

Entwicklung eines Anreicherungsverfahrens zur sensitiven Detektion von organischen Metallverbindungen aus Gewässern (MeXory)

Die Analytik der in der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU WRRL) als prioritär eingestuft metallorganischen Verbindungen stellt Analysenlabore vor schwierige Herausforderungen. Die in der EU-WRRL als prioritär eingestuft metallorganischen Verbindungen sind in den meisten Fällen nur im Ultraspurenbereich (< 1 ng/L) in Fließ- und Oberflächengewässern vorhanden und werden daher fast ausschließlich in Biota nachgewiesen, in denen sich diese Verbindungen anreichern und somit persistent vorliegen. Über die Nahrungskette gelangen diese hoch toxischen Verbindungen schlussendlich in den menschlichen Organismus und verursachen dabei erhebliche gesundheitliche Schäden (neuro-, entwicklungs-, immunotoxische sowie endokrine Wirkung)¹. Im Rahmen des Gewässermonitorings beschränkt sich der Nachweis i. d. R. auf die Bestimmung des Gesamtgehaltes der einzelnen Elemente². Vor diesem Hintergrund gibt es wenige Informationen über die tatsächliche Belastung der Gewässer mit metallorganischen Verbindungen.

Ein besonderes Problem beim Nachweis metallorganischer Verbindungen stellt die notwendige Kalibrierung in den Laboratorien dar. Metallorganische Verbindungen, wie Organozinn- und insbesondere Organoquecksilberverbindungen sind hoch toxisch. Allein die Herstellung konzentrierter Stammlösungen stellt die Mitarbeiter solcher Labore vor besondere Herausforderungen hinsichtlich der Sicherheitsanforderungen, da diese Verbindungen bei Fehlern im Umgang im schlimmsten Fall zum Tode führen können, wie der tragische Unfall von Prof. K. Wetterhahn verdeutlichte. Sie bekam nur wenige Tropfen Dimethylquecksilber auf ihre Latexhandschuhe und verstarb einige Monate später an den Folgen dieses Unfalls³.

Beim derzeitigen Stand der Technik beschreiben Normen und Vorschriften sehr zeitaufwendige Probenvorbereitungsprozeduren. Die Messung erfolgt an teuren und teilweise spezialisierten Kopplungssystemen, die i. d. R. eine gaschromatographische Trennung und eine elementspezifische Detektion beinhalten⁴. Aktuelle Studien zum empfindlichen Nachweis ökotoxikologisch relevanter metallorganischer Verbindungen wie dem Methylquecksilber belegen die Notwendigkeit eines selektiven und sensitiven Nachweises metallorganischer Verbindungen in wässrigen Proben⁵.

In dem durchgeführten IGF-Forschungsvorhaben wurde ein alternativer analytischer Ansatzpunkt verfolgt. Das Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines innovativen, einfachen, kostengünstigen und leistungsstarken Verfahrens zur Anreicherung metallorganischer Verbindungen aus wässrigen Matrices

¹ Craig, P. J. Organometallic Compounds in the Environment | Wiley Online Books. doi:10.1002/0470867868

² Richtlinie 2013/39/EU des europäischen Parlaments und des Rates - UmweltQualitätsNorm (UQN). (2013). und Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV).

³ Karen Wetterhahn; Dartmouth Scientist. Los Angeles Times (1997).

⁴ DIN EN ISO 17353:2005-11 - Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Organozinnverbindungen - Verfahren mittels Gaschromatographie (ISO 17353:2004).

⁵ Cole, R. F. *et al.* Development and evaluation of a new diffusive gradients in thin-films technique for measuring organotin compounds in coastal sediment pore water. *Talanta* **178**, 670–678 (2018).

Turk, M. F., Senta, I., Kniewald, G. & Mikac, N. Determination of organotin compounds (OTC) at low levels in seawater by solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography-pulsed flame photometric detection (GC-PFPD). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **98**, 1–15 (2018).

Truskolaska, M. & Jankowski, K. Selective non-chromatographic determination of tributyltin in sediments using EDTA and diphenylcarbazone as masking agent. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **98**, 295–307 (2018).

