Disputation: 20. April 2007

## Danksagung

Diese Arbeit ist überwiegend im Zeitraum von März 2000 bis Dezember 2004 im Arbeitsbereich Abfallwirtschaft (jetzt Institut für AbfallRessourcenWirtschaft) der Technischen Universität Hamburg-Harburg angefertigt worden.

In dieser Zeit und danach beim Zusammenstellen der Ergebnisse sind viele Namen zusammengekommen, die an dieser Stelle Erwähnung finden sollen.

Meinen Doktorvätern Herrn Prof. Dr. Dr. Hans Steinhart, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität Hamburg, und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Calmano, Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft der TU Hamburg-Harburg, danke ich für die wissenschaftliche Betreuung und für die Freiheit bei der Wahl und Ausgestaltung des Themas.

Herrn Prof. Dr. Rainer Stegmann danke ich für die großzügige Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der notwendigen Geräte im Institut für AbfallRessourcenWirtschaft der TU Hamburg-Harburg. Ich danke ihm und allen Kollegen des Arbeitsbereichs für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank gilt Anja, Iris, Kornelia, Petra und Benjamin aus dem Labor des Arbeitsbereichs für ihre Unterstützung und ihre freundliche und offene Art im täglichen Miteinander. Wolfgang und Benjamin danke ich dafür, dass ich mich nicht um die Versorgung „meiner“ Geräte mit den erforderlichen Gasen kümmern musste. Jan und Olaf danke ich für die Hilfestellungen bei leider viel zu oft notwendigen Reparaturen und für die zahlreichen technischen Tipps, Kim für die zahlreichen Anregungen.

Dr. Heinz Stichnothe, Arne Keller und Eduardo F. Arevalo Saade vom Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft der TU Hamburg-Harburg danke ich für die Zusammenarbeit im Projekt „New approach to an integrated electro-TBT detoxification of dredged material on a pilot scale“ des EU-Life-Programms, das diese Arbeit zum Teil auch finanziell unterstützt hat.

Des Weiteren danke ich der Freien und Hansestadt Hamburg für die finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium nach dem Hamburgischen Gesetz zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses.

Den Servicetechnikern der Firma Agilent Technologies, insbesondere Hans-Diedrich Schulte und Jürgen Beckmann, danke ich für die zahlreichen, telefonischen Hilfestellungen und ihre Bereitschaft, mich an ihrem Wissen bezüglich des Atomemissionsdetektors teilhaben zu lassen. Ohne diese Personen würde ich heute noch am AED herumschrauben. Frank Wasinski und Benedicte Roberz vom Institut für Analytische Chemie der Universität Münster danke ich ebenfalls für ihre wertvollen Anwendertipps zum AED.

Herrn Lüschoff und der Mannschaft der „Düker To“ vom Amt für Strom- und Hafenanbau der Freien und Hansestadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft und Arbeit, danke ich für die Möglichkeit, bei der Probenahme von Sedimenten im Hamburger Hafen dabei sein und Probenmaterial für diese Arbeit mitnehmen zu dürfen.

Herrn Meier und seinen Kollegen der Elbe-Mineralölwerke, Raffineriezentrum Hamburg-Harburg, danke ich für die Bereitstellung von Mineralöldestillaten für die Kontaminationsversuche.

Herrn Dr. Claus Wiezorek und seinen Mitarbeitern vom Chemischen Landes- und Staatlichen Veterinäruntersuchungsamt Münster danke ich für die Untersuchung der Sedimentextrakte mittels ICP-MS.

Herrn Dr. Alexander Gröngröft und seinen Mitarbeitern vom Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg danke ich für die Ermittlung der Korngrößenverteilung in Sedimenten.

Herrn Holger Schulte danke ich für die Erstellung eines Makros, das mir bei der Auswertung von Chromatogrammen eine große Arbeitserleichterung gebracht hat.

Ich danke Herrn Helmut Rebernig, Firma Agilent Technologies, Herrn Joerg Radtke, Firma JAS, Herrn Jürgen Kramer, Firma ABCR, Herrn Thomas Röhl, Firma VWR, und Herrn Gieri Gasparini, Firma Hamilton, für ihre materielle Unterstützung in Zeiten finanzieller Not.

Herrn Matthias Strickeling, GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik, Münster, danke ich für die wertvollen Tipps bezüglich der Organozinnanalytik.

Mein besonderer Dank gilt der Ergo Forschungsgesellschaft. Herrn Dr. Michael Ball und Olaf Pöpke danke ich für Ihr Entgegenkommen und die Unterstützung bei der Vereinbarung von Berufsleben und Zusammenschreiben. Thomas Herrmann, Klaus Raatz, den Laborkollegen und allen voran Beate Ortner danke ich für ihr Verständnis, ihre Unterstützung und ihren Einsatz, die mir geholfen haben, neben der täglichen Arbeit mein Ziel nie aus den Augen zu verlieren.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie. Meinen Eltern und meinem Freund Thomas danke ich für die maßgebliche Unterstützung gerade in schwierigen Phasen der Arbeit und das Verständnis für die zahlreichen Arbeitswochenenden. Sie haben entscheidend zum Erfolg beigetragen. Ohne sie wäre mir diese Arbeit nicht möglich gewesen. Meinen Eltern danke ich auch für die Förderung des gesamten Studiums der Lebensmittelchemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XIII</b>
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Das Kompartiment Sediment.....</b>	<b>3</b>
<b>3 Organozinnverbindungen in der Umwelt und ihre Analytik .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Chemische Eigenschaften.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2 Synthese.....</b>	<b>6</b>
<b>3.3 Verwendung von Organozinnverbindungen.....</b>	<b>7</b>
3.3.1 Anwendungsbereiche .....	7
3.3.2 Antifoulingfarben.....	8
3.3.2.1 Organozinnhaltige Antifoulingfarben .....	9
3.3.2.2 Alternative, TBT-freie Antifoulingkonzepte .....	11
<b>3.4 Verhalten und Verbleib in der aquatischen Umwelt .....</b>	<b>11</b>
3.4.1 Eintragspfade in aquatische Ökosysteme.....	12
3.4.2 Transportwege, Verteilung und Verbleib .....	13
3.4.2.1 Bindung an Schwebstoffe und Sedimente.....	13
3.4.2.2 Abbau und Methylierung der Organozinnverbindungen.....	15
3.4.2.3 Bioverfügbarkeit und Anreicherung der Organozinnverbindungen.....	16
<b>3.5 Toxikologie der Organozinnverbindungen .....</b>	<b>18</b>
3.5.1 Biologische Effekte des TBT auf aquatische Organismen.....	19
3.5.1.1 Schalenverformungen bei Austern.....	19
3.5.1.2 Imposex und Intersex.....	20
3.5.1.3 Mittelbare Folgen für das Ökosystem .....	20
3.5.2 Biologische Effekte des TBT auf den Menschen .....	20
<b>3.6 Legislative Bestimmungen .....</b>	<b>21</b>
3.6.1 Verbote und Vereinbarungen .....	21
3.6.2 Richtwerte und Zielvorgaben .....	22
<b>3.7 Analytische Methoden zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten .....</b>	<b>24</b>
3.7.1 Lagerung und Vorbereitung für die Analyse von Sedimentproben .....	24
3.7.2 Extraktionstechniken.....	25

3.7.3	Derivatisierungsmöglichkeiten.....	26
3.7.3.1	<i>Hydrierung</i> .....	26
3.7.3.2	<i>Alkylierung</i> .....	27
3.7.3.3	<i>In situ-Derivatisierung und simultane Extraktion</i> .....	27
3.7.4	Clean-up und Aufkonzentrierung.....	28
3.7.5	Chromatographische Trennmethode und Detektion.....	28
3.7.6	Auswahl analytischer Verfahren zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Umweltproben .....	30
<b>4</b>	<b>Statistische Methoden zur Bewertung der Ergebnisse.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Methoden der explorativen Datenanalyse.....</b>	<b>32</b>
4.1.1	Korrelationsanalyse .....	32
4.1.2	Statistische Versuchsplanung .....	33
4.1.2.1	<i>Methoden der systematischen Optimierung</i> .....	34
4.1.2.2	<i>Auswahl, Anwendung von Versuchsplänen und Auswertung</i> .....	35
<b>5</b>	<b>Verfahrensentwicklung und Validierung.....</b>	<b>41</b>
<b>5.1</b>	<b>Bestehendes analytisches Verfahren zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Umweltproben .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2</b>	<b>Allgemeine Vorgehensweise .....</b>	<b>43</b>
<b>5.3</b>	<b>Einführung weiterer interner Standards.....</b>	<b>44</b>
<b>5.4</b>	<b>Optimierung der kapillargaschromatographischen Trennung und Detektion mittels Atomemissionsspektrometrie (AES).....</b>	<b>46</b>
5.4.1	Probenaufgabe mittels Splitless-Injektion.....	47
5.4.1.1	<i>Auswahl des Optimierungsziels und Versuchsplanung</i> .....	47
5.4.1.2	<i>Auswertung und Ergebnisse</i> .....	49
5.4.1.3	<i>Experimentelle Absicherung</i> .....	52
5.4.2	Atomemissionsspektrometrische Detektion .....	53
5.4.3	Optimierte Messmethode zur Bestimmung der Organozinnverbindungen mittels GC-AED .....	55
<b>5.5</b>	<b>Optimierung der Probenaufarbeitung zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten .....</b>	<b>55</b>
5.5.1	Extraktreinigung.....	55
5.5.2	Einfluss des Komplexbildners Tropolon.....	56
5.5.3	Reaktionsbedingungen der Derivatisierung.....	59
5.5.3.1	<i>Auswahl des Ziels der Überprüfung und Versuchsplanung</i> .....	59
5.5.3.2	<i>Auswertung und Ergebnisse</i> .....	60
5.5.4	Extraktion von Butylzinnverbindungen aus Sedimenten .....	61
5.5.4.1	<i>Auswahl des Optimierungsziels und Versuchsplanung</i> .....	61

---

5.5.4.2	<i>Auswertung und Ergebnisse</i> .....	63
5.5.4.3	<i>Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion</i> .....	67
5.5.5	Optimierte Probenaufarbeitung zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten .....	69
<b>5.6</b>	<b>Methodenvalidierung</b> .....	<b>70</b>
5.6.1	Parameter der Methodenvalidierung .....	70
5.6.2	Wahl des Arbeitsbereichs .....	71
5.6.3	Prüfung der Linearität und Kalibration .....	72
5.6.4	Richtigkeit und Wiederfindung.....	73
5.6.5	Selektivität und Spezifität .....	77
5.6.6	Präzision .....	78
5.6.7	Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze .....	80
5.6.8	Robustheit .....	83
<b>5.7</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b> .....	<b>86</b>
<b>6</b>	<b>Anwendbarkeit der fortentwickelten Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten</b> .....	<b>87</b>
<b>6.1</b>	<b>Auswahl der zu untersuchenden Matrixkomponenten</b> .....	<b>88</b>
6.1.1	Schwermetalle.....	88
6.1.2	Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen .....	89
6.1.3	Organischer Kohlenstoff .....	91
<b>6.2</b>	<b>Probenmaterial und Probenvorbereitung</b> .....	<b>93</b>
6.2.1	Vorbereitung der Aldrich Huminsäure.....	93
6.2.2	Vorbereitung des Mineralölkohlenwasserstoff-Gemischs.....	94
6.2.3	Vorbereitung der Vorversuche mit Seesand als Matrix .....	97
6.2.4	Vorbereitung der Modellversuche .....	97
6.2.4.1	<i>Auswahl und Vorbereitung des zu kontaminierenden Sediments</i> .....	97
6.2.4.2	<i>Versetzen des Sediments mit den Matrixkomponenten</i> .....	97
6.2.5	Vorbereitung und Untersuchung der Realproben.....	98
6.2.5.1	<i>Herkunft der Proben</i> .....	98
6.2.5.2	<i>Charakterisierung der Realproben</i> .....	100
<b>6.3</b>	<b>Vorversuche mit Seesand als Matrix</b> .....	<b>101</b>
<b>6.4</b>	<b>Modellversuche mit je einer Matrixkomponente</b> .....	<b>106</b>
6.4.1	Modellversuche mit Zusatz von Blei(II)-Ionen.....	106
6.4.2	Modellversuche mit Zusatz von Huminsäure .....	108
6.4.3	Modellversuche mit Zusatz von elementarem Schwefel .....	110
6.4.4	Modellversuche mit Zusatz eines MKW-Gemischs .....	111
6.4.5	Zusammenfassung .....	113

<b>6.5</b>	<b>Modellversuche mit mehreren Matrixkomponenten</b> .....	<b>114</b>
6.5.1	Modellversuche mit Huminsäure und Blei(II)-Ionen .....	114
6.5.2	Modellversuche mit einem MKW-Gemisch und elementarem Schwefel .....	118
6.5.3	Zusammenfassung der Modellversuche mit je zwei Matrixkomponenten .....	121
<b>6.6</b>	<b>Untersuchung von Realproben</b> .....	<b>122</b>
6.6.1	Bestimmung der Butylzinngelhalte in den Realproben.....	122
6.6.2	Vergleich der Ergebnisse mit den Modellversuchen und Aufdeckung weiterer Einflüsse.....	127
<b>7</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b> .....	<b>132</b>
<b>7.1</b>	<b>Analytisches Verfahren zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten</b>	<b>132</b>
7.1.1	Methodenentwicklung .....	132
7.1.2	Validierung der analytischen Methode.....	134
<b>7.2</b>	<b>Einflüsse auf die Anwendbarkeit des analytischen Verfahrens</b> .....	<b>136</b>
7.2.1	Einflüsse durch elementaren Schwefel.....	136
7.2.2	Einfluss durch Mineralölkohlenwasserstoffe .....	137
7.2.3	Einflüsse durch Blei und andere Metalle .....	137
7.2.4	Einflüsse durch Aldrich Huminsäure und andere organische Materie.....	138
7.2.5	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse .....	140
<b>7.3</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>141</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>143</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b> .....	<b>145</b>
<b>10</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>147</b>
<b>11</b>	<b>Anhang: Experimentelles</b> .....	<b>157</b>
<b>11.1</b>	<b>Chemikalien und Geräte</b> .....	<b>157</b>
11.1.1	Chemikalien und Reagenzien .....	157
11.1.2	Geräte .....	158
11.1.2.1	<i>GC-Systeme</i> .....	158
11.1.2.2	<i>Sonstige Geräte</i> .....	159
<b>11.2</b>	<b>Analytische Methoden</b> .....	<b>160</b>
11.2.1	Butylzinnverbindungen in Sedimenten .....	161
11.2.1.1	<i>Vorzubereitende Reagenzien sowie besondere Hinweise im Umgang mit bestimmten Chemikalien und Geräten</i> .....	161
11.2.1.2	<i>Probenaufbereitung und Messung</i> .....	162
11.2.2	Elementarer Schwefel.....	163
11.2.3	Huminstoffindex.....	164
11.2.4	Mit Wasser extrahierbare Anionen .....	164



---

11.2.5	Gebundener Kjeldahl-Stickstoff.....	164
11.2.6	Anorganischer und Gesamt-Kohlenstoff.....	164
11.2.7	Kationenaustauschkapazität .....	164
11.2.8	Wasseraufnahmekapazität.....	165
<b>11.3</b>	<b>Dokumentation der Messergebnisse.....</b>	<b>165</b>
11.3.1	Optimierung der Probenaufgabe mittels Versuchsplanung .....	165
11.3.2	Überprüfung der Versorgung mit Helium als Make-up-Gas sowie Überprüfung der Zugabe von Wasserstoff und Sauerstoff zum Plasma .....	168
11.3.3	Überprüfung der Reaktionsbedingungen während der Derivatisierung .....	170
11.3.4	Optimierung der Extraktion von Butylzinnverbindungen aus Sedimenten mittels Versuchsplanung.....	171
11.3.5	Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion.....	172
11.3.6	Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der EURACHEM-Empfehlung .....	174
11.3.7	Vorversuche mit Seesand als Matrix .....	175
11.3.8	Modellversuche .....	178
11.3.9	Untersuchung von Realproben.....	181

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1:	Verteilung der Produktionsvolumina der Organozinnverbindungen nach Anwendungsbereichen.....	8
Abb. 3-2:	Funktionsweise von freien Assoziationsfarben .....	10
Abb. 3-3:	Funktionsweise von selbstpolierenden Copolymeren .....	10
Abb. 3-4:	Eintragungspfade von Kontaminanten in die aquatische Umwelt.....	12
Abb. 3-5:	Debutylierungs- und Methylierungskreisläufe der Organozinnverbindungen....	16
Abb. 3-6:	Einflussfaktoren, die die Wirkung der Organozinnverbindungen in der Umwelt bestimmen.....	17
Abb. 3-7:	Funktionsprinzip des AED .....	29
Abb. 4-1:	Graphische Darstellung (a) eines vollständig faktoriellen Versuchsplans und (b) eines Box-Behnken-Versuchsplans für drei Faktoren auf drei Stufen.....	35
Abb. 4-2:	Paretodiagramm eines Box-Behnken-Versuchsplans für vier Faktoren auf drei Stufen (Beispiel) .....	38
Abb. 4-3:	3D-Flächenplot zur Betrachtung des Einflusses der Faktoren A und D auf die Zielgröße (Beispiel) .....	39
Abb. 5-1:	Allgemeines Analysenschema der Bestimmung von Butylzinnverbindungen...	44
Abb. 5-2:	GC-AED-Chromatogramm der Organozinnverbindungen nach Derivatisierung mit NaBEt <sub>4</sub> .....	46
Abb. 5-3:	Struktur verschiedener Polysiloxan-Polymere.....	47
Abb. 5-4:	Paretodiagramme der standardisierten Effekte auf die Messempfindlichkeit (a), Präzision (b) und Peakverbreiterung (c) des Analyten TBT .....	50
Abb. 5-5:	3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Probenaufgabe .....	51
Abb. 5-6:	3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der am Cavity Vent („Cavity“) und am Purge Vent („Purge“) gemessenen Make-up-Gasflüsse.....	54
Abb. 5-7:	3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der Zugabe von Wasserstoff („H <sub>2</sub> “) und Sauerstoff („O <sub>2</sub> “) zum Plasma.....	55
Abb. 5-8:	Allgemeine Strukturformel der Boroxine .....	56
Abb. 5-9:	Detektion von Zinn (326 nm) und Kohlenstoff (193 nm) einer Organozinnstandardlösung, aufgearbeitet in Gegenwart und Abwesenheit von Tropolon im Extraktionsmittel .....	57
Abb. 5-10:	Detektion von Kohlenstoff (193 nm) einer Organozinnstandardlösung, aufgearbeitet in Gegenwart von Tropolon im Extraktionsmittel, derivatisiert und nicht derivatisiert.....	58
Abb. 5-11:	3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der Faktoren „NaBEt <sub>4</sub> -Konzentration“ und „Reaktionszeit“ auf die Derivatisierung der Analyten TBT (a) und MBT (b) .....	61
Abb. 5-12:	Paretodiagramm der standardisierten Effekte auf die Effizienz der Extraktion des Analyten MBT .....	64

Abb. 5-13:	3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der Faktoren „Salzsäurekonzentration“ und „Anteil Ethylacetat“ auf die Extraktion der Analyten TBT (a) und MBT (b) .....	65
Abb. 5-14:	Abhängigkeit der Extraktionseffizienz der Butylzinnverbindungen von der Polarität des organischen Lösungsmittels.....	67
Abb. 5-15:	Anteile der Teilextraktionen an der gesamten extrahierten Summe der Butylzinnverbindung TBT in Abhängigkeit der Dauer der Ultraschallbehandlung.....	68
Abb. 5-16:	Anteile der Teilextraktionen an der gesamten extrahierten Summe der Butylzinnverbindungen MBT, DBT und TBT bei einer 15minütigen Ultraschallbehandlung .....	68
Abb. 5-17:	Schematische Darstellung der entwickelten Analysenmethode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten .....	69
Abb. 5-18:	Belastung der Elbsedimente im Hamburger Hafen .....	71
Abb. 5-19:	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 .....	81
Abb. 5-20:	EURACHEM-Empfehlung zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze.....	81
Abb. 5-21:	Ermittlung der Bestimmungsgrenze für TBT nach der EURACHEM-Empfehlung .....	82
Abb. 5-22:	Wiederfindungsraten für den Analyten TBT der Untersuchung von Referenzmaterial BCR-646.....	85
Abb. 5-23:	Wiederfindungsraten für den Analyten DBT der Untersuchung von Referenzmaterial BCR-646.....	85
Abb. 5-24:	Wiederfindungsraten für den Analyten MBT der Untersuchung von Referenzmaterial BCR-646.....	86
Abb. 6-1:	Detektion mittels AED von Schwefel, Kohlenstoff und Zinn nach gaschromatographischer Trennung einer Injektionslösung des Referenzmaterials PACS-2	90
Abb. 6-2:	Aufreinigung von Aldrich Huminsäure.....	94
Abb. 6-3:	Schematische Darstellung der Abbaugeschwindigkeiten der unterschiedlichen Kohlenwasserstofftypen .....	95
Abb. 6-4:	GC-FID-Chromatogramm des erstellten MKW-Gemischs.....	96
Abb. 6-5:	Siedeanalyse des erstellten MKW-Gemischs .....	96
Abb. 6-6:	Probenahme (a) eines Oberflächensediments und (b) eines Kernsediments...	98
Abb. 6-7:	Untersuchte Sedimente aus dem Hamburger Hafen, September 2003 .....	99
Abb. 6-8:	GC-AED-Chromatogramm der Organozinnverbindungen in Gegenwart von Schwefel (Rot) sowie in Abwesenheit von Schwefel (Blau) .....	103
Abb. 6-9:	Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des TBT in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten.....	104
Abb. 6-10:	Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des TBT (Korrektur über den internen Standard TPT) in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten.....	104
Abb. 6-11:	Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des MBT in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten.....	105

---

Abb. 6-12:	Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des MBT (Korrektur über den internen Standard MHT) in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten .....	105
Abb. 6-13:	Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz von Blei(II)-Ionen .....	107
Abb. 6-14:	Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz von Aldrich Huminsäure, aufgereinigt .....	109
Abb. 6-15:	Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz von elementarem Schwefel.....	111
Abb. 6-16:	Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz eines MKW-Gemischs .....	112
Abb. 6-17:	3D-Flächendiagramme der Modellversuche HS/Pb, Analyt MBT .....	115
Abb. 6-18:	3D-Flächendiagramme der Modellversuche HS/Pb, Analyt DBT .....	116
Abb. 6-19:	3D-Flächendiagramme der Modellversuche HS/Pb, Analyt TBT.....	117
Abb. 6-20:	3D-Flächendiagramme der Modellversuche MKW/S, Analyt MBT .....	119
Abb. 6-21:	3D-Flächendiagramme der Modellversuche MKW/S, Analyt DBT.....	120
Abb. 6-22:	3D-Flächendiagramme der Modellversuche MKW/S, Analyt TBT.....	121
Abb. 6-23:	Butylzinngelalte in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen .....	123
Abb. 6-24:	Pattern der Butylzinnverbindungen in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen .....	124
Abb. 6-25:	Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten MBT mit der Empfehlung der AOAC.....	125
Abb. 6-26:	Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten DBT mit der Empfehlung der AOAC.....	125
Abb. 6-27:	Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten TBT mit der Empfehlung der AOAC.....	126
Abb. 6-28:	Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten TTBT mit der Empfehlung der AOAC.....	126

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 3-1:	Umrechnungsfaktoren der auf Butylzinnkation oder Zinn basierenden Konzentrationsangaben.....	4
Tab. 3-2:	Wasserlöslichkeit ausgewählter Organozinnverbindungen.....	5
Tab. 3-3:	Verteilungskoeffizienten von Organozinnverbindungen zwischen Sedimenten und Wasser der Elbe bzw. der Mulde.....	6
Tab. 3-4:	Anwendungsbereiche der Organozinnverbindungen.....	7
Tab. 3-5:	Historische Entwicklung der Antifoulingssysteme.....	9
Tab. 3-6:	Wirkungsspezifität einiger Triorganozinnverbindungen in Abhängigkeit von der Natur des organischen Rests.....	19
Tab. 3-7:	Ausgewählte Qualitätsstandards, Zielvorgaben und Richtwerte für Organozinnverbindungen in Deutschland.....	23
Tab. 3-8:	Klassengrenzen des Bewertungsschemas der ARGE Elbe für Schwebstoffe bzw. Sedimente.....	24
Tab. 4-1:	Versuchsplan nach Box und Behnken zur Optimierung von vier Faktoren auf drei Stufen unter Aufteilung in drei Blöcke.....	37
Tab. 5-1:	Vergleichsstudie der Bestimmung von Butylzinnverbindungen im Sediment „Kaiserdock“.....	41
Tab. 5-2:	Mittelwerte und Variationskoeffizienten der auf den internen Standard TTPT bezogenen Responsefaktoren $R_f$ der Butylzinnverbindungen.....	43
Tab. 5-3:	Analyten und interne Standards der Bestimmung von Butylzinnverbindungen.....	45
Tab. 5-4:	Faktoren und Faktorstufen zur Optimierung der Splitless-Injektion unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans.....	49
Tab. 5-5:	Semioptimierte Faktoreinstellungen bei der Probenaufgabe (Faktorkombination 1 und 2) im Vergleich mit den nicht optimierten Bedingungen.....	52
Tab. 5-6:	Ergebnisse der experimentellen Absicherung der semioptimierten Faktoren der Probenaufgabe.....	53
Tab. 5-7:	Veränderung des Responses der Standardlösung mit Tropolon gegenüber der Standardlösung ohne Tropolon.....	58
Tab. 5-8:	Faktoren und Faktorstufen zur Überprüfung der Reaktionsbedingungen bei der Derivatisierung von Organozinnverbindungen unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans.....	60
Tab. 5-9:	Einflüsse der zur Überprüfung der Derivatisierung ausgewählten Faktoren in Abhängigkeit der Organozinnverbindung.....	60
Tab. 5-10:	Faktoren und Faktorstufen zur Optimierung der Extraktion der Butylzinnverbindungen aus Sedimenten unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans.....	63
Tab. 5-11:	In Abhängigkeit vom Anteil an Ethylacetat in der organischen Phase berechnete relative Peakflächen der einzelnen Analyten.....	66
Tab. 5-12:	Validierungsbedarf in Abhängigkeit des Untersuchungsbereichs.....	70

Tab. 5-13:	Statistische Daten der Kalibrierfunktionen 2. Grads der Butylzinnverbindungen und ihrer internen Standards .....	72
Tab. 5-14:	Referenzmaterialien zur Prüfung der Richtigkeit der Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten .....	74
Tab. 5-15:	Aufarbeitung von Referenzmaterial PACS-2 unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens .....	75
Tab. 5-16:	Aufarbeitung von Referenzmaterial BCR-646 unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens .....	75
Tab. 5-17:	Wiederfindungsraten der Analyten in Abhängigkeit der Analytkonzentration ...	77
Tab. 5-18:	Aufarbeitung von V170 (Spülfeld Bremerhaven) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens.....	78
Tab. 5-19:	Aufarbeitung von Feinsand unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens .....	78
Tab. 5-20:	Aufarbeitung von SHB IV-Material (Schlick) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens .....	79
Tab. 5-21:	Präzision unter Wiederholbedingungen in Abhängigkeit der Analytkonzentration .....	79
Tab. 5-22:	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, nach EURACHEM-Vorschlag ermittelt.....	83
Tab. 5-23:	Kritische Parameter der entwickelten Methode und Abschätzung der akzeptablen Schwankungen aufgrund der bisherigen Erfahrungen.....	84
Tab. 6-1:	Gehalte an ausgewählten Metallen in Sedimenten (Referenzmaterialien) .....	89
Tab. 6-2:	Vorkommen von elementarem Schwefel in Sedimenten.....	91
Tab. 6-3:	Herkunft der untersuchten Realproben.....	99
Tab. 6-4:	Gehalte an ausgewählten Matrixkomponenten der kontaminierten Seesandproben.....	101
Tab. 6-5:	Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von Blei(II)-Ionen zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven.....	106
Tab. 6-6:	Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von Huminsäure zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven.....	108
Tab. 6-7:	Wiederfindungsraten bezogen auf das Sediment ohne Zusatz der Modellsedimente mit Zusatz von aufgereinigter Aldrich Huminsäure .....	108
Tab. 6-8:	Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von elementarem Schwefel zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven.....	110
Tab. 6-9:	Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven .....	112
Tab. 6-10:	Zusammenfassung der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente .....	113
Tab. 6-11:	Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von Huminsäure und Blei(II)-Ionen zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven.....	114

Tab. 6-12:	Einflüsse von Aldrich-Huminsäure und Blei(II)-Ionen auf die Konzentration $c$ , den Variationskoeffizienten CV (mittels Standardaddition berechnet) und die Wiederfindung WF der Konzentrationen aus der externen Kalibrierung bezogen auf die der Standardaddition der Modellversuche HS/Pb.....	115
Tab. 6-13:	Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von elementarem Schwefel und des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven.....	118
Tab. 6-14:	Einflüsse eines Mineralölkohlenwasserstoffgemischs und elementaren Schwefels auf die Konzentration $c$ , den Variationskoeffizienten CV (mittels Standardaddition berechnet) und die Wiederfindung WF der Konzentrationen aus der externen Kalibrierung bezogen auf die der Standardaddition der Modellversuche MKW/S .....	119
Tab. 6-15:	In Modellversuchen mit je zwei Matrixkomponenten ermittelte Butylzinngehalte des untersuchten Sediments „Spülfeld Bremerhaven“ .....	122
Tab. 6-16:	Abbau-Index der Butylzinnzinnverbindungen (BDI) und Einordnung der TBT-Konzentration in das Klassensystem der ARGE Elbe zur Bewertung der Butylzinnkonzentrationen in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen .....	124
Tab. 6-17:	Korrelationsmatrix (Pearsons $r$ ) der Untersuchung von Originalproben aus dem Hamburger Hafen .....	129
Tab. 6-18:	(Teil-)Korrelationsmatrix (Pearsons $r$ ) der Untersuchung der übrigen Proben.	130
Tab. 7-1:	$n$ -Oktanol-Wasser- ( $K_{OW}$ ) und Aldrich Huminsäure-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{DOM}$ ) von Trialkylzinnverbindungen.....	140
Tab. 11-1:	Für die Organozinnanalytik verwendete Chemikalien .....	157
Tab. 11-2:	Übersicht über die Untersuchungen zur Charakterisierung der Sedimente.....	160
Tab. 11-3:	Optimierung der Probenaufgabe mittels Box-Behnken-Plan (4 Faktoren, 3 Stufen, 3 Blöcke) .....	166
Tab. 11-4:	Auswertung der Paretdiagramme der standardisierten Effekte .....	168
Tab. 11-5:	Optimierung der atomemissionsspektrometrischen Detektion .....	169
Tab. 11-6:	Überprüfung der Derivatisierung mittels Box-Behnken-Plan .....	170
Tab. 11-7:	Optimierung der Extraktion mittels Box-Behnken-Plan (4 Faktoren, 3 Stufen, 3 Blöcke) .....	172
Tab. 11-8:	Auswertung der Paretdiagramme der standardisierten Effekte .....	172
Tab. 11-9:	Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion: Peakflächenanteile der Teilextraktionen bezogen auf den gesamten extrahierten Anteil der einzelnen Organozinnverbindungen .....	173
Tab. 11-10:	Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der EURACHEM-Empfehlung: Variationskoeffizienten der einzelnen Organozinnverbindungen.....	175
Tab. 11-11:	Wiederfindungsraten der Organozinnverbindungen, ermittelt in Vorversuchen mit Seesand als Matrix .....	176
Tab. 11-12:	In Modellversuchen mit einer Matrixkomponente ermittelte Butylzinngehalte .	179
Tab. 11-13:	In Modellversuchen mit zwei Matrixkomponenten ermittelte Butylzinngehalte	180
Tab. 11-14:	Charakterisierung der Realproben.....	182

Tab. 11-15: Statistische Auswertung der Untersuchung von Realproben .....	186
Tab. 11-16: Korrelationsmatrix (Pearsons $r$ ) der Untersuchung von Originalproben aus dem Hamburger Hafen (lineare Regression, paarweiser Ausschluss fehlen der Daten) .....	187



**Abkürzungsverzeichnis**

3D	dreidimensional
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
ABl.	Amtsblatt der EG
AED	Atomemissionsdetektor/-detektion
AES	Atomemissionsspektrometrie
AHA	Aldrich Huminsäure, aufgereinigt
AKS	Akkreditierungsstelle
ANOVA	Analysis of Variance
AOAC	Association of Analytical Communities
AOX	Adsorbierte organische Halogene
ARGE Elbe	Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe
BAT	biologische Arbeitsstofftoleranz
BCF	Bioconcentration factor (Biokonzentrationsfaktor)
BCR	Community Bureau of Reference
BDI	Butyltin Degradation Index (Abbau-Index der Butylzinnzinnverbindungen)
BfG	Bundesanstalt für Gewässerkunde
BGBI.	Bundesgesetzblatt
Bu	Butylrest
c	Konzentration, Gehalt
C	Massenanteil
CANMET	Canada Centre for Mineral and Energy Technology
CRM	Certified Reference Material (zertifiziertes Referenzmaterial)
CV	Variationskoeffizient
CVUA	Chemisches Landes- und Staatliches Veterinäruntersuchungsamt
DBT	Dibutylzinn
DBT <sup>2+</sup>	Dibutylzinn-Kation
DBTCl <sub>2</sub>	Dibutylzinnchlorid
DDT	Dichlor-Diphenyl-Trichlorethan (systematischer Name: 1,1-Bis[4-chlorphenyl]-2,2,2-trichlorethan)
df	Filmdicke
DGSM	Directorate General for Shipping and Maritime Affairs
DHT	Diheptylzinn
DHT <sup>2+</sup>	Diheptylzinn-Kation
DHTCl <sub>2</sub>	Diheptylzinnchlorid
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DMT	Dimethylzinn

---

DOM	Dissolved organic matter (gelöste organische Materie)
DOT	Diocetylzinn
DOTCl <sub>2</sub>	Diocetylzinnchlorid
E	Empfindlichkeit
Ed. / Eds.	Herausgeber
EFSA	European Food Safety Authority (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit)
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
EPC	Electronic pneumatic controll (elektronische pneumatische Kontrolle)
EtOH	Ethanol
et al.	et alii (und andere)
EU	Europäische Union
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
FPD	Flammenphotometrische Detektion
GC	Gaschromatographie
GC-AAS	Gaschromatographie mit atomabsorptionsspektrometrischer Detektion
GC-AED	Gaschromatographie mit atomemissionsspektrometrischer Detektion
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion
GC-FPD	Gaschromatographie mit flammenphotometrischer Detektion
GC-MS	Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GFAAS	Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie
GV	Glühverlust
h	Stunde
H <sup>+</sup>	Proton
HEL	leichtes Heizöl
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HS	Huminsäure
HSI	Huminstoffindex
IAEA	International Atomic Energy Agency (Internationale Atomenergie-Behörde)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ID	Innerer Durchmesser
IHSS	International Humic Substance Society
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
IMO	International Maritime Organization (Internationale Seeschiffahrtsorganisation)
ISO	Internationale Standardisierungsorganisation
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kernsedimentprobe

---

K <sub>ow</sub>	n-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
K <sub>p</sub>	Verteilungskoeffizient
k.A.	keine Angabe
KAK	Kationenaustauschkapazität
LF	Leitfähigkeit
LGC	LGC Promochem
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MBT	Monobutylzinn
MBT <sup>3+</sup>	Monobutylzinn-Kation
MBTCl <sub>3</sub>	Monobutylzinncchlorid
MDF	Marine Diesel Fuel
Me	Methylrest
METHA	Mechanische Trennung von Hafensedimenten (Baggergutaufbereitungsanlage)
MFO	Marine Fuel Oil
MGO	Marine Gas Oil
MHT	Monoheptylzinn
MHT <sup>3+</sup>	Monoheptylzinn-Kation
MHTCl <sub>3</sub>	Monoheptylzinncchlorid
min	Minute
MKW	Mineralölkohlenwasserstoff
MMT	Monomethylzinn
MOT	Monooctylzinn
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenspektrometrische Detektion
n	Anzahl der Messwerte
n.a.	nicht analysiert/nicht analysierbar
NaBEt <sub>4</sub>	Natriumtetraethylborat
NaBH <sub>4</sub>	Natriumtetrahydroborat
NAPP	Natriumpyrophosphat
NIES	National Institute for Environmental Studies of Japan
NIST	National Institute of Standards and Technology
n.n.	nicht nachweisbar
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NRC	National Research Council of Canada
NWRI	National Water Research Institute
O	Oberflächensedimentprobe
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
ORTEP	Organotin Environmental Programme Association

---

OSPAR	Oslo-Paris-Kommission
OZ	Organozinn
OZK	Organozinnkation
OZV	Organozinnverbindung
p	statistisches Signifikanzniveau
P	statistische Sicherheit
p.a.	zur Analyse
PBT	persistent, bioaccumulative and toxic (persistent, bioakkumulierend und toxisch)
PF	Peakfläche
PP	Polypropylen
ppb	parts per billion (1 ppb = 1 pg/g)
ppm	parts per million (1 ppm = 1 µg/g)
PTFE	Polytetrafluorethylen („Teflon“)
PTV	Programmed Temperature Vaporisation
PVC	Polyvinylchlorid
r	Pearsonscher Korrelationskoeffizient
R	Bestimmtheitsmaß
R <sub>f</sub>	Responsefaktor
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe)
RM	Referenzmaterial
rpm	Runden pro Minute
RTC	Resource Technology Corporation
S <sup>0</sup>	Schwefel
SFE	Supercritical Fluid Extraction (Extraktion mit überkritischen Flüssigkeiten)
Tab.	Tabelle
TBT	Tributylzinn
TBT <sup>+</sup>	Tributylzinn-Kation
TBTCl	Tributylzinchlorid
TBTO	Tributylzinnoxid
TBTOH	TBT-Hydroxokomplex
TC	Total Carbon
TcHT	Tricyclohexylzinn
TcHTCl	Tricyclohexylzinchlorid
TDI	Tolerable Daily Intake
TIC	Total Inorganic Carbon
TKN	Gesamt-Stickstoff nach Kjeldahl
TOC	Total Organic Carbon
TOT	Trioctylzinn

TPH	Total Petroleum Hydrocarbon
TPhT	Triphenylzinn
TPhTCl	Triphenylzinncchlorid
TPT	Tripropylzinn
TPT <sup>+</sup>	Tripropylzinn-Kation
TPTCl	Tripropylzinncchlorid
TRFA	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
TS	Trockensubstanz
TTBT	Tetrabutylzinn
TTPeT	Tetrapentylzinn
TTPT	Tetrapropylzinn
TU	Technische Universität
UV	Ultraviolett
VB	Vertrauensbereich
vPvB	very persistent, very bioaccumulative (sehr persistent, sehr bioakkumulativ)
WAK	„Wasseraufnahmekapazität“
WF	Wiederfindung
WFR	Wiederfindungsrate
WWF	World Wide Fund for Nature
x	Variable x
$\bar{x}$	Mittelwert der Variablen x
y	Variable y
$\bar{y}$	Mittelwert der Variablen y
$\Delta$	prozentualer Anteil des analytisch ermittelten Variationskoeffizienten am maximalen Variationskoeffizienten gemäß Empfehlung der AOAC

**Hinweise:**

Die in Text, Tabellen und Abbildungen verwendeten Abkürzungen sind dem Abkürzungsverzeichnis zu entnehmen.

In dieser Arbeit sind zum Teil die Verbindungen unter Verwendung von Gebrauchs- und Handelsnamen wiedergegeben, es handelt sich hierbei häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen (®). Das gilt auch, wenn sie nicht besonders als solche gekennzeichnet sein sollten.

Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen der Organozinnverbindungen auf Zinn.



## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Tributylzinnverbindungen, vereinfacht auch als TBT bezeichnet, gehören zu den Organozinnverbindungen und sind in der aktuellen EU-Wasserrahmenrichtlinie [1] von der Europäischen Union als prioritär gefährliche Stoffe eingestuft worden [2], die ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt darstellen. Auch die Einstufung des TBT im neuen europäischen Rechtsrahmen für Chemikalien, dem so genannten REACH-System (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals – Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe) [3], als Stoff, der im Verdacht steht, persistent, bioakkumulierend und toxisch zu sein [4], stellt eine weitere Bestätigung dar, dass dieser Stoff kritisch zu bewerten ist.

Eine besondere Gefährdung besteht für aquatische Ökosysteme und geht von der Verwendung des TBT in bewuchshemmenden Unterwasseranstrichen (Antifoulingfarben) für Schiffe aus. Aus dem Farbanstrich der Schiffe gelangt TBT über den Strömungsabrieb ins Wasser, so dass die bewuchsbildenden Foulingorganismen bei Kontakt mit der Farbe durch die biozide Wirkung des TBT abgetötet werden. TBT wirkt jedoch nicht nur auf bewuchsbildende, sondern auch auf andere, sogenannte Non-Target-Organismen. Zu diesen gehören beispielsweise am Meeresboden lebende Tiere wie Schnecken und Muscheln, die TBT über die Nahrung oder den Kontakt mit Wasser und Sediment aufnehmen. Bei Austern führt TBT zu Schalenverdickungen und verringerter Laichproduktion, was für Austernzüchter mit hohen wirtschaftlichen Einbußen einhergeht. Bei Weibchen von über 100 Arten der marinen Vorderkiemenschnecken führt TBT schon in geringen Konzentrationen zur Ausbildung zusätzlicher männlicher bzw. zur Umwandlung der weiblichen in männliche Geschlechtsorgane, dem sogenannten Imposex- bzw. Intersexphänomen. Dies führt zur Sterilität der Weibchen und letztendlich zum lokalen Aussterben ganzer Populationen.

Aufgrund der hohen Affinität zu Feststoffpartikeln wird TBT an Schwebstoffe gebunden und reichert sich in Sedimenten an, in denen es jahrzehntelang persistent sein kann. Hafensedimente können durch ein hohes Schiffverkehrsaufkommen und Abwässer von Werftbetrieben hochgradig mit TBT belastet sein. Durch Umlagerung dieser Sedimente im Zuge von Unterhaltungsmaßnahmen im Hafenbereich kann TBT remobilisiert werden und zurück in die Wasserphase gelangen.

Aufgrund seiner hohen Ökotoxizität, in Verbindung mit seiner Persistenz und einer möglichen Bioakkumulation, ist TBT seit Jahren Gegenstand öffentlicher Diskussionen, den Eintrag dieser Organozinnverbindung in die Umwelt wirksam und dauerhaft zu senken bzw. zu unterbinden. Um langfristig den Schutz aquatischer Ökosysteme sicherstellen zu können, sind Qualitätsanforderungen, Zielvorgaben und Richtwerte für Konzentrationen an Butylzinnverbindungen in den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment festgelegt worden. Ein internationales Verbot von TBT in Antifoulinganstrichen seitens der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation IMO konnte bisher noch nicht vollständig umgesetzt werden.

Richtwerte und Zielvorgaben für Organozinnverbindungen in den Kompartimenten Schwebstoff und Sediment liegen im untersten ppb-Bereich (ng/g). Daher ist zur Ermittlung von Konzentrationen des TBT und seiner Abbauprodukte Dibutylzinn (DBT) und Monobutylzinn (MBT) in der Umwelt sowie zur Überprüfung von Richtwerten und Zielvorgaben ein leistungsstarkes analytisches Verfahren notwendig, mit dem Konzentrationen der verschiedenen Butylzinnverbindungen selektiv und spezifisch im genannten untersten ppb-Bereich ermittelt werden können. Für eine routinemäßige Speziesanalytik von Sedimentproben ist neben Richtigkeit und Präzision auch die Robustheit des analytischen Verfahrens im Hinblick auf die Praxis-tauglichkeit ein wesentliches Gütekriterium.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein bestehendes analytisches Verfahren zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen Tetrabutylzinn (TTBT), TBT, DBT und MBT in Wasserproben für die Analytik von Sedimenten so fortzuentwickeln, dass das optimierte Verfahren den oben genannten Anforderungen genügt. Dabei ist vorrangig eine Extraktion der Organozinnverbindungen in das Verfahren zu integrieren sowie die Präzision und Nachweisempfindlichkeit der analytischen Methode zu optimieren. Bei der Extraktion sollen dabei trotz der nicht vernachlässigbaren Polaritätsunterschiede der Butylzinnverbindungen alle vier Alkylierungsgrade möglichst vollständig erfasst werden können. Die Optimierung des analytischen Verfahrens erfolgt an den kritischen Punkten der Probenaufarbeitung sowie der Messung mittels Gaschromatographie und atomemissionsspektrometrischer Detektion (GC-AED). Sofern eine Optimierung mehrerer Faktoren notwendig ist, wird als Hilfsmittel die statistische Versuchsplanung herangezogen, um bei geringem experimentellen Aufwand ein Höchstmaß an Informationen, die für die jeweilige Aufgabenstellung relevant sind, zu erhalten. Der Erfolg der durchgeführten Optimierung wird durch eine umfassende Validierung des analytischen Verfahrens ermittelt.

Für eine solche Validierung ist vor allem die Untersuchung von zertifizierten Referenzmaterialien zur Überprüfung der Richtigkeit und Präzision des einzelnen analytischen Verfahrens von großer Bedeutung. Bei der Vorbereitung solcher Referenzmaterialien für die Bestimmung des TBT in Sedimenten wurden zahlreiche Ringversuche zwischen erfahrenen Laboratorien durchgeführt und in bestimmten Fällen auch große Streuungen der Ergebnisse festgestellt. Verschiedene Komponenten, die in (Hafen-)Sedimenten vorkommen können, stehen daher im Verdacht, die Bestimmung der Butylzinnverbindungen zu stören. Für einige dieser Komponenten konnten solche Einflüsse auch nachgewiesen werden. Erkenntnisse über solche Einflüsse sind von Bedeutung, wenn es um die Interpretation von erhaltenen Analyseergebnissen geht. Der Wunsch nach solchen Informationen wurde in Gesprächen mit Personen erkannt, die diese Analyseergebnisse unter bestimmten Gesichtspunkten be- und verwerthen. Als zweiter Untersuchungsschwerpunkt dieser Arbeit sollen daher mögliche Einflüsse auf das entwickelte analytische Verfahren ausgewählt sowie systematisch überprüft und nachgewiesen werden. Dazu werden sowohl Modellsedimente als auch reale Proben untersucht und so die Gütekriterien der Robustheit und Anwendbarkeit der fortentwickelten Methode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten mittels GC-AED umfassend überprüft.



## 2 Das Kompartiment Sediment

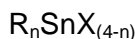
Ein komplexes ökologisches System kann in verschiedene Bereiche, sog. Kompartimente, unterteilt werden. Die Kompartimente des aquatischen Bereichs sind Atmosphäre, Wasser, Schwebstoff, tierische und pflanzliche Organismen und Sediment. Als Schwebstoffe gelten definitionsgemäß Trübstoffe, die durch Turbulenz oder eigene hydrodynamische Eigenschaften in der Schwebelage gehalten werden und einen Durchmesser von mehr als  $0,45\ \mu\text{m}$  besitzen. Sie besitzen kein homogenes Aussehen, sondern sind vielmehr komplexe Gebilde aus anorganischen Bestandteilen (Tonmineralien, Glimmer, Quarze, Feldspäte) und organischen Komponenten (Detritus, Ausscheidungsprodukte lebender Mikroorganismen). Diese können in bakteriell gebildeten Schleimen eingebettet zu großen Schwebstoffflocken aggregieren. In Stillwasserzonen und strömungsberuhigten Bereichen der Fließgewässer - wie Stauhaltungen, Bühnenfelder, Altarme, Hafenanlagen und episodisch bei Hochwasser überflutete Vorländer – kann die Ablagerung von suspendierten Feststoffen (Sedimentation) erfolgen. Entlang der Küsten finden sich Sedimentationssenken in Deltas, Lagunen, Wattflächen, Salzmarschen, Strandzonen und vorgelagerten Schwellen.

Das Material klastischer Sedimente stammt aus der Verwitterung anderer Gesteine. Bei den biogenen Sedimenten sind Organismen maßgeblich beteiligt, während chemische Sedimente aus übersättigten Lösungen ausgefällt werden. Klastische Sedimente enthalten meistens auch chemisch gefällte Substanzen sowie Anteile biogener Sedimente, die chemischen und biogenen Sedimente ihrerseits ebenso klastisches Material. Der mineralische Anteil in Sedimenten kann sowohl geochemisch durch die vorkommenden Minerale als auch physikalisch durch die Korngrößenverteilung klassifiziert werden. Dabei wird im allgemeinen Kies (Partikeldurchmesser  $2 - 63\ \text{mm}$ ), Sand ( $0,063 - 2\ \text{mm}$ ), Schluff ( $2 - 63\ \mu\text{m}$ ) und Ton ( $< 2\ \mu\text{m}$ ) unterschieden [5]. Die organogene Sedimentzusammensetzung ist hauptsächlich durch die vorhandenen Spezies und das umgebende Ökotox bestimmt und zeigt daher eine große Variabilität.

Die Sedimentation feinkörniger Schwebstoffe geht häufig mit der Akkumulation umweltrelevanter Schad- und Belastungstoffe wie Schwermetallverbindungen, Pestiziden, halogenierten Kohlenwasserstoffen oder polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen einher, so dass das Kompartiment Sediment für viele dieser Stoffe eine Senke für Einträge über die Wasserphase darstellt [6, 7]. Partikuläres Material besitzt eine hohe Adsorptionskapazität besonders für lipophile organische Verbindungen, die sich bevorzugt in der Tonfraktion anreichern [8]. Es ist bekannt, dass das Sorptionspotential maßgeblich vom Gehalt an organischem Kohlenstoff im Trübstoff und der Hydrophilie der organischen Substanz abhängt [9]. Eine Remobilisierung sedimentgebundener Schadstoffe kann jederzeit durch Hochwasserereignisse oder beim Ausbaggern von Wasserstrassen bzw. bei Veränderungen der hydrochemischen Bedingungen (pH-Wert, Redoxpotential, Salinität, Huminstoffgehalt) erfolgen [6]. Zudem kann eine Biokonzentration der Schadstoffe in Benthosorganismen erfolgen, so dass Schadstoffe in die Nahrungskette gelangen und sich dort anreichern können [10]. Für die Charakterisierung und Bewertung von Belastungen aquatischer Systeme ist somit das Einbeziehen von Sedimenten und auch von Schwebstoffen in die analytische Untersuchung unerlässlich.

### 3 Organozinnverbindungen in der Umwelt und ihre Analytik

Organozinnverbindungen (OZV) sind durch eine oder mehrere Zinn-Kohlenstoff-Bindungen gekennzeichnet, die sich fast ausschließlich vom stabileren vierwertigen Zinn ableiten. Die Sn(IV)-organischen Verbindungen haben die allgemeine Formel:



mit R = kovalent gebundener Alkyl- und/oder Aryl-Rest  
 X = anionische Gruppe (z.B. Cl, Br, I, OH, OR', SH, SR', OSnR<sub>3</sub>, NR'<sub>2</sub>)  
 n = 1 bis 4

Je nach Alkylierungsgrad unterscheidet man Mono- (RSnX<sub>3</sub>), Di- (R<sub>2</sub>SnX<sub>2</sub>), Tri- (R<sub>3</sub>SnX) und Tetraorganozinnverbindungen (R<sub>4</sub>Sn). Die wichtigsten industriell hergestellten Organozinnverbindungen sind Methyl-, Butyl-, Octyl-, Cyclohexyl- und Phenylzinn-derivate.

Nach IUPAC gibt es mehrere Möglichkeiten der Benennung einer Organozinnverbindung. In dieser Arbeit wird beispielsweise das Molekül (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>SnCl als Halogenid der Metall-organischen Verbindung bezeichnet: Tributylzinnchlorid.

Für die Angabe von Konzentrationen der Organozinnverbindungen sind zwei Arten gebräuchlich:

- bezogen auf das Zinn-Atom in der Organozinnverbindung (z.B. ng Sn/g) bzw.
- bezogen auf das Organozinnkation (z.B. ng TBT/g)

Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen auf Zinn. Diese Form hat den Vorteil einer direkten Vergleichbarkeit von z.B. Angaben zur Empfindlichkeit der Messung der einzelnen Organozinnverbindungen untereinander. In Tabelle 3-1 sind die zur Umrechnung der einzelnen Konzentrationsangaben notwendigen Faktoren für alle Butylzinnverbindungen angegeben.

Tab. 3-1: Umrechnungsfaktoren der auf Butylzinnkation oder Zinn basierenden Konzentrationsangaben

<i>Monobutylzinn (MBT)</i>		<i>Tributylzinn (TBT)</i>	
[Sn] · 1,48 = [MBT]	[MBT] · 0,68 = [Sn]	[Sn] · 2,44 = [TBT]	[TBT] · 0,41 = [Sn]
<i>Dibutylzinn (DBT)</i>		<i>Tetrabutylzinn (TTBT)</i>	
[Sn] · 1,96 = [DBT]	[DBT] · 0,51 = [Sn]	[Sn] · 2,92 = [TTBT]	[TTBT] · 0,34 = [Sn]
[Sn] = Konzentrationsangabe bezogen auf Zinn			
[OZK] = Konzentrationsangabe bezogen auf Organozinnkation			

#### 3.1 Chemische Eigenschaften

Die Art der organischen Substituenten und die Anzahl der Sn-C-Bindungen sowie die Elektronegativität des Gegenions haben einen starken Einfluss auf die oft sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Organozinnverbindungen. Hier werden

vorwiegend die Butylzinnverbindungen und ihre für die Aufgabenstellung relevanten chemischen Eigenschaften berücksichtigt.

#### Wasserlöslichkeit und Verhalten in wässriger Lösung

Generell gilt: Je höher der Alkylierungsgrad einer Organozinnverbindung ist, desto hydrophober verhält sie sich, desto geringer ist ihre Löslichkeit in Wasser und desto höher ist ihre Affinität zu Schwebstoff- und Sedimentpartikeln. Daneben ist die Wasserlöslichkeit abhängig von der Art der organischen Substituenten (insbesondere von der Kettenlänge dieser Substituenten) sowie vom pH-Wert, der Temperatur und der Salinität des wässrigen Milieus. Tabelle 3-2 gibt einen Überblick über ermittelte Wasserlöslichkeiten ausgewählter Organozinnverbindungen.

Tab. 3-2: Wasserlöslichkeit ausgewählter Organozinnverbindungen [11]

Organozinnverbindung	Löslichkeit [mg/l]
Tributylzinnchlorid (TBTCI)	5-50
Bis(tributylzinn)oxid (TBTO)	2-20
Triphenylzinnchlorid (TPhTCI)	1-5
Tricyclohexylzinnchlorid (TcHTCI)	~ 1
Dibutylzinndichlorid (DBTCI <sub>2</sub> )	4-92
Diethylzinndichlorid (DOTCI <sub>2</sub> )	~ 1

Organozinnverbindungen unterliegen einer pH-abhängigen Hydrolyse, wenn sie ins Wasser gelangen. Kationen bilden sich, wenn der pH-Wert der wässrigen Umgebung kleiner als der pK<sub>S</sub>-Wert ist. Die pH-abhängigen Dissoziationsreaktionen des TBT können folgendermaßen beschrieben werden:



Für den Hydroxokomplex TBTOH wurde eine Stabilitätskonstante von pK<sub>S</sub> = 6,51 (25 °C, 0,1 mol/L NaNO<sub>3</sub>, EtOH/H<sub>2</sub>O = 1:1, v/v) berichtet [12]. Bei pH < 6,51 ist daher das Kation TBT<sup>+</sup> die dominierende TBT-Spezies, während bei pH > 6,51 TBT als neutraler TBTOH-Komplex vorliegt. Neben dem pH-Wert werden diese Dissoziationsreaktionen auch durch die Wassertemperatur sowie durch die Anwesenheit anderer Ionen beeinflusst. In Gegenwart hoher Chlorid-Konzentrationen wird daher die Bildung von TBTCI-Spezies bevorzugt. So ist die Löslichkeit von TBT in Salzwasser beispielsweise geringer als in destilliertem Wasser [13].

#### Verteilungskoeffizienten

Ein Maß für das Verhältnis der Stoffgehalte in den einzelnen Kompartimenten eines aquatischen Ökosystems sind Verteilungskoeffizienten. Sie werden nach folgender Formel berechnet:

$$K_p = \frac{C_F}{C_W}$$

mit

K<sub>p</sub> = Verteilungskoeffizient [L/kg]

C<sub>F</sub> = Stoffgehalt im Feststoff [ng/kg]

C<sub>W</sub> = Stoffgehalt im Wasser [ng/L]

Der Verteilungskoeffizient  $K_p$  stellt eine substanzspezifische Gleichgewichtskonstante für den Austausch einer Verbindung zwischen der Wasserphase und dem festen Sorbens dar. Er gibt in der Dimension L/kg an, wie viele Liter Wasser in einem angenommenen Gleichgewichtszustand die gleiche Schadstoffmenge enthalten wie ein Kilogramm Sediment, Schwebstoff etc. Die Verteilungskoeffizienten hängen von mehreren Faktoren wie pH-Wert, Salzgehalt, gelöster und partikulärer organischer Substanz sowie Korngrößenverteilung ab. Der Einfluss und das Zusammenspiel dieser Faktoren lassen sich in natürlichen Systemen nur schwer bestimmen. Daher unterscheiden sich die in der Literatur genannten Werte oftmals stark.

Für die Verteilung der Butylzinnverbindungen zwischen Sedimenten und Wasser der Elbe sowie ihrem Nebenfluss Mulde wurden die in Tabelle 3-3 aufgeführten Verteilungskoeffizienten ermittelt [14]. In dem untersuchten System lassen sich die Butylzinnspezies in Bezug auf ihre Verteilungskoeffizienten in zwei Gruppen einteilen, wobei TTBT und TBT im Vergleich zu DBT und MBT stärker an Partikel gebunden werden.

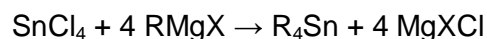
Tab. 3-3: Verteilungskoeffizienten von Organozinnverbindungen zwischen Sedimenten und Wasser der Elbe bzw. der Mulde [14]

Spezies	$K_p$ [( $\mu\text{g Sn/kg}$ )/( $\mu\text{g Sn/L}$ )]
MBT	185 – 12.000
DBT	2190 – 3.400
TBT	13.300 – 203.000
TTBT	> 40.000 - > 225.000

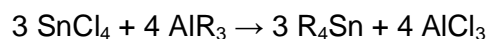
### 3.2 Synthese

Bei der industriellen Herstellung der Organozinnverbindungen geht man häufig von den Tetraalkylverbindungen aus. Diese sind zugänglich

- aus den Zinn(IV)halogeniden durch Grignard-Reaktion:



- durch Transmetallierung mit Aluminium-, Lithium- oder Natriumorganischen Verbindungen:



- oder aus Alkylhalogeniden und Natrium (Wurtz-Synthese):



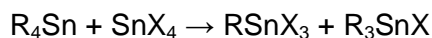
Die Umsetzung der Tetraalkylzinnverbindungen mit Sn-Halogeniden liefert durch Komproportionierung (Kocheshkov-Reaktion) Tri-, Di- und Monoalkylzinnverbindungen, die Anteile dieser Verbindungen im Reaktionsprodukt lassen sich über die Stöchiometrie der Edukte kontrollieren. Für die Triorganozinnverbindungen wird dazu das Tetraorganozinn im Überschuss eingesetzt:



Wird Zinn(IV)chlorid im Überschuss eingesetzt, entstehen die Monoorganozinnverbindungen:



Diorganozinnverbindungen entstehen in einer Zweistufenreaktion:



### 3.3 Verwendung von Organozinnverbindungen

#### 3.3.1 Anwendungsbereiche

Organozinnverbindungen lassen sich vielfältig einsetzen. Die Hauptanwendungsbereiche sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Organozinnverbindungen führten zu einem raschen Anstieg der Produktion seit ihrer ersten Anwendung im Jahre 1939 [15]. Die jährliche Produktion an Organozinnverbindungen im Jahre 1996 wurde auf etwa 50.000 Tonnen geschätzt [16]. Einen Überblick über die Verteilung der Produktionsvolumina der Organozinnverbindungen nach Anwendungsbereichen in Europa im Jahre 2000 zeigt Abbildung 3-1. Das zugrunde liegende Datenmaterial entstammt [17].

Tab. 3-4: Anwendungsbereiche der Organozinnverbindungen

Tetraorganozinnverbindungen	Ausgangsprodukte für die Synthese der entsprechenden Mono-, Di- und Triorganozinnverbindungen	
Triorganozinnverbindungen	Antifoulingfarben	TBT, TPhT
	Agrarchemikalien	
	- Fungizide	TPhT
	- Insektizide	TPhT
	- Akarizide	TcHT
	- Fraßhemmer	TcHT
	Holzschutz	TBT
	Materialschutz (Stein, Leder, Papier)	TBT
	Kühl- und Prozesswasserzusatz	TBT
	Biozide Ausrüstung von Textilien	TOT, TPhT
	Desinfektion	TBT
	Synthesehilfsmittel in der pharmazeutischen Industrie	TBT
Mono- und Diorganozinnverbindungen	PVC-Stabilisatoren (Hitze- und Lichtschutz)	MMT, MBT, MOT, DMT, DBT, DOT
	Katalysatoren für die Silikon- bzw. Polyurethanschaumherstellung	MBT, DBT
	Glasvergütung (Prekursor)	MMT, MBT, DMT
	Wurmmittel für Geflügel	DBT
	Textilhilfsmittel	DBT, DOT

Quellen: [11, 14]

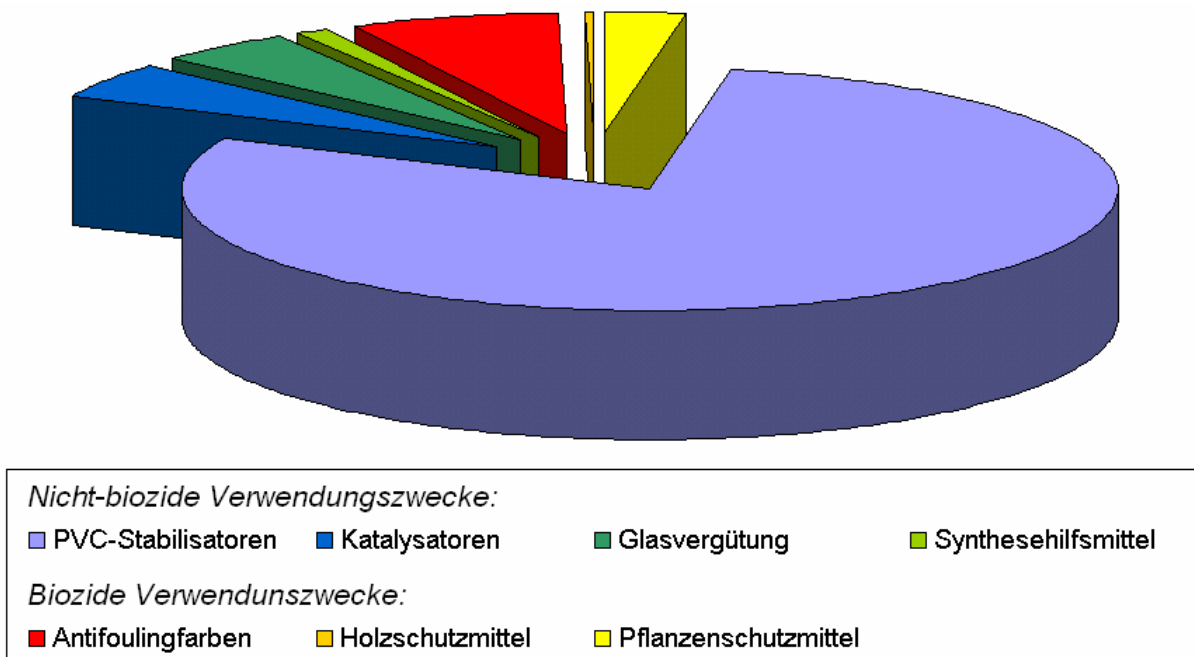


Abb. 3-1: Verteilung der Produktionsvolumina der Organozinnverbindungen nach Anwendungsbereichen

Ungefähr 80 % aller produzierten Organozinnverbindungen finden Verwendung als PVC-Stabilisatoren. Die größte Bedeutung für die Umwelt haben jedoch die Anwendungen von Organozinnverbindungen – überwiegend Triorganozinnverbindungen – als Biozide. Hier ist vor allem der weltweit verbreitete Einsatz von TBT in Antifoulingfarben bekannt.

### 3.3.2 Antifoulingfarben

Als Fouling wird der Bewuchs mit pflanzlichen und tierischen Organismen auf der sich unterhalb der Wasserlinie befindlichen Außenhaut eines Schiffs bezeichnet. Jede in das Wasser eingetauchte Oberfläche wird innerhalb kurzer Zeit von einer Schicht organischer Moleküle eingehüllt. Darauf breiten sich Bakterien und Algen aus, die wiederum als Nahrungsgrundlage für Einzeller dienen, die sich ebenfalls ansiedeln, das sogenannte Mikrofoiling. Nach weiterem Bewuchs mit Insektenlarven, Krebstieren (z.B. Seepocken) und Muscheln wird dann von einem Makrofoiling gesprochen [18]. Durch den Bewuchs der Außenhaut wird die Oberfläche rauer und somit der Reibungswiderstand erhöht. Es wurde geschätzt, dass sich nach 6 Monaten des Foulings der Kraftstoffverbrauch des Schiffs um rund 40 % erhöht, um eine normale Geschwindigkeit aufrechterhalten zu können [19]. Durch den deckenden Anstrich mit Antifoulingfarben wird dieses Fouling verhindert. Man unterscheidet bei den Antifoulingkonzepten zwischen toxischen Antifoulingfarben mit bioziden Stoffen als Wirkkomponenten und den nichttoxischen Antifoulingfarben mit physikalischer, chemischer und biologischer Wirkungsweise. Einen Überblick über die historische Entwicklung der verschiedenen Antifoulingssysteme gibt Tabelle 3-5.

Tab. 3-5: Historische Entwicklung der Antifoulingssysteme [nach 19]

---

Vor 2000 v Chr.	Beschlag von Holzschiffen mit Kupferplatten
2000 v.Chr.	Kupferbeschläge und Versiegelung des gesamten unterhalb der Wasserlinie befindlichen Rumpfs mit Blei
300 v.Chr.	Wachs- und Teerversiegelungen mit arsenhaltigen Komponenten, Schwefel, etc.
19. Jahrhundert	Der erste industrielle Anstrich: Harz mit Kupfersulfid als Wirkstoff
Anfang 1960er	Konventionelle Antifoulinganstriche basierend auf Kupfer(I)oxid als Wirkstoff. Alternative Antifouling: Organoquecksilber-, -blei-, -arsen-, -halogen- (z.B. DDT), -schwefelkomponenten
Seit 1960	Verwendung von organozinnhaltigen Antifoulingfarben
Seit 1974	Selbstpolierende Antifoulingfarben auf Basis von Copolymeren aus Tributylzinnmethacrylat und Methylacrylat
Seit 1980	Selbstpolierende Antifoulingfarben auf Basis von TBT (an Polysiloxan-Polymeren gebunden)
Seit 1990	Zinnfreie Antifoulingkonzepte

---

### 3.3.2.1 Organozinnhaltige Antifoulingfarben

Die Verwendung der toxischen Organozinnverbindungen in Antifoulingfarben stellt einen Bereich dar, in dem diese Verbindungen direkt in die aquatische Umwelt eingetragen werden (siehe auch Abschnitt 3.4.1). Triorganozinnverbindungen zeichnen sich im Unterschied zu anderen toxischen Komponenten vor allem durch ihre Wirksamkeit gegenüber einem Großteil der Fouling-verursachenden Organismen aus. Als Wirkkomponenten werden TBT- und TPhT-Verbindungen verwendet. Tributylzinnoxid stellt dabei die überwiegend eingesetzte biozide Komponente dar. Grundsätzlich lassen sich zwei Typen an organozinnhaltigen Antifoulingfarben unterscheiden [19]:

- freie Assoziationsfarben und
- selbstpolierende (self-polishing) Copolymere.

#### Freie Assoziationsfarben

In den zuerst entwickelten freien Assoziationsfarben liegt die toxische Wirkkomponente dispergiert in einer Harz-Matrix vor. Das Biozid ist also nicht direkt an die Matrix gebunden, sondern wird durch eindiffundierendes Seewasser freigesetzt und ausgewaschen. Freie Assoziationsfarben geben die Wirkkomponente zunächst in großen Mengen frei. In der Folge nimmt die Freisetzung des Biozids aus der Matrix stetig ab, so dass die Wirksamkeit der Antifoulingfarbe mit der Zeit sinkt (vgl. auch Abbildung 3-2).

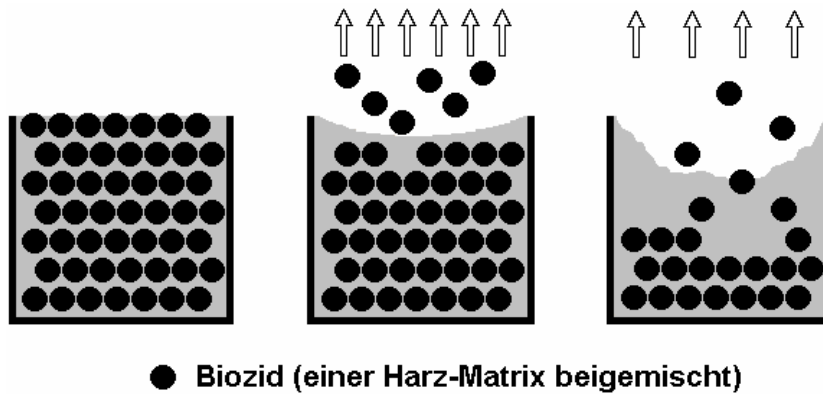


Abb. 3-2: Funktionsweise von freien Assoziationsfarben [nach 16]

### Selbstpolierende Antifoulingfarben

Ein charakteristisches Merkmal der selbstpolierenden Antifoulingfarben ist die Einbindung des Biozids in ein polymeres System. Dazu kann z.B. Acryl- oder Methacrylsäure mit Tributylzinnoxid verestert werden. Eine weitere Entwicklung auf dem Gebiet der Antifoulingfarben ist die Verwendung von an Polysiloxanen gebundenem TBT, wodurch eine dreidimensionale Polymerstruktur entsteht, die einen dichteren und dauerhafteren Anstrich ermöglicht. Bei Verwendung dieser Polymere wird das Organozinnbiozid durch Hydrolyse an der Oberfläche des Farbfilms freigesetzt und an das umgebende Wasser abgegeben. Gleichzeitig wird die so aufgelöste Struktur des Copolymers in der äußeren Schicht durch die Bewegung des umgebenden Wassers abgetragen. Die Oberfläche des Farbanstrichs wird so kontinuierlich erneuert (vgl. auch Abbildung 3-3).

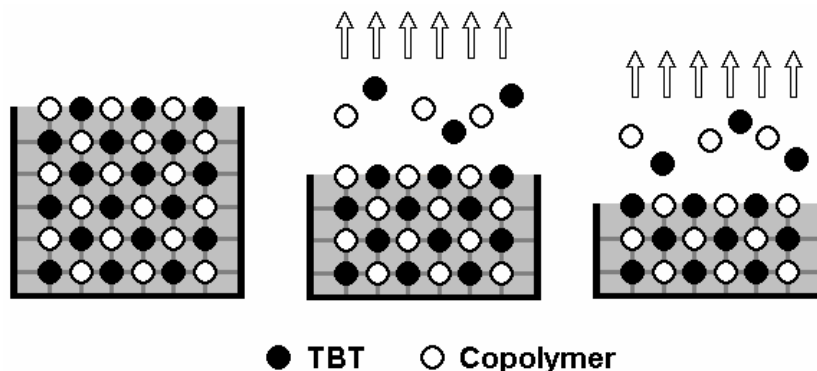


Abb. 3-3: Funktionsweise von selbstpolierenden Copolymeren [nach 16]

Ein entscheidender Vorteil der selbstpolierenden Copolymere gegenüber den freien Assoziationsfarben ist die kontrollierbare, konstante Abgabe des Biozids. Die Abgaberate ist dabei durch das Verhältnis von Biozid zu biozidfreien Monomeren bei der Polymerisation regulierbar. Die Dauer des Foulingschutzes ist berechenbar und durch die Auftragsdicke der Antifoulingfarbe steuerbar. Über 70 % der weltweiten Hochseeflotte sollen über ein Antifoulingssystem auf Basis von TBT, eingearbeitet in ein selbstpolierendes Copolymersystem, verfügen [20]. Die Lebensdauer eines solchen Antifoulinganstrichs wird mit mindestens fünf Jahren angegeben, während andere Technologien einen Foulingschutz über einen Zeitraum von maximal drei Jahren bieten können [20].



### 3.3.2.2 *Alternative, TBT-freie Antifoulingkonzepte*

Aufgrund der Auswirkungen des TBT auf die aquatische Umwelt (vgl. auch Abschnitt 3.5) werden derzeit alternative, TBT-freie Antifoulingkonzepte gesucht und entwickelt. Verschiedene Ansätze können dabei unterschieden werden.

#### Antifoulingfarben mit anderen bioziden Wirkstoffen

TBT-freie Antifoulingfarben enthalten als wirksamen Bestandteil eine Kupferkomponente sowie ein organisches Biozid. Als Kupferkomponente wird typischerweise Kupferoxid sowie Kupferthiocyanat, metallisches Kupfer oder eine Kupfer-Nickel-Legierung eingesetzt. Kupferoxid und metallisches Kupfer bilden rasch ein basisches Kupfercarbonat ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ), das eine sehr geringe Wasserlöslichkeit aufweist. Zum Schutz vor einem Fouling durch Kieselalgen (Diatomeen) und Algen ist der Einsatz eines Hilfsbiozids notwendig [19], wie z.B. Irgarol 1051, Diuron oder Sea-Nine. Auch hier existieren die mit den organozinnhaltigen Antifoulingfarben vergleichbaren Farbkonzepte (freie Assoziationsfarben und selbstpolierende Farben). Aufgrund der zurzeit vorliegenden Umweltdaten zum Verbleib und zu den Auswirkungen dieser Biozide kann ein Umweltrisiko noch nicht ausgeschlossen werden [19].

Derzeitige Entwicklungen zu biozidhaltigen Antifoulingfarben berücksichtigen auch den Einsatz von natürlichen Bioziden in Anlehnung an Antifouling-Strategien aquatischer Organismen [19]. Solche Stoffe – Lactone, Carotinoide, Terpene, Indole oder Fettsäuren – wurden zwar bereits isoliert und synthetisiert [21], ihre Markteinführung steht jedoch noch bevor [22].

#### Farben mit Antihaft-Oberflächen

Ein Konzept zur Verwendung von biozidfreiem Antifouling nutzt Antihaft-Farben aus Silikonverbindungen, die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften wie geringe Oberflächenspannung und Elastizität, sehr glatte Oberfläche und geringer Reibungskoeffizient, ein Festsetzen von Foulingorganismen erschweren bzw. deren (mechanische) Entfernung extrem erleichtern. Die Selbstreinigung funktioniert in der Praxis allerdings nur bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten an den behandelten Flächen [21].

Eine neue Entwicklung leitet sich vom Vorbild der Delfinhaut ab [23]. Der zum Patent angemeldete Beschichtungsaufbau für Bewuchsschutzfarben (Antifouling) vereint dabei umweltneutrale Rohstoffe und Nanotechnologie, um Aufwuchs an der Schiffsaußenhaut zu verhindern. Gegenstand dieses Konzeptes ist ein mehrschichtiger Anstrich, der eine gute Haftfähigkeit gegenüber dem Schiffsrumpf aufweist. Die Idee des mehrschichtigen Anstrichs orientiert sich an der Schmutz- und Hautschuppenablösung des Delfins.

#### Elektrische Felder als Antifoulingkonzept

Auch elektrische Felder können genutzt werden, um den Bewuchs an Schiffswänden zu verhindern. Dazu wird der Schiffsrumpf mit einer elektrisch leitenden Farbschicht, die über einer Isolierschicht aufgetragen wurde, und einer ins Wasser gelassenen Elektrode unter Wechselstrom gesetzt. An den Bordwänden werden dabei Chlor, Hypochlorit und Sauerstoff gebildet, die ein Ansiedeln von Organismen verhindern sollen [24].

## 3.4 Verhalten und Verbleib in der aquatischen Umwelt

Aufgrund der besonderen Bedeutung von TBT für die aquatischen Ökosysteme liegen für dessen Verhalten in der Umwelt zahlreiche Untersuchungen vor. Daher wird im Folgenden vorwiegend das Verhalten und der Verbleib von TBT im aquatischen Milieu beschrieben und durch Daten über andere Organozinnverbindungen ergänzt, sofern dies möglich ist.

Abbildung 3-4 stellt schematisch mögliche Eintragspfade von Kontaminanten in die Umwelt dar.

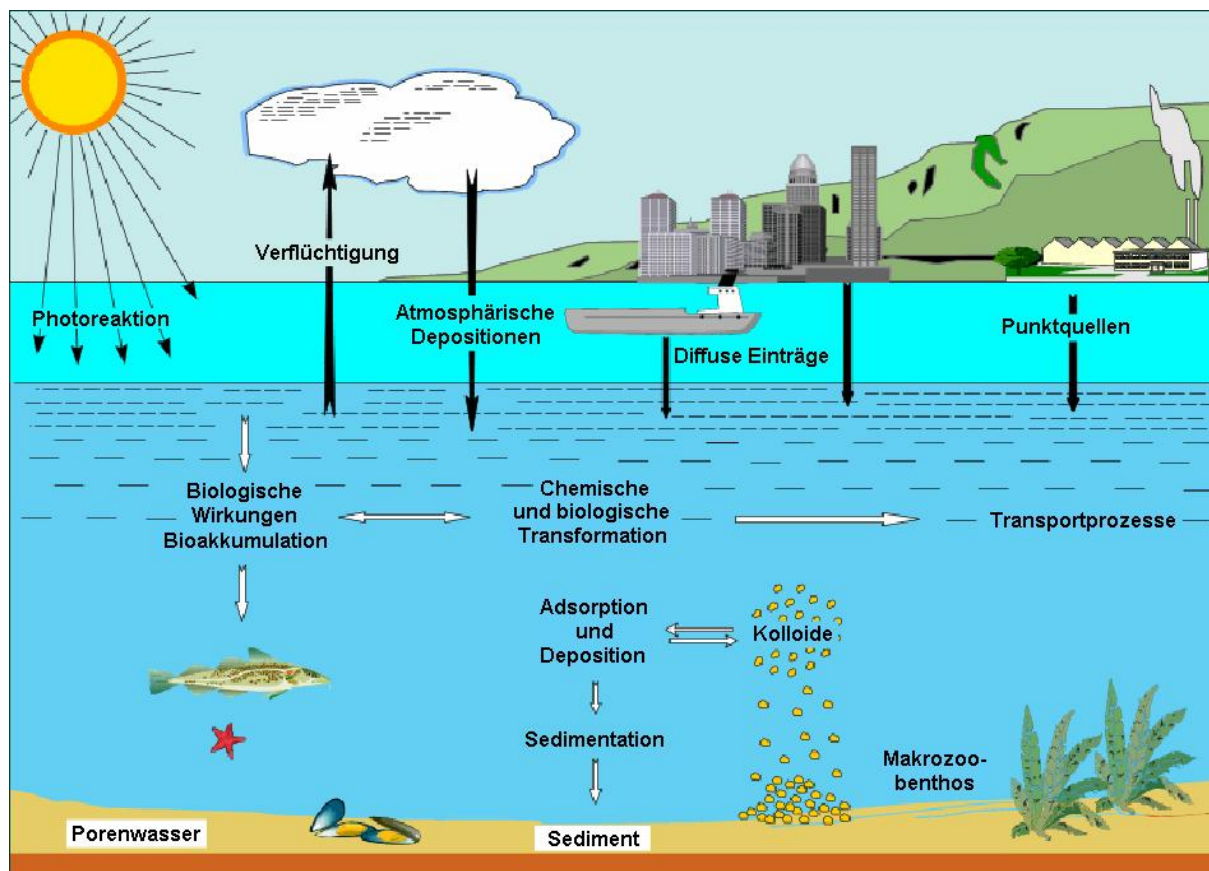


Abb. 3-4: Eintragspfade von Kontaminanten in die aquatische Umwelt [nach 25]

### 3.4.1 Eintragspfade in aquatische Ökosysteme

Nahezu alle in der Umwelt nachweisbaren Organozinnverbindungen sind anthropogenen Ursprungs [26]. Lediglich Methylzinnverbindungen können mittels Biomethylierung von anorganischem Zinn durch Bakterien wie z.B. bestimmte Pseudomonaden auf natürlichem Weg entstehen [27, 28, 29].

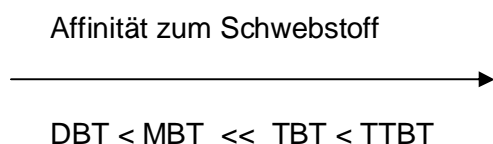
Die Verwendung von Organozinnverbindungen als wirksame Komponenten in Antifoulingfarben stellt einen Bereich dar, in dem diese Verbindungen aufgrund ihres Verwendungszwecks direkt in die Umwelt gelangen. Daher stellt für aquatische Ökosysteme das Auswaschen dieser Farbanstriche den Eintragspfad mit der größten Bedeutung dar. Auch bei der Wartung und Reparatur von Schiffsrümpfen können Antifoulingfarben und abgestrahlte Farbreste in die aquatische Umwelt gelangen. Daher ist besonders in Häfen mit hohem Schiffsverkehrsaufkommen und zahlreichen Werftbetrieben mit einem hohen Eintrag an Organozinnverbindungen zu rechnen. Der Eintrag von TBT in Hamburger Gewässer durch Schiffe kann grob auf rund 2.000 Kilogramm pro Jahr geschätzt werden [30].

Im Küstenbereich, im Bereich von Flussmündungen und entlang der Flüsse selbst können Organozinnverbindungen auch aus zahlreichen anderen Quellen entlang der Flussläufe in aquatische Ökosysteme eingetragen werden. Von Bedeutung ist hier vor allem die Freisetzung von Organozinnverbindungen aus PVC-Kunststoffprodukten (z.B. PVC-Rohre für Trink- und Abwasser) aufgrund von Alterungs- und Auswaschungsprozessen. Diese Quelle gilt als

Hauptursache für die Belastung von Klärschlämmen und kommunalen Abwässern vor allem mit MBT und DBT [31, 32]. Weitere Quellen stellen Abwässer der Organozinn- und PVC-herstellenden Industrie sowie Kühlwässer aus Kraftwerken dar. TBT kann hier zur Verhinderung einer Schleimbildung im Kühlwassersystem eingesetzt werden. Auch die Verwendung von TBT im Holzschutz und im Materialschutz (Textilien, Leder, Papier), die Verwendung von TPhT als Pflanzenschutzmittel sowie der Einsatz von belasteten Klärschlämmen als Düngemittel in der Landwirtschaft können zu Einträgen in die Umwelt führen. Die Deposition von organozinnhaltigem Material könnte ebenfalls eine Freisetzung in das Grundwasser bzw. in den Boden verursachen [33, 34]. Diese Quelle wird jedoch nicht als bedeutend eingeschätzt [13].

### 3.4.2 Transportwege, Verteilung und Verbleib

Aufgrund des ausgeprägten unpolaren Charakters liegt TBT nur zu einem geringen Anteil gelöst im Kompartiment Wasser vor. Die für das Elbesystem ermittelten Verteilungskoeffizienten zwischen Schwebstoff und Wasser [14] (vgl. Abschnitt 3.1) zeigen, dass TBT und TTBT in aquatischen Systemen überwiegend an Feststoffpartikel gebunden wird:



Schwebstoffe sind somit für den Transport von Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt – sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung – von großer Bedeutung. Daneben kommen auch andere Optionen für den Verbleib der Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt in Betracht. Hierbei spielt jedoch die Verflüchtigung bei TBT aufgrund dessen niedrigen Dampfdrucks fast keine Rolle [35]. Die folgende Auflistung der bedeutenden Optionen gibt einen Überblick:

- Transport und/oder Absinken durch Bindung an Schwebstoffe
- Adsorption an Sedimente und bei veränderten Milieubedingungen auch wieder Resorption
- Chemischer und/oder photochemischer Ab- und/oder Umbau
- Aufnahme und Metabolisierung durch Mikroorganismen

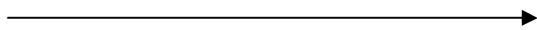
Die Bindung des TBT an Schwebstoffe und Sedimente ist nicht nur für das Verhalten dieser Verbindung in der Umwelt von großer Bedeutung. Kenntnisse hierüber sind auch für die Wahl der Extraktionsmethode bei der Analytik der Butylzinnverbindungen unerlässlich.

#### 3.4.2.1 Bindung an Schwebstoffe und Sedimente

Ein Teil der in die Wasserphase eingetragenen Organozinnverbindungen wird assoziiert mit der Tonfraktion partikulären Materials wiedergefunden. Tonminerale und Metalloxide weisen eine Häufung negativer Ladungen durch z.B. deprotonierte Hydroxylgruppen auf. Sie stellen unter den für die aquatische Umwelt relevanten Bedingungen effektive Sorbentien für verschiedene Organozinnverbindungen dar [36]. Diese Sorption wird durch Kationenaustauschprozesse bestimmt. Das Sorptionsverhalten der Organozinnverbindungen wird dabei durch die Art der austauschbaren Kationen, den pH-Wert, den Salzgehalt sowie die mineralogische

und chemische Zusammensetzung der Sorbentien kontrolliert [37, 38]. Folgende Reihenfolge der Adsorptionsaffinität an wasserhaltige Eisenhydroxide konnte ermittelt werden [36]:

Affinität zu Eisenhydroxiden

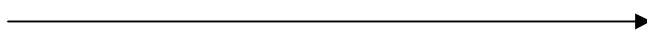


DBT < TBT < MBT

Aufgrund dieser Affinitäten bleibt DBT bevorzugt in Lösung, während MBT überwiegend adsorbiert wird. TBT kann dagegen sowohl in der Wasserphase als auch an das Sediment gebunden vorgefunden werden, so dass es sowohl für pelagische als auch für benthische Organismen verfügbar ist.

Neben mineralischen Bestandteilen beeinflussen auch Wechselwirkungen der Organozinnverbindungen mit organischem Material den Transport und die Bioverfügbarkeit der Organozinnverbindungen in aquatischen Systemen. Berechnungen zeigten, dass in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Art des organischen Materials (Molekulargewicht, aromatischer Charakter, Polarität) zwischen 10 und 70 % der Triorganozinnverbindungen an gelöstes organisches Material gebunden vorliegen können [39]. Die organische Materie in Sedimenten setzt sich aus einer Vielzahl von Substanzen zusammen. Huminstoffe können einen großen Anteil der organischen Materie in Sedimenten ausmachen. Diese makromolekularen Substanzen verfügen über einen relativ unpolaren Kernbereich, der für Wechselwirkungen mit lipophilen Substanzen geeignet ist, und über einen polaren Bereich, der als reaktive Hauptstrukturelemente Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen aufweist und für Wechselwirkungen mit polaren Substanzen geeignet ist. Folgende Reihenfolgen der Adsorptionsaffinität an Huminstoffe konnten ermittelt werden:

Affinität zu Huminstoffen



TTBT/TBT < DBT < MBT [14]

DBT < TBT < MBT [40]

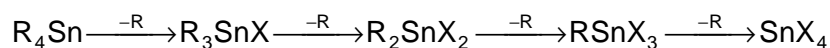
Die größte Adsorptionsaffinität gegenüber Huminstoffen weist MBT auf, das bis zu 90 % an Huminsäuren gebunden vorliegen kann [14]. DBT zeigt ein uneinheitliches Adsorptionsverhalten. Bei geringen Organozinngehalten liegt es gebunden an Huminstoffen vor, bei hohen Konzentrationen ist es dagegen eher an andere Sedimentbestandteile adsorbiert [41].

Die Sedimentation des partikulären Materials (Schwebstoffe) führt zu einer signifikanten Anreicherung des TBT im Sediment, in dem eine Erhöhung der Organozinnkonzentrationen um den Faktor 1000 und mehr verglichen mit der Wassersäule beobachtet werden kann [13]. Sedimente agieren jedoch nicht nur als Senken für Organozinnverbindungen, sondern können bei veränderten Milieubedingungen auch eine fortwährende Quelle aufgrund von Desorptionsprozessen darstellen [13]. Die Sorption der Organozinnverbindungen an natürlich vorkommendem Quarzsand gilt als reversibel [42]. Dies gilt auch für die Sorption an Huminsäuren. Aufgrund der hohen Affinitäten bzgl. der organischen Materie erfolgt eine Diffusion der Organozinnverbindungen aus tieferen Sedimentschichten eher langsam und führt bei ungestörten Sedimenten daher zu einer eher geringen Abgabe der Organozinnverbindungen an die umgebende Wasserphase. Jede Resuspension der Sedimente durch z.B.

Tidengang, Sturm oder Baggeraktivitäten kann aber zu erhöhten Konzentrationen in der darüber liegenden Wasserphase führen [43]. Daher kann durch Remobilisierung der Organozinnverbindungen auch nach einem Totalverbot des TBT in Antifoulingfarben noch lange die aquatische Umwelt kontaminiert werden.

### 3.4.2.2 Abbau und Methylierung der Organozinnverbindungen

Der Abbau der Organozinnverbindungen in der Umwelt kann als schrittweise Abspaltung der an das Zinn-Atom gebundenen organischen Gruppen bis hin zum anorganischen Zinn beschrieben werden:



Der Abbau der Butylzinnverbindungen findet entweder auf abiotischem oder biotischem Weg statt. Dabei können auch einzelne Schritte übersprungen werden, so dass TBT direkt zu MBT umgesetzt werden kann [44].

Der Abbau der Organozinnverbindungen kann durch UV-Strahlung erfolgen. Die Photolyse durch Sonnenlicht scheint zunächst eine sehr schnelle Abbaumöglichkeit der Organozinnverbindungen darzustellen. Da die Stärke des Sonnenlichts in Abhängigkeit vom Schwebstoffgehalt jedoch mit zunehmender Wassertiefe gedämpft wird, ist die Photolyse der Organozinnverbindungen ab Tiefen von wenigen Zentimetern in Brackwasser oder Dezimetern im weniger trüben Wasser oder Süßwasser vernachlässigbar [44].

Die entscheidende Rolle spielt der biologische Abbau von Organozinnverbindungen in den Kompartimenten Wasser und Sediment. Zahlreiche Mikroorganismen wie Bakterien (z.B. *Pseudomonas aeruginosa*, *Alcaligenes faecalis*), Algen (z.B. *Skeletonem costatum*) und Pilze sind nachweislich in der Lage, TBT in Wässern und Sedimenten abzubauen [36]. Abgesehen von wenigen Ausnahmen, scheinen aquatische Organismen TBT prinzipiell über eine schrittweise Debutylierung abzubauen [37]. In Abhängigkeit von z.B. der Anwesenheit von TBT-abbauenden Mikroorganismen, der Temperatur, dem Nährstoffangebot, dem Grad der Sonnenlichteinstrahlung, die den Abbau durch Algen fördert, und der Jahreszeit können die Halbwertszeiten für TBT in Süßwasser mehrere Tage bis wenige Monate betragen [45].

Andererseits kann anorganisches Zinn durch Bakterien wie z.B. bestimmte Pseudomonaden methyliert werden. Methylzinnverbindungen unterschiedlichen Alkylierungsgrads können somit, biologisch bedingt, in der aquatischen Umwelt entstehen. Auch Methylierungsprodukte der Butylzinnverbindungen konnten in den Kompartimenten Wasser, Sediment und in biologischen Matrices beobachtet werden, u.a. auch in Sedimenten der Elbe [46]. Verschiedene Autoren beschreiben auch Transmethylierungsmechanismen der Trimethylzinnverbindungen mit anorganischem Quecksilber [47, 48]. Abbildung 3-5 beschreibt den Verbleib von Butyl-, Methyl- und gemischten Butylmethylzinnverbindungen in Sedimenten. Die postulierten intermediären ionischen Methylierungsprodukte  $BuMeSn^{2+}$ ,  $BuMe_2Sn^+$  und  $Bu_2MeSn^+$  wurden jedoch nicht in der aquatischen Umwelt beobachtet [49].

