



In Schiffsfarben enthaltenes Tributylzinn (TBT) soll verhindern, dass Algen und andere Meeresorganismen am Schiffsrumpf wachsen. TBT wirkt hormonaktiv.

Speziationsanalytik

Metallorganische Verbindungen selektiv und sensitiv nachweisen

In Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern der Universität Münster hat GERSTEL einen neuen Plasmaemissionsdetektor (PED) entwickelt, für den selektiven und empfindlichen Nachweis von zunächst organischen Quecksilberverbindungen.

Bereits seit einigen Jahren weiß man, die Toxizität von Kontaminanten in Lebensmitteln und der Umwelt wird durch ihre Bioverfügbarkeit maßgeblich beeinflusst. Schlüssel hierzu sind die chemischen Bindungsformen, die so genannten Spezies, in denen die Elemente vorliegen. Grund, warum die Speziationsanalytik mehr und mehr an Bedeutung gewinnt. Ungeachtet dessen existieren kaum Geräte und Methoden, die eine kostengünstige Routineanalytik der Elementspezies in Lebensmittel- und Umweltproben ermöglichen. Mit dem PED schließt GERSTEL die Lücke.

Nach der Auftrennung der Elementspezies in einem Gaschromatographen (GC) werden die Elemente der Probe mit Hilfe eines Plasmas angeregt und emittieren eine charakteristische Strahlung, aus der sich mittels eines Interferenzfilters selektiv die Emission nur eines Elements isolieren und entsprechend empfindlich detektieren lässt.

Gezielt Quecksilberspezies bestimmen

Der Detektor basiert auf dem Funktionsprinzip einer im Rahmen des internationalen Forschungs- und Entwicklungsprojektes „Automated Speciation Analyser“, kurz ASA genannt, gemachten Entwicklung, die unter der Koordination von Dr. Wolfgang

Buscher von der Universität Münster erfolgte, in enger Zusammenarbeit mit Prof. Freddy Adams von der Universität Antwerpen in Belgien sowie Prof. Richard Lobinski von der Universität Pau in Frankreich.

Die Wissenschaftler haben das neue System gezielt für die Speziation der Elemente Quecksilber (Hg), Blei und Zinn entworfen, deren präzise und hochempfindli-

Speziation

Der Begriff Spezies subsummiert keine außerirdischen Lebensformen, sondern steht für verschiedene Bindungsformen, etwa in Komplexen oder Molekülen, sowie unterschiedliche Oxidationsstufen eines Elements.

Bei der klassischen Analytik wird in der Regel lediglich der Gesamtgehalt des Analyten in einer Probe ermittelt, nicht aber nach seiner vorliegenden Form, also nach Spezies, unterschieden. Speziation bedeutet folglich, die verschiedenen Bindungsformen und Substanzen zu ermitteln, in denen der jeweilige Analyt vorkommt, und entsprechend den Vorgaben quantitativ zu bestimmen.



Im Auftrag der Europäischen Kommission hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) die Quecksilber- und Methylquecksilberbelastung der europäischen Bevölkerung durch Lebensmittel, insbesondere Fisch, und die bestehenden Höchstmengenregelungen überprüft. Sie kommt zu dem Schluss, dass die Belastung nach wie vor hoch ist. Die EFSA sieht jedoch

keinen Anlass für einen Verzicht auf Fisch. Besonders gefährdeten Gruppen rät die EFSA aber, Empfehlungen ihrer nationalen Behörden zur Reduzierung der Quecksilberaufnahme zu folgen und den Verzehr bestimmter Fischarten gegebenenfalls einzuschränken. In Fisch liegt Quecksilber hauptsächlich in Form von Methylquecksilber vor, das gesundheitlich bedenklicher ist als andere Quecksilberverbindungen.

Quelle: Stellungnahme des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) vom 29. März 2004

Die Autoren

Stefan Trümppler¹ und Dr. Wolfgang Buscher²,
Westfälische Wilhelms-Universität Münster,
Institut für Anorganische und Analytische
Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie
Corrensstraße 30
48149 Münster
wolfgang.buscher@uni-muenster.de

Dr. Eike Kleine-Benne³
GERSTEL GmbH & Co. KG
Aktienstraße 232 -234
45473 Mülheim an der Ruhr
eike_kleine-benne@gerstel.de



che Analyse schon zu Beginn des ASA-Projektes von großer Bedeutung war: Die Elemente treten zum Teil in hochgiftigen organischen Verbindungen auf, etwa als Methylquecksilber, Tetraethylblei oder Tributylzinn (TBT), weshalb ihre Speziation eine hohe umwelt- und gesundheitspolitische Brisanz besitzt.

lichem (Hg^0) und anorganischem Quecksilber (Hg^{2+}) drastisch toxischer.

Weiterhin zeigen Studien: der überwiegende Anteil an Quecksilber in marinen Nahrungsmitteln liegt als $MeHg^+$ vor (>80 %) [2]. Eine Tatsache, die eine Untersuchung und Überwachung relevanter Nahrungsmittel auf eine Belastung mit dieser Verbindung zwingend erforderlich macht. Hierfür bedarf es allerdings praxistauglicher Routineanalysemethoden.

Kostengünstige und leistungsfähige Alternative

Publikationen zum Thema beschreiben häufig eine Detektion mittels induktiv gekoppelter Plasmen mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) oder Massenspektroskopie (ICP-MS). Ohne Frage, hochmoderne und überaus leistungsfähige Techniken. Ihre Anschaffung und ihr Betrieb sind allerdings mit enormen Kosten verbunden und für kleinere Laborbetriebe in den seltensten Fällen erschwinglich.

Der Nachweis der einzelnen Spezies ist als Standardprozedere möglich und sinnvoll, was der Entwicklung des für Hg-Spezies hochempfindlichen und kostengünstigen PED auf Basis des ASA Vorschub leistete. Die Anwendungsbreite dieses leistungsfähigen Systems soll außerdem dadurch erweitert werden, dass die Bestimmung auch anderer Metalle, die giftige organische Verbindungen bilden, etwa Zinn und Blei, ermöglicht wird.

Die Markteinführung des GERSTEL-GC-PED ist für 2007 geplant, nach erfolgreicher Validierung des Detektors.

→ Lesen Sie bitte auch auf Seite 6



GERSTEL-PlasmaEmissionsDetektor PED

Marktrelevanz und Motivation

Derzeit existieren keine Richtlinien zur Bestimmung der Quecksilberspezies in Nahrungsmitteln. Aktuelle Grenzwerte beziehen sich auf den Gesamtquecksilbergehalt. Die EG 466/2001 (geändert durch EG 221/2002) etwa hat einen Grenzwert von 0,5 mg Hg/kg in Fisch festgelegt beziehungsweise 1,0 mg/kg für Raubfische [1]. Zu erwarten ist, dass sich die Situation in naher Zukunft ändert, da man weiß: Monomethylquecksilber ($MeHg^+$) ist im Vergleich mit metal-

Verweise

- [1] Verordnung (EG) Nr. 466/2001 der Kommission v. 08.03.2001 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 16.03.2001 [Geändert durch EG 221/2002]
- [2] Klaus G. Heumann, Nataliya Poperechna, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2005, Internet: www.aktuelle-wochenschau.de/woche34/wochenschau34.html [Stand 26.08.2005]
- [3] Rainer Feldhaus, Wolfgang Buscher, Eike Kleine-Benne, Philippe Quevaullier, Trend. Anal. Chem. 21 (2000) 356-365.

Literaturhinweis

„Optimierung und Charakterisierung eines mikrowelleninduzierten Plasmatdetektors (MIP) für die gaschromatographische Speziationsanalytik von Quecksilber“, Diplomarbeit von Stefan Trümppler, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Lehrstuhl für Analytische Chemie.



Aufbau und Arbeitsweise des GERSTEL-GC-PED

■ Als **Anregungsquelle** dient ein mikrowelleninduziertes Plasma (MIP). Der Vorteil gegenüber dem ICP ist vor allem der geringere Verbrauch an Edelgas: Während das ICP im Allgemeinen pro Minute rund 15 L Argon verbraucht, ist das MIP mit etwa 100 mL Helium pro Minute ungleich sparsamer. Ferner benötigt das ICP einen Generator, der wesentlich größer ist als das für das MIP verwendete Magnetron.

Die zur **Detektion** der emittierten Strahlung verwendete Optik fügt sich dank ihrer geringen Größe gut in die kompakte Bauweise des PED ein. Das auf die Photodiode

auffretende Licht wird durch einen Interferenzfilter selektiert. Da Quecksilber über eine intensive Emissionslinie bei 253,652 nm verfügt, wird ein Filter mit einem Transmissionsfenster von etwa 0,85 nm um das Maximum von 253,811 nm verwendet. Dadurch werden Störungen ausgeblendet, etwa die charakteristische Emission des Helium-Plasmas oder andere Verbrennungsprodukte, vornehmlich Kohlenstoff.

Die **Wellenlänge**, die ein Filter dieser Bauart maximal transmittiert, ist vom Einfallswinkel der auftretenden Strahlung abhängig. Je mehr dieser Winkel vom

Einfallslot abweicht, desto kleiner wird die Wellenlänge des Transmissionsmaximums. Von einem geregelten Drehmagneten gehalten, erlaubt das Filter eine einfache Optimierung der Position im Strahlengang zwischen Plasma und Photodiode. Weiterhin ist es möglich, die Eigenschaft der winkelabhängigen Transmission zur Untergrundkorrektur zu nutzen.

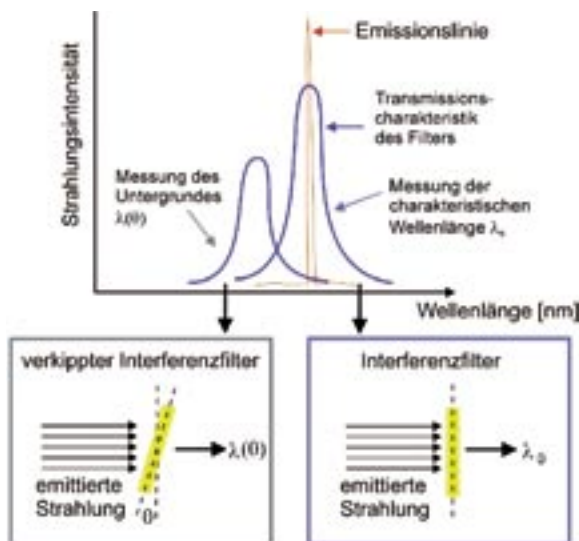
Der eingebaute **Drehmagnet** ermöglicht es, das Filter mit einer Frequenz von 20 Hz zwischen zwei Positionen oszillieren zu lassen. Die Anfangs- und Endposition entsprechen verschiedenen Winkeln in Bezug auf die einfallende Strahlung und folglich auch zwei unterschiedlichen Wellenlängen. Dank der Modulation der Elektronik wird das Signal nicht kontinuierlich, sondern nur in der Anfangs- und Endposition aufgezeichnet. Der gewählte Untergrund wird intern von der Messposition abgezogen, so dass der PED ein untergrundkorrigiertes Signal ausgibt.

Als **Plasmagas** wird Helium (He) verwendet und für den stabilen Betrieb ein Gasfluss von 100 mL He pro Minute und eine Magnetronleistung von 33 Watt eingestellt; Zusatzgase sind nicht notwendig. Die GC-Säule kann aus dem Ofen über eine beheizte Transferline bis kurz vor die Entladungszone geführt werden. Die Fixierung mit einer Graphit-Dichtung ist ausreichend, ein weiteres Interface nicht notwendig.

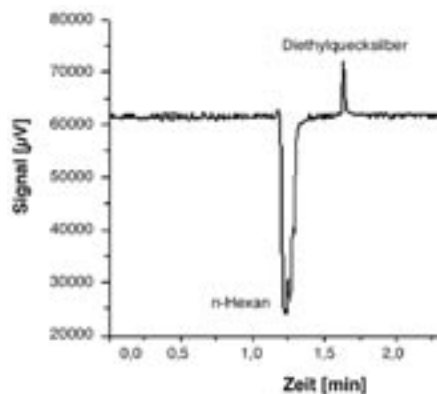
Aktuell verfügt der PED über einen linear-dynamischen **Messbereich** (LDM) von mehr als fünf Dekaden. Der Arbeitsbereich liegt etwa zwischen 1 und 10 000 pg Hg absolut.

Das Plasma erweist sich als robust gegenüber dem Eintrag von Lösemitteldampf. Im Gegensatz zu anderen MIP-basierten **Detektoren** ist es nicht notwendig, Lösemittel durch eine Flussumkehr auszublenzen. Das Problem von Russablagerungen, die die Optik verschmutzen, ist durch eine effiziente und gerichtete Absaugung der Abgase eliminiert worden. Auch bei längerem Betrieb ist keine Reinigung der betreffenden Teile erforderlich.

Bereits mit dem ASA sind Untersuchungen an den Standardreferenzmaterialien CRM 464 und DORM-2 durchgeführt worden. Die Qualität der Ergebnisse verdeutlicht: Das System arbeitet auch im Umgang mit natürlichen Matrices effektiv [3].



Das auf die Photodiode auftretende Licht wird durch ein Interferenzfilter selektiert. Dadurch lassen sich Störungen ausblenden, etwa charakteristische Emissionen des Helium-Plasmas oder Verbrennungsprodukte, vornehmlich Kohlenstoff.



Chromatogramm von Diethylquecksilber in n-Hexan (Lösemittel).