

SPEZIESANALYTIK VON BUTYLZINNVERBINDUNGEN IN BIOLOGISCHEN MATRICES

SPECIES ANALYSIS OF BUTYLTIN COMPOUNDS IN BIOLOGICAL MATRICES

Ausgangssituation und Ziel

Organozinnverbindungen (OZV) werden für unterschiedliche Zwecke, zum Beispiel in der Industrie oder in der Landwirtschaft, genutzt. Verwendung finden sie als Biozide, Kunststoffadditive oder als Katalysatoren. Tributylzinnverbindungen (TBT) verfügen über eine hohe Toxizität und können bei Eintrag in Gewässer in Muscheln und Schnecken bereits bei Konzentrationen von wenigen ng/L endokrine Wirkungen auslösen. Der mengenmäßig höchste Umwelteintrag resultierte bislang aus der Nutzung von TBT-haltigen Antifouling-Anstrichen in der Schifffahrt. Durch den Abbau von TBT entstehen Monobutyl- (MBT) und Dibutylzinnverbindungen (DBT), die aber auch selbst technisch genutzt und in die Umwelt eingetragen werden. Aufgrund der Ökotoxizität wurde 1989 die Verwendung von TBT für Schiffe mit Längen unter 25 m in der EU untersagt. 2003 wurde das EU-weite Verbot zur Nutzung aller OZV-basierten Antifouling-Produkte wirksam.

Zur Trennung und Quantifizierung von OZV in biologischen Proben wurde bislang ein gaschromatographisches Verfahren mit Atomemissionsdetektion (GC/AED) verwendet, das jedoch aufgrund teilweise niedriger OZV-Gehalte (wenige µg/kg) nicht die notwendige Empfindlichkeit sicherstellen kann. In diesem Projekt wurde nun eine empfindlichere und präzisere Methode für die Analytik der Butylzinnverbindungen in biologischen Proben entwickelt. Für diese Stoffe stehen geeignete isotope-markierte Standards zur Verfügung, so dass die Bestimmung nach GC-Trennung mittels speziesspezifischer Isotopenverdünnung (SID) durch Kopplung mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma erfolgen kann (SID-GC/ICP-MS).

Projektbeschreibung

Ausgehend von der GC/AED-Methode wurde die SID-Methode implementiert und entsprechend der Vorgaben der DIN 17025 validiert. Dazu wurden insbesondere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Daten zur Reproduzierbarkeit bzw. Präzision erhoben sowie die Richtigkeit mit einem zertifizierten

Referenzmaterial (CRM) überprüft. Nach erfolgreicher Etablierung der Methode werden marine Biota-Proben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) aus dem Zeitraum 1985 - 2009 auf den Gehalt an MBT, DBT und TBT untersucht, um so Auswirkungen der TBT-Anwendungsverbote zu untersuchen.

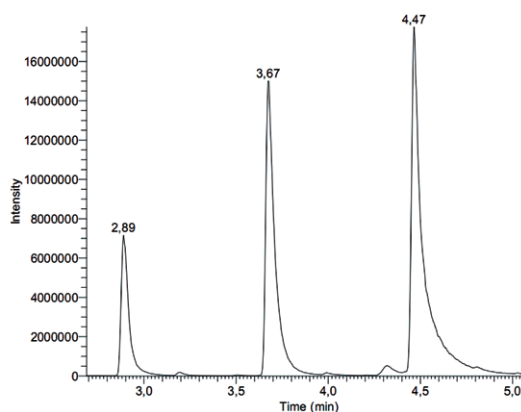


Figure 1: Chromatographic separation of butyltin species

Ergebnisse

Durch den Einsatz der speziesspezifischen Isotopenverdünnungsanalyse zur Quantifizierung ist ein hohes Maß an analytischer Sicherheit auch bei sehr geringen Gehalten gegeben. Figure 1 zeigt ein typisches Chromatogramm. Mit CRM erhobene Validierungsdaten (Table 1) sowie die Untersuchung von UPB-Proben belegen die Anwendbarkeit des Verfahrens bei hoher Empfindlichkeit sowie guter Richtigkeit (Wiederfindung) und Genauigkeit (Standardabweichung der Wiederholungsmessungen). Die Bestimmungsgrenzen betragen für MBT 0,09 µg/kg, für DBT 0,06 µg/kg und für TBT 0,23 µg/kg Trockengewicht.

Auftraggeber / Sponsor

Die Umweltprobenbank des Bundes wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit finanziert und vom Umweltbundesamt koordiniert.

Das Lager für Umweltproben befindet sich am Fraunhofer IME in Schmallenberg. Weitere Informationen unter: www.umweltprobenbank.de



Background and aim

Organotin compounds are widely used in industry and agriculture, e.g. as biocides, plastics additives and catalysts. Tributyltin (TBT) compounds in particular present a substantial hazard in water, causing endocrine effects in mussels and snails at concentrations as low as a few ng/L. The most important input to the environment stems from the use of TBT as an active ingredient in antifouling coatings for vessels. Monobutyltin (MBT) and dibutyltin (DBT) compounds are used for technical applications, but their presence in the environment can be also explained by the degradation of TBT. The use of TBT in antifouling coatings for vessels less than 25 m in length was prohibited in 1989 because of the environmental hazard, and since 2003 the application of organotin based antifouling products has been completely banned in the EU.

The separation and quantification of organotin compounds in biological samples has until recently been carried out using gas chromatography coupled to atomic emission detection (GC-AED). However, the method is not sensitive enough, partly due to the low organotin levels in the samples (a few $\mu\text{g}/\text{kg}$). For this project, a novel, more sensitive and precise method was developed for the analysis of butyltin species in processed biological matrices. Appropriate isotopically-labeled standards are available for these compounds, allowing the determination of MBT, DBT and TBT via species-specific isotope dilution (SID) after separation by GC and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry (SID-GC/ICP-MS).

Project description

Starting from the GC-AED protocol, the SID method was implemented and validated following the requirements of ISO 17025. This provided data on the limits of detection, quantification and reproducibility (precision). The accuracy was determined by analyzing a certified reference material (CRM).

Following this successful implementation, the method is now being used to investigate archived biota samples retrieved

from the German Environmental Specimen Bank (ESB). A time series of marine biota samples covering the period 1985 - 2009 is being analyzed for butyltin species in order to study the impact of the restrictions on the use of TBT compounds.

Results

Species-specific isotope dilution analysis for the quantification of butyltin compounds ensured reproducible analysis at very low contamination levels. Figure 1 shows a typical chromatogram. The validation data from the analysis of a CRM (Table 1) and the analysis of ESB samples confirm the feasibility of the applied method. It has high sensitivity, accuracy (recovery), and sufficient precision (standard deviation of replicates). The limits of quantification were $0.09 \mu\text{g}/\text{kg}$ for MBT, $0.06 \mu\text{g}/\text{kg}$ for DBT and $0.23 \mu\text{g}/\text{kg}$ for TBT (based on dry weight).

Table 1: Recovery of butyltin species for CRM ERM-477

(\pm standard deviation)

	MBT [%]	DBT [%]	TBT [%]
CRM original (n = 9)	90.6 ± 8.7	91.9 ± 3.3	98.3 ± 3.6
CRM 1:100 diluted (n = 7)	80.5 ± 9.2 (n = 3)	81.0 ± 4.1	102 ± 12

Contact / Ansprechpartner

Dr. Thorsten Klawonn
Tel: +49 2972 302 - 119
thorsten.klawonn@ime.fraunhofer.de

Dr. Heinz Rüdel
Tel: +49 2972 302 - 301
heinz.ruedel@ime.fraunhofer.de