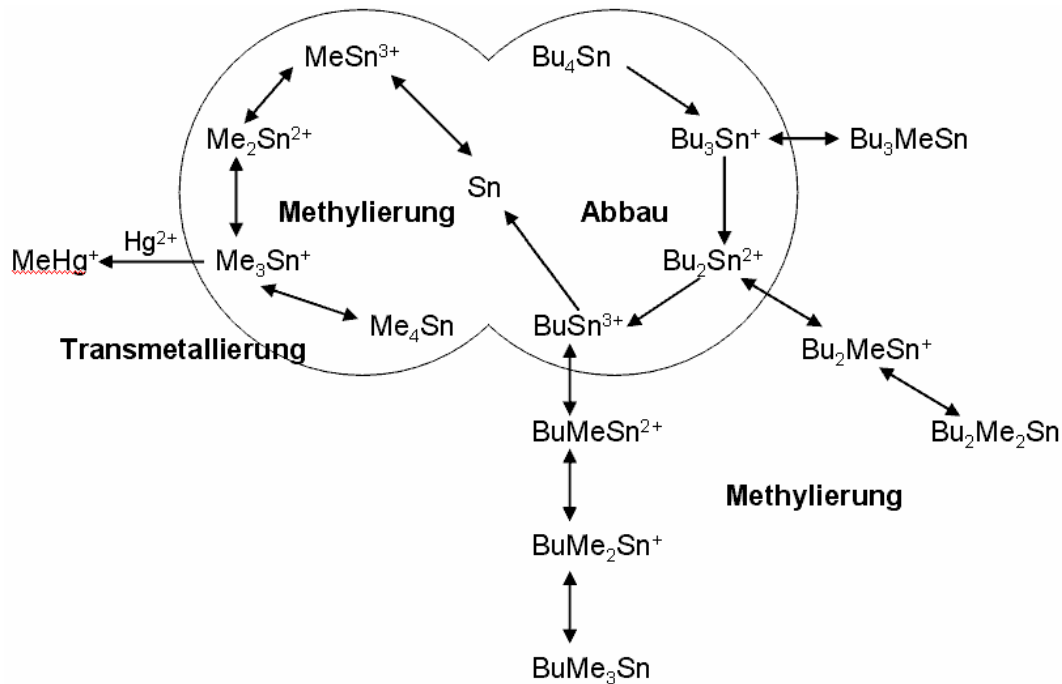


Abb. 3-5: Debutylierungs- und Methylierungskreisläufe der Organozinnverbindungen [nach 49]

Über die Geschwindigkeit des Abbaus der Organozinnverbindungen liegen nur wenige Schätzungen vor. Berichtete Halbwertszeiten beziehen sich auf Laboratoriumsbedingungen und sind meist nicht direkt mit den natürlichen Abbaubedingungen vergleichbar, da der Abbau der Organozinnverbindungen von einer Vielzahl an Faktoren abhängt. Experimente mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem und unmarkiertem TBT in Hafen- und Ästuarwasser deuten auf Halbwertszeiten für TBT zwischen wenigen Tagen und wenigen Wochen hin [50]. Die Halbwertszeiten für TBT in Süßwasser- und Ästuarsedimenten werden dagegen mit ein bis fünf Jahren angegeben [13]. In anaeroben Sedimenten können die Halbwertszeiten auch in der Größenordnung von 10 und mehr Jahren liegen [51]. Diese Werte deuten auf eine relativ hohe Persistenz von TBT hin.

### 3.4.2.3 Bioverfügbarkeit und Anreicherung der Organozinnverbindungen

Organismen können auf unterschiedliche Art und Weise Organozinnverbindungen aufnehmen. Die Aufnahme aus der Wasser- oder Sedimentphase über die Körperoberfläche wird als Biokonzentration bezeichnet, während man bei der Aufnahme über die Nahrungskette von Biomagnifikation spricht. Bioakkumulation ist das Resultat beider Aufnahmewege.

Neben den chemischen Eigenschaften der Organozinnverbindungen beeinflussen auch zahlreiche andere Faktoren, vor allem pH-Wert und Gehalt an organischer Materie sowie Art und physiologischer Zustand der Organismen, die Bioverfügbarkeit und damit die Bioakkumulation der Organozinnverbindungen in aquatischen Organismen (vgl. Abbildung 3-6).

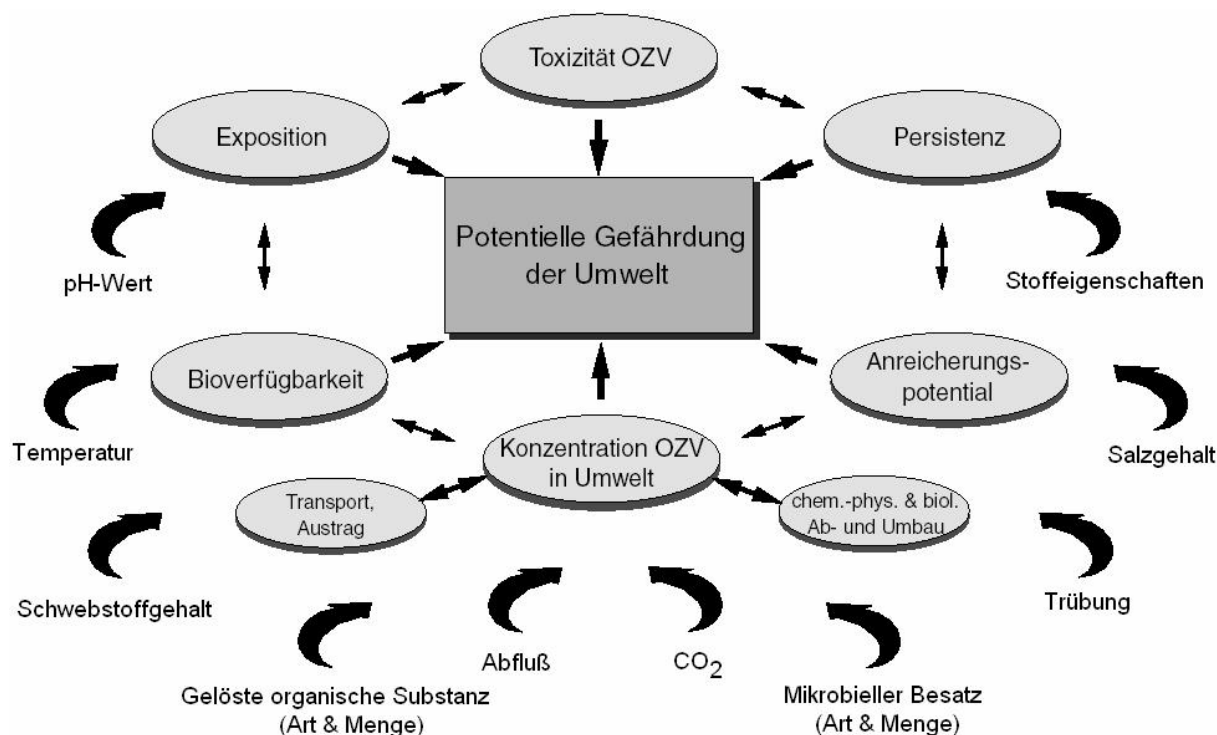


Abb. 3-6: Einflussfaktoren, die die Wirkung der Organozinnverbindungen in der Umwelt bestimmen [nach 21]

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, liegen Organozinnverbindungen bei pH-Werten über ihrem  $pK_s$ -Wert (6,51 für TBT) als neutrale Moleküle oder Ionenpaare vor, wie z.B. als TBTOH oder TBTCI. Diese sind für Biota leichter verfügbar [52]. Der Grund hierfür ist in einer besseren Permeabilität der Biomembranen zu suchen [13]. In vielen limnischen Gewässern in Deutschland liegt der pH-Wert über 7 und im Seewasser über 8. Es kann daher angenommen werden, dass große Anteile des TBT in aquatischen Systemen in der undissoziierten Form vorliegen und somit potentiell bioverfügbar sind.

Auch die Gegenwart organischer Materie übt einen Einfluss auf die Bioverfügbarkeit der Organozinnverbindungen aus. Bei höheren Gehalten an gelöster organischer Materie nimmt die Biokonzentration der Organozinnverbindungen in aquatischen Organismen ab. Der gleiche Trend gilt für Huminsäuren in Gewässern. TBT bildet dabei möglicherweise Komplexe mit den funktionellen Gruppen der Huminsäuren und kann somit nicht mehr über das Epithel der Kiemen oder der Haut der aquatischen Organismen aufgenommen werden, da die Komplexe zu groß oder zu polar sind, um die Zellmembranen durchdringen zu können [13].

Die Bioakkumulation des TBT ist außerdem von Faktoren wie Expositionskonzentration, Aufnahmeweg (über/aus Wasser, Nahrung oder Sediment) und der Fähigkeit des Organismus, TBT abzubauen oder auszuschleiden, abhängig. Die Anreicherung von Schadstoffen in Organismen wird in der Literatur häufig mit Hilfe von Biokonzentrationsfaktoren beschrieben. Als Biokonzentrationsfaktor (BCF) bezeichnet man das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Schadstoffs im Organismus und in der Umgebung, z.B. Wasser oder Sediment:

$$BCF = \frac{C_{Org}}{C_{Sed}}$$

mit

BCF = Biokonzentrationsfaktor (-)  
 $C_{Org}$  = Konzentration im Organismus ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
 $C_{Sed}$  = Konzentration im Lebensraum, z.B. Sediment ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Die Berechnung von Biokonzentrationsfaktoren ist u.a. abhängig von

- der Art der untersuchten biologischen Spezies (z.B. Bakterium, Alge, Muschel, Fisch),
- der Art des untersuchten Gewebes (z.B. Gesamtprobe, Einzelorgan, Fettgewebe),
- dem Zeitpunkt der Probenahme (z.B. Jahreszeit, Flut /Ebbe),
- dem Ort der Probenahme (z.B. mariner Bereich, Oberflächengewässer) oder
- der Wahl des Bezugsmediums (Wasser, Schwebstoff, Sediment).

Konzentrationsfaktoren sind somit kritisch zu bewerten. Die nachfolgend genannten Werte sollen daher nur einen Überblick geben.

#### Mikroorganismen

Bakterien bzw. mikrobielle Biofilme können Organozinnverbindungen durch Adsorption mit einem BCF von > 7000 akkumulieren [53, zitiert in 54]. Die Abbauleistung der Bakterien hängt von ihrer Anpassung an hohe TBT-Milieukonzentrationen ab. Für Phytoplankton werden in der Literatur variierende BCF zwischen 5.500 und 30.000 genannt.

#### Weichtiere

Die BCF liegen bei Austern und anderen Muscheln im Allgemeinen zwischen 1.000 und 6.000, für die Dreikantmuschel *Dreissena polymorpha* wurden jedoch BCF zwischen 12.000 und 66.000 ermittelt [13].

#### Fische

Die BCF unterscheiden sich bei Fischen je nach Art und untersuchtem Gewebe und in Abhängigkeit der Wirksamkeit des jeweiligen Ausscheidungs- und Metabolisierungssystems um mehrere Größenordnungen (0,6-11.000) [54]. Generell liegen die Gehalte im Muskelgewebe unter denen in den inneren Organen (insbesondere Leber, Niere und Galle).

#### Biomagnifikation und Bioakkumulation

Eine Biomagnifikation, d.h. eine zunehmende Anreicherung der Organozinnverbindungen von Glied zu Glied innerhalb einer Nahrungskette, konnte für einfache Nahrungsketten, wie z.B. Alge/Seeigel, nachgewiesen werden. Hier ist eine TBT-Anreicherung im Seeigel *Strongylocentrotus droebachiensis* im Vergleich zu den als Nahrung dienenden Algen *Alaria esculenta*, *Laminaria longicuris* und *Ulvaria obscura* um Faktoren zwischen 7 und 21 (Keimdrüse) bzw. 15 und 89 (Darm) berichtet worden [55]. Auch für den Kormoran wird eine Biomagnifikation über Fisch angenommen [56]. Umfassende Studien, die komplexe Nahrungsketten über mehrere Glieder berücksichtigen, sind bisher noch selten, von einer Tendenz des TBT zur Bioakkumulation innerhalb der aquatischen Nahrungskette wird jedoch ausgegangen [57, 58].

### **3.5 Toxikologie der Organozinnverbindungen**

Die Toxizität der Organozinnverbindungen wird weitgehend durch die Anzahl und Art der organischen Reste bestimmt und ist meist nicht vom dazugehörigen Anion abhängig. Bei gleichem organischen Rest lassen sich folgende Trends für die Toxizität der Organozinnverbindungen aufstellen:



## Toxizität der OZV bei gleichem organischen Rest

---

→

Mono- < Di- << Triorganozinnverbindungen

Eine Ausnahme in der Toxizitätsreihe bilden Tetraorganozinnverbindungen. Hier tritt die toxische Wirkung verzögert ein und wird vermutlich durch die langsame Abspaltung einer Alkyl- bzw. Arylgruppe im Organismus hervorgerufen [59]. Hinsichtlich der organischen Reste der Organozinnverbindungen tritt bei gleichem Alkylierungsgrad eine Wirkungsspezifität der Organozinnverbindungen auf (vgl. Tabelle 3-6).

Tab. 3-6: Wirkungsspezifität einiger Triorganozinnverbindungen in Abhängigkeit von der Natur des organischen Rests [nach 11]

Organischer Rest R	Spezies
Methyl	Insekten
Ethyl	Säugetiere
n-Propyl	gramnegative Bakterien
n-Butyl	grampositive Bakterien, Fische, Pilze, Weichtiere
Phenyl	Fische, Pilze, Weichtiere
Cyclohexyl, Neophyl	Milben

Eine weitere Zunahme der n-Alkylkettenlänge führt zu einem starken Abfall der Toxizität. Trioctylzinn erweist sich als nahezu nichttoxisch gegenüber allen lebenden Organismen [11].

### 3.5.1 Biologische Effekte des TBT auf aquatische Organismen

Aufgrund seiner Verwendung als wirksames Agens in Antifoulingfarben ist TBT in der aquatischen Umwelt weit verbreitet und wirkt neben den Foulingorganismen auch auf sogenannte Non-Target-Organismen toxisch. Innerhalb der weiten Bandbreite an Missbildungen, die durch TBT in der aquatischen Umwelt ausgelöst werden, haben sich die Mollusken als eine der dafür empfindlichsten Gruppen der wirbellosen Tiere herausgestellt. Die Auswirkungen auf diesen Stamm werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

#### 3.5.1.1 Schalenverformungen bei Austern

Die Bucht von Arcachon, südwestliche Atlantikküste (Frankreich) stellt ein bedeutendes Austernzuchtgebiet dar. Hier konnten Ende der 70er Jahre erstmals Schalenverformungen und ein reduziertes Wachstum bei den kommerziell kultivierten Pazifischen Austern (*Crassostrea gigas*) beobachtet werden. Diese führten zu einem Rückgang der Anzahl der Austernzüchter um 50 % im Zeitraum von 1976 bis 1981 und somit zu großen ökonomischen Schwierigkeiten. Die beobachteten Phänomene konnten mit einem starken Anstieg des Freizeitbootaufkommens in der Bucht in Verbindung gebracht werden. Tributylzinnverbindungen konnten als Ursache für ein reduziertes Wachstum und für Schalenverformungen bei den kultivierten Austern identifiziert werden [60].

Die Anomalien des Aussehens der Austern sind durch die Hypersekretion eines Proteingels charakterisiert, das von einem Calcium-Mantel umhüllt wird. Dadurch bilden sich gelatinöse Taschen, die in einigen Fällen mit einer Schalenverdickung einhergehen [11]. Eine TBT-Kon-

zentration von 0,8 ng Sn/L ist ausreichend, um die beschriebene Anomalie auszulösen [54]. Bei Exposition der Auster *Crassostrea gigas* mit einer TBT-Konzentration von 0,2 ng Sn/L über 4 Wochen konnte schon eine signifikante Gewichtsreduktion beobachtet werden [54].

Neben der Verformung der Schalen führt TBT bei Konzentrationen von > 7 ng Sn/L auch zu Auswirkungen auf die Fortpflanzungsfähigkeit der Austern. Es kommt dabei zu einem Rückgang der Laichproduktion, zu einem verringerten Wachstum der Larven sowie zu einer Zunahme der Mortalität. Hohe Konzentrationen hemmen schließlich auch die Ausdifferenzierung der Geschlechtsorgane [54].

#### 3.5.1.2 *Imposex und Intersex*

Eine TBT-Belastung des Umgebungsmilieus kann bei Vorderkiemerschnecken zu einer Vermännlichung der Tiere führen. Bildet sich bei den Schneckenweibchen zusätzlich zu den weiblichen Geschlechtsorganen ein Penis und ein Samenleiter aus, spricht man vom Phänomen des sogenannten Imposex. Beim sogenannten Intersex-Phänomen werden die weiblichen Geschlechtsorgane reduziert und zu männlichen Geschlechtsorganen modifiziert. Am Ende sowohl der Imposex- als auch der Intersex-Entwicklung steht die Unfruchtbarkeit der weiblichen Schnecken, was zur lokalen Auslöschung ganzer Schneckenpopulationen führen kann. Beide Prozesse sind irreversibel [61].

Imposex wurde bislang bei über 100 Arten von Vorderkiemerschnecken wie der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*), der Netzreusenschnecke (*Hinia reticulata*) und der Wellhornschnecke (*Buccinum undatum*) beobachtet und setzt beispielsweise bei *Nucella lapillus* bereits bei TBT-Konzentrationen < 0,5 ng Sn/L ein [62]. Bei der Gemeinen Strandschnecke *Littorina littorea* wurde das Intersex-Phänomen beobachtet. Dieses kann bei TBT-Konzentrationen von 10-15 ng/L auftreten [63].

Beide beschriebenen Phänomene der Vermännlichung bei Vorderkiemerschnecken können als Bioindikatoren einer TBT-Kontamination aquatischer Ökosysteme genutzt werden. Das Auftreten von Imposex bei der Nordischen Purpurschnecke (*Nucella lapillus*) stellt dabei den empfindlicheren Biomarker dar. Die Purpurschnecke kommt jedoch in vielen europäischen Küstenregionen wie dem südlichen Teil der Nordsee nicht vor. Hier und auch in Gebieten mit höheren TBT-Konzentrationen kann die Strandschnecke (*Littorina littorea*) als Biomarker-Spezies eingesetzt werden.

#### 3.5.1.3 *Mittelbare Folgen für das Ökosystem*

Bei der Betrachtung der Ökotoxizität von TBT in aquatischen Ökosystemen sind neben den unmittelbaren Wirkungen wie die beschriebenen Schalenverformungen bei Austern oder den Vermännlichungsphänomenen bei Vorderkiemerschnecken auch die mittelbaren Folgen zu berücksichtigen. Durch den Rückgang einzelner Populationen kann sich das ökologische Gleichgewicht innerhalb der Nahrungskette durch den Ausfall einer Nahrungsquelle oder eines Konsumenten drastisch verschieben. Untersuchungen hierzu sind jedoch noch sehr selten und aufgrund der notwendigen umfassenden Erfassung und Bewertung auch sehr schwierig.

### 3.5.2 *Biologische Effekte des TBT auf den Menschen*

Trimethyl- und Triethylzinnverbindungen üben die größte Toxizität auf Säugetiere aus. Die Toxizität der Triethylzinnverbindungen zeigte sich sehr drastisch bei einem epidemieartigen Vorfall im Jahre 1954 in Frankreich. Eine Formulierung auf Basis von Diethylzinniodid und Linolensäure für den therapeutischen Einsatz gegen Furunkulose enthielt höchstwahrschein-

lich das toxische Triethylzinniodid als Verunreinigung. Dies führte zu über 200 Intoxikationen, die sich in Form von Kopfschmerzen, Erbrechen, Lähmungserscheinungen und Krämpfen, Bewusstlosigkeit und Atemlähmung äußerten, und mindestens 100 Todesfällen, hervorgerufen durch ein Cerebralödem der weißen Gehirns substanz [11].

Direkte Auswirkungen von Tributylzinnverbindungen auf den Menschen sind vor allem in Bezug auf den Arbeitsschutz beim Umgang mit TBT-haltigen Antifoulingfarben untersucht worden. Dabei wurden Haut- und Augenirritationen festgestellt [11]. Der MAK-Wert für Tri-n-butylzinnverbindungen wurde auf 0,05 mg (als TBTO)/m<sup>3</sup> festgelegt [64].

Eine menschliche Exposition mit TBT und anderen Organozinnverbindungen beruht jedoch in der Regel auf vier Ursachen:

- Nahrungsaufnahme,
- Ingestion kontaminierten Bodens oder kontaminierter Sedimente,
- Aufnahme über die Haut und/oder
- Inhalation

Die wichtigste Quelle stellt für die allgemeine Bevölkerung die Nahrungsaufnahme, insbesondere der Verzehr von Fisch und Meeresfrüchten dar [57]. In Tierversuchen (Ratten) mit radioaktiv markiertem TBTO ist eine Absorptionsrate von 20 bis 55 % ermittelt worden, mehr als 95 % des aufgenommenen Anteils wird dabei in der Leber der Versuchstiere wiedergefunden [57]. Beim Menschen scheint DBT die hauptsächliche Butylzinnverbindung zu sein, die in der Leber abgelagert wird [57]. In vitro hemmen TBT und DBT verschiedene Enzyme wie z.B. Aromatase Cytochrom P450, ein Schlüsselenzym der Östrogenbiosynthese.

Basierend auf Langzeitstudien der Verfütterung von TBTO an Versuchstiere ist ein NOAEL (No Observed Adverse Effect Level – höchste Dosis eines Stoffes, die auch bei andauernder Aufnahme keine erkennbaren und messbaren Wirkungen (Schäden) hinterlässt) von 0,025 mg/kg Körpergewicht/Tag empfohlen worden [57]. Unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors von 100 ergibt sich daraus ein TDI-Wert (Tolerable Daily Intake, duldbare tägliche Aufnahme) für den Menschen von 0,25 µg/kg Körpergewicht (Angabe bezogen auf TBTO) bzw. 0,1 µg/kg Körpergewicht (Angabe bezogen auf Zinn) für die Summe der Organozinnverbindungen TBT, DBT, TPhT und DOT [57]. Auf Grundlage von Berechnungen unter Berücksichtigung der Verzehrsgewohnheiten bezüglich Fisch und Meeresfrüchten und deren Kontamination mit Organozinnverbindungen in Norwegen wird der genannte TDI-Wert zu ca. 7 % (unter Berücksichtigung des Medians der OZV-Konzentration in der Nahrung) bzw. zu 33 % (unter Berücksichtigung des Mittelwerts der OZV-Konzentration in der Nahrung) ausgeschöpft. Wenn zum regelmäßigen Verzehr bestimmte Fische, Muscheln und andere Meeresfrüchte aus hochkontaminierten Bereichen, z.B. aus der Umgebung von Häfen oder stark frequentierten Schiffswegen, stammen, kann eine Aufnahme an TBT und anderen Organozinnverbindungen über den TDI-Wert hinaus jedoch nicht ausgeschlossen werden [57].

### 3.6 Legislative Bestimmungen

#### 3.6.1 Verbote und Vereinbarungen

Nachdem in der Bucht von Arcachon in Frankreich Missbildungen an Austern aufgetreten waren und als Ursache die Verwendung von TBT in Antifoulingfarben erkannt wurde, wurde 1982 in Frankreich die Verwendung von TBT-haltigen Antifoulinganstrichen für Boote mit

einer Länge von weniger als 25 m verboten. Die USA, Kanada, Australien und Großbritannien folgten Ende der 80er Jahre diesem Beispiel. Die EU, Südafrika, Japan und die Bundesrepublik Deutschland zogen Anfang der 90er Jahre nach [65]. Besonders strikte Regelungen bezüglich der Verwendung von TBT als wirksame Komponente wurden dabei in Japan erlassen. 1990 wurde dort der Einsatz von TBT unabhängig von der Schiffslänge bei allen Erstanstrichen von Schiffsrümpfen, 1992 dann bei allen Anstrichen verboten [65].

In der Europäischen Union gilt seit 1991 ein Verwendungsverbot für Organozinnverbindungen in anwuchsverhindernden Anstrichen für Schiffskörper mit einer Länge von weniger als 25 m sowie auf Geräten und Einrichtungen jeder Art, die in der Fisch- und Muschelzucht eingesetzt werden [65]. Im Jahr 2000 wurde die Verwendung von TBT-haltigen Antifoulingfarben im Hinblick auf die Art der Schiffe weiter eingeschränkt. Bei Schiffen, die überwiegend auf Binnenwasserstrassen und Seen eingesetzt werden, durften diese Farben nun unabhängig von ihrer Schiffslänge überhaupt nicht mehr eingesetzt werden. Bei den übrigen Schiffskörpern dürfen seit 2000 in der Europäischen Union Organozinnverbindungen nur noch chemisch gebunden in Antifoulingfarben eingesetzt werden [66], d.h. das Konzept der freien Assoziationsfarben darf nicht mehr verwendet werden.

Aufgrund des Übereinkommens der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (vgl. auch nächster Absatz) sieht die Richtlinie 2002/62/EG [67] eine weitere Einschränkung vor. Danach dürfen europäische Werften seit dem 1. Januar 2003 keine TBT-haltigen Farben mehr einsetzen. Schiffe mit TBT-haltigem Anstrich, die nicht unter der Flagge eines Mitgliedsstaats laufen, dürfen europäische Häfen nur noch bis zum Jahre 2008 anlaufen. Die Umsetzung der oben erläuterten europäischen Rechtsvorschriften in deutsches Recht erfolgte mit der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) [68].

Ein weltweites Verbot von Organozinnverbindungen in Antifoulinganstrichen von Schiffen wird seitens der Internationalen Seeschiffahrtsorganisation (International Maritime Organisation, IMO) angestrebt und sollte schon im Jahre 2003 verwirklicht worden sein. Dazu hat die IMO im Oktober 2001 eine Konvention für ein weltweites Verbot von TBT in Neuanstrichen ab 2003 sowie in allen Anstrichen ab 2008 verabschiedet [69]. Diese kann jedoch erst in Kraft treten, wenn 25 Staaten mit 25 % der Welttonnage den Vertrag ratifiziert haben. Da bislang noch keine konkurrenzfähigen Ersatzsysteme zur Verfügung stehen, scheinen die meisten Staaten vor einem Totalverbot zurückzuschrecken. Dies kann die Ursache dafür sein, dass zum 31. Oktober 2006 lediglich 17 Länder (Antigua und Barbuda, Bulgarien, Dänemark, Griechenland, Japan, Lettland, Luxemburg, Mexiko, Nigeria, Norwegen, Polen, Rumänien, Spanien, Schweden, St. Kitts und Nevis, Tuvalu und Zypern (17,4 % der Welttonnage)) die IMO-Konvention ratifiziert haben [70].

### **3.6.2 Richtwerte und Zielvorgaben**

Um langfristig den Schutz aquatischer Ökosysteme sicherstellen zu können, sind Zielvorgaben und Qualitätsanforderungen in Bezug auf Organozinnverbindungen festgelegt worden. Diese werden bevorzugt von toxikologischen Wirkschwellen empfindlicher aquatischer Organismen abgeleitet. Eine Übersicht einiger bislang vorgeschlagener und festgesetzter Werte zeigt Tabelle 3-7.

Tab. 3-7: Ausgewählte Qualitätsstandards, Zielvorgaben und Richtwerte für Organozinnverbindungen in Deutschland

OZV	Wert, bezogen auf*		Kategorie	Geltungsbereich	Quelle
	OZK	Zinn			
Wasser [ng/L]					
DBT	800	(325)	Zielvorgabe	Rhein	IKSR, zitiert in [14]
TBT	0,01-0,1	(0,004-0,04)	Ökologisches Bewertungskriterium	Geltungsbereich der OSPAR	[71, zitiert in 21]
	0,1	(0,04)	Qualitätsziel	Gewässer	[72]
	0,1	(0,04)	Langfristige Zielvorgabe	Elbe, Hamburg	[73]
	1	(0,4)	Zielvorgabe	Rhein	IKSR, zitiert in [14]
TTBT	1	(0,4)	Zielvorgabe	Rhein	IKSR, zitiert in [14]
TPHT	1	(0,4)	Qualitätsziel	Gewässer	[72]
	5	(2)	Zielvorgabe	Rhein	IKSR, zitiert in [14]
Schwebstoff [ng/g TS]					
TBT	0,5	(0,2)	Langfristige Zielvorgabe	Elbe, Hamburg	[73]
	(24)	10	Zielvorgabe	Elbe	ARGE Elbe, [74]
Sediment [ng/g TS]					
TBT	0,005-0,05	(0,002-0,02)	Ökologisches Bewertungskriterium	Geltungsbereich der OSPAR	[71, zitiert in 21]
	(24)	10	Zielvorgabe	Elbe	ARGE Elbe, [74]
	(60)	25	Zielvorgabe	Hafen Hamburg	[75]

\* Werte in ( ) sind mittels Umrechnungsfaktoren (vgl. Tab. 3-1) ermittelt.

Derzeitig können diese Werte in vielen Fällen lediglich als mittelfristig angestrebte Konzentrationen bzw. Gehalte in dem jeweiligen Kompartiment (Wasser, Schwebstoff, Sediment) betrachtet werden. Das Erreichen dieser Zielvorgaben kann nur durch eine Verringerung der Einträge der Organozinnverbindungen aus primären Quellen wie z.B. Werftbetriebe und Antifoulinganstriche sichergestellt werden. Schwieriger stellt sich die Situation bei der Verminderung der Einträge aus sekundären Quellen dar. Dazu gehören beispielsweise auch Baggeraktivitäten im Bereich der Hafeninstandhaltung. Durch Resuspension und Sedimentation können dabei Organozinnverbindungen an anderer Stelle wieder in die Hafensedimente eingetragen werden.

Die Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe) hat ein Klassensystem zur Bewertung der Belastung mit Schadstoffen in Schwebstoffen bzw. Sedimenten entwickelt. Die definierten Klassengrenzen für Organozinnverbindungen sind Tabelle 3-8 zu entnehmen.

Tab. 3-8: Klassengrenzen des Bewertungsschemas der ARGE Elbe für Schwebstoffe bzw. Sedimente (Angaben in ng Sn/g je Organozinnverbindung) [74]

Klasse	I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Grenze	n.n.	< 10	<25	<75	<150	≤ 250	> 250

Klasse I stellt den sogenannten Hintergrundwert dar, der im Falle der Organozinnverbindungen naturgemäß unterhalb der Nachweisgrenze liegt, da diese Schadstoffe (abgesehen von den Methylzinnverbindungen) rein anthropogenen Ursprungs sind. Klasse II stellt die gegenwärtige Zielvorgabe dar, die den Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften sicherstellen soll. Beim Umgang mit belastetem Baggergut ist ab Gehalten der Klasse III-IV für die Umlagerung von Sedimenten eine Auswirkungsprognose zu erstellen. Sedimente mit der Klasse IV sind von der Umlagerung auszuschließen [76].

### 3.7 Analytische Methoden zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten

Nachdem die Klasse der Organozinnverbindungen aufgrund ihrer Verwendung und der damit verbundenen Umweltaspekte Ende der 70er Jahre in den Vordergrund des Interesses rückte, wurden zahlreiche analytische Methoden zur selektiven Bestimmung der einzelnen Zinnspezies in unterschiedlichen Probenmatrices entwickelt. Umweltqualitätsziele der Organozinnverbindungen liegen im Allgemeinen im Bereich von wenigen ng/L (Wasser) oder ng/g (Sediment oder biologische Proben). Die analytischen Methoden sollten ausreichend empfindlich sein, um bei diesen niedrigen Konzentrationen messen zu können. Eine weitere Herausforderung der Bestimmung von Organozinnverbindungen stellen Schwierigkeiten bei der vollständigen Extraktion der einzelnen Organozinnspezies aus der Matrix dar. Diese sind mit den unterschiedlichen Polaritäten der Organozinnspezies, die sich in ihrem Alkylierungs- bzw. Arylierungsgrad unterscheiden können, verbunden.

Nachfolgend werden die aus der Literatur bekannten Probenvorbereitungstechniken und die Möglichkeiten zur Trennung und Detektion beschrieben und ihre Anwendbarkeit insbesondere im Hinblick auf die Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten kritisch bewertet.

#### 3.7.1 Lagerung und Vorbereitung für die Analyse von Sedimentproben

Proben werden üblicherweise in Glasgefäßen gelagert, aber auch Behälter aus Polycarbonat oder Aluminium sind gebräuchlich. Um einen photochemischen und/oder mikrobiologischen Abbau der Organozinnverbindungen zu vermeiden, sollten die Proben unter Lichtausschluss und kühl (-20 °C) gelagert werden. Unter diesen Bedingungen können Proben über ein Jahr lang gelagert werden [77].

Sedimentproben können luft- oder gefriergetrocknet werden. Auch Ofentrocknungen der Sedimentproben (gewöhnlich bei Temperaturen um 50 °C) werden zur Vorbereitung von Sedimentproben eingesetzt [78]. Bei Anwendung der Luft- oder Ofentrocknung ist eine mögliche Änderung der Spezieszusammensetzung der Butyl- oder Phenylzinnverbindungen zu berücksichtigen [79].

Da die Korngröße einen wichtigen Einfluss auf die Verteilung der Organozinnverbindungen in Sedimenten ausübt, werden nicht selten Siebungen der Sedimentprobe durchgeführt. In diesen Fällen werden üblicherweise die Fraktionen unter 100 µm analysiert [79], da Organozinnverbindungen hauptsächlich an die Feinfraktionen (Ton und Schluff) und dem Detritus

und nicht an Sandpartikel gebunden sind [80, 81, 82]. Auch eine Korrelation zwischen dem Butylzinngehalt und dem organischen Kohlenstoff in der Feinstfraktion von Sedimenten wird in der Literatur diskutiert [82, 83].

### 3.7.2 Extraktionstechniken

Butylzinnverbindungen sind in der Sedimentprobe stark an partikuläres Material gebunden. Die dabei auftretenden Bindungskräfte sind unterschiedlicher Natur. Während TBT überwiegend durch hydrophobe Kräfte gebunden wird, herrschen beim Monobutylzinn aufgrund seiner hohen elektrischen Ladung eher ionische Kräfte vor. Bei der Extraktion müssen diese unterschiedlichen Bindungskräfte überwunden werden, um so die Freisetzung der Analyten aus der Sedimentmatrix zu ermöglichen. Zahlreiche Möglichkeiten zur Extraktion von Organozinnverbindungen aus Sedimenten werden in der Literatur beschrieben. Vier unterschiedliche Ansätze herrschen dabei vor [84]:

- Soxhlet-Extraktion mit einem mittelpolaren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, ggf. mit Zusatz von Essig- oder Salzsäure zur Verbesserung der Löslichkeit der Organozinnverbindungen
- Extraktion mit einem angesäuerten Wasser/Lösungsmittel-Gemisch
- Extraktion mit einer Säure und gleichzeitige Überführung der Organozinnverbindungen in eine organische Phase
- In situ-Derivatisierung und simultane Extraktion in eine nicht mit Wasser mischbare organische Phase

#### Soxhlet-Extraktionen

Soxhlet-Extraktionen mit Dichlormethan oder Hexan-Methanol-Gemischen führen zwar zu befriedigenden Wiederfindungsraten für TBT, die polareren Verbindungen Di- und Monobutylzinn werden jedoch nicht vollständig aus der Matrix extrahiert [84].

#### Extraktion mit einem angesäuerten Wasser/Lösungsmittel-Gemisch

Bei der Extraktion mit einem angesäuerten Wasser/Lösungsmittel-Gemisch sind starke Säuren (d.h. Salzsäure) in hohen Konzentrationen (1 bis 6 mol/L) notwendig, um eine vollständige Auslaugung des MBT zu ermöglichen. Zur Verbesserung der Löslichkeit insbesondere des TBT im Extraktionsmittel kann zusätzlich ein Lösungsmittel wie Methanol oder Ethanol (50-100 %) eingesetzt werden. Hohe Säurekonzentrationen im Extrakt können Probleme bereiten, indem sie eine direkte chromatographische Trennung behindern oder eine notwendige Derivatisierung stören [84]. Ein weiterer Nachteil besteht in der oft nicht vollständigen Extraktion des MBT [84]. Die Vorteile dieser Extraktionsmethode liegen in der relativ einfachen Handhabung.

#### Extraktion mit einer Säure und gleichzeitige Überführung in eine organische Phase

Bei der Extraktion mit einer Säure und der gleichzeitigen Überführung der Organozinnverbindungen in eine nicht mit Wasser mischbare organische Phase können sehr hohe Säurekonzentrationen eingesetzt werden, ohne eine Störung bei der Derivatisierung zu riskieren. Dadurch wird die Extraktion des MBT aus der Sedimentmatrix effizienter, aufgrund der hohen elektrischen Ladung des  $\text{MBT}^{3+}$ -Ions kann allerdings die Extraktion aus der Säure in die organische Phase unvollständig sein [84].

### In situ-Derivatisierung und simultane Extraktion

Ausführungen zur In situ-Derivatisierung und simultanen Extraktion in eine nicht mit Wasser mischbare organische Phase finden sich in Abschnitt 3.7.3.3.

### Einsatz von Komplexbildnern

Die Extraktionsausbeuten von ionischen Organozinnspezies können durch Verwendung von Komplexbildnern wie Tropolon (2-Hydroxy-2,4,6-cycloheptatrienon) und Natriumdiethyldithiocarbamat verbessert werden. Die ionischen Organozinnspezies bilden mit diesen Verbindungen stabile Komplexe, die mit einem unpolaren organischen Lösungsmittel extrahiert werden können. Die Verwendung von Komplexbildnern sollte jedoch eher kritisch betrachtet werden. Unter stark sauren Bedingungen bei der Extraktion werden die Komplexbildner in protonierter Form vorliegen, so dass sie einen Großteil ihrer Komplexierungskraft verlieren. Der  $pK_S$ -Wert von Tropolon liegt bei 6,90. Im sauren Milieu wird somit nur ein sehr kleiner Teil des Tropolons dissoziiert vorliegen [84]. Hohe Gehalte an Komplexbildnern im Extrakt können außerdem die Chromatographie der Organozinnverbindungen stark beeinflussen [84].

### Extraktion mit überkritischen Flüssigkeiten

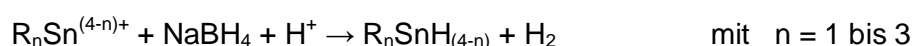
Eine weitere Extraktionstechnik, die in letzter Zeit immer häufiger eingesetzt wird, stellt die Extraktion mit überkritischen Flüssigkeiten (Supercritical Fluid Extraction, SFE) dar. Als Extraktionsmittel wird meist überkritisches Kohlendioxid eingesetzt. Kürzere Extraktionszeiten und ein geringerer Bedarf an organischen Lösungsmitteln und Säuren stellen die Vorteile dieser Methode dar. Zur Extraktion der einzelnen Organozinnspezies ist jedoch ein organischer Modifier (z.B. Komplexbildner) notwendig. Die Derivatisierung der Organozinnverbindungen mit Grignard-Reagenzien vor der Extraktion ist ein weiterer Lösungsansatz.

## **3.7.3 Derivatisierungsmöglichkeiten**

Bei der Bestimmung von Organozinnverbindungen mittels Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) ist in der Regel keine Derivatisierung erforderlich. Soll die Trennung der Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (GC) erfolgen, so ist dieser zusätzliche Arbeitsschritt jedoch notwendig. Dabei werden die nichtflüchtigen, polaren Organozinnspezies in unpolare, flüchtige und hitzestabile Derivate überführt. Derivatisiert wird überwiegend durch Alkylierung mit Grignard-Reagenzien oder Natriumtetraethylborat. Weniger gebräuchlich ist die Hydrierung mittels wässriger Natriumtetrahydroborat-Lösung.

### *3.7.3.1 Hydrierung*

Die Hydrierung von Organozinnverbindungen kann mit Natriumtetrahydroborat ( $\text{NaBH}_4$ ) erfolgen:



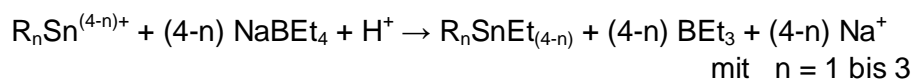
Bei Anwendung dieser Hydrierung sind die extrem hohe Flüchtigkeit der gebildeten Hydrid-Derivate, die hohe Empfindlichkeit gegenüber Matrixeinflüssen, z.B. in Gegenwart von Huminstoffen, und die u.U. geringe Stabilität der hydrierten Verbindungen nachteilig. So ist die Hydrid-Bildung aufgrund schlechter Ausbeuten und einer geringen Reproduzierbarkeit bei der Derivatisierung nicht geeignet zur Bestimmung von Phenylzinnverbindungen in festen Proben wie Sedimenten oder biologischen Proben [85].



### 3.7.3.2 Alkylierung

Die Alkylierung der Organozinnverbindungen kann mit Grignard-Reagenzien oder mit Natriumtetraalkylboraten erfolgen. Verschiedene Grignard-Reagenzien (Alkylmagnesiumbromide) stehen zur Verfügung, so dass eine Methylierung, Ethylierung, Propylierung, Pentylierung oder auch Hexylierung der Organozinnverbindungen möglich ist. Einen Nachteil dieser Derivatisierungsmethode stellt vor allem die hohe Empfindlichkeit der Derivatisierungsreagenzien gegenüber Wasser und anderen protischen Lösungsmitteln dar. Zusätzlich zur eigentlichen Derivatisierung müssen das überschüssige Derivatisierungsreagenz i.d.R. mit Säure (Schwefelsäure) zerstört und die derivatisierten Organozinnverbindungen nochmals in ein unpolares Lösungsmittel extrahiert werden.

Im Gegensatz zur Alkylierung mit Grignard-Reagenzien kann die Derivatisierung mittels Natriumtetraalkylboraten auch in wässriger oder (m)ethanolischer Lösung erfolgen. Als Reagenzien stehen Natriumtetraethylborat ( $\text{NaBEt}_4$ ) und seit Ende der 90er Jahre auch Natriumtetrapropylborat [86] zur Verfügung. Die Derivatisierung mit Natriumtetraalkylboraten beruht auf einer nukleophilen Reaktion [86], wie nachfolgend für  $\text{NaBEt}_4$  dargestellt ist.



Die Reaktion erfolgt rasch, dazu ist ein pH-Wert zwischen 4 und 6 erforderlich. Bei kleineren pH-Werten wird das Reagenz durch Reaktion mit  $\text{H}^+$ -Ionen schneller abgebaut, bei pH-Werten um 2 wurde durch teilweise Umwandlung des  $\text{NaBEt}_4$  in  $\text{NaBH}_4$  die Bildung von Organozinnhydriden beobachtet [85]. Bei Sedimenten und biologischen Proben ist aufgrund von Nebenreaktionen mit Metallen oder anderen Verbindungen in den Matrices eine größere Menge des Alkylierungsreagenzes zur Derivatisierung erforderlich. Einen großen Nachteil stellt die Empfindlichkeit der Alkylborate gegenüber Wasser und Luftsauerstoff dar, so dass mit diesen Reagenzien bei der Herstellung der Derivatisierungslösungen nur unter einer Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden kann.

### 3.7.3.3 *In situ*-Derivatisierung und simultane Extraktion

Bei Verwendung von  $\text{NaBEt}_4$  als Derivatisierungsmittel kann die Derivatisierung gleichzeitig mit der Extraktion der Organozinnverbindungen aus der Sedimentprobe erfolgen (*In situ*-Derivatisierung und simultane Extraktion). Dazu wird die Probe mit einer wässrigen Pufferlösung (pH 4 bis 5), einem organischen Lösungsmittel und dem Derivatisierungsmittel versetzt und kräftig geschüttelt. Obwohl die Ethylierungsreaktion rasch erfolgt, wird sie durch die Desorptionskinetiken der zu extrahierenden Organozinnverbindungen limitiert. Butylzinnverbindungen sind stark an die Sedimentmatrix gebunden. Die Isolierung dieser Analyten stellt somit einen sich wiederholenden Prozess aus Desorption und Derivatisierung, gefolgt von einer Extraktion in das unpolare Lösungsmittel, dar. Die Desorption des TBT in die wässrige Lösung kann durch Zusatz von z.B. Methanol verbessert werden. Aufgrund der starken Bindung des MBT an das Sediment erfolgt die Desorption dieses Analyten relativ langsam. Aus Gründen der begrenzten Haltbarkeit des Derivatisierungsreagenzes ist eine mehrfache Zugabe des Reagenzes zur Verbesserung der Wiederfindungsraten der niedrig alkylierten Organozinnverbindungen vorteilhaft.

Unter derart intensiven Bedingungen der Derivatisierung kann jedoch Boroxin (siehe auch Abbildung 5-8) gebildet werden [84], ein dem Benzol ähnlich aufgebautes Ethylboran. Diese Verbindung ist sehr reaktiv gegenüber den in der GC verwendeten Säulenphasen und beeinflusst so die Säuleneffizienz. Boroxin kann durch die gebräuchlichen Aufreinigungs-

methoden mittels Normalphasenchromatographie nicht entfernt werden, wird aber in alkalischer Lösung abgebaut [84].

### **3.7.4 Clean-up und Aufkonzentrierung**

Bei Extraktionsmethoden, die ein organisches Lösungsmittel verwenden, werden verschiedene andere Substanzen – wie Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen, Mineralölkohlenwasserstoffe sowie andere natürliche und anthropogene Verbindungen – koextrahiert. Im Extrakt sind weiterhin Nebenprodukte der Derivatisierung enthalten, die in großen Mengen gebildet werden können. Zur Vermeidung der Überladung von Chromatographiesäulen und zur Verhinderung von Empfindlichkeitsproblemen bei der Detektion der Organozinnverbindungen ist daher in Abhängigkeit von der Probenart, der Art des Extrakts und der verwendeten Trenn- und Detektionsmethode eine Aufreinigung (Clean-up) notwendig. Diese wird üblicherweise nach der Derivatisierung unter Verwendung der Säulenchromatographie an Kieselgel, Aluminiumoxid oder Florisil durchgeführt. Seltener werden Amino- und C<sub>18</sub>-Phasen verwendet. Die Reinigung der Extrakte an Florisil wird bevorzugt bei biologischen Proben mit hohen Fettanteilen eingesetzt [79]. Hochaktive Materialien werden aufgrund eines möglichen Abbaus der Organozinnverbindungen während der Elution jedoch nicht empfohlen [84].

Die Aufkonzentrierung der Extrakte durch Abdampfen des Lösungsmittels wird üblicherweise mittels Rotationsverdampfung und/oder im Stickstoffstrom durchgeführt. Um Analytverlusten vorzubeugen, sollte ein Abdampfen bis zur Trockene des Extrakts jedoch unbedingt vermieden werden.

### **3.7.5 Chromatographische Trennmethode und Detektion**

Die Methode der Wahl für die Bestimmung der einzelnen Organozinnspezies ist eine chromatographische Trenntechnik gekoppelt mit einem element- oder verbindungs-spezifischen Detektor. Infolge einer größeren Anzahl an theoretischen Trennstufen und der damit verbundenen besseren Auflösung erhalten gaschromatographische Verfahren den Vorzug gegenüber flüssigchromatographischen Verfahren. Ein Nachteil der GC-Technik liegt in der notwendigen Derivatisierung der ionischen Organozinnverbindungen zur Bildung der entsprechenden vollalkylierten oder vollhydrierten Verbindungen. Seltener werden nichtchromatographische Verfahren wie Kapillarelektrophorese oder die Bestimmung der Organozinnverbindungen nach selektiver Extraktion mittels Atomabsorptionsspektrometrie oder Ionenspray-Massenspektrometrie angewendet.

In der Organozinnanalytik werden verschiedene an GC-Systeme gekoppelte Detektoren verwendet:

- **Atomabsorptionsspektrometrische Detektion:**  
Das Prinzip der Detektion ist die Messung der Absorption des Zinns bei einer elementspezifischen Wellenlänge. Die Verbindung von Gaschromatograph und Atomabsorptionsspektrometer (AAS, überwiegend Graphitrohrföfen-AAS) ist in der Regel selbstgebaut.
- **Flammenphotometrische Detektion (FPD):**  
Hier wird die Emission des Zinnatoms nach thermischer Anregung in einer wasserstoffreichen Flamme bestimmt. Die Selektivität für Zinn wird durch Auswahl der Wellenlänge von 610 nm mittels Interferenzfilter erzielt. Hohe Konzentrationen an Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen können das Messsignal stören [84].

- Atomemissionsspektrometrische Detektion (AED):  
Der AED ist der wohl am vielseitigsten einsetzbare GC-Detektor zur Analyse von Organometallverbindungen [84]. Ein Vorteil des AED ist die extrem hohe Spezifität sowie die Empfindlichkeit der Detektion. Die Emissionsintensität der Elemente in einem Helium-Plasma ist ein Maß für die Konzentration.
- Massenspektrometrische Detektion (MSD):  
Bei der verbindungsspezifischen Messung mittels Ionenfallenmassenspektrometrie werden Fragmente der derivatisierten Organozinnverbindungen detektiert. In der Regel werden zwei bis vier Fragmente zur Identifizierung der Organozinnverbindung herangezogen. Da Zinn selbst ein komplexes und charakteristisches Isotopenmuster aufweist, kann Zinn auch mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) elementspezifisch und mit hoher Messempfindlichkeit detektiert werden. Die Nachweisstärke dieser Systeme ist sehr hoch, kann allerdings durch Matrixeinflüsse der zu untersuchenden Probe beeinträchtigt werden.

Da in dieser Arbeit ein Atomemissionsdetektor (AED) eingesetzt wurde, soll im Folgenden seine Funktionsweise kurz erläutert werden:

Der AED ist ein elementspezifischer Detektor. Er basiert auf der Methode der Atomemissionsspektrometrie (AES) und nutzt zur Identifizierung eines Elements die charakteristische Energie aus, die von Atomen in einem Plasma in Form von Licht ausgesendet wird. Abbildung 3-7 verdeutlicht das Funktionsprinzip des AED.

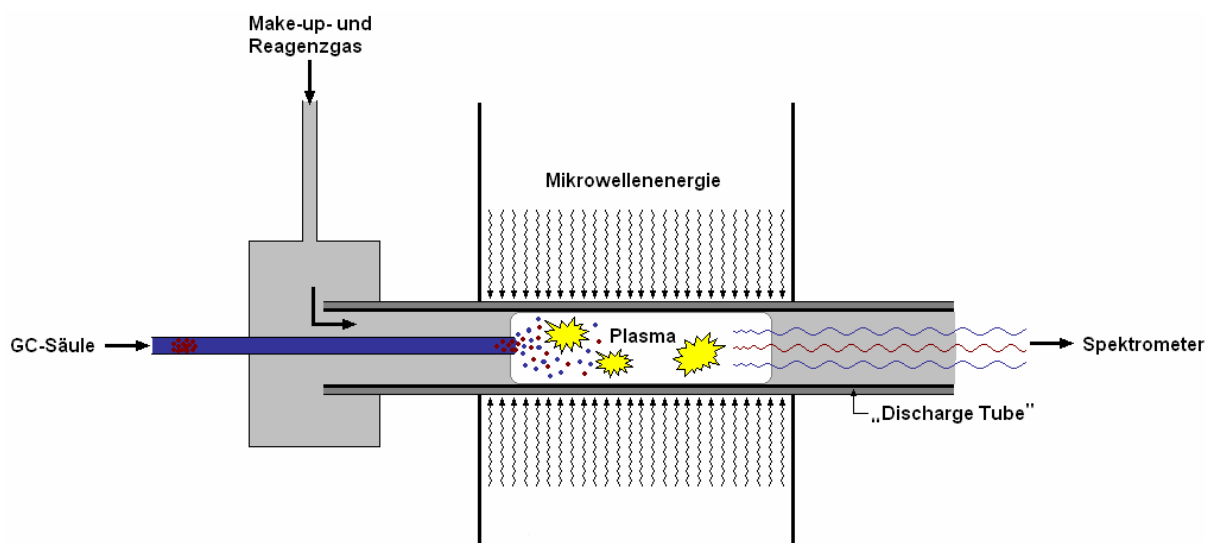


Abb. 3-7: Funktionsprinzip des AED

Das Kernstück des AEDs ist ein Entladungsröhrchen, „Discharge Tube“ genannt. Das einströmende Trägergas des Gaschromatographen wird über eine beheizbare, sogenannte „Transfer Line“ in dieses Röhrchen geführt. Zusätzliches Helium-Make-up-Gas wird am Säulenende dem Eluatstrom zusätzlich beigemischt und ist zur Aufrechterhaltung der Plasmaentladung notwendig. Weitere Reagenzgase wie Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und/oder Stickstoff/Methan können ebenfalls dem Plasma beigemischt werden. Nach Zugabe dieses Make-up-Gases fließt der Gasstrom in die beheizbare, sogenannte „Cavity“. Hier werden die Gase mittels fokussierter Energie aus Mikrowellen ionisiert und bilden ein Plasma. Aufgrund des hohen Energiegehalts des Plasmas werden im Trägergasstrom enthaltene Substanzen bis hin zu Atomen, Ionen oder freien Radikalen zerlegt und in einen

angeregten Zustand versetzt. Bei Rückkehr in den Grundzustand wird der Energieunterschied in Form von Licht frei. Die Wellenlänge dieses ausgestrahlten Lichts ist charakteristisch für die zu detektierenden Elemente. Im Spektrometer werden diese spezifischen Wellenlängen herausgefiltert und ihre Intensität ermittelt.

Die Detektion von Zinn mittels AED erfordert zusätzlich zu dem zur Aufrechterhaltung der Plasmaentladung notwendigen Helium eine weitere Zugabe von Make-up-Gas sowie die Zugabe von Sauerstoff und Wasserstoff zum Plasma. Zinn neigt dazu, in einem Mikrowellen-induzierten Plasma in der Gegenwart von Sauerstoff stabile Oxide zu bilden, die an der Oberfläche des Entladungsröhrchens akkumulieren können. Dies führt zu einer geringeren Empfindlichkeit der Detektion, Peaktailing und später zu Memory-Effekten. Die Gegenwart von Sauerstoff ist jedoch erforderlich, um eine Abscheidung von Kohlenstoff aus anderen coeluierten und somit im Plasma gegenwärtigen Verbindungen wie z.B. Kohlenwasserstoffen, die in Umweltproben in großer Konzentration vorliegen können, in dem Entladungsröhrchen zu verhindern. Der negative Effekt des Sauerstoffs kann durch Zugabe von Wasserstoff zum Plasma reduziert bzw. kompensiert werden. Weiterhin scheint Wasserstoff die Anregung des Zinns durch Bildung von stark flüchtigen Zinnhydriden, die leicht zur Emission von Licht angeregt werden, zu unterstützen. Der Einfluss des zusätzlichen Make-up-Gases wird auf einen verkürzten Verbleib der angeregten Zinnspezies in der Cavity zurückgeführt. Ein Reagenzgas wie Methan kann eingesetzt werden, um Molekülemissionen zu erzeugen, die intensiver als Atomemissionen sein können. Dieser Einsatz ist bei der Messung von Zinn jedoch nicht üblich.

### **3.7.6 Auswahl analytischer Verfahren zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Umweltproben**

Ein Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung von bestimmten Organozinnverbindungen in Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser ist in der Norm DIN 38407-13 [87] festgelegt. Die erfassbaren Organozinnverbindungen sind Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn, Mono- und Dioctylzinn, Triphenylzinn sowie Tricyclohexylzinn. Die in einer Probenmenge von 1 L Wasser enthaltenen Organozinnverbindungen werden mit  $\text{NaBEt}_4$  bei pH 4,5 ethyliert und mit Hexan extrahiert. Nach Reinigung des Extrakts über Kieselgel und Einengen werden die Organozinnverbindungen kapillargaschromatographisch getrennt und mit einem geeigneten Detektionssystem (z.B. MSD, FPD oder AED) nachgewiesen. Die Quantifizierung und Kalibrierung erfolgt über das Gesamtverfahren nach der Methode des internen Standards. Als interne Standards werden Organozinnverbindungen aller Alkylierungsgrade (Monoheptylzinn (MHT), Diheptylzinn (DHT), Tripropylzinn (TPT), Tetrapropylzinn (TTPT)) eingesetzt.

Zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Feststoffen wie Böden, Sedimenten oder Abfällen wird zur Zeit auch ein Normverfahren erarbeitet, das seit August 2003 als Entwurf vorliegt [88]. Mit Hilfe dieses Verfahrens können die Organozinnverbindungen Mono-, Di- und Trimethylzinn, Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn, Mono- und Dioctylzinn, Mono-, Di und Triphenylzinn sowie Tricyclohexylzinn erfasst werden. Die im Feststoff enthaltenen Organozinnverbindungen werden mit  $\text{NaBEt}_4$  bei pH 4,5 alkyliert und gleichzeitig durch Extraktion mit Hexan in eine organische Phase überführt. Nach Reinigung des Extrakts und Einengen werden die Organozinnverbindungen kapillargaschromatographisch getrennt und mit einem geeigneten Detektionssystem (z.B. MSD, FPD, AAS, AED oder ICP-MS) nachgewiesen. Die Quantifizierung erfolgt nach der Methode des internen Standards. Das Verfahren wird über wässrige Bezugslösungen kalibriert. Aufgrund der ersten Veröffentlichung des DIN-Entwurfs im Jahre 2003 konnte dieses Verfahren in dieser Arbeit jedoch nicht berücksichtigt werden.

Neben den beiden Normverfahren werden in der Literatur zahlreiche weitere analytische Verfahren beschrieben, darunter auch die Methode von Ceulemans et al. [89]. Hier erfolgt die Extraktion der Butylzinnverbindungen mit Salzsäure (6,4 %, etwa 2 mol/L) und Hexan/Ethylacetat (1:1, v/v), 0,05 % Tropolon enthaltend, sowie unter Anwendung von Ultraschall. Die nach Zentrifugation erhaltene organische Phase wird mit einem Acetatpuffer (0,1 mol/L, pH 5) versetzt. Die Derivatisierung erfolgt mit NaBEt<sub>4</sub>. Nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über basischem Aluminiumoxid erfolgt die chromatographische Trennung und Detektion mittels GC-AED oder GC-AAS.

## 4 Statistische Methoden zur Bewertung der Ergebnisse

Zur Erfassung, Auswertung und Interpretation von Daten wurden in dieser Arbeit statistische Methoden als Hilfsmittel und Werkzeug herangezogen. Zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden wird hier zwischen statistischen Prüfverfahren und der explorativen Datenanalyse unterschieden. In statistischen Prüfverfahren werden Hypothesen getestet, die zur Verifizierung von a priori-Annahmen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Variablen aufgestellt wurden. Die explorative Datenanalyse erschließt dagegen systematische Zusammenhänge zwischen Variablen, bei denen keine (oder keine vollständigen) a priori-Annahmen über die Art der Beziehungen möglich sind. Während eines solchen Prozesses werden viele Variablen in Betracht gezogen und miteinander verglichen, wobei eine Vielzahl von Techniken zur Suche nach systematischen Mustern zum Einsatz kommen kann.

Die in dieser Arbeit angewendeten statistischen Prüfverfahren zur Beurteilung von Messwerten, z.B. Anpassungstest nach Mandel, Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert und Trendtest nach Neumann, sind in der Literatur [z.B. 90, 91, 92] ausführlich beschrieben und werden deshalb hier nicht gesondert dargestellt. Die hier angewendeten Methoden der explorativen Datenanalyse werden nachfolgend ausführlich beschrieben.

### 4.1 Methoden der explorativen Datenanalyse

#### 4.1.1 Korrelationsanalyse

Zusammenhänge zwischen Variablen können mittels der Korrelationsanalyse nachgewiesen werden, die Korrelation ist ein Maß für diesen Zusammenhang. Korrelationskoeffizienten können Werte zwischen  $-1,00$  und  $+1,00$  annehmen. Der Wert von  $-1,00$  bedeutet perfekt negative Korrelation, d.h. die Beziehung zwischen zwei Variablen ist so beschaffen, dass das Anwachsen der Werte der einen Variable ein Abfallen der Werte der anderen Variable zur Folge hat. Ein Wert von  $+1,00$  beschreibt dagegen eine perfekt positive Korrelation, d.h. die Beziehung zwischen zwei Variablen ist so beschaffen, dass das Anwachsen der Werte der einen Variable ebenfalls ein Anwachsen der Werte der anderen Variable zur Folge hat. Ein Wert von  $0,00$  bedeutet fehlende Korrelation (Unkorreliertheit). Der Korrelationskoeffizient ist somit ein Maß für die Proportionalität zwischen zwei oder mehreren Variablen.

Der am häufigsten verwendete Korrelationskoeffizient ist der Pearsonsche Korrelationskoeffizient (Pearsons  $r$ ). Er wird auch linearer Korrelationskoeffizient oder Produkt-Moment-Korrelationskoeffizient genannt. Proportional bedeutet hier, dass zwei Variablen in einer linearen Beziehung stehen. Die Korrelation ist dann hoch, wenn der Zusammenhang zwischen beiden Variablen annähernd durch eine Gerade (mit positiver oder negativer Steigung) zusammenfassend dargestellt werden kann. Diese Regressionsgerade wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, d.h. so, dass die Summe der quadratischen Abstände der Datenpunkte von der Geraden minimal ist. Der Pearsonsche Korrelationskoeffizient wird folgendermaßen berechnet [92], das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten  $r$  nennt man Bestimmtheitsmaß  $R$ :

$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Dabei bedeutet:	$r$	Pearsonscher Korrelationskoeffizient (Pearsons $r$ )
	$x_i$	Messwert $i$ der Variablen $x$
	$y_i$	Messwert $i$ der Variablen $y$
	$\bar{x}$	Mittelwert der Messwerte der Variablen $x$
	$\bar{y}$	Mittelwert der Messwerte der Variablen $y$

Um die Korrelation zwischen Variablen zu bewerten, ist auch die Kenntnis der Signifikanz der Korrelation wichtig. Für jede Korrelation kann daher (mittels statistischer Software) ein Signifikanzniveau berechnet werden. Dieses Signifikanzniveau ist die Hauptquelle an Informationen über die Zuverlässigkeit der Korrelation. Die Signifikanz eines Korrelationskoeffizienten verändert sich in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang, aus dem der Korrelationskoeffizient berechnet wurde. Die Berechnung des statistischen Signifikanzniveaus basiert auf der Voraussetzung, dass die Residuen (Abweichungen von der Regressionsgeraden) für die abhängige Variable  $y$  einer Normalverteilung gehorchen und die Streuung der Residuen für alle Werte der unabhängigen Variablen  $x$  gleich ist. Als Faustregel gilt, dass bei einem Stichprobenumfang von 50 oder mehr das Auftreten von ernsthaften Verzerrungen unwahrscheinlich ist [93].

Für die Gültigkeit der Informationen eines Korrelationskoeffizienten sind die folgenden Faktoren von großer Bedeutung [93]:

- **Ausreißer:**  
Ausreißer sind per Definition atypische, selten auftretende Beobachtungen. Aufgrund des Prinzips für die Bestimmung einer Regressionsgeraden haben Ausreißer einen großen Einfluss auf deren Steigung und dementsprechend auch auf den Wert des Korrelationskoeffizienten. Für jede Korrelation müssen mögliche Ausreißer daher anhand eines sogenannten Scatterplots untersucht werden. Solche Scatterplots veranschaulichen eine Korrelation zwischen zwei Variablen  $x$  und  $y$ . Die einzelnen Datenpunkte werden im zweidimensionalen Raum dargestellt, wobei die Achsen die Variablen repräsentieren.
- **Korrelationen in nichthomogenen Gruppen:**  
Fehlende Homogenität in der Stichprobe, aus der eine Korrelation berechnet wurde, kann ein weiterer Faktor für die Verzerrung des Korrelationskoeffizienten sein. Fehlende Homogenität ist im Scatterplot anhand von „Punktwolken“ der Daten erkennbar.
- **Nichtlineare Zusammenhänge zwischen Variablen:**  
Eine weitere potentielle Quelle von Problemen bei linearer Korrelation (Pearsons  $r$ ) ist die Form des Zusammenhangs. Pearsons  $r$  misst nur das Ausmaß eines linearen Zusammenhangs zwischen zwei Variablen. Abweichungen von der Linearität erhöhen die Gesamtsumme der quadrierten Abstände von der Regressionsgerade. Die Möglichkeit solcher nichtlinearer Beziehungen ist ein weiterer Grund für die Notwendigkeit von Scatterplots bei der Untersuchung jeder Korrelation.

#### **4.1.2 Statistische Versuchsplanung**

Die Leistungsfähigkeit eines Analysenverfahrens wird meist durch das Zusammenwirken vieler Parameter bestimmt. Diese sollten so eingestellt werden, dass das Analysenverfahren seine höchstmögliche Leistungsfähigkeit erreicht, z.B. eine maximale Empfindlichkeit und/oder Präzision. Diese Bedingungen bei unübersichtlichem Zusammenwirken vieler Einflussgrößen aufzufinden, ist das Ziel von statistischen Optimierungsverfahren. Prinzipiell lassen

sich bei der Optimierung zwei Vorgehensweisen unterscheiden. Einmal erfolgt die Auswahl und Überprüfung der wesentlichsten Faktoren sowie die Optimierung des Verfahrens subjektiv auf der Grundlage von Erfahrungen des Experimentators bzw. des Methodenspezialisten. Der Erfolg wird hierbei unmittelbar vom Kenntnisstand des Spezialisten abhängen. Zum zweiten kann die Untersuchung der Faktoren und die Optimierung systematisch ausgeführt werden. Hierzu variiert man nach gegebenem Plan alle Einflussgrößen (auch Faktoren genannt, z.B. pH-Wert, Konzentration oder Extraktionsdauer) gleichzeitig und beobachtet die Auswirkungen auf die Zielgröße (z.B. Ausbeute, Empfindlichkeit oder Präzision der Messung). Dabei bezeichnet man Einflüsse durch jeweils einen Faktor als Hauptwirkungen. Wechselwirkungen treten auf, wenn sich die Zielgröße bei gemeinsamem Auftreten zweier oder mehrerer Faktoren ändert. Der Zufallsfehler lässt dabei Rückschlüsse auf die Signifikanz der Einflüsse zu. Diese *systematische Optimierung* ist einem Vorgehen nach dem *trial-and-error-Prinzip* vorzuziehen.

#### 4.1.2.1 Methoden der systematischen Optimierung

Verschiedene Modelle sind für die systematische Optimierung beschrieben worden. Der am weitesten verbreitete Ansatz ist, einen von mehreren Faktoren in einer Serie von Experimenten zu variieren, während die übrigen Faktoren konstant gehalten werden (*One-Factor-At-A-Time-Modell*). Der größte Nachteil dieses Modells ist die fehlende Möglichkeit, Informationen zu Wechselwirkungen zwischen den Faktoren zu erhalten. Solange keine Wechselwirkungen zwischen den Faktoren vorhanden sind, lässt sich das Optimum durch Variation eines Faktors nach dem anderen finden [94]. Liegen jedoch Wechselwirkungen zwischen den Faktoren vor, besteht die Gefahr, dass das gefundene Optimum nicht dem wahren Optimum entspricht [95]. Bei der Untersuchung mehrerer Faktoren kann der experimentelle Aufwand mit dieser Methode sehr aufwändig werden. Ein besserer Ansatz ist es daher, mehr als einen Faktor zur gleichen Zeit zu variieren, wie dies bei der Anwendung sequentieller oder simultaner Optimierungsmethoden der Fall ist.

*Sequentielle Methoden* stellen Suchverfahren dar. Das in der Analytik am häufigsten eingesetzte Verfahren ist das Simplexverfahren nach Nelder und Mead [94]. Dabei wird ein minimaler Anfangsversuchsplan aufgestellt, für den die Werte für die Zielgröße in Abhängigkeit mehrerer Faktoren ermittelt werden. Das Optimum wird daraufhin durch eine Folge weiterer Messungen in Richtung des steilsten Anstiegs bzw. Abstiegs der Zielgröße ermittelt. Die Experimente bauen dabei so aufeinander auf, dass der vorherige Versuch die Faktoreinstellungen des nächsten Versuchs festlegt. Die Größe der Änderung der einzelnen Faktoren von Versuch zu Versuch (Schrittweite) ist dabei erfolgsentscheidend. Bei zu kleinen Schrittweiten, wird der experimentelle Aufwand unter Umständen sehr groß. Bei zu großen Schrittweiten besteht die Gefahr, dass ein vorhandenes Optimum nicht gefunden wird. Probleme ergeben sich bei der Anwendung des Simplexverfahrens, wenn mehrere lokale Suboptima auftreten. Ein Simplex folgt immer dem nächstliegenden Maximum bzw. Minimum, so dass das globale Optimum nicht sicher gefunden wird [94]. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass der quantitative Zusammenhang zwischen Zielgröße und den Faktoren dabei nicht aufgedeckt werden kann [94].

*Simultane Optimierungsmethoden* basieren auf der Modellierung des Zusammenhangs zwischen der Zielgröße und den Faktoren. Die Aufstellung eines experimentellen Versuchsplans und die Messung der Zielgröße für alle Faktorkombinationen des Plans stellen die Grundlage systematischer Methoden dar. Darauf aufbauend wird ein mathematisches Modell erstellt, mit dessen Hilfe die Zielgröße an allen Stellen des experimentellen Raums vorhergesagt werden kann. In diesem größeren Informationsgehalt liegt der Vorteil simultaner gegenüber sequentiellen Methoden zur Optimierung. In dieser Arbeit wurden simultane



Optimierungsverfahren eingesetzt, daher sollen die Grundsätze der Anwendung von Versuchsplänen und der Auswertung näher erläutert werden.

#### 4.1.2.2 Auswahl, Anwendung von Versuchsplänen und Auswertung

Die Optimierung eines analytischen Problems ist nur realisierbar, wenn eine begrenzte Anzahl von Faktoren gewählt wird. Meist können die wichtigsten Faktoren aufgrund des Methodenwissens des Analytikers festgelegt werden. Ist dies nicht möglich, sind Screening-Experimente notwendig. Dazu variiert man die Einstellungen der Faktoren auf zwei Stufen, die man durch die Symbole + 1 für die obere und - 1 für die untere Stufe kennzeichnet. Werden alle möglichen Kombinationen der Faktorstufen gewählt, so spricht man von vollständig faktoriellen Versuchsplänen. Die Anzahl der durchzuführenden Experimente ist gleich  $2^k$  ( $k$  = Anzahl der Faktoren), steigt also exponentiell sehr rasch an. Die Anzahl der Versuche lässt sich durch Anwendung von teilweise faktoriellen Versuchsplänen verringern. Sie unterscheiden sich von vollständig faktoriellen Versuchsplänen durch eine Reduzierung der Anzahl von Experimenten um eine Zahl  $p$ . Die Anzahl der Versuche beträgt dann  $2^{k-p}$ . Sollen nur Hauptwirkungen und keine Wechselwirkungen abgeschätzt werden, haben sich bei einer großen Anzahl von Faktoren die von Plackett und Burman entwickelten Versuchspläne bewährt [94].

Der Informationsgehalt von Faktorexperimenten lässt sich durch Variation der Einstellungen der Faktoren von zwei auf drei Stufen steigern. Modelle, die auf der Basis von dreistufigen Versuchsplänen erstellt worden sind, beschreiben sowohl lineare als auch gekrümmte (nicht-lineare) Abhängigkeiten der Zielgröße von den Faktoren [94].

Wie bei den vollständigen zweistufigen faktoriellen Versuchsplänen wird bei der gleichzeitigen Untersuchung mehrerer Faktoren die Anzahl der Experimente ( $3^k$ ) rasch sehr groß. Statistiker entwickelten daher sogenannte optimale Pläne für die Untersuchung von Faktoren auf drei Stufen. Die Anzahl der Experimente ist bei diesen optimalen Plänen deutlich geringer und auch die statistischen Eigenschaften sollen wesentlich vorteilhafter sein [94]. Ein Beispiel für optimale Pläne sind Box-Behnken-Versuchspläne. Der Untersuchungsraum faktorieller Experimente mit drei Faktoren ( $X_1, X_2, X_3$ ) lässt sich grafisch als Würfel darstellen. Abbildung 4-1 verdeutlicht die Konstruktion eines Box-Behnken-Plans für drei Faktoren auf drei Stufen und stellt sie einem vollständigen dreistufigen faktoriellen Versuchsplan gegenüber. Kreise stellen dabei die durchzuführenden Experimente dar.

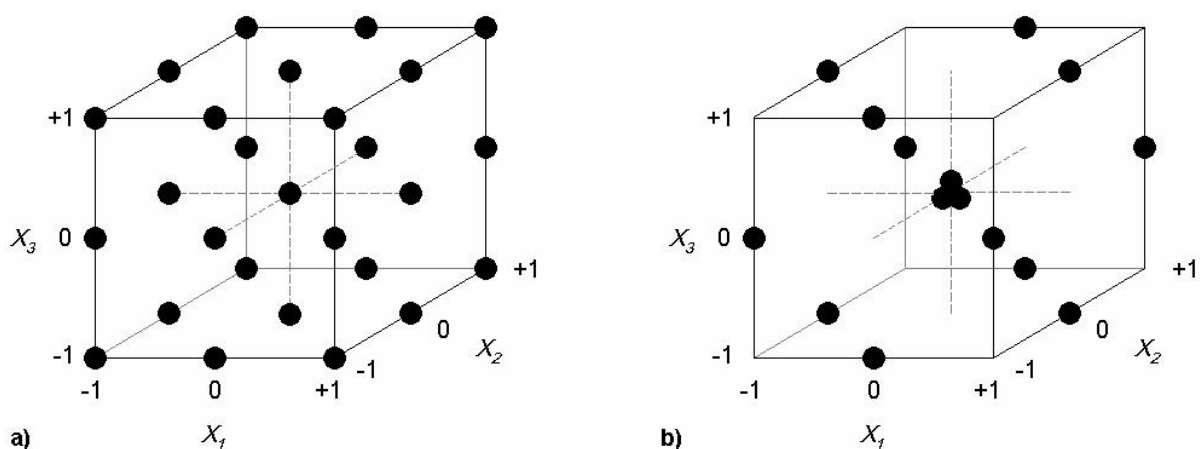


Abb. 4-1: Graphische Darstellung (a) eines vollständig faktoriellen Versuchsplans und (b) eines Box-Behnken-Versuchsplans für drei Faktoren auf drei Stufen

In den Box-Behnken-Versuchsplänen liegen die Faktorkombinationen in gleichem Abstand vom Zentrum des Untersuchungsraums auf einer Kugel ( $k = 3$ ) bzw. Hyperkugel ( $k > 3$ ). Im Gegensatz zum vollständig faktoriellen Versuchsplan liegt beim Box-Behnken-Plan daher an den Ecken des Würfels bzw. des Hyperwürfels kein Versuch. Die Zielgröße kann daher lediglich über das Modell durch Interpolation berechnet werden. Im Falle eines guten Modells ist dies nicht von Bedeutung. Bei schlechten Anpassungen der Zielgröße in Abhängigkeit von den Faktoren besteht die Gefahr von Fehlinterpretationen [94].

In dieser Arbeit wurde, so weit es die jeweilige Aufgabenstellung zuließ, eine simultane Optimierung ausgewählter Parameter unter Verwendung eines Box-Behnken-Plans durchgeführt. So kann bei vergleichsweise geringem Versuchsaufwand ein vergleichsweise hoher Erkenntnisgewinn erzielt werden. Folgende allgemeine Vorgehensweise liegt den in dieser Arbeit durchgeführten Optimierungen mittels statistischer Versuchsplanung zugrunde:

Zunächst werden die zu untersuchenden Einflussgrößen (im Folgenden Faktoren genannt) sowie die das Ziel der Optimierung beschreibende Größe (im Folgenden Zielgröße genannt) ausgesucht. Es können auch mehrere Zielgrößen gleichzeitig überprüft werden. Für jede Zielgröße ist festzulegen, ob das Ziel der Optimierung durch ein Maximum oder ein Minimum der Zielgröße wiedergespiegelt wird. In einem weiteren Schritt wird der Wertebereich für jeden Faktor gewählt, d.h. zwei Werte werden den Grenzen des Untersuchungsraums (+1 und -1) zugeordnet, sowie ein Wert innerhalb des Untersuchungsraums (0) gewählt. Ein Beispiel für dieses Vorgehen findet sich in Tabelle 5-4 für vier Faktoren. Anschließend werden die entsprechend der Vorgaben des Box-Behnken-Plans notwendigen Experimente abgearbeitet. Zur Erkennung möglicher systematischer Abweichungen wird die Reihenfolge der innerhalb eines Versuchsplans abzuarbeitenden Experimente randomisiert. Starke systematische Abweichungen können den experimentellen Gesamtfehler stark erhöhen. Dieser systematische Fehler kann durch Bildung von Versuchsblöcken extra erfasst und von den Wirkungen der Faktoren unterschieden werden. Die vermeintlichen Blockeffekte werden dazu als zusätzlicher Faktor im Versuchsplan mitgeführt. Die bei Anwendung eines Box-Behnken-Plans zur Optimierung von vier Faktoren auf drei Stufen unter Aufteilung in drei Blöcke durchzuführenden Experimente sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

Nach Durchführung der erforderlichen Versuche und Ermittlung/Berechnung der Zielgröße(n) erfolgt die Auswertung. Dazu wird das Programm STATISTICA für Windows, Version 5.1, Modul Versuchsplanung (StatSoft, Inc. (1998)) eingesetzt. Folgende Vorgehensweise hat sich dabei bewährt:

- Ordnen der die jeweilige Zielgröße beeinflussenden Faktoren nach Ausmaß des Einflusses mit Hilfe von sogenannten Paretdiagrammen der standardisierten Effekte
- Ermittlung der optimalen Einstellungen der Faktoren, beginnend mit den Faktoren mit dem größten Einfluss auf die Zielgröße

Tab. 4-1: Versuchsplan nach Box und Behnken zur Optimierung von vier Faktoren auf drei Stufen unter Aufteilung in drei Blöcke [93]

Block	Versuch Nr.	Faktor				Zielgröße
		A	B	C	D	
1	1	- 1	- 1	0	0	Y <sub>1</sub>
1	2	+ 1	- 1	0	0	Y <sub>2</sub>
1	3	- 1	+ 1	0	0	Y <sub>3</sub>
1	4	+ 1	+ 1	0	0	Y <sub>4</sub>
1	5	0	0	- 1	- 1	Y <sub>5</sub>
1	6	0	0	+ 1	- 1	Y <sub>6</sub>
1	7	0	0	- 1	+ 1	Y <sub>7</sub>
1	8	0	0	+ 1	+ 1	Y <sub>8</sub>
1	9	0	0	0	0	Y <sub>9</sub>
2	10	- 1	0	0	- 1	Y <sub>10</sub>
2	11	+ 1	0	0	- 1	Y <sub>11</sub>
2	12	- 1	0	0	+ 1	Y <sub>12</sub>
2	13	+ 1	0	0	+ 1	Y <sub>13</sub>
2	14	0	- 1	- 1	0	Y <sub>14</sub>
2	15	0	+ 1	- 1	0	Y <sub>15</sub>
2	16	0	- 1	+ 1	0	Y <sub>16</sub>
2	17	0	+ 1	+ 1	0	Y <sub>17</sub>
2	18	0	0	0	0	Y <sub>18</sub>
3	19	- 1	0	- 1	0	Y <sub>19</sub>
3	20	+ 1	0	- 1	0	Y <sub>20</sub>
3	21	- 1	0	+ 1	0	Y <sub>21</sub>
3	22	+ 1	0	+ 1	0	Y <sub>22</sub>
3	23	0	- 1	0	- 1	Y <sub>23</sub>
3	24	0	+ 1	0	- 1	Y <sub>24</sub>
3	25	0	- 1	0	+ 1	Y <sub>25</sub>
3	26	0	+ 1	0	+ 1	Y <sub>26</sub>
3	27	0	0	0	0	Y <sub>27</sub>

Durch Wiederholung von Experimenten, also die mehrfache Messung der Zielgröße bei einer bestimmten Faktorkombination lässt sich der experimentelle Fehler abschätzen. Üblicherweise erfolgt dies im Zentrum des Untersuchungsraums durch eine Dreifachmessung. Über die Schätzungen der ANOVA-Effekte, dividiert durch die entsprechenden Standardfehler, können so standardisierte Effekte erhalten und in einem Paretdiagramm der standardisierten Effekte dargestellt werden. So sind auch Aussagen über die Stärke des Einflusses der untersuchten Faktoren auf die Zielgröße möglich. Ein solches Diagramm ist beispielhaft für einen Versuchsplan für vier Faktoren auf drei Stufen in Abbildung 4-2 dargestellt. Es zeigt die in Form einer Zahl angegebenen Effekte aller vier Faktoren (hier als Faktor A, B, C und D bezeichnet) nach ihrer Größe sortiert. Je größer der Betrag dieser Zahl ist, desto größer ist der Einfluss auf die Zielgröße (hier als „Y“ bezeichnet). Über die Standardabweichung der mehrfach durchgeführten Experimente (Versuche 9, 18 und 27, vgl. Tabelle 4-1) wird der

experimentelle Fehler berechnet und in Form einer Signifikanzschranke wiedergegeben. Diese vertikale Gerade (in Abbildung 4-2 in roter Farbe) deutet die Mindestgröße eines statistisch signifikanten Effekts für das aktuelle Modell an. Erst bei Überschreiten dieser Signifikanzschranke ist ein Effekt sicher nachgewiesen. Das Signifikanzniveau wird in dieser Arbeit, sofern keine anderen Angaben gemacht werden, zu 95 % angegeben. Im Paretdiagramm können verschiedene Effekte dargestellt werden [93]:

- Lineare Haupteffekte: Diese sind in Abbildung 4-2 durch „L“ für jeden einzelnen Faktor gekennzeichnet und können als die Differenzen (der abhängigen Zielgröße) zwischen den unteren und oberen Einstellungen der entsprechenden Faktoren interpretiert werden.
- Quadratische Effekte: Die Schätzungen der quadratischen Haupteffekte (in Abbildung 4-2 durch „Q“ für jeden einzelnen Faktor gekennzeichnet) sind die Differenzen (der abhängigen Zielgröße) zwischen der mittleren Einstellung und dem Mittelwert aus den unteren und oberen Einstellungen der entsprechenden Faktoren. Bei Umkodierung der originalen Faktoreinstellungen sind die Schätzungen der quadratischen Effekte in der Größe mit den Schätzungen der linearen Haupteffekte vergleichbar.
- Blockeffekte: Die Blockeffekte werden aus zusätzlichen umkodierten Variablen berechnet (eine für jeden Freiheitsgrad) (in Abbildung 4-2 als „Block (1)“ und „Block (2)“ bezeichnet).

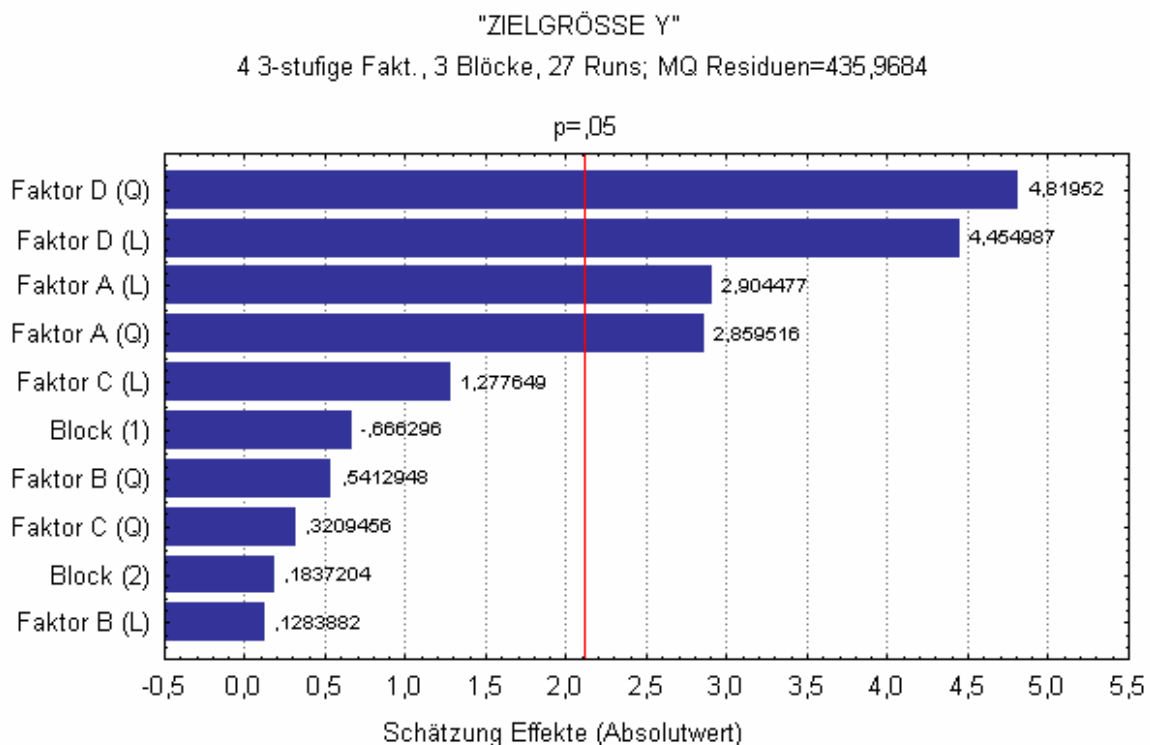


Abb. 4-2: Paretdiagramm eines Box-Behnken-Versuchsplans für vier Faktoren auf drei Stufen (Beispiel)

Das beispielhaft dargestellte Paretdiagramm der standardisierten Effekte (Abbildung 4-2) zeigt somit:

- Ein signifikanter Einfluss auf die Zielgröße Y kann für die Faktoren A und D sicher nachgewiesen werden.
- Für die Faktoren B und C können keine signifikanten Einflüsse auf die Zielgröße Y nachgewiesen werden.
- Blockeffekte können ebenfalls nicht sicher nachgewiesen werden.

Mit Hilfe dreidimensionaler Flächenplots können die untersuchten Faktoren und Zielgrößen als (Ober-)Fläche angezeigt werden (siehe z.B. Abbildung 4-3). Diese stellt das geglättete „Abbild“ der Daten nach Durchführung einer Transformation oder Anpassung (z.B. an eine lineare oder quadratische Funktion) dar. Die optimalen Einstellungen der Faktoren können mit Hilfe dieser 3D-Flächenplots ermittelt werden. Dabei wird mit den Faktoren mit dem größten Einfluss auf die Zielgröße begonnen, in diesem Beispiel also mit den Faktoren A und D. Abbildung 4-3 zeigt beispielhaft den entsprechenden Flächenplot.

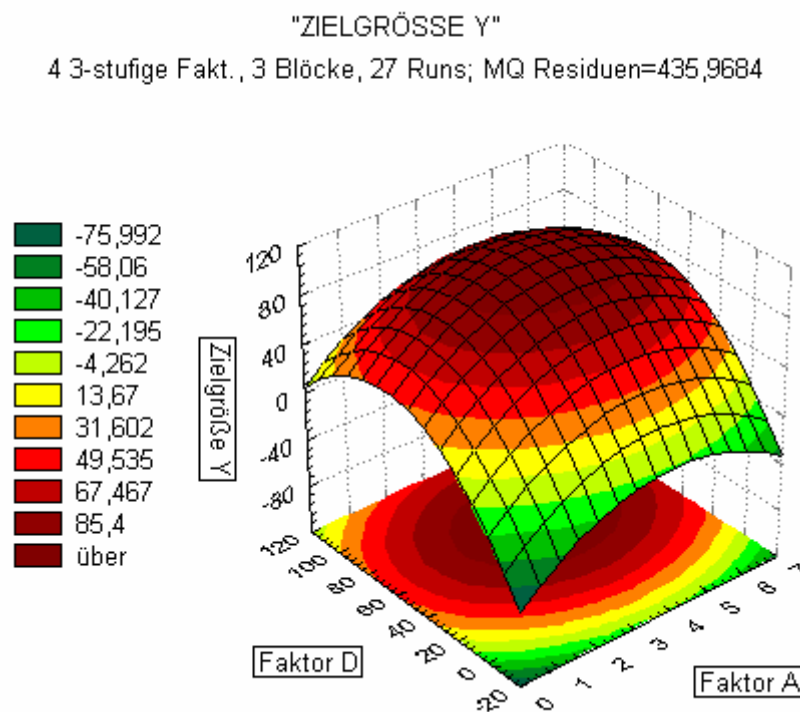


Abb. 4-3: 3D-Flächenplot zur Betrachtung des Einflusses der Faktoren A und D auf die Zielgröße (Beispiel)

Das nach Durchführung einer Transformation oder Anpassung erhaltene geglättete „Abbild“ der Daten (siehe oben) ist in diesem 3D-Flächenplot als schwarzes Netz dargestellt und beschreibt die Abhängigkeit der Zielgröße Y von den zwei ausgewählten Faktoren A und D. Zur besseren Anschaulichkeit sind verschiedene Beträge der Zielgröße in Form von Höhenlinien in unterschiedlichen Farbwerten angegeben. Die Skala gibt diese Beträge an. Der gelb markierte Bereich deckt dementsprechend alle Werte der Zielgröße zwischen „-4,262“ und „13,67“ im betrachteten Versuchsraum ab. Zusätzlich zu der 3D-Darstellung der Abhängigkeit der Zielgröße Y sind die Höhenlinien auf die zweidimensionale Ebene „Faktor A x Faktor D“ gespiegelt dargestellt. Für den Faktor A können in diesem Beispiel Werte von 3 bis 4 und für den Faktor D Werte um 65 als optimale Einstellungen erhalten werden, sofern für die ausgewählte Zielgröße ein maximaler Wert erzielt werden sollte. Im gezeigten Beispiel verändert sich die Zielgröße Y jeweils in Abhängigkeit von Faktor A und Faktor D. Im Gegen-

satz zu einer sogenannten Hauptwirkung, bei der die Zielgröße sich nur in Abhängigkeit eines einzelnen Faktors (A oder D) verändert, liegt daher hier eine sog. Wechselwirkung vor.

Bei der simultanen Optimierung mittels statistischer Versuchsplanung wird ein mathematisches Modell zugrunde gelegt, mit dessen Hilfe die Zielgrößenwerte an allen Stellen des untersuchten experimentellen Raums vorhergesagt werden können. Daher werden zur Überprüfung dieses Modells die erhaltenen optimierten Parameter zusätzlich experimentell abgesichert.

## 5 Verfahrensentwicklung und Validierung

### 5.1 Bestehendes analytisches Verfahren zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Umweltproben

Parallel zur Erarbeitung des in Abschnitt 3.7.6 genannten DIN-Verfahrens wurde im Arbeitsbereich Abfallwirtschaft der TU Hamburg-Harburg eine Methode zur Bestimmung von Mono- und Dimethylzinn, Mono-, Di-, Tri- und Tetrabutylzinn sowie Mono- und Dioctylzinn in wässrigen Proben entwickelt [96, 97, 98]. Die in einer Probenmenge von 20 mL Wasser enthaltenen Organozinnverbindungen werden in Gegenwart von Methanol als Extraktionshilfsmittel mit  $\text{NaBEt}_4$  bei pH 5,0 ethyliert und mit Hexan extrahiert. Nach Reinigung des Extrakts über Kieselgel und Einengen werden die Organozinnverbindungen kapillargaschromatographisch getrennt und mittels AED nachgewiesen. Die Quantifizierung und Kalibrierung erfolgt über das Gesamtverfahren nach der Methode des internen Standards. Als interner Standard wird Tetrapropylzinn eingesetzt. Zusätzlich wird zur Kontrolle auf Vollständigkeit der Derivatisierung Tripropylzinn verwendet. Diese analytische Methode unterscheidet sich vom genannten DIN-Verfahren bzgl. der einsetzbaren Probenmenge und den verwendeten internen Standards. Anstelle einer Wasserprobe soll auch 1 g eines Bodens oder einer Klärschlammprobe eingesetzt werden können [98]. Eine umfassende Überprüfung dieses analytischen Verfahrens im Hinblick auf die Eignung zur Bestimmung der Organozinnverbindungen in Feststoffproben wie Boden, Klärschlamm oder Sediment erfolgte aber nicht.

Da es nahe lag, zunächst dieses Verfahren auf die Leistungsfähigkeit bei der Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten hin zu überprüfen, wurde eine dreifache Analyse eines stark mit TBT belasteten Sediments aus Bremerhaven („Kaiserdock“) durchgeführt. Der Vergleich mit den Analyseergebnissen des als Referenzlabor anzusehenden Limnologischen Instituts Dr. Nowak, Bremen, zeigte deutlich bestehende Schwierigkeiten bei der Übertragung einer analytischen Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in wässrigen Proben auf die Matrix Sediment (vgl. Tabelle 5-1).

Tab. 5-1: Vergleichsstudie der Bestimmung von Butylzinnverbindungen im Sediment „Kaiserdock“ (Angaben bezogen auf Trockensubstanz)

		Einheit	MBT	DBT	TBT	TTBT
<i>Referenzmethode</i>	Aufarbeitung 1	ng Sn/g	660	2600	30000	200
	Aufarbeitung 2	ng Sn/g	660	2700	30000	200
	Aufarbeitung 3	ng Sn/g	660	2500	32000	170
	Mittelwert (n = 3)	ng Sn/g	660	2600	30670	190
	Variationskoeffizient (n = 3)	%	0	3,8	3,8	9,1
<i>„Hausmethode“</i>	Aufarbeitung 1	ng Sn/g	1900	5500	15000	190
	Aufarbeitung 2	ng Sn/g	1800	6900	n.a.	130
	Aufarbeitung 3	ng Sn/g	1600	5000	n.a.	160
	Mittelwert (n = 3)	ng Sn/g	1770	5800	15000	160
	Variationskoeffizient (n = 3)	%	8,6	17	---	19
	Wiederfindung im Vergleich zur Referenzmethode	%	268	223	49	84

n.a. = nicht analysierbar

Die Anwendung der „Hausmethode“ bei der Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten zeigte Schwächen im Hinblick auf die Richtigkeit und auch die Präzision des Verfahrens. Die mit der Hausmethode ermittelten Gehalte der höher alkylierten Butylzinnverbindungen TBT und TTBT lagen deutlich unter den mit der Referenzmethode erhaltenen Ergebnissen. Die Wiederfindungsraten wichen vor allem beim TBT mit 50 % signifikant vom Idealwert von 100 % ab. Während vor allem beim TBT deutliche Minderbefunde festzustellen waren, wurden die geringer alkylierten Butylzinnverbindungen MBT und DBT mit hohen Überbefunden im Vergleich zur Referenzmethode wiedergefunden. Neben der Richtigkeit der Hausmethode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten war auch die Präzision des Verfahrens als gering einzuschätzen. Der Variationskoeffizient, auch relative Standardabweichung genannt, unter Wiederholbedingungen der Hausmethode lag deutlich über dem der Referenzmethode und war nicht akzeptabel.

Die Ursachen für diese Beobachtungen können auf der einen Seite probenbedingt sein. Das untersuchte Sediment „Kaiserdock“ zeigt im Vergleich mit anderen Sedimenten eine sehr hohe Belastung mit TBT und anderen Butylzinnverbindungen. Daher konnte nur eine sehr geringe Einwaage bei Anwendung der Hausmethode gewählt werden. Da das untersuchte Sediment vor der Organozinnanalytik nicht getrocknet wurde und somit Inhomogenitäten wahrscheinlicher als in getrockneten Sedimenten sind, können die beobachteten analytischen Schwankungen auf unterschiedlichen Feststoffgehalten in der eingewogenen Probenmenge beruhen. Auf der anderen Seite machte die mehrfache Aufarbeitung (n=5) einer Standardlösung der Butylzinnverbindungen mit TTPT als internem Standard und ihre jeweilige Mehrfachinjektion (n=4) ein methodisch bedingtes Problem der angewendeten Hausmethode deutlich. Für jede Injektion wurde der Responsefaktor  $R_f$  jedes einzelnen Analyten nach der unten aufgeführten Gleichung ermittelt. Für jede Mehrfachinjektion (n=4) wurde anschließend der Mittelwert sowie der Variationskoeffizient dieser  $R_f$  berechnet:

$$R_f = \frac{C_A \cdot F_S}{F_A \cdot C_S}$$

mit:  $R_f$  = Responsefaktor  
 $C_A$  = Konzentration des Analyten in der Standardlösung  
 $C_S$  = Konzentration des internen Standards in der Standardlösung  
 $F_A$  = erhaltenes Signal des Analyten  
 $F_S$  = erhaltenes Signal des internen Standards

Tabelle 5-2 stellt die berechneten Mittelwerte und Variationskoeffizienten (CV) der auf den internen Standard TTPT bezogenen Responsefaktoren der einzelnen Butylzinnverbindungen gegenüber. Mittelwerte und Variationskoeffizienten der Responsefaktoren sind sowohl für die Bestimmung in Serie (d.h. je Aufarbeitung) als auch unter Wiederholbedingungen (d.h. Betrachtung der Mittelwerte aller Aufarbeitungen) angegeben. Mit Ausnahme des TTBT lag der Variationskoeffizient in der Regel deutlich über 5 % und stieg innerhalb einer Aufarbeitung mit sinkendem Alkylierungsgrad der Butylzinnverbindungen an. Das deutet darauf hin, dass für die Butylzinnverbindungen MBT, DBT und TBT das als interner Standard verwendete TTPT zu diesem Zweck nicht geeignet war. Zudem schwankte der Variationskoeffizient auch innerhalb der einzelnen Serien deutlich. Die Präzision in Serie (in Tabelle 5-2 CV je Aufarbeitung) sowie unter Wiederholbedingungen (in Tabelle 5-2 CV über alle Aufarbeitungen („gesamt“)) war nicht zufriedenstellend.



Tab. 5-2: Mittelwerte und Variationskoeffizienten der auf den internen Standard TTPT bezogenen Responsefaktoren  $R_f$  der Butylzinnverbindungen

Aufarbeitung	MBT		DBT		TBT		TTBT	
	$R_f$	CV [%]	$R_f$	CV [%]	$R_f$	CV [%]	$R_f$	CV [%]
1 (n=4)	7,10	33,4	3,19	31,6	1,21	20,4	0,91	6,6
2 (n=4)	6,42	23,6	2,44	10,6	1,42	8,6	0,96	2,1
3 (n=4)	5,43	29,2	2,41	25,3	1,04	5,2	0,82	4,8
4 (n=4)	6,68	8,1	2,52	3,6	0,93	1,8	0,76	3,3
5 (n=4)	6,43	20,6	3,88	27,8	1,12	9,7	0,92	16,3
gesamt (n=5)	6,41	9,6	2,89	22,2	1,14	16,0	0,87	9,2

(injizierter Gehalt je Organozinnverbindung: 7,5 Pg Organozinnkation (OZK))

Diese Überprüfung der Leistungsfähigkeit einer Methode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten zeigte Optimierungsbedarf in verschiedenen Punkten:

- Die Extraktionseffizienz des wichtigsten Analyten TBT war nicht ausreichend.
- Auch die Präzision der Bestimmung der Butylzinnverbindungen ist sowohl hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Aufarbeitung als auch der Messung noch zu verbessern.
- Die Verwendung des internen Standards TTPT war nicht ausreichend, vielmehr sollte wie im DIN 38407-13-Verfahren [87] ein dem Alkylierungsgrad des einzelnen Analyten entsprechender interner Standard eingesetzt werden.

Zur Überprüfung von Richt-, Zielwerten, Qualitätszielen sowie anderen Vorgaben ist ein analytisches Verfahren notwendig, dessen Richtigkeit und Präzision nachgewiesen ist und mindestens als akzeptabel eingestuft werden können. Die Übertragung der an der TU Hamburg-Harburg bestehenden analytischen Methode für die Matrix Wasser auf die Matrix Sediment führte nicht zu solchen akzeptablen Verfahrensmerkmalen. Die Fortentwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur Bestimmung von TBT und seinen Abbauprodukten DBT und MBT sowie des Ausgangsprodukts seiner Herstellung (TTBT) in Sedimenten soll somit ein Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit sein.

## 5.2 Allgemeine Vorgehensweise

Die Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten lässt sich allgemein in drei Bereiche aufteilen: Probenvorbehandlung wie Trocknen und Homogenisieren, Probenaufarbeitung und Messung (vgl. auch Abbildung 5-1).

Die notwendige Fortentwicklung und Optimierung des vorgefundenen analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten wurde aus Gründen der Zweckmäßigkeit und Effektivität der vorzunehmenden Optimierung mit der Einführung der zusätzlichen internen Standards begonnen. Danach wurde die gaschromatographische Trennung und Detektion mittels AES überprüft. Sofern eine präzise und empfindliche Messung der Organozinnverbindungen sichergestellt werden konnte, wurde die Optimierung des Verfahrens unter Überprüfung der Derivatisierung fortgesetzt. Die Überprüfung der Extraktion sollte die Optimierung des analytischen Verfahrens vervollständigen. Der Erfolg der durchgeführten Optimierung wurde durch eine Validierung des gesamten Verfahrens ermittelt, die die Methodenentwicklung abschloss.

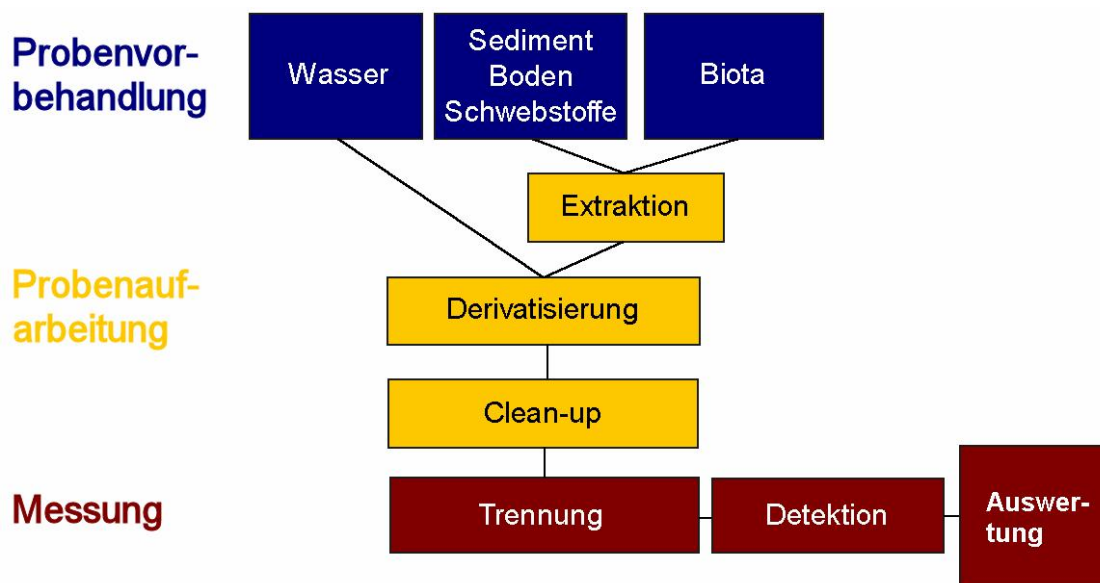


Abb. 5-1: Allgemeines Analysenschema der Bestimmung von Butylzinnverbindungen

So weit es die jeweilige Aufgabenstellung zuließ, wurde eine simultane Optimierung ausgewählter Parameter unter Verwendung eines Box-Behnken-Plans durchgeführt. Eine allgemeine Vorgehensweise einer solchen Versuchsplanung ist in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

### 5.3 Einführung weiterer interner Standards

Grundsätzlich können zwei verschiedene Arten interner Standards unterschieden werden:

- Interne Standards zur Volumenkontrolle und zum Ausgleich von Detektorschwankungen bei der Messung („Normierungsstandard“)
- Interne Standards zur Bestimmung der Wiederfindungsrate über das gesamte analytische Verfahren („Wiederfindungsstandard“)

Der interne Standard zur Volumenkontrolle und zum Ausgleich von Detektorschwankungen während der Messung wird *nach* der Probenaufarbeitung direkt vor der Messung in immer gleicher Menge hinzugegeben. Er wird häufig als „Volumenstandard“ bezeichnet. Der Begriff „Normierungsstandard“ wird hier verwendet, um deutlich zu machen, dass die ermittelten Peakflächen durch die Peakfläche dieses speziellen internen Standards derselben Messung dividiert und damit normiert werden [99]. Die so erhaltenen, auf den Normierungsstandard bezogenen Peakflächen werden im Folgenden als „normierte Peakflächen“ bezeichnet. Die allgemeinen Anforderungen an einen internen Standard für einen derartigen Einsatz sind:

- chemische Stabilität und Inaktivität
- kein Auftreten in den untersuchten Proben
- gut auswertbares Signal
- möglichst freie Lage im Chromatogramm, um Koelutionen mit den Zielanalyten zu verhindern

Zusätzlich zum Normierungsstandard, der direkt für die Quantifizierung verwendet wird, können noch weitere Verbindungen eingesetzt werden, die *vor* der Probenaufarbeitung hinzugegeben werden, um Aussagen über die Verluste der Analyten während dieser Prozedur zu treffen. Diese Herangehensweise ermöglicht die Ermittlung von Wiederfindungsraten über die gesamte Methode. Die zu diesem Zweck eingesetzten internen Standards werden daher

zur Unterscheidung vom Normierungsstandard als Wiederfindungsstandards bezeichnet. Die Berechnung mit dem Wiederfindungsstandard kann zum einen extern erfolgen. Dabei wird er analog zu den anderen Standardsubstanzen quantifiziert und das Ergebnis der Wiederfindung in Prozent angegeben. Zum anderen können die Konzentrationsangaben der untersuchten Analyten bereits über die (verminderte) Peakfläche des Wiederfindungsstandards quantifiziert und damit um die Wiederfindung korrigiert werden (interne Methode). Zu diesem Zweck eingesetzte interne Standards müssen daher eine höchstmögliche chemische Ähnlichkeit mit den Zielanalyten aufweisen, um zuverlässige Aussagen über das Verhalten dieses Analyten machen zu können.

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Butylzinnverbindungen und der zur Trennung mittels GC notwendigen Derivatisierung der Organozinnverbindungen ergeben sich weitere spezielle Anforderungen an die Organozinnverbindungen, die als interne Standards ausgewählt werden sollen. Der Normierungsstandard kann nur in vollalkylierter Form eingesetzt werden. Die Wiederfindungsstandards sollten dem Alkylierungsgrad des Analyten entsprechen, zu dessen Bestimmung der Wiederfindungsrate sie verwendet werden. Daher sollen zukünftig je eine Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylzinnverbindung als Wiederfindungsstandard eingesetzt werden. Für die Analyten TTBT und TBT stehen entsprechende Organozinnverbindungen in Form von Tetrapropylzinn (TTPT) und Tripropylzinnchlorid (TPTCl) zur Verfügung, die bereits in der Hausmethode eingesetzt wurden. Diese weisen aufgrund der nur um ein Kohlenstoffatom verringerten Alkylreste eine höchstmögliche chemische Ähnlichkeit mit den Butylzinnverbindungen auf. Mono- und Dipropylzinnverbindungen sind kommerziell nicht erhältlich. Daher wurde hier auf die auch in den DIN-Verfahren [88, 89] verwendeten und somit erprobten Organozinnverbindungen Monoheptylzinntrichlorid (MHTCl<sub>3</sub>) und Diheptylzindichlorid (DHTCl<sub>2</sub>) zurückgegriffen. Der im Gegensatz zu TTPT/TTBT und TPT/TBT größere Unterschied der chemischen Eigenschaften wie Polarität und Flüchtigkeit zwischen diesen Wiederfindungsstandards und ihren entsprechenden Butylzinnverbindungen MBT und DBT muss bei der Bewertung des analytischen Verfahrens gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Kommerziell in entsprechender Reinheit erhältlich ist weiterhin Tetrapentylzinn (TTPeT). Diese vollalkylierte Organozinnverbindung kann als Normierungsstandard eingesetzt werden. Tabelle 5-3 gibt einen Überblick über die bei der Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten mittels GC-AED zu bestimmenden Analyten und internen Standards. Abbildung 5-2 zeigt ein entsprechendes, mittels GC-AED aufgenommenes Chromatogramm der Organozinnverbindungen nach Derivatisierung mittels NaBEt<sub>4</sub>.

Tab. 5-3: Analyten und interne Standards der Bestimmung von Butylzinnverbindungen

Analyt		Wiederfindungsstandard		Normierungsstandard
vor Derivatisierung <sup>1</sup>	nach Derivatisierung <sup>1</sup>	vor Derivatisierung <sup>1</sup>	nach Derivatisierung <sup>1</sup>	
Monobutylzinn (MBT <sup>3+</sup> )	Monobutyltriethylzinn	Monoheptylzinn (MHT <sup>3+</sup> )	Triethylmonoheptylzinn	Tetrapentylzinn (TTPeT)
Dibutylzinn (DBT <sup>2+</sup> )	Dibutyldiethylzinn	Diheptylzinn (DHT <sup>2+</sup> )	Diethyldiheptylzinn	
Tributylzinn (TBT <sup>+</sup> )	Tributylmonoethylzinn	Tripropylzinn (TPT <sup>+</sup> )	Monoethyltripropylzinn	
Tetrabutylzinn (TTBT)	Tetrabutylzinn	Tetrapropylzinn (TTPT)	Tetrapropylzinn	

<sup>1</sup> unter Anwendung der NaBEt<sub>4</sub>-Methode

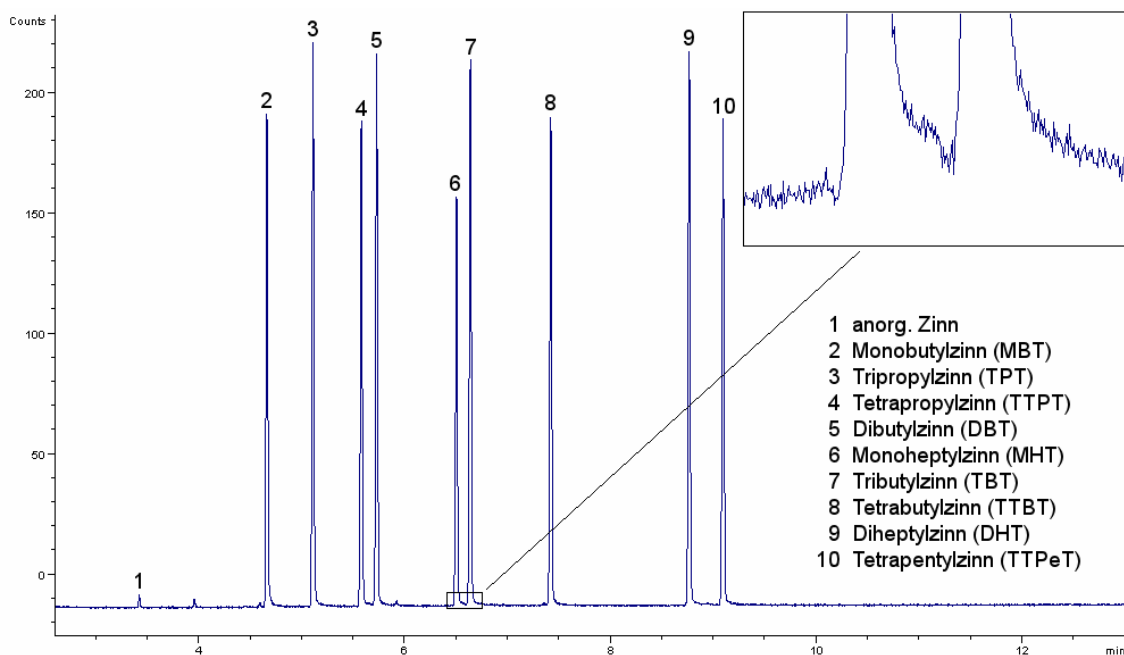


Abb. 5-2: GC-AED-Chromatogramm der Organozinnverbindungen nach Derivatisierung mit  $\text{NaBEt}_4$  (injizierter Gehalt: je 500 pg Sn; anorganisches Zinn als Blindwert)

#### 5.4 Optimierung der kapillargaschromatographischen Trennung und Detektion mittels Atomemissionsspektrometrie (AES)

Die für die kapillargaschromatographische Trennung und Detektion mittels AES der Organozinnverbindungen maßgeblichen und somit in eine Methodenentwicklung und –optimierung einzubeziehenden Elemente sind:

- Probenaufgabe
- Chromatographischer Trennvorgang:
  - mobile Phase
  - stationäre Phase (chemische Beschaffenheit und Dicke)
  - Temperatur während des chromatographischen Vorgangs
- Detektion
- Datenaufnahme und –auswertung

Bestimmte Anforderungen an die einzubeziehenden Elemente ergeben sich aus der Natur des eingesetzten GC-AED-Systems. Da das mikrowelleninduzierte Heliumplasma das Herzstück des AED darstellt, kann als mobile Phase auch nur Helium eingesetzt werden. Die sonst ebenfalls in der GC üblichen Trägergase Stickstoff und Wasserstoff eignen sich nicht. Auch der Einsatz von Trennsäulen wird durch die Anforderungen des AED begrenzt. So können sogenannte Wide-bore-Säulen aufgrund ihres großen (Innen-) Durchmessers nicht verwendet werden.

Die Dicke und die chemische Beschaffenheit der stationären Phase sowie das Verhältnis von mobiler zu stationärer Phase, steuerbar über den Säuleninnendurchmesser, sind für das Trennverhalten und die Leistungsfähigkeit der Säule von entscheidender Bedeutung. Als stationäre Phasen für die GC werden im Allgemeinen überwiegend thermisch stabile, hochmolekulare, flüssige Polysiloxane und Polyethylenglykole verwendet. Die Art und der Anteil der auch gemischt einsetzbaren Seitengruppen (Methyl, Phenyl, Vinyl, Cyanopropyl, -ethyl u.a.) bestimmt die Polarität und Stabilität. Für allgemeine Anwendungen werden i.d.R. Dimethylpolysiloxane (100 % Methyl) und auch Methylphenylsiloxane (5 % Phenyl, 95 %

Methyl) als unpolare Phasen (vgl. auch Abbildung 5-3) eingesetzt. Diese Phasen werden für beginnende Optimierungen empfohlen und auch häufig bei der gaschromatographischen Trennung von Organozinnverbindungen eingesetzt [79, 84]. Da erste, vielversprechende Erfahrungen mit einer Säule dieser Art (Dimethylpolysiloxan (100 % Methyl), Säulenlänge 25 m, Säuleninnendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,17  $\mu\text{m}$ ) bereits vorlagen [96, 97, 98], wurde in diesem Bereich vorerst kein Optimierungsbedarf gesehen.

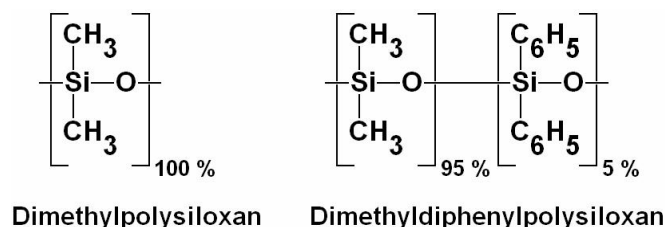


Abb. 5-3: Struktur verschiedener Polysiloxan-Polymere

Je nach Problemstellung stehen für die Probenaufgabe bei der GC im Allgemeinen verschiedene Lösungsmöglichkeiten zur Verfügung. Bei Aufgabe der Analyten auf die Trennsäule mittels Splitless-Injektion kann die injizierte Probe restlos erfasst werden. Diese Technik wird daher vor allem für Konzentrationen im Spurenbereich angewendet. Nichtflüchtige Substanzen werden im Liner zurückgehalten. Eine mögliche Diskriminierung vor allem der weniger flüchtigen Probenbestandteile während der Injektion wird minimiert [100]. Bei hochbelasteten Proben ist es möglich, mittels Split-Injektion nur einen Anteil der injizierten Probe auf die Trennsäule aufzubringen. Nachteilig ist hier die höhere Wahrscheinlichkeit systematischer Fehler bei der quantitativen Erfassung vor allem bei Analyten mit stark unterschiedlicher Flüchtigkeit, da es hier zu Diskriminierungen der zu analysierenden Komponenten kommen kann [101]. Weitere Injektionsmethoden sind die PTV-Injektion (Programmed Temperature Vaporisation), bei der die Probe in einen kalten Injektorraum eingespritzt wird, der nach der Injektion bei geschlossenem oder offenem Splitausgang sehr schnell aufgeheizt werden kann, sowie die On-Column-Probenaufgabe, bei der die Probe direkt in die Kapillarsäule injiziert wird. Nachteilig ist hier eine schnelle Verunreinigung der Trennsäule bei ungenügender Probenaufbereitung.

Zur Bestimmung von Organozinnverbindungen werden die Proben meist mittels Splitless-Injektion auf die Trennsäule aufgegeben [79, 84]. Das in dieser Arbeit eingesetzte GC-System war mit einem Split/Splitless-Injektor ausgestattet. Eine Optimierung der Probenaufgabe erfolgte daher für die Parameter, die die Splitless-Injektion bestimmen. Auch die Bedingungen der Detektion mittels AES wurden einer Überprüfung und simultanen Optimierung unterzogen. Die weitgehend unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans (vgl. Abschnitt 4.1.2) erzielten Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

### 5.4.1 Probenaufgabe mittels Splitless-Injektion

#### 5.4.1.1 Auswahl des Optimierungsziels und Versuchsplanung

„If the column is described as the heart of chromatography, then sample introduction may, with some justification, be referred to as the Achilles heel.“ Dieses Zitat [102] weist die quantitative und nicht-diskriminierende Probenaufgabe als besonders kritischen und fehlerträchtigen Schritt der GC-Analyse aus. Eine Optimierung der Probenaufgabe bedarf daher einer sorgfältigen Wahl der zu untersuchenden Faktoren sowie des experimentellen Untersuchungsraums. Ziel der Optimierung ist es, die Empfindlichkeit bei gleichzeitig guter Präzi-

sion der Messung (Variationskoeffizient  $< 5\%$ ) zu erhöhen. Die Güte der chromatographischen Trennung sollte sich dabei nach Möglichkeit nicht verändern.

Die Probenaufgabe erfolgte aus Gründen der Empfindlichkeit der Messung im Splitless-Modus. Zur Auswahl der zu optimierenden Faktoren sind Kenntnisse über die Funktionsweise des Splitless-Injektors sehr hilfreich:

Bei der Splitless-Injektion wird der Splitausgang kurz vor der Probenaufgabe geschlossen. Die Probe wird dann in einen heißen Injektorraum injiziert, Probe und Lösungsmittel verdampfen hier, vermischen sich mit dem Trägergas und werden mit dem Trägergasdurchfluss in die Säule gespült. Eine zu hohe Injektortemperatur verursacht starken Rückschlag. Dadurch kann eine nicht zu vernachlässigende Probemenge durch das Septum oder den Splitausgang verloren gehen. Außerdem ist es wichtig, dass die Trennsäule auf eine Temperatur unterhalb des Siedepunkts des verwendeten Lösungsmittels temperiert wird. In diesem Fall kondensiert das Lösungsmittel am Anfang der Trennsäule und bildet hier eine Art stationäre Phase, so dass flüchtige Probenbestandteile, die im Injektorraum verdampft sind, in dem gebildeten Flüssigkeitsfilm gut zurückgehalten und so wieder konzentriert werden können (Lösungsmittelleffekt, „Solvent Trapping“) [100]. Jeder Prozess, der die Länge des Films erhöht, erhöht auch die Peakbreite im Chromatogramm. Probenkomponenten, deren Siedepunkt mindestens  $150\text{ °C}$  über der Anfangstemperatur der Trennsäule liegt und die ebenfalls im Injektorraum verdampft sind, kondensieren an der Spitze der kühleren Trennsäule und werden so ebenfalls aufkonzentriert (Kühlfalleneffekt, „Cold Trapping“) [100]. Nach Ablauf dieser beiden Prozesse kann das Splitventil wieder geöffnet werden, so dass im Liner verbleibende Lösungsmittel- und Probendämpfe am Splitausgang ausgespült werden. Die Ofentemperatur kann nun erhöht werden. Der in der Trennsäule gebildete Flüssigkeitsfilm des Lösungsmittels verdampft mit zunehmender Temperatur der Trennsäule und der chromatographische Prozess zur Trennung der Analyten beginnt bei geringer Bandbreite.

Aufgrund der beschriebenen Funktionsweise des Splitless-Injektors wurden folgende Faktoren für die Optimierung der Probenaufgabe ausgewählt:

- Injektortemperatur:  
Probe und Lösungsmittel müssen weitgehend vollständig im beheizten Injektorraum verdampfen, die zu analysierenden Probenbestandteile dürfen jedoch nicht thermisch zersetzt werden.
- Einlassdruck:  
Dieser bestimmt den Trägergasfluss, mit dem die Analyten und das Lösungsmittel auf die Säule übertragen werden, und auch die Flussrate während des chromatographischen Trennvorgangs.
- Purge Time:  
Innerhalb dieser Zeitspanne nach erfolgter Injektion sollte das „Solvent Trapping“ sowie das „Cold Trapping“ der zu untersuchenden Probenkomponenten erfolgt sein.
- Purge Flow:  
Mit diesem Gasfluss am Splitausgang werden nach Ablauf der „Purge Time“ im Injektorraum verbliebene Lösungsmittelreste ausgespült.

Die Optimierung der ausgewählten Faktoren bei der Probenaufgabe erfolgte unter Anwendung eines Box-Behnken-Versuchsplans (vgl. Abschnitt 4.1.2). Unter Berücksichtigung der typischerweise in der Literatur zum Thema Organozinnanalytik mittels GC für die ausgesuchten Faktoren gefundenen Werte wurden die in Tabelle 5-4 angegebenen Faktorstufen gewählt. Die durchzuführenden Versuche finden sich entsprechend in Tabelle 4-1.

Tab. 5-4: Faktoren und Faktorstufen zur Optimierung der Splitless-Injektion unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans

Faktor	Faktorbezeichnung *	Einheit	Faktorstufen		
			- 1	0	+ 1
A	Injektortemperatur („TEMP“)	°C	170	250	320
B	Einlassdruck („DRUCK“)	psi **	6	15	24
C	Purge Flow („FLOW“)	mL/min	5	20	35
D	Purge Time („TIME“)	min	0,1	1,0	2,0

\* in ( ) Kurzbezeichnung des Faktors zur Auswertung mit Statistica (vgl. auch Abb. 5-4 und 5-5)

\*\* 1 psi = 0,06895 bar

Als Maß für die Empfindlichkeit der Messung wurden die absoluten Peakflächen der einzelnen Analyten herangezogen, als Maß für die Präzision der Messung diente der Variationskoeffizient der absoluten Peakflächen von drei Injektionen einer Organozinnstandardlösung mit der Konzentration 50 ng Sn/mL je Analyt. Da der Gasfluss durch den Injektor bei der Probenaufgabe, bedingt durch den Einlassdruck, auch dem Gasfluss durch die Trennsäule entspricht, war neben den Zielgrößen Empfindlichkeit und Präzision der Messung auch der Einfluss auf die Chromatographie der Organozinnverbindungen zu untersuchen. Dieser ist an der Peakform erkennbar. Generell bewirken höhere Durchflussraten durch eine etwas „kompaktere“ Probenaufgabe bessere Peakformen, da Diffusionsprobleme, die zu einer Peakverbreiterung führen, minimiert werden können [100]. Daher wurde als dritte Zielgröße neben dem Mittelwert der Peakflächen und dem Variationskoeffizienten auch das Verhältnis von Peakhöhe zu –breite als Maß für eine Peakverbreiterung gewählt.

#### 5.4.1.2 Auswertung und Ergebnisse

Die experimentellen Bedingungen sowie die Messergebnisse finden sich in Abschnitt 11.3.1. Die Auswertung des Box-Behnken-Plans erfolgt hier, stellvertretend für alle untersuchten Organozinnverbindungen, am Beispiel des TBT. Aussagen über die Stärke des Einflusses der untersuchten Faktoren auf die Zielgröße werden mit Hilfe von sogenannten Pareto-Diagrammen der standardisierten Effekte gemacht. Diese Diagramme für die Zielgrößen Variationskoeffizient, Mittelwert der absoluten Peakflächen sowie das Verhältnis von Peakhöhe zu –breite des Analyten TBT als Maße für die Präzision, Empfindlichkeit der Messung und Peakverbreiterung (vgl. Abbildung 5-4) zeigten:

- Der Faktor „Purge Flow“ (Flow) wies bei der Optimierung der Probenaufgabe der Organozinnverbindungen keine große Bedeutung auf. Sowohl bei der Betrachtung der linearen als auch der quadratischen Abhängigkeit war ein signifikanter Einfluss auf die Empfindlichkeit und Präzision der Messung sowie auf eine Peakverbreiterung nicht nachweisbar.
- Für die Faktoren Injektortemperatur (Temp) und Einlassdruck (Druck) war ein signifikanter Einfluss auf die Präzision und Empfindlichkeit der Messung nachweisbar. Bei der Betrachtung der Messempfindlichkeit war dagegen auch der Faktor Purge Time zu berücksichtigen.
- Für die Faktoren Injektortemperatur (Temp) und „Purge Time“ (Time) war ein signifikanter Einfluss auf eine Peakverbreiterung während des chromatographischen Trennvorgangs nachweisbar. Für den Faktor Einlassdruck (Pressure) konnte jedoch kein signifikanter Einfluss nachgewiesen werden.
- Für die anderen Analyten ergaben sich ähnliche Tendenzen (vgl. Abschnitt 11.3.1).

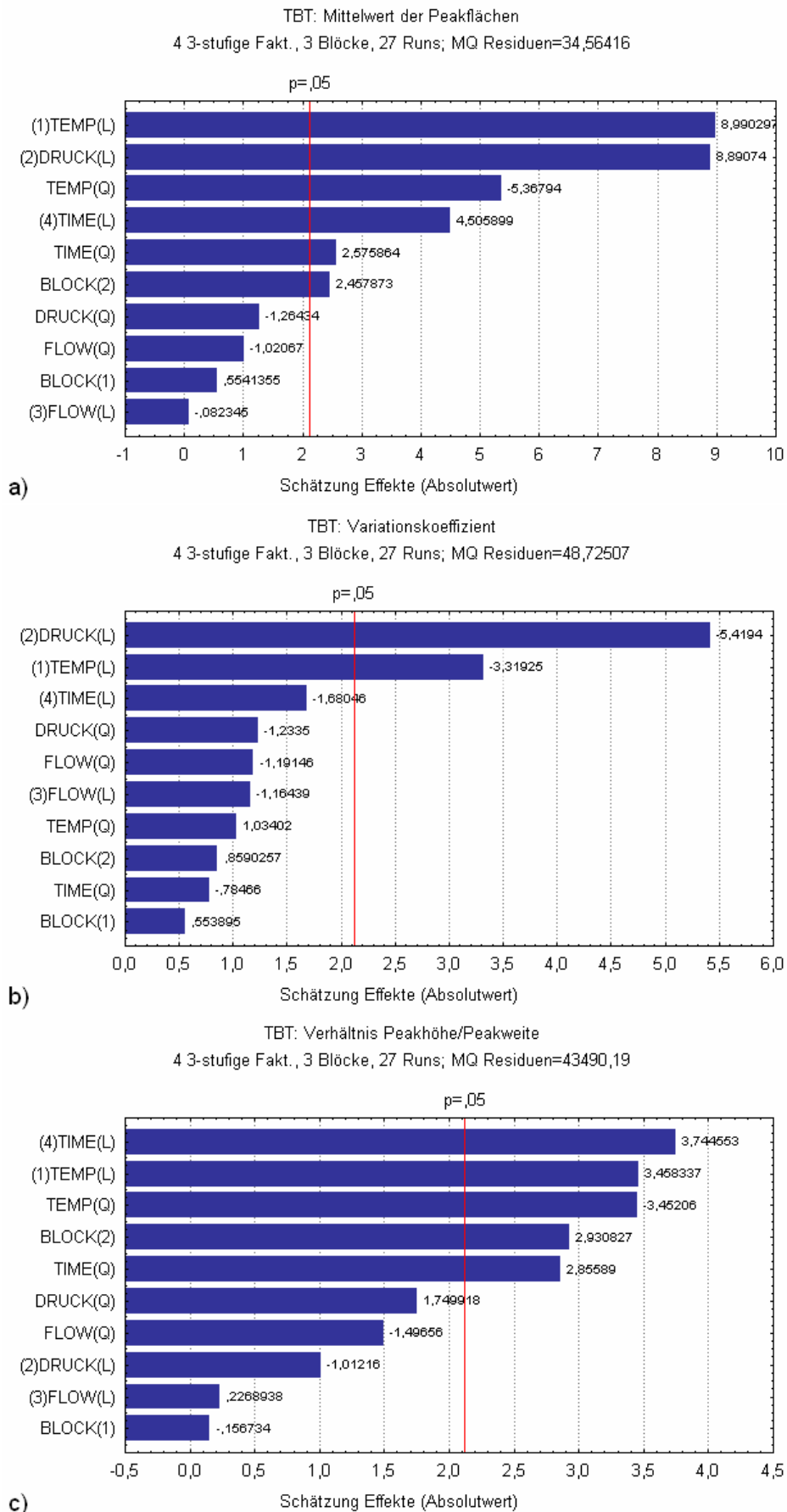


Abb. 5-4: Pareto diagramme der standardisierten Effekte auf die Messempfindlichkeit (a), Präzision (b) und Peakverbreiterung (c) des Analyten TBT (Faktorbezeichnungen vgl. Tab. 5-4)



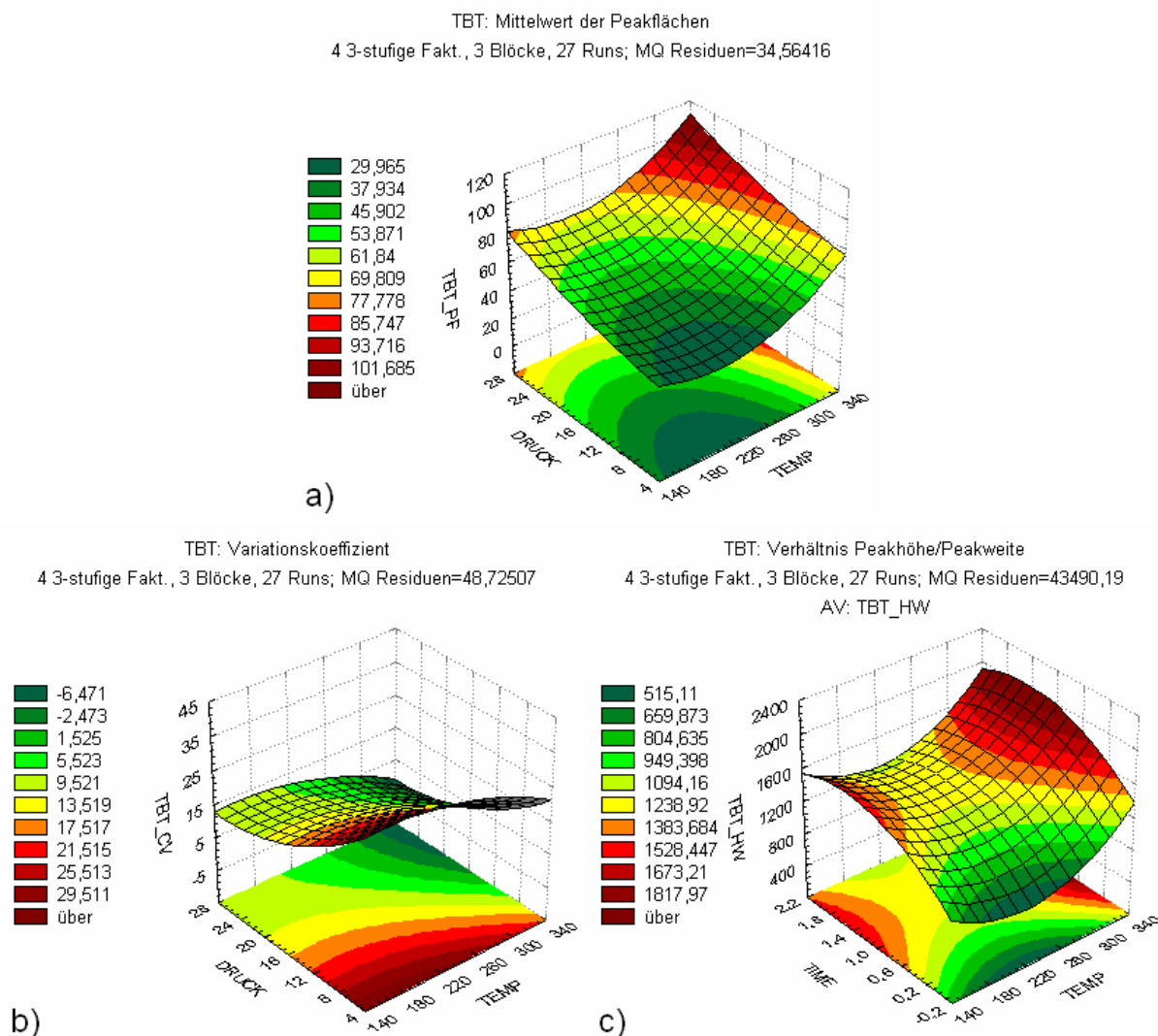


Abb. 5-5: 3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Probenaufgabe (Faktorbezeichnungen und Einheiten vgl. Tab. 5-4)

a) Einfluss von Injektortemperatur und Einlassdruck auf die Messempfindlichkeit des Analyten TBT, dargestellt als Zielgröße Mittelwert der Peakflächen (Angaben in counts x s)  
(Purge Flow: 20 mL/min; Purge Time: 1,0 min)

b) Einfluss von Injektortemperatur und Einlassdruck auf die Präzision des Analyten TBT, dargestellt als Zielgröße Variationskoeffizient (Angaben in %)  
(Purge Flow: 20 mL/min; Purge Time: 1,0 min)

c) Einfluss von Injektortemperatur und Purge Time auf eine Peakverbreiterung des Analyten TBT, dargestellt als Zielgröße Verhältnis Peakhöhe zu -breite (Angaben in counts x s<sup>-1</sup>)  
(Purge Flow: 20 mL/min; Einlassdruck: 15 psi)

Die optimalen Einstellungen für die Probenaufgabe der Organozinnverbindungen können 3D-Flächenplots entnommen werden. Ziel dieser Optimierung war es, eine Kombination der vier Faktoren zu finden, bei der der Variationskoeffizient möglichst weniger als 5 % beträgt und bei allen Analyten ähnlich klein ist. Dabei sollte die Empfindlichkeit der Messung möglichst groß sein. Die Zielgröße Mittelwert der Peakflächen bei einer bestimmten Faktorkombination sollte somit möglichst hoch sein, für die Zielgröße Variationskoeffizient wurde dagegen ein Minimum gesucht. Eine Peakverbreiterung in den Chromatogrammen sollte nach Möglichkeit ebenfalls nicht festzustellen sein, d.h. das Verhältnis von Peakhöhe zu -breite sollte möglichst hoch sein. Die Betrachtung der 3D-Flächenplots zeigte (vgl. Abbildung 5-5):

Mittels Paretodiagramm der standardisierten Effekte konnte festgestellt werden, dass der Faktor „Purge Time“ lediglich auf die Zielgröße Verhältnis von Peakhöhe zu –breite einen signifikanten Einfluss ausübte. Im Bereich von 1,4 bis 1,6 min wurde für diesen Faktor ein Maximum gefunden (vgl. Abbildung 5-5c). Dieses Maximum war nicht besonders stark ausgeprägt, so dass eine geringe Veränderung des Faktors eine eher vernachlässigbare Änderung der Zielgröße bewirkt. Im Hinblick auf die Robustheit der Messmethode stellt dies einen Vorteil dar. Für den Faktor Injektortemperatur wurde ein Minimum im Bereich von etwa 220 °C gefunden. Bei einem weiteren Anstieg der Injektortemperatur erhöhte sich auch das Verhältnis von Peakhöhe zu –breite. Ein optimaler Wert der Injektortemperatur konnte für die Zielgröße Verhältnis von Peakhöhe zu Peakbreite nicht festgelegt werden.

Bei einer Kombination eines hohen Einlassdrucks mit einer hohen Injektortemperatur war sowohl die Präzision als auch die Empfindlichkeit der Messung des TBT hoch. Dabei wies die Injektortemperatur ein Minimum für die Empfindlichkeit der Messung im Bereich um 220 °C auf. In diesem Bereich war auch die Präzision der Messung verschlechtert. Die Empfindlichkeit der Messung nahm mit steigendem Einlassdruck nahezu linear zu, dabei stieg auch die Präzision der Messung. Diese Zunahme war jedoch nicht so stark ausgeprägt.

Während für den Faktor „Purge Time“ recht einfach ein optimaler Wert ermittelt werden konnte, erforderte vor allem die Optimierung von Injektortemperatur und Einlassdruck ein sorgfältiges, gegenseitiges Abwägen der Einflüsse sowohl auf alle Zielgrößen als auch für alle Analyten. Diese komplexe Auswertung mit dem oben genannten Ziel führte noch nicht zu einer vollständigen Angabe aller optimalen Einstellungen der Faktoren bei der Probenaufgabe. Für den Faktor Injektortemperatur konnten zwei Werte (265 und 290 °C) als mögliche Alternativen ermittelt werden. Somit ergaben sich als semioptimierte Faktorkombinationen für die Probenaufgabe zwei verschiedene Möglichkeiten (vgl. Tabelle 5-5), die noch einmal experimentell abgesichert und mit der bisherigen Methode verglichen werden sollten.

Tab. 5-5: Semioptimierte Faktoreinstellungen bei der Probenaufgabe (Faktorkombination 1 und 2) im Vergleich mit den nicht optimierten Bedingungen

	Faktorkombination 1	Faktorkombination 2	nicht optimierte Bedingungen
Injektortemperatur [°C]:	265	290	280
Einlassdruck [psi *]:	19,2	19,2	7,2
Purge Time [min]:	1,55	1,55	1,10
Purge Flow [mL/min]:	24,5	24,5	20,0

\* 1 psi = 0,06895 bar

#### 5.4.1.3 Experimentelle Absicherung

Zur experimentellen Absicherung der mittels Anwendung eines Box-Behnken-Plans ermittelten semioptimierten Faktoren der Probenaufgabe mittels Splitless-Injektion wurde eine Organozinnstandardlösung unter Berücksichtigung der in Tabelle 5-5 aufgeführten Bedingungen bei der Probenaufgabe mehrfach gemessen (3 Injektionen/Messung, 3 Messungen). Für jede der injizierten Organozinnverbindungen wurde der Mittelwert der absoluten Peakflächen als Maß für die Empfindlichkeit sowie der Variationskoeffizient dieser Peakflächen als Maß für die Präzision der Messung berechnet. Tabelle 5-6 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tab. 5-6: Ergebnisse der experimentellen Absicherung der semioptimierten Faktoren der Probenaufgabe (Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.)

	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
	Mittelwert der Peakfläche [counts x s]							
Faktorkombination 1	60,1	65,4	73,7	58,4	61,0	64,0	65,0	61,5
Faktorkombination 2	58,7	63,1	72,2	57,0	59,8	62,6	63,5	60,7
Nicht optimierte Bedingungen	37,0	43,4	50,5	38,1	41,0	44,5	47,3	44,4
	Variationskoeffizient [%]							
Faktorkombination 1	1,33	1,81	0,99	1,30	0,97	1,16	1,23	0,68
Faktorkombination 2	4,03	5,33	3,93	3,49	3,97	4,09	4,68	4,60
Nicht optimierte Bedingungen	6,39	5,34	3,44	3,19	2,17	0,86	0,65	4,01

Die Gegenüberstellung der absoluten Peakflächen zeigte eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit der Messung unter Anwendung der semioptimierten Faktoren gegenüber den nicht optimierten Bedingungen der Probenaufgabe. Dabei wies die Injektion bei einer Temperatur von 265 °C gegenüber einer Injektionstemperatur von 290 °C leichte Vorteile auf. Bezüglich der Präzision der Messung war ebenfalls ein Erfolg der Optimierung der Probenaufgabe zu erkennen. Unter Anwendung einer Injektionstemperatur von 265 °C war bei der Mehrfachinjektion ein deutlich niedrigerer Variationskoeffizient zu beobachten, der auch bei allen Analyten in einer vergleichbaren Größenordnung lag. Aus diesen Gründen wurde für die weiteren Messungen folgende Kombination der Einstellungen für Injektortemperatur, Einlassdruck, Purge Time und Purge Flow gewählt:

- Injektortemperatur: 265 °C
- Einlassdruck: 19,2 psi
- Purge Time: 1,55 min
- Purge Flow: 24,5 mL/min

#### 5.4.2 Atomemissionsspektrometrische Detektion

Die Detektion der Organozinnverbindungen erfolgte mittels AES. Ziel der Optimierung war es, die Empfindlichkeit bei gleichzeitig guter Präzision (Variationskoeffizient < 5 %) der Messung zu erhöhen. Aufgrund der in Abschnitt 3.7.5 beschriebenen Funktionsweise des AED wurden folgende Faktoren für die Optimierung der Detektion ausgewählt:

- Make-up-Fluss (gemessen am Cavity Vent sowie am Purge Vent)
- Wasserstoffanteil im Helium-Plasma
- Sauerstoffanteil im Helium-Plasma
- Cavity-Temperatur

In einer vorherigen Optimierung konnte für die Cavity-Temperatur ein Optimum von 300 °C ermittelt werden. Nach umfangreichen Umbaumaßnahmen vor allem am Gasfluss-System des AED war eine Überprüfung der Gasflüsse erforderlich. Die Teilung des Make-up-Flusses nach Durchströmen der Cavity sowie die Zugabe der Reagenzgase zum Plasma wurden jeweils unter Anwendung eines vollständig faktoriellen Versuchsplans von zwei Faktoren auf drei Stufen überprüft.

Als Maß für die Empfindlichkeit der Messung wurde die absolute Peakfläche herangezogen, als Maß für die Präzision der Messung diente der Variationskoeffizient der absoluten Peakfläche von drei Injektionen einer TTPeT-Standardlösung mit der Konzentration 200 ng Sn/mL. Die Ergebnisse bezüglich der Versuche zum Helium-Make-up-Fluss bei der Detektion des TTPeT zeigt Abbildung 5-6.

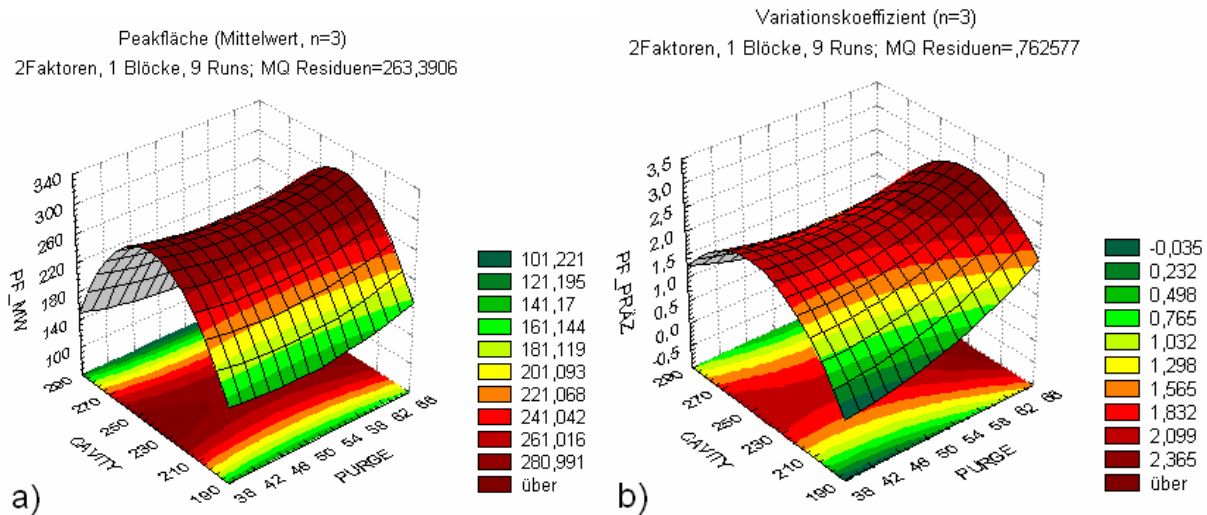


Abb. 5-6: 3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der am Cavity Vent („Cavity“) und am Purge Vent („Purge“) gemessenen Make-up-Gasflüsse auf die Messemphindlichkeit („PF\_MW“) (a) und Präzision („PF\_PRÄZ“) (b) des Analyten TTPeT  
(Angaben in counts x s („PF\_MW“), % („PF\_PRÄZ“), mL/min („Cavity“ und „Purge“))

Der am Purge Vent gemessene Gasfluss übte kaum einen Einfluss auf die Empfindlichkeit und Präzision der Detektion mittels AES aus. Der Einfluss des am Cavity Vent gemessenen Gasflusses war bei der Zielgröße der Messemphindlichkeit ausgeprägter als bei der Zielgröße der Präzision der Messung. Als optimale Bedingungen konnten folgende Einstellungen ermittelt werden:

- Make-up-Fluss, gemessen am Cavity Vent: 240 mL/min
- Gasfluss, gemessen am Purge Vent: 40 mL/min

Die Ergebnisse bezüglich der Versuche zur Zugabe der Reaktandgase Wasserstoff und Sauerstoff zum Plasma bei der Detektion des TTPeT zeigt Abbildung 5-7. Die Zugabe von Sauerstoff zum Plasma beeinflusste vor allem die Präzision der Detektion mittels AES, während der Faktor Wasserstoff mehr die Empfindlichkeit der Messung beeinflusste. Als optimale Bedingungen für die Zugabe von Wasserstoff und Sauerstoff zum Plasma konnten folgende Einstellungen ermittelt werden:

- Wasserstoff-Zugabe zum Plasma: 45 psi, d.h. H486/He492 = 11,3
- Sauerstoff-Zugabe zum Plasma: 30 psi, d.h. O725/He728 = 0,015

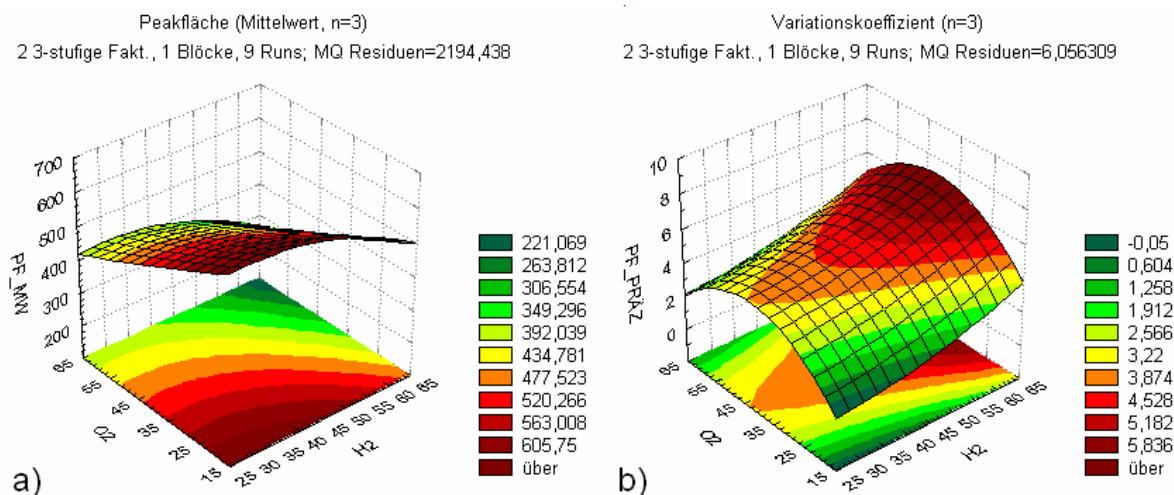


Abb. 5-7: 3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der Zugabe von Wasserstoff („H<sub>2</sub>“) und Sauerstoff („O<sub>2</sub>“) zum Plasma auf die Messemphindlichkeit („PF\_MW“) (a) und Präzision („PF\_PRÄZ“) (b) des Analyten TTPeT (Angaben in counts x s („PF\_MW“), % („PF\_PRÄZ“), psi („H<sub>2</sub>“ und „O<sub>2</sub>“))

### 5.4.3 Optimierte Messmethode zur Bestimmung der Organozinnverbindungen mittels GC-AED

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, konnte die Optimierung der Probenaufgabe im Splitless-Modus und die Detektion der Organozinnverbindungen mittels AES unter Anwendung der statistischen Versuchsplanung optimiert werden. Die so erhaltenen Geräteparameter werden im Abschnitt 11.2.1.2 zusammenfassend dargestellt.

## 5.5 Optimierung der Probenaufarbeitung zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten

### 5.5.1 Extraktreinigung

Werden bei der Extraktion der Organozinnverbindungen aus der Matrix organische Lösungsmittel eingesetzt, können auch eine Vielzahl anderer Verbindungen aus der Probe co-extrahiert werden. Dabei kann es sich auch um Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen, Kohlenwasserstoffe sowie viele andere natürliche und anthropogene Verbindungen handeln. Diese co-extrahierten Substanzen beeinflussen in der Regel das am Ende der Messung erhaltene Chromatogramm nicht sichtbar, solange die eingesetzte Detektionsmethode ausreichend selektiv ist. Wird jedoch die Kapazität der Trennsäule überschritten, kann ein hoher Anteil an Matrixkomponenten im Probenextrakt die Chromatographie negativ beeinflussen. Dies kann im Chromatogramm z.B. in Form von Peakverbreiterungen oder Retentionszeitverschiebungen sichtbar werden. Auch die Messemphindlichkeit des eingesetzten Detektors kann beeinträchtigt werden.

Aber nicht nur co-extrahierte Probenbestandteile, sondern auch bei der Probenaufarbeitung eingesetzte Chemikalien können zu einer Beeinflussung der abschließenden Messung führen: Bei der Verwendung von NaBEt<sub>4</sub> zur Derivatisierung können Boroxine in großen Mengen gebildet werden [84]. Bei Boroxinen handelt es sich um heterocyclische Verbindungen des Bors mit Sauerstoff, die als cyclische Anhydride der entsprechenden Boronsäuren (RB(OH)<sub>2</sub>) aufgefasst werden können (vgl. Abbildung 5-8). Diese Verbindungen verhalten

sich reaktiv gegenüber den stationären Phasen, die üblicherweise in der GC eingesetzt werden [84]. Daher kann in Gegenwart dieser Verbindungen eine negative Beeinflussung der Leistungsfähigkeit der Säulen nicht ausgeschlossen werden.

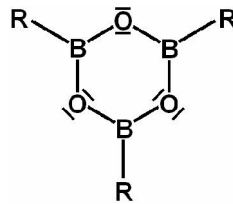


Abb. 5-8: Allgemeine Strukturformel der Boroxine

Eine Reduzierung von Fremdbestandteilen im zur Injektion bestimmten Probenextrakt ist daher generell vorteilhaft. Bei der Derivatisierung gebildete Boroxine lassen sich durch Säulenchromatographie mit gewöhnlichen Normalphasen wie Kieselgel nicht aus dem Extrakt entfernen, können aber bei einem pH-Wert über 12 zerstört werden. Vor einem Clean-up-Schritt über Kieselgel sollte daher ein zusätzlicher basischer Waschschrift zur Extraktreinigung eingeführt werden. Nach der Derivatisierung mit  $\text{NaBEt}_4$  und Extraktion der derivatisierten Organozinnverbindungen mit Hexan wurde daher die organische Phase zusätzlich mit Natriumhydroxid-Lösung ( $\text{NaOH}$ , 2 mol/L) geschüttelt und nach erfolgter Phasentrennung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel weiter aufgereinigt. Die ethylierten Organozinnverbindungen wurden durch den zusätzlichen Waschschrift nicht beeinflusst. Die Behandlung mit  $\text{NaOH}$ -Lösung führte auch zu einer Entfernung von sauren, co-extrahierten Verbindungen aus dem Extrakt.

Ein direkter Einfluss auf die Messempfindlichkeit und Präzision der Messung von Organozinnverbindungen mittels GC-AED konnte bei der Behandlung der Hexan-Extrakte mit  $\text{NaOH}$ -Lösung nicht festgestellt werden. Der zusätzliche Waschschrift führte aber aufgrund von deutlich längeren Zeitintervallen zwischen notwendigen Wartungen des Messsystems – sowohl bezüglich des Injektors, als auch der Trennsäule und des AED – zu einer verbesserten Langzeitstabilität des GC-AED-Systems.

### 5.5.2 Einfluss des Komplexbildners Tropolon

Zur Erhöhung der Extraktionsausbeuten der ionischen Organozinnspezies – vor allem des MBT – werden häufig Komplexbildner wie Tropolon (2-Hydroxy-2,4,6-cycloheptatrienon) eingesetzt, so auch beim von Ceulemans et al. [89] beschriebenen Verfahren (vgl. Abschnitt 3.7.6). Bei Anwendung dieser Extraktionsmethode in dieser Arbeit konnte ein erhöhter Wartungsaufwand am GC-AED-System festgestellt werden. Dies spiegelte sich in kurzen Intervallen zwischen notwendigen Auswechselungen des Liners (Injektionssystem) sowie des Flugschefilters, der der „Discharge Tube“ des AED nachgeschaltet ist, wider.

Die Ursache für den erhöhten Wartungsaufwand konnte durch zwei Experimente festgestellt werden: Eine Organozinnstandardlösung in Hexan wurde mit Tropolon versetzt, so dass die Endkonzentration an Tropolon der Konzentration entsprach, wie sie bei der Extraktion einer Probe unter den Bedingungen von Ceulemans et al. [89] erhalten worden wäre. Eine weitere Organozinnstandardlösung wurde ohne Tropolon-Zusatz erstellt. Beide Lösungen wurden nach Derivatisierung mit  $\text{NaBEt}_4$  mittels GC-AED untersucht. Neben der Detektion von Zinn zum Nachweis der Organozinnverbindungen wurde bei sonst gleichen Detektionsbedingungen auch Kohlenstoff bei der spezifischen Wellenlänge von 193 nm detektiert. Dabei werden neben den Organozinnverbindungen auch alle weiteren kohlenstoffhaltigen Verbindungen

erfasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-9 dargestellt. In einem weiteren Experiment wurde ein Aliquot der Organozinnstandardlösung mit Tropolon-Zusatz ohne weitere Derivatisierung mittels GC-AED untersucht, ein zweites Aliquot wurde mit  $\text{NaBEt}_4$  derivatisiert und anschließend mittels GC-AED bei der für Kohlenstoff spezifischen Wellenlänge untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-10 dargestellt.

Die mittels Detektion von Kohlenstoff erhaltenen Chromatogramme zeigen, dass die in Gegenwart von Tropolon aufgearbeitete Organozinnstandardlösung im Vergleich zur Tropolon-freien Lösung eine Vielzahl kohlenstoffhaltiger Verbindungen enthält (vgl. Abbildung 5-9, rot unterlegtes Chromatogramm für die Tropolon-haltige Lösung und gelb unterlegtes Chromatogramm für die Tropolon-freie Lösung). Nicht Basislinien-getrennte Peaks und die bergförmige Erhöhung der Basislinie sind ein Indiz für eine hohe Konzentration an kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Dieser Anteil organischer Verbindungen entstand erst während der Derivatisierung (vgl. Abbildung 5-10). Es ist daher davon auszugehen, dass aufgrund einer Reaktion von Tropolon mit dem Derivatisierungsmittel  $\text{NaBEt}_4$  zahlreiche organische Reaktionsprodukte entstehen können.

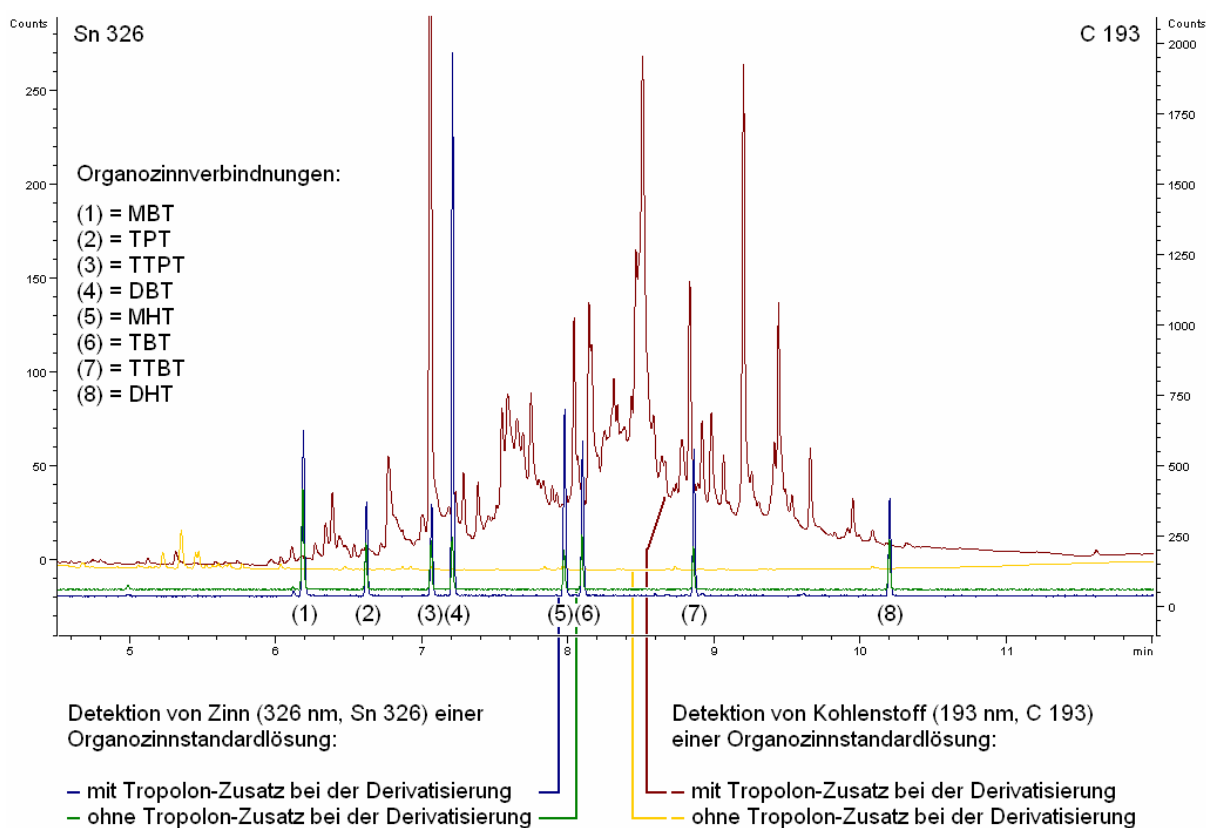


Abb. 5-9: Detektion von Zinn (326 nm) und Kohlenstoff (193 nm) einer Organozinnstandardlösung, aufgearbeitet in Gegenwart und Abwesenheit von Tropolon im Extraktionsmittel

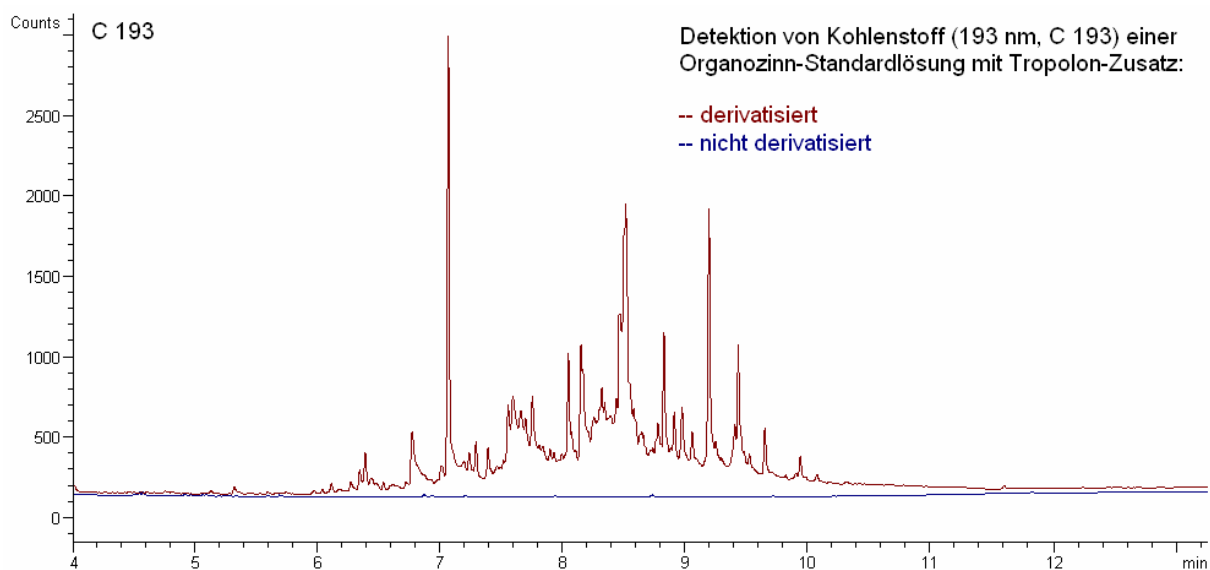


Abb. 5-10: Detektion von Kohlenstoff (193 nm) einer Organozinnstandardlösung, aufgearbeitet in Gegenwart von Tropolon im Extraktionsmittel, derivatisiert und nicht derivatisiert

Abbildung 5-9 zeigt neben der Gegenwart einer Vielzahl an kohlenstoffhaltigen Verbindungen in der Injektionslösung auch eine Steigerung der Messempfindlichkeit der Organozinnverbindungen. Wie Tabelle 5-7 zeigt, führte dies jedoch zu unterschiedlichen Veränderungen des Responses der einzelnen Analyten und ihren entsprechenden internen Standards bei der Messung mittels GC-AED.

Tab. 5-7: Veränderung des Responses der Standardlösung mit Tropolon gegenüber der Standardlösung ohne Tropolon

Organozinnverbindung		Responseänderung ( $R_{f,tropolonhaltig}/R_{f,tropolonfrei}$ )
Monobutylzinn, MBT	(A)	2,4
Monoheptylzinn, MHT	(I)	7,6
Dibutylzinn, DBT	(A)	10,7
Diheptylzinn, DHT	(I)	4,1
Tributylzinn, TBT	(A)	4,7
Tripropylzinn, TPT	(I)	2,8
Tetrabutylzinn, TTBT	(A)	4,8
Tetrapropylzinn, TTPT	(I)	2,9

A=Analyt      I=interner Standard

Wie gezeigt, wurde der überwiegende Anteil an organischer Substanz während der Derivatisierung mit  $\text{NaBEt}_4$  gebildet. Diese Reaktionsprodukte des Derivatisierungsmittels und Tropolon wurden mit den Organozinnverbindungen co-extrahiert. Durch Überprüfung der Reaktionsbedingungen während der Derivatisierung sollte die Bildung der zahlreichen kohlenstoffhaltigen Verbindungen während der Derivatisierung in Gegenwart von Tropolon minimiert werden.



### 5.5.3 Reaktionsbedingungen der Derivatisierung

#### 5.5.3.1 Auswahl des Ziels der Überprüfung und Versuchsplanung

Wie in Abschnitt 3.7.3 beschrieben, stehen zur Derivatisierung der Organozinnverbindungen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde die  $\text{NaBEt}_4$ -Methode eingesetzt. Diese bietet gegenüber einer Hydrierung der Organozinnverbindungen den Vorteil einer geringeren Flüchtigkeit der Derivate. Gegenüber einer Alkylierung mit Grignard-Reagenzien weist  $\text{NaBEt}_4$  den Vorteil auf, dass die Derivatisierung auch in Gegenwart protischer Lösungsmittel durchgeführt werden kann, so dass überschüssiges Derivatisierungsmittel nicht durch einen Säurezusatz zerstört und in ein organisches Lösungsmittel re-extrahiert werden muß.

Ziel der Überprüfung der Derivatisierung der Butylzinnverbindungen war die Reduktion der Bildung von Nebenprodukten bei der Derivatisierung in Gegenwart des Komplexbildners Tropolon sowie die Überprüfung der Reaktionsbedingungen der angewandten Hausmethode [98]. Daher wurde in die Optimierung der Faktoren, die die Derivatisierung charakterisieren, auch die Tropolonkonzentration im Extraktionsmittel als Einflussgröße einbezogen. Im Rahmen dieser Optimierung wurden Organozinnstandardlösungen gemäß eines Versuchsplans nach Box und Behnken aufgearbeitet und die Wiederfindungsraten der Analyten mittels einer gleichzeitig aufgestellten Kalibrierfunktion (nicht optimierte Bedingungen der Derivatisierung, komplexbildnerfrei) ermittelt. Abweichungen vom Vergleichswert 100 % zeigten dann eine Verschlechterung oder Verbesserung der Derivatisierung an.

Folgende Faktoren wurden für die Überprüfung der Reaktionsbedingungen während der Derivatisierung ausgewählt:

- Tropolon-Konzentration im Extraktionsmittel (Hexan/Ethylacetat, 1/1, v/v):  
In Abhängigkeit der Tropolon-Konzentration des Extraktionsmittels können während der Derivatisierung unterschiedliche Mengen an unerwünschten Reaktionsprodukten gebildet werden.
- Konzentration des  $\text{NaBEt}_4$  in der Derivatisierungslösung:  
Die Ethylierung ist eine nukleophile Reaktion. Die Konzentration des Ethylierungsmittels kann daher die Lage eines Gleichgewichts bei dieser Reaktion beeinflussen.
- pH-Wert während der Derivatisierung:  
Die Ethylierung der Organozinnverbindungen ist stark vom pH-Wert abhängig. Der pH-Wert wird durch Verwendung eines Essigsäure/Natriumacetat-Puffers eingestellt.
- Reaktionszeit:  
Die Reaktionszeit kann sowohl auf die Ethylierungsreaktion als auch auf die Überführung der ethylierten Organozinnverbindungen in eine organische Phase einen Einfluss ausüben.

Die Überprüfung der Reaktionsbedingungen während der Derivatisierung erfolgte unter Anwendung eines Box-Behnken-Versuchsplans (vgl. Abschnitt 4.1.2). Unter Berücksichtigung der in der Literatur genannten Werte wurden die in Tabelle 5-8 angegebenen Faktorstufen gewählt, die durchzuführenden Versuche finden sich entsprechend in Tabelle 4-1.

Tab. 5-8: Faktoren und Faktorstufen zur Überprüfung der Reaktionsbedingungen bei der Derivatisierung von Organozinnverbindungen unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans

Faktor	Faktorbezeichnung *	Einheit	Faktorstufen		
			- 1	0	+ 1
A	Konzentration Tropolon („TROPOLON“)	%	0,00	0,025	0,05
B	Konzentration NaBEt <sub>4</sub> („NABET4“)	g/100 g Lösung	0,2	1,0	2,0
C	pH-Wert („PH_WERT“)	---	4,0	5,0	6,0
D	Reaktionszeit („DAUER“)	min	5	10	20

\* in ( ) Kurzbezeichnung des Faktors zur Auswertung mit Statistica (vgl. auch Abb. 5-11)

### 5.5.3.2 Auswertung und Ergebnisse

Aufgrund der Pareto diagramme der standardisierten Effekte für die Zielgrößen der Wiederfindungsraten der jeweiligen Organozinnverbindung als Maß für die Effizienz der Derivatisierung konnte kein einheitliches Bild bezüglich der nachweisbaren Einflüsse auf die untersuchten Organozinnverbindungen erhalten werden. Tabelle 5-9 weist die Faktoren mit einem signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Derivatisierung der untersuchten Organozinnverbindungen auf.

Tab. 5-9: Einflüsse der zur Überprüfung der Derivatisierung ausgewählten Faktoren in Abhängigkeit der Organozinnverbindung (Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.)

Faktor	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
c(Tropolon)				+	+			
c(NaBEt <sub>4</sub> )	+	+	+	+	+	+	+	
pH-Wert						+		
Reaktionszeit	+		+	+		+	+	

+ = signifikanter Einfluss nachgewiesen

Tropolon beeinflusste die Derivatisierung des Analyten DBT, nicht aber die des dazugehörigen internen Standards DHT. Ebenfalls wurde die Derivatisierung des zum Analyten MBT gehörigen internen Standards MHT, nicht aber die des Analyten MBT selbst beeinflusst. Für die Faktoren Konzentration des Derivatisierungsmittels NaBEt<sub>4</sub> und Reaktionszeit konnte ein Einfluss auf alle Alkylierungsgrade der Organozinnverbindungen nachgewiesen werden. Dagegen beeinflusste der Faktor pH-Wert nur die Derivatisierung des Hauptanalyten TBT.

In Gegenwart von Tropolon im Extraktionsmittel konnten bei den Analyten MBT und DBT und ihren internen Standards MHT und DHT ein unterschiedliches chemisches Verhalten festgestellt werden, wie die Untersuchung des Einflusses auf die Effizienz der Derivatisierung deutlich machte. Da zuverlässige Aussagen über die Zielanalyten aufgrund des Verhaltens der internen Standards kaum möglich waren, wurde auf den Einsatz des Komplexbildners Tropolon als Verursacher dieser Beobachtung verzichtet. Für die weitere Ermittlung der

optimalen Werte für die untersuchten Faktoren Konzentration des Derivatisierungsmittels NaBEt<sub>4</sub>, Reaktionszeit und pH-Wert wurde daher für die Tropolon-Konzentration ein Wert von 0,00 % eingesetzt.

In Abbildung 5-11 sind die 3D-Flächenplots der Faktoren mit signifikantem Einfluss auf die Derivatisierung zur Ermittlung dieser optimalen Bedingungen für die Analyten MBT und TBT im Vergleich dargestellt. Für die beiden Analyten MBT und TBT war ein relativ einheitliches Bild bezüglich der Einflussgrößen Reaktionsdauer und NaBEt<sub>4</sub>-Konzentration zu erkennen. Mit zunehmender Reaktionsdauer bei der Derivatisierung nahm die Derivatisierungsausbeute relativ stetig zu. Ein Maximum war dagegen beim Einfluss der NaBEt<sub>4</sub>-Konzentration auf die Ausbeute bei der Derivatisierung zu erkennen.

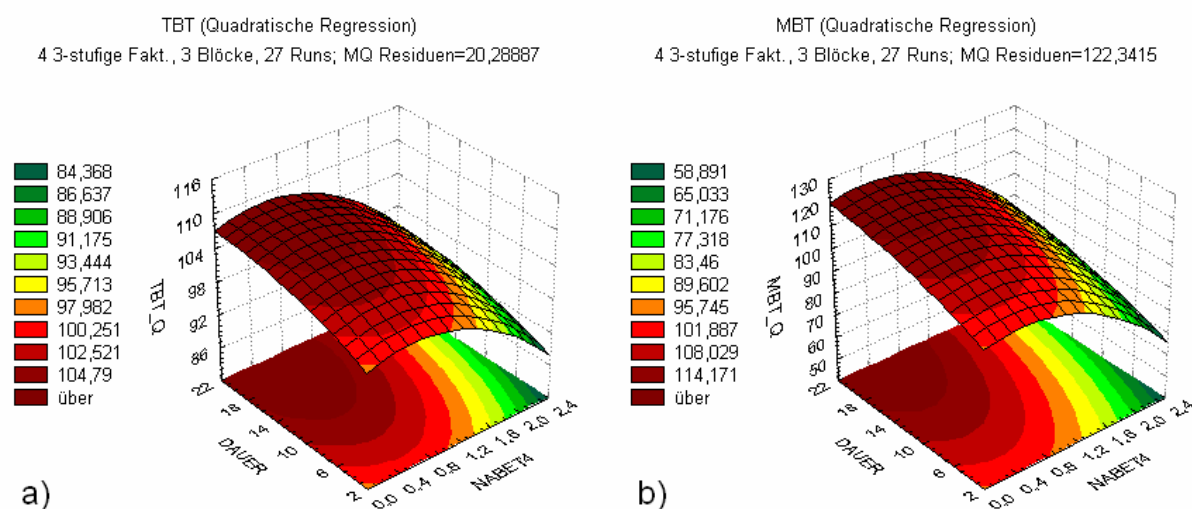


Abb. 5-11: 3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der Faktoren „NaBEt<sub>4</sub>-Konzentration“ und „Reaktionszeit“ auf die Derivatisierung der Analyten TBT (a) und MBT (b) (dargestellt als Wiederfindung, Angaben in %) (Tropolon-Konzentration: 0,00 %; pH-Wert: 5,0) (Faktorbezeichnungen und Einheiten vgl. Tab. 5-8)

Die bei der Überprüfung der Derivatisierung erhaltenen optimalen Reaktionsbedingungen entsprachen im Wesentlichen den Bedingungen der Hausmethode:

- Konzentration NaBEt<sub>4</sub>: 1,0 g/100 mL (Hausmethode: 2,0 g/100 mL)
- pH-Wert: 5,0
- Reaktionsdauer: 10 min

Da auf den Einsatz von Tropolon bei der Extraktion verzichtet wurde, war dieser für eine vollständige und reproduzierbare Erfassung der Analyten wichtige Aufarbeitungsschritt ebenfalls zu optimieren.

## 5.5.4 Extraktion von Butylzinnverbindungen aus Sedimenten

### 5.5.4.1 Auswahl des Optimierungsziels und Versuchsplanung

Wie in Abschnitt 3.7.2 beschrieben, müssen bei der Extraktion der Organozinnverbindungen unterschiedliche Bindungskräfte zur Freisetzung der Organozinnverbindungen aus dem Sediment überwunden und die Löslichkeit der Analyten im Extraktionsmittel berücksichtigt werden. Aufgrund der hohen elektrischen Ladung des MBT-Ions und den daher eher ioni-

schen Bindungskräften ist eine vollständige Freisetzung aus dem Sediment und seine Überführung in ein organisches Lösungsmittel für MBT im Vergleich zu den anderen Butylzinnverbindungen schwieriger. Aus den verschiedenen möglichen Extraktionsansätzen wurde hier zur möglichst vollständigen Freisetzung des MBT die Anwendung einer starken Säure in hohen Konzentrationen in Kombination mit einem nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel gewählt. Dieser Ansatz bietet gegenüber der Anwendung einer starken Säure und eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels Vorteile. Diese liegen in einem minimierten negativen Einfluss der Gegenwart von Säure bei der anschließenden Derivatisierung der Organozinnverbindungen, so dass sogar wesentlich höhere Säurekonzentrationen einsetzbar sind und somit eine möglichst vollständige Freisetzung des MBT aus dem Sediment gewährleistet werden kann. Nachteilig ist die aufgrund der hohen elektrischen Ladung des MBT erschwerte Überführung dieses freigesetzten Analyten in die organische Phase. Eine sorgfältige Wahl der Polarität des organischen Lösungsmittel(gemisch)s ist somit erforderlich. Dies wird durch Ergebnisse von Ceulemans et al. bestätigt [89] (vgl. Abschnitt 3.7.6). Sie konnten nachweisen, dass das Verhältnis von Ethylacetat zu Hexan im organischen Lösungsmittelgemisch einen großen Einfluss auf die Extraktion des polaren MBT hat. Eine maximale Ausbeute an MBT konnte bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 erreicht werden. Für DBT und TBT konnte solch ein ausgeprägter Effekt nicht beobachtet werden.

Das Prinzip der von Ceulemans et al. beschriebenen Extraktion wurde hier als Grundlage für eine Optimierung der Extraktion der Butylzinnverbindungen ausgewählt, da die Methodentwicklung unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von MBT bei der Extraktion erfolgt ist. Wie in Abschnitt 5.5.2 und 5.5.3 beschrieben, wurde jedoch auf die Anwendung des Komplexbildners Tropolon bei der Extraktion verzichtet. Durch mehrmalige Extraktion anstelle einer einfachen Behandlung mit Ultraschall sollte dabei eine durch den Verzicht auf den Komplexbildner evtl. verminderte Extraktionseffizienz ausgeglichen werden.

Ziel der Optimierung der Extraktion der Butylzinnverbindungen aus dem Sediment war eine möglichst vollständige Freisetzung aller Organozinnverbindungen mit ihren unterschiedlichen Polaritäten aus dem Sediment und Überführung in die organische Phase des Extraktionsmittels, d.h. eine möglichst gleich gute Extraktionseffizienz aller Analyten (MBT, DBT, TBT und TTBT). Eine Zersetzung der Organozinnverbindungen unter den sauren Bedingungen der Extraktion war dabei zu vermeiden. Als Maß für die Effizienz der Extraktion wurden die absoluten Peakflächen der einzelnen Analyten, bezogen auf eine einheitliche Einwaage von 1,000 g, herangezogen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde jede Peakfläche in Prozent der höchsten Peakfläche je Analyt angegeben. Die so erhaltenen Peakflächen werden im Folgenden als relative Peakflächen bezeichnet.

Unter Anwendung des Extraktionsansatzes von Ceulemans et al. wurden folgende Faktoren für die Optimierung dieses Probenaufarbeitungsschrittes ausgewählt:

- Konzentration der Salzsäure:  
Die Salzsäurekonzentration bestimmt die Effizienz der Freisetzung der Organozinnverbindungen aus dem Sediment.
- Anteil an Ethylacetat im Hexan/Ethylacetat-Gemisch:  
Der Anteil an Ethylacetat bestimmt die Polarität des organischen Extraktionsmittels und somit die Überführbarkeit der aus dem Sediment freigesetzten Organozinnverbindungen in die organische Phase.
- Einzusetzendes Volumen der Salzsäure sowie
- einzusetzendes Volumen des Hexan/Ethylacetat-Gemischs:  
Über die Volumina der beiden Komponenten Salzsäure und organisches Lösungsmittel werden die Anteile dieser Komponenten zueinander bestimmt.

Die Optimierung der Extraktion der Butylzinnverbindungen aus Sedimenten erfolgte unter Anwendung eines Box-Behnken-Versuchsplans (vgl. Abschnitt 4.1.2). Unter Berücksichtigung der von Ceulemans et al. berichteten Erfahrungen und der praktischen Durchführbarkeit wurden die in Tabelle 5-10 angegebenen Faktorstufen gewählt, die durchzuführenden Versuche finden sich entsprechend in Tabelle 4-1.

Tab. 5-10: Faktoren und Faktorstufen zur Optimierung der Extraktion der Butylzinnverbindungen aus Sedimenten unter Anwendung eines Box-Behnken-Plans

Faktor	Faktorbezeichnung	Einheit	Faktorstufen		
			- 1	0	+ 1
A	Salzsäurekonzentration („V_HCL“)	mol/L	0,5	2	6
B	Anteil Ethylacetat („%_ETAC“)	%	0	50	100
C	Volumen Salzsäure („C_HCL“)	mL	2	5	10
D	Volumen organische Phase („V_ORG“)	mL	15	20	25

\* in ( ) Kurzbezeichnung des Faktors zur Auswertung mit Statistica (vgl. auch Abb. 5-12 und 5-13)

Vor der Bearbeitung des Versuchsplans wurde zur Überprüfung der Stabilität der Organozinnverbindungen bei den vermeintlich härtesten Bedingungen der Extraktion (10 mL Salzsäure (6 mol/L), 15 mL organische Phase (Hexan/Ethylacetat 1/1, v/v), 3malige 15minütige Behandlung im Ultraschallbad) eine TBT-Standardlösung aufgearbeitet, analysiert und mit einer ohne Extraktion aufgearbeiteten und analysierten TBT-Standardlösung gleicher Konzentration verglichen. Ein höherer Anteil an Abbauprodukten (DBT, MBT oder anorganisches Zinn) in der unter Extraktionsbedingungen aufgearbeiteten TBT-Standardlösung konnte dabei nicht festgestellt werden. Daher war davon auszugehen, dass ein Abbau der Organozinnverbindungen während der Extraktion nicht stattfindet.

#### 5.5.4.2 Auswertung und Ergebnisse

Das Paretdiagramm der standardisierten Effekte für die Zielgrößen der relativen Peakfläche des MBT als Maß für die Effizienz der Extraktion (vgl. Abbildung 5-12) zeigte stellvertretend für die übrigen höher alkylierten Butylzinnverbindungen:

- Die Faktoren „Volumen Salzsäure“ und „Volumen organische Phase“ zeigten keine signifikanten Einflüsse auf die Effizienz der Extraktion der Organozinnverbindungen.
- Die Faktoren „Anteil Ethylacetat“ und „Salzsäurekonzentration“ zeigten dagegen einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Extraktion der Butylzinnverbindungen.

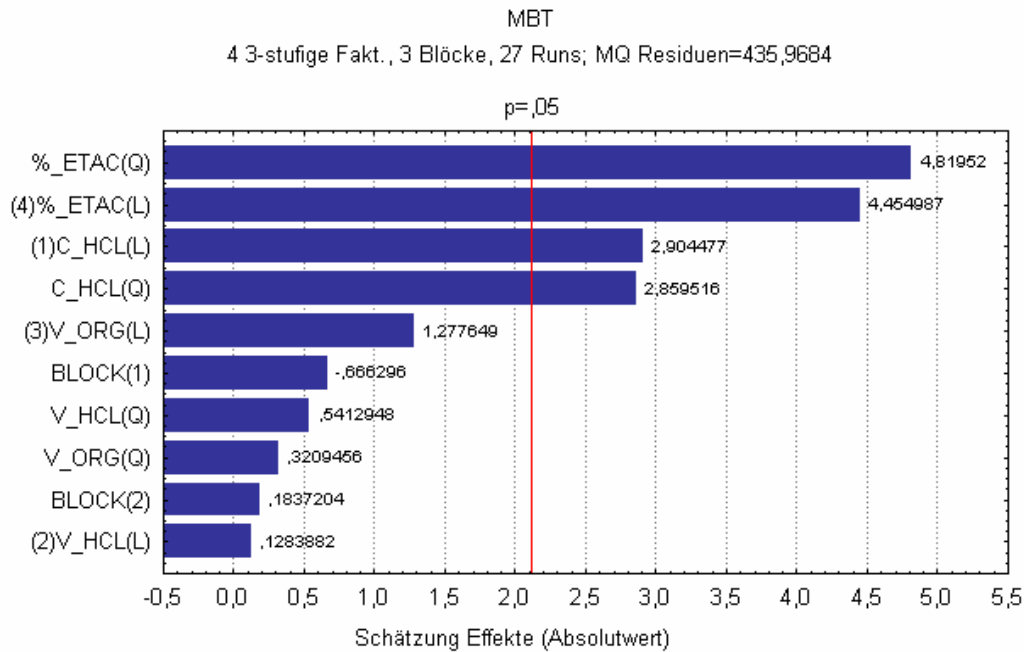


Abb. 5-12: Pareto diagramm der standardisierten Effekte auf die Effizienz der Extraktion des Analyten MBT (Faktorbezeichnungen vgl. Tab. 5-10)

Für die anderen Butylzinnverbindungen ergaben sich die gleichen Tendenzen. Für die gleichzeitig mituntersuchten internen Standards konnte dagegen lediglich für den Faktor „Anteil Ethylacetat“ ein signifikanter Einfluss nachgewiesen werden. Da die internen Standards bei der Probenaufarbeitung direkt in die Salzsäurephase gegeben wurden, konnte sich kein Gleichgewicht zwischen der Sedimentmatrix und den internen Standards einstellen. Es war daher davon auszugehen, dass für die Freisetzung der Butylzinnverbindungen aus dem Sediment nur der Faktor „Salzsäure“ von Bedeutung war. Für die Überführung in die organische Phase der in der Salzsäure gelösten Organozinnverbindungen war dann die Polarität des nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittels maßgeblich.

Die optimalen Konzentrationen und Volumina der Salzsäure und des Hexan/Ethylacetat-Gemischs für die Extraktion der Butylzinnverbindungen aus Sedimenten wurden 3D-Flächenplots entnommen. In Abbildung 5-13 sind die 3D-Flächenplots der Faktoren mit signifikantem Einfluss auf die Extraktion zur Ermittlung dieser optimalen Bedingungen für die Analyten MBT und TBT im Vergleich dargestellt.

Die Betrachtung der 3D-Flächenplots zeigte:

- Für MBT wurde eine maximale Extraktion bei einer Salzsäurekonzentration von 4 mol/L und bei einem Anteil von 65 % Ethylacetat in der organischen Phase erzielt. Da das Maximum keine ausgeprägte Spitze zeigte, war die Extraktionseffizienz des MBT relativ unempfindlich gegenüber Schwankungen in den Konzentrationen.
- Für TBT wurde eine maximale Extraktion bei einem Anteil von 35 % Ethylacetat im Hexan/Ethylacetat-Gemisch und einer Salzsäurekonzentration von bis zu 3,5 mol/L erzielt. Auch hier zeigte das Maximum keine ausgeprägte Spitze. Die Extraktionseffizienz des TBT war bezüglich der Salzsäurekonzentration zudem wesentlich unempfindlicher gegenüber Schwankungen als die des MBT.

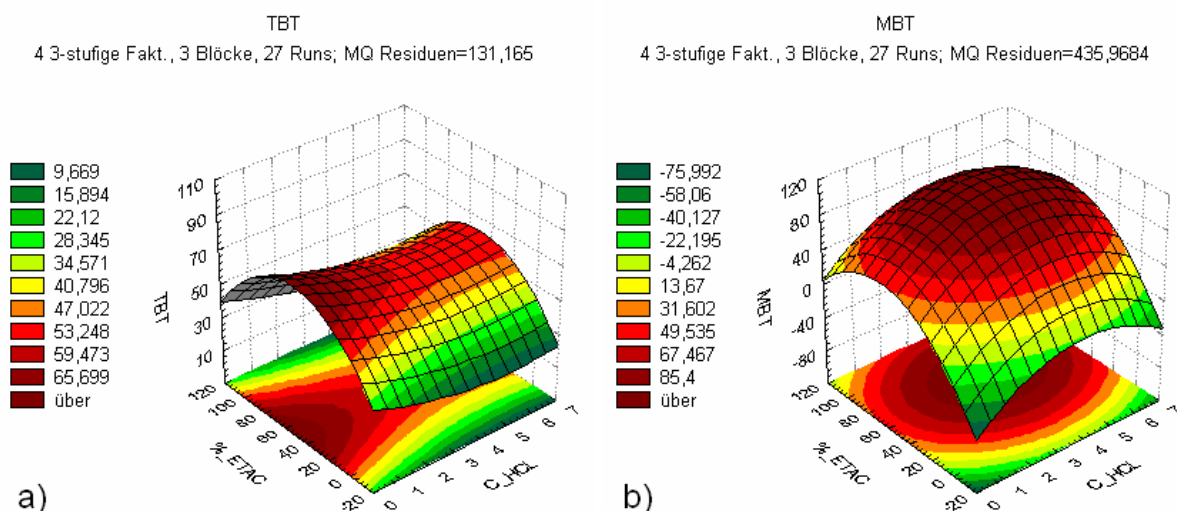


Abb. 5-13: 3D-Flächenplots zur Betrachtung des Einflusses der Faktoren „Salzsäurekonzentration“ und „Anteil Ethylacetat“ auf die Extraktion der Analyten TBT (a) und MBT (b) (angegeben als relative Peakflächen (in %))  
(Volumen Salzsäure: 6 mL; Volumen organische Phase: 20 mL)  
(Faktorbezeichnungen und Einheiten vgl. Tab. 5-10)

Die Auswertung der 3D-Flächenplots für alle Analyten führte zu folgenden optimalen Extraktionsbedingungen:

- Konzentration der Salzsäure: 4 mol/L
- Volumen der Salzsäure: 6 mL
- Volumen des Hexan/Ethylacetat-Gemischs: 15 – 25 mL  
(Dieser Parameter war nahezu frei wählbar, im Hinblick auf möglichst geringe Verbrauchsmittelkosten bei der Analytik der Butylzinnverbindungen und eine geringere Umweltbelastung durch Lösungsmittelabfälle wurde ein Volumen von 15 mL gewählt.)
- Anteil Ethylacetat in der organischen Phase: 15 – 65 %  
(in Abhängigkeit des Analyten)

Wie der Auswertung der 3D-Flächenplots für MBT und TBT entnommen werden kann, erfolgte eine maximale Extraktion der einzelnen Analyten bei unterschiedlichen Anteilen an Ethylacetat im organischen Lösungsmittel. Aus diesem Grund wurden für alle Analyten die relativen Peakflächen bei unterschiedlichen Ethylacetat-Anteilen mittels der Auswertesoftware neu berechnet. Die anderen Faktoren gingen dabei gemäß den oben genannten Bedingungen in die Berechnung ein. Tabelle 5-11 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnung. Zur besseren Übersicht wurde eine farbliche Markierung entsprechend den Farbabstufungen in Abbildung 5-13 vorgenommen.

Tab. 5-11: In Abhängigkeit vom Anteil an Ethylacetat in der organischen Phase berechnete relative Peakflächen der einzelnen Analyten (Salzsäurekonzentration: 4 mol/L, Volumen Salzsäure: 6 mL, Volumen organische Phase: 15 mL)

Anteil Ethylacetat [%]	Relative Peakfläche (in %)							
	MBT	MHT	DBT	DHT	TBT	TPT	TTBT	TTPT
15	49,0	55,5	83,2	39,5	87,3	60,8	98,3	100,3
20	57,4	64,2	85,0	42,7	88,5	64,4	98,3	100,2
25	64,9	71,8	86,3	45,4	89,3	67,4	98,1	99,8
30	71,5	78,4	87,2	47,6	89,8	69,9	97,7	99,1
35	77,2	83,9	87,6	49,3	89,8	72,0	97,0	98,3
40	82,1	88,3	87,5	50,5	89,5	73,5	96,2	97,2
45	86,1	91,7	87,0	51,3	88,7	74,5	95,1	95,8
50	89,2	94,0	86,1	51,6	87,6	75,0	93,7	94,3
55	91,4	95,3	84,6	51,4	86,1	75,0	92,1	92,5
60	92,8	95,5	82,8	50,7	84,2	74,5	90,3	90,4
65	93,3	94,6	80,4	49,6	81,9	73,5	88,3	88,2
70	92,9	92,6	77,6	48,0	79,2	72,0	86,0	85,7
75	91,7	89,6	74,3	45,8	76,1	70,0	83,5	82,9

Aufgrund der toxikologischen Eigenschaften, seines Umweltverhaltens in aquatischen Ökosystemen und vorliegender Richtwerte und Zielvorgaben, ist für die Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten vor allem eine sichere Ermittlung der TBT-Gehalte erforderlich. Der Quantifizierung der DBT- und MBT-Gehalte wurde eine eher untergeordnete Rolle zugeordnet. Da TTBT in Sedimenten nur selten vorkommt, wurde die sichere Bestimmung dieser Gehalte mit niedrigster Priorität versehen. Aus diesen Gründen wurde für die Extraktion der Butylzinnverbindungen ein Ethylacetat-Anteil von 40 % im Hexan/Ethylacetat-Gemisch gewählt. Bei diesem Anteil lag die Extraktionseffizienz für das TBT und auch für das DBT im Maximum der neu berechneten relativen Peakflächen und am Rand des Maximums für die zugehörigen internen Standards TPT und DHT. Die Verluste bei der Extraktion des MBT und TTBT und die ihrer internen Standards lagen dabei in ähnlicher Größenordnung.

Abbildung 5-14 stellt den Einfluss der Polarität des organischen Anteils des Extraktionsmittels auf die Effizienz der Extraktion graphisch dar.



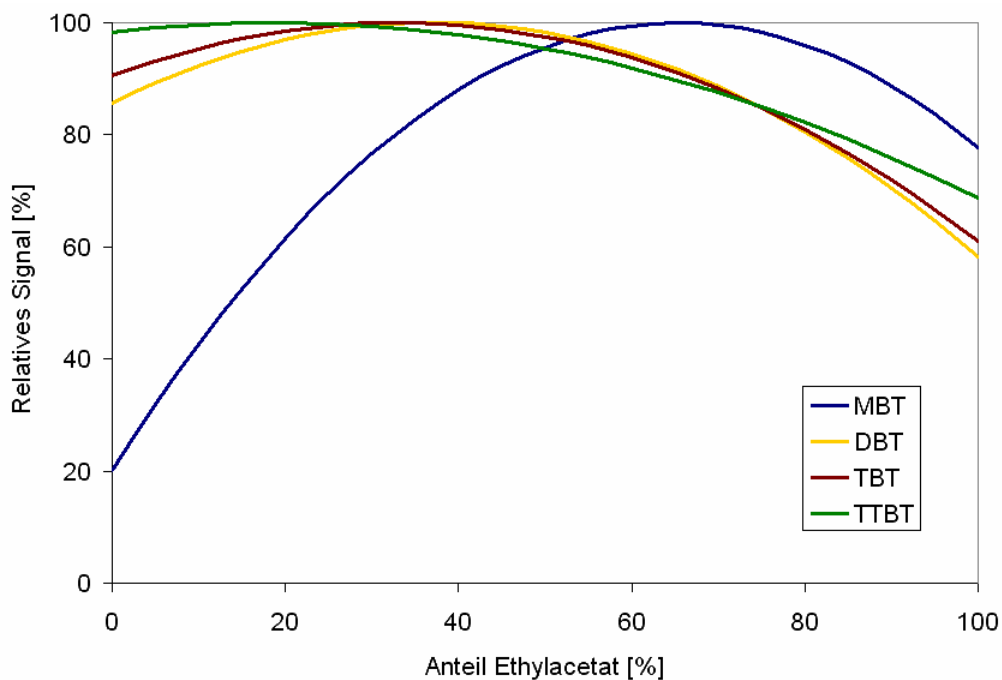


Abb. 5-14: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz der Butylzinnverbindungen von der Polarität des organischen Lösungsmittels (Salzsäurekonzentration: 4 mol/L)

#### 5.5.4.3 Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion

Zur Absicherung der ermittelten optimalen Bedingungen bei der Extraktion sollte überprüft werden, ob eine dreimalige Extraktion unter Verwendung von jeweils frischem, organischem Lösungsmittel und Ultraschallbehandlung ausreichend war oder vielleicht mit einer geringeren Anzahl an Teilextraktionen gearbeitet werden konnte. Auch sollte die Dauer der Ultraschallbehandlung optimiert werden. Dazu wurde ein Sediment (SHB IV-Material) unter Anwendung von unterschiedlichen Dauern der Ultraschallbehandlung und Durchführung von 5 Teilextraktionen unter den optimierten Extraktionsbedingungen bzgl. des Extraktionsmittels (vgl. Abschnitt 5.5.4.2) aufgearbeitet. Die Abbildungen 5-15 und 5-16 zeigen die Anteile der Teilextraktionen an der gesamten extrahierten Summe der einzelnen Butylzinnverbindungen in Abhängigkeit der Dauer der Ultraschallbehandlung (Abbildung 5-15 für den Analyten TBT) sowie für alle Analyten (Abbildung 5-16 für 15minütige Ultraschallbehandlungen). Da TTBT im Sediment nicht nachweisbar war, wurde dieser Analyt nicht in die Auswertung einbezogen.

Die Dauer der Ultraschallbehandlung übte vor allem einen Einfluss auf die Effizienz der ersten Teilextraktion aus. Mit steigender Dauer der Ultraschallbehandlung konnte eine Steigerung der Extraktionseffizienz erreicht werden. Jedoch wurde bei keiner der untersuchten Zeiten ein Anteil der Teilextraktion an der gesamten extrahierten Summe des TBT von über 80 % erreicht. Daher wurde es als notwendig angesehen, mehr als eine einzelne Extraktion durchzuführen. Nach drei Teilextraktionen konnte der bis dahin extrahierte Anteil als unabhängig von der Dauer der Ultraschallbehandlung angesehen werden. Mit Blick auf die Dauer der Probenvorbereitung wurde daher eine 15minütige Behandlungsdauer mit Ultraschall gewählt. Bei allen Analyten mit Ausnahme des MBT war nach drei Teilextraktionen eine Ausbeute von ungefähr 95 % und mehr erreicht. MBT war unter allen Extraktionsbedingungen in der letzten Teilextraktion immer noch in größeren Mengen nachweisbar. Die Ausbeute nach der dritten Teilextraktion betrug dabei höchstens 85 %. Der notwendige Analysenaufwand, von mindestens zwei weiteren Teilextraktionen, um eine höhere MBT-

Ausbeute zu erreichen, wurde aber im Vergleich zum Ziel der möglichst sicheren Bestimmung des TBT als zu groß angesehen, so dass 3 Teilextraktionen ausreichen mussten.

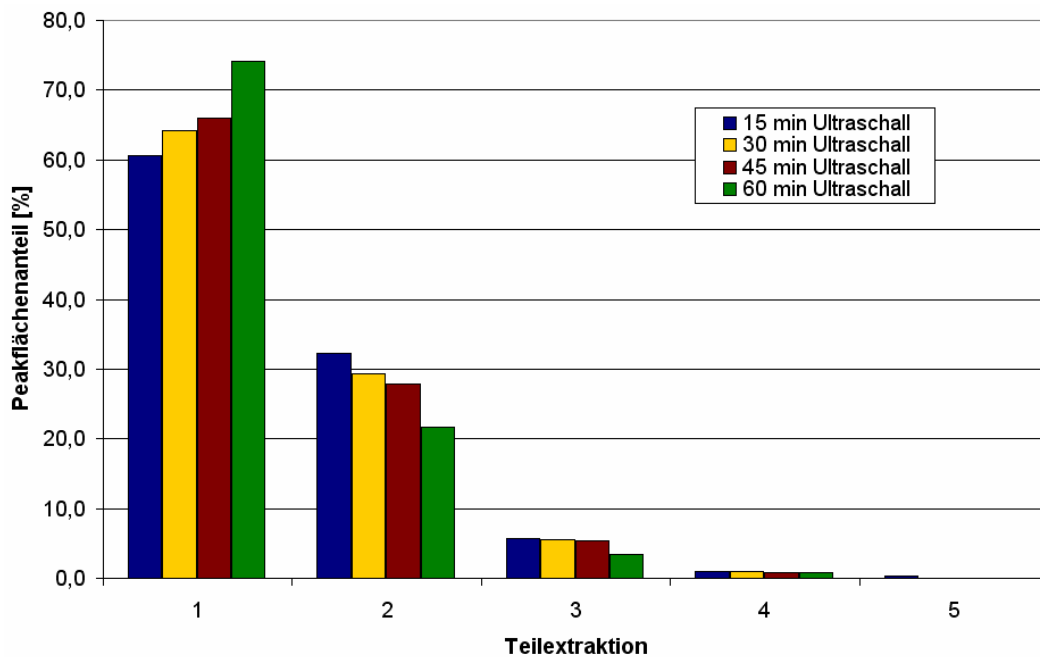


Abb. 5-15: Anteile der Teilextraktionen an der gesamten extrahierten Summe der Butylzinnverbindung TBT in Abhängigkeit der Dauer der Ultraschallbehandlung

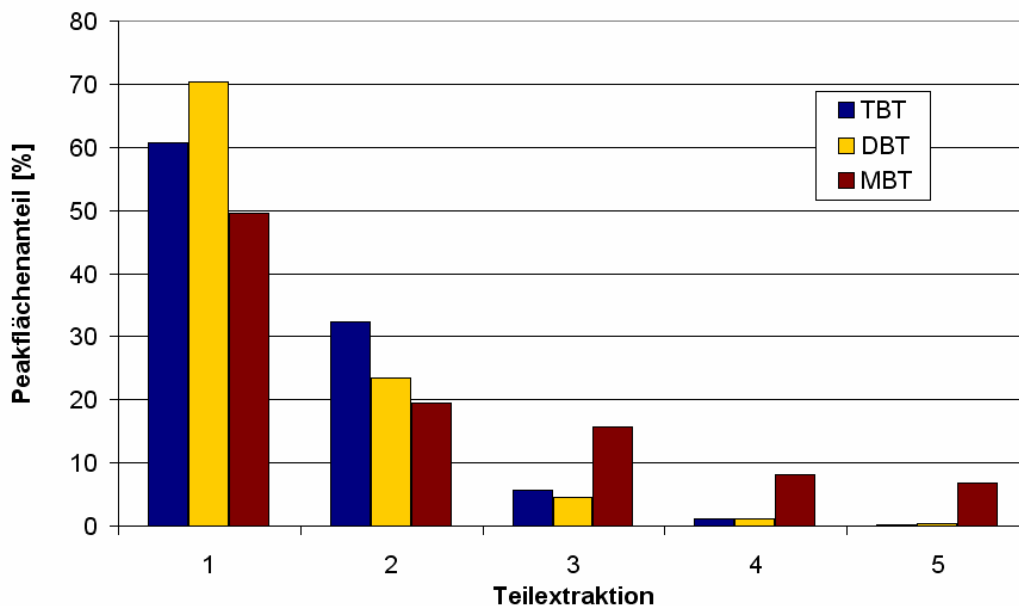


Abb. 5-16: Anteile der Teilextraktionen an der gesamten extrahierten Summe der Butylzinnverbindungen MBT, DBT und TBT bei einer 15minütigen Ultraschallbehandlung

Unter Anwendung eines Box-Behnken-Versuchsplans und anschließender Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion war es gelungen, die Extraktion der Butylzinnverbindungen aus Sedimentproben zu optimieren. Die einzelnen Arbeitsschritte der optimierten Extraktion können Abschnitt 11.2.1.2 entnommen werden.

### 5.5.5 Optimierte Probenaufarbeitung zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten

Unter überwiegender Anwendung der statistischen Versuchsplanung konnte die Probenaufarbeitung, insbesondere die Extraktion der Organozinnverbindungen aus dem Sediment, optimiert werden. Abbildung 5-17 zeigt diese schematisch. Die einzelnen Arbeitsschritte und Parameter können Abschnitt 11.2.1 entnommen werden.

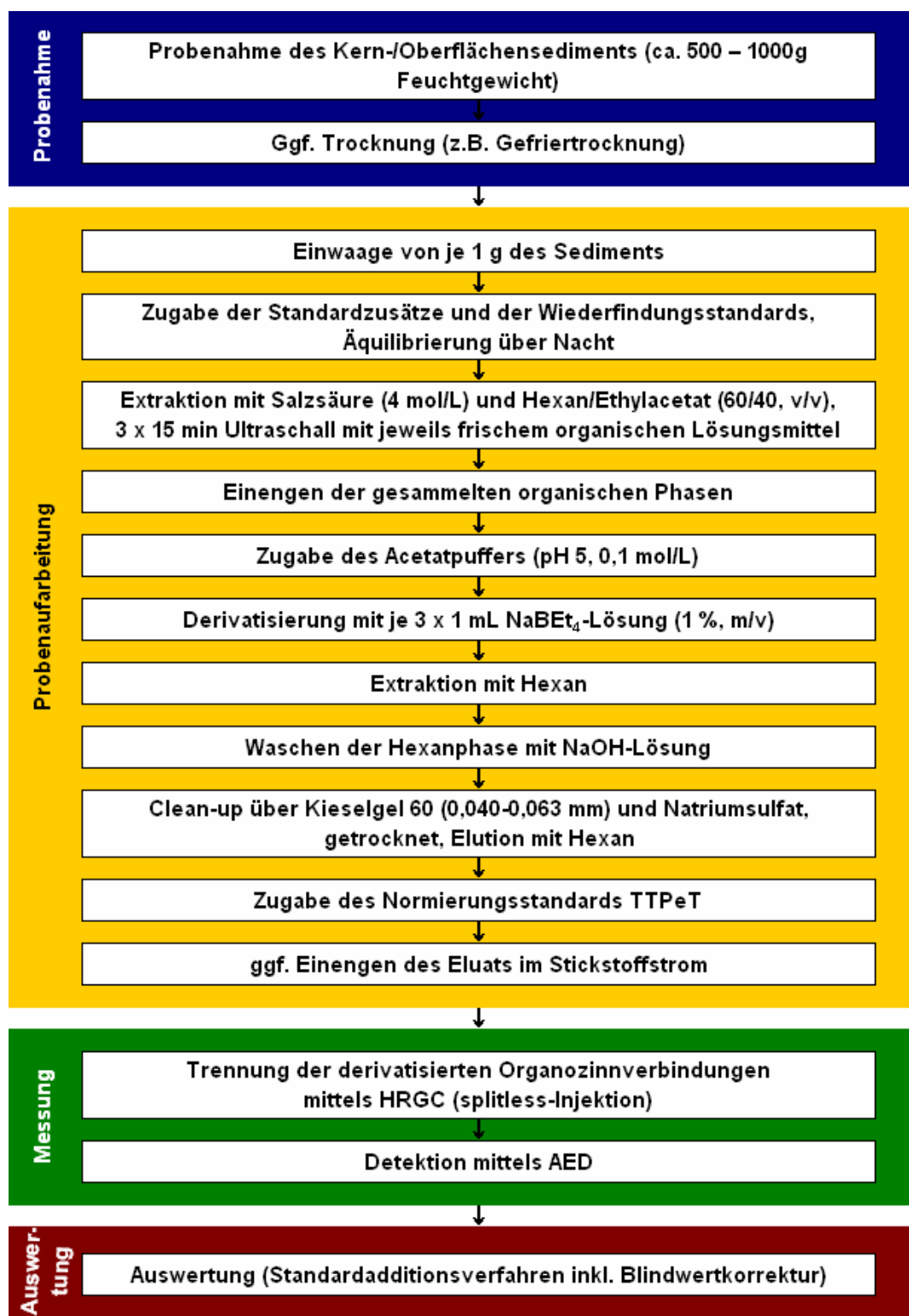


Abb. 5-17: Schematische Darstellung der entwickelten Analysenmethode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten

## 5.6 Methodvalidierung

Nach der erfolgreichen Fortentwicklung und Optimierung einer analytischen Methode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten wurde anschließend mittels Validierung das Verfahren charakterisiert und seine Eignung festgestellt.

### 5.6.1 Parameter der Methodvalidierung

Der Umfang einer Methodvalidierung richtet sich nach den individuellen Erfordernissen des beabsichtigten Anwendungsbereichs und ist abhängig von verschiedenen Kriterien:

- Vorgaben (spezielle Rechtssetzungen)
- Art der Probe (z.B. Probe biologischer Herkunft, Lebensmittel, Umweltprobe)
- Art des Prüfverfahrens (z.B. Screeningverfahren, halbquantitatives oder quantitatives Verfahren)
- Komplexität des Prüfverfahrens (z.B. Anzahl/Schwierigkeit der Teilschritte)
- Art des Messverfahrens (z.B. Gravimetrie, Spektroskopie, Chromatographie)
- Arbeitsbereich (%-Bereich, Spuren- oder Ultraspurenbereich)
- Untersuchungsziel (z.B. Test auf bestimmte Inhaltsstoffe, Überprüfung von Nulltoleranzen oder Grenzwerten)
- Rechtliche Konsequenzen der Prüfergebnisse
- Leistbarer Aufwand (z.B. Mitarbeiter, Arbeitszeit, Probenzahlen, Finanzmittel)

Aufgrund der großen Anzahl an zu berücksichtigenden Kriterien kann es keine Patentlösung für eine Methodvalidierung geben. Die zur Validierung auszuwählenden Validierungsparameter sollen die Eignung des zu validierenden Prüfverfahrens für den beabsichtigten Gebrauch hinreichend beschreiben. In Tabelle 5-12 ist der von der Staatlichen Akkreditierungsstelle Hannover (AKS) empfohlene Validierungsbedarf in Abhängigkeit des Untersuchungsbereichs angegeben [103].

Tab. 5-12: Validierungsbedarf in Abhängigkeit des Untersuchungsbereichs [103]

	Qualitative Prüfungen	Quantitative Mikrobiologie	Gehaltsbestimmungen	Spurenanalytik
Nachweisgrenze	X	X	(X)	X
Bestimmungsgrenze			(X)	X
Selektivität/Spezifität	X	X	X	X
Linearität			X	X
Empfindlichkeit			(X)	X
Wiederfindung		X	X	X
Richtigkeit		X	X	X
Präzision		(X)	(X)	X
Wiederholgrenze		X*	X*	X*
Leistungsfähigkeit			(X)	X
Arbeitsbereich		X	X	X
Anwendbarkeit	(X)	(X)	(X)	(X)
Ausführbarkeit	X	X	X	X

( ) = nach Bedarf

\* = überprüfen, wenn bekannt

In dieser Arbeit wurden zur Validierung der Analysenmethode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten die in Tabelle 5-12 für den Untersuchungsbereich der Spurenanalytik aufgeführten Validierungsparameter ausgewählt.

### 5.6.2 Wahl des Arbeitsbereichs

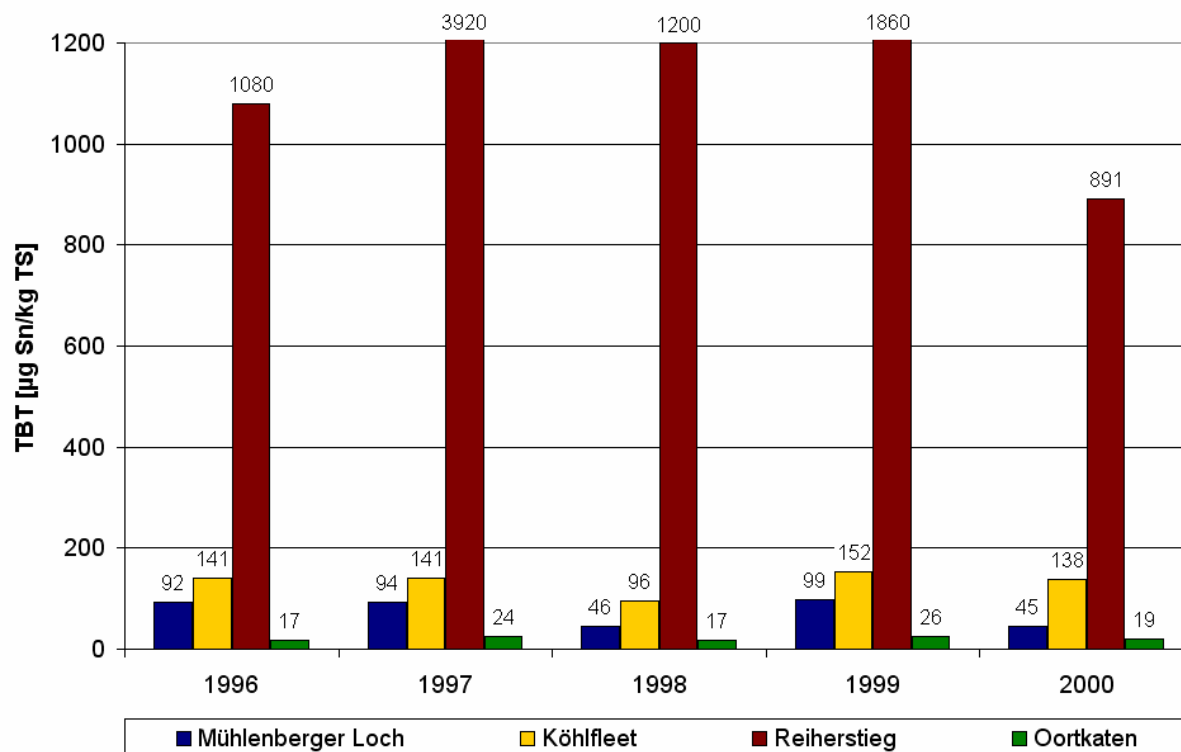


Abb. 5-18: Belastung der Elbsedimente im Hamburger Hafen [nach 75]

Abbildung 5-18 vermittelt einen Eindruck von der Belastung der Elbsedimente im Hamburger Hafen. Daraus lassen sich die Anforderungen an die bestimmbaren Gehalte für die Analytik von Butylzinnverbindungen in Sedimenten ableiten. Sowohl sehr niedrige Gehalte als auch hohe Belastungen in den Sedimenten müssen sicher und präzise ermittelt werden können.

Daher wurden zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten mittels GC-AED zwei Arbeitsbereiche gewählt. Dabei wurde außerdem berücksichtigt, dass bei der Bestimmung mittels Standardadditionsverfahren die zugesetzte Menge des Analyten im Bereich 0,5x bis 2x des Gehalts der Probe liegen sollte:

- Arbeitsbereich Bestimmungsgrenze – 500 ng Sn/g:  
Dieser Arbeitsbereich ermöglichte die Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten bis zu ca. 250 ng Sn/g mittels Standardadditionsverfahren, sofern mit Zugabe des höchsten Standardzusatzes des Analyten ein Gesamtgehalt in der Probe von ca. 500 ng Sn/g nicht deutlich überschritten wurde.
- Arbeitsbereich 50 – 5000 ng Sn/g:  
Dieser Arbeitsbereich ermöglichte die Bestimmung der Butylzinnverbindungen in höher belasteten Sedimenten bis zu 2500 ng Sn/g mittels Standardadditionsverfahren, sofern mit Zugabe des höchsten Standardzusatzes des Analyten ein Gesamtgehalt in der Probe von ca. 5000 ng Sn/g nicht deutlich überschritten wurde.

Diese Wahl der Arbeitsbereiche bot dazu den Vorteil, dass der notwendige Arbeitsaufwand auf ein Minimum reduziert werden konnte. Der kleinere Arbeitsbereich bis 500 ng Sn/g wurde durch ein Eindampfen der derivatisierten und aufgereinigten Extrakte von 10 mL auf 1 mL erzielt, beim höheren Arbeitsbereich konnte der Extrakt ohne Eindampfen für die Analyse mittels GC-AED eingesetzt werden. Die Zugabe des als Normierungsstandard eingesetzten TTPeT betrug bei beiden Arbeitsbereichen 200 ng Sn/g Probe.

### 5.6.3 Prüfung der Linearität und Kalibration

Die Prüfung der Linearität erfolgte durch Vergleich der linearen Kalibrierfunktion mit der Kalibrierfunktion 2. Grades. Die Verringerung der Reststandardabweichung  $s_y$ , die sich aufgrund der Wahl des Regressionsmodells höherer Ordnung gegenüber dem Modell 1. Ordnung ergibt, wird mit Hilfe des Anpassungstests nach Mandel auf Signifikanz geprüft. Werden keine signifikanten Unterschiede nachgewiesen, so kann die lineare Kalibrierfunktion akzeptiert werden. Werden jedoch signifikante Unterschiede nachgewiesen, so ist die Kalibrierfunktion 2. Grads vorzuziehen [92].

Für einzelne Analyten und interne Standards – darunter auch der Analyt mit der größten Priorität, TBT, und der entsprechende interne Standard TPT – konnten signifikante Unterschiede im Arbeitsbereich bis 500 ng Sn/g nachgewiesen werden ( $P = 99\%$ ). Für die Kalibrierfunktion wurde daher ein Modell 2. Ordnung herangezogen. Tabelle 5-13 fasst die statistischen Daten der ermittelten Kalibrierfunktionen der einzelnen Analyten und ihrer internen Standards, aufgearbeitet in Gegenwart von ausgeglühtem Seesand als Matrix ( $n=3$ ), zusammen.

Tab. 5-13: Statistische Daten der Kalibrierfunktionen 2. Grads der Butylzinnverbindungen und ihrer internen Standards

	Einheit	MBT	MHT	DBT	DHT
Anzahl der Messwerte N		11	11	11	11
Quadratische Steigung n	[PF-%/(ng Sn) <sup>2</sup> ]	-0,000001	-0,000001	-0,000001	-0,000001
Lineare Steigung m	[PF-%/ng Sn]	0,00411	0,00346	0,00424	0,00417
Empfindlichkeit E	[PF-%/ng Sn]	0,00351	0,00296	0,00390	0,00364
Ordinatenabschnitt b	[PF-%]	-0,0132	0,0183	-0,00834	-0,0174
Reststandardabweichung $s_y$	[PF-%]	0,0198	0,0459	0,0188	0,0197
Verfahrensstandardabweichung $s_{x0}$	[ng Sn]	5,64	15,5	4,82	5,42
Rel. Verfahrensstandardabweichung $V_{x0}$	[%]	2,03	5,72	1,78	2,00
überprüfter Arbeitsbereich	von [ng Sn]	5,3	5,2	5,2	5,2
	bis [ng Sn]	549	537	536	537

(Fortsetzung Tab. 5-13)

		TBT	TPT	TTBT	TTPT
Anzahl der Messwerte N		11	11	11	11
Quadratische Steigung n	[PF-%/(ng Sn) <sup>2</sup> ]	-0,000001	-0,000002	0,000001	0,000001
Lineare Steigung m	[PF-%/ng Sn]	0,00451	0,00529	0,00364	0,00307
Empfindlichkeit E	[PF-%/ng Sn]	0,00391	0,00399	0,00349	0,00325
Ordinatenabschnitt b	[PF-%]	-0,00493	0,00278	-0,0147	-0,0481
Reststandardabweichung s <sub>y</sub>	[PF-%]	0,0211	0,0271	0,0239	0,0365
Verfahrensstandard- abweichung s <sub>x0</sub>	[ng Sn]	5,39	6,80	6,85	11,2
Rel. Verfahrensstandard- abweichung V <sub>x0</sub>	[%]	1,97	2,48	2,49	4,19
überprüfter Arbeitsbereich	von [ng Sn]	5,2	5,2	5,3	5,1
	bis [ng Sn]	543	543	544	532

Der Vergleich der ermittelten Empfindlichkeiten E der Analyten und ihrer jeweiligen internen Standards zeigte vor allem für das Paar TBT/TPT große Übereinstimmungen. Auch für die Paare DBT/DHT und TTBT/TTPT stimmten die jeweiligen Empfindlichkeiten recht gut überein. Größere Unterschiede waren beim Paar MBT/MHT festzustellen. Die ermittelten relativen Verfahrensstandardabweichungen als Maß für die Präzision lagen in der Regel um 2 %. Probleme könnte die Ermittlung der Wiederfindung des MBT über den internen Standard MHT bei der Bestimmung in Sedimenten bereiten. Für MHT lag die relative Verfahrensstandardabweichung deutlich über 5 %. Dies ist gegebenenfalls bei der Beurteilung von MBT-Gehalten und der Präzision der Bestimmung in Sedimenten zu berücksichtigen.

#### 5.6.4 Richtigkeit und Wiederfindung

Zur Ermittlung der Richtigkeit und Wiederfindung der entwickelten Analysenmethode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten wurde der Vergleich der Analyseergebnisse mit einem zertifizierten Referenzmaterial herangezogen. Tabelle 5-14 gibt einen Überblick über Referenzmaterialien, die für die Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten zertifiziert sind. Dabei wird die Verfügbarkeit der Referenzmaterialien zum Zeitpunkt der Auswahl als auch der aktuelle Stand berücksichtigt.

Von den zum Zeitpunkt der Auswahl (2003) verfügbaren, zertifizierten Materialien wurde sowohl das Hafensediment PACS-2 als auch das Süßwassersediment BCR-646 als Referenzmaterial für die Überprüfung der entwickelten Analysenmethode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten ausgewählt. Beide Sedimente bieten gegenüber dem damals ebenfalls verfügbaren Referenzmaterial NIES-12 den Vorteil der zertifizierten Gehalte an TBT und seinen beiden Abbauprodukten DBT und MBT. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Sedimenten handelte es sich überwiegend um Elbsedimente aus dem Hamburger Hafen. Sowohl das Hafensediment PACS-2 als auch das Süßwassersediment BCR-646 sollten daher zur Überprüfung und Validierung der entwickelten Analysenmethode geeignet sein und wurden daher zu diesem Zweck eingesetzt. Beim Hafensediment PACS-2 ist zu berücksichtigen, dass die 1997 ermittelten, zertifizierten Konzentrationen [104] für TBT, DBT und MBT 2004 nach einer Rezertifizierung korrigiert wurden [105].

Tab. 5-14: Referenzmaterialien zur Prüfung der Richtigkeit der Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten

Name	Verantwortliche Organisation	Verfügbarkeit (Stand: 2003 bzw. 2006)	Art	Einheit	Butylzinnverbindung		
					MBT	DBT	TBT
PACS-1	National Research Council of Canada	2003/2006: nicht mehr lieferbar	Hafen-sediment	ng g <sup>-1</sup> als Sn	280 ± 170	1160 ± 180	1270 ± 220
PACS-2	National Research Council of Canada	2003/2006: verfügbar	Hafen-sediment	µg g <sup>-1</sup> als Sn	0,45 ± 0,05	1,09 ± 0,15	0,98 ± 0,13
					Nach Rezertifizierung in 2004:		
				ng g <sup>-1</sup> als Sn	600 <sup>a</sup>	1047 ± 64	890 ± 105
CRM 462	Institute for Reference Materials and Measurements	2003: nicht lieferbar 2006: verfügbar	Küsten-sediment	ng g <sup>-1</sup> als Kation <sup>b</sup>	--	68 ± 12 (35 ± 6)	54 ± 14 (22 ± 6)
BCR-646	Institute for Reference Materials and Measurements	2003/2006: verfügbar	Süßwasser-sediment	ng g <sup>-1</sup> als Kation <sup>b</sup>	610 ± 120 (415 ± 82)	770 ± 90 (393 ± 46)	480 ± 80 (197 ± 33)
RM 424	Institute for Reference Materials and Measurements	2003: verfügbar 2006: nicht mehr lieferbar	Industrielles Hafen-sediment	ng g <sup>-1</sup> als Kation <sup>b</sup>	257 <sup>a</sup> ± 54 (174 ± 36)	53 <sup>a</sup> ± 19 (27 ± 10)	20 <sup>a</sup> ± 5 (8 ± 2)
NIES-12	National Institute for Environmental Studies of Japan	nur nach vorheriger Genehmigung in Europa erhältlich	marines Sediment	µg g <sup>-1</sup> als Kation <sup>b</sup>	--	--	0,19 ± 0,03 (0,08 ± 0,01)
HIPA-1	National Research Council of Canada	seit 2004 verfügbar	marines Sediment	ng g <sup>-1</sup> als Sn	--	--	78 ± 9
SOPH-1	National Research Council of Canada	seit 2004 verfügbar	marines Sediment	ng g <sup>-1</sup> als Sn	--	174 ± 9	125 ± 7

<sup>a</sup> nicht zertifiziert<sup>b</sup> Gehalte in Klammern entsprechen der Konzentrationsangabe „als Sn“

Zur Prüfung auf Richtigkeit der Analysenmethode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten wurden die Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 fünfmal unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens und Wiederholbedingungen aufgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Aufarbeitungen sind in Tabelle 5-15 und Tabelle 5-16 dargestellt.



Tab. 5-15: Aufarbeitung von Referenzmaterial PACS-2 unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens (n=5)

						Mittelwert	VB des Mittelwerts	Variationskoeffizient CV	Wiederfindungsrate WFR
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	[ng Sn/g]	[ng Sn/g]	[%]	[%]
Analyt	<b>MBT</b> , zertifiziert 450 ± 50 ng Sn/g (1997) bzw. 600 ng Sn/g (informativer Wert, 2004)								
Gehalt [ng Sn/g]	470	575	500	550	530	525	50	7,7	117 <sup>1</sup>
VB [ng Sn/g]	115	160	10	15	20				88 <sup>2</sup>
Analyt	<b>DBT</b> , zertifiziert 1090 ± 150 ng Sn/g (1997) bzw. 1047 ± 64 ng Sn/g (2004)								
Gehalt [ng Sn/g]	1040	1035	840	1120	970	1000	130	10,5	92 <sup>1</sup>
VB [ng Sn/g]	285	65	185	225	20				96 <sup>2</sup>
Analyt	<b>TBT</b> , zertifiziert 980 ± 130 ng Sn/g (1997) bzw. 890 ± 105 ng Sn/g (2004)								
Gehalt [ng Sn/g]	975	875	815	680	780	825	135	13,2	84 <sup>1</sup>
VB [ng Sn/g]	115	150	110	510	75				93 <sup>2</sup>

VB = Vertrauensbereich mit P=95 %

<sup>1</sup> im Vergleich mit den 1997 zertifizierten Gehalten

<sup>2</sup> im Vergleich mit den 2004 zertifizierten bzw. informativ genannten Gehalten

Tab. 5-16: Aufarbeitung von Referenzmaterial BCR-646 unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens (n=5)

						Mittelwert	VB des Mittelwerts	Variationskoeffizient CV	Wiederfindungsrate WFR
	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4	Tag 5	[ng Sn/g]	[ng Sn/g]	[%]	[%]
Analyt	<b>MBT</b> , zertifiziert 610 ± 120 ng OZK/g, entspricht 415 ± 82 ng Sn/g								
Gehalt [ng Sn/g]	411	422	434	433	429	426	12	2,3	103
VB [ng Sn/g]	48	43	142	106	69				
Analyt	<b>DBT</b> , zertifiziert 770 ± 90 ng OZK/g, entspricht 393 ± 46 ng Sn/g								
Gehalt [ng Sn/g]	383	432	447	463	461	437	41	7,5	111
VB [ng Sn/g]	19	117	68	194	17				
Analyt	<b>TBT</b> , zertifiziert 480 ± 80 ng OZK/g, entspricht 197 ± 33 ng Sn/g								
Gehalt [ng Sn/g]	209	206	185	212	215	206	15	6,0	104
VB [ng Sn/g]	2	18	72	42	6				

VB = Vertrauensbereich mit P=95 %

Um feststellen zu können, ob zwischen dem berechneten Mittelwert für den Gehalt der einzelnen Analyten und dem entsprechenden zertifizierten Gehalt ein signifikanter oder hochsignifikanter Unterschied besteht, wurde der statistische „Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert“ [92] angewendet.

Für den Vergleich der einzelnen Analysenergebnisse der Butylzinnverbindungen mit den zertifizierten Gehalten des Referenzmaterials PACS-2 (vgl. Tabelle 5-15) wurden sowohl die 1997 ermittelten als auch die 2004 nach einer Rezertifizierung veröffentlichten Butylzinnkonzentrationen berücksichtigt. Folgende Ergebnisse bezüglich der Richtigkeit der untersuchten Methode ließen sich feststellen:

- Der Gehalt für TBT wurde im Vergleich mit beiden zertifizierten Konzentrationen mit leichtem Unterbefund zum zertifizierten Gehalt im Referenzmaterial PACS-2 gefunden. Der Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert zeigte: Ein Unterschied des ermittelten Gehalts zum 1997 zertifizierten Gehalt war wahrscheinlich, aber nicht signifikant. Im Vergleich mit dem 2004 veröffentlichten Wert konnte kein Unterschied nachgewiesen werden.
- Der Gehalt für DBT wurde mit recht guter Richtigkeit zu den zertifizierten Gehalten im Referenzmaterial PACS-2 gefunden. Der Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert zeigte: Ein Unterschied des ermittelten Gehalts zu beiden zertifizierten Gehalten war jeweils nicht nachweisbar.
- Der Gehalt für MBT wurde mit leichtem Überbefund zum 1997 zertifizierten Gehalt und mit leichtem Unterbefund zum 2004 veröffentlichten informativen Wert im Referenzmaterial PACS-2 gefunden. Der Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert zeigte: Ein Unterschied des ermittelten Gehalts zum 1997 zertifizierten Gehalt war wahrscheinlich, aber nicht signifikant. Im Vergleich mit dem 2004 veröffentlichten Wert konnte kein Unterschied nachgewiesen werden.
- Über die Richtigkeit der Bestimmung des TTBT in Sedimenten konnten keine Aussagen gemacht werden. Im untersuchten Referenzmaterial war TTBT nicht nachweisbar. Andere Referenzmaterialien verfügen ebenfalls nicht über zertifizierte TTBT-Gehalte.

Für den Vergleich der einzelnen Analysenergebnisse der Butylzinnverbindungen mit den zertifizierten Gehalten des Referenzmaterials BCR-646 (vgl. Tabelle 5-16) ließen sich folgende Ergebnisse bezüglich der Richtigkeit der untersuchten Methode feststellen:

- Der Gehalt für TBT wurde mit recht guter Richtigkeit zum zertifizierten Gehalt im Referenzmaterial BCR-646 gefunden. Der Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert zeigte: Ein Unterschied des ermittelten Gehalts zum zertifizierten Gehalt war nicht nachweisbar.
- Der Gehalt für DBT wurde mit leichtem Überbefund zum zertifizierten Gehalt im Referenzmaterial BCR-646 gefunden. Der Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert zeigte: Ein Unterschied des ermittelten Gehalts zum zertifizierten Gehalt war wahrscheinlich, aber nicht signifikant.
- Der Gehalt für MBT wurde mit recht guter Richtigkeit zum zertifizierten Gehalt im Referenzmaterial BCR-646 gefunden. Der Test zum Vergleich von Mittelwert und Sollwert zeigte: Ein Unterschied des ermittelten Gehalts zum zertifizierten Gehalt war nicht nachweisbar.
- Über die Richtigkeit der Bestimmung des TTBT in Sedimenten konnten keine Aussagen gemacht werden. Auch in diesem untersuchten Referenzmaterial war TTBT nicht nachweisbar.

Tabelle 5-17 stellt von der „Association of Analytical Communities“ (AOAC) veröffentlichte, akzeptierbare Wiederfindungsraten der Analyten den Massenanteilen gegenüber. Die hier aufgeführten Werte für die Wiederfindung der Analyten wurden zusätzlich als Akzeptanzkriterium für die vorliegende Analysenmethode herangezogen.

Tab. 5-17: Wiederfindungsraten der Analyten in Abhängigkeit der Analytkonzentration  
[nach 106, zitiert in 107]

Massenanteil [%]		Einheit	Wiederfindungsrate [%]
100	1	1 g/g	98-102
10	10 <sup>-1</sup>	100 mg/g	98-102
1	10 <sup>-2</sup>	10 mg/g	97-103
0,1	10 <sup>-3</sup>	1 mg/g	95-105
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 µg/g	90-107
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 µg/g	80-110
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 µg/g	80-110
0,00001	10 <sup>-7</sup>	100 ng/g	80-110
0,000001	10 <sup>-8</sup>	10 ng/g	60-115
0,0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ng/g	40-120

Für die zertifizierten Analytkonzentrationen der untersuchten Referenzmaterialien werden von der AOAC Wiederfindungsraten zwischen 80 und 110 % empfohlen. Der überwiegende Anteil der hier ermittelten Wiederfindungsraten lag innerhalb der Akzeptanzkriterien nach AOAC. Das Akzeptanzkriterium wurde beim Analyten DBT im Referenzmaterial BCR-646 leicht überschritten. Die im Vergleich mit dem 1997 zertifizierten Gehalt ermittelte Wiederfindung für MBT im Referenzmaterial PACS-2 von 117 % überschritt diese Empfehlung jedoch deutlich.

Der statistische Vergleich der Analysenergebnisse mit den zertifizierten Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 sowie der Vergleich der ermittelten Wiederfindungsraten mit den Akzeptanzkriterien der AOAC zeigte: Die entwickelte Analysenmethode war zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten in Bezug auf die Richtigkeit der Analysenergebnisse und Wiederfindung der Analyten geeignet. Vor allem die Bestimmung des TBT, dem Analyten mit der größten Bedeutung, war durch ein hohes Maß an Richtigkeit geprägt.

### 5.6.5 Selektivität und Spezifität

Selektivität ist die Fähigkeit einer Methode, verschiedene, nebeneinander zu bestimmende Komponenten ohne gegenseitige Störung zu erfassen und sie somit eindeutig zu identifizieren. Verwandt mit dem Begriff der Selektivität ist der Begriff Spezifität. Spezifität 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.

Das Vorhandensein von Selektivität ist eine der Grundvoraussetzungen für die Richtigkeit von Trenntechniken. Selektivität ist relativ, sie kann verbessert bzw. erhöht werden, z.B. durch selektivere Wechselwirkungen in der Chromatographie. Selektivität muss daher bewiesen werden und stellt somit ein wichtiges Validierungselement bei Trenntechniken dar. Wenn die Richtigkeit bereits bewiesen wurde, kann auf eine Prüfung der Selektivität verzichtet werden [108]. Dies ist bei der vorliegenden zu validierenden Analysenmethode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen der Fall (vgl. Abschnitt 5.6.4). Eine Prüfung der Selektivität wurde daher nicht durchgeführt. Spezifität ist absolut, somit prinzipiell nicht zu verbessern und unterliegt daher auch nicht der Beweisnot [108].

### 5.6.6 Präzision

Präzision ist das Maß für die Streuung von Analyseergebnissen. Zur Ermittlung der Präzision der entwickelten Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten wurden die Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 sowie drei verschiedene Realproben mehrmals aufgearbeitet und die Gehalte unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelt. Die nachfolgenden Tabellen 5-18 bis 5-20 fassen die Ergebnisse zusammen. Die Ergebnisse für die Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 finden sich in Tabelle 5-15 und Tabelle 5-16.

Tab. 5-18: Aufarbeitung von V170 (Spülfeld Bremerhaven) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens

				Mittelwert	VB des Mittelwerts	Variationskoeffizient CV
	Tag 3	Tag 4	Tag 5	[ng Sn/g]	[ng Sn/g]	[%]
Analyt	MBT					
Gehalt [ng Sn/g]	33	38	29	33	11	13,5
VB [ng Sn/g]	26	k.A.	k.A.			
Analyt	DBT					
Gehalt [ng Sn/g]	41	46	38	42	11	10,4
VB [ng Sn/g]	22	30	14			
Analyt	TBT					
Gehalt [ng Sn/g]	124	120	122	122	5	1,6
VB [ng Sn/g]	29	13	14			

VB = Vertrauensbereich mit P=95 %  
k.A. = keine Angabe möglich

Tab. 5-19: Aufarbeitung von Feinsand unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens

				Mittelwert	VB des Mittelwerts	Variationskoeffizient CV
	Tag 3	Tag 4	Tag 5	[ng Sn/g]	[ng Sn/g]	[%]
Analyt	MBT					
Gehalt [ng Sn/g]	257	226	265	250	51	8,3
VB [ng Sn/g]	21	120	120			
Analyt	DBT					
Gehalt [ng Sn/g]	109	98	126	111	36	12,9
VB [ng Sn/g]	63	80	57			
Analyt	TBT					
Gehalt [ng Sn/g]	134	147	140	140	15	4,4
VB [ng Sn/g]	161	16	51			

VB = Vertrauensbereich mit P=95 %

Tab. 5-20: Aufarbeitung von SHB IV-Material (Schlick) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens

	Tag 3	Tag 4	Tag 5	Mittelwert [ng Sn/g]	VB des Mittelwerts [ng Sn/g]	Variations- koeffizient CV [%]
Analyt	MBT					
Gehalt [ng Sn/g]	207	250	348	268	180	27
VB [ng Sn/g]	73	1	1			
Analyt	DBT					
Gehalt [ng Sn/g]	154	436	567	386	524	55
VB [ng Sn/g]	72	289	50			
Analyt	TBT					
Gehalt [ng Sn/g]	250	754	112	372	839	91
VB [ng Sn/g]	110	94	186			

VB = Vertrauensbereich mit P=95 %

Präzisionswerte unter Vergleichsbedingungen können gemäß der Horwitz-Gleichung berechnet werden, d.h.:

$$CV = 2^{(1-0,5\log C)}$$

Dabei ist C der Massenanteil, ausgedrückt als Zehnerpotenz (Exponent). Dies ist eine verallgemeinerte Präzisionsgleichung, die sich für die meisten Routineanalysenmethoden als unabhängig von Analyt und Matrix und lediglich von der Konzentration abhängig erwiesen hat. Bei Analysen unter Wiederholbedingungen sollte der laborinterne Variationskoeffizient typischerweise zwischen der Hälfte und zwei Dritteln der berechneten Werte liegen [109]. Tabelle 5-21 stellt die von der AOAC veröffentlichten und mittels der Horwitz-Gleichung ermittelten Variationskoeffizienten (unter Berücksichtigung eines Faktors von 0,66 zur Umrechnung von Vergleichsbedingungen auf Wiederholbedingungen) den Massenanteilen gegenüber. Die hier aufgeführten Werte der Variationskoeffizienten wurden als Akzeptanzkriterien für die vorliegende Analysenmethode herangezogen.

Tab. 5-21: Präzision unter Wiederholbedingungen in Abhängigkeit der Analytkonzentration [nach 106, zitiert in 107]

Massenanteil [%]		Einheit	Variationskoeffizient [%]
100	1	1 g/g	1,3
10	10 <sup>-1</sup>	100 mg/g	1,9
1	10 <sup>-2</sup>	10 mg/g	2,7
0,1	10 <sup>-3</sup>	1 mg/g	3,7
0,01	10 <sup>-4</sup>	100 µg/g	5,3
0,001	10 <sup>-5</sup>	10 µg/g	7,4
0,0001	10 <sup>-6</sup>	1 µg/g	11
0,00001	10 <sup>-7</sup>	100 ng/g	15
0,000001	10 <sup>-8</sup>	10 ng/g	21
0,0000001	10 <sup>-9</sup>	1 ng/g	30

Mit Ausnahme der Probe SHB IV-Material lagen die ermittelten Variationskoeffizienten unter Wiederholbedingungen für die fünfmalige Messung der Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 sowie der dreimaligen Messung der Realproben „Sediment Bremerhaven“ und „Feinsand“ unter den nach der Horwitz-Gleichung berechneten Variationskoeffizienten und bewiesen die Leistungsfähigkeit der entwickelten Analysenmethode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten bezüglich der Präzision. Der Vergleich der Variationskoeffizienten für die Messung der Gehalte für die Analyten MBT, DBT und TBT in der Probe SHB IV-Material mit dem entsprechenden Akzeptanzkriterium nach der Horwitz-Gleichung zeigte, dass die Methodenpräzision bei der Aufarbeitung von SHB IV-Material bei allen Analyten dem Akzeptanzkriterium nach der Horwitz-Gleichung nicht genügte. Besonders große Probleme bereitete die Bestimmung des TBT. Bei der untersuchten Probe handelt es sich nicht um ein Sediment, das nach der Probenahme lediglich getrocknet und homogenisiert wurde, sondern um Baggergut aus dem Hamburger Hafen, das in der Baggergutaufbereitungsanlage METHA (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) behandelt wurde. Das SHB IV-Material stellt somit nur eine bestimmte Fraktion des Baggerguts dar. Gleiches gilt für die Feinsandprobe, in der jedoch eine präzise Bestimmung der Gehalte für MBT, DBT und TBT möglich war. Vermutlich wurden durch die Aufarbeitung des Baggerguts Sedimentbestandteile, die einen potentiellen Einfluss auf die Präzision der Bestimmung der Fraktion SHB IV ausüben können, konzentriert und führten so zu den beschriebenen Beobachtungen.

### **5.6.7 Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze**

Mit abnehmendem Gehalt eines Bestandteils in einer Analysenprobe wird es aufgrund des steigenden Einflusses zufälliger Abweichungen immer schwieriger, Analysenergebnisse von befriedigender relativer Präzision zu erhalten und die Gehalte in der Analysenprobe von denen in der Leerprobe zu unterscheiden. Mit den Begriffen Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 [110] lassen sich die Verhältnisse im untersten Messbereich beschreiben (vgl. auch Abbildung 5-19).

Zur Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen innerhalb eines Laboratoriums stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- Nach DIN 32645 [110] können die genannten Grenzwerte
  - a. aus der Unsicherheit des Blindwerts berechnet werden (Direkte Methode oder Blindwertmethode).  
Oder:
  - b. Die Unsicherheit des Blindwerts wird über eine Extrapolation von Regressionsdaten einer Kalibriergeraden ermittelt, die bei sehr niedrigen Gehalten in der unmittelbaren Nachbarschaft der Nachweisgrenze erstellt wird (Indirekte Methode oder Kalibriergeradenmethode).
- In der chromatographischen Praxis gelten meist das zwei- bis dreifache Rauschen als Nachweisgrenze und das fünf- bzw. neun- bis zehnfache Rauschen als Bestimmungsgrenze (Signal/Rausch-Verhältnis)
- Bei Messmethoden mit kontinuierlicher Registrierung kann über das Peak-zu-Peak-Rauschen die Standardabweichung des Grundrauschens ermittelt werden. Diese Standardabweichung dient zur Ermittlung der genannten Grenzwerte [111].
- Ein pragmatischer Vorschlag zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze stammt von EURACHEM: Durch eine Verdünnungsreihe wird die kleinste Konzentration ermittelt, für die der Variationskoeffizient noch tolerierbar ist, z.B. 5 %. Diese Konzentration entspricht dann der Bestimmungsgrenze [107].

Die Empfehlung von EURACHEM genießt immer mehr Akzeptanz [108] und wird in Abbildung 5-20 schematisch dargestellt.

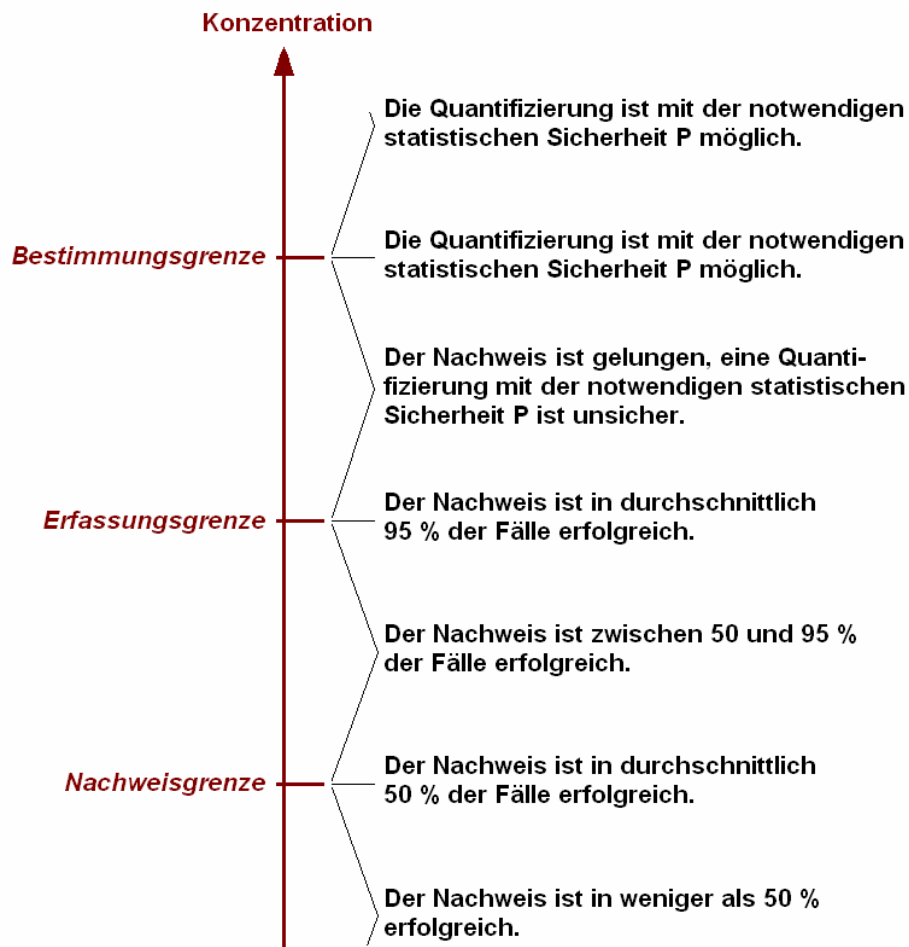


Abb. 5-19: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645 (P = 95 %)

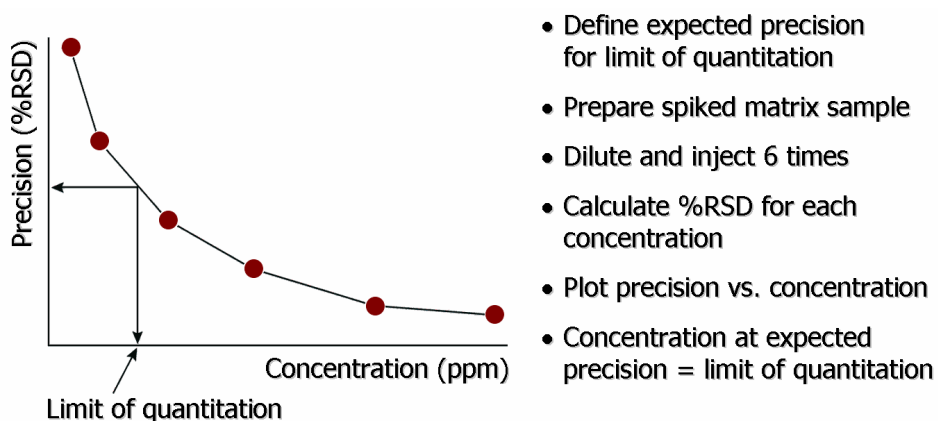


Abb. 5-20: EURACHEM-Empfehlung zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze [nach 107]

Vor der praktischen Durchführung der Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der EURACHEM-Empfehlung werden zunächst die Anforderungen an die Präzision der Bestimmung an der Bestimmungsgrenze festgelegt. In dieser Arbeit sollte die sechsfache Bestim-

mung der Butylzinnverbindungen in einer Verdünnungslösung an dieser Grenze den Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung) von 5 % nicht überschreiten. Als Injektionslösungen wurden Organozinnstandardlösungen mit Konzentrationen entsprechend 0,25 bis 20 ng Sn/g je Analyt verwendet.

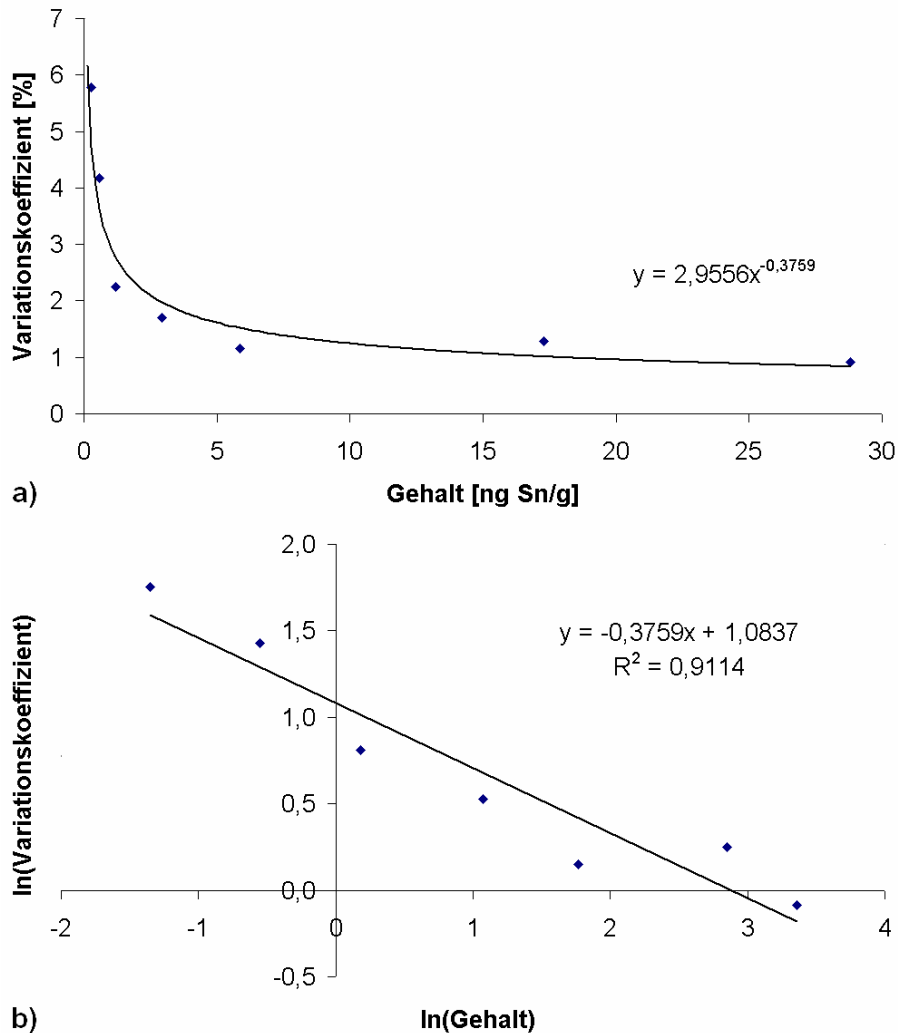


Abb. 5-21: Ermittlung der Bestimmungsgrenze für TBT nach der EURACHEM-Empfehlung: (a) normale Skalierung, (b) logarithmische Skalierung)

Abbildung 5-21 zeigt den gegen den Gehalt aufgetragenen Variationskoeffizienten für den Analyten TBT. Dabei war als funktioneller Zusammenhang eine Potenz-Funktion erkennbar. Die Streuung der Messwerte war nicht zu vernachlässigen. Daher sollte auch die Unsicherheit des Gehalts bei einem Variationskoeffizienten von 5 % berücksichtigt werden. Bei sehr kleinen Gehalten deckte sich die potenzielle Funktion einigermaßen mit der einer logarithmischen Funktion. Durch doppelt-logarithmische Auftragung ergab sich ein nahezu linearer Zusammenhang, der rechnerisch ausgewertet wurde. Für einen Variationskoeffizienten von 5 % konnte so der dazugehörige Gehalt berechnet werden. Unter Berücksichtigung der Unsicherheit dieses Gehaltes wurde so ein Gehalt von 2 ng Sn/g ermittelt, für den mit einer statistischen Sicherheit von mindestens 95 % der Variationskoeffizient der Peakfläche einen Wert von 5 % bei Mehrfachinjektionen nicht überschreiten würde. Dieser Gehalt stellte daher die Bestimmungsgrenze dar. Für die anderen Butylzinnverbindungen – MBT, DBT und TTBT – wurde ebenfalls ein Gehalt von 2 ng Sn/g als Bestimmungsgrenze ermittelt. Die



genannte Bestimmungsgrenze berücksichtigte allerdings noch nicht Analytverluste bei der Extraktion der Butylzinnverbindungen aus Sedimentproben. Über die mehrfache Injektion von Organozinnstandardlösungen, die einer Extraktion unterzogen und mit einem aliquoten Teil eines blindwertfreien Matrixextrakts versetzt wurden, konnten diese Bestimmungsgrenzen mit Ausnahme des MBT bestätigt werden. Für MBT ergab sich eine leicht höhere Bestimmungsgrenze von etwa 4 ng Sn/g.

Nach DIN 32645 liegt die Bestimmungsgrenze um einen Faktor 3 über der Nachweisgrenze, die Erfassungsgrenze um einen Faktor 2 über der Nachweisgrenze. Tabelle 5-22 fasst die nach der EURACHEM-Empfehlung ermittelten Bestimmungsgrenzen sowie die daraus berechneten Nachweis- und Erfassungsgrenzen der Butylzinnverbindungen zusammen.

Tab. 5-22: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, nach EURACHEM-Vorschlag [107] ermittelt

	Nachweisgrenze		Erfassungsgrenze		Bestimmungsgrenze	
	[ng Sn/g]	[ng OZK/g]	[ng Sn/g]	[ng OZK/g]	[ng Sn/g]	[ng OZK/g]
Monobutylzinn (MBT)	1,3	2,0	2,7	3,9	4,0	5,9
Dibutylzinn (DBT)	0,7	1,3	1,3	2,6	2,0	3,9
Tributylzinn (TBT)	0,7	1,6	1,3	3,3	2,0	4,9
Tetrabutylzinn (TTBT)	0,7	1,9	1,3	3,9	2,0	5,8

Smedes et al. [84] schlagen für die Bestimmung von Butylzinnverbindungen in der Feinkornfraktion mariner Sedimente eine Nachweisgrenze von 1 ng Sn/g je Komponente oder besser vor. Die für die entwickelte Analysenmethode bestimmten Nachweisgrenzen entsprachen diesem Vorschlag.

### 5.6.8 Robustheit

Robustheit beschreibt die relative Unempfindlichkeit eines Analyseverfahrens gegenüber Änderungen der analytischen Randbedingungen und stellt somit eines der wichtigsten Merkmale zur Charakterisierung einer Analysenmethode dar [108]. Variierende Bedingungen können unterschiedlicher Natur sein:

- Änderung von Methodenparametern wie z.B. Änderung der Zusammensetzung des Extraktionsmittels, des pH-Werts bei der Derivatisierung, oder Änderung der Temperatur bei der Probenaufgabe (Methodenrobustheit)
- Stabilität des Ergebnisses über eine vorgesehene Zeit (Verfahrensstabilität)
- Variierende Parameter bei der Durchführung in der Routine (Anwendbarkeit)

Zur Charakterisierung der Methodenrobustheit können maßgebliche Parameter des zu validierenden analytischen Verfahrens innerhalb eines realistischen Bereichs variiert und der Einfluss dieser Parameter ermittelt werden. Solche umfassenden Untersuchungen hierzu erfolgten bereits bei der Entwicklung der Analysenmethode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten u.a. durch die Anwendung von statistischen Versuchsplänen (vgl. auch Abschnitte 5.4 und 5.5). Die dabei identifizierten Parameter, die die Methodenrobustheit beeinflussen, sind in Tabelle 5-23 aufgeführt.

Tab. 5-23: Kritische Parameter der entwickelten Methode und Abschätzung der akzeptablen Schwankungen aufgrund der bisherigen Erfahrungen

Verfahrensschritt	Kritischer Parameter	Akzeptable Schwankung
Extraktion	Anteil Ethylacetat im Extraktionsmittel	$40 \pm 5 \%$
	Konzentration der Salzsäure	$4,0 \pm 0,1 \text{ mol/L}$
Derivatisierung	pH-Wert	$5,00 \pm 0,05$
	NaBEt <sub>4</sub> -Konzentration	$1,0 \pm 0,1 \text{ g/100 g}$
	Reaktionsdauer	$10,0 \pm 0,5 \text{ min}$
Gaschromatographische Trennung	Injektortemperatur	$265 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
	Einlassdruck	$19,2 \pm 0,2 \text{ psi}$
Atomemissionsspektrometrische Detektion	Make-up Gasfluss	$240 \pm 5 \text{ mL/min (cavity vent)}$
	Anteil Wasserstoff	$11,3 \pm 0,5 \text{ (H486/He492)}$
	Anteil Sauerstoff	$0,015 \pm 0,005 \text{ (O725/He728)}$

Bei weiteren Untersuchungen wurde zertifiziertes Referenzmaterial BCR-646 zusätzlich bei jeder Aufarbeitung von Proben untersucht. Die hierbei erzielten Ergebnisse lieferten Hinweise auf die Verfahrensstabilität. Die Abbildungen 5-22 bis 5-24 zeigen die Wiederfindungsraten der Analyten TBT, DBT und MBT von 17 aufeinanderfolgenden Aufarbeitungen des Referenzmaterials. Für die zertifizierten Analytkonzentrationen in diesem Referenzmaterial werden von der AOAC Wiederfindungsraten zwischen 80 und 110 % empfohlen (vgl. Tabelle 5-17). Diese Empfehlung ist in den Abbildungen 5-22 bis 5-24 als rote Schranken aufgeführt. Mit Ausnahme des Analyten DBT schwankten die Messwerte innerhalb der von der AOAC empfohlenen Schranken. Wie in Abschnitt 5.6.4 bereits dargestellt, wurde der Gehalt für DBT mit leichtem Überbefund gefunden. Der Unterschied des ermittelten Gehalts zum zertifizierten Gehalt war dabei wahrscheinlich, aber nicht signifikant. Bei allen Analyten konnten keine plötzlichen Änderungen, zyklischen Änderungen oder Trends der Messwerte bzw. der Streuung zu erkannt werden. Die Verfahrensstabilität war somit im beobachteten Untersuchungsraum gegeben.

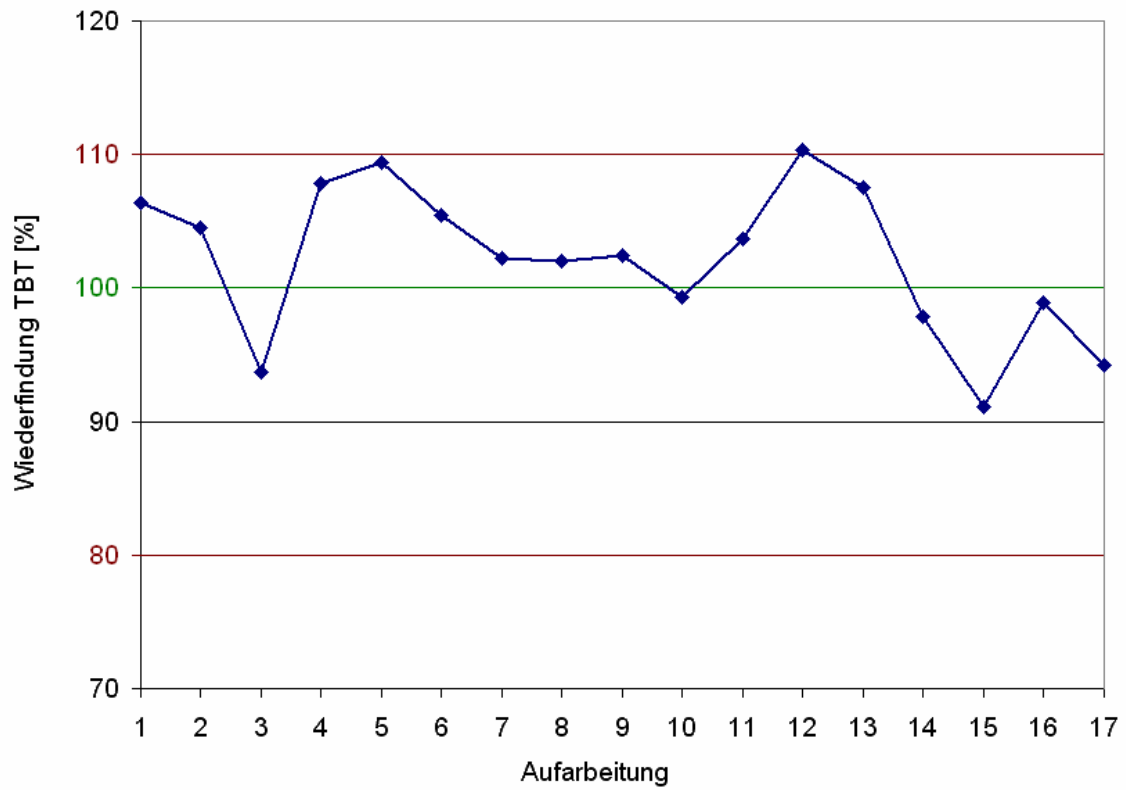


Abb. 5-22: Wiederfindungsraten für den Analyten TBT der Untersuchung von Referenzmaterial BCR-646

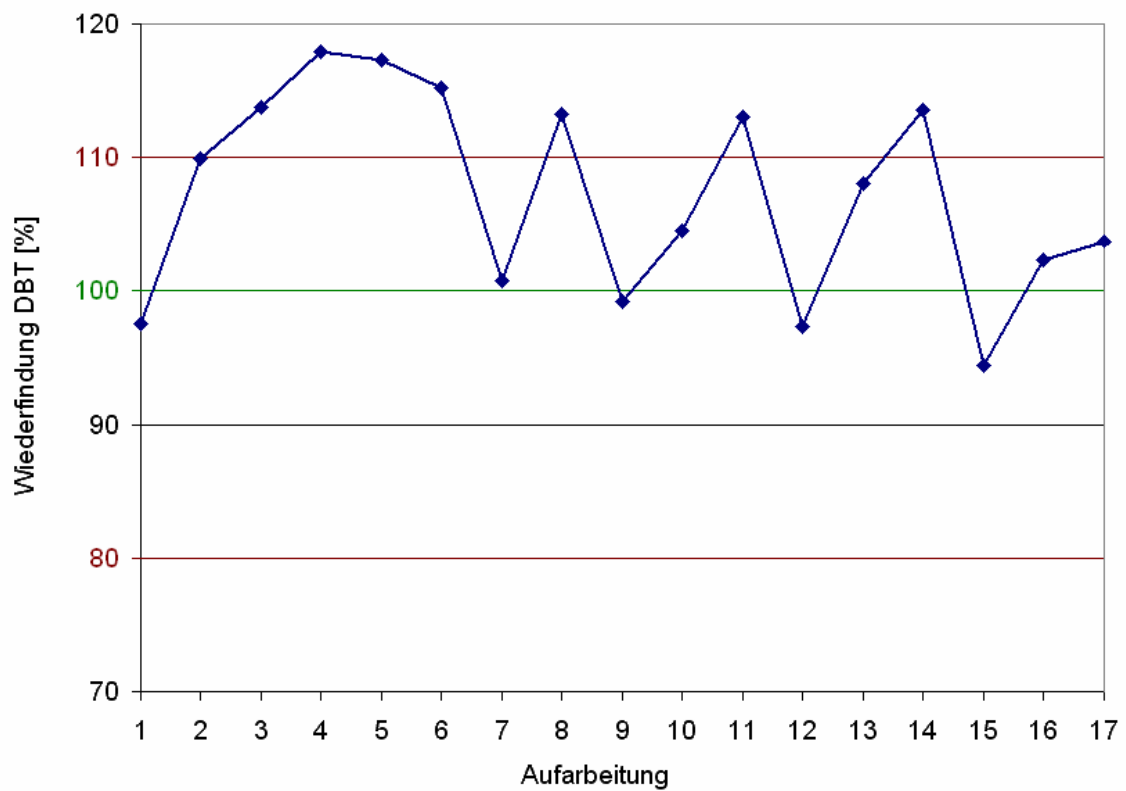


Abb. 5-23: Wiederfindungsraten für den Analyten DBT der Untersuchung von Referenzmaterial BCR-646

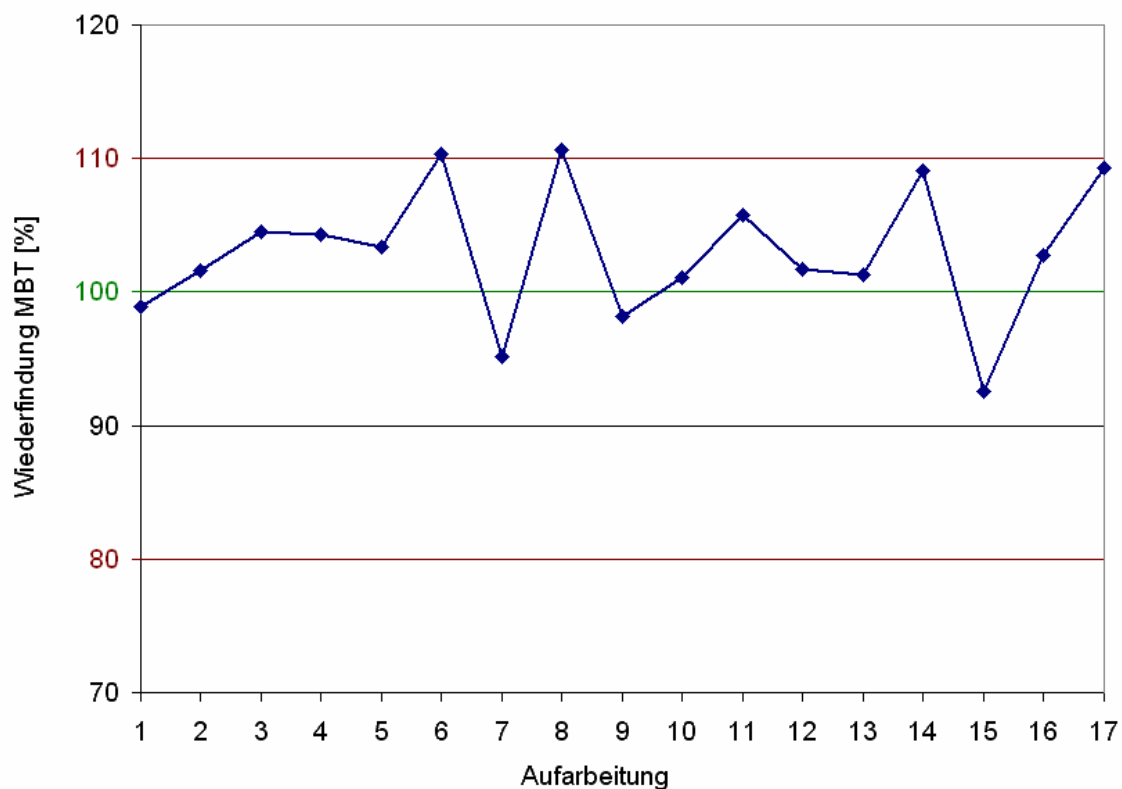


Abb. 5-24: Wiederfindungsraten für den Analyten MBT der Untersuchung von Referenzmaterial BCR-646

## 5.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie in den vorhergehenden Abschnitten dargestellt, war es vor allem unter Anwendung des Hilfsmittels der statistischen Versuchsplanung gelungen, eine analytische Methode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten zu optimieren und fortzuentwickeln. Durch eine Validierung konnte die Eignung dieses analytischen Verfahrens, besonders im Hinblick auf die Richtigkeit und Präzision, festgestellt werden. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zeigten die Eignung der Methode für die Überprüfung der Zielvorgaben und Qualitätsanforderungen bei Konzentrationsüberprüfungen zum Schutz der aquatischen Ökosysteme.

Die bisherige Anwendung der entwickelten Analysenmethode beschränkte sich auf die Aufarbeitung einzelner ausgesuchter Realproben. Erfahrungen zur Anwendbarkeit der Methode liegen daher nicht vor. Umfassende Untersuchungen zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit der entwickelten Analysenmethode werden im folgenden Kapitel beschrieben und geben Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit der Methode auf verschiedene Realproben.

## 6 Anwendbarkeit der fortentwickelten Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten

Die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten im Laboralltag kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst sein. Neben der Robustheit gegenüber unausweichlichen realistischen Änderungen im Routineeinsatz, z.B. bzgl. des Anwenders oder der verwendeten Geräte, können auch Einflüsse durch die unter Umständen komplexe Matrix der zu analysierenden Realproben zu Veränderungen bei der Richtigkeit und Präzision der Methode führen. Erste Hinweise darauf konnten bereits bei der Untersuchung von SHB IV-Material im Rahmen der Validierung der Methode erzielt werden (vgl. Abschnitt 5.6.6). Aufgrund von weiteren Hinweisen aus der Literatur [u.a. 112, 113, 114, 115, 116], Gesprächen mit „Organozinnanalytikern“ und „Ergebnisverwertern“ sollte der Möglichkeit eines Einflusses auf die Anwendbarkeit der entwickelten Methode durch Matrixkomponenten der Proben nachgegangen werden. Dazu wurde die folgende systematische Vorgehensweise gewählt:

- *Auswahl der zu untersuchenden Matrixkomponenten*  
Aufgrund von Hinweisen auf mögliche Einflüsse auf die Analytik aus der Literatur wurden bestimmte Substanzen ausgesucht, die in der Matrix von Sedimenten vorkommen können und für die ein Einfluss auf die Anwendbarkeit vermutet oder schon nachgewiesen werden konnte.
- *Vorversuche mit Seesand als Matrix*  
Ausgeglühter Seesand wurde mit jeweils einer der ausgewählten Matrixkomponenten bzw. bei Verdacht auf gegenseitige Beeinflussung mit mehreren dieser Komponenten vermischt. Durch unterschiedliche Zeitpunkte der Zugabe von Organozinnverbindungen zur Matrix (vor der Extraktion sowie vor der Derivatisierung) und Derivatisierung in Gegenwart der ausgewählten Verbindungen ohne vorherige Extraktion (zur Simulation einer In-situ-Derivatisierung und simultanen Extraktion) sollte das Einflussvermögen der ausgewählten Substanzen und, sofern möglich, ein zugrunde liegender Mechanismus ermittelt werden.
- *Modellversuche mit je einer Matrixkomponente*  
Eine reale Sedimentprobe, die bei der Bestimmung der Butylzinnverbindungen keine Probleme bereitete, wurde mit je einer der ausgewählten Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt. Die so vorbereitete Probe wurde mehrmals aufgearbeitet. Über die ermittelten Gehalte und die Variationskoeffizienten der Mehrfachbestimmungen sollte der Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Anwendbarkeit hinsichtlich Richtigkeit und Präzision gezielt untersucht werden.
- *Modellversuche mit mehreren Matrixkomponenten*  
Zur Untersuchung gegenseitiger Einflüsse mehrerer Komponenten auf die Anwendbarkeit der Analysenmethode wurde das oben genannte, verwendete Sediment, wie dort beschrieben, mit mehreren der ausgewählten Matrixkomponenten versetzt und aufgearbeitet. Über die ermittelten Gehalte und die Variationskoeffizienten der Mehrfachbestimmung sollte der Einfluss der Komponenten auf die Anwendbarkeit hinsichtlich Richtigkeit und Präzision gezielt untersucht werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente sollte gegenseitige Einflüsse aufdecken.
- *Untersuchung von Realproben*  
Zur abschließenden Bestätigung der Ergebnisse wurden verschiedene Realproben mehrmals zur Bestimmung ihrer Butylzinngehalte aufgearbeitet. Ebenso wurden die Gehalte der ausgewählten Matrixkomponenten in diesen Proben ermittelt und mit den im Modellversuch erzielten Ergebnissen bezüglich ihres Einflusses auf die

Butylzinnanalytik verglichen. Die quantitative Bestimmung weiterer Sedimentbestandteile könnte Hinweise auf mögliche weitere Einflüsse auf die Anwendbarkeit der fortentwickelten Analysenmethode liefern.

## 6.1 Auswahl der zu untersuchenden Matrixkomponenten

Aufgrund von Hinweisen aus der Literatur wurden mögliche Substanzklassen oder Einzelverbindungen (im Folgenden auch Komponenten genannt) ausgewählt, die in der Matrix von Sedimenten vorkommen und einen Einfluss auf die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen ausüben können.

### 6.1.1 Schwermetalle

Eine Zertifizierung des Referenzmaterials RM 424 (Hafensediment) scheiterte an den geringen TBT-Gehalten in diesem Sediment und an zahlreichen Einflüssen, die die Analyse dieses Materials erschwerten. Es wurde angenommen, dass die Hauptschwierigkeiten nicht von der Extraktion herrühren, sondern auf Einflüssen bei der Derivatisierung und/oder der Detektion beruhen [117]. Im Falle der Derivatisierung der Organozinnverbindungen mittels Hydrierung ist eine Studie über den potentiellen Einfluss von anorganischen (Metalle) und organischen Substanzen auf die Derivatisierungsausbeute durchgeführt worden [116]. Dabei sind die Störeinflüsse auf die Derivatisierung hauptsächlich an hohe Gehalte an Spurenmetallen gebunden, während organische Verbindungen vernachlässigbare Effekte auf die Signalunterdrückung haben. Eine Differenzierung nach den unterschiedlichen Elementen erfolgte nicht. Für diese Form der Derivatisierung konnte in einer anderen Studie ein hoher Gehalt an Eisen und Chrom als potentieller Verursacher einer Unterdrückung des TBT-Signals ausgemacht werden [118]. Bei der vorliegenden Analysenmethode erfolgte die Derivatisierung zwar durch Ethylierung mittels  $\text{NaBEt}_4$ , ein Einfluss auf diesen Aufarbeitungsschritt durch Schwermetalle war jedoch nicht auszuschließen, da im Falle der Derivatisierung der Organozinnverbindungen mittels  $\text{NaBEt}_4$  Fe(III) zu Fe(II) reduziert werden kann [119]. Somit kann die Ausbeute bei der Derivatisierung der Organozinnverbindungen eventuell vermindert werden und zu kleineren Signalen führen. Anorganisches Zinn, Blei und Quecksilber werden durch das Reagenz in die entsprechenden Tetra- bzw. Diethylverbindungen überführt. Große Mengen an diesen Metallen können daher ebenfalls zu verminderten Derivatisierungsausbeuten und somit zu Minderbefunden an Butylzinnverbindungen im Sediment führen.

Tabelle 6-1 stellt die Gehalte an Eisen, Chrom, Zinn, Blei und Quecksilber in verschiedenen Sedimenten (Referenzmaterialien) gegenüber. Eisen kommt dabei in den mit Abstand höchsten Konzentrationen vor. Zur gezielten Untersuchung der Störeinflüsse durch Eisenionen auf die Butylzinnanalytik ist eine Zugabe von Eisen-Salzen zu Sedimentproben erforderlich. Damit das Eisen-Salz auch an das Sediment gebunden werden kann, ist ein Adsorptionsvermittler wie Wasser erforderlich. Alle kommerziell erhältlichen Eisen(III)- und Eisen(II)-Salze reagieren in wässriger Lösung jedoch sauer. Eine Zugabe von Eisen-Salzen in Gegenwart von Wasser führt somit neben der Erhöhung des Eisengehalts auch zu einer Änderung z.B. des pH-Werts oder des Gehalts an anorganischem Kohlenstoff (TIC) im Sediment. Daher konnte der Störeinfluss durch Eisen-Ionen nicht sinnvoll untersucht werden, da sich bei Zugabe von Eisen-Salzen weitere Sedimenteigenschaften verändern.

Von den übrigen in Tabelle 6-1 aufgeführten Metallen, die Organometallverbindungen bilden können, kommt Blei in den höchsten Konzentrationen in Hafensedimenten vor. Daher wurde zur Untersuchung der Störeinflüsse stellvertretend für Schwermetalle Blei als Komponente

ausgewählt, die die Bestimmung des TBT und seiner Abbauprodukte in Sedimenten möglicherweise stören kann. In einem Hafensediment (LGC 6156) wurde ein Gehalt von 1685 mg/kg zertifiziert. Bei der Untersuchung von Einflüssen auf die Butylzinnanalytik sollten deshalb Blei-Gehalte von bis zu 2000 mg/kg (zugesetzt in Form von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) berücksichtigt werden, um real vorkommende Gehalte abzudecken. Dem Einfluss weiterer Metalle und Schwermetalle sollte bei der Untersuchung von Realproben nachgegangen werden.

Tab. 6-1: Gehalte an ausgewählten Metallen in Sedimenten (Referenzmaterialien) [120]

Anbieter	Bezeichnung	Herkunft	Eisen (Fe) [%]	Chrom (Cr) [mg/kg]	Zinn (Sn) [mg/kg]	Blei (Pb) [mg/kg]	Quecksilber (Hg) [mg/kg]
LGC	6139	Fluss	3,2	126		176	1,2 *
LGC	6187	Fluss	2,36	84	6,8	77,2	1,4
NRC	GBW 08301	Fluss		90		79	0,22
IAEA	SL-1	See	0,01	104		37,7	0,13 *
NWRI	WQB-1	See	4,74	89,1 *	3,9 *	83,7 *	1,09
NWRI	WQB-3	See	6	119 *	14,5 *	242 *	2,75
NWRI	SUD-1	See	3,27	81,2	1,63 *	56,3 *	0,098 *
NWRI	HR-1	Hafen	3,06	126	9387 *	139 *	0,342 *
RTC	CRM016		1,68	14,5		14,1	0,11
RTC	CRM015		1,71	14,3		15,04	0,1
CANMET	LKSD 1	See	2,8	31	16	82	
CANMET	LKSD 2	See	4,3	57	5	44	
CANMET	LKSD 3	See	4,0	87	53	29	
CANMET	LKSD 4	See	2,8	33	5	91	
CANMET	STSD 1	Strom	4,7	67	4	35	
CANMET	STSD 2	Strom	5,2	116	5	66	
CANMET	STSD 3	Strom	4,4	80	4	40	
CANMET	STSD 4	Strom	4,1	93	2	16	
LGC	6137	Flussmündung	3,07	47	10	73	0,34
LGC	6156	Hafen	7,2	11	145	1685	10,1
BCR	667	Flussmündung	4,48 *	178 *		31,9 *	
BCR	277R	Flussmündung		192		146	1,77
NIST	1646a	Flussmündung	2,008	40,9		11,7	
NRC	MESS-3	Flussmündung	4,34	105	2,5	21,1	0,091
NRC	PACS-2	Hafen	4,09	90,7	19,8	183	3,04

\* = nicht zertifiziert

### 6.1.2 Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen

Elementarer Schwefel ( $\text{S}^0$ ) kommt in natürlicher Form in marinen und limnischen Sedimenten vor. An der Bildung sind sulfatreduzierende Bakterien beteiligt, die von ihnen gebildeten Sulfide werden wiederum von sulfidoxidierenden Bakterien umgesetzt [121]. Da sich elemen-

tarer Schwefel in vielerlei Hinsicht wie ein organisches Molekül verhält, lässt er sich mit den meisten organischen Lösungsmitteln, die bei der Probenvorbereitung eingesetzt werden können, extrahieren. Beim Einsatz von  $\text{NaBEt}_4$  als Derivatisierungsmittel können aus elementarem Schwefel große Mengen an Diethylsulfiden gebildet werden, die auch nicht durch einen Clean-up mittels Säulenchromatographie über Kieselgel, wie in dieser Arbeit verwendet, aus den Extrakten entfernt werden können [122]. Schwefel steht außerdem im Verdacht, die Extraktion des MBT aus Sedimenten negativ zu beeinflussen [89]. Bei dieser Beobachtung ist die Extraktionsmethode von Ceulemans et al. [89] verwendet worden. Diese wurde bei der hier entwickelten Methode adaptiert, so dass auch hier davon auszugehen ist, dass die Extraktionseffizienz des MBT bei hohen Schwefelgehalten vermindert werden könnte.

Die Untersuchung eines aus Referenzmaterial PACS-2 gewonnenen Extrakts mittels GC-AED (vgl. Abbildung 6-1) zeigte, dass elementarer Schwefel mit der fortentwickelten Analysenmethode extrahiert und mittels AED bei einer Wellenlänge von 181 nm detektiert werden konnte. Der bei Raumtemperatur dominierende cycloocta-Schwefel unterliegt unter katalytischen Bedingungen oder bei leicht erhöhten Temperaturen, wie sie in einem Standard-split/splitless-Injektor vorliegen, einer vielgestaltigen, dynamischen Gleichgewichtseinstellung ( $\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{S}_7 \rightleftharpoons \text{S}_8$ ) [121]. Aus diesem Grund wurde elementarer Schwefel von der gaschromatographischen Säule nicht als einfacher Peak eluiert. Daher sind in Abbildung 6-1 mehrere einzelne Peaks auf der S181-Linie zu erkennen, ohne dass Kohlenstoff detektiert werden konnte. Die Empfindlichkeit der Messung für Kohlenstoff (C193) und Schwefel (S181) war dabei vergleichbar. Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen wurden nahezu gleichzeitig mit den Organozinnverbindungen TTPT, DHT und TTPeT eluiert. Eine Störung der Bestimmung der Butylzinnverbindungen durch elementaren Schwefel war daher nicht auszuschließen.

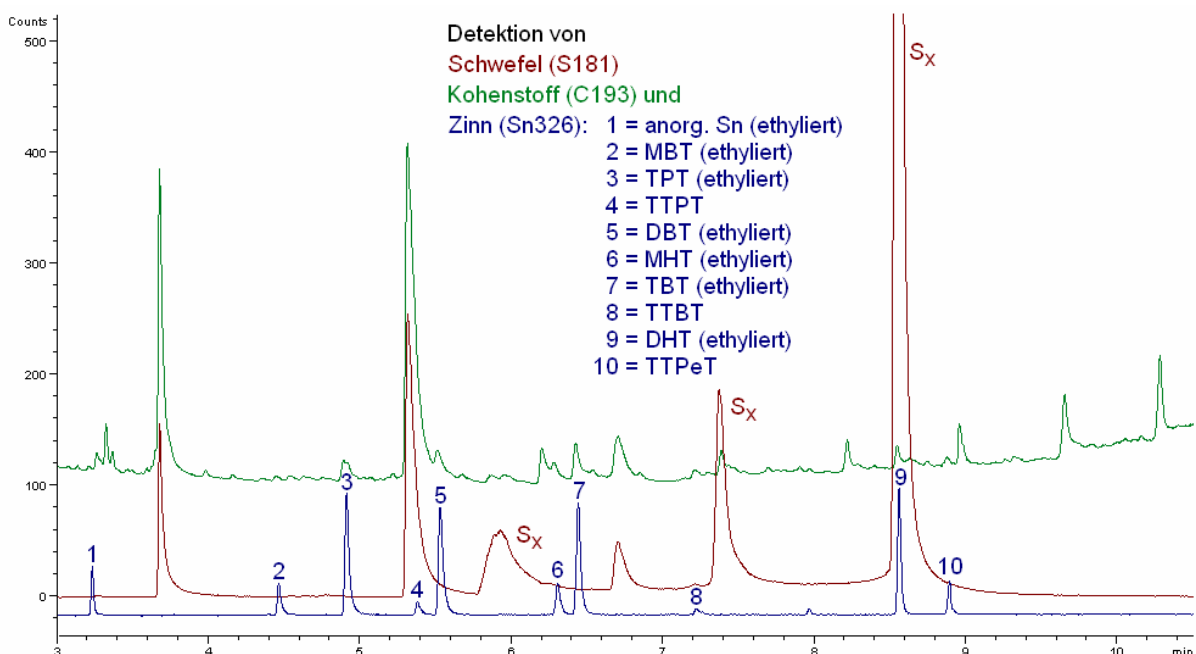


Abb. 6-1: Detektion mittels AED von Schwefel, Kohlenstoff und Zinn nach gaschromatographischer Trennung einer Injektionslösung des Referenzmaterials PACS-2

Bei Angaben zu Schwefel-Gehalten in Sedimenten in der Literatur ist zu überprüfen, ob diese sich dabei auf Gesamtschwefel oder elementaren Schwefel beziehen. Zu Gehalten an



elementarem Schwefel in Sedimenten finden sich in der Literatur (vgl. Tabelle 6-2) nur wenige gesicherte Angaben.

Tab. 6-2: Vorkommen von elementarem Schwefel in Sedimenten

Sedimentherkunft	Element. Schwefel [µg/g]	Quelle	Bemerkung
Sedimente allgemein	bis 20000 möglich	[123]	
Wedderwarden (Weser)	ca. 7700	[124]	S <sup>0</sup> zugesetzt
Chilenische Küste	bis zu ca. 2200	[124]	
„microbial sulfuretum“ (von Bakterien des Schwefel-Kreislaufs dominierter Standort), dänische Küste	1300	[124]	
St. Andrew-Bucht bei Panama-City, (Florida, USA): Callaway Bayou	300-1400	[125]	
St. Andrew-Bucht bei Panama-City, (Florida, USA): Watson Bayou	800-2300	[125]	
Hafen, Barcelona, Spanien	10000	[126]	
Hafen, Barcelona, Spanien	2300	[126]	
Jachthafen, Sant Carles, Katalonien, Spanien	250	[126]	
Hafen, Sant Carles, Katalonien, Spanien	3500	[126]	
Bucht, Sant Carles, Katalonien, Spanien	3900	[126]	
Jachthafen, Sant Carles, Katalonien, Spanien	2100	[126]	
Jachthafen, Masnou, Katalonien, Spanien	1800	[126]	

Bei der Mehrzahl der in Tabelle 6-2 aufgeführten Sedimente liegt der Gehalt an elementarem Schwefel unter 3000 µg/g, vereinzelt kommen auch höhere Konzentrationen vor. Da elementarer Schwefel bei der gaschromatographischen Trennung auf stationären Phasen mit geringer Polarität über einen relativ großen Retentionszeitbereich eluieren kann [121], wurden zunächst Gehalte an elementarem Schwefel von bis zu 3000 µg/g zur Untersuchung eines Störeinflusses gewählt. Durch diese Maßnahme sollten die bei der Bestimmung der Butylzinnverbindungen verwendete Kapillarsäule und die übrigen GC-Komponenten bei der Injektion von schwefelreichen Lösungen geschont werden.

### 6.1.3 Organischer Kohlenstoff

Für die hier adaptierte Extraktion von Ceulemans et al. [89] ist eine geringere Wiederfindungsrate des Analyten MBT durch hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff festgestellt worden (vgl. Abschnitt 5.5.2 und 5.5.3). Andere Untersuchungen zu Matrixeinflüssen bei der Bestimmung von Butyl- und Phenylzinnverbindungen mittels GC-FPD [114] deuten darauf hin, dass der Schritt der Derivatisierung mittels NaBEt<sub>4</sub> durch die Anwesenheit organischer Substanz gestört werden kann. Ein Einfluss durch gelöste organische Substanz konnte für Oxalsäure nachgewiesen werden [127]. Daher sollte hier organische Substanz als weiterer

Störeinfluss berücksichtigt werden. Dabei sollte zwischen hydrophiler und lipophiler organischer Substanz unterschieden werden.

Als Beispiel für hydrophile organische Verbindungen wurden Huminstoffe gewählt. Sie repräsentieren den Hauptanteil an organischem Material in Sedimenten [128]. Huminstoffe sind gelbbraun gefärbte, gelöste organische Substanzen natürlichen Ursprungs, die aus biologischen Umsetzungen hervorgegangen sind. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit und Molekülgröße unterscheidet man:

- Fulvinsäuren: löslich in Wasser, Säuren und Basen (nicht fällbar)
- Huminsäuren: löslich in Wasser (z.T. kolloid) und Basen, mit Säuren bei pH 2 fällbar
- Humine: unabhängig vom pH-Wert nicht löslich in Wasser

In chemischer Hinsicht handelt es sich bei den Huminstoffen um komplizierte und sehr uneinheitlich gebaute organische Makromoleküle mit einem relativ unpolaren Kernbereich, der für Wechselwirkungen mit lipophilen Substanzen geeignet ist, und einem polaren Bereich. Dieser ist für die gute Wasserlöslichkeit verantwortlich und weist als reaktive Hauptstrukturelemente Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen auf. Diese Säure-Base-Eigenschaften befähigen die Huminstoffe auch zur Salzbildung (Humate, Fulvate). Insbesondere aber sind die funktionellen Gruppen aufgrund ihrer sterischen Anordnung befähigt, Metallionen (Fe, Mn, Cu, Zn, Ca u.a.) komplex zu binden (Chelate) [129].

Wie in Abschnitt 3.4.2.1 bereits beschrieben, zeigten Studien zum Adsorptionsverhalten der Organozinnverbindungen in Sedimenten für den Analyten MBT eine höhere Affinität zu Huminstoffen als TBT. Die Anwesenheit eines hohen Gehalts an Huminstoffen in Sedimenten kann daher zu einer geringeren Wiederfindungsrate insbesondere des MBT führen. Aufgrund der Fähigkeit, Metallionen komplex zu binden, sollte auch eine Verminderung des Störeinflusses durch Schwermetallionen wie Blei zu berücksichtigt werden.

Als Referenzmaterial für Huminstoffe stehen folgende Substanzen zur Verfügung:

- Aldrich Huminsäure, Na-Salz, technisch (vielfach in der Literatur erwähnt)
- IHSS Suwannee River Huminsäure (aus Flusswasser extrahiert)
- Fluka Huminsäure, technisch (selten in der Literatur erwähnt)

In einer Studie ist das Assoziationsverhalten von Triorganozinnverbindungen an gelöste Aldrich und Suwannee River Huminsäure systematisch untersucht worden [39]. Dabei sind auch Verteilungskoeffizienten der Triorganozinnverbindungen zwischen Huminsäure und Wasser bestimmt worden. Im Falle der Aldrich Huminsäure liegt dieser Verteilungskoeffizient in der gleichen Größenordnung wie andere für Böden und Sedimente in der Literatur berichtete Verteilungskoeffizienten zwischen organischen Schwebstoffen und Wasser. Daher wurde als Modellsubstanz Aldrich Huminsäure ausgewählt.

Zu Gehalten von Huminstoffen in Sedimenten finden sich kaum Angaben in der Literatur. Für verschiedene Sedimente aus dem Mündungsbereich des St. Lorenz-Stroms (Québec, Canada) finden sich Anhaltspunkte [128]. Die Sedimente enthalten:

- organischer Kohlenstoff: bis zu 3,2 % (Elementaranalyse)
- Huminstoffe (Fulvin- und Huminsäuren, Humine): bis zu 60 mg/g (klassische Extraktionsmethoden), davon:
  - Huminsäuren: bis zu 15 mg/g
  - Fulvinsäuren: bis zu 5 mg/g
  - Humine: bis zu 30 mg/g

Eigene Untersuchungen an Sedimenten zeigten bisher einen Gehalt an organischem Kohlenstoff von bis zu 4,5 %. Für die Untersuchung des Störeinflusses durch Huminstoffe sollten somit Gehalte von bis zu 5 % organischem Kohlenstoff, zugesetzt in Form von Aldrich Huminsäure (AHA, vgl. Abschnitt 6.2.1), untersucht werden. Für die aufgereinigte Aldrich Huminsäure wurde ein Kohlenstoffgehalt von 48,9 % TC ermittelt, sodass bis zu 10 % dieser Substanz in die Sedimente eingearbeitet wurden.

Als weiteres Beispiel für organische Substanz wurden außerdem Mineralölkohlenwasserstoffe gewählt, die sich in unpolaren Lösungsmitteln leicht lösen und somit bei der Bestimmung der Butylzinnverbindungen coextrahiert werden, bei der Derivatisierung stören und zu einer Überladung der Trennsäule bzw. einer Unterdrückung des Zinn-Signals bei der Untersuchung mittels GC-AED führen können.

Für die Matrix Boden finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben zu Gehalten an TPH (Total Petroleum Hydrocarbon), nicht jedoch für die Matrix Sediment. Eine Konzentration von bis zu 4700 µg/g TPH soll in der Nähe der maximalen Sättigung für Öl in Sedimenten liegen [130]. Daher wurde ein Zusatz von bis zu 5000 µg/g TPH in Form eines Mineralölkohlenwasserstoff-Gemisches (vgl. Abschnitt 6.2.2) zur Untersuchung der Störeinflüsse gewählt.

## **6.2 Probenmaterial und Probenvorbereitung**

### **6.2.1 Vorbereitung der Aldrich Huminsäure**

Die handelsübliche Aldrich Huminsäure liegt in der Na<sup>+</sup>-Form vor und weist einen hohen Aschegehalt von etwa 27 % auf [39]. Dies ist bei vielen handelsüblichen Huminsäuren der Fall [131]. Daher werden sie üblicherweise vor ihrem Gebrauch aufgereinigt. Zwei Prozeduren werden dabei in der Literatur [131, 39] gefunden. Generell wird bei beiden die sehr gute Löslichkeit der Huminsäure in Wasser bei einem pH-Wert > 2 sowie die schlechte Löslichkeit bei einem pH-Wert < 2 zur Reinigung der handelsüblichen Aldrich Huminsäure genutzt. Aufgrund eines geringeren Chemikalien- und Zeitaufwands wurde dabei die in [39] beschriebene Prozedur bevorzugt, die in Abbildung 6-2 schematisch dargestellt ist. Ein weiterer Vorteil war, dass die Assoziation von TBT an die so aufgereinigte Aldrich Huminsäure in der Literatur beschrieben ist.

In Abweichung von der in [39] beschriebenen Aufreinigung wurde dabei jedoch, wie in [131] durchgeführt, die ausgefällte Huminsäure solange mit stark verdünnter Salzsäure gewaschen, bis eine konstante elektrische Leitfähigkeit in der Waschlösung erreicht wurde. Das Trocknen des gewaschenen Niederschlags erfolgte im Vakuum über Natriumhydroxid als Trocknungsmittel an einem kühlen, dunklen Ort. Die so aufgereinigte Aldrich Huminsäure (AHA) wurde bis zu ihrer Verwendung bei -18 °C aufbewahrt.

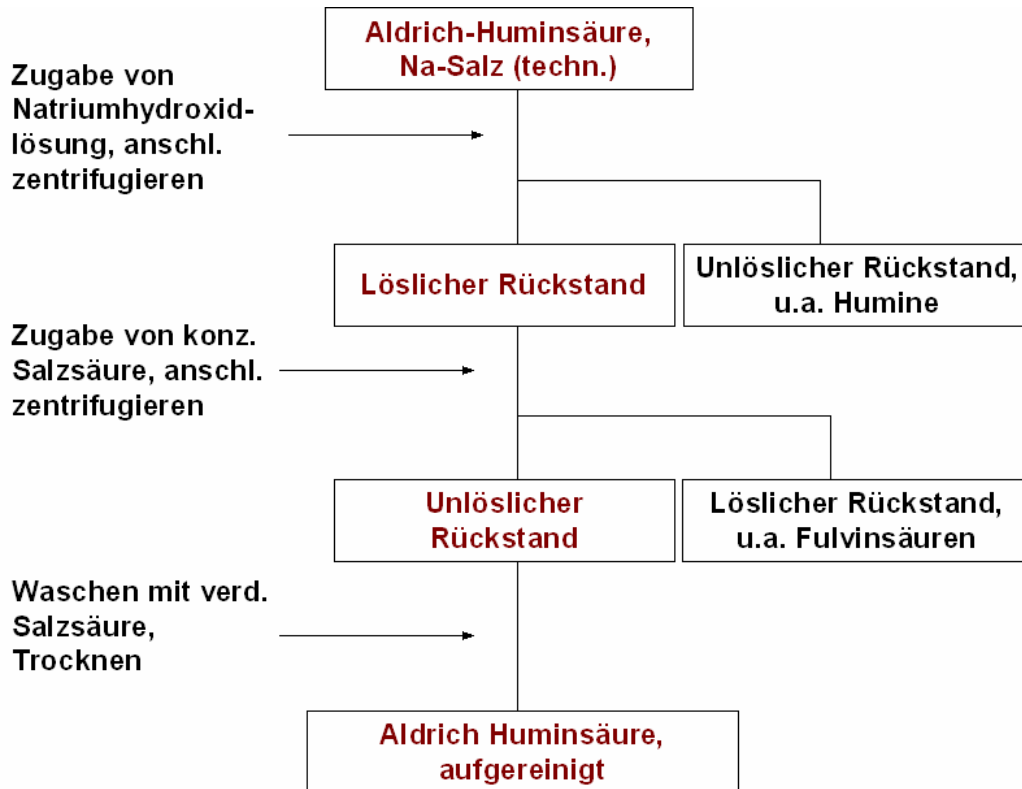


Abb. 6-2: Aufreinigung von Aldrich Huminsäure nach [39]

### 6.2.2 Vorbereitung des Mineralölkohlenwasserstoff-Gemischs

Mineralöle bestehen aus einem Gemisch unterschiedlichster Kohlenwasserstoffe. Diese werden in der Umwelt unterschiedlich schnell abgebaut. Dies war bei der Auswahl repräsentativer Mineralölkohlenwasserstoffe zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit zur Gewinnung eines repräsentativen Kohlenwasserstoff-Gemischs war die Extraktion eines mit Kohlenwasserstoffen stark kontaminierten Sediments. Dabei können auch im Sediment vorhandene Organozinnverbindungen co-extrahiert werden, so dass eine Bestimmung dieser Organozinnverbindungen im Extrakt notwendig ist, damit der über das Kohlenwasserstoffgemisch dem Sediment zugefügte Anteil an Organozinnverbindungen ermittelt werden kann. Über Kohlenwasserstoffe jedoch einen negativen Einfluss auf diese Bestimmung aus, kann der Organozinngehalt im Kohlenwasserstoffgemisch nicht sicher bestimmt werden. Die Verwendung eines aus Sedimenten extrahierten Kohlenwasserstoffgemischs zur Untersuchung eines möglichen Einflusses auf die Butylzinnanalytik schied somit aus.

Eine weitere Möglichkeit war die Zugabe eines künstlichen Kohlenwasserstoffgemischs. Angesichts der Vielzahl von Kohlenwasserstoffen in Sedimenten schien es aber aussichtslos zu sein, eine realistische Mischung aus Reinsubstanzen herzustellen.

Daher sollte ein Mineralöl den Sedimenten als Kontaminante zugesetzt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass so nur eine relativ frische Kontamination realer Sedimente mit Mineralöl im Modell nachgestellt werden kann, da vor allem aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Alkane in der Umwelt relativ schnell abgebaut werden können (vgl. Abbildung 6-3).

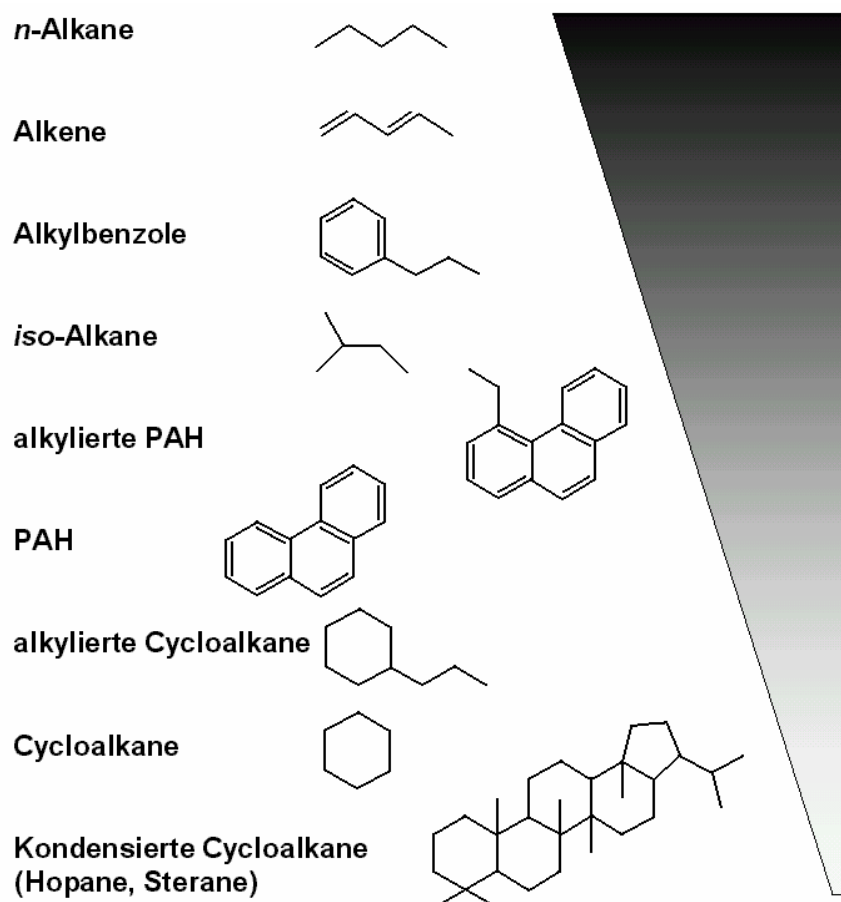


Abb. 6-3: Schematische Darstellung der Abbaugeschwindigkeiten der unterschiedlichen Kohlenwasserstofftypen ([132], übersetzt)

Die Elbe-Mineralölwerke, Raffineriezentrum Hamburg-Harburg stellten drei Destillate aus ihren Rückstellproben für Kontaminationsversuche des Sediments „Spülfeld Bremerhaven“ zur Verfügung:

- Marine Gas Oil (MGO): Hier handelt es sich um eine leichtere Fraktion, die vor allem in der Binnenschifffahrt als Brennstoff eingesetzt wird. Als Alternative zu MGO wurde ein leichtes Heizöl (HEL) erhalten, das für Schiffe verwendet wurde, aber den jetzigen Anforderungen an die Cetanzahl (Maß für die Zündwilligkeit) nicht mehr entspricht.
- Marine Diesel Fuel (MDF): Hier handelt es sich um ein schweres Destillat, das kleine Mengen an undestilliertem Rückstandsöl enthalten kann.
- Marine Fuel Oil (MFO): Dieser Begriff umfasst verschiedene Destillate und Rückstandsöle, die auf dem marinen Markt eingesetzt werden. Eine Mischung aus MFO und MDF mit einer Viskosität von 30 Centistoke wird in der Seeschifffahrt eingesetzt. Bei den erhaltenen Proben wird nach Auskunft der Elbe-Mineralölwerke diese Viskosität durch ein Mischungsverhältnis von MFO:MDF=65:35 erreicht.

Während auf Binnenschiffen im Allgemeinen leichtere Fraktionen als Kraftstoff verwendet werden, werden die Dieselmotoren in der Seeschifffahrt mit Schiffsbrennstoffen betrieben, die dem schweren Heizöl entsprechen. Im Hamburger Hafen kamen im Jahr 2003 11.200 Schiffe im Binnenschiffsverkehr und 11.500 im Seeschiffsverkehr an [133]. Daher wurde ein Mineralölgemisch hergestellt, das zu 50 % aus MGO bzw. HEL und zu 50 % aus MFO/MDF (65/35, v/v) besteht. Dieses MKW-Gemisch (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) wurde bei

Raumtemperatur gelagert. Mittels simulierter Destillation wurde der Kohlenwasserstoffgehalt in diesem MKW-Gemisch ermittelt. Die Quantifizierung wurde mit einem Heizölstandard durchgeführt. Der Kohlenwasserstoffgehalt im Bereich von n-Nonan ( $C_9$ ) bis n-Dotriacontan ( $C_{32}$ ) beträgt dabei ca. 85 % TPH. Höhere Kohlenwasserstoffe als  $C_{32}$  wurden mit dem beschriebenen Verfahren nicht gefunden (vgl. Abbildung 6-4). Zur Charakterisierung des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) wurde weiterhin eine Siedeanalyse durchgeführt (vgl. Abbildung 6-5).

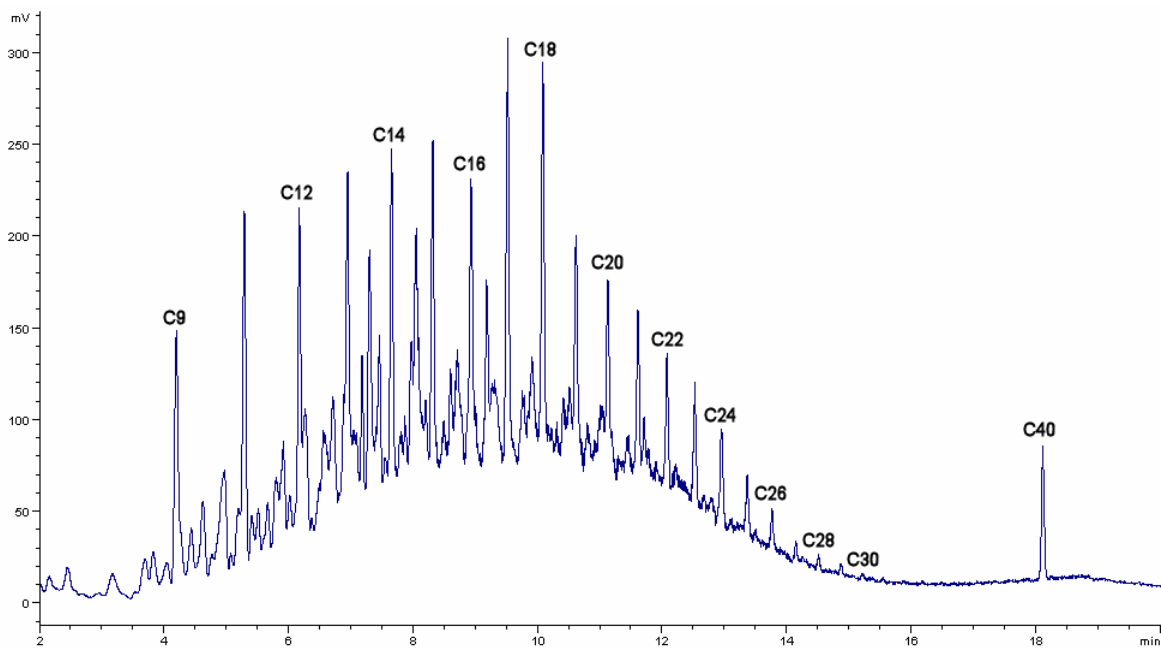


Abb. 6-4: GC-FID-Chromatogramm des erstellten MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) (8 mg/mL in n-Heptan, interne Standards: n-Nonan ( $C_9H_{20}$ ) und n-Tetracontan ( $C_{40}H_{82}$ ))

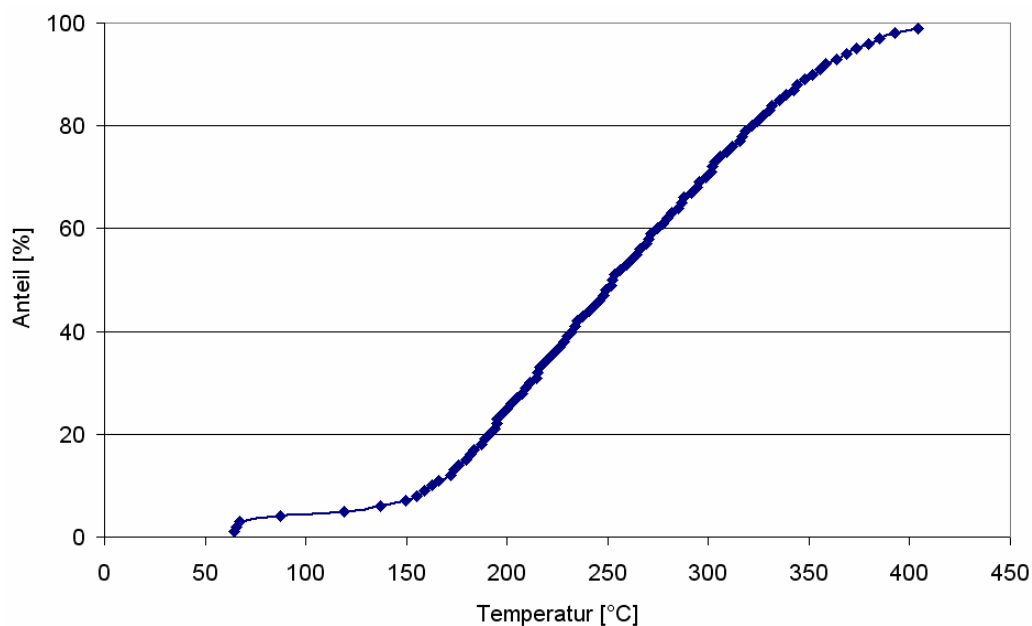


Abb. 6-5: Siedeanalyse des erstellten MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v)

### **6.2.3 Vorbereitung der Vorversuche mit Seesand als Matrix**

Kommerziell erhältlicher Seesand wurde zur Zerstörung organischer Substanz bei 600 °C 4 Stunden lang ausgeglüht. Dieser Seesand wurde nach dem Auskühlen mit je einer oder mehreren der in Abschnitt 6.1 ausgewählten Matrixkomponenten versetzt und durch Schüttern über Nacht mittels Überkopfschüttler homogenisiert. Die so vorbereiteten Seesandproben wurden bis zu ihrer Verwendung bei mind. -18 °C gelagert.

### **6.2.4 Vorbereitung der Modellversuche**

#### *6.2.4.1 Auswahl und Vorbereitung des zu kontaminierenden Sediments*

Eine reale Sedimentprobe, die bei der Bestimmung der Butylzinnverbindungen keine Probleme bereitete, sollte zur gezielten Untersuchung einzelner Störeinflüsse mit je einer oder mehrerer der ausgewählten Matrixkomponenten in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt werden. Wie in Abschnitt 5.6.6 schon beschrieben, erwies sich für die Referenzmaterialien PACS-2, BCR-646, die Feinsand-Probe und die Sedimentprobe eines Spülfelds in Bremerhaven die bei der Validierung der Analysenmethode ermittelte Methodenpräzision für alle untersuchten Analyten (MBT, DBT und TBT) als ausreichend. TTBT konnte nicht nachgewiesen werden. Aus Gründen der Verfügbarkeit wurden die Referenzmaterialien nicht für die Modellversuche herangezogen. Auch die Feinsandprobe wurde nicht ausgewählt, da sie nur eine Fraktion des Baggerguts aus dem Hamburger Hafen darstellt, das in der Baggergutaufbereitungsanlage METHA (Mechanische Trennung von Hafensedimenten) behandelt wurde. Daher wurde die Sedimentprobe eines Spülfelds in Bremerhaven als Grundlage für die Kontaminationsversuche ausgewählt. Eine größere Menge von ca. 2-3 kg Feuchtsubstanz wurde bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet, mit Hilfe eines Porzellanmörser und –pistills gemahlen und Kornbestandteile mit einem Durchmesser von > 2 mm durch Trockensiebung abgetrennt. Die so vorbereitete Probe wurde bei mind. -18 °C bis zu ihrem weiteren Einsatz aufbewahrt.

#### *6.2.4.2 Versetzen des Sediments mit den Matrixkomponenten*

Das in Abschnitt 6.2.4.1 ausgewählte Sediment (Spülfeld Bremerhaven) sollte mit je einem oder mehreren der ausgewählten Matrixkomponenten in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt werden. Zur besseren Adsorption dieser Komponenten an die Sedimentmatrix wurde ein Adsorptionsvermittler eingesetzt. Auf den Einsatz eines organischen Lösungsmittels wurde dabei verzichtet, da dieses zu veränderten Mobilitäten der übrigen Sedimentbestandteile führen könnte. Da die zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen untersuchten Sedimente aus der aquatischen Umgebung stammten, wurde als Adsorptionsvermittler Wasser eingesetzt. Salze o.ä. wurden dem Wasser nicht zugesetzt, um bis auf den Zusatz der zu untersuchenden Matrixkomponente keine weiteren Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Sediments hervorzurufen. Die Wassermenge wurde so bemessen, dass eine fließfähige Suspension entsteht. Ein Feststoff/Wasser-Verhältnis von 1 g/mL stellte sich dabei als ausreichend heraus. Um eine gleichmäßige Adsorption der Matrixkomponente an die Sedimentmatrix und damit eine homogene Sedimentprobe zu erhalten, wurde die Suspension mäßig mittels Überkopfschüttler in Bewegung gehalten. Die Dauer richtete sich nach einer OECD-Richtlinie [134] zur Untersuchung des Adsorption/Desorption-Verhaltens von Chemikalien an Böden. Daher wurde eine Äquilibrationdauer von 16 Stunden ab Zugabe des Wassers zum Sediment/Matrixkomponente-Gemisch gewählt. Nach erfolgter Einarbeitung der Matrixkomponente in die Matrix wurde die Sedimentprobe tiefgekühlt, gefriergetrocknet und bei -18 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

## 6.2.5 Vorbereitung und Untersuchung der Realproben

### 6.2.5.1 Herkunft der Proben

Bei Referenzbeprobungen im Hamburger Hafen durch die Stadt Hamburg, Behörde für Wirtschaft und Arbeit, Amt für Strom- und Hafenbau wird der Boden des Hafenbeckens regelmäßig von Bord eines Motorschiffs aus mit Hilfe eines sog. Backengreifers beprobt. Die obersten ein bis fünf Zentimeter der so erhaltenen Sedimentschicht werden dabei als Oberflächensediment gewonnen. Oberflächenproben sind in der Regel durch jüngere Sedimentation entstanden und repräsentieren die aktuelle Belastung des Sediments. Mit Hilfe eines Fall-Lots, das nach freiem Fall durch das große Eigengewicht in den Gewässergrund getrieben wird, können Sedimentkerne erhalten werden. Die Länge eines Sedimentkerns kann zwischen wenigen Zentimetern und einigen Metern betragen. Die Probenahme eines Oberflächensediments und eines Kernsediments wird anschaulich in Abbildung 6-6 dargestellt. Bei der Referenzbeprobung im Herbst 2003 konnten verschiedene Oberflächen- und Kernsedimente als Realproben erhalten werden.

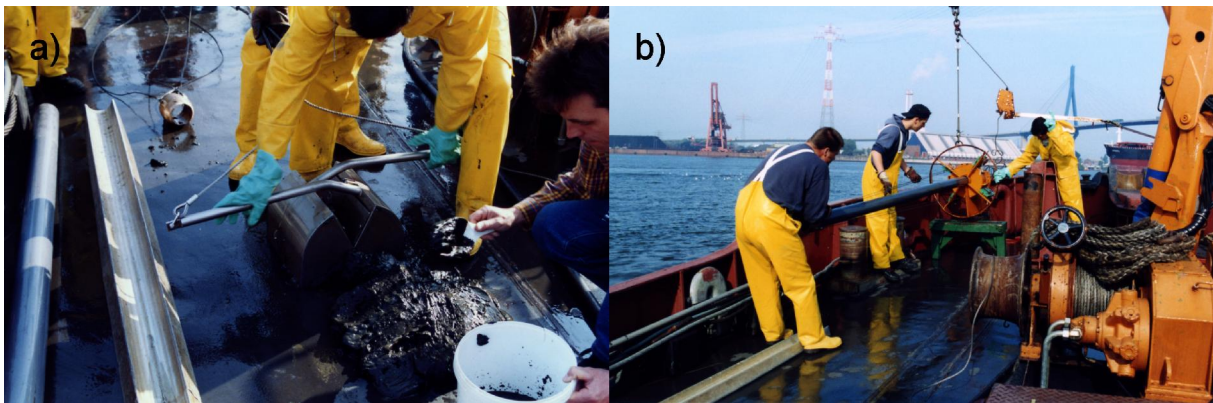


Abb. 6-6: Probenahme (a) eines Oberflächensediments und (b) eines Kernsediments

Abbildung 6-7 zeigt in der Übersicht die Probenahmepunkte im Hamburger Hafen, an denen u.a. die genannten Oberflächen- und Kernsedimentproben entnommen werden konnten. In Tabelle 6-3 findet sich eine detaillierte Übersicht der Herkunft der in dieser Arbeit untersuchten Realproben.



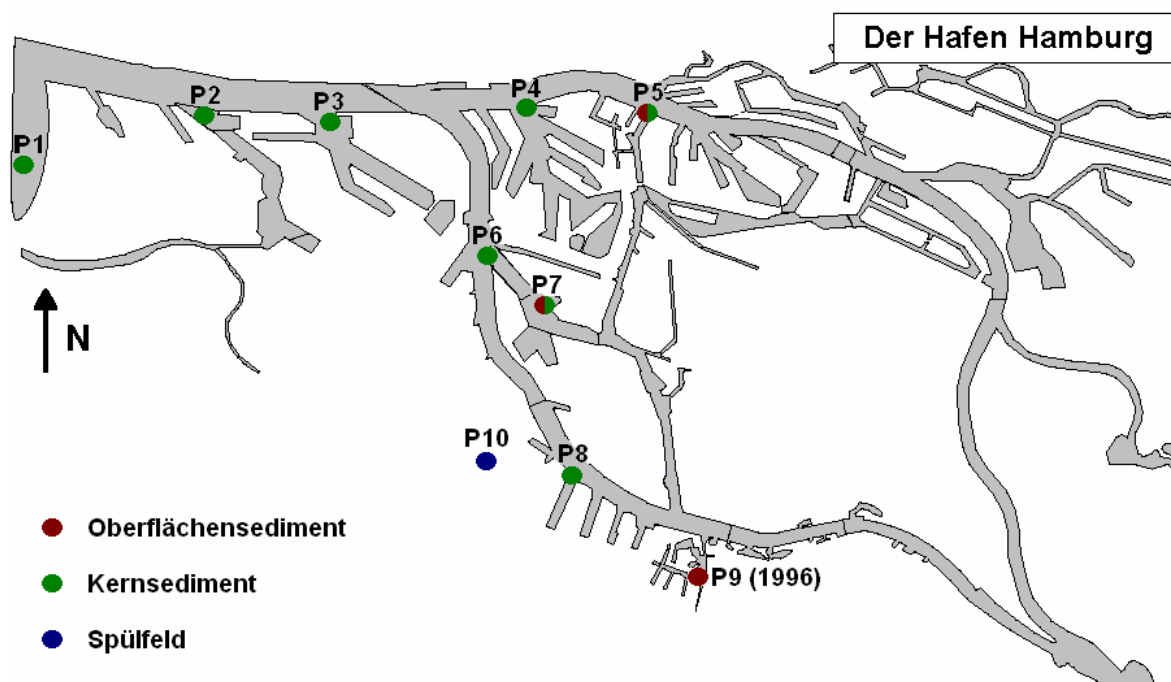


Abb. 6-7: Untersuchte Sedimente aus dem Hamburger Hafen, September 2003

Tab. 6-3: Herkunft der untersuchten Realproben

Sedimentbezeichnung	Sedimentart	Herkunft	Probenahme *
SHB IV-Material		METHA	
SHB II-Material		METHA/Behandlung in Pilotanlage **	
Feinsand, getrocknet bei 150 °C		METHA	
Feinsand V47C-2S		METHA/Behandlung in Pilotanlage **	
Bremerhaven Spülfeld 2		Spülfeld	April 2003
Spülfeld Moorburg Ost (Baggergut aus dem Kuhwerder Hafen, 2002)		Spülfeld	P 10 August 2003
Harburg Binnenhafen	Oberflächensediment	Hafen Hamburg	P 9 Oktober 1996
Außeneste	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 1 Referenzbeprobung September 2003
Köhlfleet	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 2 Referenzbeprobung September 2003
Parkhafen	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 3 Referenzbeprobung September 2003

\* vgl. auch Abb. 6-7

\*\* im Projekt „New approach to an integrated electro-TBT detoxification of dredged material on a pilot scale“ des EU-Life-Programms

(Fortsetzung Tab. 6-3)

Sedimentbezeichnung	Sedimentart	Herkunft	Probenahme *
Reiherstieg Nord (K)	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 5 Referenzbeprobung September 2003
Reiherstieg Nord (O)	Oberflächen- sediment	Hafen Hamburg	P 5 August 2003
Rethe – Drehkreis Köhlbrandt	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 6 Referenzbeprobung September 2003
Rethe Neuhof (K)	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 7 Referenzbeprobung September 2003
Rethe Neuhof (O)	Oberflächen- sediment	Hafen Hamburg	P 7 Referenzbeprobung September 2003
Seehafen 4	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 8 Referenzbeprobung September 2003
Vorhafen Freihafen	Kernsediment	Hafen Hamburg	P 4 Referenzbeprobung September 2003
PACS-2	Hafensediment	Referenzmaterial	
BCR-646	Süßwasser- sediment	Referenzmaterial	

K Kernsediment      O Oberflächensediment

\* vgl. auch Abb. 6-7

Die im Hamburger Hafen genommenen Sedimentproben (Oberflächen- bzw. Kernproben) sowie die Proben von Spülfeldern wurden an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend mit Hilfe eines Porzellanmörser und –pistills gemahlen und Kornbestandteile mit einem Durchmesser von > 2 mm (SHB IV-Material: > 0,2 mm) durch Trockensiebung abgetrennt. Die Proben SHB II-Material und V 47C-2S wurden bereits in gefriergetrockneter Form erhalten. Das Referenzmaterial BCR-646 wurde beim ersten Öffnen des Aufbewahrungsgefäßes unter einer Stickstoffatmosphäre in für je eine Aufarbeitung ausreichende Portionen (ca. 4 g) aufgeteilt. Die so vorbereiteten Proben wurden bei -18 °C bis zu ihrem weiteren Einsatz aufbewahrt.

#### 6.2.5.2 Charakterisierung der Realproben

Ein Sediment wird neben der Korngrößenverteilung auch durch die Bestimmung verschiedener chemischer Eigenschaften charakterisiert und klassifiziert. Dazu ist die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts, des pH-Werts, des Wassergehalts und des Glühverlusts gebräuchlich [135]. Die Charakterisierung der in Tabelle 6-3 dargestellten Realproben wurde durch die Bestimmung der in den Modellversuchen untersuchten Komponenten sowie weiterer Parameter ergänzt. Die untersuchten Parameter waren:

- Butylzinnverbindungen
- Elementarer Schwefel (S<sup>0</sup>)
- MKW-Index (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>)
- Huminstoffindex (HSI)
- Metalle und Schwermetalle, entsprechend der Extraktion von Butylzinnverbindungen: Blei (Pb) sowie Aluminium (Al), Chrom (Cr), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Cadmium (Cd), Zinn (Sn) und Eisen (Fe)
- Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat (mit Wasser extrahierbarer Anteil) (Nitrit und Bromid konnten in den Sedimenten nicht nachgewiesen werden und werden deshalb nicht berücksichtigt.)
- Adsorbierte, organisch gebundene Halogene (AOX)
- Gebundener Kjeldahl-Stickstoff (TKN)
- Anorganischer, organischer und Gesamtkohlenstoff (TIC, TOC und TC)
- Glühverlust (GV)
- Effektive Kationenaustauschkapazität (KAK)
- pH-Wert
- Spezifische elektrische Leitfähigkeit (LF)
- Wasseraufnahmekapazität (WAK)
- Tongehalt

Die angewandten Analysenverfahren sind zusammenfassend im Anhang dargestellt. Alle Konzentrationsangaben der aufgeführten Parameter inklusive der Butylzinnverbindungen wurden auf Trockensubstanz bezogen.

### 6.3 Vorversuche mit Seesand als Matrix

Um einen möglichen Einfluss auf die Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten durch elementaren Schwefel, Mineralölkohlenwasserstoffe, Huminsäure und Blei(II) abschätzen zu können, wurden Vorversuche mit Seesand als Matrix durchgeführt. Tabelle 6-4 zeigt die Gehalte an Matrixkomponenten mit einem möglichen Einfluss auf die Butylzinnanalytik in den kontaminierten Seesandproben.

Tab. 6-4: Gehalte an ausgewählten Matrixkomponenten der kontaminierten Seesandproben

Bezeichnung	Elementarer Schwefel [µg/g]	MKW (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> ) [µg/g]	Pb(II)-Ionen [µg/g]	Aldrich Huminsäure (AHA) [µg/g]
S	3000	---	---	---
MKW	---	5150	---	---
MKW/S	3150	5050	---	---
Pb	---	---	2250	---
HS	---	---	---	50100
HS/Pb	---	---	2000	50100

Teilproben der kontaminierten Seesandproben – und zum direkten Vergleich auch reiner Seesand – wurden wie Sedimentproben zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen dreimal unter Wiederholbedingungen aufgearbeitet. Die Zugabe der Butylzinnstandards und der Wiederfindungsstandards (je 200 ng Sn) erfolgte zu unterschiedlichen Zeitpunkten der

Probeaufbereitung: 16 Stunden vor der Extraktion zur Seesandprobe sowie nach der Extraktion zum Acetatpuffer, der auch den eingeeengten Hexan/Ethylacetat-Extrakt der Seesandprobe enthielt. Zusätzlich wurde ein möglicher Einfluss auf das in der Literatur häufig beschriebene Verfahren der simultanen Extraktion und Derivatisierung untersucht. Dazu wurde die kontaminierte Seesandprobe direkt in das Derivatisierungsgefäß eingewogen und mit den Organozinnverbindungen versetzt. Die Derivatisierung und weitere Aufarbeitung erfolgte hierbei somit ohne zusätzlichen Extraktionsschritt. Nach Messung mittels GC-AED wurde der Gehalt der Organozinnverbindungen über eine externe Kalibrierung berechnet. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse wurde der ermittelte Gehalt der Organozinnverbindungen in den kontaminierten Seesandproben als Wiederfindungsrate bezogen auf den Organozinngehalt der entsprechend aufbereiteten, unkontaminierten Seesandprobe ausgedrückt. Zur Auswertung wurden der Mittelwert der Wiederfindungsraten sowie die Standardabweichung dieses Mittelwerts herangezogen. Die so erhaltenen Ergebnisse werden hier exemplarisch für TBT und MBT vorgestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die einzelnen Matrixkomponenten nicht adsorptiv an das Sediment gebunden waren, sondern nur eine möglichst homogene Mischung der Matrixkomponente und des Seesands vorlag. Aus diesem Grund blieb der Schwefel besonders bei der Einwaage der Schwefel-enthaltenden Seesandprobe am benutzten Spatel wie magnetisch angezogen haften. Daher ist eine starke Streuung der tatsächlich vorliegenden Schwefel-Gehalte dieser Seesandprobe bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Eine Betrachtung der mittels GC-AED erhaltenen Chromatogramme zeigte erste Einflüsse der untersuchten Matrixkomponenten auf die Bestimmung:

- Die Gegenwart von Schwefel in der Injektionslösung führte zu einer Signalunterdrückung und Retentionszeitverschiebung des Wiederfindungsstandards DHT sowie des Normierungsstandards TTPeT (vgl. Abbildung 6-8, Zugabe der Organozinnverbindungen nach der Extraktion).
- Die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen führte zu unsaubereren Chromatogrammen und Peakverbreiterungen. Vor allem bei den Analyten DHT und TTPeT kann es deshalb zu größeren Streuungen der Messwerte als bei reinem Seesand kommen.
- Die Anwesenheit von Blei(II)-Ionen führte zu einem zusätzlichen Peak zwischen dem anorganischen Zinn und MBT.
- Die Anwesenheit von Huminsäure konnte in den Chromatogrammen nicht erkannt werden.

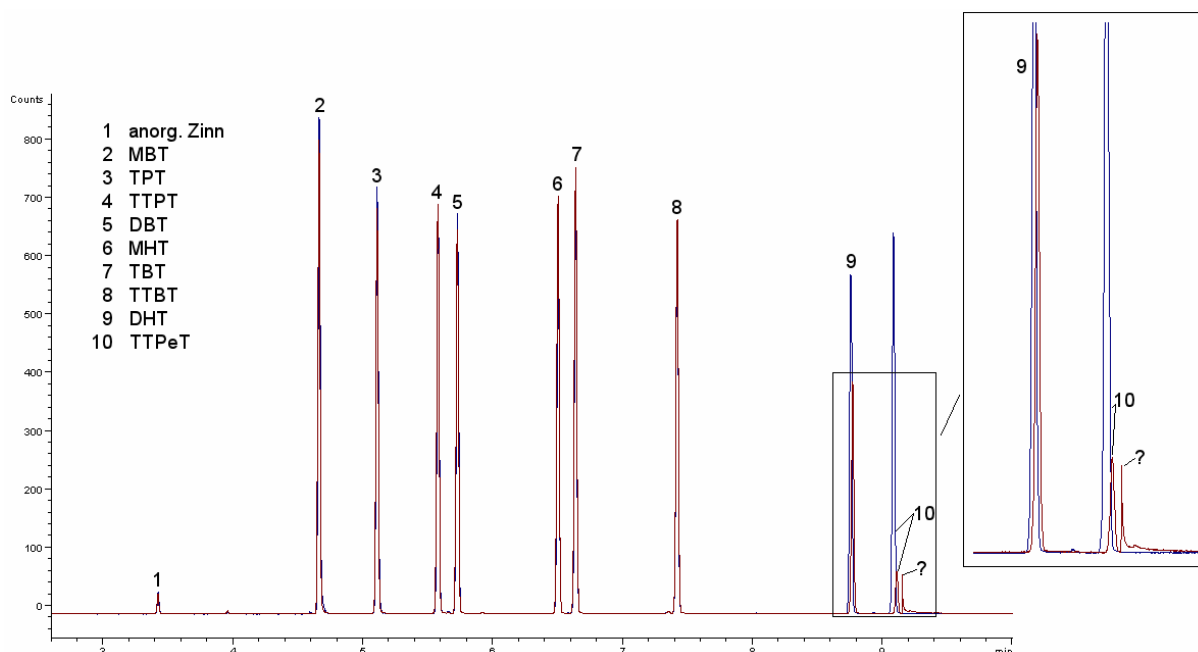


Abb. 6-8: GC-AED-Chromatogramm der Organozinnverbindungen in Gegenwart von Schwefel (Rot) sowie in Abwesenheit von Schwefel (Blau)

Die Abbildungen 6-9 und 6-10 zeigen die für TBT erhaltenen Ergebnisse. Die Wiederfindungsraten bezogen auf den Organozinngehalt der entsprechend aufbereiteten und kontaminierten Seesandprobe sind dabei in Abbildung 6-9 ohne und in Abbildung 6-10 mit Korrektur um die Wiederfindungsrate des internen Standards TTPeT dargestellt.

Abbildung 6-9 zeigt vor allem deutliche Einflüsse aufgrund der Anwesenheit von Schwefel auf die Bestimmung des TBT, unabhängig vom Zeitpunkt der Zugabe der Organozinnverbindungen. Auch in Kombination mit dem MKW-Gemisch konnten Einflüsse nachgewiesen werden. Diese Einflüsse führten zu großen Streuungen der Messwerte sowie zu deutlichen Überbefunden des TBT, deren Ursache in der Signalunterdrückung des TTPeT in Anwesenheit von Schwefel zu suchen ist. Bei Korrektur um den internen Standard wurde erwartungsgemäß dieser Einfluss deutlich reduziert, der im Vergleich mit den übrigen untersuchten Komponenten jedoch weiterhin auffällig war. Aufgrund der Streuungen der Messergebnisse konnten Aussagen über einen möglichen Mechanismus des Einflussvermögens durch Vergleich der Wiederfindungen bei Zugabe der Organozinnverbindungen vor und nach der Extraktion nicht sicher gemacht werden.

Die Abbildungen 6-9 und 6-10 zeigen außerdem deutliche Unterbefunde der Wiederfindungsraten des TBT bei der Simulation der simultanen Extraktion und Derivatisierung in Gegenwart von Blei(II)-Ionen und/oder Huminsäure.

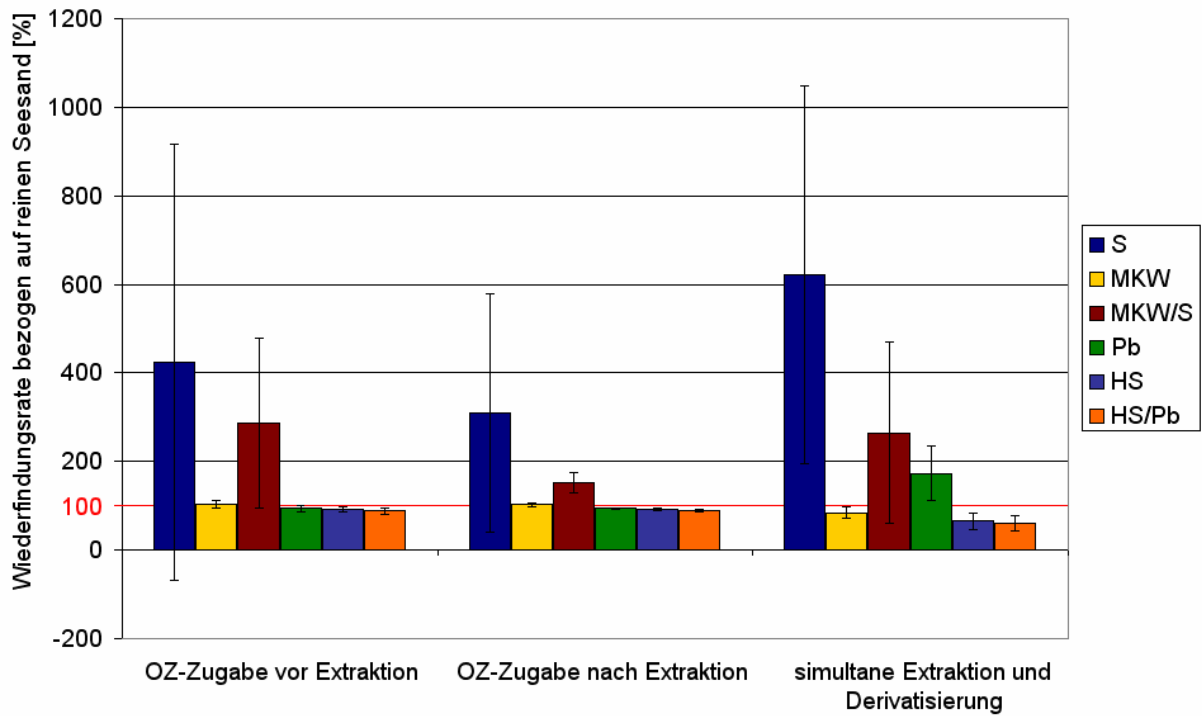


Abb: 6-9: Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des TBT (je 200 ng Sn zugesetzt) in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten

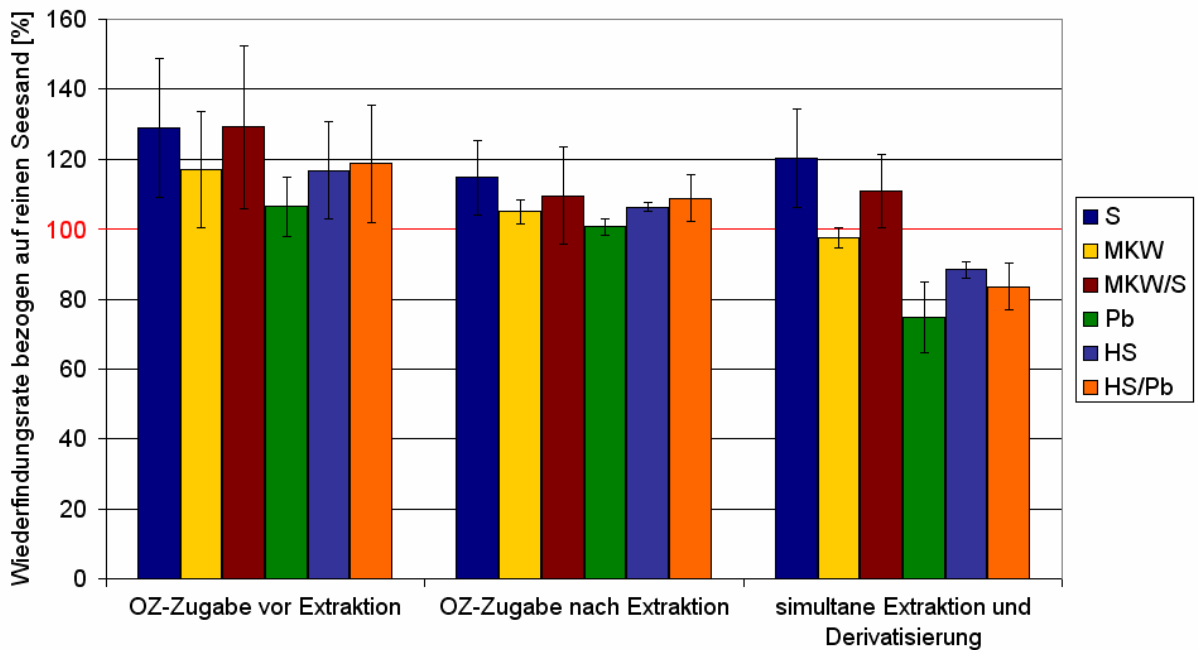


Abb: 6-10: Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des TBT (je 200 ng Sn zugesetzt, Korrektur über den internen Standard TPT) in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten

Die Abbildungen 6-11 und 6-12 zeigen die für MBT erhaltenen Ergebnisse. Die Wiederfindungsraten bezogen auf den Organozinngehalt der entsprechend aufbereiteten und kontaminierten Seesandprobe sind dabei in Abbildung 6-11 ohne und in Abbildung 6-12 mit Korrektur um die Wiederfindungsrate des internen Standard MHT dargestellt.

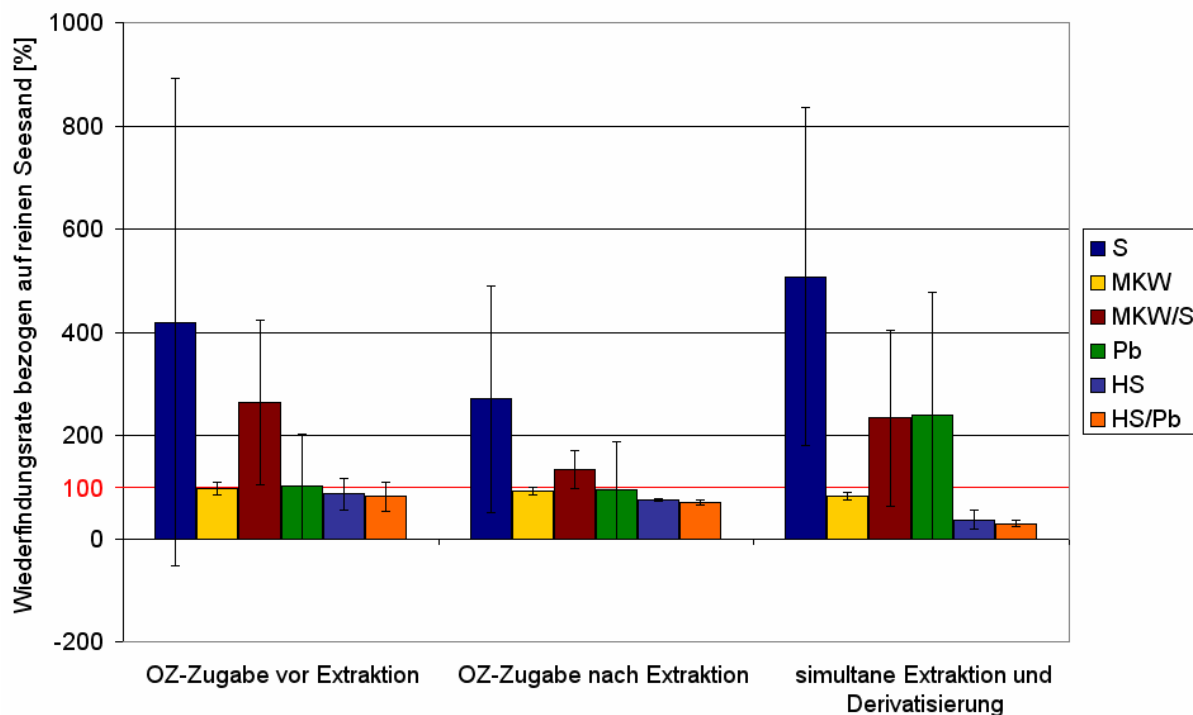


Abb. 6-11: Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des MBT (je 200 ng Sn zugesetzt) in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten

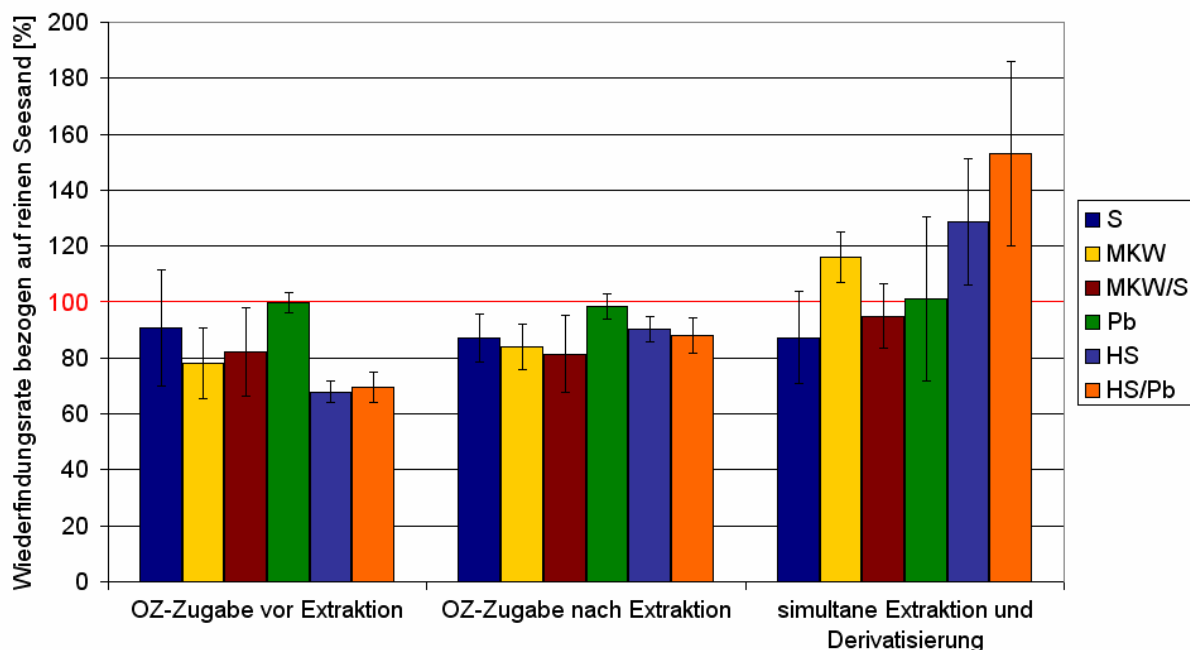


Abb. 6-12: Auf reinen Seesand bezogene Wiederfindungsraten des MBT (je 200 ng Sn zugesetzt, Korrektur über den internen Standard MHT) in Gegenwart der verschiedenen, untersuchten Matrixkomponenten

Die für MBT erhaltenen Ergebnisse deckten sich weitgehend mit den Erkenntnissen, die für den Analyten TBT erhalten werden konnten. Auch hier zeigte Schwefel ein großes Einflussvermögen auf die Wiederfindung des MBT. Ebenso wurden durch Korrektur der Wiederfindungsraten über den internen Standard MHT die Effekte deutlich reduziert. In Gegensatz

zum Analyten TBT konnten jedoch für MBT Unterbefunde festgestellt werden. Wie beim TBT konnten bei der Simulierung der simultanen Extraktion und Derivatisierung vor allem in Anwesenheit der Huminsäure deutliche Abweichungen vom Idealwert 100 % beobachtet werden. Ohne Korrektur um den internen Standard waren beim MBT die Unterbefunde im Vergleich zum TBT wesentlich deutlicher ausgeprägt.

Wie durch diese Vorversuche festgestellt werden konnte, bestand bei allen ausgesuchten Matrixkomponenten die Möglichkeit, dass die Bestimmung der Butylzinnverbindungen beeinflusst wird. Besonders stark machten sie sich beim Verfahren der simultanen Extraktion und Derivatisierung bemerkbar. Inwieweit diese Einflüsse auch bei realen Sedimentproben bemerkbar waren und ob sie durch das Verfahren der Standardaddition ausgeglichen werden konnten, sollten Modellversuche an einem realen Sediment, in dessen Matrix die Komponenten eingearbeitet worden waren, zeigen.

#### 6.4 Modellversuche mit je einer Matrixkomponente

Ein ausgewähltes Sediment (vgl. Abschnitt 6.2.4.1) wurde mit ausgewählten Verbindungen, die in der Matrix von Sedimenten vorkommen können (vgl. Abschnitt 6.1), in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt und diese Verbindungen in die Sedimentmatrix eingearbeitet (vgl. Abschnitt 6.2.4.2). Jeder Satz an Proben zu Untersuchungen an diesen Modellsedimenten wurde nach Maßgabe der fortentwickelten Analysenmethode unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens (vgl. Abschnitt 11.2.1) dreimal aufgearbeitet. In die Berechnung der Butylzinngehalte wurde ein Faktor zur Berücksichtigung der „Verdünnung“ der Sedimente bei der Zugabe der Matrixkomponenten zum Sediment einbezogen. Zur Auswertung dieser Versuche wurden der Mittelwert sowie die Standardabweichung der drei Aufarbeitungen herangezogen. Zum Vergleich wurden die Gehalte auch unter Anwendung einer externen Kalibrierung und Berücksichtigung der Wiederfindungsraten der entsprechenden Wiederfindungsstandards (vgl. Tabelle 5-3) ermittelt. Neben der grafischen Darstellung zur Auswertung der Ergebnisse wurde jeweils auch ein Trendtest nach Neumann [92] durchgeführt.

##### 6.4.1 Modellversuche mit Zusatz von Blei(II)-Ionen

Tabelle 6-5 beschreibt die Zusammensetzung der Proben für die Modellversuche unter Zusatz von Pb(II)-Ionen zusammenfassend.

Tab. 6-5: Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von Blei(II)-Ionen zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven

Matrixkomponente	Ansatz	Zusatz Matrixkomponente [µg/g]
	Pb-0	+ 0
	Pb-1	+ 560
Blei(II)-Ionen	Pb-2	+ 1100
	Pb-3	+ 1450
	Pb-4	+ 2000

Abbildung 6-13 stellt die Ergebnisse dieser Versuche dar. Dabei werden die unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelten Gehalte (Mittelwert, n=3) den Gehalten gegenübergestellt, die mittels einer externen Kalibrierung erhalten wurden (Mittelwert, n=3).



Bei beiden angewendeten Quantifizierungsmethoden wurde die Standardabweichung (n=3) der Gehalte als Fehlerindikator berücksichtigt.

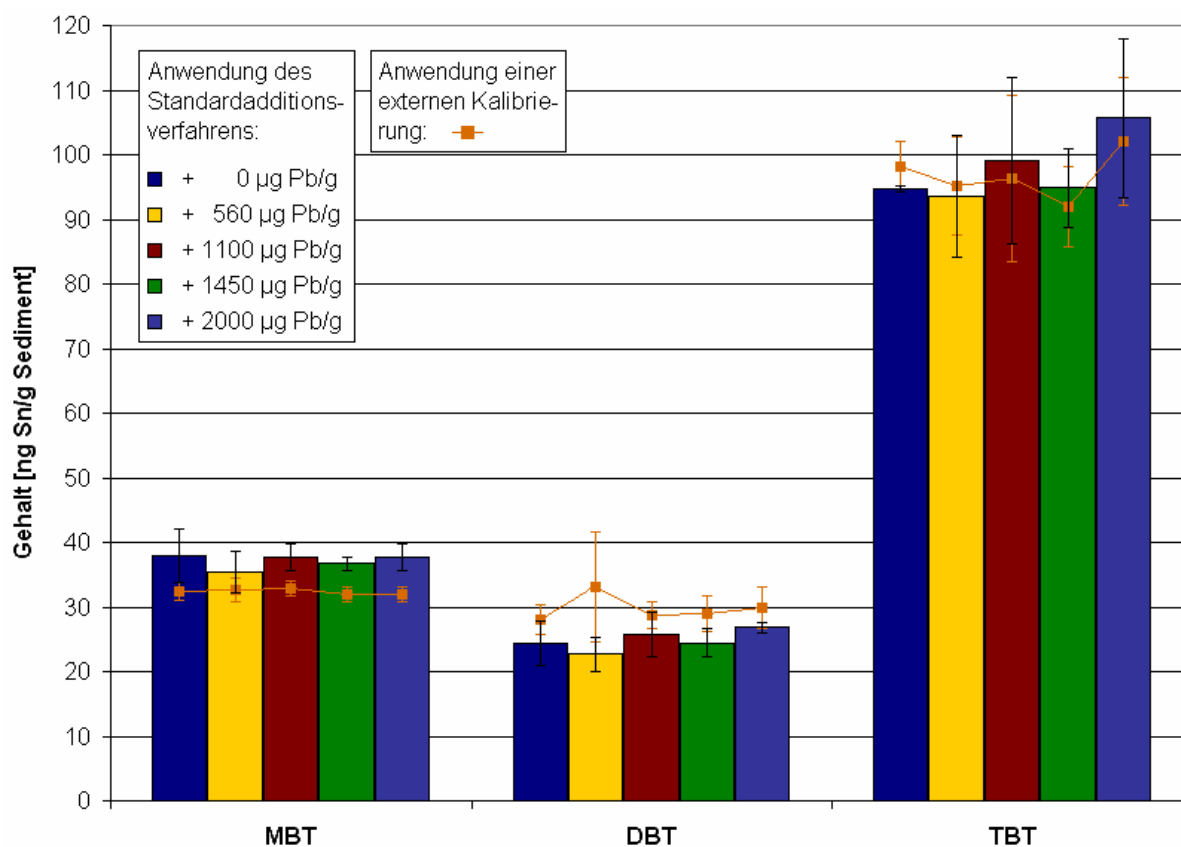


Abb. 6-13: Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz von Blei(II)-Ionen

Unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens waren bei den Modellsedimenten mit Zusätzen von Blei(II)-Ionen im Vergleich zum Sediment ohne Zusatz unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungsbreite keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Richtigkeit und Präzision der Bestimmung von MBT, DBT und TBT festzustellen (vgl. Abbildung 6-13). Diese Beobachtung konnte mit Hilfe des Trendtests nach Neumann bestätigt werden. Hinsichtlich der Richtigkeit (Betrachtung der Gehalte) ließen sich für die Analyten MBT, DBT und TBT Trends statistisch nicht feststellen. Hinsichtlich der Präzision (Betrachtung der Variationskoeffizienten) war für die Analyten MBT und DBT ein Trend wahrscheinlich, aber nicht signifikant, für den Analyten TBT war ein Trend statistisch nicht feststellbar.

Für alle Modellsedimente lag der ermittelte Variationskoeffizient unter dem von der AOAC veröffentlichten und mittels der Horwitz-Gleichung ermittelten Wert von 15 % für eine Analytkonzentration von ca. 100 ng/g (vgl. Tabelle 5-21). Auch die Wiederfindungsraten der Modellsedimente mit Zusätzen von Blei(II)-Ionen bezogen auf das Sediment ohne Zusatz lagen innerhalb des von der AOAC veröffentlichten Bereichs der akzeptablen Wiederfindungsraten von 80 bis 110 % für die genannte Analytkonzentration (vgl. Tabelle 5-17). Eine Ausnahme stellte hier die Bestimmung des TBT im Modellsediment mit Zusatz von 2000 µg Pb/g dar. Die Wiederfindungsrate lag bei 112 %, so dass hier ein Einfluss auf die Richtigkeit der Bestimmung des TBT zwar nicht nachgewiesen, aber auch nicht ausgeschlossen werden konnte.

Der Vergleich der mittels Standardaddition ermittelten Gehalte mit den über eine externe Kalibrierung erhaltenen Gehalten zeigte: Bei der Bestimmung des TBT ließen sich keine

Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens sowie der Anwendung einer externen Kalibrierung feststellen. Für den Analyten MBT konnten mit steigendem Gehalt an Blei(II)-Ionen im Modellsediment Differenzen zwischen beiden Auswertungen festgestellt werden. Dabei lag bei Zusätzen > 1000 ng Pb/g der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt deutlich unter dem mittels Standardaddition ermittelten Gehalt. Beim Analyten DBT lag der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt mit steigendem Zusatz an Blei(II)-Ionen tendenziell über dem mittels Standardaddition erhaltenen Gehalt.

#### 6.4.2 Modellversuche mit Zusatz von Huminsäure

Tabelle 6-6 beschreibt die Zusammensetzung der Proben für die Modellversuche unter Zusatz von aufgereinigter Aldrich Huminsäure zusammenfassend.

Tab. 6-6: Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von Huminsäure zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven

Matrixkomponente	Ansatz	Zusatz Matrixkomponente [mg/g]	
Huminsäure	HS-0	+	0
	HS-1	+	25
	HS-2	+	50
	HS-3	+	75
	HS-4	+	100

Abbildung 6-14 und Tabelle 6-7 stellen die Ergebnisse dieser Versuche dar. Dabei werden die unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelten Gehalte (Mittelwert, n=3) den Gehalten gegenübergestellt, die mittels einer externen Kalibrierung erhalten wurden (Mittelwert, n=3). Bei beiden angewendeten Quantifizierungsmethoden wurde die Standardabweichung (n=3) der Gehalte als Fehlerindikator berücksichtigt. Neben den hier dargestellten Ergebnissen wurde beobachtet, dass mit zunehmenden Huminsäureanteil im Sediment die nach der Extraktion erhaltene organische Phase stärker bräunlich eingefärbt war und somit bestimmte Anteile der zugesetzten Huminsäure extrahiert werden können.

Tab. 6-7: Wiederfindungsraten bezogen auf das Sediment ohne Zusatz der Modellsedimente mit Zusatz von aufgereinigter Aldrich Huminsäure

Modellsediment	Zusatz HS [mg/g]	Wiederfindung MBT [%]	Wiederfindung DBT [%]	Wiederfindung TBT [%]
HS-0	+ 0	100,0	100,0	100,0
HS-1	+ 25	99,6	96,8	98,4
HS-2	+ 50	96,8	93,1	90,6
HS-3	+ 75	92,5	92,3	86,7
HS-4	+ 100	90,6	83,7	87,4

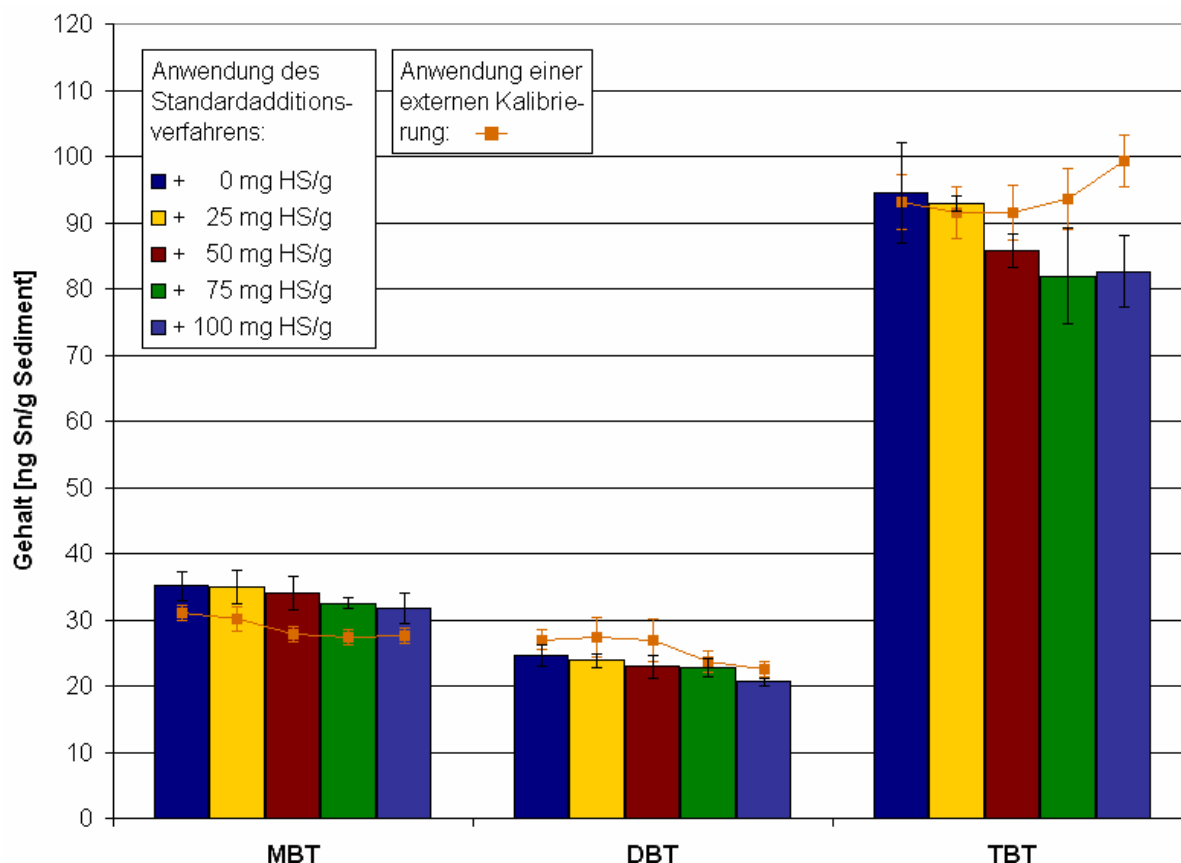


Abb. 6-14: Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz von Aldrich Huminsäure, aufgereinigt

Unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens waren bei den Modellsedimenten mit Zusätzen von aufgereinigter Aldrich Huminsäure im Vergleich zum Sediment ohne Zusatz Unterschiede hinsichtlich der Richtigkeit der Bestimmung von MBT, DBT und TBT festzustellen (vgl. Abbildung 6-14). Hinsichtlich der Präzision der Bestimmung dieser Analyten waren unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungsbreite keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Diese Beobachtung konnte mit Hilfe des Trendtests nach Neumann bestätigt werden. Hinsichtlich der Richtigkeit (Betrachtung der Gehalte) ließ sich für die Analyten MBT, DBT und TBT ein Trend feststellen, dieser war für den Analyten DBT signifikant, für die Analyten MBT und TBT hochsignifikant. Dabei nahmen die auf das Sediment ohne Zusatz bezogenen Wiederfindungsraten der Modellsedimente mit Zusätzen bei allen Analyten kontinuierlich ab. Hinsichtlich der Präzision der Bestimmung (Betrachtung der Variationskoeffizienten) konnte kein Trend festgestellt werden.

Für alle Modellsedimente lag der ermittelte Variationskoeffizient unter dem von der AOAC veröffentlichten und mittels der Horwitz-Gleichung ermittelten Wert von 15 % für eine Analytkonzentration von ca. 100 ng/g (vgl. Tabelle 5-21). Auch die Wiederfindungsraten der Modellsedimente mit Zusätzen von Huminsäure bezogen auf das Sediment ohne Zusatz lagen innerhalb des von der AOAC veröffentlichten Bereichs der akzeptablen Wiederfindungsraten von 80 bis 110 % für die genannte Analytkonzentration (vgl. Tabelle 5-17).

Der Vergleich der mittels Standardaddition ermittelten Gehalte mit den über eine externe Kalibrierung erhaltenen Gehalten zeigte: Für den Analyten TBT konnten mit steigendem Gehalt an Huminsäure im Modellsediment Differenzen zwischen beiden Auswertungen festgestellt werden. Dabei lag bei Zusätzen ab etwa 50 mg Huminsäure/g der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt deutlich über dem mittels Standardaddition ermittelten Gehalt. Während bei der Anwendung des Standardadditionsverfahrens die Gehalte mit

steigendem Huminsäure-Gehalt tendenziell abnehmen, nahmen die mittels externer Kalibrierung erhaltenen Gehalte tendenziell zu. Beim Analyten MBT lag der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt mit steigendem Gehalt an Blei(II)-Ionen eher unter dem mittels Standardaddition erhaltenen Gehalt. Bei der Bestimmung des DBT ließen sich keine Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens sowie der Anwendung einer externen Kalibrierung feststellen.

#### 6.4.3 Modellversuche mit Zusatz von elementarem Schwefel

Tabelle 6-8 beschreibt die Zusammensetzung der Proben für die Modellversuche unter Zusatz von elementarem Schwefel zusammenfassend.

Tab. 6-8: Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von elementarem Schwefel zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven

Matrixkomponente	Ansatz	Zusatz	Matrixkomponente [µg/g]
elementarer Schwefel (S <sup>0</sup> )	S-0	+	0
	S-1	+	800
	S-2	+	1550
	S-3	+	2260
	S-4	+	3000

Abbildung 6-15 stellt die Ergebnisse dieser Versuche dar. Dabei werden die unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelten Gehalte (Mittelwert, n=3) den Gehalten gegenübergestellt, die mittels einer externen Kalibrierung erhalten wurden (Mittelwert, n=3). Bei beiden angewendeten Quantifizierungsmethoden wurde die Standardabweichung (n=3) der Gehalte als Fehlerindikator berücksichtigt.

Unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens waren bei den Modellsedimenten mit Zusätzen von elementarem Schwefel im Vergleich zum Sediment ohne Zusatz unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungsbreite keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Richtigkeit und Präzision der Bestimmung von MBT, DBT und TBT festzustellen (vgl. Abbildung 6-15). Diese Beobachtung konnte mit Hilfe des Trendtests nach Neumann bestätigt werden. Sowohl hinsichtlich der Richtigkeit (Betrachtung der Gehalte) als auch hinsichtlich der Präzision (Betrachtung der Variationskoeffizienten) ließen sich für die Analyten MBT und TBT Trends statistisch nicht feststellen. Für den Analyten DBT war bezüglich der Richtigkeit der Bestimmung ein Trend wahrscheinlich, aber nicht signifikant.

Für alle Modellsedimente lag der ermittelte Variationskoeffizient unter dem von der AOAC veröffentlichten und mittels der Horwitz-Gleichung ermittelten Wert von 15 % für eine Analytkonzentration von ca. 100 ng/g (vgl. Tabelle 5-21). Auch die Wiederfindungsraten der Modellsedimente mit Zusätzen von elementarem Schwefel bezogen auf das Sediment ohne Zusatz lagen innerhalb des von der AOAC veröffentlichten Bereichs der akzeptablen Wiederfindungsraten von 80 bis 110 % für die genannte Analytkonzentration (vgl. Tabelle 5-17).

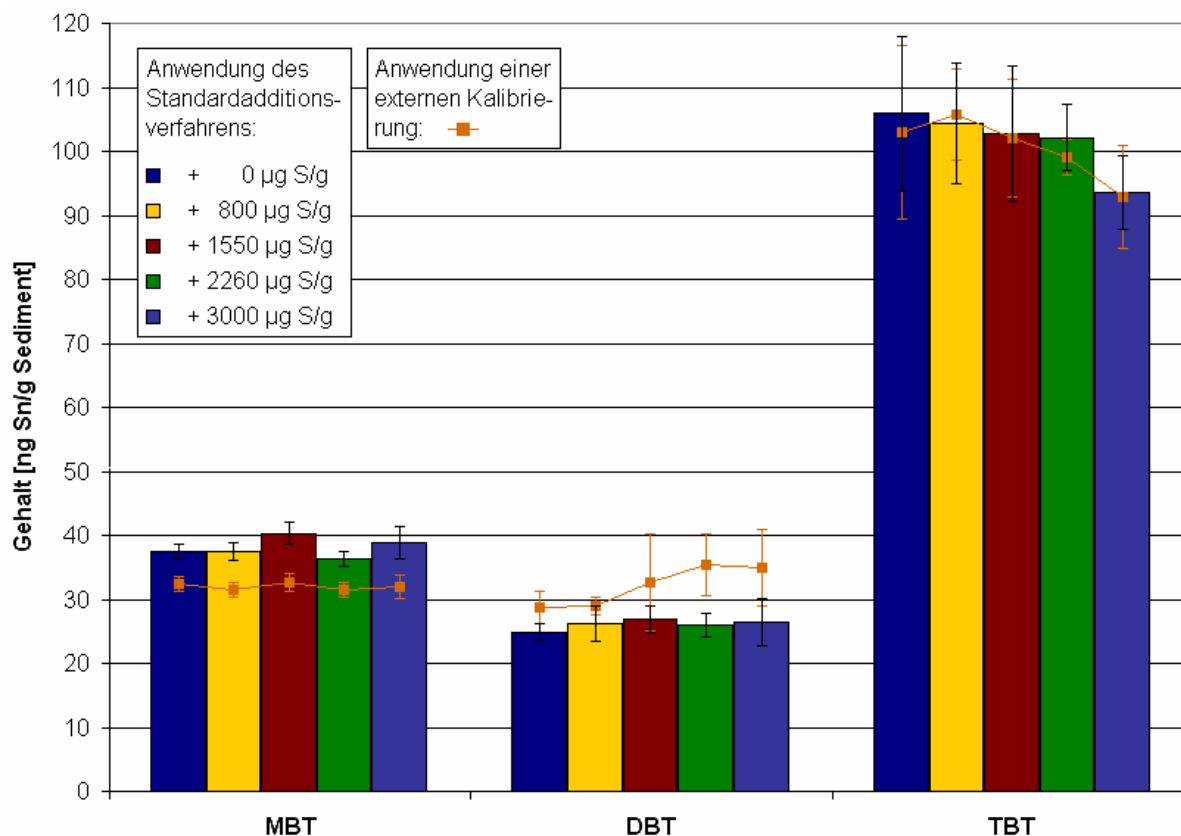


Abb. 6-15: Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz von elementarem Schwefel

Der Vergleich der mittels Standardaddition ermittelten Gehalte mit den über eine externe Kalibrierung erhaltenen Gehalten zeigte: Bei der Bestimmung des TBT ließen sich keine Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens sowie der Anwendung einer externen Kalibrierung feststellen. Beim Analyten DBT lag der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt mit steigendem Zusatz an elementarem Schwefel tendenziell über dem mittels Standardaddition erhaltenen Gehalt. Für hohe Konzentrationen an elementarem Schwefel (> ca. 2000 µg S/g) konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden. Für den Analyten MBT konnten unabhängig vom Gehalt an elementarem Schwefel im Modellsediment Differenzen zwischen beiden Auswertungen festgestellt werden. Dabei lag der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt deutlich unter dem mittels Standardaddition ermittelten Gehalt. Ein Einfluss durch elementaren Schwefel ließ sich somit nicht nachweisen.

#### 6.4.4 Modellversuche mit Zusatz eines MKW-Gemischs

Tabelle 6-9 beschreibt die Zusammensetzung der Proben für die Modellversuche unter Zusatz des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) zusammenfassend.

Tab. 6-9: Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven

Matrixkomponente	Ansatz	Zusatz Matrixkomponente [µg/g]
MKW (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	MKW-0	+ 0
	MKW-1	+ 1300
	MKW-2	+ 2500
	MKW-3	+ 3900
	MKW-4	+ 5000

Abbildung 6-16 stellt die Ergebnisse dieser Versuche dar. Dabei werden die unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelten Gehalte (Mittelwert, n=3) den Gehalten gegenübergestellt, die mittels einer externen Kalibrierung erhalten wurden (Mittelwert, n=3). Bei beiden angewendeten Quantifizierungsmethoden wurde die Standardabweichung (n=3) der Gehalte als Fehlerindikator berücksichtigt.

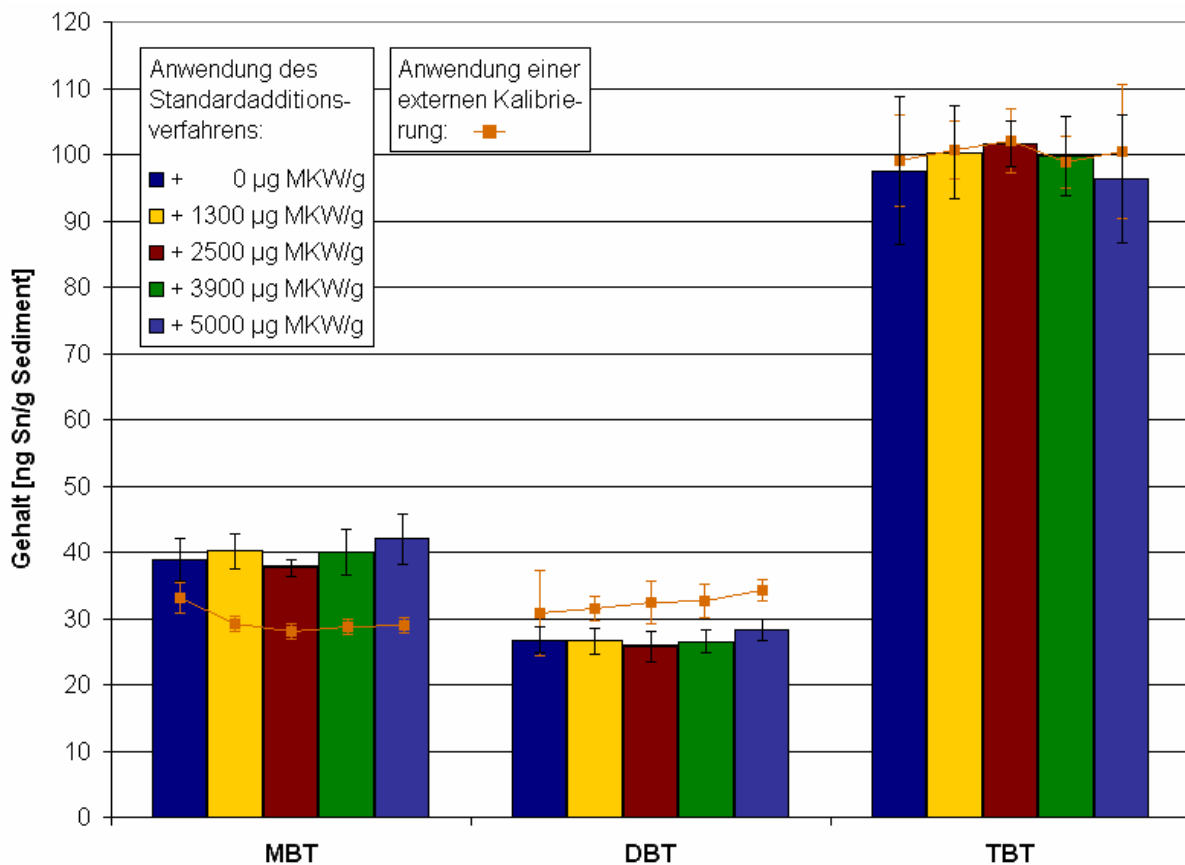


Abb. 6-16: Ergebnisse der Modellversuche mit Zusatz eines MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v)

Unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens waren bei den Modellsedimenten mit Zusätzen des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) im Vergleich zum Sediment ohne Zusatz unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungsbreite keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Richtigkeit und Präzision der Bestimmung von MBT, DBT und TBT festzustellen (vgl. Abbildung 6-16). Diese Beobachtung konnte mit Hilfe des

Trendtests nach Neumann bestätigt werden. Sowohl hinsichtlich der Richtigkeit (Betrachtung der Gehalte) als auch hinsichtlich der Präzision (Betrachtung der Variationskoeffizienten) ließen sich für die Analyten MBT, DBT und TBT Trends statistisch nicht feststellen.

Für alle Modellsedimente lag der ermittelte Variationskoeffizient unter dem von der AOAC veröffentlichten und mittels der Horwitz-Gleichung ermittelten Wert von 15 % für eine Analytkonzentration von ca. 100 ng/g (vgl. Tabelle 5-21). Auch die Wiederfindungsraten der Modellsedimente mit Zusätzen von Mineralölkohlenwasserstoffen bezogen auf das Sediment ohne Zusatz lagen innerhalb des von der AOAC veröffentlichten Bereichs der akzeptablen Wiederfindungsraten von 80 bis 110 % für die genannte Analytkonzentration (vgl. Tabelle 5-17).

Der Vergleich der mittels Standardaddition ermittelten Gehalte mit den über eine externe Kalibrierung erhaltenen Gehalten zeigte: Bei der Bestimmung des TBT ließen sich keine Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens sowie der Anwendung einer externen Kalibrierung feststellen. Für den Analyten MBT konnten mit steigendem Gehalt an Mineralölkohlenwasserstoffen im Modellsediment Differenzen zwischen beiden Auswertungen festgestellt werden. Dabei lag bei Zusätzen > 1300 ng C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>/g der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt deutlich unter dem mittels Standardaddition ermittelten Gehalt. Beim Analyten DBT lag der mittels externer Kalibrierung ermittelte Gehalt mit steigendem Zusatz an Mineralölkohlenwasserstoffen tendenziell über dem mittels Standardaddition erhaltenen Gehalt.

#### 6.4.5 Zusammenfassung

Tabelle 6-10 fasst die Ergebnisse der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente tabellarisch übersichtlich zusammen.

Tab. 6-10: Zusammenfassung der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente

		MBT		DBT		TBT	
		Richtig- keit	Präzi- sion	Richtig- keit	Präzi- sion	Richtig- keit	Präzi- sion
Blei(II)- Ionen	Standardadditions- verfahren	-	+/-	-	+/-	-	-
	Externe Kalibrierung *	+	-	-	-	-	-
Humin- säure (AHA)	Standardadditions- verfahren	+	-	+	-	+	-
	Externe Kalibrierung *	+/-	-	-	-	+	-
Elemen- tarer Schwefel (S <sup>0</sup> )	Standardadditions- verfahren	-	-	+/-	-	-	-
	Externe Kalibrierung *	-	-	+	-	-	-
MKW (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	Standardadditions- verfahren	-	-	-	-	-	-
	Externe Kalibrierung *	+	-	-	-	-	-

- kein Einfluss nachweisbar

+ / - Einfluss wahrscheinlich, aber nicht signifikant

+ signifikanter Einfluss nachweisbar

\* Im Vergleich mit den unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens erhaltenen Werten

## 6.5 Modellversuche mit mehreren Matrixkomponenten

Ein ausgewähltes Sediment (vgl. Abschnitt 6.2.4.1) wurde mit je zwei der ausgewählten Komponenten, die in der Matrix von Sedimenten vorkommen können (vgl. Abschnitt 6.1), in unterschiedlichen Konzentrationen versetzt und in die Sedimentmatrix eingearbeitet (vgl. Abschnitt 6.2.4.2). Dadurch sollten ergänzend zu den Modellversuchen mit je einer Matrixkomponente Erkenntnisse über gegenseitige Einflüsse auf die Richtigkeit und Präzision der Analysenmethode gewonnen werden. Dazu wurde jede Probe der Modellversuche nach Maßgabe der fortentwickelten Analysenmethode unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens dreimal aufgearbeitet. In die Berechnung der Butylzinnkonzentrationen wurde ein Faktor zur Berücksichtigung der „Verdünnung“ der Sedimente bei der Zugabe der Matrixkomponenten zum Sediment einbezogen. Zur Auswertung dieser Versuche wurden der Mittelwert sowie der Variationskoeffizient der ermittelten Butylzinngehalte herangezogen.

Die Wahl der Zusätze entsprach einem vollständig faktoriellen Versuchsplan von zwei Faktoren auf drei Stufen. Die statistische Auswertung erfolgte dabei, wie in Abschnitt 4.1.2 für einen Box-Behnken-Versuchsplan beschrieben. Zur Auswertung wurden die unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelten Konzentrationen (Mittelwert,  $n=3$ ) zur Abschätzung des Einflusses auf die Richtigkeit (Zielgröße nachfolgend als „c“ bezeichnet) sowie die Variationskoeffizienten der Einzelwerte zur Abschätzung des Einflusses auf die Präzision (Zielgröße nachfolgend als „CV“ bezeichnet) herangezogen. Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und einer externen Kalibrierung konnten mittels der Darstellung der Wiederfindung der Konzentrationen aus der externen Kalibrierung bezogen auf die der Standardaddition erkannt werden (Zielgröße nachfolgend als „WF“ bezeichnet).

### 6.5.1 Modellversuche mit Huminsäure und Blei(II)-Ionen

Tabelle 6-11 beschreibt die Zusammensetzung der Proben für die Modellversuche unter Zusatz von aufgereinigter Aldrich Huminsäure und Blei(II)-Ionen zusammenfassend.

Tab. 6-11: Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von Huminsäure und Blei(II)-Ionen zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven

Matrixkomponente A *	Matrixkomponente B *	Ansatz	Zusatz Matrixkomponente A [mg/g]		Zusatz Matrixkomponente B [µg/g]	
		HS/Pb-1	+	0	+	0
		HS/Pb-2	+	0	+	1000
		HS/Pb-3	+	50	+	0
aufgereinigte Aldrich Huminsäure („HS“)	Blei(II)-Ionen („PB“)	HS/Pb-4	+	0	+	2000
		HS/Pb-5	+	50	+	1000
		HS/Pb-6	+	100	+	0
		HS/Pb-7	+	50	+	2000
		HS/Pb-8	+	100	+	1000
		HS/Pb-9	+	100	+	2000

\* in ( ) Kurzbezeichnung des Faktors zur Auswertung mit Statistica (vgl. auch Abb. 6-17 bis 6-19)



Tab. 6-12: Einflüsse von Aldrich-Huminsäure und Blei(II)-Ionen auf die Konzentration  $c$ , den Variationskoeffizienten CV (mittels Standardaddition berechnet) und die Wiederfindung WF der Konzentrationen aus der externen Kalibrierung bezogen auf die der Standardaddition der Modellversuche HS/Pb

Einflussgröße	MBT			DBT			TBT		
	c	CV	WF	c	CV	WF	c	CV	WF
Aufgereinigte Aldrich Huminsäure	+	-	+	+	+	-	+	-	+
Blei(II)-Ionen	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ / - signifikanter Einfluss nachweisbar / nicht nachweisbar

Tabelle 6-12 und die Abbildungen 6-17 bis 6-19 stellen die Ergebnisse dieser Versuche dar. Mit Hilfe von Pareto- und Normalenplots der standardisierten Effekte konnte ein Einfluss auf die ausgewählten Zielgrößen – mit Ausnahme des Variationskoeffizienten der Einzelwerte zur Abschätzung des Einflusses auf die Präzision – nur für die Matrixkomponente Huminsäure nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 6-12). In die graphische Darstellung mittels 3D-Flächendiagrammen der Einflüsse von Huminsäure und Blei(II)-Ionen werden daher nur die Zielgrößen Konzentration  $c$  (unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelt) und Wiederfindungsrate WF der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen einbezogen.

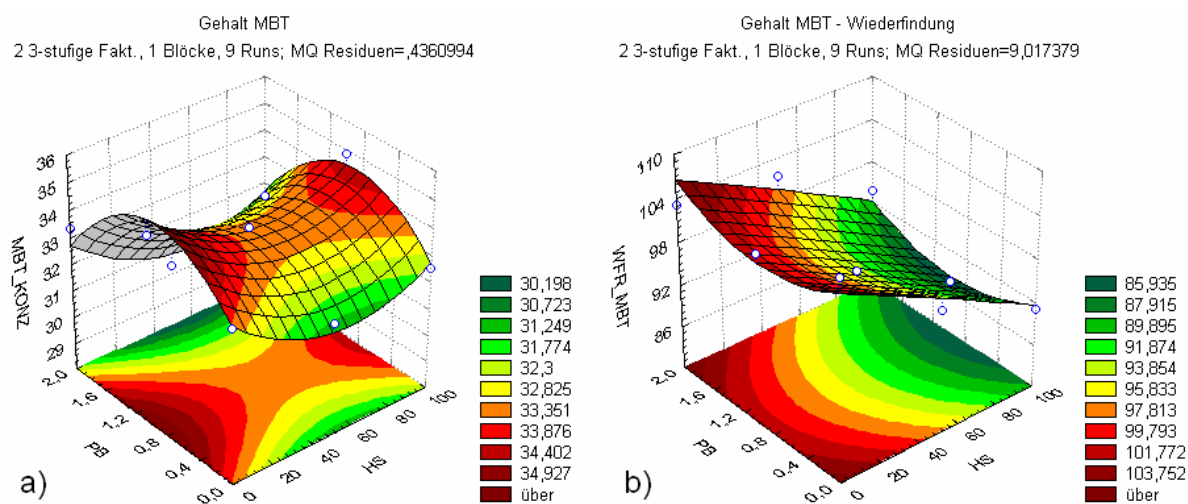


Abb. 6-17: 3D-Flächendiagramme der Modellversuche HS/Pb, Analyt MBT  
Zielgrößen: (a) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelte Konzentrationen (Angabe in ng Sn/g), (b) Wiederfindungsrate (Angaben in %) der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen (Faktorbezeichnungen und Einheiten: vgl. Tab. 6-11)

Im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten für MBT bei Betrachtung aller Experimente des Versuchsraums Wiederfindungsrate zwischen 88 und 105 %, bezogen auf die undotierte Probe, ermittelt werden. Für alle Experimente lag die Wiederfindung innerhalb des akzeptablen Bereichs von 80 bis 110 %, der von der AOAC für eine Analytkonzentration von 100 ng/g empfohlen wird (vgl.

Tabelle 5-17). Im Detail zeigte der Analyt MBT in Abhängigkeit der Zusätze von aufgereinigter Aldrich Huminsäure (AHA) und Blei(II)-Ionen ein komplexes Verhalten (vgl. Abbildung 6-17a). Im Mittelpunkt des Untersuchungsraums konnte ein Sattelpunkt festgestellt werden. Dagegen blieb bei den nur mit Blei(II)-Ionen dotierten Modellsedimenten (vgl. Abschnitt 6.4.1) der ermittelte MBT-Gehalt in der Probe mit zunehmendem Gehalt an Blei(II) eher konstant. In Gegenwart von Aldrich Huminsäure konnte bei den Modellversuchen mit je einer Matrixkomponente tendenziell eine Abnahme des MBT-Gehalts mit zunehmendem Gehalt an Huminsäure festgestellt werden (vgl. Abschnitt 6.4.2). Unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungen war eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten Blei(II) und Huminsäure möglich, wurde aber nicht als signifikant eingeschätzt.

Abbildung 6-17b zeigt deutliche Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der externen Kalibrierung in Gegenwart der zwei untersuchten Komponenten, während bei den Modellversuchen mit je einer dieser Komponenten signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Auswerteverfahren nicht festgestellt werden konnten. Im Vergleich zur Anwendung des Standardadditionsverfahrens führte die Gegenwart von Blei dabei zu höheren Gehalten, die Gegenwart von Huminsäure zu niedrigeren Gehalten, wenn die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung vorgenommen wurde. Dabei überwog der Einfluss der Huminsäure.

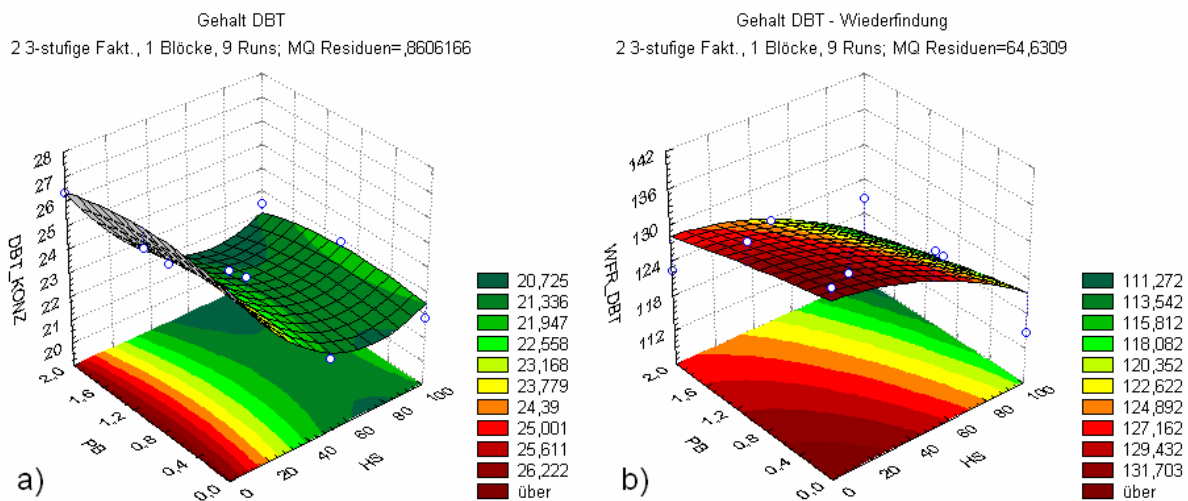


Abb. 6-18: 3D-Flächendiagramme der Modellversuche HS/Pb, Analyt DBT  
Zielgrößen: (a) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelte Konzentrationen (Angabe in ng Sn/g), (b) Wiederfindungsraten (Angaben in %) der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen (Faktorbezeichnungen und Einheiten: vgl. Tab. 6-11)

Im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten für DBT bei Betrachtung aller Experimente des Versuchsraums Wiederfindungsraten zwischen 73 und 95 %, bezogen auf die undotierte Probe, ermittelt werden. Für alle Experimente ohne Zusatz von Huminsäure lag die Wiederfindung innerhalb des akzeptablen Bereichs von 80 bis 110 %, der von der AOAC für eine Analytkonzentration von 100 ng/g empfohlen wird (vgl. Tabelle 5-17). Für die übrigen Experimente mit Huminsäure-Zusätzen von 50 bzw. 100 mg/g lag die Wiederfindung unterhalb des empfohlenen Bereichs. Im Detail konnte für den Analyten DBT nur eine Abhängigkeit vom Zusatz an aufgereinigter Aldrich Huminsäure festgestellt werden (vgl. Abbildung 6-18a). Dabei sank der ermittelte DBT-Gehalt mit zunehmendem Huminsäure-Gehalt in der Probe. Dieses Ergebnis deckte sich mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente (vgl. Abschnitt 6.4.1 und

6.4.2). Unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungen konnte eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten Blei(II) und Huminsäure somit nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 6-18b zeigt Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der externen Kalibrierung in Gegenwart der zwei untersuchten Komponenten, während bei den Modellversuchen mit je einer dieser Komponenten signifikante Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Auswerteverfahren nicht festgestellt werden konnten. Im Vergleich zur Anwendung des Standardadditionsverfahrens führte die Gegenwart von Blei und/oder Huminsäure dabei tendenziell zu niedrigeren Gehalten, wenn die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung vorgenommen wurde. Ein signifikanter Einfluss einer der untersuchten Komponenten konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

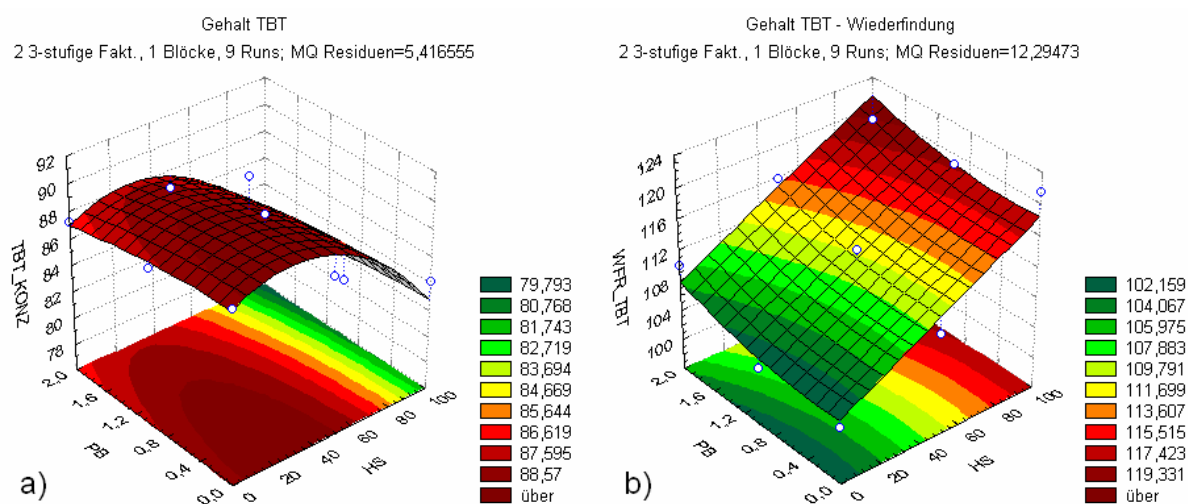


Abb. 6-19: 3D-Flächendiagramme der Modellversuche HS/Pb, Analyt TBT

Zielgrößen: (a) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelte Konzentrationen (Angabe in ng Sn/g), (b) Wiederfindungsraten (Angaben in %) der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen (Faktorbezeichnungen und Einheiten: vgl. Tab. 6-11)

Im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten für TBT bei Betrachtung aller Experimente des Versuchsraums Wiederfindungsraten zwischen 88 und 104 %, bezogen auf die undotierte Probe, ermittelt werden. Für alle Experimente lag die Wiederfindung innerhalb des akzeptablen Bereichs von 80 bis 110 %, der von der AOAC für eine Analytkonzentration von 100 ng/g empfohlen wird (vgl. Tabelle 5-17). Im Detail konnte für den Analyten TBT nur eine Abhängigkeit vom Zusatz an aufgereinigter Aldrich Huminsäure festgestellt werden (vgl. Abbildung 6-19a). Dabei sank der ermittelte TBT-Gehalt mit zunehmendem Huminsäuregehalt in der Probe. Dieses Ergebnis deckte sich mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente (vgl. Abschnitt 6.4.1 und 6.4.2). Unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungen konnte eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten Blei(II) und Huminsäure somit nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 6-19b zeigt deutliche Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der externen Kalibrierung in Gegenwart der zwei untersuchten Komponenten. Im Vergleich zur Anwendung des Standardadditionsverfahrens führte die Gegenwart von Blei und/oder Huminsäure dabei zu höheren Gehalten, wenn die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung vorgenommen wurde. Dabei überwog der Einfluss der Huminsäure. Diese Ergebnisse deckten sich zum Teil mit denen der Modellversuche mit je einer

Matrixkomponente. Hier konnte nur für die Huminsäure ein solcher Einfluss nachgewiesen werden.

### 6.5.2 Modellversuche mit einem MKW-Gemisch und elementarem Schwefel

Tabelle 6-13 beschreibt die Zusammensetzung dieser Proben für die Modellversuche unter Zusatz von elementarem Schwefel und des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) zusammenfassend.

Tab. 6-13: Zusammensetzung der Modellsedimente mit Zusatz von elementarem Schwefel und des MKW-Gemischs (HEL/MFO/MDF: 100/65/35, v/v/v) zum Sediment des Spülfelds Bremerhaven

Matrixkomponente A *	Matrixkomponente B *	Ansatz	Zusatz Matrix- komponente A [mg/g]		Zusatz Matrix- komponente B [mg/g]	
MKW (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> ) („MKW“)	elementarer Schwefel (S <sup>0</sup> ) („S“)	MKW/S-1	+	0	+	0
		MKW/S-2	+	0	+	1,5
		MKW/S-3	+	2,5	+	0
		MKW/S-4	+	0	+	3,0
		MKW/S-5	+	2,5	+	1,5
		MKW/S-6	+	5,0	+	0
		MKW/S-7	+	2,5	+	3,0
		MKW/S-8	+	5,0	+	1,5
		MKW/S-9	+	5,0	+	3,0

\* in ( ) Kurzbezeichnung des Faktors zur Auswertung mit Statistica (vgl. auch Abb. 6-20 bis 6-22)

Tabelle 6-14 und die Abbildungen 6-20 bis 6-22 stellen die Ergebnisse dieser Versuche dar. Mit Hilfe von Paretdiagrammen der standardisierten Effekte konnte ein Einfluss der Matrixkomponenten MKW-Gemisch und elementarer Schwefel nur auf die Zielgröße Wiederfindungsrate WF der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 6-14). In die graphische Darstellung mittels 3D-Flächenplots der Einflüsse von Mineralölkohlenwasserstoffen und elementarem Schwefel wird daher nur die Zielgröße Wiederfindungsrate WF der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen einbezogen. Zusätzlich wird die Konzentration c (unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelt) wie bei den Modellversuchen HS/Pb in die Betrachtung einbezogen.

Tab. 6-14: Einflüsse eines Mineralölkohlenwasserstoffgemischs und elementaren Schwefels auf die Konzentration  $c$ , den Variationskoeffizienten CV (mittels Standardaddition berechnet) und die Wiederfindung WF der Konzentrationen aus der externen Kalibrierung bezogen auf die der Standardaddition der Modellversuche MKW/S

Einflussgröße	MBT			DBT			TBT		
	c	CV	WF	c	CV	WF	c	CV	WF
MKW ( $C_{10}$ - $C_{40}$ )	-	-	+	-	-	+	-	-	-
elementarer Schwefel ( $S^0$ )	-	-	-	-	-	+	-	-	-

+ / -            signifikanter Einfluss nachweisbar / nicht nachweisbar

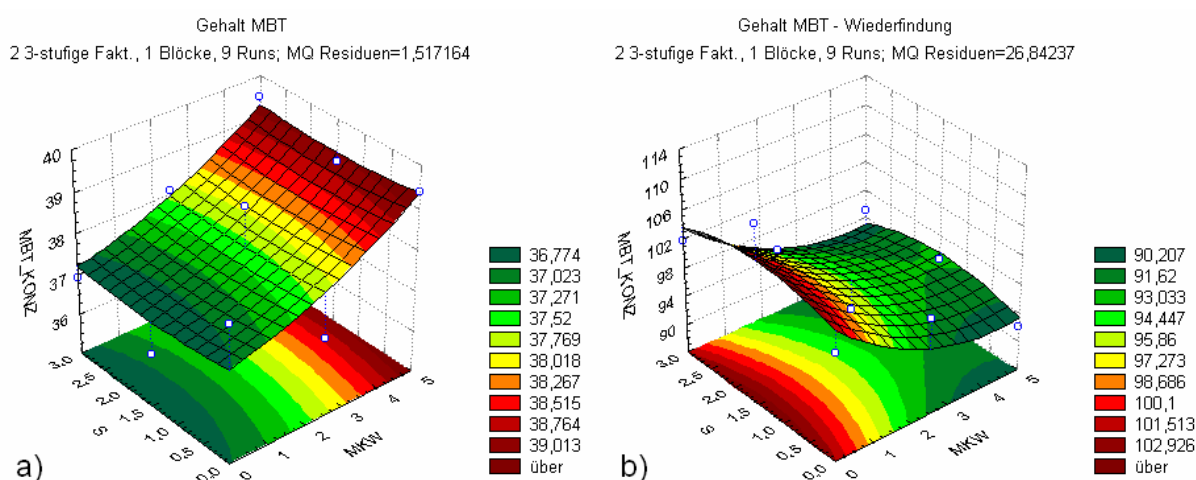


Abb. 6-20: 3D-Flächendiagramme der Modellversuche MKW/S, Analyt MBT

Zielgrößen: (a) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelte Konzentrationen (Angabe in ng Sn/g), (b) Wiederfindungsraten (Angaben in %) der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen (Faktorbezeichnungen und Einheiten: vgl. Tab. 6-13)

Im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten für MBT bei Betrachtung aller Experimente des Versuchsraums Wiederfindungsraten zwischen 93 und 104 %, bezogen auf die undotierte Probe, ermittelt werden. Für alle Experimente lag die Wiederfindung innerhalb des akzeptablen Bereichs von 80 bis 110 %, der von der AOAC für eine Analytkonzentration von 100 ng/g empfohlen wird (vgl. Tabelle 5-17). Im Detail konnte für den Analyten MBT nur eine Abhängigkeit vom Zusatz an Mineralölkohlenwasserstoffen festgestellt werden (vgl. Abbildung 6-20a). Dabei stieg der ermittelte MBT-Gehalt mit zunehmendem Gehalt des MKW-Gemischs in der Probe. Eine Signifikanz dieses Einflusses konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis deckte sich mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente (vgl. Abschnitt 6.4.3 und 6.4.4). Unter Berücksichtigung der analytischen Schwankungen konnte eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten elementarer Schwefel und Mineralölkohlenwasserstoffe somit nicht nachgewiesen werden.

Abbildung 6-20b zeigt Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der externen Kalibrierung in Gegenwart der zwei untersuchten Komponenten. Im Vergleich zur Anwendung des Standardadditionsverfahrens führte die Gegenwart von Mineralölkohlenwasserstoffen dabei zu niedrigeren Gehalten, wenn die Quantifizierung

mittels externer Kalibrierung vorgenommen wurde. Dabei war dieser Einfluss als signifikant einzuschätzen. Diese Ergebnisse deckten sich weitgehend mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente. Hier konnte für Mineralölkohlenwasserstoffe ein solcher Einfluss vermutet werden.

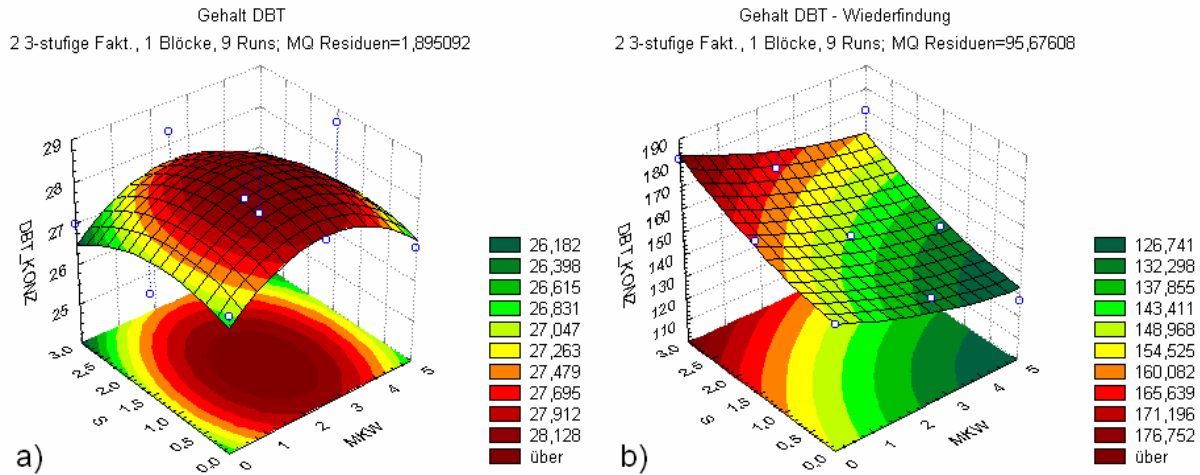


Abb. 6-21: 3D-Flächendiagramme der Modellversuche MKW/S, Analyt DBT  
Zielgrößen: (a) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelte Konzentrationen (Angabe in ng Sn/g), (b) Wiederfindungsraten (Angaben in %) der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen (Faktorbezeichnungen und Einheiten: vgl. Tab. 6-13)

Im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten für DBT bei Betrachtung aller Experimente des Versuchsraums Wiederfindungsraten zwischen 91 und 107 %, bezogen auf die undotierte Probe, ermittelt werden. Für alle Experimente lag die Wiederfindung innerhalb des akzeptablen Bereichs von 80 bis 110 %, der von der AOAC für eine Analytkonzentration von 100 ng/g empfohlen wird (vgl. Tabelle 5-17). Im Detail konnte für den Analyten DBT aufgrund der analytischen Streuung der Messwerte keine signifikante Abhängigkeit vom Zusatz an Mineralölkohlenwasserstoffen und/oder elementarem Schwefel festgestellt werden (vgl. Abbildung 6-21a). Dieses Ergebnis deckte sich mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente (vgl. Abschnitt 6.4.3 und 6.4.4).

Abbildung 6-21b zeigt Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der externen Kalibrierung in Gegenwart der zwei untersuchten Komponenten. Im Vergleich zur Anwendung des Standardadditionsverfahrens führte die Gegenwart von Mineralölkohlenwasserstoffen dabei zu niedrigeren Gehalten, die Gegenwart von elementarem Schwefel zu höheren Gehalten, wenn die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung vorgenommen wurde. Dabei waren beide Einflüsse als signifikant einzuschätzen. Diese Ergebnisse deckten sich zum Teil mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente. Hier konnte nur für elementaren Schwefel ein solcher Einfluss vermutet werden.



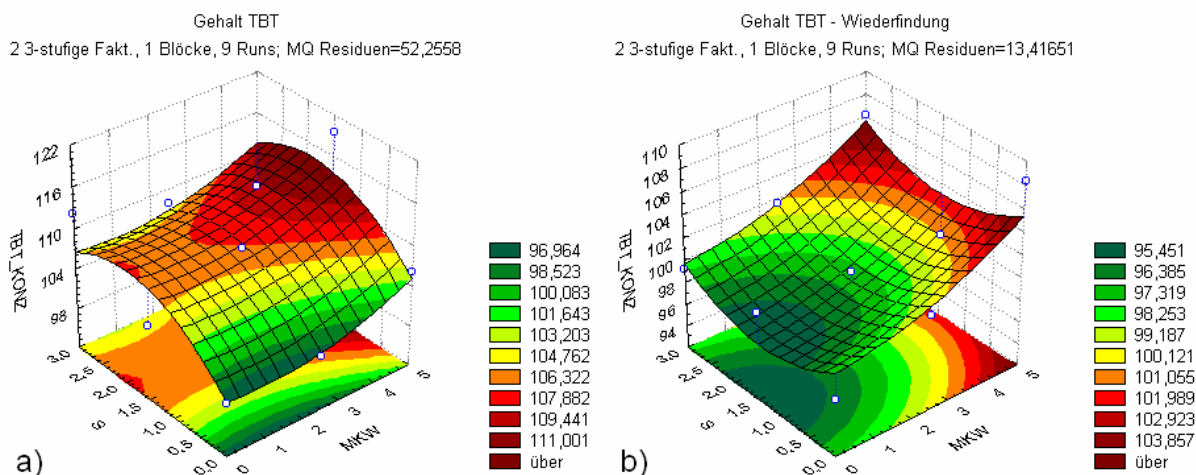


Abb. 6-22: 3D-Flächendiagramme der Modellversuche MKW/S, Analyt TBT  
Zielgrößen: (a) unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens ermittelte Konzentrationen (Angabe in ng Sn/g), (b) Wiederfindungsraten (Angaben in %) der mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen bezogen auf die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen (Faktorbezeichnungen und Einheiten: vgl. Tab. 6-13)

Im Hinblick auf die Richtigkeit der Bestimmung unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten für TBT bei Betrachtung aller Experimente des Versuchsraums Wiederfindungsraten zwischen 100 und 117 %, bezogen auf die undotierte Probe, ermittelt werden. Für  $\frac{2}{3}$  der Experimente lag die Wiederfindung innerhalb des akzeptablen Bereichs von 80 bis 110 %, der von der AOAC für eine Analytkonzentration von 100 ng/g empfohlen wird (vgl. Tabelle 5-17). Im Detail konnte für den Analyten TBT aufgrund der analytischen Streuung der Messwerte keine signifikante Abhängigkeit vom Zusatz an Mineralölkohlenwasserstoffen und/oder elementarem Schwefel festgestellt werden (vgl. Abbildung 6-22a). Dieses Ergebnis deckte sich mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente (vgl. Abschnitt 6.4.3 und 6.4.3).

Abbildung 6-22b zeigt Unterschiede zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der externen Kalibrierung in Gegenwart der zwei untersuchten Komponenten. Im Vergleich zur Anwendung des Standardadditionsverfahrens führte die Gegenwart von Mineralölkohlenwasserstoffen dabei zu niedrigeren Gehalten, wenn die Quantifizierung mittels externer Kalibrierung vorgenommen wurde, jedoch war dieser Einfluss nicht als signifikant einzuschätzen. Diese Ergebnisse deckten sich nur zum Teil mit denen der Modellversuche mit je einer Matrixkomponente. Hier konnte für keine der Komponenten ein solcher Einfluss vermutet werden.

### 6.5.3 Zusammenfassung der Modellversuche mit je zwei Matrixkomponenten

Tabelle 6-15 fasst die bei den Modellversuchen mit je zwei Matrixkomponenten ermittelten Butylzinngehalte im Sediment „Spülfeld Bremerhaven“ zusammen. Dabei wurden sowohl die mittels Standardaddition ermittelten Konzentrationen als auch die mittels externer Kalibrierung erhaltenen Konzentrationen berücksichtigt. Mit Ausnahme der Bestimmung des TBT in Gegenwart von Blei und Huminsäure sowie des DBT in Gegenwart von elementarem Schwefel und Mineralölkohlenwasserstoffen waren nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen ermittelten Gehalten ersichtlich. Die Präzision der Bestimmung war unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens bei allen Analyten deutlich besser als bei Anwendung einer externen Kalibrierung. Die Empfehlungen der AOAC bezüglich der Wiederfindungs-

raten (vgl. Tabelle 5-17) wurden bei Anwendung der Standardaddition eingehalten und bezüglich der Variationskoeffizienten deutlich unterschritten (vgl. Tabelle 5-21).

Tab. 6-15: In Modellversuchen mit je zwei Matrixkomponenten ermittelte Butylzinngelalte des untersuchten Sediments „Spülfeld Bremerhaven“

	MBT		DBT		TBT		
	Gehalt [ng Sn/g]	CV [%]	Gehalt [ng Sn/g]	CV [%]	Gehalt [ng Sn/g]	CV [%]	
HS/Pb	Standardadditions- verfahren	32,4	5,7	23,0	11,8	85,0	4,9
	Externe Kalibrierung	28,1	18,0	28,2	17,8	93,7	5,4
MKW/S	Standardadditions- verfahren	37,8	3,7	27,0	4,7	103,9	7,2
	Externe Kalibrierung	35,7	4,3	40,0	12,2	105,5	9,8

(jeweils 9 Einzelwerte einer Dreifachbestimmung unter Wiederholbedingungen berücksichtigt)

## 6.6 Untersuchung von Realproben

Zur Bestätigung der Ergebnisse aus den Modellversuchen sollten verschiedene Realproben mehrmals zur Bestimmung ihrer Butylzinngelalte aufgearbeitet werden. Ebenso sollten die Gehalte der ausgewählten Matrixkomponenten in diesen Proben ermittelt und mit den im Modellversuch erzielten Ergebnissen bezüglich des Einflusses auf die Anwendbarkeit der fortentwickelten analytischen Methode verglichen werden. Die quantitative Bestimmung weiterer Sedimentbestandteile sollte Hinweise auf mögliche weitere Einflüsse auf die Anwendbarkeit der fortentwickelten Analysenmethode liefern.

### 6.6.1 Bestimmung der Butylzinngelalte in den Realproben

Die in Tabelle 6-3 dargestellten Realproben wurden zur Bestimmung der Butylzinngelalte mehrfach (n=3 bzw. aufgrund einer geringeren Probenmenge n=2 für „SHB II-Material“) aufgearbeitet. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abhängigkeit des Ortes der Probenahme der Sedimentproben aus dem Hamburger Hafen in Abbildung 6-23 bezüglich der ermittelten Absolutgelalte der Butylzinnverbindungen dargestellt. In Abbildung 6-24 werden die Konzentrationsverhältnisse der nachgewiesenen Substanzen („Pattern“) dargestellt. Auf Basis der Konzentrationsverhältnisse c von MBT, DBT und TBT können sogenannte „Butyltin Degradation Indices (BDI)“ (Abbau-Indices der Butylzinnverbindungen) unter Verwendung der nachfolgenden Gleichung berechnet werden. Die BDI für die Sedimente aus dem Hamburger Hafen sind in Tabelle 6-16 dargestellt:

$$\text{BDI} = \frac{c(\text{MBT}) + c(\text{DBT})}{c(\text{TBT})} \quad \text{nach [136]}$$

Die Abbildungen 6-25 bis 6-28 zeigen die ermittelten Variationskoeffizienten der einzelnen Butylzinnverbindungen in Abhängigkeit der Konzentration. Dabei sind hier auch übrige, nicht aus dem Hamburger Hafen stammende Sedimente einbezogen worden. Berücksichtigt wurden aber nur bestimmbare Gehalte (vgl. Tabelle 5-22). Zum Vergleich wurde die Empfehlung der AOAC bezüglich der maximalen Variationskoeffizienten herangezogen.



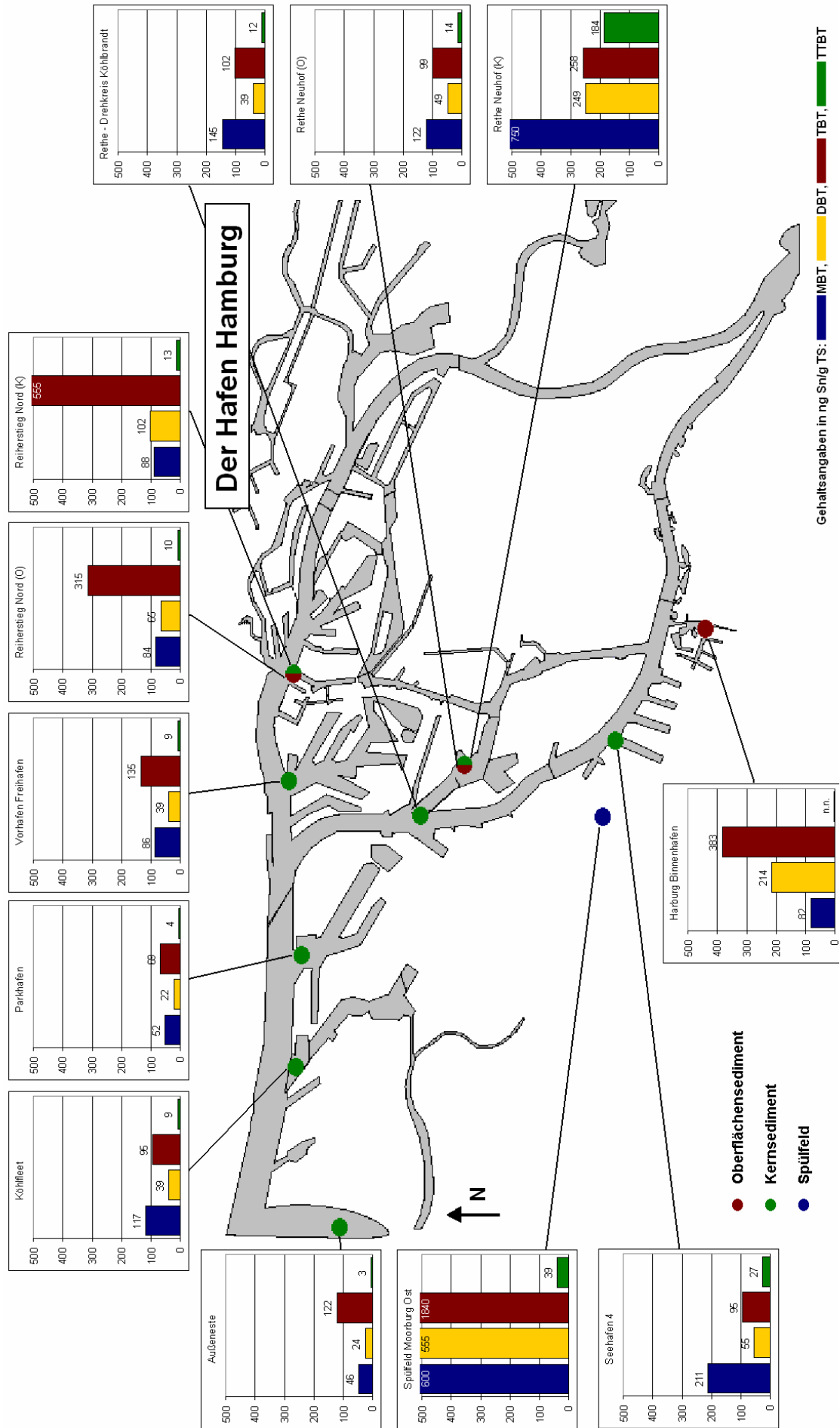


Abb. 6-23: Butylzinngehalte in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen

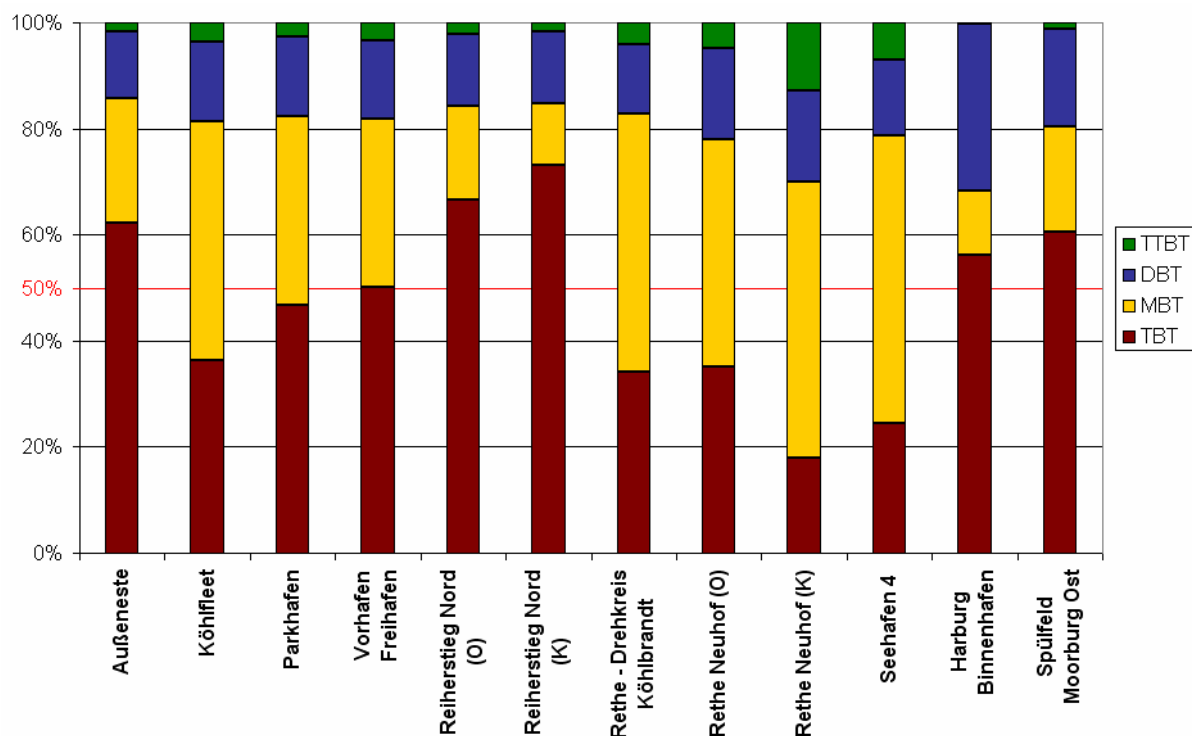


Abb. 6-24: Pattern der Butylzinnverbindungen in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen

Tab. 6-16: Abbau-Index der Butylzinnzinnverbindungen (BDI) und Einordnung der TBT-Konzentration in das Klassensystem der ARGE Elbe zur Bewertung der Butylzinnkonzentrationen in Sedimenten aus dem Hamburger Hafen

Sedimentbezeichnung	BDI	Klasse nach ARGE Elbe [74] *
Außeneste	0,58	III
Köhlfleet	1,65	III
Parkhafen	1,08	II-III
Vorhafen Freihafen	0,93	III
Reiherstieg Nord (O)	0,47	IV
Reiherstieg Nord (K)	0,34	IV
Rethe – Drehtkreis Köhlbrandt	1,81	III
Rethe Neuhof (O)	1,72	III
Rethe Neuhof (K)	3,88	IV
Seehafen 4	2,80	III
Harburg Binnenhafen	0,77	IV

\* vgl. auch Tab. 3-8

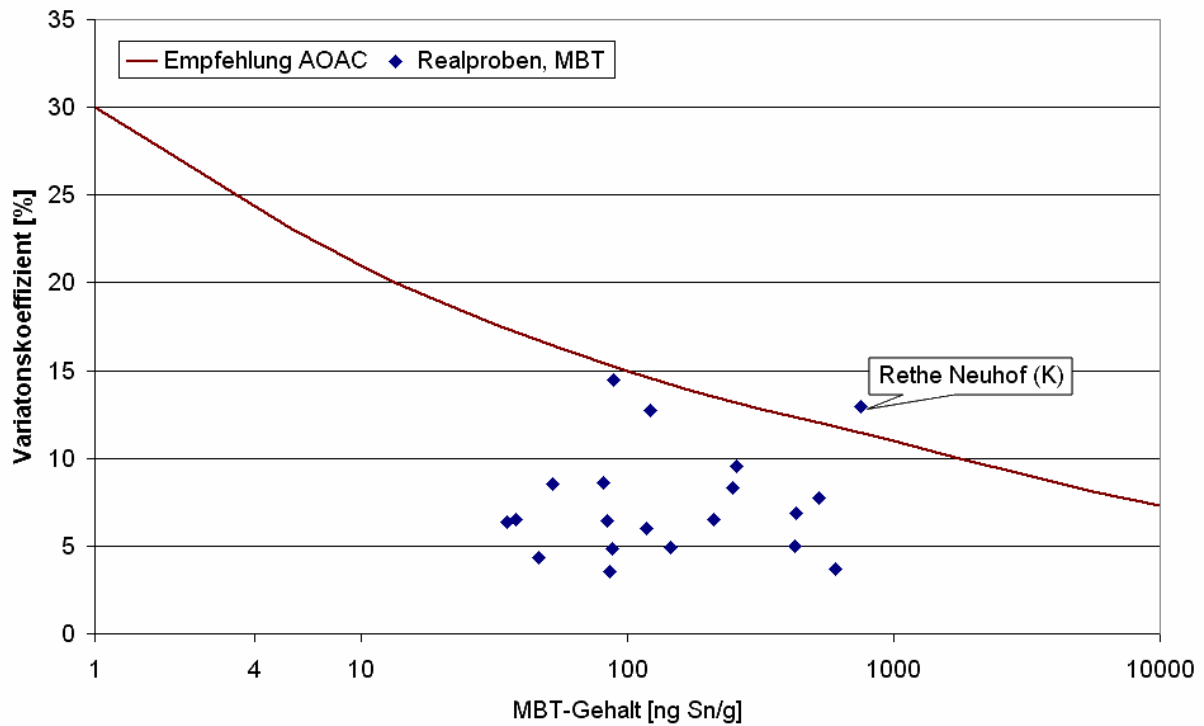


Abb. 6-25: Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten MBT mit der Empfehlung der AOAC (Bestimmungsgrenze: 4 ng Sn/g)

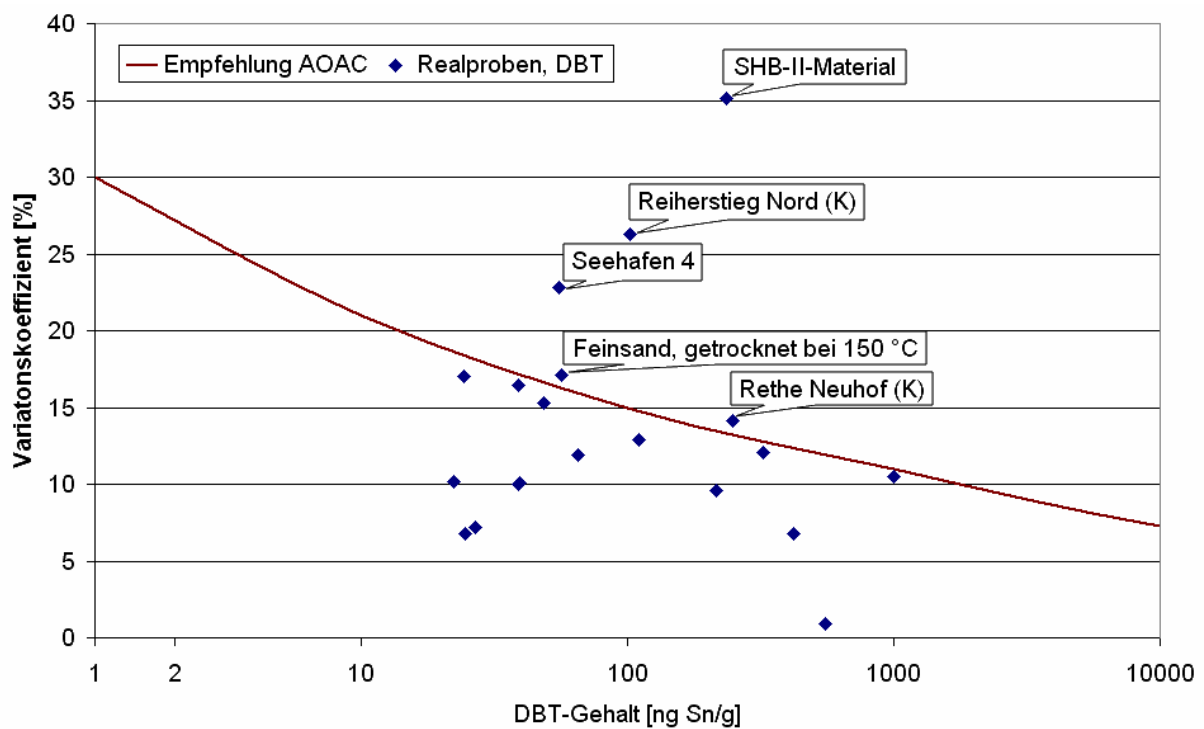


Abb. 6-26: Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten DBT mit der Empfehlung der AOAC (Bestimmungsgrenze: 2 ng Sn/g)

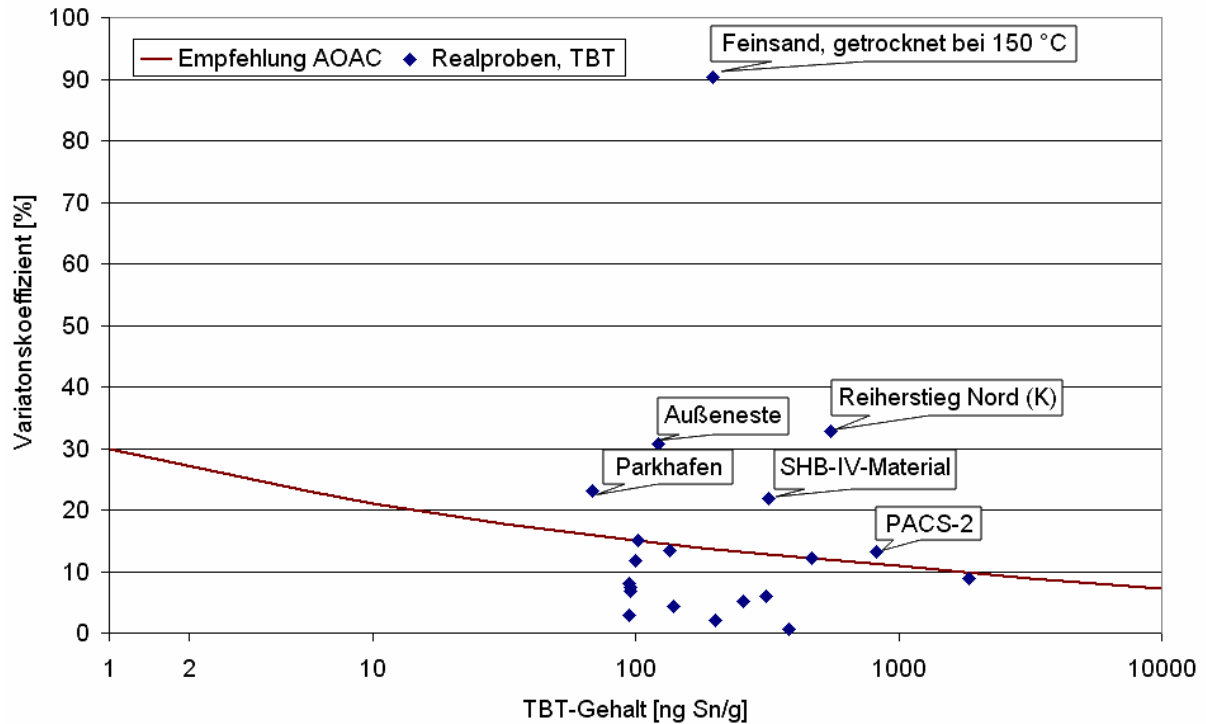


Abb. 6-27: Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten TBT mit der Empfehlung der AOAC (Bestimmungsgrenze: 2 ng Sn/g)

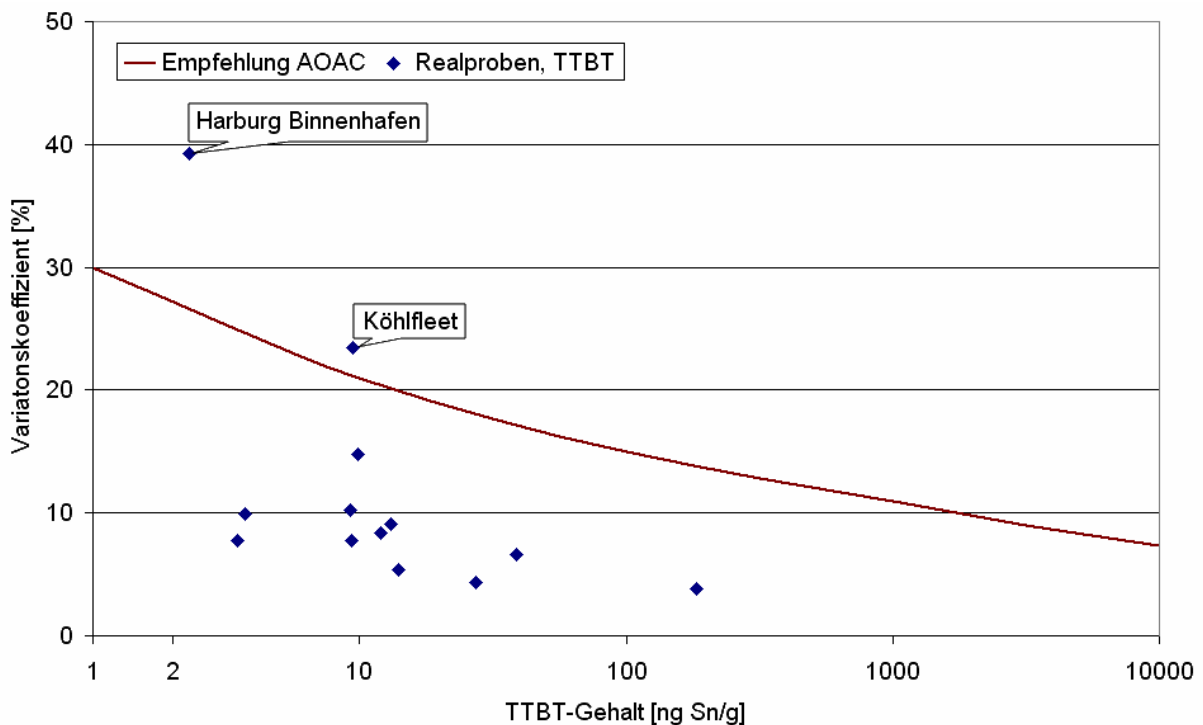


Abb. 6-28: Vergleich der Variationskoeffizienten des Analyten TTBT mit der Empfehlung der AOAC (Bestimmungsgrenze: 2 ng Sn/g)

Die Abbildungen 6-25 bis 6-28 machen deutlich, dass der überwiegende Anteil der untersuchten Realproben ausreichend präzise auf den Gehalt an Butylzinnverbindungen hin untersucht werden konnte. Für MBT lagen die Variationskoeffizienten von 95 % der unter-

suchten Proben unterhalb des von der AOAC empfohlenen maximalen Variationskoeffizienten. Für den Analyten DBT betrug dieser Anteil 75 %, für TBT 70 % und für TTBT 85 %. Abweichungen von der Empfehlung der AOAC hinsichtlich des maximalen Variationskoeffizienten unter Wiederholbedingungen waren nicht an bestimmte Proben gebunden, sondern traten bei verschiedenen Proben unterschiedlichster Herkunft auf. Eine Abhängigkeit des Variationskoeffizienten vom entsprechenden Gehalt der Butylzinnverbindungen konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die Bestimmung des TBT in der Probe „Feinsand, getrocknet bei 150 °C“ wurde sowohl hinsichtlich des ermittelten Gehalts als auch des Variationskoeffizienten für die Korrelationsanalyse (vgl. Abschnitt 6.6.2) als Ausreißer gewertet.

### **6.6.2 Vergleich der Ergebnisse mit den Modellversuchen und Aufdeckung weiterer Einflüsse**

Zur Charakterisierung der Realproben wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Eine Korrelationsanalyse unter Berücksichtigung aller in Tabelle 6-3 aufgeführten Realproben trug nicht zur Aufklärung der Einflüsse auf die in den Abbildungen 6-25 bis 6-28 gezeigten hohen Variationskoeffizienten bei einzelnen Proben bei. Die Ursachen lagen vermutlich in der sehr unterschiedlichen Herkunft der Sedimente:

- Originalproben aus dem Hamburger Hafen,
- Referenzmaterialien,
- in der METHA vorbehandelte Proben sowie
- im Rahmen eines EU-Projekts zur elektrochemischen TBT-Entgiftung von Baggergut behandelte Proben

Daher wurden zwei Korrelationsanalysen durchgeführt, die zum einen nur Originalproben aus dem Hamburger Hafen, zum anderen die übrigen Proben berücksichtigten. Neben dem Gehalt (Mittelwert von  $n=3$ ) wurden dabei auch der Variationskoeffizient sowie die Wiederfindungsraten der internen Standards (Wiederfindungsstandards) in die Analyse einbezogen. Bei Analysen unter Wiederholbedingungen steigt der von der AOAC empfohlene und maximal akzeptable Variationskoeffizient (hier  $CV_{Max}$ ) mit sinkender Konzentration (vgl. Tabelle 5-21 für ausgewählte Konzentrationen). Daher sollte bei der Korrelationsanalyse nicht der unter Wiederholbedingungen erhaltene Variationskoeffizient CV berücksichtigt werden. Stattdessen wurde eine Variable, hier „ $\Delta$ “ genannt, berechnet, die die Ausschöpfungsquote, d.h. den prozentualen Anteil des Variationskoeffizienten CV an dem noch akzeptablen Variationskoeffizienten  $CV_{Max}$  berücksichtigt. Dazu wurde zunächst dieser  $CV_{Max}$  in Abhängigkeit der Analytkonzentration nach folgender Gleichung abgeschätzt:

$$CV_{Max} = 30 \cdot c^{-0,15} \quad \text{mit } CV_{Max} = \text{maximal akzeptabler Variationskoeffizient gemäß Empfehlung der AOAC [\%]}$$

$$c = \text{Analytkonzentration [ng/g]}$$

Anschließend wurde die Ausschöpfungsquote  $\Delta$  über den Quotienten aus dem analytisch ermittelten Variationskoeffizienten CV sowie dem noch akzeptablen Variationskoeffizienten  $CV_{Max}$  berechnet:

$$\Delta = \frac{CV}{CV_{\text{Max}}} \cdot 100$$

mit  $\Delta$  = prozentualer Anteil des analytisch ermittelten Variationskoeffizienten am maximalen Variationskoeffizienten gemäß Empfehlung der AOAC [%]

$CV$  = analytisch ermittelter Variationskoeffizient des Butylzinn-  
gehalts (n=3) [%]

$CV_{\text{Max}}$  = maximal akzeptabler Variationskoeffizient gemäß  
Empfehlung der AOAC [%]

Die unter Anwendung der linearen Regression und paarweisem Ausschluss fehlender Daten erhaltenen Korrelationskoeffizienten (Pearsons r) stellt Tabelle 6-17 für die Originalproben aus dem Hamburger Hafen, Tabelle 6-18 für die übrigen Proben dar. Neben der Berechnung des Korrelationskoeffizienten r konnte bei dieser statistischen Auswertung ein Signifikanzniveau p berechnet werden. Zur besseren Übersicht wurden die Korrelationskoeffizienten entsprechend des Signifikanzniveaus p markiert. Die Einteilung der Korrelationen in die Kategorien „nicht nachweisbar“, „wahrscheinlich, aber nicht signifikant“, „signifikant“ und „hochsignifikant“ wurde in Anlehnung an die allgemein übliche Auswertung statistischer Prüfverfahren (vgl. auch [90, 91, 92] sowie Tabelle 6-17 und 6-18) vorgenommen. In die Korrelationsanalyse wurden hinsichtlich der Butylzinnbestimmung die ermittelten Gehalte, die Variationskoeffizienten sowie zusätzlich die Wiederfindungsraten der internen Standards einbezogen. In die Korrelationsmatrix der übrigen Proben (Tabelle 6-18) wurde der Analyt TTBT aufgrund einer zu geringen Anzahl an bestimmbareren Gehalten nicht einbezogen. Die vollständige Korrelationsmatrix für die Proben aus dem Hamburger Hafen befindet sich im Anhang (Tabelle 11-16).

Tab. 6-17: Korrelationsmatrix (Pearsons r) der Untersuchung von Originalproben aus dem Hamburger Hafen (Ausschnitt der Tab. 11-16)

	c(MBT)	$\Delta$ (MBT)	WF(MHT)	c(DBT)	$\Delta$ (DBT)	WF(DHT)	c(TBT)	$\Delta$ (TBT)	WF(TPT)	c(TTBT)	$\Delta$ (TTBT)	WF(TTPT)
c(MBT)	1	0,421	-0,193	0,768	-0,095	-0,717	0,555	-0,227	-0,393	0,862	-0,280	-0,076
$\Delta$ (MBT)	0,421	1	-0,496	0,119	0,581	-0,618	-0,066	0,098	0,377	0,640	-0,133	-0,445
WF(MHT)	-0,193	-0,496	1	0,287	-0,496	0,726	0,485	0,283	-0,049	-0,526	0,340	0,788
c(DBT)	0,768	0,119	0,287	1	-0,339	-0,316	0,921	-0,140	-0,386	0,390	0,053	0,515
$\Delta$ (DBT)	-0,095	0,581	-0,496	-0,339	1	-0,178	-0,345	0,377	0,658	0,132	-0,098	-0,423
WF(DHT)	-0,717	-0,618	0,726	-0,316	-0,178	1	0,010	0,426	0,314	-0,834	0,234	0,483
c(TBT)	0,555	-0,066	0,485	0,921	-0,345	0,010	1	0,089	-0,245	0,097	-0,019	0,649
$\Delta$ (TBT)	-0,227	0,098	0,283	-0,140	0,377	0,426	0,089	1	0,509	-0,237	-0,444	0,020
WF(TPT)	-0,393	0,377	-0,049	-0,386	0,658	0,314	-0,245	0,509	1	-0,145	0,120	-0,004
c(TTBT)	0,862	0,640	-0,526	0,390	0,132	-0,834	0,097	-0,237	-0,145	1	-0,282	-0,421
$\Delta$ (TTBT)	-0,280	-0,133	0,340	0,053	-0,098	0,234	-0,019	-0,444	0,120	-0,282	1	0,562
WF(TTPT)	-0,076	-0,445	0,788	0,515	-0,423	0,483	0,649	0,020	-0,004	-0,421	0,562	1
S <sup>0</sup>	0,204	0,257	-0,050	0,384	-0,020	-0,395	0,122	-0,437	-0,112	0,205	0,666	0,313
MKW	0,662	0,193	0,120	0,870	-0,278	-0,484	0,656	-0,389	-0,418	0,411	0,352	0,457
HSI	0,447	0,380	-0,388	0,398	0,084	-0,697	0,086	-0,639	-0,276	0,446	0,416	-0,044
Pb	0,580	-0,085	0,370	0,946	-0,470	-0,204	0,890	-0,261	-0,502	0,148	0,208	0,634
Al	0,601	0,401	-0,696	0,244	0,102	-0,825	0,008	-0,662	-0,359	0,637	-0,133	-0,461
Cr	0,932	0,575	-0,487	0,519	0,090	-0,871	0,238	-0,332	-0,311	0,960	-0,294	-0,378
Mn	-0,363	-0,080	-0,267	-0,544	0,389	0,227	-0,422	-0,071	0,332	-0,304	-0,091	-0,382
Ni	0,767	0,509	-0,488	0,532	0,135	-0,867	0,213	-0,559	-0,336	0,760	0,083	-0,206
Cu	0,803	0,118	0,204	0,988	-0,332	-0,399	0,886	-0,223	-0,476	0,419	0,016	0,440
Zn	0,814	0,131	0,078	0,932	-0,265	-0,499	0,804	-0,306	-0,549	0,439	-0,028	0,329
Cd	0,950	0,301	-0,158	0,816	-0,122	-0,676	0,649	-0,254	-0,512	0,698	-0,301	-0,003
Sn	0,900	0,369	-0,065	0,877	-0,196	-0,677	0,625	-0,362	-0,430	0,717	0,075	0,184
Fe	0,730	0,110	-0,089	0,800	-0,317	-0,528	0,686	-0,502	-0,575	0,399	-0,038	0,163
Cl	-0,238	0,205	-0,430	-0,379	0,055	-0,082	-0,329	-0,177	0,095	-0,092	-0,268	-0,554
NO <sub>3</sub>	-0,039	-0,195	0,436	0,264	-0,086	0,508	0,529	0,372	0,402	-0,195	0,006	0,546
PO <sub>4</sub>	0,049	0,088	-0,294	-0,354	0,028	-0,263	-0,501	0,041	-0,003	0,445	-0,229	-0,389
SO <sub>4</sub>	-0,156	0,019	-0,461	-0,296	-0,054	-0,249	-0,344	-0,225	-0,207	-0,143	-0,287	-0,440
AOX	0,930	0,603	-0,484	0,574	0,085	-0,885	0,284	-0,352	-0,285	0,951	-0,214	-0,312
TKN	0,235	0,341	-0,697	-0,063	0,280	-0,609	-0,211	-0,470	-0,200	0,274	-0,199	-0,597
TOC	0,430	0,347	-0,309	0,492	-0,016	-0,646	0,235	-0,622	-0,345	0,324	0,364	0,040
TIC	-0,391	-0,084	-0,454	-0,696	0,378	0,047	-0,575	0,101	0,128	-0,248	-0,474	-0,613
TC	0,338	0,340	-0,458	0,315	0,094	-0,666	0,079	-0,625	-0,326	0,267	0,242	-0,139
GV	0,326	0,418	-0,565	0,165	0,266	-0,550	0,053	-0,454	-0,079	0,289	-0,059	-0,375
KAK	-0,030	0,260	-0,801	-0,479	0,246	-0,435	-0,579	-0,424	0,032	0,312	-0,260	-0,821
pH	-0,281	0,032	-0,379	-0,740	0,337	0,075	-0,679	0,319	0,291	0,077	-0,528	-0,648
LF	-0,048	0,094	-0,483	-0,329	-0,124	-0,219	-0,327	-0,188	-0,103	0,044	-0,496	-0,669
WAK	0,074	-0,310	-0,130	-0,054	0,069	-0,015	-0,060	-0,175	0,142	0,156	0,100	0,163
Ton	-0,068	0,074	-0,640	-0,325	0,080	-0,284	-0,331	-0,469	-0,051	0,099	-0,230	-0,584

Korrelationskoeffizienten markiert in Abhängigkeit von p (berechnet):

p &gt; 0,050 Korrelation nicht nachweisbar

p ≤ 0,050 Korrelation wahrscheinlich, aber nicht signifikant

p ≤ 0,010 Korrelation signifikant

p ≤ 0,001 Korrelation wahrscheinlich hochsignifikant

Tab. 6-18: (Teil-)Korrelationsmatrix (Pearsons r) der Untersuchung der übrigen Proben

	c(MBT)	$\Delta$ (MBT)	WF(MHT)	c(DBT)	$\Delta$ (DBT)	WF(DHT)	c(TBT)	$\Delta$ (TBT)	WF(TPT)
c(MBT)	1	0,248	-0,241	0,819	0,150	0,017	0,766	0,285	0,031
$\Delta$ (MBT)	0,248	1	-0,189	0,424	0,105	0,026	-0,292	0,365	0,521
WF(MHT)	-0,241	-0,189	1	-0,175	-0,066	0,254	0,429	0,723	-0,684
c(DBT)	0,819	0,424	-0,175	1	-0,023	0,204	0,603	0,424	-0,061
$\Delta$ (DBT)	0,150	0,105	-0,066	-0,023	1	-0,471	-0,183	0,320	0,617
WF(DHT)	0,017	0,026	0,254	0,204	-0,471	1	0,289	0,029	-0,236
c(TBT)	0,766	-0,292	0,429	0,603	-0,183	0,289	1	0,333	-0,623
$\Delta$ (TBT)	0,285	0,365	0,723	0,424	0,320	0,029	0,333	1	-0,131
WF(TPT)	0,031	0,521	-0,684	-0,061	0,617	-0,236	-0,623	-0,131	1
S <sup>0</sup>	0,473	0,333	-0,682	0,529	-0,130	0,193	-0,011	-0,303	0,571
MKW	0,723	-0,317	-0,017	0,473	-0,324	0,184	0,931	0,045	-0,544
HSI	0,303	0,096	-0,775	0,142	-0,106	0,071	-0,125	-0,456	0,614
Pb	0,707	-0,312	0,019	0,503	-0,336	0,143	0,955	0,114	-0,625
Al	0,485	0,008	-0,577	0,659	0,215	-0,684	0,325	0,196	0,000
Cr	0,363	-0,190	-0,253	0,024	0,821	-0,608	0,143	0,251	0,365
Mn	0,167	-0,150	-0,547	-0,145	0,765	-0,648	-0,195	0,010	0,703
Ni	0,350	-0,176	-0,336	0,012	0,830	-0,610	0,075	0,180	0,464
Cu	0,845	-0,113	0,056	0,753	-0,100	0,054	0,971	0,327	-0,538
Zn	0,730	-0,313	-0,079	0,390	-0,139	0,048	0,885	0,133	-0,432
Cd	0,787	-0,234	-0,210	0,442	-0,093	0,048	0,831	0,091	-0,258
Sn	0,894	0,008	-0,027	0,821	-0,123	0,086	0,947	0,299	-0,469
Fe	0,623	-0,370	-0,508	0,411	-0,132	-0,220	0,684	-0,093	-0,286
Cl	-0,618	-0,015	-0,812	-0,600	-0,333	-0,689	-0,831	-0,663	0,447
NO <sub>3</sub>	-0,099	-0,586	0,016	-0,178	-0,635	-0,023	0,395	-0,258	-0,909
PO <sub>4</sub>	0,025	0,256	-0,819	-0,282	0,354	-0,312	-0,571	-0,480	0,963
SO <sub>4</sub>	0,380	0,179	-0,465	0,740	-0,115	-0,572	0,702	0,214	-0,690
AOX	0,664	0,449	-0,773	0,562	0,230	-0,285	0,124	-0,273	0,550
TKN	0,380	0,020	-0,896	0,215	0,081	-0,165	-0,079	-0,355	0,708
TOC	0,379	0,036	-0,808	0,224	-0,127	0,016	-0,017	-0,428	0,551
TIC	-0,561	-0,344	-0,514	-0,725	0,337	-0,631	-0,659	-0,345	0,626
TC	0,333	0,012	-0,829	0,171	-0,101	-0,019	-0,064	-0,444	0,585
GV	0,457	-0,052	-0,920	0,319	0,061	-0,291	0,058	-0,332	0,592
KAK	0,300	0,208	-0,890	0,327	-0,141	-0,077	-0,217	-0,402	0,814
pH	-0,436	0,157	-0,385	-0,415	0,064	-0,370	-0,652	-0,736	0,357
LF	0,351	0,332	-0,920	-0,163	-0,170	-0,657	-0,438	-0,705	-0,998
WAK	0,385	-0,066	-0,919	0,338	0,288	-0,512	-0,035	-0,205	0,663
Ton	-0,760	-0,599	-0,824	-0,863	-0,359	-0,487	-0,558	-0,897	0,074

Korrelationskoeffizienten markiert in Abhängigkeit von p (berechnet):

$p > 0,050$  Korrelation nicht nachweisbar

$p \leq 0,050$  Korrelation wahrscheinlich, aber nicht signifikant

$p \leq 0,010$  Korrelation signifikant

$p \leq 0,001$  Korrelation wahrscheinlich hochsignifikant

Für den Vergleich mit den Modellversuchen konnten hier nur Korrelationen der Sedimentbestandteile mit den Variationskoeffizienten herangezogen werden, da zur Beurteilung des Einflusses auf die Richtigkeit der Butylzinnbestimmung entsprechende Vergleichsproben ohne den jeweiligen Sedimentbestandteil nicht zur Verfügung standen. Signifikante Korre-



lationen zwischen den in den Modellversuchen untersuchten Matrixkomponenten und den Variationskoeffizienten der Butylzinngehalte (MBT, DBT und TBT) konnten nicht festgestellt werden. Diese Beobachtung deckte sich mit den Ergebnissen aus den Modellversuchen. Für den Analyten TBT war zwar ein Einfluss der Huminsäure und bei TTBT ein Einfluss des elementaren Schwefels auf die Präzision der Analyse der Originalproben aus dem Hamburger Hafen möglich, diese Einflüsse wurden aber aufgrund ihres Signifikanzniveaus  $p$  bei beiden Analyten als wahrscheinlich, aber nicht signifikant eingestuft.

Neben den Substanzen aus den Modellversuchen wurden auch zahlreiche weitere Sedimentbestandteile untersucht. Tendenziell wurde die Präzision der Bestimmung des Analyten TTBT durch keinen der bestimmten Parameter beeinflusst. Für die Präzision der Bestimmung des MBT, DBT und TBT konnte aufgrund der ermittelten Korrelationen der Gehalt an Schwermetallen wie Chrom, Nickel, Aluminium und Eisen als mögliche Ursache für die gegenüber der Empfehlung der AOAC erhöhten Variationskoeffizienten ausgemacht werden. Für MBT und TBT schien dabei auch der Gehalt an organischer Materie von Bedeutung zu sein. Für MBT waren hier adsorbierte organische Halogenverbindungen (AOX), für TBT der Gehalt an organischem Kohlenstoff zu nennen. Hochsignifikante Korrelationen konnten jedoch nicht ermittelt werden.

Da für alle Butylzinnverbindungen im Hinblick auf die Präzision keine signifikanten oder hochsignifikanten Korrelationen mit den untersuchten Matrixkomponenten festgestellt werden konnten, lag die Vermutung nahe, dass auch noch weitere Einflussfaktoren vorliegen können. Insbesondere war hier an TBT-haltige Farbpartikel/-stäube zu denken, die bei der Entfernung bzw. Erneuerung der Antifouling-Farbanstriche von Schiffsrümpfen im Werftbetrieb in die aquatische Umwelt gelangt sind und zu Inhomogenitäten der Sedimentproben führen können. Mangels einer analytischen Methode zur Abschätzung des Vorkommens dieser Farbreste konnte dieser Einfluss jedoch nicht untersucht werden.

Neben Einflüssen auf die Präzision der Analytik wurden auch Einflüsse auf die Wiederfindung der Analyten untersucht. Als Maß wurden hierzu die berechneten Wiederfindungsraten der entsprechenden Wiederfindungsstandards herangezogen. Generell beeinflussten nahezu alle untersuchten Metalle und Schwermetalle, mit Ausnahme des Mangans, in unterschiedlichem Ausmaß diese Wiederfindungen. Hochsignifikante Korrelationen konnten dabei vor allem für den Wiederfindungsstandard des DBT, DHT, festgestellt werden. Nahezu alle anderen untersuchten Parameter wie z.B. organischer Kohlenstoff, Stickstoff, AOX-Verbindungen und Kationenaustauschkapazität, könnten ebenfalls für die Wiederfindung der internen Standards von Bedeutung sein. Eine Beschränkung auf bestimmte Alkylierungsgrade der Organozinnverbindungen wurde nicht beobachtet. Signifikante Korrelationen konnten dabei vor allem bei der Korrelationsanalyse mit Proben aus dem Hamburger Hafen festgestellt werden. Bei der Butylzinnanalytik der Sedimente sollten Einflüsse auf die Wiederfindung jedoch durch die Verwendung der internen Standards und zusätzlich auch des Standardadditionsverfahrens ausgeglichen werden können. Die beobachteten Korrelationen der zahlreichen untersuchten Parameter mit der Wiederfindung zeigten jedoch, wie komplex und vielseitig Einflüsse auf die Bestimmung der Butylzinnverbindungen sein können.

## 7 Diskussion und Ausblick

Zur Ermittlung von Konzentrationen des ökotoxikologisch bedenklichen TBT, seinem Ausgangsprodukt TTBT und seinen Abbauprodukten DBT und MBT in der Umwelt ist ein leistungsstarkes analytisches Verfahren erforderlich. Richtwerte und Zielvorgaben für Organozinnverbindungen in den Kompartimenten Schwebstoff und Sediment liegen bei wenigen ng/g. Daher wurde ein bestehendes Verfahren zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in wässrigen Proben im Hinblick auf Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit für die Analytik von Sedimenten fortentwickelt. Die universelle Anwendbarkeit der Methode auf Sedimente verschiedener Herkunft wurde anschließend umfassend und systematisch überprüft.

### 7.1 Analytisches Verfahren zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Organozinnverbindungen sind sehr vielfältiger Natur. Verschiedene Möglichkeiten stehen daher zur Extraktion, Derivatisierung und Messung dieser Analyten zur Verfügung (vgl. Abschnitt 3.7). Auch zertifizierte Referenzmaterialien können zur Qualitätskontrolle der Analysenergebnisse herangezogen werden. Allerdings konnte für das zertifizierte Referenzmaterial CRM 462 kein bzw. für das Referenzmaterial RM 424 nur ein indikativer Wert für MBT festgelegt werden. Auch der Vergleich der zertifizierten Gehalte mit den in der Literatur dargestellten Analysenergebnissen machte Schwierigkeiten bei der Bestimmung des MBT deutlich. Dabei wurden häufig erhöhte Werte für MBT im Vergleich zum zertifizierten Wert im PACS-1 [137] oder CRM 462 [14, 138, 139, 140] gefunden. Als Grund hierfür wurde eine verbesserte Extraktionseffizienz des MBT angegeben [14]. Ziel dieser Arbeit war es daher, alle Butylzinnverbindungen möglichst vollständig in Sedimenten zu erfassen und mit maximaler Nachweisempfindlichkeit und Präzision bestimmen zu können.

Basierend auf den Arbeiten von Kareth [96], Matthies [97] und Fiege [98] zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in wässrigen Proben wurde nach Derivatisierung mit  $\text{NaBEt}_4$  eine kapillargaschromatographische Trennung und atomemissionsspektrometrische Detektion (GC-AED) eingesetzt. Das bestehende analytische Verfahren wurde um die Extraktion der Butylzinnverbindungen aus der Sedimentmatrix erweitert und im Hinblick auf die Empfindlichkeit und Präzision der Bestimmung optimiert.

#### 7.1.1 Methodenentwicklung

Zur Maximierung der Empfindlichkeit und Präzision des Verfahrens wurden die Parameter für die Probenaufgabe mittels Splitless-Injektion sowie für die Detektion mittels AED optimiert. Für die Optimierung der Detektion konnte nur eine eher geringe Verbesserung gegenüber den vorgefundenen optimierten Einstellungen nach Fiege [98] beobachtet werden. Die Optimierung der Probenaufgabe trug dagegen wesentlich zur Verbesserung der Messpräzision bei. Als entscheidend stellten sich vor allem die Faktoren Injektortemperatur und Einlassdruck heraus. Neben einer Steigerung der Empfindlichkeit um bis zu 160 % konnte eine Verbesserung der Messpräzision in Serie, auf die absoluten Peakflächen bezogen, um einen Faktor von bis zu 5 erzielt werden. Somit lag für alle Organozinnverbindungen der Variationskoeffizient einheitlich unter 2 % (0,7 bis 1,8 %, vgl. Tabelle 5-6). Unterschiede in der Messpräzision zwischen den einzelnen Organozinnverbindungen, wie sie bei Anwendung der nicht optimierten Bedingungen beobachtet wurden (0,7 bis 6,4 %), konnten nicht mehr festgestellt werden. Diese Ergebnisse spiegeln die Bedeutung der Probenaufgabe in der GC-

Analyse wider, wie sie bereits von Pretorius und Bertsch [102] (vgl. auch Abschnitt 5.4.1.1) postuliert wurde. Fehler aufgrund einer nicht optimierten Probenaufgabe können demnach, wie auch hier gezeigt, durch hervorragende Trenneigenschaften der Kapillarsäulen oder die Detektion nicht mehr ausgeglichen werden.

In die Probenaufarbeitung wurde als zusätzlicher Aufreinigungsschritt neben dem Clean-up über Kieselgel mittels Säulenchromatographie das Waschen der nach der Derivatisierung erhaltenen Hexanextrakte mit Natronlauge integriert. Diese Maßnahme der Entfernung reaktiver Substanzen wie Boroxine aus dem Extrakt stellte sich als besonders positiv für die Langzeitstabilität der Messung mittels GC-AED heraus.

Für die Extraktion der Butylzinnverbindungen unterschiedlichen Alkylierungsgrades aus dem Sediment wurde die Extraktion mit Salzsäure und gleichzeitige Überführung der Organozinnverbindungen in eine organische Phase gewählt. Um eine möglichst hohe Extraktionseffizienz zu erzielen, musste aufgrund des sehr unterschiedlichen Bindungsverhaltens der Butylzinnverbindungen in der Sedimentmatrix die Konzentration der Salzsäure und die Polarität des organischen Lösungsmittels sehr sorgfältig gewählt werden. Abbildung 5-14 zeigte die Abhängigkeit der Extraktionseffizienz vom Anteil des polaren Lösungsmittels Ethylacetat im Hexan/Ethylacetat-Gemisch. Das Verhalten während der Extraktion und Überführung in die organische Phase wurde maßgeblich vom Alkylierungsgrad der Butylzinnverbindungen beeinflusst. Mit sinkendem Alkylierungsgrad verschob sich dabei das Maximum der Extraktionseffizienz in Richtung einer höheren Polarität des Lösungsmittels. Die Butylzinnverbindungen DBT, TBT und TTBT zeigten dabei ein recht einheitliches Bild, während für MBT die Abhängigkeit vom Ethylacetatanteil deutlich stärker ausgeprägt war. Die Extraktion des MBT stieg dabei stark an, wenn der Ethylacetatanteil im Hexan/Ethylacetatgemisch erhöht wurde. Dieser Effekt konnte in dieser Ausprägung für DBT, TBT und TTBT nicht beobachtet werden. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Ceulemans et al. [89] für die Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von der Polarität des Lösungsmittels in Gegenwart von Tropolon beschrieben. Das gegenüber den anderen Butylzinnverbindungen sehr deutlich in Richtung größerem Ethylacetatanteil verschobene Maximum der Extraktionseffizienz kann mit der Polarität dieser Verbindung erklärt werden. Während sich TBT und DBT wie TTBT als organisches Molekül verhalten, ist die Polarität des MBT aufgrund seiner hohen elektrischen Ladung schon eher mit der eines Kations vergleichbar (vgl. auch [84]). Diese unterschiedlichen Eigenschaften zeigten sich auch in den Extraktionsausbeuten in Abhängigkeit der Anzahl der Extraktionen mit jeweils frischem organischem Lösungsmittel (vgl. Abbildung 5-16). Während TBT und DBT nach drei Teilextraktionen nahezu vollständig extrahiert werden konnten, beträgt dieser Anteil beim MBT dagegen nur ca. 70 %, wie bei einer Berechnung mit extrapolierten Daten ermittelt werden konnte. Bei nur einmaliger Anwendung von Ultraschall und sonst gleichen Extraktionsbedingungen ergab sich ein ähnliches Extraktionsverhalten des MBT (vgl. Tabelle 11-9). Es wird daher davon ausgegangen, dass die Ursachen für diese verminderte Extraktionseffizienz nicht in einer erschwerten Freisetzung des MBT aus dem Sediment, sondern in einem geringeren Verteilungskoeffizienten zwischen organischer und wässriger Phase des Extraktionsmittels im Vergleich zu TBT oder DBT liegen. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit den Ausführungen von Smedes et al. [84], die davon ausgehen, dass hohe Säurekonzentrationen zwar den größten Anteil an MBT aus dem Sediment freisetzen, eine vollständige Überführung in eine organische Phase aber aufgrund der hohen elektrischen Ladung des MBT nicht möglich sein wird.

Der Einsatz eines Komplexbildners wie Tropolon bei der Extraktion könnte die Extraktionseffizienz des MBT erhöhen. Eine solche Anwendung stellte sich aber als nachteilig für die Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten heraus. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei der Derivatisierung mit NaBe<sub>4</sub> in Gegenwart von Tropolon zahlreiche Nebenprodukte gebildet werden. Bei der Messung mittels GC-AED konnte daraufhin zum

einen eine starke Veränderung der Messempfindlichkeit und der Reproduzierbarkeit, zum anderen auch eine reduzierte Langzeitstabilität des Messsystems festgestellt werden. Daher wurde auf den Einsatz eines Komplexbildners verzichtet. Die Effektivität des Komplexbildners Tropolon bei der Extraktion der Organozinnverbindungen bei stark sauren Bedingungen wird außerdem in der Literatur [84] eher als gering eingeschätzt, da der Komplexbildner unter diesen Bedingungen als schwache Säure ( $pK_s$  6,90) überwiegend in protonierter Form vorliegt und so stark die Fähigkeit zur Komplexbildung verliert.

Zur Minimierung von Matrixeinflüssen bei der Ermittlung von Butylzinngelalten in Sedimenten wurde das Verfahren der Standardaddition in Kombination mit internen Standards unterschiedlichen Verwendungszwecks eingesetzt. Zum Ausgleich von Verlusten bei der Aufarbeitung der Probe wurden Wiederfindungsstandards verwendet, deren Alkylierungsgrad dem ihrer Analyten entspricht (vgl. Tabelle 5-3). Damit diese Wiederfindungsstandards sowie die Standardzusätze der Analyten bei der Aufbereitung der Probe ein ähnliches Extraktionsverhalten wie die an das Sediment gebundenen Butylzinverbindungen zeigen, ist eine sorgfältige Auswahl der Äquilibrierungsdauer der zugegebenen Organozinnverbindungen notwendig. Üblicherweise werden gespikte Proben mittels Schütteln oder Ruhenlassen für einen Zeitraum von 15 min bis 24 h äquilibriert. In einer Laborvergleichsuntersuchung zu einem mit TBT gespikten Sediment ist als minimale Einwirkungszeit ein Zeitraum von „über Nacht“ erkannt worden, um die Wiederfindungsraten bei der Extraktion realistisch einschätzen zu können [118]. Dementsprechend wurde hier eine Einwirkungsdauer von mindestens 16 Stunden gewählt. Auch wenn das Spiken der Probe unter optimalsten Bedingungen erfolgt, können die internen Standards in anderer Form an die Matrix gebunden sein als die mit der Matrix gealterten Analyten. Die Bindungskräfte zwischen Matrix und Analyten bzw. Matrix und internen Standards können daher unterschiedlicher Art und Stärke sein. Das aufwändige Standardadditionsverfahren ist zwar am geeignetsten unter allen zur Verfügung stehenden Verfahren zur Quantifizierung, dennoch kann auch bei Anwendung dieses Verfahrens nur ein Eindruck vermittelt werden, der den realistischen Verhältnissen zwar möglichst nahe kommt, Unterschiede zwischen analytisch ermittelten und tatsächlichen Konzentrationen können jedoch trotzdem auftreten.

### **7.1.2 Validierung der analytischen Methode**

Die fortentwickelte und optimierte Methode zur Bestimmung von Butylzinverbindungen in Sedimenten wurde zur Überprüfung ihrer Eignung umfassend validiert. Zwei der wichtigsten Validierungsparameter stellen die Ermittlung der Richtigkeit und Präzision dar. Hierzu wurde die Methode mit den zur Verfügung stehenden zertifizierten Referenzmaterialien überprüft. Sehr gute Übereinstimmungen mit den zertifizierten Werten ergaben sich für das vom „Community Bureau of Reference“ (BCR) der Europäischen Kommission herausgegebene Süßwassersediment BCR-646. Bei dem vom „National Research Council Canada“ herausgegebenen Hafensediment PACS-2 wurden zum einen die bei Erhalt des Referenzmaterials gültigen zertifizierten Gehalte in die Validierung einbezogen. Zum anderen wurden auch die nach einer Rezertifizierung veröffentlichten zertifizierten bzw. informativ genannten Gehalte der Butylzinverbindungen berücksichtigt. Im Vergleich mit beiden Datensätzen lag der gemessene Gehalt für DBT innerhalb des zertifizierten Vertrauensbereichs. Der für TBT gemessene Gehalt lag nur im Vergleich mit den rezertifizierten Werten innerhalb des angegebenen Vertrauensbereichs. Für MBT ist nach der Rezertifizierung nur noch ein informativ genannter Wert verfügbar. Basierend auf einer fünfjährigen Studie der Stabilität des TBT im Referenzmaterial PACS-2 konnte eine gewisse Unsicherheit festgestellt werden [141, zitiert in 105]. Aus diesem Grund könnte daher eine neue Zertifizierung der Butylzinngelalte in diesem Material notwendig geworden sein. Große Unterschiede zwischen den 1997 und den

2004 ermittelten Werten (vgl. Tabelle 5-15) sind dabei vor allem beim MBT festzustellen. Während bei den höher alkylierten Butylzinnverbindungen die rezertifizierten Gehalte unter denen der ursprünglich angegebenen Werte liegen, liegt der neue – nun nur noch als informativer Wert angegeben – Gehalt über dem ursprünglichen Wert. Die Differenz beider Gehalte ist dabei größer als die der übrigen Analyten. Neben einem Abbau der höher alkylierten Butylzinnverbindungen zum MBT könnten diese Unterschiede jedoch auf einer Weiterentwicklung der analytischen Methoden beruhen, die bei den Ringversuchen zur Re- und Zertifizierung dieses Sediments eingesetzt worden sind. Aus beiden Gründen wurden hier auch beide Datensätze berücksichtigt. Die größte Übereinstimmung der mit der eigenen analytischen Methode im Zeitraum 2003/2004 erhaltenen Ergebnisse wurde dabei mit den 2004 rezertifizierten Butylzinnggehalten festgestellt. Es kann daher von einer guten Vergleichbarkeit von Ergebnissen, die mit der eigenen Methode erhalten worden sind, mit denen anderer analytischer Verfahren ausgegangen werden.

Neben der Überprüfung der Richtigkeit konnte durch die Untersuchung der genannten Referenzmaterialien auch die Präzision der Methode ermittelt werden. Die von der AOAC in Abhängigkeit der Analytkonzentration empfohlenen Variationskoeffizienten unter Wiederholbedingungen wurden als Akzeptanzkriterium herangezogen und sollten bei der mehrmaligen Aufarbeitung einer Probe nicht überschritten werden. Die bei der Anwendung des entwickelten analytischen Verfahrens ermittelten Variationskoeffizienten konnten überwiegend als gut bzw. akzeptabel eingestuft werden. Dies galt auch für die Untersuchung verschiedener Realproben. Der Variationskoeffizient der Bestimmung des TBT im zertifizierten Referenzmaterial PACS-2 überschritt leicht die von der AOAC genannten Werte. Die Ursache für diese Beobachtung könnte in einem Abbau der Butylzinnverbindungen in der Probe liegen, der möglicherweise durch häufiges Auftauen des gesamten Materials induziert wurde. Das anschließend erhaltene Referenzmaterial BCR-646 wurde vor seiner ersten Verwendung in Portionen aufgeteilt und so immer nur die für eine einzelne Analyse benötigte Menge auf Raumtemperatur äquilibriert, während das übrige Referenzmaterial weiterhin tiefgekühlt gelagert wurde. Ein Abbau der Butylzinnverbindungen konnte in diesem Material und bei dieser Vorgehensweise über einen Zeitraum von neun Monaten nicht beobachtet werden (vgl. Abbildungen 5-22 bis 5-24). Eine der bei der Validierung untersuchten Realproben (SHB IV-Material) stellte sich bei der Mehrfachanalyse als nicht analysierbar heraus. Die hier ermittelten Variationskoeffizienten genügten nicht den Empfehlungen der AOAC. Die Anwendbarkeit der Methode in der Praxis schien damit begrenzt zu sein und wurde Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens wurde über die Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach einem von der EURACHEM vorgeschlagenen Verfahren festgestellt. Mit Ausnahme des MBT lagen die als  $\frac{1}{3}$  dieser Bestimmungsgrenze berechneten Nachweisgrenzen unter dem Vorschlag von Smedes et al. [84] von 1 ng Sn/g. Die leicht erhöhte Nachweisgrenze von 1,3 ng Sn/g des MBT könnte durch Erhöhung der Probeneinwaage im Bedarfsfall leicht unter den vorgeschlagenen Wert gesenkt werden.

Mit Ausnahme der deutlich erhöhten Variationskoeffizienten bei der Untersuchung des SHB IV-Materials konnten in der Validierung keine Kriterien ermittelt werden, die einer Anwendung der Methode in der Praxis entgegenstehen. Nachteilig sind lediglich ein nicht geringer Chemikalienbedarf sowie ein hoher Zeitaufwand, der durch die Anwendung des Standardadditionsverfahrens bedingt ist. Dem gegenüber steht ein hohes Maß an Präzision, Richtigkeit und eine gute Empfindlichkeit des entwickelten analytischen Verfahrens zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten.

## 7.2 Einflüsse auf die Anwendbarkeit des analytischen Verfahrens

In Ergänzung zur Entwicklung eines analytischen Verfahrens bis zur Einsatzfähigkeit in der Praxis wurde in dieser Arbeit auch die universelle Anwendbarkeit der Methode auf Sedimente verschiedener Herkunft umfassend und systematisch überprüft. Solche Studien wurden schon häufig für die Hydridbildung als Derivatisierungstechnik durchgeführt, Versuche zur systematischen Charakterisierung solcher Einflüsse bei Anwendung der Natriumtetraethylborat-Methode sind bisher jedoch selten [142]. Daher wurde zunächst in Vorversuchen das Einflussvermögen ausgesuchter Komponenten untersucht und anschließend der Einfluss auf die Richtigkeit und Präzision der Bestimmung durch Aufbereitung eines dotierten Sediments ermittelt.

### 7.2.1 Einflüsse durch elementaren Schwefel

In Vorversuchen mit Seesand als Matrix und Anwendung einer externen Kalibrierung konnte ein negativer Einfluss auf die Anwendbarkeit durch die Komponenten Huminsäure, Blei(II)-Ionen, elementarer Schwefel und Mineralölkohlenwasserstoffe nicht vollständig ausgeschlossen werden. Besonders die Gegenwart von Schwefel führte hier zu Überbefunden der Butylzinnverbindungen. Bei der Aufarbeitung eines mit elementarem Schwefel bzw. eines mit Schwefel und Mineralölkohlenwasserstoffen dotierten realen Sediments konnten jedoch keine signifikanten Einflüsse auf die Richtigkeit der Bestimmung nachgewiesen werden. Das Standardadditionsverfahren war also so leistungsfähig, dass die in den Vorversuchen festgestellten Einflüsse auf die Analytik durch die probenbezogene interne Kalibrierung ausgeglichen werden konnten.

Bei Anwendung einer externen Kalibrierung zur Ermittlung der Butylzinngelalte stieg die analytisch ermittelte DBT-Konzentration nachweisbar mit zunehmendem Gehalt an elementarem Schwefel an (vgl. Abbildung 6-15). Die höchste Wiederfindungsrate betrug dabei 123 %. Diese Beobachtung konnte dagegen nicht für MBT und TBT gemacht werden. Während bei diesen Analyten sowie ihren Wiederfindungsstandards kein Einfluss des elementaren Schwefels auf die Signalhöhe im Chromatogramm beobachtet werden konnte, wurde das Signal des Wiederfindungsstandards DHT, der zur Berechnung der DBT-Gelalte herangezogen wird, durch die Gegenwart dieser Komponente in der Injektionslösung unterdrückt, wie in Abbildung 6-8 gezeigt werden konnte. Selektive Einflüsse auf die Derivatisierung des DHT durch die Gegenwart von Schwefel können ausgeschlossen werden, da auch der erst nach der Derivatisierung zugegebene und in einem ähnlichen Zeitfenster bei der Messung mittels GC-AED eluierende Normierungsstandard TTPeT eine deutlich verminderte Peakfläche im Vergleich zur schwefelfreien Injektionslösung aufweist. Die Ursache für diese selektiven Überbefunde des DBT bei Anwendung einer externen Kalibrierung ist in dieser beobachteten Signalunterdrückung während der Messung mittels GC-AED zu suchen. Die bei der Detektion mittels AED zur Atomisierung und Ausstrahlung des elementspezifischen Lichts benötigte Energie steht dabei in Gegenwart hoher Anteile an Schwefel im Plasma nicht mehr vollständig zur Atomisierung des DHT und TTPeT zur Verfügung und führt zu den beobachteten Signalunterdrückungen.

Es ist bekannt, dass elementarer Schwefel bei der Derivatisierung mit Grignard-Reagenzien alkyliert werden kann [143, 144]. Dabei entstehen überwiegend Dialkylmono-, Dialkyldi- und Dialkyltrisulfide. Mehrere Studien zum Einfluss dieser Alkylsulfide auf die Bestimmung von Organozinnverbindungen wurden für die Detektion mittels FPD durchgeführt [u.a. 143, 144, 114, 115, 122]. Dabei konnten zusätzliche Peaks in den FPD-Chromatogrammen festgestellt werden, die somit eine verminderte Selektivität dieses Detektors darstellen. Vor allem wird vor Fehlinterpretationen gewarnt, da die zusätzlichen Schwefel-Peaks eine ähnliche

Retentionszeit wie die alkylierten Organozinnverbindungen aufweisen können [145]. Auch bei der Detektion mittels MS können Alkylsulfide stören [122]. Während bei der Derivatisierung mittels Grignard-Reagenzien überwiegend Alkylsulfide für Einflüsse auf die Bestimmung der Organozinnverbindungen verantwortlich sind, konnte in dieser Arbeit in erster Linie elementarer Schwefel als beeinflussende Komponente festgestellt werden. Wie bei der Untersuchung eines Sedimentextraktes mittels GC-AED (Detektion von Schwefel, Kohlenstoff und Zinn, vgl. Abbildung 6-1) bereits gezeigt wurde, liegt der überwiegende Schwefelanteil in Sedimentextrakten nach Derivatisierung mittels  $\text{NaBEt}_4$  in Form von elementarem Schwefel vor. Im Gegensatz zur Grignard-Derivatisierung, die in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt wird, erfolgt die  $\text{NaBEt}_4$ -Derivatisierung in einer wässrigen Lösung. Aufgrund der geringen Löslichkeit des elementaren Schwefels in diesem Lösungsmittel wird die Alkylierung von  $\text{S}^0$  hier als unwahrscheinlich eingestuft [115]. Das Vorkommen kohlenstoffhaltiger Schwefelverbindungen in Sedimentextrakten kann aber auch mit der Extraktion in der Matrix vorhandener organischer Schwefelverbindungen begründet werden. Auch die Transformation von elementarem Schwefel während der Probenaufarbeitung (z.B. durch Hydrolyse während der Extraktion in Gegenwart von Säure) und nachfolgende Derivatisierung kann für den Nachweis kohlenstoffhaltiger Schwefelverbindungen eine mögliche Ursache sein [115].

Während in der Literatur über Einflüsse von elementarem Schwefel bzw. von Alkylsulfiden auf die Bestimmung von Organozinnverbindungen überwiegend für eine Derivatisierung mittels Grignard-Reagenzien und eine Detektion mittels FPD, seltener MS, berichtet wird, konnten hier auch für die Derivatisierung mittels  $\text{NaBEt}_4$  und Detektion mittels AED Einflüsse des Schwefels festgestellt werden. Allerdings waren diese Einflüsse bei Anwendung des Standardadditionsverfahrens im Gegensatz zur Anwendung einer externen Kalibrierung nicht mehr nachweisbar.

### **7.2.2 Einfluss durch Mineralölkohlenwasserstoffe**

In Vorversuchen mit Seesand als Matrix und Anwendung einer externen Kalibrierung konnte ein negativer Einfluss auf die Anwendbarkeit durch Mineralölkohlenwasserstoffe nicht ausgeschlossen werden. Bei der Aufarbeitung eines mit einem MKW-Gemisch dotierten realen Sediments und Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnten jedoch keine signifikanten Einflüsse auf die Richtigkeit der Bestimmung nachgewiesen werden. Auch die Untersuchungen an Sedimentproben, die neben dem MKW-Gemisch auch mit elementarem Schwefel dotiert waren, zeigten keine signifikanten Einflüsse der Mineralölkohlenwasserstoffe bei der Anwendung der Standardaddition. Obwohl die Gegenwart der Mineralölkohlenwasserstoffe in den Chromatogrammen mittels Zinn-Detektion deutlich in Form einer sehr unruhigen Basislinie bemerkbar war, war das Standardadditionsverfahren so leistungsfähig, dass diese Einflüsse auf die Analytik durch die probenbezogene interne Kalibrierung ausgeglichen werden konnten. Ein Einfluss konnte jedoch bei Anwendung einer externen Kalibrierung zur Ermittlung der Butylzinngelalte in Modellversuchen mit zwei Matrixkomponenten nachgewiesen werden.

### **7.2.3 Einflüsse durch Blei und andere Metalle**

In Vorversuchen mit Seesand als Matrix und Anwendung einer externen Kalibrierung konnte ein negativer Einfluss auf die Anwendbarkeit durch Blei(II)-Ionen nicht ausgeschlossen werden. Bei der Aufarbeitung eines mit Blei(II)-Ionen dotierten realen Sediments konnten jedoch keine signifikanten Einflüsse auf die Richtigkeit der Bestimmung nachgewiesen werden. Auch die Untersuchungen an Sedimentproben, die neben Blei(II)-Ionen auch mit

Huminsäure dotiert waren, zeigten keine signifikanten Einflüsse des Bleis bei der Anwendung der Standardaddition oder einer externen Kalibrierung zur Ermittlung der Butylzinngehalte. Die Verwendung von internen Wiederfindungsstandards sowie das Standardadditionsverfahren waren also so leistungsfähig, dass die in den Vorversuchen festgestellten Einflüsse auf die Analytik durch die probenbezogene interne Kalibrierung ausgeglichen werden konnten.

Bowles et al. [142] berichteten einen starken Einfluss des Bleis auf die Bestimmung der Butylzinnverbindungen MBT, DBT und TBT. Der zugrundeliegende Mechanismus konnte nicht geklärt werden. Allerdings wurde dabei eine sogenannte „Purge and Trap“-Methode als Clean-up-Prozedur eingesetzt, d.h. die derivatisierten Organozinnverbindungen wurden mittels Stickstoff aus der nach der Derivatisierung erhaltenen Lösung ausgetrieben und auf einem Adsorbens gesammelt, welches dann für die GC-FPD-Analyse eingesetzt wurde. Diese Methode unterscheidet sich deutlich von dem hier eingesetzten analytischen Verfahren. Die Ergebnisse sind daher nur bedingt vergleichbar.

Durch Korrelationsanalyse bei der Untersuchung von Realproben konnten für die Bestimmung der Butylzinngehalte Zusammenhänge zwischen den prozentualen Anteilen der analytisch ermittelten Variationskoeffizienten am maximalen Variationskoeffizienten gemäß Empfehlung der AOAC ( $\Delta$ ) und den Gehalten an Chrom, Nickel, Mangan sowie Aluminium ermittelt werden. Signifikante Einflüsse auf die Präzision wurden dabei für Chrom und Nickel bei der Bestimmung des DBT nachgewiesen. Für die Derivatisierung mittels Natriumborhydrid wird in der Literatur [118] für Chrom ein Einfluss bei der Butylzinnbestimmung in Sedimenten beschrieben. In Spiking-Experimenten konnten dabei verminderte Wiederfindungsraten des TBT mit diesem Metall in Verbindung gebracht werden.

Auch bei Betrachtung der Wiederfindungsraten der internen Standards konnten signifikante Korrelationen mit Metallgehalten nachgewiesen werden. Dabei waren vor allem die geringer alkylierten Butylzinnverbindungen DBT und MBT betroffen. Vermutlich liegen hier Einflüsse auf die Derivatisierung vor, da mit dem polaren Ethylacetat im Extraktionsmittel auch Salzsäureanteile von der Sedimentmatrix abgetrennt und in das Derivatisierungsgefäß überführt werden können [89]. Bei der Derivatisierung mit  $\text{NaBEt}_4$  kann dieses Reagenz auch mit gelösten Metallen reagieren und so verbraucht werden [85]. Dieser Effekt wird sich zunächst bei den geringer alkylierten Organozinnverbindungen bemerkbar machen, da hier eine höhere Anzahl an Ethylgruppen bis zur Vollalkylierung benötigt wird. Aus diesem Grund konnten Einflüsse auf die Wiederfindung des DBT und MBT und nicht auf die Wiederfindung des TBT oder TTBT erkannt werden.

#### **7.2.4 Einflüsse durch Aldrich Huminsäure und andere organische Materie**

Deutliche Unterbefunde konnten in den Vorversuchen in Gegenwart von Blei und Huminsäure bei der Simulierung der simultanen Extraktion und Derivatisierung beobachtet werden. In Modellversuchen mit einem realen Sediment, in das diese Komponenten eingearbeitet wurden, konnte vor allem für Huminsäure eine Abhängigkeit der Richtigkeit der Bestimmung von der zugesetzten Huminsäure nachgewiesen werden. Obwohl die Proben unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens aufgearbeitet wurden, durch dessen Anwendung Matrixeinflüsse reduziert werden sollen, führte Huminsäure dabei im Vergleich zur undotierten Probe bei allen im Modellsediment nachweisbaren Analyten (MBT, DBT und TBT) tendenziell oder signifikant zu Unterbefunden (vgl. Abschnitt 6.4.2 und 6.5.1). Die Ergebnisse wurden zur einfacheren Übersicht in Tabelle 6-7 für die Modellversuche nur mit Zusatz von Huminsäure zusammengefasst. Deutliche Unterschiede konnten auch zwischen der Anwendung des Standardadditionsverfahrens und der Quantifizierung über eine externe Kalibrie-



rung für die Gegenwart von Huminsäure bei der Aufarbeitung ermittelt werden. Während es bei Anwendung der Standardaddition zu Unterbefunden der Butylzinnverbindungen kam, konnten bei Anwendung der externen Kalibrierung mit zunehmendem Gehalt an Huminsäure deutliche Überbefunde festgestellt werden.

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf Einflüsse durch organische Materie bei der Organozinnanalytik in Sedimenten [u.a. 102, 114, 127]. Wahrscheinlich aufgrund der Vielfalt organischer Materie konnten detaillierte Angaben hierzu jedoch bislang nur vereinzelt gefunden werden. Arnold et al. [127] verwendeten Oxalsäure als Modellsubstanz, um den Einfluss organischer Materie auf die Derivatisierung der Organozinnverbindungen mittels  $\text{NaBEt}_4$  zu untersuchen. Bowles et al. [142] überprüften den Einfluss von Aldrich Huminsäure auf die Analyse von Wasserproben und stellten deutliche Unterschiede zwischen dem Verhalten der einzelnen Verbindungen fest. Während die Bestimmung des MBT durch die Gegenwart der Huminsäure nicht beeinflusst wurde, kam es vor allem beim TBT zu starken Unterbefunden (max. 37 % Wiederfindung). Als Gründe wurden unterschiedliche Verteilungskoeffizienten der Organozinnverbindungen und der organischen Materie angegeben. Allerdings wurde dabei eine sogenannte „Purge and Trap“-Methode als Clean-up-Prozedur eingesetzt (vgl. Abschnitt 7.2.3). Diese Methode unterscheidet sich deutlich von dem hier eingesetzten analytischen Verfahren. Die Ergebnisse sind daher nur bedingt vergleichbar.

Bei der Durchführung der Vorversuche und der Modellversuche mit Zusätzen von Aldrich Huminsäure wurden auch Chromatogramme für die Detektion von Kohlenstoff bei einer Wellenlänge von 193 nm erhalten. Da diese im Vergleich zu entsprechenden undotierten Proben keine Auffälligkeiten zeigten, wird davon ausgegangen, dass die Ursachen der beobachteten Unterbefunde nicht in der Messung mittels GC-AED zu suchen sind. Die durchgeführten Vorversuche mit Huminsäure-Zusätzen unter Zugabe der Organozinnverbindungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten können Hinweise auf mögliche Ursachen geben. Bei Zugabe der Organozinnverbindungen vor der Extraktion konnten deutlichere Abweichungen der Wiederfindungen vom Idealwert 100 % festgestellt werden als bei der Zugabe der Organozinnverbindungen nach der Extraktion. Als Ursache für die beobachteten verringerten Wiederfindungsraten wird daher ein Einfluss auf die Extraktion der Organozinnverbindungen vermutet. Es konnte zwar beobachtet werden, dass gewisse Anteile der Huminsäure bei der Extraktion mittels Hexan/Ethylacetat von der Sedimentmatrix abgetrennt wurden und somit bei der Derivatisierung zugegen waren (vgl. Abschnitt 6.4.2), aber dieser Einfluss wird als eher gering eingeschätzt, da zwischen den unterschiedlich stark alkylierten Butylzinnverbindungen keine unterschiedlichen Beobachtungen gemacht werden konnten. Die beschriebene Beobachtung der Extrahierbarkeit der verwendeten Huminsäure scheint zunächst im Widerspruch mit der Definition des Begriffs Huminsäure zu stehen, nach der Huminsäure mit Säuren bei einem pH-Wert über 2 fällbar sind. Bei der Verwendung von Salzsäure der Konzentration 4 mol/L bei der Extraktion liegt der pH-Wert über dieser Definitionsgrenze, sodass sich Huminsäure nicht in der wässrigen Phase löst. Unter den Extraktionsbedingungen (Verwendung von Ultraschall, mehrmaliges kräftiges Schütteln, das bis zur Bildung einer Emulsion führen kann) kommt die Sedimentmatrix auch mit den organischen Lösungsmitteln in Kontakt, in denen sich die Huminsäure lösen kann, da die Lösungsmittel n-Hexan und Ethylacetat auch zur Fraktionierung von Huminsäuren verwendet werden können. Ein Anwendungsbeispiel dieser Fraktionierung ist in [146] beschrieben.

Die in Tabelle 6.7 zusammengefassten, vom Idealwert von 100 % abweichenden Wiederfindungsraten wurden ermittelt, obwohl die Proben der Modellsedimente unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens und Verwendung von internen Standards aufgearbeitet wurden. Daher ist davon auszugehen, dass unterschiedliche chemische Eigenschaften des Analyten und seines dazugehörigen Wiederfindungsstandards in Bezug auf das Verhalten gegenüber Huminsäuren vorliegen. Für den Austausch von Trialkylzinnverbindungen zwischen Wasser

und Aldrich Huminsäure als Adsorbens wurden von Arnold et al. [39] Gleichgewichtskonstanten angegeben, die in Tabelle 7-1 zusammenfassend dargestellt sind. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten macht Unterschiede zwischen TBT und seinem internen Standard TPT deutlich. Aufgrund der vorliegenden Werte ist davon auszugehen, dass TBT etwa 100fach stärker von Aldrich Huminsäure adsorbiert wird.

Tab. 7-1: n-Oktanol-Wasser- ( $K_{OW}$ ) und Aldrich Huminsäure-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{DOM}$ ) von Trialkylzinnverbindungen [39]

	$\log K_{OW}$	$K_{OW}$	$\log K_{DOM}$	$K_{DOM}$
Triethylzinn	0,6	4	-0,2	1
Tripropylzinn (TPT)	2,1	125	1,3	20
Tributylzinn (TBT)	4,1	12500	3,3	2000
Tripentylzinn	5,8	631000	5	100000

Die in Tabelle 7-1 angegebenen Werte beziehen sich auf gelöste organische Materie. Bei der hier durchgeführten Aufreinigung der Aldrich Huminsäure wurde aber der säurelösliche Anteil entsprechend der Definition für Huminsäuren abgetrennt, so dass davon auszugehen ist, dass der überwiegende Anteil der aufgereinigten Huminsäure bei der Extraktion mit Salzsäure und Hexan/Ethylacetat von den Extraktionsmitteln nicht gelöst wurde. Aufgrund der vorliegenden Daten aus den Modellversuchen kann auch nicht abgeschätzt werden, ob sich bei dieser Extraktion ein Gleichgewicht der Verteilung der Organozinnverbindungen zwischen Huminsäure und Extraktionsmittel einstellt und in welchem Ausmaß sich diese Gleichgewichte verschieben, wenn bei Anwendung der Standardaddition das Verhältnis von Analyt zu internem Standard geändert wird. Die Ursachen des Einflusses von Huminsäure auf die Richtigkeit der Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten können daher nicht abschließend geklärt werden.

Die Untersuchung von Realproben zeigte, dass Huminstoffgehalte in Realproben üblicherweise im Bereich von 1,4 bis 17,0 mg/g (5 %-Perzentil bzw. 95 %-Perzentil) (vgl. Tabelle 11-15) liegen. Eine Ausnahme stellte das Referenzmaterial BCR-646 dar, das einen sehr hohen Huminstoffgehalt von 47,6 mg/g zeigte. Die für die Modellversuche gewählten Zusätze an aufgereinigter Aldrich Huminsäure bis 100 mg/g gehen somit über den realistischen Bereich hinaus, so dass in der Praxis der Analytik von realen Sedimenten der hier festgestellte Einfluss deutlich vermindert sein wird.

Bei der Korrelationsanalyse (vgl. Abschnitt 6.6.2) konnten für die untersuchten Realproben Korrelationen zwischen dem TOC-Gehalt und den Wiederfindungsraten bzw. den prozentualen Anteilen der analytisch ermittelten Variationskoeffizienten am maximalen Variationskoeffizienten gemäß Empfehlung der AOAC ( $\Delta$ ) für die Butylzinnverbindungen MBT, DBT und TBT festgestellt werden. Gleichartige Korrelationen wurden auch für den Huminstoffindex beobachtet. Da außerdem eine Korrelation zwischen dem TOC-Gehalt und dem Huminstoffindex ermittelt wurde, die als hochsignifikant eingeschätzt werden kann, wird davon ausgegangen, dass die als Modellsubstanz ausgewählte Aldrich Huminsäure als repräsentativ für organische Materie angesehen werden kann.

### 7.2.5 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Für die Modellversuche zur systematischen Untersuchung der Anwendbarkeit der entwickelten Methode zur Bestimmung von Butylzinnverbindungen unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens konnte lediglich ein Einfluss der Huminsäure auf die Richtigkeit der

Bestimmung nachgewiesen werden. Die hier ermittelten Wiederfindungsraten lagen aber alle im Bereich der von der AOAC empfohlenen Wiederfindungen (vgl. Tabelle 5-17). Einflüsse auf die Präzision der Bestimmung konnten nicht festgestellt werden. Bei der Untersuchung von realen Sedimenten verschiedener Herkunft wurden in der Mehrheit der Proben die Butylzinngehalte mit ausreichender Präzision ermittelt. Nach Charakterisierung der Sedimente konnten mittels Korrelationsanalysen keine signifikanten Einflüsse der in den Modellversuchen untersuchten Komponenten auf die Präzision der Butylzinnbestimmung nachgewiesen werden. Als weitere Einflussfaktoren konnten Metalle wie Chrom, Nickel, Aluminium und Eisen sowie organischer Kohlenstoff ausgemacht werden. Signifikante oder hochsignifikante Einflüsse wurden jedoch nicht nachgewiesen. Daher liegt die Vermutung nahe, dass noch andere, nicht untersuchte Größen für die schlechtere Präzision der Butylzinnbestimmung in vereinzelt Proben verantwortlich sein können.

### 7.3 Ausblick

Bei der Analytik der Organozinnverbindungen hält der Trend an, ein möglichst großes Spektrum der einzelnen Spezies zu erfassen. In dieser Arbeit wurden lediglich die umweltrelevanten Butylzinnverbindungen erfasst. Andere Organozinnverbindungen wie z.B. Methyl-, Octyl-, Phenyl- und Cyclohexylzinnverbindungen sowie gemischtalkylierte Organozinnverbindungen wie Butylmethylzinnverbindungen, die durch Biomethylierung in der aquatischen Umwelt entstehen können, wurden nicht berücksichtigt. Die hohe Flüchtigkeit der ethylierten Methylzinnverbindungen könnte zu Verlusten bei der Probenaufarbeitung insbesondere bei der Aufkonzentrierung von Extrakten führen sowie Probleme bei der Messung mittels GC-AED bereiten. Aufgrund der geringeren Stabilität der Phenylzinnverbindungen könnte die Anwendung der hier entwickelten Extraktionsmethode zu einem Abbau dieser Organozinnverbindungen führen und ist daher auf diese Spezies möglicherweise nicht anwendbar. Es werden derzeit jedoch keine Gründe gesehen, die einer Erweiterung der entwickelten analytischen Methode um Organozinnspezies wie Octyl-, Cyclohexyl- und Butylmethylzinnverbindungen entgegenstehen.

Die Nachweisempfindlichkeit des entwickelten analytischen Verfahrens von ca. 1 ng Sn/g genügt den derzeitigen Anforderungen aufgrund von Richtwerten und Zielvorgaben, die zum Schutz aquatischer Ökosysteme festgelegt worden sind (vgl. Tabelle 3-7). Im Hinblick auf langfristige Zielvorgaben für Schwebstoffe von 0,2 ng Sn/g für TBT (Elbe, Hamburg) oder die ökologischen Bewertungskriterien für den Geltungsbereich der Oslo-Paris-Kommission (OSPAR) von 0,02 ng Sn/g Sediment (ebenfalls TBT) ist jedoch eine weitere Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit sinnvoll. Dies kann zum einen durch eine höhere Einwaage der zu untersuchenden Sedimentproben, zum anderen durch die Verwendung größerer Injektionsvolumina bei der Messung mittels GC-AED erreicht werden. Systeme für die sogenannte „Large-Volume“-Injektion sind verfügbar. Eine Überprüfung und ggf. Optimierung des Clean-up sollte dann ebenfalls in die Fortentwicklung einbezogen werden.

Abbildung 6-23 zeigte die für die Sedimentproben aus dem Hamburger Hafen ermittelten Butylzinngehalte. Die Zielvorgabe für TBT von 25 ng Sn/g in den Sedimenten des Hamburger Hafens (vgl. Tabelle 3-7) wird zurzeit noch an keinem der beprobten Hafenabschnitte erreicht. Kernsedimente weisen eine höhere Belastung auf als die entsprechenden Oberflächensedimente. Da Oberflächensedimente durch jüngere Sedimentation entstanden sind, kann davon ausgegangen werden, dass die TBT-Einträge in den Hamburger Hafen gesunken sind. Als Nachweis für das Alter von TBT-Einträgen in die marine Umwelt kann das als BDI bezeichnete Verhältnis der Summe der TBT-Abbauprodukte MBT und DBT zum Eintragsprodukt TBT herangezogen werden. Ein BDI < 1 wird dabei als Hinweis auf eine frische Kontamination des betrachteten Kompartiments interpretiert [147]. Unter den Sedimenten

des Hamburger Hafens konnte für die Probenahmestandorte Außeneste, Vorhafen Freihafen, Reiherstieg Nord, Harburg Binnenhafen ein solcher BDI festgestellt werden (vgl. Tabelle 6-16). Die ermittelten Konzentrationsverhältnisse der nachgewiesenen Butylzinnverbindungen deuteten somit auf relativ frische TBT-Einträge hin. Allerdings können bei Ausbaggerungsmaßnahmen jedoch „Altlasten“ remobilisiert werden und so zu neuen Einträgen in die aquatische Umwelt führen. Die Aussage des BDI ist somit nur als indikativ anzusehen. Für exakte Aussagen sind quantitative Informationen über die für den zu betrachtenden Standort spezifischen TBT-Abbauraten notwendig.

Zur Bewertung der Belastungssituation der Sedimente im Hamburger Hafen kann auch das Klassensystem der ARGE Elbe herangezogen werden. Der überwiegende Anteil der Sedimente wurde aufgrund der TBT-Konzentration in die Klasse III eingeordnet (vgl. Tabelle 6-16). Die TBT-Konzentration entsprach an keinem der untersuchten Probenahmestandorte der aktuellen Zielvorgabe für die Elbe (Klasse II, vgl. Abschnitt 3.6.2). Bei  $\frac{1}{3}$  der untersuchten Standorte im Hamburger Hafen ist davon auszugehen, dass bei Ausbaggerungsmaßnahmen aufgrund der Höhe der TBT-Gehalte für den Umgang mit dem belasteten Baggergut und die Umlagerung der Sedimente eine Auswirkungsprognose erstellt werden muß. Die TBT-Problematik wird somit auch nach einem vollständigen Verwendungsverbot für TBT in Antifoulingfarben weiterhin für den Hafen Hamburg und auch für andere Häfen aktuell sein.

Das aquatische Ökosystem besteht neben Sedimenten auch aus den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff, tierischen und pflanzlichen Organismen. Für ganzheitliche Betrachtungen können daher auch diese anderen Matrices in das analytische Verfahren einbezogen werden. Für Wasser und Schwebstoffe werden hier – im Vergleich zur Analyse von Sedimenten – keine größeren Schwierigkeiten bei der Probenaufarbeitung gesehen. Eine besondere Probenaufarbeitung erfordert die Analyse von pflanzlichen und tierischen Geweben, da hier die Organozinnverbindungen nicht an die Matrix adsorbiert sind, sondern in diese eingebettet vorliegen. Gewebeproben, wie beispielsweise von Fischen oder benthischen Organismen müssen daher zunächst aufgeschlossen werden. Dazu stehen Methoden der basischen oder enzymatischen Hydrolyse zur Verfügung [79].

Wie die hier durchgeführte Studie gezeigt hat, kann die Analyse von Butylzinnverbindungen trotz Anwendung des Standardadditionsverfahrens durch verschiedene, z.T. auch noch nicht genau bekannte Einflüsse beeinträchtigt sein. Ermittelte Butylzinnkonzentrationen für das Kompartiment Sediment sind somit vor einer ökologischen Beurteilung kritisch und ganzheitlich zu bewerten. Gleiches gilt sehr wahrscheinlich auch für entsprechende Analysen von Proben aus den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff, tierische und pflanzliche Organismen. Da für eine ganzheitliche und korrekte Beurteilung der TBT-Belastung in aquatischen Ökosystemen verlässliche, also mit entsprechender Richtigkeit und Präzision ermittelte Analyseergebnisse unabdinglich sind, sind entsprechend leistungsfähige Analysemethoden notwendig. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit angegebenen Einschränkungen sollte das hier entwickelte analytische Verfahren für die verlässliche Bestimmung von Butylzinnverbindungen in Sedimenten geeignet sein.

## 8 Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

Eine umfassende Validierung schloss die Methodenentwicklung ab und bewies die Leistungsfähigkeit des analytischen Verfahrens. Durch Untersuchung der derzeit verfüg-

baren zertifizierten Referenzmaterialien PACS-2 und BCR-646 konnte eine gute Richtigkeit und Präzision der Bestimmung aller Butylzinnverbindungen ermittelt werden. Die erhaltenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen waren für die Überprüfung der aktuellen Richtwerte und Zielvorgaben mehr als ausreichend.

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

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

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

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

## 9 Summary

Organotin compounds are variously used industrial chemicals. One of the most toxicological relevant compounds is tributyltin (TBT). TBT has been used as an effective component in antifouling paints for decades. Thus, it is set free into the water column in considerable amounts and affects also non-target organisms in very low concentrations. Molluscs like snails and mussels are particularly sensitive and reproduction can be influenced significantly thereby. Once released into the water column, TBT accumulates in sediments and will remain there beyond years due to its high persistence. Several guideline values, target levels and quality standards were specified for TBT, its degradation products monobutyltin (MBT) and dibutyltin (DBT) as well as for other organotin compounds in sediments.

To verify these requirements a powerful analytical procedure for the determination of butyltin compounds in sediments is necessary. For these purposes an analytical method, existing for the analysis of aqueous samples, was enhanced and optimised to be suitable for the determination of these compounds in sediments. Aims of this optimisation were:

- High extraction efficiency of all butyltin compounds, including the highly polar analyte MBT
- Good accuracy and reproducibility
- Sufficient sensitivity

Within the development of the analytical procedure the methodology of design of experiments was used as a tool, thus offering the advantage of obtaining a multitude of information by minimised effort. This means, not only the optimal conditions for several factors but also knowledge about the behaviour of the analytes in case of deviations from these settings could be received with small effort at the same time. Thus critical steps of sample preparation and measurement could be determined as well.

It turned out to be of particular importance and necessity for the optimisation of the measurement by means of gaschromatography and atomic emission detection to check the sample introduction by means of splitless-injection. Additionally tetrapentyltin was used as quantification internal standard to compensate for variations of detections response. This application lead to a satisfying precision of the measurement at good sensitivity.

For the extraction of butyltin compounds from the matrix an approach was chosen that seems to be most suited to achieve an as far as possible release of the polar MBT. For this purpose use of hydrochloric acid and sonication of the sample were selected. A simultaneous transfer into an organic phase (mixture of hexane and ethyl acetate) immiscible with water lead to the possibility of using a high acid concentration, which is necessary for the leaching of MBT. Thus, a negative influence on the subsequent derivatisation using sodium tetraethylborate could be excluded. The polarity of the mixture of hexane and ethyl acetate appeared to be significant for the transfer of MBT into this organic phase. It would have been an improvement to use complexing agents, had not tropolone – used for this purpose – led to a poorly reproducibility of results.

A comprehensive validation completed the development of the analytical procedure and proved the performance of this analytical method. By analysis of certified reference materials PACS-2 and BCR-646 available at present the good accuracy and reproducibility could be confirmed for the determination of all butyltin compounds. Specified limits of detection and quantification proved to be more than sufficient for the verification of actual guideline values and target levels.

Due to references from literature, information from organotin analysts and professionals making use of determined butyltin concentrations as well as due to the insufficient precision of an individual sediment sample observed during validating a second main focus was discovered for this investigation. Therefore also the susceptibility of the analytical method for the determination of the butyltin compounds in sediments to interferences in relation to matrix influences was systematically examined both regarding the accuracy and the reproducibility. This aim could be achieved by the investigation of sediment, into which selected components were incorporated. The components examined in these model experiments were selected due to references from the literature. However, comprehensive studies for these compounds as studied in this work have not been performed for the derivatisation by means of sodium tetraethylborate and measurement by means of GC-AED so far.

In presence of elemental sulphur the quantification of butyltin concentrations by means of an external calibration higher concentrations than in the same sample without elemental sulphur could be noticed specific for DBT only. When applying the standard addition method this effect could not be proven. Aldrich humic acid was selected as model substance for the organic matter in sediments. For this substance influences on the accuracy of the determination could be detected when applying both of the two mentioned quantification procedures. However, one can assume that the observed behaviour of the butyltin compounds towards humic acid will not be of such relevance with regard to the usual concentrations of humic substances in sediments.

In presence of petroleum-derived hydrocarbons and lead influences on the accuracy and reproducibility of the butyltin-determination could not be noticed using the model experiments. However, by means of analysis of correlation an influence on the reproducibility could be proven for other metals than lead, especially for chromium and nickel.

The comparison of the coefficients of variation calculated of repeated investigations of real samples with the recommendations of the Association of Analytical Communities, AOAC, showed that the predominant number of samples could be analysed with sufficient reproducibility. However, further not determined influences on the reproducibility and/or accuracy could not be excluded completely despite application of the standard addition method. But the developed and optimised analytical procedure for the determination of the butyltin compounds still turned out to be sufficient for routine analysis. Due to the increased demand of chemicals and time when applying the standard addition method, the principle use of this analytical procedure is assumed to be for confirmation of results, which were received with less extensive, but also more trouble-prone analytical methods – like simultaneous extraction and derivatisation – and which lie in the range of the guideline values and target levels. The field of the environmental monitoring could represent a further area of application of the developed analytical method, using extraction with hydrochloric acid, hexane and ethyl acetate, derivatisation with sodium tetraethylborate and measurement by means of GC-AED. The efficiency of this determination of butyltin compounds in sediments could be proven in this study with regard to accuracy, reproducibility and sensitivity.



## 10 Literatur

- 1 Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. L327 vom 22.12.2000, S. 1-72)
- 2 Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG (ABl. L331 vom 15.12.2001, S.1-5)
- 3 Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften: Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und der Verordnung (EG) {über persistente organische Schadstoffe} sowie Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates im Hinblick auf ihre Anpassung an die Verordnung (EG) des Europäischen Parlaments und des Rates über die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (KOM (2003) 644, 29.10.2003).
- 4 National Institute for Public Health and the Environment (RIVM): Status of further testing for (potential) PBT and vPvB substances. Internet: [http://www.rivm.nl/rvs/Images/PBTwg\\_testing-status-12-04\\_tcm35-25203.doc](http://www.rivm.nl/rvs/Images/PBTwg_testing-status-12-04_tcm35-25203.doc) (23.10.2006)
- 5 Deutsches Institut für Normung, Normenausschuss Bauwesen: Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und im Fels. DIN 4022 Teil 1, Ausgabe September 1987
- 6 W. Calmano (Ed.): Untersuchung und Bewertung von Sedimenten – Ökotoxikologische und chemische Testmethoden. Springer Verlag, Berlin (2001)
- 7 F. Prosi, G. Müller: Bedeutung der Sedimente als Schwermetallfalle; Bioverfügbarkeit und Mobilität von Metallen in Sedimenten in Bezug auf den Biotransfer in limnischen Organismen. In: K. Lillielund, U. De Haar, H.-J. Elster, L. Karbe, I. Schwoerbel, W. Simons (Eds.): Bioakkumulation in Nahrungsketten – Zur Problematik der Akkumulation von Umweltchemikalien in aquatischen Systemen. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987) 102-115
- 8 H. Hellmann: Particle-size distribution and organic trace substances in fluvial sediments and soils. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 316 (1983) 286-289
- 9 W. Ernst: Bewertung schwer abbaubarer Belastungsstoffe im Ästuarbereich. *Das Gas- und Wasserfach: Ausgabe Wasser, Abwasser* 129 (1988) 60-63
- 10 C.G. Ingersoll, G.T. Ankley, D.A. Benoit, E.L. Brunson, G.A. Burton, F.J. Dwyer, R.A. Hoke, P.F. Landrum, T.J. Norberg-King, P.V. Winger: Toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants using freshwater invertebrates: A review of methods and applications. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (1995) 1885-1894
- 11 S.J. Blunden, C.J. Evans: Organotin Compounds. In: O. Hutzinger (Ed.): *The Handbook of Environmental Chemistry – Anthropogenic Compounds* (Vol. 3, Part E). Springer-Verlag, Heidelberg (1990) 1-44
- 12 M.M. Shoukry: Equilibrium study of tributyltin(IV) complexes with amino acids and related compounds. *Bulletin de la Societe Chimique de France* 130 (1993) 117-120
- 13 K. Fent: Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 26 (1996) 3-117
- 14 J. Kuballa: Speziesanalytik von zinnorganischen Verbindungen zur Aufklärung ihrer Biopfade in der aquatischen Umwelt. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (1997)

- 15 J.J. Zuckermann, R.P. Reisdorf, H.V. Ellis, R.R. Wilkinson: Organotins in biology and environment. In: F.E. Brinckman, J.M. Bellama (Eds.): Organometals and organometalloids occurrence and fate in the environment. American Chemical Society No. 82, Washington D.C., ACS Symposium (1978) 388-422
- 16 R.F. Bennett: Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: S.J. de Mora (Ed.): Tributyltin: Case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge (1996) 21-61
- 17 Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin: Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Fachöffentliche Anhörung vom 14. März 2000, Berlin
- 18 R. Sattelberger: Organozinnverbindungen in der aquatischen Umwelt. Bericht BE-214 des Umweltbundesamtes Wien, Dezember 2002
- 19 I. Omae: Organotin antifouling paints and their alternatives. Applied Organometallic Chemistry 17 (2003) 81-105
- 20 Organotin Environmental Programme Association (ORTEP Association): History and background of tributyltin-based antifoulants. Internet: <http://www.ortepa.org/pages/b1.htm> (15.10.2004)
- 21 J. Krinitz, B. Stachel, H. Reincke: Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen. Sonderbericht der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe), November 1999
- 22 P.R. Willemsen, G.M. Ferrari: Possibilities and impossibilities of alternative antifouling techniques. In: Directorate General For Shipping and Maritime Affairs (DGSM) of the Dutch Ministry of Transport, Public Works and Water Management; Organotin Environmental Program (ORTEP) Association (Eds.): The present status of TBT-copolymer antifouling paints. International One Day Symposium in Antifouling Paints for Ocean-going Vessels. Den Haag, 21. Februar 1996
- 23 C. Baum, D. Siebers, L.-G. Fleischer, W. Meyer: Umweltneutrales Antifouling – Eine Delfinhaut für Schiffe. Biologie in unserer Zeit 34 (2004) 298-305
- 24 J. Isensee: Antifoulings: Schiffs-„Kosmetik“ mit bösen Folgen: Glatte Haut – und Gift im Meer. Waterkant 11 (1996) 36-38
- 25 N. Reinke: Biotestgeleitete Analytik von ökotoxikologisch relevanten organischen Substanzen in Sedimentextrakten von Nord- und Ostsee. Dissertation, Universität Hamburg (2003)
- 26 K. Fent: Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: Contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. Science of the Total Environment 185 (1996) 151-159
- 27 J.A. Jackson, W.R. Blair, F.E. Brinckman, W.P. Iverson: Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake Bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector. Environmental Science & Technology 16 (1982) 110-119
- 28 H.E. Guard, A.B. Cobet, W.M. Coleman: Methylation of trimethyltin compounds by estuarine sediments. Science 213 (1981) 770-771
- 29 L.E. Hallas, J.C. Means, J.J. Cooney: Methylation of tin by estuarine microorganisms. Science 215 (1982) 1505-1507
- 30 Staatliche Pressestelle der Freien und Hansestadt Hamburg: Hamburger Initiative gegen das Dauergift TBT. 13. Oktober 1999
- 31 K. Fent, M.D. Müller: Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. Environmental Science & Technology 25 (1991) 489-493
- 32 Y.K. Chau, S. Zhang, R.J. Maguire: Occurrence of butyltin species in sewage and sludge in Canada. Science of the Total Environment 121 (1992) 271-281

- 33 K. Fent: Organotins in municipal wastewater and sewage sludge. In: M.A. Champ, P.F. Seligman (Eds.): Organotins: Fate and effect in the environment. Chapman and Hall, London (1995) 581-600
- 34 I. Mersiowsky: Investigation of the long-term behaviour of PVC products and their additives in landfills. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg (2002)
- 35 S.J. de Mora: The tributyltin debate: Ocean transportation versus seafood harvesting. In: S.J. de Mora (Ed.): Tributyltin: Case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge (1996) 1-20
- 36 M. Hoch: Organotin compounds in the environment – an overview. Applied Geochemistry 16 (2001) 719-743
- 37 G. Batley: The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In: S.J. de Mora (Ed.): Tributyltin: Case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge (1996) 139-166
- 38 A. Weidenhaupt, C. Arnold, S.R. Müller, S.B. Haderlein, R.P. Schwarzenbach: Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. Environmental Science & Technology 31 (1997) 2603-2609
- 39 C.G. Arnold, A. Ciani, S.R. Müller, A. Amirbahman, R.P. Schwarzenbach: Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids. Environmental Science & Technology 32 (1998) 2976-2983
- 40 L. Randall, J.H. Weber: Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions. Science of the Total Environment 57 (1986) 191-203
- 41 J. Kuballa, M.V.M. Desai, R.-D. Wilken: Influence of humic substances on sorption and methylation processes of inorganic- and organo-tin species. Applied Organometallic Chemistry 9 (1995) 629-638
- 42 M. Bueno, A. Astruc, A. Astruc, P. Behra: Dynamic sorptive behavior of tributyltin on quartz sand at low concentration levels: effect of pH, flow rate, and monovalent cations. Environmental Science & Technology 32 (1998) 3919-3925
- 43 M. Berg, C.G. Arnold, S.R. Müller, J. Mühlemann, R.P. Schwarzenbach: Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment – pore water systems. Environmental Science & Technology 35 (2001) 3151-3157
- 44 P.F. Seligman, R.J. Maguire, R.F. Lee, K.R. Hinga, A.O. Valkirs, P.M. Strang: Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. In: M.A. Champ, P.F. Seligman (Eds.): Organotin – Environmental fate and effects. Chapman and Hall, London (1995) 429-457
- 45 R.J. Maguire: The occurrence, fate and toxicity of tributyltin and its degradation products in fresh water environments. In: S.J. de Mora (Ed.): Tributyltin: Case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge (1996) 94-138
- 46 E. Jantzen: Analytische Untersuchungen zur Beurteilung der Bindungsformen (Speciation) des Zinns in Elbesedimenten unter Zuhilfenahme von GC-AAS, GC-MS, TRFA und GFAAS. Dissertation, Universität Hamburg (1992)
- 47 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, C.A. Mojesky, A.J. Carty: Transmethylation of metals in aquatic systems. Applied Organometallic Chemistry 1 (1987) 235-239
- 48 R. Ebinghaus: Aufnahme und Umwandlung von Quecksilber(II)- und Methylquecksilberchlorid durch Schwebstoffbakterien und mikrobielle Biofilme – Untersuchungen zum Spezies-Verhalten des Quecksilbers in wässrigen Systemen. Dissertation, Universität Hamburg (1991)
- 49 J. Kuballa, E. Jantzen, R.-D. Wilken: Organotin compounds in sediments of the rivers Elbe and Mulde. In: W. Calmano, U. Förstner (Eds.): Sediments and toxic substances – Environmental effects and ecotoxicity. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1996) 245-270
- 50 R.J. Hugget, M.A. Unger, P.F. Seligman, A.O. Valkirs: The marine biocide tributyltin. Environmental Science & Technology 26 (1992) 233-237

- 51 P.H. Dowson, J.M. Bubb, J.N. Lester: Persistence and degradation pathways of tributyltins in freshwater and estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 (1996) 551-562
- 52 H. Rüdél: Case study: Bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003) 180-189
- 53 W.R. Blair, G.J. Olson, T.K. Trout, K.L. Jewett, F.E. Brinkman: Accumulation and fate of tributyltin species in microbial biofilms. In: *Proceedings of the Organotin Symposium. Oceans '88 Conference, Baltimore, Maryland, 31. Okt.-02. Nov. 1988, 4, 1668-1672*
- 54 C. Alzieu: Biological effects of tributyltin on marine organisms. In: S.J. de Mora (Ed.): *Tributyltin: Case study of an environmental contaminant. Cambridge University Press, Cambridge (1996) 167-211*
- 55 J. Mamelona, E. Pelletier: Butyltins biomagnification from macroalgae to green sea urchin: a field assessment. *Applied Organometallic Chemistry* 17 (2003) 759-766
- 56 K.S. Guruge, S. Tanabe, H. Iwata, R. Taksukawa, S. Yamagishi: Distribution, biomagnification, and elimination of butyltin compound residues in common cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Lake Biwa, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31 (1996) 210-217
- 57 European Food Safety Authority: Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission to assess the health risks to consumers associated with exposure to organotins in foodstuffs (Question N° EFSA-Q-2003-110). Adopted on 22 September 2004. *The EFSA Journal* 102 (2004) 1-119
- 58 J. Sekizawa, G. Suter, L. Birnbaum: Case studies – Tributyltin and triphenyltin compounds. In: WHO/UNEP/ILO International Programme on Chemical Safety: *Integrated Risk Assessment. Report WHO/IPCS/IRA/01/12, Chapter 3C. Internet: [http://www.who.int/ipcs/publications/en/ch\\_3c.pdf](http://www.who.int/ipcs/publications/en/ch_3c.pdf) (07.02.2006)*
- 59 J.E. Cremer: The metabolism in vitro of tissue slices from rats given triethylethyltin compounds. *Biochemical Journal* 67 (1957) 87-96
- 60 E. His: Embryogenesis and larval development in *Crassostrea gigas*: Experimental data and field observations on the effect of tributyltin compounds. In: M.A. Champ, P.F. Seligman (Eds.): *Organotins: Fate and effect in the environment. Chapman and Hall, London (1995) 239-258*
- 61 J. Oehlmann, B. Bauer, D. Minchin, U. Schulte-Oehlmann, P. Fiorini, B. Markert: Imposex in *Nucella lapillus* and intersex in *Littorina littorea*: interspecific comparison of two TBT-induced effects and their geographical uniformity. *Hydrobiologia* 378 (1998) 199-213
- 62 P.E. Gibbs, G.W. Bryan: Reproductive failure in the gastropod *Nucella lapillus* associated with imposex caused by tributyltin pollution: a review. In: M.A. Champ, P.F. Seligman (Eds.): *Organotins: Fate and effect in the environment. Chapman and Hall, London (1995) 259-280*
- 63 B. Bauer, P. Fiorini, U. Schulte-Oehlmann, J. Oehlmann, W. Kalbfus: The use of *Littorina littorea* for tributyltin (TBT) effect monitoring – results from the German TBT survey 1994/95 and laboratory experiments. *Environmental Pollution* 96 (1997) 299-309
- 64 Deutsche Forschungsgemeinschaft: MAK- und BAT-Werte-Liste 2004: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2004)
- 65 Organotin Environmental Programme Association (ORTEPA Association): Current Worldwide TBT Regulations by Country. Internet: <http://www.ortepa.org/pages/r2.htm> (15.10.2004)
- 66 Richtlinie 1999/51/EG der Kommission vom 26. Mai 1999 zur fünften Anpassung des Anhangs I der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Zinn, PCP und Cadmium) an den technischen Fortschritt (ABl. Nr. L142 vom 5.6.1999, S. 22-25)

- 67 Richtlinie 2002/62/EG der Kommission vom 09. Juli 2002 zur neunten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates vom 27. Juli 1976 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt (ABl. Nr. L183 vom 12.07.2002, S. 58-59)
- 68 Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758), zuletzt geändert am 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3855)
- 69 International Maritime Organization: International Convention on the Control of Harmful Anti-fouling Systems on Ships. Internet: [http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic\\_id=529/](http://www.imo.org/Conventions/mainframe.asp?topic_id=529/) (27.09.2004)
- 70 International Maritime Organization: Summary of conventions as at 30 April 2006. Internet: <http://www.imo.org/home.asp> (14.05.2006)
- 71 F. Krebs, S. Nehring: Ökotoxikologische Gefahrenabschätzung von mit TBT belasteten Sedimenten und TBT-Auswirkungen. In: Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) (Hrsg.): Umlagerung von Baggergut aus den Häfen Hornum/Sylt und Wittdün/Amrum ins Wattenmeer – Gefährdungsabschätzung, Anlage 13. BfG-1051, Koblenz (1997)
- 72 E.C. Becker, S. Bringezu: Belastung von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote. Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung 25 (1992) 40-46
- 73 Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit: Kursbuch Umwelt – Ziele für ein zukunftsfähiges Hamburg – Monitoringsystem – Indikator 4.5 zum Schutzgut „Menschliche Gesundheit“. Internet: [http://www.hamburg.de/Behoerden/Umweltbehoerde/kursbuch/monitoring/ku\\_ind\\_gesu5.htm](http://www.hamburg.de/Behoerden/Umweltbehoerde/kursbuch/monitoring/ku_ind_gesu5.htm) (29.09.2004)
- 74 Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe): Klassifizierung von Schadstoffen in Schwebstoffen bzw. Sedimenten. Internet: <http://www.arge-elbe.de/wge/Belastg/BelStart.html> (03.06.2003)
- 75 Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Umwelt und Gesundheit: Kursbuch Umwelt – Ziele für ein zukunftsfähiges Hamburg – Monitoringsystem – Indikator 1.13 zum Schutzgut „Naturhaushalt“. Internet: [http://www.hamburg.de/Behoerden/Umweltbehoerde/kursbuch/monitoring/ku\\_ind\\_nhh13a.htm](http://www.hamburg.de/Behoerden/Umweltbehoerde/kursbuch/monitoring/ku_ind_nhh13a.htm) (29.09.2004)
- 76 Wassergütestelle Elbe: Umgang mit belastetem Baggergut an der Elbe – Zustand und Empfehlungen. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe), Hamburg (1996)
- 77 J.L. Gómez-Ariza, E. Morales, R. Beltrán, I. Giráldez, M. Ruiz-Benitez: Sampling and storage of sediment samples for organotin speciation. *Quimica Analítica* 13 (1994) 76-79
- 78 J.L. Gómez-Ariza, I. Giráldez, E. Morales, F. Ariese, W. Cofino, Ph. Quevauviller: Stability and storage problems in organotin speciation in environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1999) 197-202
- 79 M. Abalos, J.-M. Bayona, R. Compano, M. Granados, C. Leal, M.-D. Prat: Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: A critical review. *Journal of Chromatography A* 788 (1997) 1-49
- 80 P.H. Dowson, J.M. Bubb, J.N. Lester: A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment. *Applied Organometallic Chemistry* 7 (1993) 623-633
- 81 W.J. Langston, N.D. Pope: Determinants of TBT adsorption and Desorption in estuarine sediments. *Marine Pollution Bulletin* 31 (1995) 32-43
- 82 Ph. Quevauviller, H. Etcheber, C. Raoux, O.F.X. Donard: Grain-size partitioning of butyltins in estuarine and coastal sediments. *Oceanologica Acta* 11 (1991) 247-255

- 83 I. Tolosa, L. Merlini, N. De Bertrand, J.M. Bayona, J. Albaigés: Occurrence and fate of tributyl- and triphenyltin compounds in western mediterranean coastal enclosures. *Environmental Toxicology and Chemistry* 11 (1992) 145-155
- 84 F. Smedes, A.S. de Jong, I.M. Davies : Determination of (mono-, di- and) tributyltin in sediments. *Analytical methods. Journal of Environmental Monitoring* 2 (2000) 541-549
- 85 R. Morabito, P. Massanisso, Ph. Quevauviller: Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* 19 (2000) 113-119
- 86 T. De Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra, J. Van der Eycken, J. Vanduyck: Sodium tetra(n-propyl)borate: A novel aqueous in situ derivatization reagent for the simultaneous determination of organomercury, -lead and -tin compounds with capillary gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 793 (1998) 99-106
- 87 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (F 13). DIN 38407-13, Ausgabe März 2001
- 88 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Identifizierung und Quantifizierung von Organozinnverbindungen in Feststoffen (Böden, Sedimente, Abfälle). DIN 19744, Entwurf August 2003
- 89 M. Ceulemans, F.C. Adams: Evaluation of sample preparation methods for organotin speciation analysis in sediments – focus on monobutyltin extraction. *Analytica Chimica Acta* 317 (1995) 161-170
- 90 F.W. Küster, A. Thiel: *Rechentafeln für die Chemische Analytik*. Walter de Gruyter, Berlin (2002)
- 91 L. Sachs: *Angewandte Statistik*. Springer-Verlag, Berlin (u.a.) (2002)
- 92 W. Gottwald: *Statistik für Anwender*. Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- 93 StatSoft Inc.: *Statistica für Windows – Computer-Programm-Handbuch zu Version 5.1*. StatSoft Inc., Tulsa (1998)
- 94 M. Otto: *Chemometrie – Statistik und Computereinsatz in der Analytik*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1997)
- 95 R.A. Olivero, J.M. Nocerino, S.N. Deming: Experimental Design and Optimization. In: J. Einax (Ed.): *The Handbook of Environmental Chemistry – Chemometrics in Environmental Chemistry – Statistical Methods*. Springer-Verlag, Berlin (u.a.) (1995) 73-122
- 96 F. Kareth: *Optimierung einer Methode zur Bestimmung von Organozinn-Verbindungen aus Deponiesickerwasser mittels GC-AED*. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1997)
- 97 S. Matthies: *Bestimmung von Zinnorganen in Deponiesickerwasser mittels GC-AED*. Diplomarbeit, Universität Hamburg (1999)
- 98 P. Fiege: *Optimierung und Erweiterung einer Methode zur Bestimmung von Zinnorganischen Verbindungen in Umweltproben mittels GC-AED*. Diplomarbeit, Fachhochschule Hamburg (1999)
- 99 Bruno Kolb: *Gaschromatographie in Bildern*. VCH Wiley, Weinheim (1999)
- 100 F. Bruner: *Gas Chromatographic Environmental Analysis: Principles, Techniques, Instrumentation*, Wiley-VCH, New York (1993)
- 101 D. Rood: *A Practical Guide to the Care, Maintenance and Troubleshooting of Capillary Gas Chromatographic Systems*. Hüthig Buch Verlag, Heidelberg (1991)

- 102 V. Pretorius, W. Bertsch: Sample introduction in capillary gas-liquid chromatography: Terminology and classification. *Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications* 6 (1983) 64-67
- 103 Staatliche Akkreditierungsstelle Hannover (AKS): Validierung von Untersuchungsvorschriften. Internet: <http://www.aks-hannover.de> (05.10.2004)
- 104 National Research Council Canada, Institute for National Measurement Standards: HISS-1, MESS-3 and PACS-2 – Marine Sediment Certified Reference Materials for Trace Metals and other Constituents. January 2000
- 105 National Research Council Canada, Institute for National Measurement Standards: HIPA-1, SOPH-1 and PACS-2 – Sediment Certified Reference Materials for the Determination of Tributyltin and Dibutyltin. August 2004. Internet: [http://inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/calserv/crm\\_files\\_e/HIPA-1\\_SOPH-1\\_certificate.pdf](http://inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/calserv/crm_files_e/HIPA-1_SOPH-1_certificate.pdf) (14.12.2006)
- 106 Association Of Analytical Communities (AOAC): AOAC Peer Verified methods program: Manual in Policies and Procedures. Arlington, Virginia, USA, November 1993
- 107 L. Huber: Validation of Analytical Methods: Review and Strategy. *LCGC International*, 11(2) (1998) 96-105
- 108 S. Kromidas: Validierung in der Analytik. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1999)
- 109 Entscheidung 2002/657/EG der Kommission vom 12. August 2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen (ABl. L221 vom 17.8.2002, S. 8-36)
- 110 Deutsches Institut für Normung e.V., Arbeitsausschuss Chemische Terminologie: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze: Ermittlung unter Wiederholbedingungen: Begriffe, Verfahren, Auswertung. DIN 32645, Ausgabe Mai 1994
- 111 G. Lieck: Nachweisgrenze und Rauschen. *LaborPraxis* Juni 1998, 62-67
- 112 J. Szpunar-Lobinska, M. Ceulemans, W. Dirx, C. Witte, R. Lobinski, F.C. Adams: Interferences in ultratrace speciation of organolead and organotin by gas chromatography with atomic spectrometric detection. *Mikrochimica Acta* 113 (1994) 287-298
- 113 S. Rapsomanikis: Derivatization by ethylation with sodium tetraethylborate for the speciation of metals and organometallics in environmental samples. A review. *Analyst* 119 (1994) 1429-1439
- 114 C. Montigny, G. Lespes, M. Potin-Gautier: Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl- and phenyltins by gas chromatography-flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* 819 (1998) 221-230
- 115 M. Bravo, G. Lespes, I. De Gregori, H. Pinochet, M. Potin-Gautier: Identification of sulphur interferences during organotin determination in harbour sediment samples by sodium tetraethyl borate ethylation and gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* 1046 (2004) 217-224
- 116 F.M. Martin, C.M. Tseng, O.F.X. Donard, C. Belin, P. Quevauviller: Interferences generated by organic and inorganic compounds during organotin speciation using hydride generation coupled with cryogenic trapping, gas chromatographic separation and detection by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 286 (1994) 343-355
- 117 Ph. Quevauviller, M. Astruc, L. Ebdon, H. Muntau, W. Cofino, R. Morabito, B. Griepink: A programme to improve the quality of butyltin determinations in environmental matrices. *Mikrochimica Acta* 123 (1996) 163-173
- 118 Ph. Quevauviller, M. Astruc, R. Morabito, F. Ariese, L. Ebdon: Collaborative evaluation of methods for tributyltin determinations in sediment and mussel tissue. *Trends in Analytical Chemistry*, 19 (2000) 180-188
- 119 D. Glindemann: Mündliche Mitteilung, Hamburg (2001)
- 120 LGC Promochem: Reference materials for environmental analysis 2002/2003. Internet: <http://www.lgcpromochem.com> (15.05.2003)

- 121 J.T. Andersson, U. Holwitt: An advantageous reagent for the removal of elemental sulfur from environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 350 (1994) 474-480
- 122 P. Schubert, I. Fernández-Escobar, E. Rosenberg, J.-M. Bayona: Evaluation of desulfurization procedures for the elimination of sulphur interferences in the organotin analysis of sediments. *Journal of Chromatography A* 810 (1998) 245-251
- 123 V. Riis, W. Babel: Removal of sulphur interfering in the analysis of organochlorines by GC-ECD. *Analyst* 124 (1999) 1771-1773
- 124 D.E. Canfield, B. Thamdrup: Fate of elemental sulphur in an intertidal sediment. *FEMS Microbiology Ecology* 19 (1996) 95-103
- 125 V. Brüchert: Early diagenesis of sulphur in estuarine sediments : The role of sedimentary humic and fulvic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1998) 1567-1586
- 126 I. Fernández-Escobar, M. Gibert, À. Messegue, J.M. Bayona: Complete elimination of interferences in the organotin determination by oxidation with dimethyldioxirane combined with alumina cleanup. *Analytical Chemistry* 70 (1998) 3703-3707
- 127 C.G. Arnold, M. Berg, S.R. Müller, U. Dommann, R.P. Schwarzenbach: Determination of organotin compounds in water, sediments, and sewage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction, and large-volume-injection GC/MS. *Analytical Chemistry* 70 (1998) 3094-3101
- 128 L. Tremblay, J.-P. Gagné: Fast quantification of humic substances and organic matter by direct analysis of sediments using DRIFT spectroscopy. *Analytical Chemistry* 74 (2002) 2985-2993
- 129 L.A. Hütter: *Wasser und Wasseruntersuchung: Methodik, Theorie und Praxis chemischer, chemisch-physikalischer, biologischer und bakteriologischer Untersuchungsverfahren*. Otto Salle Verlag, Frankfurt/M., 1990
- 130 A. Moles, B.L. Norcross: Effects of oil-laden sediments on growth and health of juvenile flatfishes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55 (1998) 605-610
- 131 S.J. Marshall, W.A. House, N.J. Russell, G.F. White: Comparative adsorption of natural and commercially available humic acids to river sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 144 (1998) 127-137
- 132 H. Steinhart, T. Käcker, S. Meyer, G. Biernoth: How much analytical work do we need. In: R. Stegmann, G. Brunner, W. Calmano, G. Matz (eds.): *Treatment of contaminated soil – fundamentals, analysis, applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2001
- 133 Hafen Hamburg Marketing, Hamburg: *Daten & Fakten*. Internet: <http://www.hafen-hamburg.de/home.htm> (14.09.2004)
- 134 Organization for Economic Cooperation and Development, OECD: *OECD guideline for testing of chemicals – adsorption/desorption*. No. 106, adopted 12 May 1981
- 135 D.H. Loring, R.T.T. Rantala: Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32 (1992) 235-283
- 136 E.D. Burton, I.R. Phillips, D.W. Hawker: In-situ partitioning of butyltin compounds in estuarine sediments. *Chemosphere* 59 (2005) 585-592
- 137 Y.K. Chau, F. Yang, R.J. Maguire: Improvement of extraction recovery of the monobutyltin species from sediment. *Analytica Chimica Acta* 320 (1996) 165-169
- 138 S. Zhang, Y.K. Chau, W.V. Li, A.S.Y. Chau: Evaluation of extraction techniques for butyltin compounds in sediment. *Applied Organometallic Chemistry* 5 (1991) 431-434
- 139 Ph. Quevauviller, M. Astruc, L. Ebdon, V. Desauziers, P.M. Sarradin, A. Astruc, G.N. Kramer, B. Griepink: Certified reference material (CRM-462) for the quality-control of dibutyl-tin and tributyl-tin determinations in coastal sediment. *Applied Organometallic Chemistry* 8 (1994) 629-637



- 140 Ph. Quevauviller, M. Astruc, L. Ebdon, G.N. Kramer, B. Griepink: Interlaboratory study for the improvement of tributyltin determination in harbour sediment (RM-424). *Applied Organometallic Chemistry* 8 (1994) 639-644
- 141 T.P.J. Linsinger, J. Pauwels, A. Lamberty, H.G. Schimmel, A.M.H. van der Veen, L. Siekmann: Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 370 (2001) 183-188
- 142 K.C. Bowles, M.D. Tiltman, S.C. Apte, L.T. Hales, J. Kalman: Determination of butyltins in environmental samples using sodium tetraethylborate derivatisation: Characterisation and minimisation of interferences. *Analytica Chimica Acta* 509 (2004) 127-135
- 143 Y. Cai, R. Alzaga, J.-M. Bayona: In situ derivatization and supercritical fluid extraction for the simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in sediment. *Analytical Chemistry* 66 (1994) 1161-1167
- 144 I.L. Marr, C. White, D. Ristau, J.L. Wardell, J. Lomax: Interference from elemental sulphur in the determination of organotins by gas chromatography with flame photometric detection. *Applied Organometallic Chemistry* 11 (1997) 11-19
- 145 J. Szpunar, V.O. Schmitt, R. Lobinski, J.-L. Monod: Rapid speciation of butyltin compounds in sediments and biomaterials by capillary gas chromatography-microwave induced plasma atomic-emission spectrometry after microwave-assisted leaching-digestion. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (1996) 193-199
- 146 H.-J. Liang, C.-L. Tsai, F.-J. Lu: Oxidative stress induced by humic acid solvent extraction fraction in cultured rabbit articular chondrocytes. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 54 (1998) 477-489
- 147 S. Diez, M. Abalos, J.M. Bayona: Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research* 36 (2002) 905-918
- 148 H. Troelsen, B. Barker-Joergensen: Seasonal dynamics of elemental sulphur in two coastal sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 15 (1982) 255-266
- 149 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Mineralölkohlenwasserstoffen. DIN ISO 16703, Ausgabe März 2002 (Entwurf)
- 150 Praktikumsmethodensammlung der Universität Hamburg, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Abteilung für Lebensmittelchemie: Entwicklung eines kolorimetrischen Analysenverfahrens zur Bestimmung von Huminstoffen in Kompost und Boden. SOP-Nr. 2003-2, 20.01.03
- 151 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E) – Bestimmung von Eisen (E 1). DIN 38406-1, Ausgabe Mai 1983
- 152 Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Abfallwirtschaft: Standardarbeitsanweisung – Bestimmung der gelösten Anionen in Abwasser mittels Ionenchromatographie. Version 01
- 153 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung von adsorbierten, organisch gebundenen Halogenen (S 18). DIN 38414-18, Ausgabe November 1989

- 
- 154 Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Abfallwirtschaft:  
Standardarbeitsanweisung – Gebundener Stickstoff in Feststoffen. Version 00
- 155 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Bodenbeschaffenheit –  
Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener  
Verbrennung (Elementaranalyse). DIN ISO 10694, Ausgabe August 1996
- 156 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Charakterisierung von  
Schlämmen – Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse (S 3a). DIN EN 12879,  
Ausgabe Februar 2001
- 157 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Charakterisierung von  
Schlämmen – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts (S 2a).  
DIN EN 12880, Ausgabe Februar 2001
- 158 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Bodenbeschaffenheit –  
Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter  
Verwendung von Bariumchloridlösung. DIN ISO 11260, Ausgabe Mai 1997
- 159 G. Jander, K.F. Jahr: Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrations mit chemischen und  
physikalischen Indikationen. Walter de Gruyter, Berlin (1989)
- 160 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Charakterisierung von  
Schlamm – Bestimmung des pH-Wertes. DIN EN 12176, Ausgabe Juni 1998
- 161 Deutsches Institut für Normung e.V., Normenausschuss Wasserwesen: Bodenbeschaffenheit –  
Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. DIN ISO 11265, Ausgabe Juni 1997

## 11 Anhang: Experimentelles

### 11.1 Chemikalien und Geräte

#### 11.1.1 Chemikalien und Reagenzien

In der folgenden Tabelle sind die Chemikalien und Standardsubstanzen aufgeführt, die für die Organozinnanalytik eingesetzt wurden. Übrige, hier nicht aufgeführte Chemikalien wurden mindestens in p.a.-Qualität von Merck, Darmstadt erhalten.

Tab. 11-1: Für die Organozinnanalytik verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Bezugsquelle	Gefahrenhinweise
Monoheptylzinntrichlorid	> 98 %	Promochem, Wesel	k.A.
Monobutylzinntrichlorid	> 98 %	Promochem, Wesel	C; R 34-37; S 26-28-36/37/39-45
Diheptylzindichlorid	> 98 %	Promochem, Wesel	k.A.
Dibutylzindichlorid	> 99 %	Promochem, Wesel	T, N; 25-34-51/53; S 26-36/37-45-61
Tripropylzinnchlorid	> 98 %	Promochem, Wesel	T; R 23/24/25; S 26-27-28-45
Tributylzinnchlorid	> 98 %	Promochem, Wesel	T, N; R 21-25-36/38-48/23/25-50/53; S 35-36/37/39-45-60-61
Tetrapropylzinn	> 98 %	Promochem, Wesel	T; R 23/24/25; S 36/37-45
Tetrabutylzinn	> 98 %	Promochem, Wesel	Xi, N; R 37-51/53; S 61
Tetrapentylzinn	97 %	Aldrich, Steinheim	k.A.
Referenzmaterial BCR-646		Promochem, Wesel	---
Referenzmaterial PACS-2		Promochem, Wesel	---
Aceton	pestanal	Riedel de Häen, Selze	F, Xi; R 11-36-66-67; S 9-16-26
Blei(II)-nitrat	99+ %	Aldrich, Steinheim	T, N; R 61-20/22-33-50/53-62; S 53-45-60-61
Essigsäure	p.a.	Merck, Darmstadt	C; R 10-35; S 23.2-26-36/37/39-45
Ethylacetat	für die organische Spurenanalyse	Baker, Griesheim	F, Xi; R 11-36-66-67; S 16-26-33
n-Hexan	zur Rückstands-analyse	Baker, Griesheim	F, Xn, N; R 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S 9-16-29-33-36/37-61-62
n-Hexan	pestanal	Riedel de Häen, Selze	F, Xn, N; R 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S 9-16-29-33-36/37-61-62

(Fortsetzung Tab. 11-1)

Chemikalie	Reinheit	Bezugsquelle	Gefahrenhinweise
Humussäure, Natriumsalz	technisch	Aldrich, Steinheim	Xi; R 36/37/38; S 26-36
Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm) (230-400 mesh)	für die Säulenchromatographie	Merck, Darmstadt	S 22
Methanol	pestanal	Riedel de Häen, Selze	F, T; R 11-23/24/25-39/23/24/25; S 7-16-36/37-45
Methanol	zur Rückstandsanalyse	Baker, Griesheim	F, T; R 11-23/24/25-39/23/24/25; S 7-16-36/37-45
Natriumacetat-Trihydrat	p.a.	Merck, Darmstadt	---
Natriumhydroxid	p.a.	Merck, Darmstadt	C; R 35; S 26-37/39-45
Natriumsulfat, wasserfrei	p.a.	Merck, Darmstadt	---
Natriumtetraethylborat	Sn-Gehalt < 1 ppm	ABCR, Karlsruhe	F+; C; R 8; S 17-36/37/39
Salpetersäure, 65 %	p.a.	Baker, Griesheim	C; R 35; S 23.2-26-36/37/39-45
Salzsäure, 32 %	p.a.	Baker, Griesheim	C; R 34-37; S 26-36/37/39-45
Schwefelblüte	PH Eur, BP	Merck, Darmstadt	---
Tropolon	Purum, ≥ 98 %	Fluka, Neu-Ulm	---

### 11.1.2 Geräte

#### 11.1.2.1 GC-Systeme

##### GC-AED

Gaschromatograph:	HP 6890 Series GC System Einlass-System: EPC Split/Splitless Inlet (splitless-Modus) Kapillarsäule: HP-1 (25 m, 0,32 mm ID, 0,17 µm df) Trägergas: Helium (thermisch aufgereinigt bei 450 °C (Messer Griesheim Megasorb))
Probenaufgabe:	Automatischer Probengeber HP G1513A
Detektor:	HP G2350A Atomic Emission Detector Transfer Line: HP-1 Spektrometerspülgas: Stickstoff
Auswertesystem:	HP GC ChemStation, Rev. A.03.04

GC-FID

Gaschromatograph:	Chrompack GC CP9001 Einlass-System: Cool-On-Column Inlet Kapillarsäule: BPX-5 (12 m, 0,32 mm ID, 1µm (SGE) df) Vorsäule: Desaktivierte Fused-Silica-Kapillare (2 m, 0,53 mm ID) Trägergas: Stickstoff
Probenaufgabe:	manuell (Hamilton 7000.5 OC, 0,5 µl)
Detektor:	Flammenionisationsdetektor
Auswertesystem:	HP GC ChemStation, Rev. A.03.04

*11.1.2.2 Sonstige Geräte*

Analysenwaage:	Analytic AC 210S (MC 1), d=0,0001 g (Sartorius, Göttingen)
AOX-Gerät:	ECS 1200 (Thermo Euroglas, Düsseldorf)
Festphasenextraktionssystem:	spe-12G-Station (PTFE-Lueranschlüsse) (Baker, Griesheim)
Glasgeräte:	Standardlaborausstattung Verschließbares Zentrifugenglas mit Gewinde und Schraubkappe, 45 mL, DIN 58 970 (Wenzel, Heidelberg) Oak-Ridge-Zentrifugenröhrchen aus PPCO mit Dichtungsverschluß (50 mL, Belastbarkeit bis 50000 x g) (Nalge Nunc International, Rochester)
Horizontalschüttelmaschine:	HS 501 digital (IKA Labortechnik, Staufen)
Ionenchromatograph:	DX-100, Probenschleife: 10 µL, Vorsäule: AG4A-SC, Säule: AS4A-SC Detektion: Leitfähigkeit (Dionex, Idstein)
Kjeldahlstickstoff-Bestimmung:	Aufschlussblock, Destillationsapparat: Vapodest 2 teilautomatic (Gerhardt, Bonn), Titrationsprogramm TitroLine Alpha (Schott, Mainz)
Laborwaage:	BL1500S, d=0,01 g (Sartorius, Göttingen)
Laborzentrifuge:	Varifuge F (Heraeus Instruments, Hanau) Sigma Laborzentrifuge 3K18, Rotor Nr. 12150 (Sigma Laborzentrifugen, Osterode am Harz)
Leitfähigkeitsmessgerät:	Konduktometer LF 539, Meßzelle TetraCon 96 (WTW, Hamburg)
Ofen:	M110 (Heraeus Instruments, Hanau)
pH-Meter:	pH-Einstabmeßkette Typ E 50, pH-mV-Meter pH 90 (WTW, Hamburg)
Photometer:	Shimadzu Doppelstrahl-Spektralphotometer UV-150-2 (Shimadzu, Duisburg)
Reagenzglasschüttler:	Minishaker MS 2 (Ika Labortechnik, Staufen)
Rotationsverdampfer:	Rotavapor R-124 (Büchi, Flawil), Waterbath B-480 (Büchi, Flawil), Membran-Vakuumpumpe (Vacuubrand, Wertheim)

Stickstoff-Box:	Glove-Box (Slee, Mainz)
TOC-Messeinheit:	Verbrennungseinheit des Coulomat 702-LI (Ströhlein, Kaarst), CO <sub>2</sub> -Gasanalysator Typ Finor (Maihak AG, Hamburg)
Trockenschränke:	der Firmen Binder (Tuttlingen) und Hereaus (Hanau)
Ultraschallbad:	Transsonic Digital Typ T790/H (Elma, Singen)

## 11.2 Analytische Methoden

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die verwendeten analytischen Methoden. Analytische Verfahren, die nicht normiert sind, werden anschließend ausführlicher dargestellt. Abweichungen von diesen analytischen Methoden werden bei der Dokumentation der Messergebnisse in Abschnitt 11.3 gesondert angegeben.

Tab. 11-2: Übersicht über die Untersuchungen zur Charakterisierung der Sedimente

Parameter	Verfahren	Methode
Butylzinnverbindungen	Extraktion mit Salzsäure/Hexan/Ethylacetat, Derivatisierung mittels NaBEt <sub>4</sub> und Messung mittels GC-AED	Hausmethode, dargestellt in dieser Arbeit
Elementarer Schwefel	Extraktion mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Zink-Ionen, Reaktion mit Cyanid unter Bildung von Thiocyanat, photometrische Bestimmung mit Fe(III)-Ionen bei 460 nm	nach [148], modifiziert
MKW-Index (C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> )	Extraktion mittels Aceton/n-Heptan (2+1, v+v), Aufreinigung über Florisil, Bestimmung mittels GC-FID, Verwendung eines MKW-Gemischs als Kalibriersubstanz	DIN ISO 16703 [149]
Huminstoffindex	Mehrfachextraktion mit Natriumpyrophosphat-Lösung (pH 10) und photometrische Bestimmung bei 400 nm unter Verwendung von aufgereinigter Aldrich Huminsäure als Kalibriersubstanz	Nach [150]
Mit Salzsäure extrahierbare Metalle und Schwermetalle	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Extraktion mit Salzsäure entsprechend der Extraktion von Organozinnverbindungen</li> <li>– Bestimmung von Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb mittels ICP-MS</li> <li>– Photometrische Bestimmung von Fe (Mikroverfahren)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– vgl. Abschnitt 11.2.1.2</li> <li>– Hausmethode CVUA Münster</li> <li>– DIN 38 406, Teil 1 [151]</li> </ul>
Mit Wasser extrahierbare Anionen	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Extraktion mit Wasser (1+10, m+v, 24 h)</li> <li>– Bestimmung von Cl, Br, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> mittels Ionenchromatographie</li> </ul>	– [152]
Adsorbierte, organisch gebundene Halogene (AOX)	Elution mit salpetersaurer Lösung (pH-Wert 0,5), Verbrennung im Sauerstoffstrom, coulometrische Bestimmung der Halogenide	DIN 38 414, Teil 18 [153]
Gebundener Kjeldahl-Stickstoff	Katalytischer Aufschluss des organisch gebundenen Stickstoffs (Kjeldahl-Katalysator), Wasserdampfdestillation und Bestimmung des Ammoniaks mittels Säure-Base-Titration	[154]

(Fortsetzung Tab. 11-2)

Parameter	Verfahren	Methode
Anorganischer, organischer und Gesamtkohlenstoff	– Oxidation des Gesamtkohlenstoffs im Sauerstoffstrom bei 900 °C und Infrarotdetektion des freigesetzten Kohlendioxids	– DIN ISO 10694 [155]
	– Freisetzung des anorganischen Kohlenstoffs durch Salzsäure (1 mol/L) und Infrarotdetektion des freigesetzten Kohlendioxids	– Hausmethode
Glühverlust	Erhitzen bei 550 °C bis zur Massenkonstanz, im Anschluss an die Bestimmung des Trockenrückstands	DIN EN 12879 [156]
Trockensubstanz	Trocknung bei 105 °C bis zur Massenkonstanz	DIN EN 12880 [157]
Effektive Kationenaustauschkapazität	– Sättigung des Sediments mit Barium-Ionen, Versetzen mit Magnesiumsulfat	– Nach DIN ISO 11260 [158]
	– Bestimmung des Überschusses an Magnesium mittels komplexometrischer Titration	– [159]
pH-Wert	Herstellung einer wässrigen Suspension und potentiometrische Bestimmung des pH-Werts	DIN EN 12176 [160]
Spezifische elektrische Leitfähigkeit	Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nach Extraktion mit Wasser bei 20 °C im Extraktionsverhältnis 1:5 (m/v) und Filtration	DIN ISO 11265 [161]
Wasseraufnahmekapazität	Sättigung des Sediments mit Wasser (24 h), Ultrazentrifugation (20000 g) und Bestimmung der Trockenmasse bei 105 °C	Hausmethode
Tongehalt	Sedimentationsanalyse	Universität Hamburg, Institut für Bodenkunde

### 11.2.1 Butylzinnverbindungen in Sedimenten

#### 11.2.1.1 Vorzubereitende Reagenzien sowie besondere Hinweise im Umgang mit bestimmten Chemikalien und Geräten

Hinweis:

Organozinnverbindungen adsorbieren an Glasgeräten und neigen zu sog. Memory-Effekten. Volumetrische Glasgeräte wurden daher mit konz. Salpetersäure 2 h ausgekocht bzw. mindestens über Nacht in konz. Salpetersäure stehen gelassen, zunächst mit demineralisiertem Wasser und anschließend mit Aceton gründlich ausgespült. Alle anderen Glasgeräte wurden 4 Stunden bei 450 °C ausgeglüht.

Organozinnstammlösungen:

Von den Organozinnverbindungen MBTCl<sub>3</sub>, DBTCl<sub>2</sub>, TBTCI, TTBT, MHTCl<sub>3</sub>, DHTCl<sub>2</sub>, TPTCl und TTPT wurde je Komponente eine Lösung in Methanol der Konzentration 1000 mg Sn/L hergestellt. Von der Organozinnverbindung TTPeT wurde eine Lösung in Hexan der Konzentration 1000 mg Sn/L hergestellt.

Zur Herstellung der Stammlösungen wurde die einem Gewicht von 10 mg Sn entsprechende Menge der Organozinnverbindung in ein PP-Zentrifugenröhrchen (15 mL) eingewogen und in 10 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst. Die so hergestellten Stammlösungen wurden bei 4 °C in Kapillarglasflaschen aufbewahrt und waren 6 bis 12 Monate lang verwendbar.

Verdünnungen der Organozinnstammlösungen wurden täglich frisch in PP-Zentrifugenröhrchen hergestellt.

Salzsäure (4 mol/L) zur Extraktion:

390 mL Salzsäure 32 % wurden mit reinst Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

Hexan/Ethylacetat 60/40 (v/v):

Das Hexan/Ethylacetat-Gemisch wurde stets frisch hergestellt. Je nach Bedarf wurden Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 60/40, v/v gemischt.

Acetatpuffer, 0,05 mol/L, pH 5,00:

34,0 g Natriumacetat-Trihydrat p.a. wurden in 2500 mL reinst Wasser (auch dest. Wasser war ausreichend) gelöst und nach Temperierung auf Raumtemperatur mit Eisessig p.a. auf pH 5,00 eingestellt.

Derivatisierungslösung:

Natriumtetraethylborat ( $\text{NaBEt}_4$ ) kann sich an der Luft selbst entzünden. Daher wurde die Herstellung der Derivatisierungslösung nur unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt und das  $\text{NaBEt}_4$ -Gefäß nach Gebrauch wieder luftdicht verschlossen. Die Lösung von  $\text{NaBEt}_4$  wurde aufgrund der geringen Haltbarkeit stets erst kurz vor der Derivatisierung hergestellt. Dazu wurde die benötigte Menge an  $\text{NaBEt}_4$  unter Stickstoffatmosphäre in ein geeignetes Glasgefäß eingewogen und mit Wasser so aufgefüllt, dass die Konzentration 1 g Reagenz/100 g Lösung betrug.

Natronlauge, 2 mol/L:

80 g Natriumhydroxid wurden mit reinst Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

Kieselgel 60:

Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm) wurde mind. 24 h bei 150 °C getrocknet.

Natriumsulfat, wasserfrei:

Natriumsulfat, wasserfrei wurde mind. 4 h auf 500 °C erhitzt.

Kieselgelsäulchen für den Clean-up:

Glassäulchen (Volumen: 8 mL) wurden mit einer PTFE-Fritte passenden Durchmessers bestückt und mit 1,00 g Kieselgel 60 unter Erzielung einer möglichst dichten Packung gefüllt. Anschließend wurden noch 0,5 g Natriumsulfat, wasserfrei zugefügt. Bei Bedarf wurde die Natriumsulfatmenge erhöht. Direkt vor Gebrauch wurde das Kieselgelsäulchen mit 4 mL Hexan angefeuchtet und gespült.

### 11.2.1.2 Probenaufbereitung und Messung

Die getrocknete und ggf. gemahlene Sedimentprobe wurde in ein verschließbares Zentrifugenglas (45 mL) eingewogen (1,000 g) und mit einer Lösung der Wiederfindungsstandards in Methanol versetzt. Die Zugabe der einzelnen internen Standards entsprach dabei in etwa dem Gehalt in der eingewogenen Probe. Zu drei weiteren so vorbereiteten Sedimentproben wurde im Rahmen des Standardadditionsverfahrens eine Lösung der Butylzinnverbindungen in Methanol gegeben, so dass der höchste Zusatz in etwa dem ein- bis zweifachen Gehalt in der eingewogenen Probe entsprach. Die Proben wurden 16 h bis zur weiteren Aufarbeitung unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur ruhen gelassen.

Zur Extraktion wurde jede Probe mit 6 mL Salzsäure und 15 mL Hexan/Ethylacetat-Gemisch versetzt. Nach Behandlung mit Ultraschall wurde die Probe kräftig geschüttelt. Nach Zentrifugation (2000 rpm, 10 min, bei Bedarf auch länger) wurden 10 mL der organischen Phase in ein Derivatisierungsgefäß (100 mL-Messkolben) überführt. Nach zweimaliger Zugabe von weiteren 11,5 mL Hexan/Ethylacetat-Gemisch, Ultraschallbehandlung und Entnahme von



10 mL der organischen Phase wurden die gesammelten organischen Phasen (30 mL) mittels Rotationsverdampfung auf ein Volumen von ungefähr 1 mL eingedampft und 50 mL des Acetatpuffers zugegeben.

Bei der Derivatisierung wurde zur extrahierten Probe (Acetatpuffer enthaltend) 1 mL der Derivatisierungslösung gegeben und die Probe 10 min geschüttelt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Im Anschluss daran wurden 4 mL Hexan zugegeben und 30 min geschüttelt. Die Probe wurde mit 40 mL Wasser, reinst versetzt. Die so für den Clean-up vorbereitete Probe konnte über Nacht bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert werden.

Die nach der Derivatisierung erhaltene organische Phase wurde zu 3 mL Natronlauge gegeben und geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase auf ein frisch mit Hexan gespültes Kieselgelsäulchen für den Clean-up gegeben und mit 5,00 mL Hexan eluiert. Zum gesammelten Hexanextrakt wurden 100 µL einer Standardlösung von TTPeT in Hexan (2 mg Sn/L) gegeben, auf 10,0 mL aufgefüllt und homogenisiert. Für Messungen im Arbeitsbereich von 50-5000 ng Sn/g wurden 1,0 mL dieser Lösung eingesetzt. Für Messungen im Arbeitsbereich von 5-500 ng Sn/g wurden die restlichen 9 mL im Stickstoffstrom auf 1,0 mL eingengt. Die Extrakte wurden mittels GC-AED untersucht. Die Quantifizierung erfolgte unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens (inkl. Blindwertkorrektur).

Bei der Untersuchung mittels GC-AED wurde mit folgenden Geräteparametern gearbeitet:

#### Gaschromatographische Trennbedingungen:

Injektion:	splitless
Injektionsvolumen:	2,0 µL
Anzahl der Messungen:	2
Injektortemperatur:	265 °C
Einlassdruck:	19,2 psi
Purge Flow:	24,5 mL/min
Purge Time:	1,55 min
Temperaturprogramm:	45 °C → 1 min → 20 °C/min → 250 °C → 2 min

#### Atomemissionsspektrometrische Detektionsbedingungen

Wellenlänge:	Zinn, 326 nm
Transfer Line-Temperatur:	260 °C
Cavity Temperatur:	300 °C
Solvent Vent on-Time:	0,20 min
Solvent Vent off-Time:	2,50 min
Helium Make-up-Fluss:	240 mL/min (gemessen am "Cavity Vent") 40 mL/min (gemessen am "Purge Vent")
Wasserstoff:	H486/He492 = 11,3 (Modus „Make up flow on“)
Sauerstoff:	O725/He728 = 0,015 (Modus „Make up flow on“)

#### **11.2.2 Elementarer Schwefel**

1 g der getrockneten, gemahlene Sedimentprobe wurde mit 2 mL Zinkacetat-Lösung (20 %, m/v) und 5 mL Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Suspension wurde kräftig geschüttelt, 16 h mittels Horizontalschüttler extrahiert und anschließend zentrifugiert (3500 rpm, 10 min). 1 mL der Schwefelkohlenstoffphase wurde zu 200 µL Ethylenglycolmonoethylether gegeben und über Nacht zum Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs ruhen gelassen. Evtl. vorhandene Schwefelkohlenstoffreste wurden durch Erhitzen im Wasserbad (55 °C, 15 min) entfernt. Der Rückstand wurde in 5 mL NaCN-Lösung (1 g/L) aufgenommen und 4 h bei Raumtemperatur

stehen gelassen. 2 mL dieser NaCN-Lösung (Cyanolysat) wurden mit 1 mL eines KCl/HCl-Puffers (0,125 mol/L, pH 1,20) gemischt und 1 mL einer Eisen(III)chlorid-Lösung (1,55 g Fe/L, pH 1,20) zugegeben. Die Extinktion dieser Lösung wurde spektralphotometrisch bei 460 nm gegen Wasser bestimmt. Die Quantifizierung erfolgte unter Blindwertkorrektur über eine Kalibrierung mit elementarem Schwefel (1 bis 20 µg S/mL Cyanolysat).

### **11.2.3 Huminstoffindex**

Ca. 2 g der getrockneten und gemahlene Sedimentprobe wurden mit 20 mL Natrium-pyrophosphat-Lösung (NAPP, 0,2 mol/L in Wasser) 16 h lang mittels Horizontalschüttler (150/min) extrahiert. Die Probe wurde zentrifugiert (25 min, 20000 g, 15 °C) und die Überstände von 5 solcher Extraktionen mit jeweils frischer NAPP-Lösung gesammelt. Die Extinktion dieser Lösung wurde spektralphotometrisch bei 400 nm gegen Wasser bestimmt, ggf. wurde mit NAPP-Lösung verdünnt. Die Quantifizierung erfolgte unter Blindwertkorrektur über eine Kalibrierung mit aufgereinigter Aldrich Huminsäure in NAPP-Lösung (10 bis 100 mg/L).

### **11.2.4 Mit Wasser extrahierbare Anionen**

2 g der getrockneten und gemahlene Sedimentprobe wurden mit 20 mL reinst Wasser 24 h lang mittels Horizontalschüttler (150/min) extrahiert und zentrifugiert (25 min, 20000 g, 15 °C). Der Überstand wurde filtriert (0,45 µm) und der Gehalt an Chlorid, Bromid, Nitrat, Nitrit, Sulfat und Phosphat mittels Ionenchromatographie (Eluent: 2,4 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3,0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>) bestimmt.

### **11.2.5 Gebundener Kjeldahl-Stickstoff**

Die getrocknete und gemahlene Sedimentprobe wurde mit Wasser, Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid versetzt und mit Hilfe eines Kjeldahl-Katalysator bei 380 °C aufgeschlossen. Nach Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung wurde mittels Wasserdampfdestillation der nun als Ammoniak vorliegende Stickstoff aus der Reaktionsmischung ausgetrieben, in einer Borsäure-Vorlage aufgefangen und mittels Titration mit Salzsäure-Maßlösung bestimmt. Die Endpunktsbestimmung erfolgte durch Bestimmung des Wendepunkts einer Titrationskurve.

### **11.2.6 Anorganischer und Gesamt-Kohlenstoff**

Der Gehalt an Gesamt-Kohlenstoff in der Sedimentprobe wurde nach DIN ISO 10694 [155] durch Oxidation des Gesamtkohlenstoffs im Sauerstoffstrom bei 900 °C und Infrarotdetektion des freigesetzten Kohlendioxids ermittelt. Die Quantifizierung erfolgte durch Verbrennung von Citronensäure-Monohydrat als Kalibriersubstanz.

Zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs wurde die Sedimentprobe mit Salzsäure (1 mol/L) versetzt und das im Gasstrom ausgetriebene Kohlendioxid mittels Infrarotdetektion ermittelt. Die Quantifizierung erfolgte mit Calciumcarbonat als Kalibriersubstanz.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde aus der Differenz des Gesamt- und des anorganischen Kohlenstoffs berechnet.

### **11.2.7 Kationenaustauschkapazität**

Die Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität erfolgte analog DIN ISO 11260 [158]. Die Bestimmung des Überschusses an Magnesium wurde mittels komplexometrischer

Titration gegen Eriochromschwarz T in ammoniakalischer Lösung nach Maskierung potentieller Störionen mit Triethanolamin durchgeführt.

### **11.2.8 Wasseraufnahmekapazität**

Die Ermittlung der Wasseraufnahmekapazität erfolgte hier durch die Bestimmung der Trockensubstanz bei 105 °C aus dem Zentrifugationsrückstand, der bei der Bestimmung der mit Wasser extrahierbaren Anionen erhalten wurde. Sie gibt an, wie viel Gramm Wasser eine Sedimentmenge von 100 g maximal aufnehmen kann.

## **11.3 Dokumentation der Messergebnisse**

Angaben zu den in den Verfahren beschriebenen Chemikalien und Geräten finden sich in Abschnitt 11.1. Alle im Folgenden dokumentierten Messergebnisse beruhen im wesentlichen auf der zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Abschnitt 11.2.1 beschriebenen Methode.

### **11.3.1 Optimierung der Probenaufgabe mittels Versuchsplanung**

#### Aufarbeitung:

500 ng Sn je Organozinnverbindung wurden zu 20 mL Methanol und 10 mL Acetatpuffer (1,0 mol/L, pH 4,70) gegeben, mit NaBEt<sub>4</sub>-Lösung (2 g/100 g in Wasser) derivatisiert, über Kieselgel 60 aufgereinigt und mittels GC-AED nach Maßgabe des Versuchsplans nach Box und Behnken von 4 Faktoren auf 3 Stufen (vgl. Tabelle 4-1) untersucht. Eine Zugabe des Normierungsstandards TTPeT erfolgte nicht. Die von den in Abschnitt 11.2.1.2 genannten Geräteparametern abweichenden Bedingungen sind im Folgenden dargestellt:

#### Gaschromatographische Trennbedingungen:

Anzahl der Messungen:	3
Injektortemperatur:	nach Maßgabe des Box-Behnken-Versuchsplans
Einlassdruck:	nach Maßgabe des Box-Behnken-Versuchsplans
Purge Flow:	nach Maßgabe des Box-Behnken-Versuchsplans
Purge Time:	nach Maßgabe des Box-Behnken-Versuchsplans

#### Atomemissionsspektrometrische Detektionsbedingungen:

Helium Make-up-Fluss:	230 mL/min (gemessen am „Cavity Vent“)
Wasserstoff:	35 psi
Sauerstoff:	25 psi

#### Auswertung:

Die Chromatogramme wurden manuell integriert. Von den Peakflächen der je drei Injektionen einer Messung wurden die Mittelwerte sowie die Variationskoeffizienten für jede Organozinnverbindung ermittelt. Über die Peakhöhen und –breiten wurde das Verhältnis von Peakhöhe zu –breite berechnet.

#### Messergebnisse:

Die bei der Optimierung der Probenaufgabe mittels des Versuchsplans erzielten Messergebnisse Mittelwert und Variationskoeffizient der Peakflächen sowie das Verhältnis von Peakhöhe zu –breite sind den Tabellen 11-3a bis c zu entnehmen. Die mittels Paretodiagramm der standardisierten Effekte auf die einzelnen Zielgrößen ermittelten Werte sind den Tabellen 11-4a bis c zu entnehmen.

Tab. 11-3: Optimierung der Probenaufgabe mittels Box-Behnken-Plan (4 Faktoren, 3 Stufen, 3 Blöcke) (Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.)

a) Messergebnisse für Zielgröße Mittelwert der Peakflächen (n=3, Angaben in counts x s):

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
1	20,4	26,4	28,0	22,1	18,8	23,7	24,4	33,5
2	39,0	47,2	63,9	59,0	52,0	56,1	56,4	57,1
3	43,9	46,4	49,4	42,3	42,3	46,4	48,8	53,7
4	64,4	107,7	104,1	90,6	77,2	81,8	79,7	71,5
5	26,7	29,2	33,4	26,5	27,2	29,7	29,1	25,8
6	21,8	23,1	28,5	20,7	21,6	24,3	23,7	21,4
7	40,2	44,2	47,0	35,0	36,9	40,5	40,5	34,8
8	35,6	39,5	41,6	29,1	31,6	35,8	36,2	34,1
9	35,3	35,9	40,5	29,2	31,0	35,4	35,3	33,4
10	20,2	24,2	26,3	22,2	19,1	23,1	20,8	17,2
11	40,8	48,1	65,1	59,0	53,9	58,5	56,2	46,5
12	38,3	39,9	43,9	35,7	36,8	42,6	43,9	47,3
13	52,0	74,5	84,1	72,5	62,2	68,3	66,0	57,9
14	18,7	23,7	27,2	21,0	23,4	27,5	27,8	31,9
15	60,7	67,0	69,0	62,0	61,9	66,9	69,8	63,2
16	25,9	31,9	36,7	29,1	32,9	37,3	38,2	44,2
17	53,0	57,0	60,6	53,4	53,4	57,9	58,6	52,8
18	41,5	42,0	47,6	36,3	38,5	42,7	42,6	39,1
19	36,5	39,7	43,1	36,3	34,9	40,3	39,6	38,9
20	64,0	73,9	82,3	73,3	69,5	76,1	75,2	62,9
21	44,2	46,6	52,4	45,5	46,1	52,8	54,3	55,9
22	56,5	64,7	70,3	60,1	63,9	71,2	69,9	59,7
23	6,8	8,3	9,6	6,4	5,3	6,9	4,3	2,9
24	50,2	55,4	59,6	53,8	52,8	56,8	56,8	49,2
25	33,1	37,8	42,2	32,7	36,1	40,6	40,0	42,8
26	59,1	63,7	68,2	59,5	59,2	63,3	63,9	56,9
27	41,8	42,6	49,6	38,5	40,2	44,5	43,4	39,6

b) Messergebnisse für Zielgröße Variationskoeffizient der Peakflächen (n=3, Angaben in %):

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
1	28,5	24,6	22,8	25,8	27,5	24,9	20,4	18,9
2	8,23	7,79	9,11	7,54	3,32	3,21	1,50	11,4
3	3,97	3,64	3,77	2,23	3,20	3,04	2,47	6,68
4	1,77	3,96	1,54	1,64	2,21	1,89	1,96	1,54
5	9,95	14,0	11,7	15,4	12,8	11,6	10,3	10,8
6	13,6	21,7	19,4	23,7	21,4	22,0	21,1	19,5
7	13,0	17,1	11,6	16,4	11,7	9,85	10,7	12,4
8	5,70	15,3	7,93	7,10	8,98	8,55	10,2	15,0
9	10,7	17,2	12,0	16,7	16,1	13,3	12,2	14,4
10	35,2	29,6	26,5	31,6	32,1	28,6	36,7	55,7
11	5,48	3,19	1,86	1,71	2,56	3,05	4,88	5,53
12	17,5	19,5	15,1	20,0	15,6	12,4	10,7	6,41
13	2,33	4,00	1,68	2,58	1,93	2,31	1,03	1,30
14	38,9	41,7	36,3	46,4	36,5	36,3	29,1	19,7
15	4,71	7,09	5,50	7,75	6,38	5,63	7,32	7,44
16	30,8	34,0	28,7	38,1	28,9	26,3	22,3	18,1
17	8,99	11,6	10,4	11,8	11,1	9,39	10,5	8,9
18	7,06	8,15	7,14	10,9	8,21	8,00	9,10	12,4

(Fortsetzung folgt)

(Fortsetzung)

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
19	26,3	28,0	27,2	32,5	29,9	29,6	29,8	29,2
20	14,6	15,8	14,5	15,7	13,2	12,6	11,3	11,6
21	13,0	14,2	10,1	13,6	8,77	7,95	7,08	7,42
22	4,98	5,68	4,69	5,87	3,56	3,26	3,64	3,77
23	26,2	36,7	37,1	48,2	38,0	37,8	39,7	73,7
24	1,48	2,76	2,23	3,57	3,18	3,10	3,56	2,56
25	33,7	37,5	31,9	41,3	31,2	29,0	23,2	19,7
26	3,08	5,02	3,50	5,79	3,37	3,51	2,83	2,17
27	7,60	9,60	8,75	12,9	10,5	10,4	12,2	14,7

c) Messergebnisse für Zielgröße Verhältnis von Peakhöhe zu –breite  
(n=3, Angaben in counts/s)

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
1	685	934	1091	933	843	1101	1446	1703
2	604	887	1266	1149	1329	1372	1763	2033
3	1188	1060	845	612	735	914	1026	1188
4	1304	1610	1315	1074	1123	1244	1337	1360
5	412	522	776	551	629	819	867	837
6	326	428	650	483	556	710	831	744
7	1278	1029	976	744	833	1088	1264	1170
8	1130	886	771	598	809	1010	1114	1169
9	1029	677	676	470	579	795	962	994
10	295	421	591	466	466	614	741	713
11	598	773	1207	967	1154	1307	367	1316
12	1296	978	908	741	901	1154	1456	1569
13	1427	1289	1462	1257	1362	1602	1669	1506
14	417	629	843	665	847	1075	1365	1694
15	1276	1096	828	611	782	964	1149	1075
16	675	973	1234	1045	1230	1418	1823	2258
17	1225	1053	876	655	802	921	1108	1020
18	1389	956	1091	899	1004	1335	1538	1416
19	1637	1133	1206	1035	1104	1452	1578	1627
20	1882	1537	1748	1455	1841	2021	2093	1822
21	1735	1215	1361	1146	1300	1669	1837	2006
22	1821	1415	1564	1200	1538	1856	1918	1870
23	179	260	335	229	211	264	249	201
24	706	723	894	699	745	910	1033	940
25	1067	1069	1182	971	1377	1464	1917	2141
26	1347	1167	1019	805	825	1010	1181	1131
27	1436	977	1124	842	1067	1322	1438	1342

Tab. 11-4: Auswertung der Paretdiagramme der standardisierten Effekte  
(Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.)

a) Zielgröße: Mittelwert der Peakflächen

Faktor	Einfluss	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
TEMP	linear	7,403	7,491	10,216	9,933	9,387	8,990	7,601	4,321
	quadratisch	-3,251	4,324	-5,725	-6,599	-5,122	-5,368	-4,703	-4,095
DRUCK	linear	12,261	8,609	9,160	9,029	9,276	8,891	8,257	5,348
	quadratisch	0,016	-1,491	-1,015	-2,066	-1,521	-1,264	-1,428	-2,230
FLOW	linear	-0,648	-0,580	-0,540	-0,766	-0,213	-0,824	-0,034	0,419
	quadratisch	-0,542	-0,259	0,171	-0,192	-0,900	-1,021	-1,174	-0,879
TIME	linear	6,007	4,324	4,699	3,588	4,309	4,506	4,406	4,390
	quadratisch	3,522	1,941	2,252	1,773	2,399	2,576	2,589	2,798

signifikanter Einfluss nachweisbar

b) Zielgröße: Variationskoeffizient der Peakflächen

Faktor	Einfluss	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
TEMP	linear	-3,968	-3,353	-3,402	-3,384	-3,599	-3,319	-3,113	-1,890
	quadratisch	-0,312	-1,073	0,780	1,476	1,028	1,034	0,910	-1,065
DRUCK	linear	-6,481	-6,282	-6,568	-6,528	-5,423	-5,419	-4,043	-2,801
	quadratisch	-1,783	-1,478	-1,921	-1,645	-1,169	-1,234	-0,479	-0,261
FLOW	linear	-1,388	-0,404	-1,273	-1,266	-1,105	-1,164	-2,161	-0,391
	quadratisch	-1,521	-1,073	-0,911	-1,426	-1,104	-1,192	-0,934	0,307
TIME	linear	-0,758	-0,903	-1,212	-1,158	-1,485	-1,681	-0,893	-2,348
	quadratisch	-0,761	-1,895	-1,688	-0,830	-0,735	-0,785	-0,799	-1,065

signifikanter Einfluss nachweisbar

c) Zielgröße: Verhältnis von Peakhöhe zu -breite

Faktor	Einfluss	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
TEMP	linear	1,900	3,892	4,065	3,645	4,378	3,458	1,011	0,971
	quadratisch	-2,852	-4,728	-3,978	-4,171	-3,666	-3,452	-1,566	-2,402
DRUCK	linear	8,136	4,303	-0,279	-0,903	-1,204	-1,012	-1,641	-2,923
	quadratisch	6,272	-0,625	0,706	0,333	0,680	1,750	0,221	-0,626
FLOW	linear	0,224	0,054	0,124	0,112	0,294	0,227	0,300	0,421
	quadratisch	-1,203	-1,625	-1,052	-0,912	-1,397	-1,497	-1,252	-1,109
TIME	linear	11,967	7,236	2,964	2,893	3,425	3,745	4,276	3,468
	quadratisch	8,142	3,836	2,327	2,008	2,231	2,856	2,943	2,410

signifikanter Einfluss nachweisbar

### 11.3.2 Überprüfung der Versorgung mit Helium als Make-up-Gas sowie Überprüfung der Zugabe von Wasserstoff und Sauerstoff zum Plasma

#### Aufarbeitung:

Eine TTPeT-Standardlösung (200 ng Sn/mL) wurde als Verdünnung in Hexan erstellt und mittels GC-AED untersucht. Die von den Abschnitt 11.2.1.2 genannten Geräteparametern abweichenden Bedingungen sind im Folgenden dargestellt:

#### Gaschromatographische Trennbedingungen:

Anzahl der Messungen: 3

Atomemissionsspektrometrische Detektionsbedingungen:

- Helium Make-up-Fluss: 1) Überprüfung der Heliumversorgung: Einstellungen entsprechend des Versuchsplans  
2) Überprüfung der Reagenzgaszugabe: 240 mL/min (gemessen am „Cavity Vent“)  
40 mL/min (gemessen am „Purge Vent“)
- Wasserstoff: 1) Überprüfung der Heliumversorgung: 45 psi  
2) Überprüfung der Reagenzgaszugabe: Einstellungen entsprechend des Versuchsplans
- Sauerstoff: 1) Überprüfung der Heliumversorgung: 30 psi  
2) Überprüfung der Reagenzgaszugabe: Einstellungen entsprechend des Versuchsplans

Auswertung:

Die Chromatogramme wurden manuell integriert. Von den Peakflächen der je drei Injektionen einer Messung wurden die Mittelwerte sowie die Variationskoeffizienten für jede Organozinnverbindung ermittelt.

Messergebnisse:

Die bei der Optimierung der atomemissionsspektrometrischen Detektion erzielten Messergebnisse Mittelwert und Variationskoeffizient der Peakflächen sind den Tabellen 11-5a und b zu entnehmen.

Tab. 11-5: Optimierung der atomemissionsspektrometrischen Detektion  
a) Überprüfung der Versorgung mit Helium als Make-up-Gas

Versuch	Heliumfluss, gemessen am Cavity Vent [mL/min]	Heliumfluss, gemessen am Purge Vent [mL/min]	Mittelwert der absoluten Peakfläche (n=3) [counts x s]	Variations- koeffizient [%]
1	230,7	42,3	400,3	1,86
2	197,4	64,0	202,7	1,03
3	272,7	50,9	202,4	0,66
4	275,3	39,8	186,8	1,96
5	200,0	52,9	176,7	1,12
6	224,3	60,0	262,6	2,97
7	274,1	60,6	184,7	1,13
7	274,1	60,9	187,4	1,31
8	202,0	40,8	194,6	0,84
9	230,7	50,6	304,0	1,77

b) Überprüfung der Zugabe der Reagenzgase Wasserstoff und Sauerstoff zum Plasma

Versuch	H <sub>2</sub> -Zugabe [psi]	O <sub>2</sub> -Zugabe [psi]	Mittelwert der absoluten Peakfläche (n=3) [counts x s]	Variations- koeffizient [%]
1	30	20	559,8	2,15
2	30	40	518,3	0,87
3	30	60	433,5	2,82
4	45	20	595,2	1,66
5	45	40	464,1	3,64
6	45	60	346,5	3,24
7	60	20	523,9	1,81
8	60	40	344,9	8,88
9	60	60	224,7	2,52

### 11.3.3 Überprüfung der Reaktionsbedingungen während der Derivatisierung

#### Aufarbeitung:

Zur Simulierung einer Extraktion mit 20 mL des Tropolon nach Maßgabe des Versuchsplans nach Box und Behnken von 4 Faktoren auf 3 Stufen (vgl. Tabelle 4-1) enthaltenden Extraktionsmittels wurde eine Lösung des Tropolons in Ethylacetat mit dem 20fachen dieser Konzentration hergestellt. Der Faktor 20 berücksichtigte dabei die Aufkonzentrierung des Tropolongehalts beim Einengen des Extraktionsmittels nach der Extraktion. 50 mL Acetatspuffer (0,1 mol/L, pH-Wert nach Maßgabe des Versuchsplans) wurden mit 1 mL der oben genannten Tropolonlösungen versetzt. Dazu wurde eine Organozinnstandardlösung (160 ng Sn je OZV) gegeben. Die Derivatisierung erfolgte unter Schütteln durch dreimalige Zugabe von 1 mL NaBEt<sub>4</sub>-Lösung in Wasser (Konzentration nach Maßgabe des Versuchsplans) im Abstand der Reaktionszeit nach Maßgabe des Versuchsplans. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in Abschnitt 11.2.1.2 für den Arbeitsbereich 5-500 ng Sn/g beschrieben. Die von den Abschnitt 11.2.1.2 genannten Geräteparametern abweichenden Bedingungen sind im Folgenden dargestellt:

#### Atomemissionsspektrometrische Detektionsbedingungen:

Helium Make-up-Fluss: 230 mL/min (gemessen am „Cavity Vent“)  
 Wellenlänge: 326 nm (Sn), 193 nm (C)  
 Wasserstoff: 45 psi  
 Sauerstoff: 30 psi

#### Auswertung:

Die Chromatogramme wurden manuell integriert. Von den Peakflächen der je zwei Injektionen einer Messung wurden die Mittelwerte der auf TTPeT bezogenen relativen Peakflächen für jede Organozinnverbindung ermittelt. Unter Anwendung einer am gleichen Arbeitstag erstellten Kalibrierung (5 bis 500 ng Sn je OZV, n=11, Derivatisierungsbedingungen: pH 5,00, 1 g/100 g NaBEt<sub>4</sub>, 10 min Reaktionszeit, quadratische Regression) wurden die Wiederfindungsraten ermittelt.

#### Messergebnisse:

Die bei der Überprüfung der Reaktionsbedingungen der Derivatisierung mittels des Versuchsplans erzielten Messergebnisse für die Wiederfindungsraten sind Tabelle 11-6 zu entnehmen.

Tab. 11-6: Überprüfung der Derivatisierung mittels Box-Behnken-Plan  
 (Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.):  
 Wiederfindungsraten (Angaben in %)

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
1	98,6	98,2	97,0	99,6	89,7	96,4	96,2	99,2
2	108,3	102,4	101,0	108,6	116,3	102,7	99,2	96,0
3	104,7	103,0	100,0	99,5	86,3	100,0	96,8	98,3
4	64,6	84,3	81,4	90,9	100,5	84,7	86,2	97,8
5	87,2	90,1	89,3	95,7	105,4	91,9	91,3	96,4
6	95,8	103,2	99,8	111,9	117,1	103,0	96,1	94,0
7	110,6	106,3	106,5	113,7	121,0	105,2	105,2	97,2
8	113,4	110,3	110,8	119,3	124,6	108,9	104,8	95,7
9	100,8	106,5	106,3	113,9	116,1	105,5	104,1	98,4

(Fortsetzung folgt)



(Fortsetzung)

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
10	103,9	103,0	103,1	104,8	103,3	103,1	98,6	99,3
11	104,3	106,8	106,8	114,5	123,9	105,5	98,6	88,4
12	111,6	110,1	111,0	112,0	109,3	107,0	101,2	93,9
13	117,2	109,6	113,3	116,6	128,1	108,7	105,5	93,9
14	119,1	113,3	113,7	118,7	128,8	111,1	103,5	98,0
15	88,0	88,5	91,7	96,8	113,0	90,2	90,7	101,9
16	109,1	104,7	106,7	113,6	127,0	107,4	101,7	100,2
17	55,4	106,2	80,4	110,7	118,8	104,3	74,5	79,5
18	104,8	104,3	105,4	110,5	121,5	104,8	101,0	99,4
19	98,1	96,6	98,1	98,6	119,3	99,3	98,2	101,5
20	97,0	96,5	97,4	99,8	125,9	99,2	97,6	98,4
21	97,7	100,3	99,2	98,6	113,1	102,9	97,4	103,8
22	100,6	100,9	102,3	105,8	131,6	105,6	103,4	101,8
23	96,0	102,2	102,7	107,6	151,3	106,2	104,0	103,8
24	61,8	87,0	87,2	96,1	130,0	91,4	88,8	106,8
25	102,2	99,6	101,1	105,3	134,8	104,8	101,4	99,9
26	93,3	96,3	98,0	102,5	132,3	100,6	101,7	105,2
27	101,5	101,7	102,9	108,3	135,5	107,3	107,2	106,2

#### 11.3.4 Optimierung der Extraktion von Butylzinnverbindungen aus Sedimenten mittels Versuchsplanung

##### Aufarbeitung:

Je durchzuführendem Versuch wurden 1,000 g des Sediments „SHB IV-Material“ eingewogen. Die Zugabe von Salzsäure und einem Hexan/Ethylacetat-Lösungsmittelgemisch erfolgte nach Maßgabe des Versuchsplans nach Box und Behnken von 4 Faktoren auf 3 Stufen (vgl. Tabelle 4-1). Eine Lösung der Wiederfindungsstandards wurde in die Salzsäurephase gegeben (MHT: ca. 250 ng Sn/g, DHT: ca. 350 ng Sn/g, TPT: ca. 300 ng Sn/g, TTPT: ca. 100 ng Sn/g). Nach 30 min Äquilibrierungszeit wurde die Suspension 15 min mit Ultraschall behandelt und anschließend zentrifugiert. Die organische Phase wurde bis auf 5 mL in ein Derivatisierungsgefäß gegeben und mit frischer Hexan/Ethylacetat-Lösung nach Maßgabe des Versuchsplans auf das ursprüngliche Volumen ergänzt. Nach weiteren zwei Teilextraktionen entsprechend den Maßgaben des Versuchsplans erfolgte die weitere Aufarbeitung wie in Abschnitt 11.2.1.2 für den Arbeitsbereich 5-500 ng Sn/g beschrieben. Die Untersuchung mittels GC-AED erfolgte wie in Abschnitt 11.3.3 beschrieben.

##### Auswertung:

Die Chromatogramme wurden manuell integriert. Von den Peakflächen der je zwei Injektionen einer Messung wurden die Mittelwerte der absoluten Peakflächen für jede Organozinnverbindung ermittelt und im Fall der Butylzinnverbindungen eine Korrektur der Peakflächen zur Berücksichtigung der von 1,000 g abweichenden Einwaage des Sediments durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde jede mittlere Peakfläche in Prozent der höchsten mittleren Peakfläche des jeweiligen Analyten innerhalb des Versuchsplans angegeben.

##### Messergebnisse:

Die bei der Optimierung der Probenaufgabe mittels des Versuchsplans erzielten Messergebnisse für die mittleren Peakflächen sind Tabelle 11-7 zu entnehmen. Die mittels Paretodiagramm der standardisierten Effekte auf die einzelnen Zielgrößen ermittelten Werte sind Tabelle 11-8 zu entnehmen.

Tab. 11-7: Optimierung der Extraktion mittels Box-Behnken-Plan (4 Faktoren, 3 Stufen, 3 Blöcke) (Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.): Mittlere relative Peakflächen (n=2) (Angaben in %)

Versuch	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
1	9,90	93,8	93,2	77,8	21,6	100,0	65,9	87,8
2	100,0	94,2	94,5	86,3	73,2	52,9	84,6	92,3
3	41,9	94,0	93,0	75,3	82,1	66,8	59,0	68,1
4	89,1	100,0	100,0	100,0	92,8	55,7	87,2	100,0
5	1,13	83,1	87,2	94,6	1,90	38,9	39,8	92,1
6	1,39	81,2	86,3	95,1	4,06	43,8	57,4	94,4
7	73,6	64,2	69,1	70,6	54,7	41,4	53,6	71,8
8	74,2	73,6	75,1	84,1	55,7	48,6	74,6	72,7
9	90,3	85,2	85,5	82,4	100,0	62,5	68,5	85,3
10	0,67	72,8	80,0	77,8	0,66	40,1	37,4	91,2
11	11,9	64,0	67,9	72,6	55,5	23,6	38,1	87,3
12	40,4	30,7	29,6	38,1	33,1	21,0	38,2	39,7
13	8,98	17,5	17,2	22,2	6,78	13,7	23,8	5,9
14	68,9	71,6	75,4	81,9	75,1	65,1	63,0	81,9
15	52,4	84,8	88,0	77,8	83,5	53,1	70,8	88,5
16	85,8	84,0	83,5	82,7	85,2	55,8	58,1	90,2
17	74,7	90,4	90,0	82,7	85,9	43,6	59,8	90,4
18	79,1	83,4	82,0	89,4	81,1	65,4	66,9	83,6
19	25,5	76,3	75,0	67,2	48,5	63,1	56,5	71,7
20	72,1	86,7	87,2	88,3	82,0	58,1	71,4	94,0
21	51,8	83,2	83,0	67,1	87,0	87,2	63,7	58,2
22	98,2	87,2	89,0	92,6	89,4	73,4	100,0	96,3
23	1,01	74,1	78,9	99,7	2,45	40,0	36,0	90,2
24	0,00	70,8	77,4	86,7	1,96	40,3	43,5	91,7
25	62,1	52,8	67,8	63,0	65,0	51,4	47,1	78,6
26	79,0	63,6	60,5	73,0	65,3	56,2	45,4	76,4
27	76,6	82,2	85,2	91,6	85,2	51,7	73,5	91,8

Tab. 11-8: Auswertung der Paretdiagramme der standardisierten Effekte (Organozinnverbindungen sind in der Reihenfolge ihrer Elution aufgeführt.)

Faktor	Einfluss	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	TTBT	DHT
C_HCL	linear	2,904	-0,042	0,059	1,659	1,755	-2,540	2,338	1,138
	quadratisch	2,860	1,042	1,303	3,322	1,836	-0,851	0,968	2,033
V_HCL	linear	1,280	1,130	0,484	0,114	1,233	-1,250	0,302	-0,111
	quadratisch	0,541	-1,220	-1,405	-0,440	0,730	-0,955	0,492	-0,990
%_ETAC	linear	4,455	-4,915	-4,872	-4,956	2,966	0,143	0,846	-3,882
	quadratisch	4,820	6,310	4,807	2,623	5,898	4,833	5,572	1,785
V_ORG	linear	1,278	1,122	0,770	0,677	0,853	0,832	1,617	0,045
	quadratisch	0,321	-1,160	-1,096	-0,408	0,274	-0,537	-0,881	-0,336

signifikanter Einfluss nachweisbar

### 11.3.5 Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion

#### Aufarbeitung:

Je durchzuführendem Versuch wurden 1,000 g des Sediments „SHB-IV, < 0,2 mm“ eingewogen. Eine Lösung der internen Standards wurde in die Salzsäurephase gegeben (MHT: ca. 250 ng Sn/g, DHT: ca. 350 ng Sn/g, TPT: ca. 300 ng Sn/g, TTPT: ca. 100 ng Sn/g). Nach

18 h Äquibrierungszeit wurden 6 mL Salzsäure (4 mol/L) und 15 mL Hexan/Ethylacetat (60/40, v/v) zugegeben und die Suspension nach kräftigem Schütteln nach Maßgabe der Tabelle 11-9 mit Ultraschall behandelt und anschließend zentrifugiert. 10 mL der organischen Phase wurden in ein Derivatisierungsgefäß gegeben und das ursprüngliche Volumen der organischen Phase mit frischer Hexan/Ethylacetat-Lösung ergänzt. Die Behandlung mit Ultraschall, Zentrifugation, Abnahme der organischen Phase und Zugabe frischer Hexan/Ethylacetat-Lösung wurde noch viermal durchgeführt. Die organischen Phasen wurden nicht gesammelt, sondern getrennt, wie in Abschnitt 11.2.1.2 für den Arbeitsbereich 5-500 ng Sn/g beschrieben, aufgearbeitet. Die Untersuchung mittels GC-AED wurde wie in Abschnitt 11.3.3 erläutert, durchgeführt.

#### Auswertung:

Die Chromatogramme wurden manuell integriert. Von den Peakflächen der je zwei Injektionen einer Messung wurden die Mittelwerte der absoluten Peakflächen für jede Organozinnverbindung ermittelt und im Fall der Butylzinnverbindungen eine Korrektur der Peakflächen zur Berücksichtigung der von 1,000 g abweichenden Einwaage des Sediments durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde jede mittlere Peakfläche in Prozent der Summe der Peakflächen der zusammengehörigen Teilextraktionen angegeben.

#### Messergebnisse:

Die bei der Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion erzielten Messergebnisse für die Peakflächenanteile sind Tabelle 11-9 zu entnehmen.

Tab. 11-9: Prüfung auf Vollständigkeit der Extraktion: Peakflächenanteile der Teilextraktionen bezogen auf den gesamten extrahierten Anteil der einzelnen Organozinnverbindungen (Angaben in %)

Extraktionsverfahren	Behandlungsdauer	Teilextraktion	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	DHT
Ultraschallbehandlung bei jeder Teilextraktion	15 min Ultraschall	1	49,6	71,5	41,5	70,4	62,9	60,6	47,6
		2	19,6	23,2	38,4	23,5	25,1	32,3	42,9
		3	15,7	4,51	13,2	4,47	8,05	5,73	7,89
		4	8,19	0,76	5,36	1,14	2,80	1,05	1,18
		5	6,89	0,00	1,51	0,43	1,19	0,27	0,41
	30 min Ultraschall	1	48,2	72,5	47,2	69,8	64,3	64,1	54,9
		2	18,9	22,6	35,5	24,2	24,1	29,3	37,0
		3	16,0	4,10	11,3	4,48	8,48	5,58	6,92
		4	8,46	0,80	4,77	1,03	2,19	1,04	1,18
		5	8,46	0,00	1,22	0,51	1,00	0,00	0,00
	45 min Ultraschall	1	45,9	73,4	53,5	71,2	64,7	66,0	63,0
		2	21,6	22,0	34,3	22,8	23,5	27,9	31,2
		3	15,0	3,99	9,39	4,43	7,93	5,38	5,01
		4	11,0	0,68	1,93	0,99	2,78	0,79	0,81
		5	6,52	0,00	0,80	0,60	1,12	0,00	0,00
	60 min Ultraschall	1	45,5	75,1	64,1	75,5	68,0	74,1	73,2
		2	21,0	20,4	28,4	20,0	22,0	21,7	22,4
		3	13,6	3,76	5,81	3,66	6,42	3,41	3,69
		4	11,4	0,78	1,71	0,91	2,33	0,75	0,72
		5	8,53	0,00	0,00	0,00	1,27	0,00	0,00

(Fortsetzung folgt)

(Fortsetzung)

Extraktionsverfahren	Behandlungsdauer	Teil-extraktion	MBT	TPT	TTPT	DBT	MHT	TBT	DHT
Ultraschallbehandlung nur bei der ersten und letzten Teilextraktion	15 min Ultraschall	1	58,7	84,6	64,5	84,5	77,3	80,5	74,2
		2	15,6	11,2	12,8	11,0	13,8	13,4	15,6
		3	8,59	2,82	6,07	2,79	4,55	3,50	5,63
		4	10,3	1,38	9,53	1,76	3,27	2,12	3,63
		5	6,87	0,00	7,12	0,00	1,17	0,49	0,95
	30 min Ultraschall	1	47,6	74,6	45,7	74,5	66,3	63,1	52,2
		2	23,9	19,5	22,4	19,3	23,2	26,2	29,6
		3	14,6	4,62	12,0	4,73	7,27	7,66	12,8
		4	8,56	1,29	9,97	1,51	2,30	2,15	4,50
		5	5,39	0,00	9,93	0,00	0,94	0,95	0,90
	45 min Ultraschall	1	43,9	74,2	53,4	74,6	65,9	70,1	62,1
		2	28,7	19,5	19,2	19,0	22,5	20,5	20,5
		3	15,1	5,1	11,6	4,89	7,76	7,11	12,6
		4	8,32	1,17	8,78	1,53	2,80	1,94	4,02
		5	3,97	0,00	6,97	0,00	1,05	0,36	0,75
	60 min Ultraschall	1	43,7	75,4	56,2	76,3	70,0	71,1	65,2
		2	27,9	18,6	18,9	18,0	20,2	19,6	20,3
		3	14,6	4,62	11,1	4,24	6,94	7,15	10,4
		4	8,00	1,39	7,39	1,46	2,84	2,20	3,37
		5	5,76	0,00	6,41	0,00	0,00	0,00	0,66

TTBT: nicht nachweisbar

### 11.3.6 Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der EURACHEM-Empfehlung

#### Aufarbeitung:

Zur Herstellung der Injektionslösungen wurde ein blindwertfreies Sediment entsprechend der Methode zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimenten extrahiert, derivatisiert und der erhaltene Extrakt aufgereinigt (vgl. Abschnitt 11.2.1.2). Zu 1 mL des Sedimentextraktes (entsprechend einer Einwaage von 1 g) wurden Anteile einer derivatisierten Organozinnstandardlösung zugegeben, so dass Konzentrationen entsprechend 0,25 bis 20 ng Sn/g je Analyt vorlagen. Zusätzlich wurde der Normierungsstandard TTPeT (200 ng Sn) zudotiert. Nach Einengen der so vorbereiteten Injektionslösungen auf ein einheitliches Volumen von 1,1 mL – dies entsprach den Konzentrationsverhältnissen der für den unteren Arbeitsbereich bis 500 ng Sn/g aufbereiteten Sedimente – wurden die einzelnen Injektionslösungen jeweils sechs mal injiziert. Die Untersuchung mittels GC-AED erfolgte wie in Abschnitt 11.3.3 beschrieben.

#### Auswertung:

Die Chromatogramme wurden manuell integriert. Von den Peakflächen der je sechs Injektionen einer Messung wurden die Variationskoeffizienten der auf TTPeT bezogenen normierten Peakflächen der Mehrfachinjektion berechnet.

#### Messergebnisse:

Die bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der EURACHEM-Empfehlung erzielten Messergebnisse für die Variationskoeffizienten sind Tabelle 11-10 zu entnehmen.

Tab. 11-10: Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der EURACHEM-Empfehlung: Variationskoeffizienten der einzelnen Organozinnverbindungen (Angaben in %)

MBT		DBT		TBT		TTBT	
Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]
29,4	1,22	29,5	0,84	28,8	0,92	27,9	0,93
17,6	1,79	17,7	1,02	17,3	1,28	16,8	1,15
5,97	2,09	6,01	1,57	5,86	1,16	5,68	1,02
2,99	1,80	3,00	1,62	2,93	1,69	2,84	1,72
1,22	2,45	1,23	2,58	1,20	2,24	1,17	1,93
0,59	3,05	0,59	3,41	0,58	4,17	0,56	4,80
0,26	4,27	0,27	6,31	0,26	5,79	0,25	6,84

### 11.3.7 Vorversuche mit Seesand als Matrix

#### Aufarbeitung:

Ausgeglühter Seesand wurde mit ausgesuchten Komponenten dotiert (vgl. Abschnitt 6.2.3) und nach Abschnitt 11.2.1 zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimentproben aufgearbeitet. Die Zugabe einer Standardlösung der Butylzinnverbindungen und der Wiederfindungsstandards (je 200 ng Sn) erfolgte zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Aufarbeitung:

- 1) direkt zur Seesandprobe, Äquilibration über Nacht, anschließend Extraktion
- 2) nach der Extraktion zum Acetatpuffer
- 3) zu der in das Derivatisierungsgefäß eingewogenen Seesandprobe, Aufarbeitung ohne vorherige Extraktion

Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in Abschnitt 11.2.1.2 für den Arbeitsbereich 5 bis 500 ng Sn/g beschrieben. Zum Vergleich wurden undotierte Seesandproben in gleicher Weise aufgearbeitet.

#### Auswertung:

Der Gehalt an Organozinnverbindungen in den einzelnen Seesandproben wurde mittels einer externen Kalibrierung (5 bis 500 ng Sn/g, quadratische Regression) ermittelt und so die mittlere Wiederfindungsrate sowie die Standardabweichung von drei Aufarbeitungen unter Wiederholbedingungen berechnet.

#### Messergebnisse:

Die bei den Vorversuchen mit Seesand als Matrix erzielten Messergebnisse für die Wiederfindungsrate sowie die Standardabweichung und Variationskoeffizienten sind der folgenden Tabelle 11-11 in Abhängigkeit der dotierten Komponente und dem Zeitpunkt der Organozinn-Zugabe zu entnehmen.

Tab. 11-11: Wiederfindungsraten der Organozinnverbindungen, ermittelt in Vorversuchen mit Seesand als Matrix

		<b>MBT</b>			<b>MHT</b>		
		Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]	Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]
Seesand	OZ-Zugabe vor Extraktion	101,3	4,4	4,2	104,3	4,4	3,9
S		419,2	472,9	112,8	529,4	653,0	123,3
MKW		96,0	12,1	12,6	123,3	4,1	3,4
MKW/S		263,2	159,8	60,7	340,2	242,6	71,3
Pb		101,5	4,0	3,9	101,7	3,5	3,4
HS		86,5	30,3	35,0	126,2	37,4	29,6
HS/Pb		81,6	28,8	35,2	116,1	32,0	27,5
Seesand	OZ-Zugabe nach Extraktion	99,7	2,3	2,3	99,1	1,6	1,6
S		270,4	220,3	81,5	321,7	278,4	86,5
MKW		91,9	6,9	7,5	109,7	3,3	3,0
MKW/S		133,7	36,1	27,0	162,3	21,9	13,5
Pb		94,3	1,5	1,6	96,1	3,2	3,3
HS		75,1	1,9	2,5	83,4	3,8	4,6
HS/Pb		70,7	5,3	7,5	80,3	0,7	0,8
Seesand	simultane Extraktion und Derivatisierung	99,5	1,4	1,4	99,4	2,3	2,3
S		507,9	327,5	64,5	638,4	449,6	70,4
MKW		82,5	6,8	8,2	71,4	6,3	8,8
MKW/S		233,8	171,1	73,2	247,1	186,1	75,3
Pb		238,8	106,5	44,6	231,3	64,5	27,9
HS		36,5	17,6	48,3	29,3	15,1	51,3
HS/Pb		29,3	6,5	22,3	19,7	5,6	28,3

		<b>DBT</b>			<b>DHT</b>		
		Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]	Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]
Seesand	OZ-Zugabe vor Extraktion	101,1	3,8	3,7	100,4	0,8	0,8
S		417,5	480,8	115,1	269,2	301,8	112,1
MKW		107,0	2,3	2,2	91,3	2,8	3,1
MKW/S		290,6	194,5	66,9	158,9	118,9	74,8
Pb		100,0	1,4	1,4	99,7	1,2	1,2
HS		77,1	22,7	29,4	80,1	30,2	37,7
HS/Pb		73,8	18,6	25,2	84,5	24,2	28,7
Seesand	OZ-Zugabe nach Extraktion	98,7	1,2	1,3	99,7	0,5	0,5
S		275,9	227,4	82,4	194,7	156,4	80,3
MKW		100,9	0,9	0,9	92,4	6,4	7,0
MKW/S		144,0	27,3	19,0	91,3	7,9	8,7
Pb		93,9	2,5	2,7	99,3	0,5	0,5
HS		83,3	4,8	5,7	97,3	25,7	26,4
HS/Pb		80,0	6,5	8,1	85,8	1,4	1,6

(Fortsetzung folgt)

(Fortsetzung)

		<b>DBT</b>			<b>DHT</b>		
		Wiederfindungsrate	Standardabweichung	Variationskoeffizient	Wiederfindungsrate	Standardabweichung	Variationskoeffizient
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Seesand	simultane Extraktion und Derivatisierung	99,3	1,8	1,8	99,8	1,3	1,3
S		503,4	323,1	64,2	401,1	270,1	67,3
MKW		80,8	9,7	12,0	72,8	17,6	24,2
MKW/S		231,8	166,7	71,9	142,8	101,0	70,7
Pb		192,1	40,2	20,9	116,8	3,3	2,8
HS		36,2	19,4	53,6	12,4	7,6	61,7
HS/Pb		40,6	14,2	35,0	10,1	4,3	43,2

		<b>TBT</b>			<b>TPT</b>		
		Wiederfindungsrate	Standardabweichung	Variationskoeffizient	Wiederfindungsrate	Standardabweichung	Variationskoeffizient
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Seesand	OZ-Zugabe vor Extraktion	101,1	2,9	2,8	101,4	4,6	4,5
S		425,4	492,3	115,7	330,2	342,5	103,7
MKW		103,0	8,2	7,9	87,9	18,6	21,2
MKW/S		286,8	191,4	66,7	222,1	108,0	48,6
Pb		93,9	6,4	6,9	88,3	12,5	14,2
HS		91,8	6,7	7,3	78,6	13,8	17,5
HS/Pb		88,0	6,8	7,8	74,1	14,6	19,7
Seesand	OZ-Zugabe nach Extraktion	99,3	1,5	1,5	99,2	2,0	2,0
S		310,6	269,4	86,8	270,8	221,4	81,7
MKW		103,1	4,0	3,9	98,3	6,2	6,3
MKW/S		151,9	23,3	15,3	138,7	34,9	25,2
Pb		94,5	1,3	1,3	93,8	1,5	1,6
HS		92,4	2,5	2,7	86,9	3,3	3,8
HS/Pb		88,8	2,9	3,3	81,5	7,4	9,1
Seesand	simultane Extraktion und Derivatisierung	99,2	1,4	1,4	99,6	1,5	1,5
S		620,5	426,6	68,7	515,9	332,7	64,5
MKW		84,0	13,3	15,9	86,1	13,1	15,2
MKW/S		265,0	205,3	77,5	239,0	171,2	71,6
Pb		173,2	61,8	35,7	231,7	113,3	48,9
HS		65,3	18,9	29,0	73,9	20,0	27,0
HS/Pb		61,2	17,2	28,1	73,3	16,6	22,7

		<b>TTBT</b>			<b>TTPT</b>		
		Wiederfindungsrate	Standardabweichung	Variationskoeffizient	Wiederfindungsrate	Standardabweichung	Variationskoeffizient
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Seesand	OZ-Zugabe vor Extraktion	100,4	2,2	2,2	99,2	4,5	4,5
S		428,3	506,4	118,2	678,2	894,6	131,9
MKW		130,2	8,2	6,3	151,5	40,5	26,7
MKW/S		374,0	295,3	78,9	456,9	444,2	97,2
Pb		100,6	4,0	4,0	122,3	29,4	24,0
HS		103,8	5,5	5,3	125,4	32,0	25,5
HS/Pb		103,4	6,7	6,4	119,9	33,3	27,8

(Fortsetzung folgt)

(Fortsetzung)

		TTBT			TTPT		
		Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]	Wiederfindungsrate [%]	Standardabweichung [%]	Variationskoeffizient [%]
Seesand	OZ-Zugabe nach Extraktion	99,2	1,5	1,5	99,4	2,1	2,1
S		291,7	251,6	86,2	287,5	239,1	83,2
MKW		108,6	3,1	2,9	102,3	4,0	4,0
MKW/S		159,1	21,3	13,4	122,4	18,9	15,5
Pb		95,0	1,4	1,5	94,7	0,8	0,9
HS		77,3	2,5	3,2	62,2	7,5	12,1
HS/Pb		77,9	5,0	6,4	58,0	1,9	3,3
Seesand	simultane Extraktion und Derivatisierung	99,1	1,8	1,9	99,4	1,9	1,9
S		532,5	349,4	65,6	502,3	319,6	63,6
MKW		90,7	12,4	13,7	91,8	12,0	13,0
MKW/S		270,2	205,9	76,2	262,1	185,1	70,6
Pb		132,2	36,4	27,5	175,8	46,5	26,4
HS		12,0	2,2	18,5	21,3	12,1	56,7
HS/Pb		9,1	1,9	20,5	18,7	6,0	32,0

### 11.3.8 Modellversuche

#### Aufarbeitung:

Das Sediment „Spülfeld Bremerhaven“ wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen ausgewählter Verbindungen versetzt (vgl. Tabellen 6-5, 6-6, 6-8, 6-9, 6-11 und 6-13) und diese in die Sedimentmatrix eingearbeitet (vgl. Abschnitt 6.2.4.2). Jede so erhaltene Probe wurde nach Abschnitt 11.2.1 zur Bestimmung der Butylzinnverbindungen in Sedimentproben dreimal unter Wiederholbedingungen für beide Arbeitsbereiche (5 bis 500 ng Sn/g und 50 bis 5000 ng Sn/g) aufgearbeitet. Bei den Modellversuchen mit je einer Matrixkomponente erfolgte die Aufarbeitung der Probensätze mit einer bestimmten Komponente randomisiert.

#### Auswertung:

Die Bestimmung der Butylzinngehalte erfolgte unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens sowie zum Vergleich mittels einer externen Kalibrierung (5 bis 500 ng Sn/g, quadratische Regression) unter Korrektur der für die Wiederfindungsstandards ermittelten Wiederfindungsraten. Für die Auswertung wurden der Mittelwert der Einzelgehalte sowie die Standardabweichung berechnet. Dabei wurde in Abhängigkeit des zugegebenen Gehalts der zugegebenen ausgesuchten Komponente ein Faktor zur „Verdünnung“ des Sediments berücksichtigt. Die Butylzinngehalte wurden einheitlich auf Trockensubstanz bezogen berechnet.

#### Messergebnisse:

Die bei den Modellversuchen erzielten Messergebnisse für die Butylzinngehalte sowie die Standardabweichung und Variationskoeffizienten sind den folgenden Tabellen 11-12 und 11-13 in Abhängigkeit der dotierten Komponenten zu entnehmen. Für TTBT konnten keine Ergebnisse erzielt werden, da dieser Analyt im Sediment nicht nachweisbar war.



Tab. 11-12: In Modellversuchen mit einer Matrixkomponente ermittelte Butylzinngehalte:  
a) Ergebnisse für MBT

Sediment- bezeichnung	MBT (Standardaddition)			MBT (externe Kalibrierung)		
	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]
Pb-0	37,9	10,91	4,1	32,2	3,95	1,3
Pb-1	35,4	9,22	3,3	32,6	5,23	1,7
Pb-2	37,7	5,68	2,1	32,7	1,23	0,4
Pb-3	36,7	2,64	1,0	32,0	3,17	1,0
Pb-4	37,7	5,49	2,1	31,9	0,77	0,2
HS-0	35,1	6,38	2,2	31,1	2,16	0,7
HS-1	35,0	7,13	2,5	30,3	5,63	1,7
HS-2	34,0	7,32	2,5	28,1	1,57	0,4
HS-3	34,3	2,48	0,9	23,9	0,76	0,2
HS-4	33,6	6,89	2,3	24,1	0,48	0,1
S-0	37,5	3,22	1,2	32,3	2,60	0,8
S-1	37,5	3,42	1,3	31,5	2,31	0,7
S-2	40,3	4,15	1,7	32,8	4,18	1,4
S-3	36,3	2,99	1,1	31,4	1,69	0,5
S-4	38,9	6,55	2,5	32,0	5,66	1,8
MKW-0	38,8	8,26	3,2	33,1	7,01	2,3
MKW-1	40,1	6,46	2,6	28,9	2,05	0,6
MKW-2	37,6	3,36	1,3	28,0	3,46	1,0
MKW-3	40,0	8,54	3,4	28,7	3,52	1,0
MKW-4	42,1	9,06	3,8	29,0	1,84	0,5

b) Ergebnisse für DBT

Sediment- bezeichnung	DBT (Standardaddition)			DBT (externe Kalibrierung)		
	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]
Pb-0	24,4	14,45	3,5	28,0	7,77	2,2
Pb-1	22,7	11,85	2,7	33,4	24,87	8,3
Pb-2	25,7	12,81	3,3	28,6	6,88	2,0
Pb-3	24,4	8,74	2,1	29,1	9,31	2,7
Pb-4	26,8	2,79	0,7	29,9	10,29	3,1
HS-0	24,7	6,79	1,7	27,0	5,47	1,5
HS-1	23,9	4,45	1,1	27,5	8,26	2,3
HS-2	23,0	7,44	1,7	27,0	11,31	3,1
HS-3	20,4	2,58	0,5	17,3	2,52	0,4
HS-4	18,5	1,33	0,2	16,4	1,51	0,2
S-0	24,9	5,02	1,3	28,8	8,33	2,4
S-1	26,1	10,51	2,7	29,1	4,85	1,4
S-2	26,9	7,97	2,1	33,5	21,72	7,3
S-3	26,0	6,90	1,8	35,3	13,35	4,7
S-4	26,4	13,98	3,7	34,8	16,71	5,8
MKW-0	26,7	7,26	1,9	30,9	20,01	6,2
MKW-1	26,6	7,56	2,0	31,7	5,54	1,8
MKW-2	25,8	8,76	2,3	32,2	9,63	3,1
MKW-3	26,5	6,53	1,7	32,6	7,23	2,4
MKW-4	28,2	5,85	1,7	34,2	4,62	1,6

## c) Ergebnisse für TBT

Sediment- bezeichnung	TBT (Standardaddition)			TBT (externe Kalibrierung)		
	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]
Pb-0	94,7	0,57	0,5	98,0	3,95	3,9
Pb-1	93,5	10,04	9,4	95,1	7,73	7,3
Pb-2	99,2	12,99	12,9	96,4	11,48	11,1
Pb-3	94,9	6,34	6,0	92,0	6,54	6,0
Pb-4	105,7	11,63	12,3	102,1	8,61	8,8
HS-0	94,5	7,97	7,5	93,1	4,18	3,9
HS-1	93,0	1,04	1,0	91,6	4,14	3,8
HS-2	85,7	2,99	2,6	91,3	4,33	4,0
HS-3	88,8	6,29	5,6	99,4	1,75	1,7
HS-4	89,5	4,70	4,2	106,1	1,43	1,5
S-0	105,9	11,42	12,1	103,1	12,61	13,0
S-1	104,4	9,11	9,5	105,8	6,46	6,8
S-2	102,8	10,28	10,6	101,7	8,71	8,9
S-3	102,1	5,12	5,2	99,2	2,67	2,6
S-4	93,5	6,09	5,7	92,9	8,17	7,6
MKW-0	97,6	11,50	11,2	99,0	6,67	6,6
MKW-1	100,3	6,99	7,0	100,6	4,14	4,2
MKW-2	101,6	3,44	3,5	102,0	4,52	4,6
MKW-3	99,8	6,10	6,1	98,7	3,85	3,8
MKW-4	96,4	10,08	9,7	100,4	9,76	9,8

Tab. 11-13: In Modellversuchen mit zwei Matrixkomponenten ermittelte Butylzinngehalte:  
a) Ergebnisse für MBT

Sediment- bezeichnung	MBT (Standardaddition)			MBT (externe Kalibrierung)		
	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]
HS/Pb-1	33,2	6,77	2,2	22,8	86,83	19,8
HS/Pb-2	34,8	3,80	1,3	35,6	7,93	2,8
HS/Pb-3	31,4	6,31	2,0	29,7	1,90	0,6
HS/Pb-4	32,8	2,38	0,8	33,4	4,19	1,4
HS/Pb-5	33,2	14,79	4,9	18,7	86,60	16,2
HS/Pb-6	31,8	7,30	2,3	27,7	1,75	0,5
HS/Pb-7	29,2	7,92	2,3	29,0	4,09	1,2
HS/Pb-8	34,6	5,84	2,0	28,7	4,97	1,4
HS/Pb-9	30,6	4,20	1,3	27,6	7,13	2,0
MKW/S-1	38,0	6,51	2,5	37,3	1,31	0,5
MKW/S-2	35,6	8,27	2,9	38,9	6,57	2,6
MKW/S-3	36,3	8,42	3,1	34,8	6,77	2,4
MKW/S-4	36,3	3,13	1,1	36,0	5,37	1,9
MKW/S-5	38,6	7,54	2,9	34,5	8,73	3,0
MKW/S-6	39,3	9,90	3,9	34,3	9,24	3,2
MKW/S-7	37,7	4,46	1,7	34,3	4,30	1,5
MKW/S-8	38,8	6,15	2,4	35,3	7,77	2,7
MKW/S-9	39,4	13,38	5,3	35,7	5,38	1,9

## b) Ergebnisse für DBT

Sediment- bezeichnung	DBT (Standardaddition)			DBT (externe Kalibrierung)		
	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]
HS/Pb-1	27,5	15,00	4,1	37,2	14,72	5,5
HS/Pb-2	25,9	12,56	3,2	34,8	13,00	4,5
HS/Pb-3	20,9	8,97	1,9	28,1	8,37	2,4
HS/Pb-4	26,0	4,76	1,2	30,7	2,29	0,7
HS/Pb-5	22,2	8,69	1,9	26,5	3,96	1,1
HS/Pb-6	20,6	2,94	0,6	22,6	4,05	0,9
HS/Pb-7	20,3	5,89	1,2	24,3	4,42	1,1
HS/Pb-8	21,9	1,97	0,4	25,0	2,98	0,7
HS/Pb-9	21,4	4,53	1,0	24,8	6,38	1,6
MKW/S-1	27,0	7,22	1,9	40,1	10,98	4,4
MKW/S-2	26,0	14,31	3,7	42,7	17,53	7,5
MKW/S-3	27,9	13,14	3,7	38,6	12,82	5,0
MKW/S-4	26,6	8,84	2,3	47,6	7,09	3,4
MKW/S-5	27,6	1,37	0,4	39,7	3,08	1,2
MKW/S-6	26,4	8,58	2,3	30,1	9,26	2,8
MKW/S-7	28,2	15,49	4,4	43,4	12,32	5,3
MKW/S-8	28,6	8,86	2,5	36,6	6,44	2,4
MKW/S-9	24,5	6,37	1,6	40,8	7,84	3,2

## c) Ergebnisse für TBT

Sediment- bezeichnung	TBT (Standardaddition)			TBT (externe Kalibrierung)		
	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]	Gehalt [ng Sn/g]	Variations- koeffizient [%]	Standard- abweichung [ng Sn/g]
HS/Pb-1	88,2	9,65	8,5	87,6	11,19	9,8
HS/Pb-2	86,9	1,23	1,1	86,4	5,36	4,6
HS/Pb-3	87,0	1,85	1,6	92,5	4,47	4,1
HS/Pb-4	86,3	4,99	4,3	92,4	7,88	7,3
HS/Pb-5	91,0	1,44	1,3	101,1	6,79	6,9
HS/Pb-6	82,6	6,56	5,4	99,8	3,83	3,8
HS/Pb-7	85,6	5,39	4,6	97,9	8,86	8,7
HS/Pb-8	78,0	4,71	3,7	91,9	9,10	8,4
HS/Pb-9	79,5	6,24	5,0	93,4	6,68	6,2
MKW/S-1	95,4	6,77	6,5	90,2	6,67	6,0
MKW/S-2	99,5	6,49	6,5	97,7	11,79	11,5
MKW/S-3	95,7	5,08	4,9	94,2	4,54	4,3
MKW/S-4	110,3	14,55	16,1	107,7	25,26	27,2
MKW/S-5	105,8	4,80	5,1	103,4	8,99	9,3
MKW/S-6	102,9	2,94	3,0	111,1	1,43	1,6
MKW/S-7	105,0	2,25	2,4	122,5	24,92	30,5
MKW/S-8	119,1	9,04	10,8	115,7	7,33	8,5
MKW/S-9	101,3	6,55	6,6	106,6	0,87	0,9

**11.3.9 Untersuchung von Realproben**Aufarbeitung:

Die in Tabelle 6-3 aufgeführten Sedimente wurden dreimal unter Wiederholbedingungen auf ihren Gehalt an Butylzinnverbindungen nach der in Abschnitt 11.2.1 beschriebenen Methode

hin untersucht. Ferner wurden bei jeder Probe nahezu alle in Tabelle 11-2 aufgeführten Parameter ermittelt.

#### Auswertung:

Die Bestimmung der Butylzinngehalte erfolgte unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens. Für die Auswertung wurden der Mittelwert der Einzelgehalte sowie die Standardabweichung berechnet. Die Berechnung des Mittelwerts und der Standardabweichung wurde auch mittels einer externen Kalibrierung (5 bis 500 ng Sn/g) über die Wiederfindungsraten der Wiederfindungsstandards der einzelnen Butylzinnverbindungen abgeschätzt. Die Butylzinngehalte sowie die übrigen bestimmten Parameter zur Charakterisierung der Proben wurden einheitlich auf Trockensubstanz bezogen berechnet.

#### Messergebnisse:

Die Ergebnisse für die Butylzinngehalte (mittlerer Gehalt sowie die Standardabweichung und Variationskoeffizienten) und die übrigen Parameter sind der folgenden Tabelle 11-14 zu entnehmen. Eine statistische Betrachtung der Untersuchung der Realproben findet sich in Tabelle 11-15. Die Ergebnisse einer Korrelationsanalyse (vgl. Abschnitt 4.1.1) für die aus dem Hamburger Hafen stammenden Proben sind in Tabelle 11-16 dargestellt.

Tab. 11-14: Charakterisierung der Realproben

Sedimentbezeichnung	c(MBT) [ng Sn/g]	CV(MBT) [%]	n(MBT)	WF(MHT) [%]	c(DBT) [ng Sn/g]	CV(DBT) [%]	n(DBT)	WF(DHT) [%]
SHB IV-Material	257	9,6	3	121	322	12,1	3	88
Feinsand, getr. bei 150 °C	88	4,9	3	132	57	17,1	3	99
SHB II-Material	427	5,0	2	101	235	35,1	2	66
Feinsand V47C-2S	250	8,3	3	n.a.	111	12,9	3	n.a.
Bremerhaven Spülfeld 2-A	38	6,5	3	112	27	7,2	3	66
Bremerhaven Spülfeld 2-B	35	6,4	3	99	25	6,8	3	92
Spülfeld Moorburg Ost	604	3,7	3	117	556	0,9	3	92
Harburg Binnenhafen	82	8,6	3	107	214	9,6	3	90
Außeneste	46	4,3	3	108	24	17,1	3	98
Köhlfleet	117	6,0	3	109	39	16,4	3	97
Parkhafen	52	8,5	3	111	22	10,2	3	97
Reiherstieg Nord (K)	88	14,4	3	106	102	26,2	3	98
Reiherstieg Nord (O)	84	6,4	3	104	65	11,9	3	98
Rethe - Drehkreis Köhlbrandt	145	4,9	3	109	39	10,0	3	93
Rethe Neuhoof (K)	751	12,9	3	89	249	14,1	3	72
Rethe Neuhoof (O)	122	12,8	3	96	49	15,3	3	87
Seehafen 4	211	6,5	3	87	55	22,8	3	83
Vorhafen Freihafen	86	3,5	3	102	39	10,1	3	97
PACS-2	525	7,7	5	n.a.	1001	10,5	5	n.a.
BCR-646	428	6,9	5	85	419	6,8	5	90

\* als Ausreißer gewertet, n.a. nicht analysiert

(Fortsetzung Tab. 11-14)

Sedimentbezeichnung	c(TBT) [ng Sn/g]	CV(TBT) [%]	n(TBT)	WF(TPT) [%]	c(TTBT) [ng Sn/g]	CV (TTBT) [%]	n (TTBT)	WF (TTPT) [%]
SHB IV-Material	320	22	3	86	n.n.	--	3	159
Feinsand, getr. bei 150 °C	198 *	90,2 *	3	85	n.n.	--	3	180
SHB II-Material	470	12	2	99	9,3	10,2	2	126
Feinsand V47C-2S	140	4	3	n.a.	n.n.	--	3	n.a.
Bremerhaven Spülfeld 2-A	95	7	3	76	n.n.	--	3	102
Bremerhaven Spülfeld 2-B	95	8	3	77	n.n.	--	3	130
Spülfeld Moorburg Ost	1844	9	3	59	38,6	6,6	3	165
Harburg Binnenhafen	383	1	3	76	2,3	39,2	3	159
Außeneste	122	31	3	74	3,5	7,7	3	131
Köhlfleet	95	3	3	75	9,5	23,4	3	137
Parkhafen	69	23	3	74	3,7	9,9	3	137
Reiherstieg Nord (K)	554	33	3	106	13,1	9,1	3	140
Reiherstieg Nord (O)	315	6	3	89	9,8	14,7	3	142
Rethe - Drehtkreis Köhl- brandt	102	15	3	75	12,0	8,4	3	133
Rethe Neuhof (K)	258	5	3	74	184,1	3,8	2	108
Rethe Neuhof (O)	99	12	3	72	14,1	5,4	3	109
Seehafen 4	95	7	3	71	27,2	4,4	3	122
Vorhafen Freihafen	135	13	3	72	9,4	7,7	3	122
PACS-2	825	13	5	n.a.	n.n.	--	5	n.a.
BCR-646	202	2	5	103	n.n.	--	5	120

\* als Ausreißer gewertet, n.a. nicht analysiert

(Fortsetzung Tab. 11-14)

Sedimentbezeichnung	S <sup>0</sup> [µg/g]	MKW [µg/g]	HSI [mg AHA/g]	Pb [µg/g]	Al [µg/g]	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Ni [µg/g]
SHB IV-Material	29	60	4,3	42,9	282	23,2	138	12,8
Feinsand, getr. bei 150 °C	34	60	1,4	19,2	213	5,28	106	5,27
SHB II-Material	81	810	10	94,5	733	180	385	111,5
Feinsand V47C-2S	35	60	1,2	20,0	268	6,72	98,1	5,14
Bremerhaven Spülfeld 2-A	11	180	6,4	60,4	556	15,7	153	11,4
Bremerhaven Spülfeld 2-B	12	240	6,2	60,4	556	15,7	153	11,4
Spülfeld Moorburg Ost	169	4840	8,7	446	556	42,8	109	22,1
Harburg Binnenhafen	1134	4870	15	243	485	17,2	144	24,7
Außeneste	23	60	5,0	29,8	330	12,9	173	11,1
Köhlfleet	49	440	8,2	55,9	576	23,7	366	17,5
Parkhafen	18	180	4,3	32,2	325	13,1	197	10,3
Reiherstieg Nord (K)	34	250	5,9	40,4	376	15,8	304	12,9
Reiherstieg Nord (O)	62	200	6,9	51,7	495	19,1	434	15,7
Rethe - Drehtkreis Köhl- brandt	56	460	8,0	53,1	504	23,5	336	16,9

(Fortsetzung folgt)

(Fortsetzung)

Sedimentbezeichnung	S <sup>0</sup> [µg/g]	MKW [µg/g]	HSI [mg AHA/g]	Pb [µg/g]	Al [µg/g]	Cr [µg/g]	Mn [µg/g]	Ni [µg/g]
Rethe Neuhof (K)	439	3380	13	112	770	84,8	173	33,4
Rethe Neuhof (O)	95	570	9,9	69,6	657	28,7	335	20,1
Seehafen 4	132	1000	11	79,6	714	35,4	384	24,3
Vorhafen Freihafen	25	330	8,1	49,3	481	19,7	394	15,8
PACS-2	785	1000	3,6	136	998	20,5	102	13,5
BCR-646	1615	1340	48	113	453	18,7	211	21,9

\* als Ausreißer gewertet, n.a. nicht analysiert

(Fortsetzung Tab. 11-14)

Sedimentbezeichnung	Cu [µg/g]	Zn [µg/g]	Cd [µg/g]	Sn [µg/g]	Fe [mg/g]	Cl [µg/g]	NO <sub>3</sub> [µg/g]	PO <sub>4</sub> [µg/g]
SHB IV-Material	41,6	338	1,95	3,90	8,08	166	5,51	10,7
Feinsand, getr. bei 150 °C	16,2	108	0,466	1,58	5,63	25,3	2,36	3,62
SHB II-Material	113	733	4,50	6,76	19,5	37850 *	4,37	23,1
Feinsand V47C-2S	22,8	103	0,463	3,52	5,40	3570 *	20,3	19,9
Bremerhaven Spülfeld 2-A	24,3	214	0,924	2,23	15,2	454	72,2	9,34
Bremerhaven Spülfeld 2-B	24,3	214	0,924	2,23	15,2	428	79,4	9,40
Spülfeld Moorburg Ost	306	1737	9,48	17,2	27,4	50,5	102,2	0,18
Harburg Binnenhafen	126	815	2,15	11,6	16,3	43,7	3,42	2,93
Außeneste	24,2	247	1,24	2,00	9,46	117	56,4	6,52
Köhlfleet	45,0	457	2,43	3,61	15,5	180	43,6	4,49
Parkhafen	25,8	257	1,26	2,05	9,02	86,8	19,2	9,61
Reiherstieg Nord (K)	50,6	340	1,75	2,63	10,9	176	103,9	3,59
Reiherstieg Nord (O)	44,4	341	1,47	2,83	13,8	473	106,4	1,86
Rethe - Drehkreis Köhlbrandt	47,4	499	2,92	3,68	13,7	220	1,80	6,47
Rethe Neuhof (K)	154	1003	8,25	18,2	19,3	174	3,54	10,2
Rethe Neuhof (O)	58,4	579	3,36	4,36	18,6	843	0,50	0,10
Seehafen 4	74,8	800	5,12	5,26	18,3	249	1,62	5,52
Vorhafen Freihafen	41,9	392	2,09	3,02	13,7	270	21,5	4,50
PACS-2	204	321	2,10	13,2	15,5	26150 *	3,98	0,10
BCR-646	58,8	635	4,98	6,03	20,0	10530 *	6,43	31,6

\* als Ausreißer gewertet, n.a. nicht analysiert

(Fortsetzung Tab. 11-14)

Sedimentbezeichnung	SO <sub>4</sub> [µg/g]	AOX [µg Cl/g]	TKN [mg/g]	TOC [%]	TIC [%]	TC [%]	GV [%]
SHB IV-Material	694	52	1,64	2,0	0,5	2,4	5,9
Feinsand, getr. bei 150 °C	298	25	0,462	0,7	0,6	1,2	1,7
SHB II-Material	1062	194	5,29	4,9	1,0	5,8	20,0
Feinsand V47C-2S	502	250	0,228	0,4	0,4	0,8	2,6
Bremerhaven Spülfeld 2-A	1782	72	2,80	3,7	0,9	4,5	13,3

(Fortsetzung folgt)

(Fortsetzung)

Sedimentbezeichnung	SO <sub>4</sub> [µg/g]	AOX [µg Cl/g]	TKN [mg/g]	TOC [%]	TIC [%]	TC [%]	GV [%]
Bremerhaven Spülfeld 2-B	1620	71	2,98	3,4	0,8	4,2	13,2
Spülfeld Moorburg Ost	10560 *	140	2,96	5,1	0,1	5,3	14,6
Harburg Binnenhafen	546	85	3,41	7,3	0,0	7,3	14,4
Außeneste	348	50	1,95	2,4	0,7	3,1	8,6
Köhlfleet	553	77	3,64	3,8	0,9	4,7	14,8
Parkhafen	358	44	1,78	2,4	0,7	3,1	8,5
Reiherstieg Nord (K)	616	68	2,84	3,1	0,8	3,9	14,3
Reiherstieg Nord (O)	399	69	3,38	3,5	0,8	4,3	14,2
Rethe - Drehkreis Köhlbrandt	905	73	4,25	3,9	1,2	5,0	14,4
Rethe Neuhoof (K)	388	253	4,58	5,6	0,4	6,0	16,4
Rethe Neuhoof (O)	1526	98	5,93	5,7	1,2	6,8	19,5
Seehafen 4	1326	111	5,72	5,2	1,5	6,7	17,9
Vorhafen Freihafen	511	70	4,09	3,8	0,9	4,7	15,1
PACS-2	3835	255	2,71	3,1	0,0	3,1	14,2
BCR-646	929	222	10,0	16	0,7	17	30,2

\* als Ausreißer gewertet, n.a. nicht analysiert

(Fortsetzung Tab. 11-14)

Sedimentbezeichnung	KAK [cmol+/kg]	pH	Lf [µS/cm]	WAK [g H <sub>2</sub> O/100 g TS]	Ton [%]
SHB IV-Material	5,5	7,50	587	39,5	14,6
Feinsand, getr. bei 150 °C	1,9	8,04	239	27,9	n.a.
SHB II-Material	n.a.	8,02	n.a.	136	n.a.
Feinsand V47C-2S	2,1	9,27	2937 *	28,6	n.a.
Bremerhaven Spülfeld 2-A	13,4	8,34	1243	86,4	39,0
Bremerhaven Spülfeld 2-B	13,3	8,29	1243	91,7	39,0
Spülfeld Moorburg Ost	5,4	7,30	2425	68,6	19,3
Harburg Binnenhafen	6,9	7,22	228	69,6	16,1
Außeneste	7,2	8,27	329	64,6	14,1
Köhlfleet	11,0	8,12	478	83,9	29,8
Parkhafen	7,1	8,45	340	60,6	16,5
Reiherstieg Nord (K)	8,1	8,16	538	77,0	20,2
Reiherstieg Nord (O)	10,7	8,06	596	89,8	30,8
Rethe - Drehkreis Köhlbrandt	10,0	8,14	661	90,4	24,4
Rethe Neuhoof (K)	12,3	8,20	530	84,1	26,0
Rethe Neuhoof (O)	13,4	7,90	1172	10,8	37,9
Seehafen 4	12,9	8,27	774	103	37,2
Vorhafen Freihafen	10,7	8,19	555	86,9	28,2
PACS-2	21,0	8,03	n.a.	109	n.a.
BCR-646	49,1	n.a.	n.a.	136	n.a.

\* als Ausreißer gewertet, n.a. nicht analysiert

Tab. 11-15: Statistische Auswertung der Untersuchung von Realproben

	Anzahl	Min	5-PCT	25-PCT	MW	Med	75-PCT	95-PCT	Max	Einheit
c(MBT)	20	35	38	83	222	120	342	611	751	ng Sn/g
CV(MBT)	20	3,5	4	5,0	7,4	6,5	8,6	13	14,4	%
WF(MHT)	18	85	87	99	105	107	111	122	132	%
c(DBT)	20	22	24	39	183	61	242	578	1001	ng Sn/g
CV(DBT)	20	0,9	6,5	9,8	13,7	12,0	16,7	26,7	35,1	%
WF(DHT)	18	66	66	87	89	92	97	98	99	%
c(TBT)	19	69	92	95	327	140	383	927	1844	ng Sn/g
CV(TBT)	19	0,6	2,0	5,2	11,9	8,9	15,0	30,9	32,9	%
WF(TPT)	17	59	69	74	80	75	86	104	106	%
c(TTBT)	13	2,3	3,0	9,3	25,9	9,8	14,1	96,8	184,1	ng Sn/g
CV(TTBT)	13	3,8	4,2	6,6	11,6	8,4	10,2	29,8	39,2	%
WF(TTPT)	13	108	107	122	133	133	140	167	165	%
S <sup>0</sup>	20	11	12	27	242	53	150	1158	1615	µg/g
MKW	20	60	226	180	1017	385	1000	4851	4870	µg/g
HSI	20	1,2	1,4	4,7	9,3	7,5	10,1	17,0	47,6	mg AHA/g
Pb	20	19,2	20,0	41,6	90,4	58,2	103,3	253,1	445,9	µg/g
Al	20	212,9	265,2	352,9	516,2	499,3	616,3	781,1	997,5	µg/g
Cr	20	5,3	6,6	15,7	31,1	19,4	26,2	89,6	180,0	µg/g
Mn	20	98,1	102,1	141,1	234,7	185,1	351,0	395,7	433,6	µg/g
Ni	20	5,1	5,3	11,4	20,9	15,8	22,0	37,3	111,5	µg/g
Cu	20	16,2	22,4	25,0	75,1	46,2	93,8	208,8	305,8	µg/g
Zn	20	102,9	107,4	252,0	506,6	366,8	683,6	1039,7	1737,0	µg/g
Cd	20	0,46	0,47	1,25	2,89	2,09	3,93	8,32	9,48	µg/g
Sn	20	1,58	1,98	2,43	5,80	3,64	6,39	17,29	18,19	µg/g
Fe	20	5,40	5,62	10,55	14,52	15,17	18,37	20,39	27,39	mg/g
Cl	17	25,3	39,1	116,8	442,7	180,0	427,7	565,2	3570,0	µg/g
NO <sub>3</sub>	20	0,5	1,6	3,5	32,9	12,8	64,3	104,0	106,4	µg/g
PO <sub>4</sub>	20	0,10	0,10	3,26	8,19	6,00	9,89	23,56	31,56	µg/g
SO <sub>4</sub>	19	298	343	399	958	616	1326	1987	3835	µg/g
AOX	20	25	43	68	114	75	167	253	255	µg Cl/g
TKN	20	0,23	0,45	2,33	3,53	3,18	4,42	6,14	10,04	mg/g
TOC	20	0,4	0,7	2,7	4,3	3,7	5,2	7,7	16,1	%
TIC	20	0,0	0,0	0,4	0,7	0,7	0,9	1,2	1,5	%
TC	20	0,8	1,2	3,1	5,0	4,6	5,9	7,8	16,8	%
GV	20	1,7	2,6	10,9	13,7	14,4	15,8	20,5	30,2	%
KAK	19	1,9	2,0	6,9	11,7	10,7	13,3	23,8	49,1	cmol <sup>+</sup> /kg
pH	19	7,22	7,29	8,02	8,09	8,14	8,27	8,53	9,27	---
LF	17	228	236	478	875	587	1172	1539	2937	µS/cm
WAK	20	10,8	27,0	62,6	77,1	84,0	91,1	135,5	136,0	g H <sub>2</sub> O/100 g TS
Ton	15	14,06	14,44	16,45	26,20	26,01	37,17	39,00	39,00	%
Min	Minimum			5-PCT	5%-Perzentil					
MW	Mittelwert			25-PCT	25%-Perzentil					
Med	Median			75-PCT	75%-Perzentil					
Max	Maximum			95-PCT	95%-Perzentil					



Tab. 11-16: Korrelationsmatrix (Pearsons r) der Untersuchung von Originalproben aus dem Hamburger Hafen (lineare Regression, paarweiser Ausschluss fehlender Daten)

	c(MBT)	Δ(MBT)	WF(MHT)	c(DBT)	Δ(DBT)	WF(DHT)	c(TBT)	Δ(TBT)	WF(TPT)	c(TTBT)
c(MBT)	1	0,421	-0,193	0,768	-0,095	-0,717	0,555	-0,227	-0,393	0,862
Δ(MBT)	0,421	1	-0,496	0,119	0,581	-0,618	-0,066	0,098	0,377	0,640
WF(MHT)	-0,193	-0,496	1	0,287	-0,496	0,726	0,485	0,283	-0,049	-0,526
c(DBT)	0,768	0,119	0,287	1	-0,339	-0,316	0,921	-0,140	-0,386	0,390
Δ(DBT)	-0,095	0,581	-0,496	-0,339	1	-0,178	-0,345	0,377	0,658	0,132
WF(DHT)	-0,717	-0,618	0,726	-0,316	-0,178	1	0,010	0,426	0,314	-0,834
c(TBT)	0,555	-0,066	0,485	0,921	-0,345	0,010	1	0,089	-0,245	0,097
Δ(TBT)	-0,227	0,098	0,283	-0,140	0,377	0,426	0,089	1	0,509	-0,237
WF(TPT)	-0,393	0,377	-0,049	-0,386	0,658	0,314	-0,245	0,509	1	-0,145
c(TTBT)	0,862	0,640	-0,526	0,390	0,132	-0,834	0,097	-0,237	-0,145	1
Δ(TTBT)	-0,280	-0,133	0,340	0,053	-0,098	0,234	-0,019	-0,444	0,120	-0,282
WF(TTPT)	-0,076	-0,445	0,788	0,515	-0,423	0,483	0,649	0,020	-0,004	-0,421
S <sup>0</sup>	0,204	0,257	-0,050	0,384	-0,020	-0,395	0,122	-0,437	-0,112	0,205
MKW	0,662	0,193	0,120	0,870	-0,278	-0,484	0,656	-0,389	-0,418	0,411
HSI	0,447	0,380	-0,388	0,398	0,084	-0,697	0,086	-0,639	-0,276	0,446
Pb	0,580	-0,085	0,370	0,946	-0,470	-0,204	0,890	-0,261	-0,502	0,148
Al	0,601	0,401	-0,696	0,244	0,102	-0,825	0,008	-0,662	-0,359	0,637
Cr	0,932	0,575	-0,487	0,519	0,090	-0,871	0,238	-0,332	-0,311	0,960
Mn	-0,363	-0,080	-0,267	-0,544	0,389	0,227	-0,422	-0,071	0,332	-0,304
Ni	0,767	0,509	-0,488	0,532	0,135	-0,867	0,213	-0,559	-0,336	0,760
Cu	0,803	0,118	0,204	0,988	-0,332	-0,399	0,886	-0,223	-0,476	0,419
Zn	0,814	0,131	0,078	0,932	-0,265	-0,499	0,804	-0,306	-0,549	0,439
Cd	0,950	0,301	-0,158	0,816	-0,122	-0,676	0,649	-0,254	-0,512	0,698
Sn	0,900	0,369	-0,065	0,877	-0,196	-0,677	0,625	-0,362	-0,430	0,717
Fe	0,730	0,110	-0,089	0,800	-0,317	-0,528	0,686	-0,502	-0,575	0,399
Cl	-0,238	0,205	-0,430	-0,379	0,055	-0,082	-0,329	-0,177	0,095	-0,092
NO <sub>3</sub>	-0,039	-0,195	0,436	0,264	-0,086	0,508	0,529	0,372	0,402	-0,195
PO <sub>4</sub>	0,049	0,088	-0,294	-0,354	0,028	-0,263	-0,501	0,041	-0,003	0,445
SO <sub>4</sub>	-0,156	0,019	-0,461	-0,296	-0,054	-0,249	-0,344	-0,225	-0,207	-0,143
AOX	0,930	0,603	-0,484	0,574	0,085	-0,885	0,284	-0,352	-0,285	0,951
TKN	0,235	0,341	-0,697	-0,063	0,280	-0,609	-0,211	-0,470	-0,200	0,274
TOC	0,430	0,347	-0,309	0,492	-0,016	-0,646	0,235	-0,622	-0,345	0,324
TIC	-0,391	-0,084	-0,454	-0,696	0,378	0,047	-0,575	0,101	0,128	-0,248
TC	0,338	0,340	-0,458	0,315	0,094	-0,666	0,079	-0,625	-0,326	0,267
GV	0,326	0,418	-0,565	0,165	0,266	-0,550	0,053	-0,454	-0,079	0,289
KAK	-0,030	0,260	-0,801	-0,479	0,246	-0,435	-0,579	-0,424	0,032	0,312
pH	-0,281	0,032	-0,379	-0,740	0,337	0,075	-0,679	0,319	0,291	0,077
LF	-0,048	0,094	-0,483	-0,329	-0,124	-0,219	-0,327	-0,188	-0,103	0,044
WAK	0,074	-0,310	-0,130	-0,054	0,069	-0,015	-0,060	-0,175	0,142	0,156
Ton	-0,068	0,074	-0,640	-0,325	0,080	-0,284	-0,331	-0,469	-0,051	0,099

Korrelationskoeffizienten markiert in Abhängigkeit von p (berechnet):

p &gt; 0,050 Korrelation nicht nachweisbar

p ≤ 0,050 Korrelation wahrscheinlich, aber nicht signifikant

p ≤ 0,010 Korrelation signifikant

p ≤ 0,001 Korrelation wahrscheinlich hochsignifikant

(Fortsetzung Tab. 11-16)

	$\Delta(\text{TTBT})$	WF(TTPT)	$S^0$	MKW	HSI	Pb	Al	Cr	Mn	Ni
c(MBT)	-0,280	-0,076	0,204	0,662	0,447	0,580	0,601	0,932	-0,363	0,767
$\Delta(\text{MBT})$	-0,133	-0,445	0,257	0,193	0,380	-0,085	0,401	0,575	-0,080	0,509
WF(MHT)	0,340	0,788	-0,050	0,120	-0,388	0,370	-0,696	-0,487	-0,267	-0,488
c(DBT)	0,053	0,515	0,384	0,870	0,398	0,946	0,244	0,519	-0,544	0,532
$\Delta(\text{DBT})$	-0,098	-0,423	-0,020	-0,278	0,084	-0,470	0,102	0,090	0,389	0,135
WF(DHT)	0,234	0,483	-0,395	-0,484	-0,697	-0,204	-0,825	-0,871	0,227	-0,867
c(TBT)	-0,019	0,649	0,122	0,656	0,086	0,890	0,008	0,238	-0,422	0,213
$\Delta(\text{TBT})$	-0,444	0,020	-0,437	-0,389	-0,639	-0,261	-0,662	-0,332	-0,071	-0,559
WF(TPT)	0,120	-0,004	-0,112	-0,418	-0,276	-0,502	-0,359	-0,311	0,332	-0,336
c(TTBT)	-0,282	-0,421	0,205	0,411	0,446	0,148	0,637	0,960	-0,304	0,760
$\Delta(\text{TTBT})$	1	0,562	0,666	0,352	0,416	0,208	-0,133	-0,294	-0,091	0,083
WF(TTPT)	0,562	1	0,313	0,457	-0,044	0,634	-0,461	-0,378	-0,382	-0,206
$S^0$	0,666	0,313	1	0,774	0,840	0,462	0,178	0,218	-0,407	0,600
MKW	0,352	0,457	0,774	1	0,736	0,883	0,327	0,514	-0,594	0,714
HSI	0,416	-0,044	0,840	0,736	1	0,434	0,643	0,544	-0,129	0,888
Pb	0,208	0,634	0,462	0,883	0,434	1	0,195	0,316	-0,542	0,451
Al	-0,133	-0,461	0,178	0,327	0,643	0,195	1	0,760	0,132	0,801
Cr	-0,294	-0,378	0,218	0,514	0,544	0,316	0,760	1	-0,199	0,851
Mn	-0,091	-0,382	-0,407	-0,594	-0,129	-0,542	0,132	-0,199	1	-0,118
Ni	0,083	-0,206	0,600	0,714	0,888	0,451	0,801	0,851	-0,118	1
Cu	0,016	0,440	0,383	0,877	0,463	0,946	0,354	0,577	-0,492	0,610
Zn	-0,028	0,329	0,379	0,854	0,547	0,906	0,487	0,631	-0,385	0,703
Cd	-0,301	-0,003	0,183	0,691	0,473	0,694	0,637	0,847	-0,298	0,765
Sn	0,075	0,184	0,578	0,917	0,683	0,780	0,518	0,799	-0,532	0,830
Fe	-0,038	0,163	0,257	0,714	0,546	0,809	0,695	0,611	-0,235	0,681
Cl	-0,268	-0,554	-0,309	-0,417	-0,050	-0,347	0,352	-0,061	0,456	-0,072
NO <sub>3</sub>	0,006	0,546	-0,347	-0,084	-0,524	0,199	-0,364	-0,252	-0,085	-0,435
PO <sub>4</sub>	-0,229	-0,389	-0,110	-0,239	-0,183	-0,452	-0,028	0,185	-0,284	-0,080
SO <sub>4</sub>	-0,287	-0,440	-0,176	-0,176	0,069	-0,025	0,466	-0,051	0,074	0,009
AOX	-0,214	-0,312	0,320	0,597	0,614	0,383	0,762	0,989	-0,268	0,880
TKN	-0,199	-0,597	0,089	0,055	0,572	-0,051	0,821	0,442	0,490	0,611
TOC	0,364	0,040	0,788	0,769	0,956	0,567	0,647	0,476	-0,163	0,835
TIC	-0,474	-0,613	-0,634	-0,765	-0,322	-0,669	0,188	-0,198	0,718	-0,256
TC	0,242	-0,139	0,644	0,585	0,911	0,401	0,735	0,442	0,039	0,803
GV	-0,059	-0,375	0,162	0,219	0,613	0,159	0,821	0,462	0,415	0,643
KAK	-0,260	-0,821	-0,243	-0,397	0,154	-0,502	0,682	0,265	0,484	0,213
pH	-0,528	-0,648	-0,681	-0,828	-0,592	-0,860	-0,112	-0,089	0,362	-0,419
LF	-0,496	-0,669	-0,383	-0,338	-0,091	-0,244	0,482	0,056	0,167	-0,051
WAK	0,100	0,163	-0,051	-0,048	-0,012	-0,093	0,087	0,084	0,183	0,055
Ton	-0,230	-0,584	-0,313	-0,336	0,084	-0,284	0,665	0,132	0,497	0,125

Korrelationskoeffizienten markiert in Abhängigkeit von p (berechnet):

p &gt; 0,050 Korrelation nicht nachweisbar

p ≤ 0,050 Korrelation wahrscheinlich, aber nicht signifikant

p ≤ 0,010 Korrelation signifikant

p ≤ 0,001 Korrelation wahrscheinlich hochsignifikant

(Fortsetzung Tab. 11-16)

	C <sub>1</sub>	N <sub>1</sub>	O <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	Fe	Cl	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	AOX
c(MBT)	0,803	0,814	0,950	0,900	0,730	-0,238	-0,039	0,049	-0,156	0,930
Δ(MBT)	0,118	0,131	0,301	0,369	0,110	0,205	-0,195	0,088	0,019	0,603
WF(MHT)	0,204	0,078	-0,158	-0,065	-0,089	-0,430	0,436	-0,294	-0,461	-0,484
c(DBT)	0,988	0,932	0,816	0,877	0,800	-0,379	0,264	-0,354	-0,296	0,574
Δ(DBT)	-0,332	-0,265	-0,122	-0,196	-0,317	0,055	-0,086	0,028	-0,054	0,085
WF(DHT)	-0,399	-0,499	-0,676	-0,677	-0,528	-0,082	0,508	-0,263	-0,249	-0,885
c(TBT)	0,886	0,804	0,649	0,625	0,686	-0,329	0,529	-0,501	-0,344	0,284
Δ(TBT)	-0,223	-0,306	-0,254	-0,362	-0,502	-0,177	0,372	0,041	-0,225	-0,352
WF(TPT)	-0,476	-0,549	-0,512	-0,430	-0,575	0,095	0,402	-0,003	-0,207	-0,285
c(TTBT)	0,419	0,439	0,698	0,717	0,399	-0,092	-0,195	0,445	-0,143	0,951
Δ(TTBT)	0,016	-0,028	-0,301	0,075	-0,038	-0,268	0,006	-0,229	-0,287	-0,214
WF(TTPT)	0,440	0,329	-0,003	0,184	0,163	-0,554	0,546	-0,389	-0,440	-0,312
S <sup>0</sup>	0,383	0,379	0,183	0,578	0,257	-0,309	-0,347	-0,110	-0,176	0,320
MKW	0,877	0,854	0,691	0,917	0,714	-0,417	-0,084	-0,239	-0,176	0,597
HSI	0,463	0,547	0,473	0,683	0,546	-0,050	-0,524	-0,183	0,069	0,614
Pb	0,946	0,906	0,694	0,780	0,809	-0,347	0,199	-0,452	-0,025	0,383
Al	0,354	0,487	0,637	0,518	0,695	0,352	-0,364	-0,028	0,466	0,762
Cr	0,577	0,631	0,847	0,799	0,611	-0,061	-0,252	0,185	-0,051	0,989
Mn	-0,492	-0,385	-0,298	-0,532	-0,235	0,456	-0,085	-0,284	0,074	-0,268
Ni	0,610	0,703	0,765	0,830	0,681	-0,072	-0,435	-0,080	0,009	0,880
Cu	1	0,976	0,876	0,898	0,864	-0,336	0,158	-0,358	-0,148	0,623
Zn	0,976	1	0,923	0,889	0,910	-0,278	0,005	-0,365	0,036	0,663
Cd	0,876	0,923	1	0,875	0,856	-0,194	-0,069	-0,142	0,038	0,844
Sn	0,898	0,889	0,875	1	0,773	-0,335	-0,095	-0,094	-0,194	0,848
Fe	0,864	0,910	0,856	0,773	1	0,062	0,025	-0,425	0,485	0,648
Cl	-0,336	-0,278	-0,194	-0,335	0,062	1	-0,060	-0,304	0,646	-0,066
NO <sub>3</sub>	0,158	0,005	-0,069	-0,095	0,025	-0,060	1	-0,280	-0,143	-0,218
PO <sub>4</sub>	-0,358	-0,365	-0,142	-0,094	-0,425	-0,304	-0,280	1	-0,112	0,143
SO <sub>4</sub>	-0,148	0,036	0,038	-0,194	0,485	0,646	-0,143	-0,112	1	-0,025
AOX	0,623	0,663	0,844	0,848	0,648	-0,066	-0,218	0,143	-0,025	1
TKN	0,061	0,241	0,350	0,168	0,449	0,565	-0,546	-0,254	0,550	0,429
TOC	0,560	0,642	0,518	0,684	0,680	0,079	-0,440	-0,368	0,242	0,554
TIC	-0,614	-0,466	-0,287	-0,654	-0,275	0,524	-0,257	0,083	0,575	-0,285
TC	0,410	0,539	0,461	0,528	0,635	0,236	-0,537	-0,363	0,400	0,500
GV	0,257	0,388	0,437	0,306	0,609	0,534	-0,282	-0,442	0,525	0,485
KAK	-0,397	-0,277	-0,053	-0,212	0,064	0,708	-0,313	0,205	0,699	0,240
pH	-0,731	-0,696	-0,398	-0,614	-0,638	0,162	-0,091	0,669	0,020	-0,186
LF	-0,223	-0,097	0,052	-0,214	0,451	0,818	0,056	-0,084	0,906	0,066
WAK	-0,055	-0,046	0,015	-0,011	-0,075	-0,455	0,175	0,402	-0,159	0,070
Ton	-0,244	-0,134	-0,003	-0,218	0,254	0,759	-0,103	-0,048	0,774	0,119

Korrelationskoeffizienten markiert in Abhängigkeit von p (berechnet):

p &gt; 0,050 Korrelation nicht nachweisbar

p ≤ 0,050 Korrelation wahrscheinlich, aber nicht signifikant

p ≤ 0,010 Korrelation signifikant

p ≤ 0,001 Korrelation wahrscheinlich hochsignifikant

(Fortsetzung Tab. 11-16)

	TKN	TOC	TIC	TC	GV	KAK	pH	LF	WAK	Ton
c(MBT)	0,235	0,430	-0,391	0,338	0,326	-0,030	-0,281	-0,048	0,074	-0,068
Δ(MBT)	0,341	0,347	-0,084	0,340	0,418	0,260	0,032	0,094	-0,310	0,074
WF(MHT)	-0,697	-0,309	-0,454	-0,458	-0,565	-0,801	-0,379	-0,483	-0,130	-0,640
c(DBT)	-0,063	0,492	-0,696	0,315	0,165	-0,479	-0,740	-0,329	-0,054	-0,325
Δ(DBT)	0,280	-0,016	0,378	0,094	0,266	0,246	0,337	-0,124	0,069	0,080
WF(DHT)	-0,609	-0,646	0,047	-0,666	-0,550	-0,435	0,075	-0,219	-0,015	-0,284
c(TBT)	-0,211	0,235	-0,575	0,079	0,053	-0,579	-0,679	-0,327	-0,060	-0,331
Δ(TBT)	-0,470	-0,622	0,101	-0,625	-0,454	-0,424	0,319	-0,188	-0,175	-0,469
WF(TPT)	-0,200	-0,345	0,128	-0,326	-0,079	0,032	0,291	-0,103	0,142	-0,051
c(TTBT)	0,274	0,324	-0,248	0,267	0,289	0,312	0,077	0,044	0,156	0,099
Δ(TTBT)	-0,199	0,364	-0,474	0,242	-0,059	-0,260	-0,528	-0,496	0,100	-0,230
WF(TTPT)	-0,597	0,040	-0,613	-0,139	-0,375	-0,821	-0,648	-0,669	0,163	-0,584
S <sup>0</sup>	0,089	0,788	-0,634	0,644	0,162	-0,243	-0,681	-0,383	-0,051	-0,313
MKW	0,055	0,769	-0,765	0,585	0,219	-0,397	-0,828	-0,338	-0,048	-0,336
HSI	0,572	0,956	-0,322	0,911	0,613	0,154	-0,592	-0,091	-0,012	0,084
Pb	-0,051	0,567	-0,669	0,401	0,159	-0,502	-0,860	-0,244	-0,093	-0,284
Al	0,821	0,647	0,188	0,735	0,821	0,682	-0,112	0,482	0,087	0,665
Cr	0,442	0,476	-0,198	0,442	0,462	0,265	-0,089	0,056	0,084	0,132
Mn	0,490	-0,163	0,718	0,039	0,415	0,484	0,362	0,167	0,183	0,497
Ni	0,611	0,835	-0,256	0,803	0,643	0,213	-0,419	-0,051	0,055	0,125
Cu	0,061	0,560	-0,614	0,410	0,257	-0,397	-0,731	-0,223	-0,055	-0,244
Zn	0,241	0,642	-0,466	0,539	0,388	-0,277	-0,696	-0,097	-0,046	-0,134
Cd	0,350	0,518	-0,287	0,461	0,437	-0,053	-0,398	0,052	0,015	-0,003
Sn	0,168	0,684	-0,654	0,528	0,306	-0,212	-0,614	-0,214	-0,011	-0,218
Fe	0,449	0,680	-0,275	0,635	0,609	0,064	-0,638	0,451	-0,075	0,254
Cl	0,565	0,079	0,524	0,236	0,534	0,708	0,162	0,818	-0,455	0,759
NO <sub>3</sub>	-0,546	-0,440	-0,257	-0,537	-0,282	-0,313	-0,091	0,056	0,175	-0,103
PO <sub>4</sub>	-0,254	-0,368	0,083	-0,363	-0,442	0,205	0,669	-0,084	0,402	-0,048
SO <sub>4</sub>	0,550	0,242	0,575	0,400	0,525	0,699	0,020	0,906	-0,159	0,774
AOX	0,429	0,554	-0,285	0,500	0,485	0,240	-0,186	0,066	0,070	0,119
TKN	1	0,604	0,513	0,784	0,923	0,713	-0,052	0,507	-0,096	0,692
TOC	0,604	1	-0,311	0,961	0,681	0,123	-0,718	0,068	-0,180	0,148
TIC	0,513	-0,311	1	-0,035	0,303	0,649	0,652	0,564	0,086	0,632
TC	0,784	0,961	-0,035	1	0,805	0,319	-0,565	0,217	-0,164	0,340
GV	0,923	0,681	0,303	0,805	1	0,610	-0,268	0,516	-0,095	0,667
KAK	0,713	0,123	0,649	0,319	0,610	1	0,456	0,827	0,109	0,919
pH	-0,052	-0,718	0,652	-0,565	-0,268	0,456	1	0,199	0,258	0,272
LF	0,507	0,068	0,564	0,217	0,516	0,827	0,199	1	-0,175	0,866
WAK	-0,096	-0,180	0,086	-0,164	-0,095	0,109	0,258	-0,175	1	0,091
Ton	0,692	0,148	0,632	0,340	0,667	0,919	0,272	0,866	0,091	1

Korrelationskoeffizienten markiert in Abhängigkeit von p (berechnet):

p &gt; 0,050 Korrelation nicht nachweisbar

p ≤ 0,050 Korrelation wahrscheinlich, aber nicht signifikant

p ≤ 0,010 Korrelation signifikant

p ≤ 0,001 Korrelation wahrscheinlich hochsignifikant

## Lebenslauf

**Zur Person:** Nina Lohmann  
geboren am 20. Juli 1973 in Münster  
unverheiratet, keine Kinder

### Schulbildung:

1980 - 1984            Grundschule in Siegen  
1984 - 1990           Realschule in Siegen und Telgte  
1990 - 1993           Aufbaugymnasium in Warendorf

### Berufs- und Hochschulausbildung:

1993 - 1998           Lebensmittelchemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität  
Münster  
20. Mai 1998           Abschluss: Erste staatliche Prüfung für Lebensmittelchemiker  
Nov. 1998 - Okt. 1999 Chemisches Landes- und Staatliches Veterinäruntersuchungsamt,  
Münster  
15. Dez. 1999         Abschluss: Zweite staatliche Prüfung für Lebensmittelchemiker

### Beruflicher Werdegang:

Aug. 1997 - Sept. 1997 Dr. Weßling Laboratorien GmbH - Lebensmittel-Labor -, Altenberge:  
Praktikum im mikrobiologischen Labor  
Jul. 1998 - Okt. 1998 Bundesministerium für Gesundheit, Bonn: Praktikum in der Unter-  
abteilung für Lebensmittel und Bedarfsgegenstände  
Jan. 2000 - Sept. 2002 Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Abfallwirt-  
schaft, wissenschaftliche Mitarbeiterin: EU-Life-Projekt „New approach to an integrated electro-TBT detoxification of dredged material on a pilot scale“  
01. März 2000         Beginn der Promotion an der Universität Hamburg, Institut für Bio-  
chemie und Lebensmittelchemie, Abteilung für Lebensmittelchemie,  
Prof. Dr. Dr. Hans Steinhart  
Okt. 2002 - Sept. 2003 Promotionsstipendium nach dem Hamburgischen Gesetz zur För-  
derung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses  
(HmbNFG) (Abschlussstipendium)  
Okt. 2004 - Dez. 2004 Aushilfstätigkeit im Labor der Ergo Forschungsgesellschaft mbH,  
Hamburg  
Seit Jan. 2005         Analytical Service Managerin bei der Ergo Forschungsgesellschaft  
mbH, Hamburg, verantwortlich für den Bereich Lebens- und Futter-  
mittel sowie Humanbiomonitoring