Hu, J. *et al.* Sub-ppt determination of butyltins, methylmercury and inorganic mercury in natural waters by dynamic headspace in-tube extraction and GC-ICPMS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 2447–2454 (2017).

für deren selektiven und empfindlichen Nachweis mittels TXRF (Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse). Dazu sollten TXRF-Proben-träger mit selektiven funktionellen Gruppen an der Oberfläche ausgestattet werden und dadurch die Funktion eines Passivsammlers übernehmen. Dabei stand die selektive Detektion von Methylquecksilber (Me-HgX) und Tributylzinnchlorid (TBT) als Modellsubstanzen im Vordergrund. Die folgende Abbildung 1 zeigt das Grundprinzip des neuen Verfahrens.



Abb. 1: Grundprinzip des Verfahrens

Die Beschichtung der Proben-trägeroberflächen erfolgte durch ein Coating mit unterschiedlichen Sol-Gel Systemen. Im Rahmen des Vorhabens wurden eine Vielzahl von Beschichtungen auf Glaskugeln und auf TXRF-Plättchen aufgebracht, wobei diese immer auf Basis von Silanen hergestellt wurden.

Silane sind ideal für die Behandlung von Oberflächen, da sie die Eigenschaften von Oberflächen komplett verändern können. Silane mit Amino-, Epoxidfunktionen oder Doppelbindungen werden gerne als Haftvermittler eingesetzt. Zum einen reagieren sie mit der Hydroxygruppe des Untergrunds (hier das Glas der Plättchen oder Kugeln), zum anderen steht die andere Gruppe für weitere Reaktionen zur Verfügung. Alle beschichteten Trägermaterialien wurden umfangreich auf die Stabilität der Beschichtung, ein mögliches Antifouling sowie auf die spezifische Anreicherung von anorganischen und organischen Metallverbindungen getestet. Für zinnorganische Substanzen (TBT) zeichneten sich vor allem BiPSTA-1 (Bisphenyl(silyl)triamin – ein Salenligand) und C16 (Hexadecyltriethoxysilan) / C18 (Octadecyltriethoxysilan)-Materialien mit einer im Vergleich zu Sn(II) sehr guten Anreicherung aus. Mit C16/C18-Beschichtungen wurde die Oberfläche hydrophob und damit unpolar. Dadurch könnten metallorganische Verbindungen mit ihrem Organikrest (bei TBT – die Butylgruppen) an die Oberfläche binden und sich so anreichern. Eine elementspezifische Anreicherung, wie geplant, ist damit aber nicht möglich, allerdings ergibt sich so die Möglichkeit, neue Summenparameter zu generieren. Ein sehr interessanter Aspekt, der in weiterführenden Untersuchungen am IUTA verfolgt wird.

Für die Anreicherung von Methylquecksilber zeigte das Borsilan sehr interessante Ergebnisse, die im Rahmen der Projektlaufzeit nicht abschließend validiert werden konnten.

Alle ausgebildeten Schichten auf den Plättchen waren stabil und neigten nicht zum Fouling, sodass alle Voraussetzungen auch für eine längere Auslagerungszeit gegeben sind. Gelingt in den Folgeuntersuchungen eine komplette Trennung von metallorganischen und anorganischen Verbindungen, so kann für Wässer ein einfaches, anreicherndes Probenahmemedium zur Verfügung gestellt werden. Der Nachweis der Metalle kann dann, wie im Forschungsantrag postuliert, über die TXRF erfolgen. Eine Kalibrierung mit anorganischen, weniger toxischen Substanzen ist damit völlig ausreichend.

Das IGF-Vorhaben Nr. 21243 N (MeXory) hat während der Projektlaufzeit verschiedene Ausführungsbeschränkungen, wie der Lieferverzug von Analysegeräten,

der wiederholte Ausfall und die dadurch notwendige Reparatur von Analysegeräten (insbesondere die TXRF) sowie Lieferengpässe aufgrund der aktuellen pandemischen Lage, erfahren. Dennoch konnten durch Überarbeitung der Arbeitspläne, Einsatz neuer Materialien und nicht geplanter Nachweismethoden ein großer Teil der angestrebten Ziele realisiert werden. Die auch nach Projektabschluss erreichten Ergebnisse zur C16- und C18-modifizierten Beschichtungen lassen die Möglichkeit offen, einen Passivsammler für einen Summenparameter Metallorganik entwickeln zu können. Diese Untersuchungen werden im Rahmen einer Promotion in Zusammenarbeit von IUTA, der Universität Duisburg-Essen und der Hochschule Niederrhein auch nach Abschluss des Projektes weitergeführt.

Förderhinweis:

Das Forschungsvorhaben IGF-Nr. 21243 N der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wurde über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages