



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 21423 N

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

**Laufzeit:**

01.10.2020 – 30.09.2023

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA)  
Forschungsabteilung Umweltanalytik & Toxikologie

Deutsches Textilforschungszentrum NW gGmbH (DTNW)  
Krefeld

# Schlussbericht vom 21.03.2024

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21423 N

## Thema

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

## Berichtszeitraum

01.10.2020 - 30.09.2023

## Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V.

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e.V., Duisburg

FE 2: Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH (DTNW), Krefeld

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>12</b>
<b>2. EINLEITUNG .....</b>	<b>14</b>
2.1. ZIELSETZUNG .....	15
2.2. AUSFÜHRUNGSBESCHRÄNKUNGEN .....	16
2.3. STAND DER TECHNIK .....	17
2.3.1. <i>Analysenverfahren nach Stand der Wissenschaft und Technik</i> .....	17
2.3.2. <i>Totalreflexion-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)</i> .....	17
2.3.3. <i>Verfahren zur gezielten Oberflächenmodifikation</i> .....	19
2.3.3.1. Sol-Gel-Verfahren .....	19
2.3.3.2. Polymerbürsten-Verfahren .....	20
2.3.3.3. Kombination bestehender Verfahren .....	21
2.3.3.4. Beispiele für die Bindung von Hg- und Sn-Organyle .....	21
2.3.4. <i>eQCM – Elektrochemische Quarzkristall Mikrowaage</i> .....	22
2.3.5. <i>Passivsammler</i> .....	22
<b>3. WISSENSCHAFTLICH TECHNISCHE ERGEBNISSE .....</b>	<b>24</b>
3.1. ARBEITSPAKET 1 – AUSWAHL GEEIGNETER PROBEHAHMESTELLEN .....	24
3.2. ARBEITSPAKET 2: BESCHICHTUNG VON TRÄGERMATERIALIEN MIT DEM SOL-GEL- VERFAHREN .....	26
3.2.1. <i>Synthese und Charakterisierung der Silan-basierten Liganden / Adsorptionsmittel</i> .....	27
3.2.1.1. Organozinn-adsorbierendes Silan .....	27
3.2.1.2. Organoquecksilber-adsorbierendes Silan .....	31
3.2.2. <i>Beschichtung von Glaskugeln und Quarzträgern mittels des Sol-Gel- Verfahrens</i> .....	34
3.2.3. <i>Methoden zur Charakterisierung</i> .....	39
3.2.3.1. NMR Spektroskopie .....	39
3.2.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	40
3.2.3.3. Massenspektrometrie (MS) .....	40
3.2.3.4. FT-IR-Spektroskopie .....	40
3.2.3.5. Ellipsometrie .....	40
3.2.3.6. Rasterkraftmikroskop (AFM) .....	41
3.2.3.7. UV-VIS .....	41
3.2.3.8. Rasterelektronenmikroskopie .....	42
3.2.4. <i>Charakterisierung der Beschichtungen</i> .....	42
3.3. ARBEITSPAKET 3: POLYMERBÜRSTEN-BESCHICHTUNG .....	49
3.4. ARBEITSPAKET 4: CHARAKTERISIERUNG DER BESCHICHTETEN OBERFLÄCHEN UND MESSUNGEN DER ADSORPTIONSEIGENSCHAFTEN IN ABHÄNGIGKEIT DER SCHICHTDICKE MITTELS EQCM .....	52
3.4.1. <i>Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (eQCM) und Cyclovoltametrische (CV)-Messungen</i> .....	52
3.4.1.1. CV-Messungen .....	52
3.4.1.2. Quarzkristall-Mikrowaage –QCM .....	56

3.5. ARBEITSPAKET 5: PRÜFUNG DER BESCHICHTUNGEN HINSICHTLICH DER SELEKTIVITÄT IN ABHÄNGIGKEIT VON STÖRIONEN MITTELS TXRF UND WEITERFÜHRENDER UNTERSUCHUNGEN .....	63
3.5.1. <i>Auslagerungsversuche</i> .....	64
3.5.2. <i>Nachweis von Metallverbindungen</i> .....	64
3.5.3. <i>Ergebnisse zur Adsorption von Quecksilber</i> .....	66
3.5.4. <i>Ergebnisse zur Adsorption von Zinnverbindungen an Glaskugeln</i> .....	67
3.5.5. <i>Ergebnisse zur Adsorption von Zinnverbindungen an TXRF-Plättchen</i> .....	69
3.6. ARBEITSPAKET 6: MESSUNG DER STABILITÄT DER BESCHICHTUNGEN (LANGZEIT UND WASSER) .....	72
3.7. ARBEITSPAKET 7: UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DES BIOFOULING IN WASSER (DTNW) .....	74
3.7.1. <i>Grundlagen zum Biofouling</i> .....	74
3.7.2. <i>Adhäsion von Organismen und Zellmaterial auf Oberflächen (Fouling)</i> .....	75
3.7.3. <i>Antiadhäsive Beschichtungen</i> .....	76
3.8. ARBEITSPAKET 8: ERMITTLUNG EINER KALIBRIERFUNKTION FÜR DIE BESCHICHTETEN TXRF-PROBENTRÄGER ZUR VERWENDUNG ALS PASSIVSAMMLER .....	79
3.9. ARBEITSPAKET 9: EINSATZ BESCHICHTETER PROBENTRÄGER IN REALEN GEWÄSSERN <sup>80</sup>	
<b>4. WERTENDE ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>81</b>
4.1. GEGENÜBERSTELLUNG DER ERGEBNISSE MIT DER ZIELSETZUNG DES URSPRÜNGLICHEN .....	81
4.1.1. <i>Nachweis metallorganischer neben anorganischen Komponenten mittels LC-ICP-MS</i> .....	81
4.1.2. <i>Beschichtung von Glaskugeln und TXRF-Plättchen</i> .....	81
4.1.3. <i>Selektivität der Beschichtungen</i> .....	82
4.1.4. <i>Stabilität der Beschichtungen</i> .....	83
<b>5. WISSENSTRANSFER AN KMU UND FORSCHUNG .....</b>	<b>84</b>
5.1. DARSTELLUNG DES WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHEN UND WIRTSCHAFTLICHEN NUTZENS DER ERZIELTEN ERGEBNISSE INSBESONDERE FÜR KMU SOWIE IHRES INNOVATIVEN BEITRAGS UND IHRER INDUSTRIELLEN ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN .....	84
5.2. DURCHGEFÜHRTE TRANSFERMAßNAHMEN .....	85
5.3. ANGABEN ÜBER SCHUTZRECHTE .....	85
5.4. GEPLANTE TRANSFERMAßNAHMEN .....	86
5.5. EINSCHÄTZUNG DER REALISIERBARKEIT DIESES TRANSFERKONZEPTS .....	86
5.6. GEPLANTE VERÖFFENTLICHUNGEN .....	86
<b>6. VERWENDUNG DER ZUWENDUNG .....</b>	<b>87</b>
6.1. FORSCHUNGSEINRICHTUNG 1 (IUTA) .....	87
6.1.1. <i>Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)</i> .....	87
6.1.2. <i>Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)</i> .....	87
6.1.3. <i>Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)</i> .....	87
6.2. FORSCHUNGSEINRICHTUNG 2 (IDT) .....	87
6.2.1. <i>Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)</i> .....	87

6.2.1. Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans) .....	87
6.2.2. Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans) .....	87
<b>7. NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT .....</b>	<b>88</b>
<b>8. DANKSAGUNG .....</b>	<b>88</b>
<b>9. LITERATUR .....</b>	<b>89</b>
<b>10. ANHANG .....</b>	<b>93</b>
10.1. METHODEN UND GERÄTE .....	93
10.1.1. <i>Synthese von silanbasierten chelatisierenden Liganden</i> .....	93
10.1.1.1. Allgemeines Verfahren zur Synthese von Schiff-Base-Liganden .....	93
10.1.1.2. Synthese von Dithiocarbamat-Silan .....	93
10.1.1.3. Synthese von Dimercaptotriazin-Silan.....	94
10.1.1.4. Synthese eines Silanliganden auf Basis von L-Cystein.....	94
10.1.1.5. Allgemeines Verfahren zur Synthese von Salen-basierten Liganden .....	94
10.1.1.6. Synthese borhaltiger Silan-Liganden.....	95
10.1.2. <i>Aktivierung von Silicium- und Glassubstraten</i> .....	96
10.1.3. <i>Allgemeines Verfahren zur Immobilisierung von Silanbasierten Liganden auf den Glaskugeln</i> .....	97
10.1.4. <i>Allgemeines Verfahren zur Immobilisierung von Silanbasierten Liganden auf dem TXRF Probenträger und Si-Wafer</i> .....	97
10.1.5. <i>Synthese von Polymerbürsten</i> .....	98
10.1. CHEMIKALIEN .....	95

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1.	Geometrischer Aufbau der TXRF: Rötlich dargestellt ist die Quellstrahlung, die im Totalreflexionswinkel auf den Probenträger trifft. ....	18
Abbildung 2.	Kommerziell erhältliche Probenträger aus verschiedenen Materialien. 1. Quarzglas; 2. Glaskohlenstoff; 3. Saphir; 4. Acrylglas <sup>26</sup> .....	18
Abbildung 3.	Prinzip des Auftrags einer Beschichtung nach dem Sol-Gel-Verfahren. <sup>27</sup> .....	19
Abbildung 4.	Modifikation einer Quarz-Oberfläche mit Startverbindungen (A) und das Aufwachsen von Polymerbürsten (B). Eine mögliche Startverbindung und die damit mögliche Reaktion für die Herstellung von Polymerbürsten ist das Surface Initiated N-Carboxyanhydrid (SI-NCA). Die R-Gruppe symbolisiert dabei die möglichen Polymerseitenketten, welche nach der entsprechenden Aufgabe ausgewählt werden können.....	20
Abbildung 5.	Beispiel für die Synthese von Polymerbürsten auf Oberflächen mit Thiol Gruppen nach Delaittre et al.....	21
Abbildung 6:	Darstellung der Bindung von Organoquecksilberverbindungen (R-Hg-R; R = organischer Rest) auf Oberflächen, die mit Thiol-Liganden beschichtet sind.	21
Abbildung 7.	Darstellung der Bindung von Organozinnverbindungen ( $\text{SnR}_n\text{X}_m$ ; R = organischer Rest, X = anorganisches Anion) auf Oberflächen, die mit Salicylsäure Derivaten beschichtet sind. ....	22
Abbildung 8.	Generelles Prinzip eines Passivsammlers nach DIN EN ISO 5667-23:2011-06 (links). (1) Sammelphase; (2) Gehäuse; (3) Permeationsmembran; (4) Wassergrenzschicht; (5) Wasser; (a) Diffusion des Schadstoffs. Die Permeationsmembran und die Wassergrenzschicht bilden die Permeationsschicht. Bei einigen Passivsammlermodellen wird die Sammelphase nicht in einem Gehäuse gehalten, sondern in bloßem Zustand an einem Haltegestell ausgebracht. Bei diesen Passivsammlern gibt es keine Permeationsmembran, sondern die Wassergrenzschicht wirkt als Permeationsschicht. Mathematischer Zusammenhang zwischen akkumulierter Analytmenge und Expositionszeit (rechts). ....	23
Abbildung 9.	HPLC-ICP-MS-Chromatogramm aus der Veröffentlichung von Tian für 1: anorganisches Zinn, 2: Trimethylzinn, 3: Monophenylzinn, 4: Monobutylzinn, 5: Diphenylzinn, 6: Dibutylzinn, 7: Triphenylzinn und 8: Tributylzinn.....	25
Abbildung 10.	LC-ICP-qMS-Chromatogramm (IUTA) der (in chromatographischer Reihenfolge) Zinnspezies: Anorganisches Zinn, Monobutylzinn, Dibutylzinn und Tributylzinn. ....	25
Abbildung 11.	Foto der Glaskugeln (sogenannte BioBeads) als Oberfläche für die Beschichtungen .....	26
Abbildung 12.	Design eines Adsorbers auf Silanbasis. ....	27
Abbildung 13.	Ein Beispiel für die Synthese einer Schiff'schen Base unter Einsatz von Salicylaldehyd und APTMS (SchifB-0) und die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen dieses Moleküls. ....	28
Abbildung 14.	<sup>1</sup> H-NMR Spektrum der Schiff'schen-Base SchifB-0. ....	28
Abbildung 15.	Fließinjektions-ESI-HR-MS von SchifB-0, detektiert als quasimolekulares $[\text{M}+\text{H}]^+$ Ion mit seinen Isotopenpeaks.....	29
Abbildung 16.	Die chemische Struktur von Salen-Liganden und Metall-Salen-Komplexen. .	29
Abbildung 17.	Ein Beispiel für die Synthese eines Salen-Liganden auf Silanbasis ( <b>BiPSTA</b> = <b>Bisphenyl(silyl)triamin</b> ) unter Verwendung von o-Anisaldehyd und	

	Diethylentriamin (Salen-3), gefolgt von einer Substitutionsreaktion mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (Cl-PTMS).....	30
Abbildung 18.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Salen-3 und dem entsprechenden BiPSTA.....	31
Abbildung 19.	Die chemische Struktur der schwefelhaltigen Silan-Moleküle.....	31
Abbildung 20.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von Tris-Aminosilan und dem entsprechenden Tris-Dithiocarbamat.....	32
Abbildung 21.	Die Transmetallationsreaktion und die chemische Struktur der boronsäurehaltigen Silan-Moleküle.....	33
Abbildung 22.	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren von boronsäurehaltigen Silan (PBS-EMPTMSA).....	33
Abbildung 23.	Aktivierung der Glasoberfläche mit Hilfe von Piranha-Lösung und Bildung von Silanol aus einer Siloxanbindung.....	34
Abbildung 24.	Darstellung der beiden untersuchten Immobilisierungsstrategien.....	35
Abbildung 25.	Bifunktionelle Silane für die Selektivität von Organosilber.....	36
Abbildung 26.	Foto des Ellipsometers.....	40
Abbildung 27.	Foto des Rasterkraftmikroskop (AFM).....	41
Abbildung 28.	Foto des UV-VIS-Spektrometers (links) und der Zelle, die für die Verwendung von Glaskugeln vorgesehen ist (rechts).....	42
Abbildung 29.	Foto des RAMAN/REM-Mikroskop des IUTA (Witec RISE, Tescan CLARA).....	42
Abbildung 30.	Fotografie von unbeschichteten und mit SHPTMS und BiPSTA-modifizierten Glaskugeln.....	43
Abbildung 31.	Diffuse Reflexionsspektren von Glaskugeln (GK) vor und nach der Behandlung mit Schiff-B-0 (a), BiPSTA-10 (b), B-Silan (c) und C16-ETS (d).....	44
Abbildung 32.	Diffuse Reflexionsspektren von Glaskugeln (GK) vor und nach der Behandlung mit APTMS (a), verschiedenen Schiff'schen Basen (LBL) (b), sowie ein Vergleich zwischen mit BiPSTA-1 beschichteten Glaskugeln über die beiden Beschichtungsmethoden – direkt (d) und LBL (c).....	45
Abbildung 33.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Übersichtsspektren von unbeschichteten (GK) und mit SchiffB-0 und BiPSTA-1 beschichteten Glaskugeln. Die Stickstoff- und Kohlenstoffsignale nach der Beschichtung sind markiert.....	45
Abbildung 34.	N1s XPS-Hochauflösungsspektren von unbeschichteten und mit APTMS beschichteten Glaskugeln.....	46
Abbildung 35.	Hochauflösende N1s- und Cl2p-XPS-Spektren der mit SchiffB-0 und ClPTMS beschichteten Glaskugeln, jeweils.....	46
Abbildung 36.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Glaskugeln. SH-Endgruppen der Silane, obere Reihe 1 unbeschichtete Glaskugeln, 2 nur vereinzelte Beschichtungsstellen auf den Kugeln, 3 sehr dicke, sehr inhomogene Beschichtung, 4 Beschichtung auf einem TXRF-Plättchen - Tropfenbildung, 5 Fehlstellen bei der Beschichtung der TXRF-Plättchen.....	47
Abbildung 37.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Glaskugeln. SH-Endgruppen der Silane, 1 Original Glaskugeln, 2 und 3 BiPSTA Beschichtung der Kugeln.....	47
Abbildung 38.	Filmdicke verschiedener Silanmaterialien, ermittelt mittels Ellipsometrie, basierend auf 10 unterschiedlichen Messungen für jeweils 4 Proben.....	48
Abbildung 39.	Topografische Bilder sowohl der unbeschichteten als auch der mit SHPTMS beschichteten TXRF-Trägeroberflächen.....	49
Abbildung 40	Synthesestrategien zur Erzielung von selektiven Organometalladsorbent. Pinke Segmente symbolisieren die polymere Kette, grün beschreibt die	

	Funktion, türkis zeigt den hydrophoben Spacer und dunkelblau verdeutlicht die Bindungen im dreidimensionalen Siloxannetzwerk, 1-4 sind die im Text über der Abbildung genannten Verbindungen. ....	50
Abbildung 41.	Topographiebilder von Siliziumwafern, sowohl unbeschichtet als auch mit PMMA-Bürsten beschichtet, die mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) gemessen wurden. ....	51
Abbildung 42.	CV-Kurve von Cu(II) in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -0,3 und 1 V mit einer Scanrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV. ....	53
Abbildung 43.	Die Abhängigkeiten zwischen der maximalen anodischen Stromdichte und verschiedenen Cu(II)-Konzentrationen. ....	53
Abbildung 44.	CV-Kurve von Sn <sup>+2</sup> in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -1 bis 1 V mit einer Scanrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV. ....	54
Abbildung 45.	Die Abhängigkeiten zwischen der maximalen anodischen Stromdichte und den verschiedenen Konzentrationen von Sn(II). ....	54
Abbildung 46.	CV-Kurve von TBT in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -1 bis 1 V mit einer Abtastrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV. ....	55
Abbildung 47.	CV-Kurve von Hg(II) in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -1 bis +2 V mit einer Scanrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV. ....	55
Abbildung 48.	Die Abhängigkeiten zwischen der maximalen anodischen Stromdichte und den verschiedenen Konzentrationen von Hg(II). ....	56
Abbildung 49.	Veränderung der Masse des QCM-Sensors, der mit verschiedenen Konzentrationen von CIPTMS modifiziert wurde. ....	57
Abbildung 50.	Veränderung der Masse des QCM-Sensors, der mit einer 25%igen CIPTMS-Konzentration modifiziert wurde. ....	58
Abbildung 51.	Die kinetische Adsorptionskurve erster Ordnung für die Adsorption von Sn(II) auf dem mit CIPTMS modifizierten ITO. ....	59
Abbildung 52.	Sn (II) Adsorption auf mit CIPTMS modifizierten ITO. ....	60
Abbildung 53.	Modifizierte ITO-QCM-Sensoren - Untersuchungen einer TBT-Adsorption. ...	60
Abbildung 54.	Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit C16-TES - Untersuchungen zur Adsorption von Sn(II). ....	61
Abbildung 55.	Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit C16-TES - Untersuchungen zur Adsorption von TBT. ....	61
Abbildung 56.	Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit SHPTMS - Untersuchungen zu einer Hg(II)-Adsorption. ....	62
Abbildung 57.	Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit B-Silan -Untersuchungen zur Hg(II)-Adsorption. ....	63
Abbildung 58	REM-Abbildungen der ersten beschichteten Glaskugeln, verschiedene Versuchsreihen (Batch 1-3) der Beschichtung der Kugeln mit SHPTMS zur Adsorption von Hg-Verbindungen ....	63
Abbildung 59	Auslagerungsversuche mit Kugeln mit SHPTMS beschichtet, zur Adsorption von Quecksilber (Hg(II)) ....	64
Abbildung 60	Auslagerungsversuche mit beschichteten Kugeln zur Adsorption von Zinnverbindungen (Sn(II) und TBT).....	64

Abbildung 61	DMA-80 – Foto und schematischer Aufbau mit Beschreibung der einzelnen Bauteile.....	65
Abbildung 62	Adsorption von Hg(II) an mit SHPTMS beschichteten Glaskugeln.....	67
Abbildung 63	Salenmolekül an der Glaskugeloberfläche mit TBT .....	69
Abbildung 64	Foto und REM-Aufnahme eines mit C16-TES TXRF-Plättchens nach Goldbedampfung.....	70
Abbildung 65	Foto und REM-Aufnahme eines mit C18-beschichteten TXRF-Plättchens im IUTA .....	70
Abbildung 66	TXRF-Spektrum zur Adsorption von Sn(II) (8,5 µmol/L).....	71
Abbildung 67	TXRF-Spektrum zur Adsorption von TBT (8,5 µmol/L).....	71
Abbildung 68.	Fotografie zeigt die für den Stabilitätstest untersuchten Proben. ....	72
Abbildung 69.	Vergleichende Stabilitätsanalyse der Silanbeschichtungen BiPSTA-1, SHPTMS und CIPTMS anhand der prozentualen Gewichtsveränderung unter verschiedenen Bedingungen. ....	73
Abbildung 70.	Vergleichende Stabilitätsanalyse der Silanbeschichtungen BiPSTA-1, SHPTMS und CIPTMS anhand der prozentualen Änderung der Filmdicke unter verschiedenen Bedingungen. ....	73
Abbildung 71.	Antimikrobielle Oberflächen auf der Basis biozider (links) und antiadhäsiver (rechts) Modifikationen. Im Textilbereich wurden bisher vor allem biozide Ausrüstungen entwickelt.....	74
Abbildung 72.	Schematische Darstellung der Anhaftung von Zellen und Zellmaterial auf Oberflächen, die zur Inaktivierung immobilisierter Biozide führt.....	75
Abbildung 73.	Ablauf des Fouling-Prozesses. <b>A:</b> Polymere Materialien wie Proteine, Polysaccharide und Zellwandbruchstücke adsorbieren in einem sehr schnellen Prozess auf der Oberfläche. <b>B:</b> Die sich ausbildende Oberflächenschicht erleichtert das Anhaften von Mikroorganismen. <b>C:</b> Innerhalb weniger Tage können sich sehr stabile Biofilme bilden.....	75
Abbildung 74.	Zeitlicher Ablauf des Fouling-Prozesses. <b>A:</b> Zu Beginn lagern sich Mikroorganismen mittels extrazellulärer Proteine an eine Oberfläche an. <b>B:</b> Es bildet sich ein Biofilm, der auch abgestorbenes Zellmaterial enthält und durch eine speziell generierte Polymermatrix stabilisiert wird. <b>C:</b> Dieser Biofilm erleichtert die Anhaftung von höheren Organismen (Algen, Muscheln, Schnecken).....	76
Abbildung 75.	Oberflächen mit Polyethylenglycol (PEG)- oder Betain-Kopfgruppen liegen stark hydratisiert vor und zeigen eine stark verringerte Adhäsion von Proteinen und Mikroorganismen. ....	76
Abbildung 76.	Literaturbekannte Ausrüstung von Baumwolle mit Sulfobetainen. ....	77
Abbildung 77.	Im IGF-Projekt Nr. 18262 N etablierte antiadhäsive Beschichtung. ....	77
Abbildung 78.	Vergleich PEG und PEG-freies Textil nach Lagerung für 1 Monat in einem Aquarium. ....	78
Abbildung 79.	Balkendiagramm zur Veranschaulichung der relativen Fluoreszenz (RF) in Prozent von mit verschiedenen Silanmaterialien beschichteten Glaskugeln in einem Lipase-Assay zur Antifouling-Testung. ....	79
Abbildung 80.	Synthese von Schiff-Base-Liganden. ....	93
Abbildung 81.	Synthese von Silanen (TRIAMO) funktionalisiert mit Dithiocarbamat-Chelatgruppen.....	94
Abbildung 82.	Synthese von Dimercaptotriazin-Silan.....	94
Abbildung 83.	Synthese eines Silan-Liganden auf Basis von N-Succinyl-L-Cystein.....	94

Abbildung 84.	Schematische Darstellung zur Synthese von Salen und funktionalisierten Salen mit CIPTMS (Bisphenyl(silyl)triamin = BiPSTA).....	95
Abbildung 85.	Synthese eines borhaltigen Silanliganden mittels Isocyanatbindung. ....	95
Abbildung 86.	Synthese eines borhaltigen Silanliganden mittels radikalbasierter Thiol-En-Klickreaktion. ....	96
Abbildung 87.	Synthese eines borhaltigen Silanliganden mittels APTMS und BrMPBS. ....	96
Abbildung 88.	Herstellungsprinzip einer Nanosol-Lösung mittels des Sol-Gel-Verfahrens...	97
Abbildung 89.	Foto des Spin-Coaters (links) und Erläuterung des Prinzips des Spin-Coating-Prozesses (rechts).....	98
Abbildung 90.	Übersicht der Synthese von PMMA-Bürsten.....	99

## TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1.	Eine detaillierte Übersicht der im Sol-Gel-Verfahren mit verschiedenen Silanen beschichteten Glaskugeln. ....	37
Tabelle 2.	Getestete Beschichtungen in Auslagerungsversuchen zur Anreicherung von Sn(II) und TBT im IUTA.....	68
Tabelle 3.	Verwendete Reagenzien und Materialien.....	99

## ABKÜRZUNGEN

AcOH	Essigsäure
AED	Atomemissionsdetektor
AFM	Rasterkraftmikroskop
APDMES	Aminopropyltrimethoxysilan
APTMS	Aminopropyltrimethoxysilan
ATRP-Initiator (BIBB)	Atom Transfer Radical Polymerisation ( $\alpha$ -Bromoisobutyrylbromid)
BiPSTA	Bisphenyl(silyl)triamin
B-Silan	Boronsäure basierte Trimethoxysilan
C <sub>10</sub> -Si (C <sub>10</sub> -TMS)	Decyltrimethoxysilan
C <sub>16</sub> -Si (C <sub>16</sub> -TES)	Hexadecyltriethoxysilan
C18-Phase	Hochreines Kieselgel mit einer unpolaren Octadecyl-Modifizierung
CD <sub>3</sub> OD	deuteriertes Ethanol
CDCl <sub>3</sub>	deuteriertes Chloroform
CIPTMS	Chlorpropyltrimethoxysilan
Cu(II)	Cu <sup>2+</sup> -Lösung (Kupfer(II)-chlorid)
Cystein-Si	Cystein-basiertes Trimethoxysilan
D <sub>2</sub> O	deuteriertes Wasser
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DIN EN ISO	Deutsches Institut für Normung, Europäische Norm, International Organization for Standardization
DMAP	4-N,N-Dimethylaminopyridin
DMSO-d6	deuteriertes Dimethylsulfoxid
DMTAZ-APTMS	Dimercaptotriazin-Aminopropyltrimethoxysilan
DTC-TRIAMO	Dithiocarbamat-Triamino-funktionelles Propyltrimethoxysilan;
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EQ	Äquivalente
eQCM	Elektrochemische Quarzkristall Mikrowaage
ESI-HR-MS	Elektrospray-Ionisations-Hochauflösungs-Masse
EU-WRRL	europäischen Wasserrahmenrichtlinie
FPD	Flammenphotometer
FT-IR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-ICP-MS	Gaschromatographie-Induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
H <sub>2</sub> O	Wasser
Hg	Quecksilber
Hg(II)	Hg <sup>2+</sup> -Lösung (Quecksilber(II)-chlorid)
LANUV NRW	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LBL	Layer-by-Layer
Me-HgX	Methylquecksilber, CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat

MPTMS (SHPTMS)	Mercaptopropyltrimethoxysilan
MS	Massenspektrometer
nBAPTMS	n-Butylaminopropyltrimethoxysilan
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
nOAPTMS	n-Octylaminopropyltrimethoxysilan
PEG	Polyethylenglykol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVC	Polyvinylchlorid
QCM	Quarzkristall Mikrowaage
REM	Resterelektronenmikroskop
SchiffB	Schiff'sche Base
Silan	Silizium-Wasserstoffverbindungen
SI-NCA	Surface-Initiated N-Carboxyanhydriden
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
Sn	Zinn
Sn(II)	Sn <sup>2+</sup> -Lösung (Zinn(II)-chlorid)
SPE	Solid phase extraction (Festphasenextraktion)
TAc-DIAMO	Triessigsäure Diamino-funktionelles Propyltrimethoxysilan
TBT	Tributylzinnchlorid
TEOS	Tetraethoxysilan
TXRF	Totalreflexion-Röntgenfluoreszenzanalyse
UV	Ultraviolett
UV-VIS	Ultraviolett-Sichtbare-Spektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## 1. Zusammenfassung

Das Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines innovativen, einfachen, kostengünstigen und leistungsstarken Verfahrens zur Anreicherung metallorganischer Verbindungen aus wässrigen Matrices für deren selektiven und empfindlichen Nachweis mittels TXRF. Dazu sollten TXRF-Probenräger 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 Beschichtung der Probenrägeroberflächen 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.

Da die zur Verfügung stehenden Beschichtungen auf Basis von Thiolgruppen oder Schiff'schen Basen weder für Quecksilber- noch für Zinnverbindungen die geplanten Selektivitäten zeigten, wurden komplett neue Beschichtungsverbindungen synthetisiert und auf den entsprechenden Trägern fixiert. Die notwendigen umfangreichen Syntheseschritte waren zum Teil sehr zeitaufwändig und nicht immer reproduzierbar.

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 und C-16-Materialien mit einer zu Sn(II) vergleichsweise sehr guten Anreicherung aus. Die Untersuchungen mit BiPSTA-1 (ein Salenligand) war leider nicht reproduzierbar, vergleichbare Beschichtungsmodifikationen zeigten keine vergleichbare Anreicherung.

Mit C16-Beschichtungen wird die Oberfläche hydrophob und damit unpolar. Dadurch können metallorganische Verbindungen mit ihrem Organikrest (bei TBT – die Butylgruppen) an die Oberfläche binden und sich so anreichern. Eine elementspezifische Anreicherung ist damit allerdings nicht möglich, allerdings ergibt sich so die Möglichkeit, neue Summenparameter zu generieren. Ein sehr interessanter Aspekt, der in weiterführenden Untersuchungen am IUTA verfolgt werden soll.

Für die Anreicherung von Methylquecksilber könnte das Borsilan eine sehr interessante Oberfläche darstellen. Quecksilber (II) reicherte sich kaum an, wie die Untersuchungen mit der Quarzmikroaage ergaben

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen Möglichkeiten, metallorganische Verbindungen an einzelnen Oberflächen von Passivsammlern zu binden. Die ausgebildeten Schichten sind stabil und neigen nicht zum Antifouling, 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 Wasser ein einfaches, anreicherndes Probenahmemedium zur Verfügung gestellt werden. Der Nachweis der Metalle kann dann, wie im Forschungsantrag postuliert, über die TXRF erfolgen. Eine Kalibrierung nur mit anorganischen, weniger toxischen Substanzen ist damit völlig ausreichend. Da diese Ergebnisse noch nicht

vorliegen, wurde das Ziel des Forschungsvorhabens trotz intensiver Arbeiten innerhalb des Bewilligungszeitraums leider nicht erreicht.

## 1. Einleitung

Die Analytik der in der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU WRRL) als prioritär eingestuft metallorganischen Verbindungen stellt Analysenlabore vor schwierige Herausforderungen. Die EU-WRRL stellt dabei den rechtlichen Rahmen für die Wasser-Politik der Europäischen Union (EU) und soll diese vereinheitlichen. Die darin als prioritär eingestuft metallorganischen Verbindungen sind in den meisten Fällen nur im Ultraspurenbereich ( $< 1 \text{ ng/L}$ ) 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 erheblichen gesundheitlichen Schaden (neuro-, entwicklungs-, immunotoxische sowie endokrine Wirkung)<sup>1,2</sup>. Im Rahmen des Gewässermonitorings beschränkt sich der Nachweis i. d. R. auf die Bestimmung des Gesamtgehaltes der einzelnen Elemente<sup>3,4</sup>. 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 Unfalls<sup>5</sup>.

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 beinhalten<sup>6</sup>. Aktuelle Studien zum empfindlichen Nachweis ökotoxikologisch relevanter metallorganischer Verbindungen wie dem Methylquecksilber belegen die Notwendigkeit eines selektiven und sensitiven Nachweises metallorganischer Verbindungen in wässrigen Proben<sup>7-10</sup>.

In diesem Forschungsvorhaben wird ein alternativer analytischer Ansatzpunkt verfolgt, bei dem vom Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West gGmbH (DTNW) eine selektive Beschichtung für Totalreflexion-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) Probenträger entwickelt werden soll. Die TXRF als solches stellt ein rein elementanalytisches Messverfahren dar. Eine solche Beschichtung kann als Grundlage für einen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zu entwickelnden kinetischen Passivsammler dienen. Der Gehalt der adsorbierten metallorganischen Schadstoffe könnte nach entsprechender Expositionszeit direkt und ohne aufwendige Extraktionsschritte auf dem Passivsammler mittels TXRF gemessen werden. Durch die besondere geometrische Messanordnung der TXRF sind Messungen im Ultraspurenbereich (Nano- bis Pikogramm absolut) möglich. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Entwicklung der Beschichtungen der Probenträger, die eine selektive Anreicherung relevanter metallorganischer Verbindungen erlauben sollen, gelegt. Durch die direkte Analyse der auf dem Probenträger eingetrockneten Standard-Lösung wird die sonst sehr aufwändige Probenvorbereitung stark vereinfacht. Des Weiteren kann die Kalibrierung des Messsystems mit anorganischen Standard-Lösungen durchgeführt werden. Daraus ergibt sich ein erhebliches Kosteneinsparpotential für die Analytik, sodass dieses Analyseverfahren in der Untersuchungs- und damit in der Überwachungsroutine nach EU WRRL

in Verbindung mit einer drastischen Reduktion der Labormitarbeiterexposition etabliert werden kann.

Analytische Verfahren, die einen selektiven und hochempfindlichen quantitativen Nachweis hochtoxischer und umweltrelevanter metallorganischer Verbindungen in Gewässern ermöglichen, sind bisher sehr kostenintensiv, sodass diese Verfahren nicht Bestandteil der Standardroutineanalytik am Markt tätiger Laboratorien sind. Die Anwendung dieser Analysen erfordert speziell geschultes Personal und die Anschaffung teurer und wartungsintensiver analytischer Geräte wie z. B. ein GC-ICP-MS. Vor diesem Hintergrund werden Analysen von metallorganischen Verbindungen in Gewässern nur von wenigen analytischen Laboren zu entsprechend hohen Preisen angeboten. Routineuntersuchungen im Rahmen von Überwachungsaufgaben werden nur für Gesamtelementgehalte durchgeführt, sodass die Entwicklung eines einfachen, vergleichsweise kostengünstigen Verfahrens zur Detektion von metallorganischen Verbindungen ein erhebliches Innovationspotential birgt und somit auch kleinen und mittelständischen Unternehmen ermöglicht, neue Routineverfahren auf dem Markt zu platzieren.

Zusätzlich können die in diesem Forschungsvorhaben entwickelten Beschichtungsmaterialien in anderen Anwendungen genutzt werden. So besteht z. B. die Möglichkeit, Filtermaterialien zu entwickeln, die für die Anreicherung metallorganischer Verbindungen und damit die Reinigung von belasteten Gewässern eingesetzt werden können. Potenzielle Absatzmärkte stellen dabei Fischfarmen dar, die mit zunehmender Hg Belastung der für den Verzehr gezüchteten Fische konfrontiert sind oder Unternehmen, die belastetes Abwasser produzieren und gezwungen sind, dieses vor der Einleitung zu reinigen. Insbesondere PVC-herstellende Betriebe, meist klein- und mittelständische Betriebe, benutzen zinnorganische Verbindungen als Stabilisatoren und müssen dementsprechend ihr Abwasser überwachen und reinigen.

## 1.1. Zielsetzung

Das Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines innovativen, einfachen, kostengünstigen und leistungsstarken Verfahrens zur Anreicherung metallorganischer Verbindungen aus wässrigen Matrices für deren selektiven und empfindlichen Nachweis mittels TXRF. Dazu sollten TXRF-Probenräger direkt 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 Beschichtung der Probenrägeroberflächen erfolgte durch ein Coating mit unterschiedlichen Sol-Gel Systemen und durch das Aufwachsen von entsprechend funktionalisierten Polymerbürsten oder Polypeptiden. Durch die funktionellen Gruppen der Silan-Monomere oder von Polymer-Komponenten lässt sich die Hydrophilie/phobie bzw. die Lipophilie der Probenrägeroberflächen einstellen. Die Selektivität der Oberflächen sollte so eingestellt werden, dass bevorzugt die metallorganischen Verbindungen (Me-HgX oder TBT) und nicht ihre anorganischen Pendanten, wie bspw. die im Wasser vorkommenden Störionen, oder rein organische Verbindungen gebunden werden, sodass die Selektivität und damit die Kapazität des Adsorbens nicht von anderen Verbindungen verringert wird.

## 1.2. Ausführungsbeschränkungen

Der Durchführungsstand des Projekts wurde durch die COVID-19-Pandemie und deren wirtschaftliche Auswirkungen sowie von Personalwechseln in beiden Forschungsstellen erheblich beeinträchtigt. Eine Bewertung der Einschränkungen für die Forschungsstellen IUTA und DTNW sowie deren Auswirkungen auf die Projektarbeit wird nachfolgend beschrieben.

Am Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V. (IUTA) traten Beeinträchtigungen aufgrund der Corona-Pandemie auf. Die Liefer- und Versorgungsketten für Geräte und deren Zubehör, insbesondere für die TXRF sowie der Zeitaufwand für die Reparaturen und Ergänzungen (Stickstoffspülung des Detektors) der TXRF waren gravierend eingeschränkt und daher nicht planbar. Die TXRF stand daher mehrfach über einige Monate während des Projektes nicht für Arbeiten zur Verfügung, so dass der Arbeitsplan angepasst und eine neue Vorgehensweise erarbeitet werden musste. Neben der Beschichtung von TXRF-Plättchen wurde so mit Bio Beads, kleinen Glaskugeln, gearbeitet, so dass die Untersuchungen unabhängig von der TXRF durchgeführt werden konnten. Für beide Forschungsstellen bedeutete dies aber eine umfangreiche Anpassung der vorgesehenen Charakterisierungs- und Untersuchungsmethoden und damit wesentlich mehr Aufwand in den verschiedenen Arbeitspaketen.

Die Untersuchungen mit Methylquecksilber sollten im IUTA im neu errichteten FutureLab.NRW<sup>1</sup> durchgeführt werden. Leider konnten die entsprechend notwendigen Sicherheitseinrichtungen erst nach Abschluss des IGF-Vorhabens aufgrund von Verzögerungen beim Umbau in Betrieb genommen werden. Im abschließenden projektbegleitenden Ausschuss wurden diese Fragestellungen bereits diskutiert und eine Konzentration auf ausschließlich zinnorganische Komponenten empfohlen.

Zudem gab es im IUTA direkt bei Projektbeginn Personalwechsel, was nur durch eine nicht eingeplante zusätzliche Einarbeitungszeit kompensiert werden konnte. Dadurch war unter anderen eine Verlängerung des Projektes, u.a. Berücksichtigung der zusätzlichen Einarbeitungszeit, um ein Jahr notwendig.

Im DTNW führten Personalwechsel und die Notwendigkeit, auf Glaskugeln umzusteigen, was eine Anpassung aller zugehörigen Methoden erforderte, sowie Engpässe bei der Versorgung mit dem eQCM-Gerät zu erheblichen Einschränkungen bei der Durchführung des Projekts. Diese Veränderungen machten es notwendig, die ursprünglich geplanten Charakterisierungs- und Untersuchungsmethoden umfassend anzupassen und führten zu einem deutlich erhöhten Aufwand in verschiedenen Arbeitspaketen.

Als Reaktion auf diese Herausforderungen war es unerlässlich, neue Strategien und Ansätze zu entwickeln. Der Wechsel zu Beschichtungen auf Glaskugeln bedeutete, dass die Studien unabhängig von den TXRF-Plättchen fortgesetzt werden konnten, erforderte jedoch gleichzeitig umfangreiche methodische Anpassungen.

Darüber hinaus wurde das Projekt ebenfalls durch Personalwechsel beeinträchtigt, was eine ungeplante zusätzliche Einarbeitungszeit erforderte. Dies führte wiederum zu einer Verlängerung des Projektzeitplans, um die Einarbeitungszeit zu berücksichtigen und sicherzustellen, dass neue Teammitglieder vollständig eingearbeitet waren.

---

<sup>1</sup> FutureLab NRW: Digitalisiertes Modelllabor für die miniaturisierte instrumentelle und wirkungsbezogene Analytik der Zukunft, EFRE-0400124

Diese Herausforderungen wurden durch Lieferkettenunterbrechungen bei der eQCM verschärft, die insbesondere die Verfügbarkeit für frühe Tests des Adsorbers beeinträchtigten. Solche Einschränkungen hatten einen signifikanten Einfluss auf den Fortschritt und die Planungsfähigkeit des Projekts und erforderten, den Arbeitsplan entsprechend zu überdenken und anzupassen.

### 1.3. Stand der Technik

#### *1.3.1. Analysenverfahren nach Stand der Wissenschaft und Technik*

Für die speziestreuere Analytik einiger ausgewählter metallorganischer Verbindungen existieren Vorschriften, die auf sehr aufwendigen, langwierigen und damit auch fehleranfälligen Probenvorbereitungsmethoden beruhen.

So beschreibt die DIN ISO 17353 den qualitativen und quantitativen Nachweis von Organo-Zinn (Sn) - Verbindungen in Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser<sup>6</sup>. Dabei wird der Arbeitsbereich bei einem Probenvolumen von einem Liter Wasser auf 10 bis 1000 ng/L festgelegt. Das beschriebene Verfahren beinhaltet eine Alkylierung der nachzuweisenden Verbindungen mit Natriumtetraethylborat, die Extraktion mit n-Hexan, Trocknung über Kieselgel, Einengen der alkylierten Organo-Sn-Verbindungen, Reinigung über eine Reinigungssäule und anschließende Messung mittels Gaschromatographie (GC) gekoppelt mit einem Massenspektrometer (MS), Flammenphotometer (FPD) oder Atomemissionsdetektor (AED)

Ein ähnliches Verfahren gibt es für den Nachweis von Organo-Hg-Verbindungen in marinen Lebensmitteln (DIN EN 16801)<sup>16</sup>. Der analytische Nachweis kann dabei sowohl mittels GC-MS aber auch GC-ICP-MS erfolgen<sup>17</sup>. Zur Bestimmung von Methylquecksilber-Verbindungen im wässrigen Milieu existieren lediglich genormte Verfahren, die das gesamte Quecksilber zunächst zu Hg(II) oxidieren und anschließend in der sogenannten Kaltdampftechnik gekoppelt mit der Atomabsorptionsspektroskopie (DIN EN ISO 12846) oder Atomfluoreszenzspektrometrie (DIN EN ISO 17852) als Hg<sup>0</sup> messen. Der Nachteil dieses Verfahrens zur Gesamt-Hg-Bestimmung ist der Verlust der Speziesinformation.

Aktuelle Studien beschäftigen sich aufgrund der Toxizität hauptsächlich mit Zinnorganischen- und Quecksilberorganischen Verbindungen, wobei verschiedene Anreicherungsverfahren auf der Basis von Nanopartikeln im Vordergrund stehen<sup>18-25</sup>. Die dabei verwendeten Materialien sind nur bedingt wiederverwendbar, wodurch die Analysekosten drastisch steigen. Da die Selektivität der verwendeten Materialien nicht ausreicht, zeigen die meisten dieser Sorbentien bereits nach 50 mL Probenvolumen ein Durchbruchverhalten<sup>18-25</sup>, was einen äußerst sensitiven Nachweis der Komponenten nicht erlaubt. Eine repräsentative Messung von Gewässerproben wird damit zusätzlich erschwert.

#### *1.3.2. Totalreflexion-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)*

Die sogenannte Totalreflexion-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) bietet einen neuen Ansatz zur Analyse metallorganischer Verbindungen. Bei diesem elementanalytischen Verfahren werden bei konventionellen Applikationen 10 µL einer flüssigen Probe in der Mitte des Probenträgers aufgetragen und schonend eingetrocknet (bis 60 °C) und somit leichtflüchtige Matrixbestandteile entfernt. Der dabei entstehende aufkonzentrierte Probenfilm wird direkt mittels TXRF gemessen.

Die Messung erfolgt nach dem Prinzip der Röntgenfluoreszenz. Beim Bestrahlen von Materie mittels Röntgenstrahlung werden durch den Ausstoß eines kernnahen Elektrons die Atome ionisiert. Die dabei entstehende Elektronenlücke im Schalenmodell des Atoms wird durch ein energetisch höheres Elektron, unter Emission gequantelter Röntgenstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) ersetzt. Die dabei freigesetzte elementspezifische Fluoreszenz wird anschließend mittels einem energiedispersiven Detektor registriert und einem Element zugeordnet.

Zusätzlich werden durch die geringe Menge an Probenmaterial, das auf die Probenträger aufgebracht wird (10 µL), und die dadurch geringe Schichtdicke von wenigen Mikrometern, die sogenannten Enhancement- und Absorbance-Effekte verringert, die aus der gegenseitigen Wechselwirkung der verschiedenen Atomkerne resultieren. Diese Effekte erschweren die Quantifizierung bei einer gewöhnlichen RFA-Messung (Röntgenfluoreszenzanalyse) erheblich.

Eine besondere Rolle bei der TXRF spielen die Probenträger. Als Probenträger eignen sich nur polierbare Materialien, deren chemische Zusammensetzung einheitlich ist und die keine Kontaminationen enthalten, aus denen Blindwerte resultieren. Da es sich bei diesem Verfahren um eine elementspezifische Detektion handelt, müssen die Probenträger chemisch inert gegenüber Säuren sein, die häufig als Lösungsmittel in der anorganischen Analytik verwendet werden. Abbildung 2 zeigt die derzeit kommerziell erhältlichen Probenträger aus Quarzglas, Glaskohlenstoff, Saphir und Acrylglas.

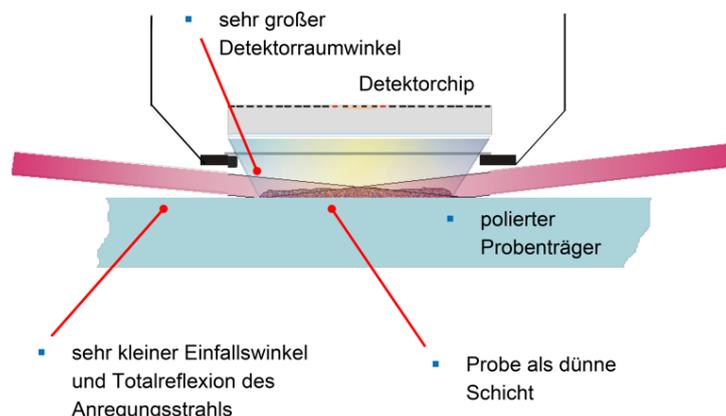


Abbildung 1. Geometrischer Aufbau der TXRF: Rötlich dargestellt ist die Quellstrahlung, die im Totalreflexionswinkel auf den Probenträger trifft.

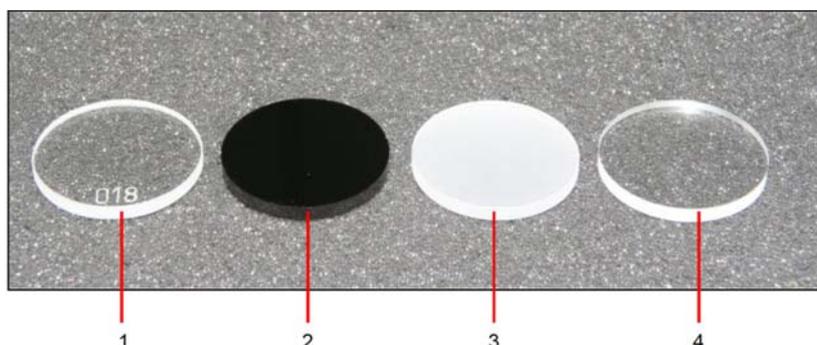


Abbildung 2. Kommerziell erhältliche Probenträger aus verschiedenen Materialien. 1. Quarzglas; 2. Glaskohlenstoff; 3. Saphir; 4. Acrylglas<sup>26</sup>.

Die verschiedenen Materialien haben entsprechende Vor- und Nachteile. So ist zum Beispiel mit Quarzglas der Nachweis von Silizium in einer Probe nicht möglich. Analog dazu eignet sich Saphir nicht für Messungen von Aluminium. Da Kohlenstoff mittels Röntgenfluoreszenzanalyse nicht detektierbar ist, bieten sich Glaskohlenstoff und Acrylglas als mögliche Alternativen an. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Nachweisgrenzen bei diesen Materialien, aufgrund der Interaktionen der Quellstrahlung mit kovalent gebundenen Elektronen der Kohlenstoffbindungen, etwas schlechter sind.

### 1.3.3. Verfahren zur gezielten Oberflächenmodifikation

Für die Oberflächenmodifikation der Quarz TXRF-Proben-träger bieten sich grundsätzlich zwei Methoden an, die die selektive Bindung von beispielsweise Hg- oder Sn-Organen ermöglichen.

#### 1.3.3.1. Sol-Gel-Verfahren

Der Sol-Gel-Ansatz ist stark vereinfacht am Beispiel eines  $\text{SiO}_2$ -Sols in Abbildung 3 dargestellt. Ein Precursor, wie das Tetraethoxysilan (TEOS), wird unter Verwendung eines Katalysators (Säure oder Base) hydrolysiert. Allerdings weisen die monomeren Hydrolyseprodukte nur ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt auf, sodass es zu Kondensationsreaktionen der gebildeten Silanol-Spezies kommt. Die fortschreitende Kondensation führt schließlich zur Ausbildung von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln bzw. -clustern. Ein solches Sol wird anschließend auf ein Substrat appliziert. Durch thermische Behandlung und/oder Abdampfen des Lösemittels kommt es zur gewünschten Aggregation und Kondensation der Partikel bzw. Cluster und schlussendlich zum Gelieren des Sols. Nach vollständiger Entfernung des Lösemittels bildet sich ein, in diesem Beispiel, rein anorganisches Netzwerk (Xerogel) aus.

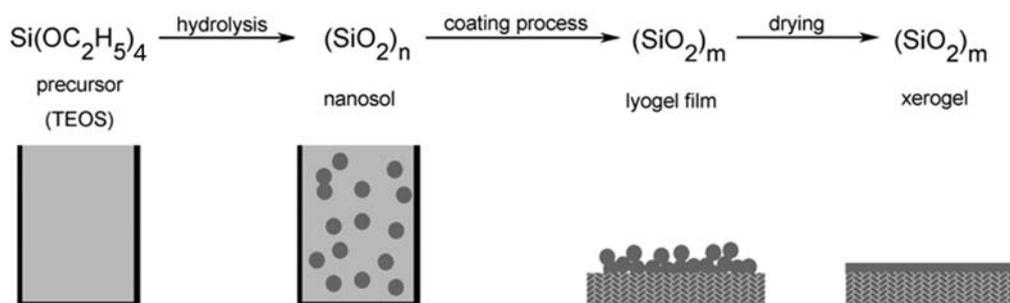


Abbildung 3. Prinzip des Auftrags einer Beschichtung nach dem Sol-Gel-Verfahren.<sup>27</sup>

Mit der Sol-Gel-Technik können auch sogenannte anorganisch-organische Hybridpolymere synthetisiert werden. Diese Netzwerke besitzen sowohl organische als auch anorganische Domänen. Über eine geeignete Auswahl der Precursor (z. B. organisch modifizierte Alkoxysilane bzw. die für das Forschungsprojekt zu synthetisierenden Silane) lassen sich mit Hilfe der Sol-Gel-Technik Hybridpolymere herstellen, deren adsorptive Eigenschaften über die funktionellen Gruppen des Silans einstellbar sind.

In bereits vom DTNW publizierten Arbeiten konnten durch die Verwendung von funktionalisierten Silanen hydrophile, hydrophobe und lipophobe Beschichtungen hergestellt und erfolgreich erprobt werden.

### 1.3.3.2. Polymerbürsten-Verfahren

Das zweite hier vorgestellte Verfahren stellt das Aufwachsen von Polymerbürsten dar. Dabei wird im ersten Schritt z. B. eine Quarz-Oberfläche mit Silanen funktionalisiert (Abbildung 4, Schritt A), welche als Startpunkt für das Aufwachsen der Polymere bzw. der Graft-From-Reaktion dienen (Abbildung 4, Schritt B). Dabei lassen sich die Polymerbürsten durch unterschiedliche Reaktionen generieren, die in den letzten Jahren experimentell entwickelt wurden. In diesem Zusammenhang sind vor allem oberflächeninitiierte Polymerisationen zu nennen (z. B. Surface-Initiated N-Carboxyanhydrid (SI-NCA)).

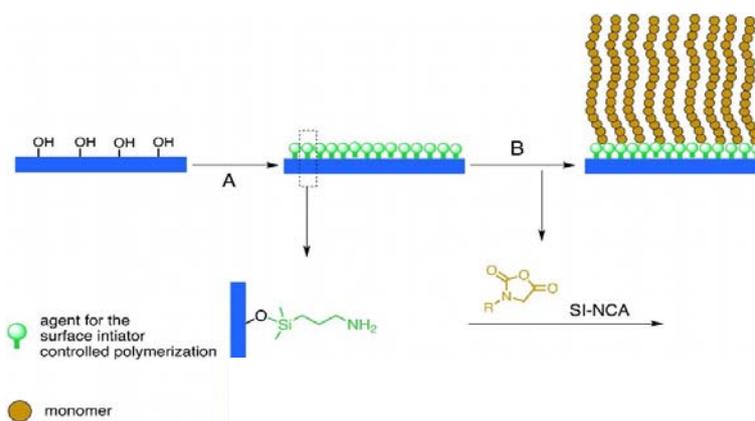


Abbildung 4. Modifikation einer Quarz-Oberfläche mit Startverbindungen (A) und das Aufwachsen von Polymerbürsten (B). Eine mögliche Startverbindung und die damit mögliche Reaktion für die Herstellung von Polymerbürsten ist das Surface Initiated N-Carboxyanhydrid (SI-NCA). Die R-Gruppe symbolisiert dabei die möglichen Polymerseitenketten, welche nach der entsprechenden Aufgabe ausgewählt werden können.

Die unterschiedlichen Polymerisationsverfahren ermöglichen die Synthese einer großen Vielzahl von diversen Makromolekülen. Mittels Polymerbürsten-Verfahren lassen sich Polymere mit einer hohen Dichte von funktionellen Gruppen auf einer Oberfläche generieren. Die Schichtdicke der Polymerbürsten kann über die Polymerisationszeit gesteuert werden. Über die Wahl der Monomere, die zum Aufbau der Polymerbürsten verwendet werden, kann die Selektivität gegenüber den Zielverbindungen erhöht werden.

Der Vorteil von Polymerbürsten gegenüber den Sol-Gelen ist das hohe Maß an Ordnung im generierten System und die Möglichkeit, die Höhe der Dichte der Bindungsstellen für entsprechende Zielverbindungen kontrolliert zu steuern. Durch die gezielte Auswahl von funktionellen Gruppen, die eine hohe Bindungsaffinität zu den entsprechenden Zielverbindungen aufweisen und die höchstmögliche Dichte dieser Gruppen auf der modifizierten Oberfläche, resultiert ein System mit einer hohen Adsorptionskapazität.

Besonders vielversprechend erweist sich für dieses Forschungsvorhaben die Verwendung von Polypeptiden, welche auf einer mittels Sol-Gel-Verfahren funktionalisierten Oberfläche, durch die Verwendung von N-Carboxyanhydriden, aufwachsen können. Dabei lässt sich über die Wahl der Monomere, die Lipophilie der Oberfläche beeinflussen und es können entsprechende Thiole als Bindungspartner für Zinn- und/oder Quecksilberorganyle eingebaut werden.

### 1.3.3.3. Kombination bestehender Verfahren

Ein sehr vielversprechendes Verfahren zur Modifikation von Oberflächen wurde von *Delaittre et al.*<sup>28</sup> entwickelt, welches in Abbildung 5 dargestellt ist. Hierbei wird das Sol-Gel-Verfahren zur Aktivierung der Quarz-Oberfläche und Bindung der Initiator Verbindungen angewendet. Anschließend wird das Polymerbürsten-Verfahren zum Aufwachsen hydrophober und gleichzeitig funktionaler Monomere verwendet. Die teils oxidationsempfindlichen funktionellen Gruppen werden durch reversible Reaktionen von Schutzgruppen deaktiviert, wodurch sich die Lagerfähigkeit der modifizierten Träger erhöht. Die Reaktivierung der funktionellen Gruppen erfolgt im finalen Schritt durch Bestrahlung der beschichteten Oberfläche mit UV-Licht zur Abspaltung der Schutzgruppe.

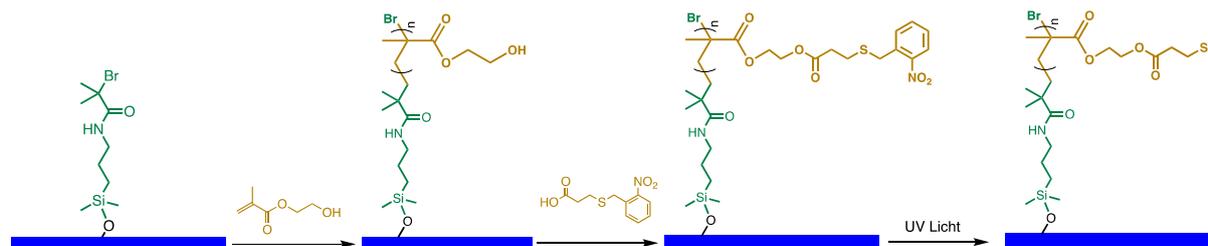


Abbildung 5. Beispiel für die Synthese von Polymerbürsten auf Oberflächen mit Thiol Gruppen nach Delaittre et al.

Dadurch lassen sich oxidationsempfindliche Thiole erst kurz vor der Anwendung mit UV-Licht für die Adsorption aktivieren und somit die Lagerstabilität der modifizierten TXRF-Proben-träger erhöhen.

### 1.3.3.4. Beispiele für die Bindung von Hg- und Sn-Organylen

In der Literatur sind eine Reihe verschiedener Moleküle, die in der Lage sind, organische oder anorganische Metallverbindungen zu binden, beschrieben. So ist es beispielsweise möglich, mittels einer 2-Mercaptobenzothiazol-Verbindung durch Imprägnierung eines Silicagels organische Quecksilberverbindungen aus Meerwasser<sup>1</sup> sowie andere Metallionen<sup>2</sup> aus wässrigen Lösungen anzureichern. Andere Adsorbentien für Organo-Hg-Verbindungen wurden durch die Immobilisierung von Thiol-Liganden auf der Oberfläche verschiedener Substrate wie Silicagel, Tonerden, Polymere und mesoporösem Siliciumdioxid hergestellt (Abbildung 6)<sup>29–31</sup>.

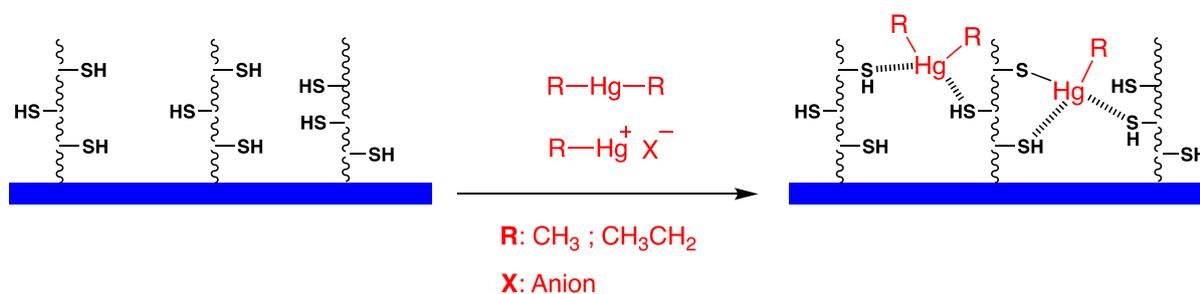


Abbildung 6: Darstellung der Bindung von Organoquecksilberverbindungen ( $R-Hg-R$ ;  $R$  = organischer Rest) auf Oberflächen, die mit Thiol-Liganden beschichtet sind.

Daneben existieren auch Quellen, die das Potential von chelatbildenden Verbindungen wie verschiedene Salicylsäure-haltige Liganden zur selektiven Bindung von Sn-Organylen (Abbildung 7) beschreiben<sup>32–37</sup>.

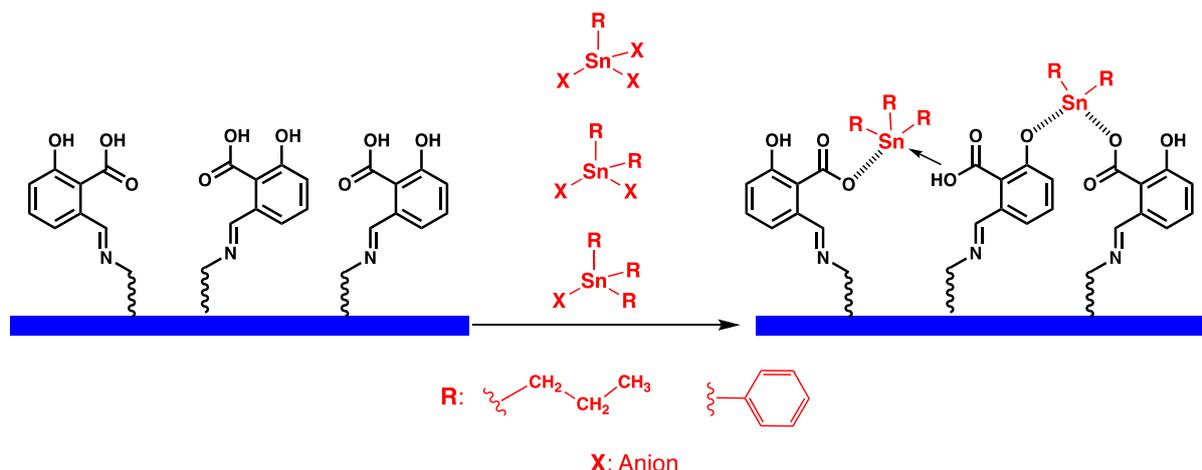


Abbildung 7. Darstellung der Bindung von Organozinnverbindungen ( $\text{SnR}_n\text{X}_m$ ; R = organischer Rest, X = anorganisches Anion) auf Oberflächen, die mit Salicylsäure Derivaten beschichtet sind.

Die Selektivität für Sn-/Hg-Organyle kann dabei auch durch Einstellung der Hydrophilie bzw. -phobie der Oberflächen erfolgen, da diese eher ein hydrophobes bzw. lipophiles Verhalten zeigen.

#### 1.3.4. eQCM – Elektrochemische Quarzkristall Mikrowaage

Elektrochemische Quarzkristall Mikrowaagen nutzen die piezoelektrischen Eigenschaften von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ). Dabei kann ein Quarzkristall durch das Anlegen einer Spannung in Schwingung versetzt werden. Die Schwingungsfrequenz ist dabei reziprok von der Dicke der Quarzschicht abhängig. Ein Adsorptionsvorgang führt zu einer Veränderung dieser Dicke, wodurch bereits wenige  $\text{ng/cm}^2$  quantifiziert werden können. Die entsprechende Veränderung der Schwingfrequenz ist durch die Sauerbrey Gleichung beschrieben (Gl. 1). Dabei steht  $\Delta f$  für die Verschiebung der Messfrequenz in Abhängigkeit der Massenänderung ( $\Delta m$ ). Der Term in der Klammer in Gl. 1 bezieht sich auf spezifische Größen des Messkristalles

( $f_0$  = Resonanzfrequenz,  $A$  = piezoelektrisch aktive Fläche / Fläche zwischen den Messelektroden,  $\rho_Q$  = Dichte des Quarzkristalles,  $\nu_Q$  = Schubmodul des Quarzkristalles)

$$\Delta f = \left( -\frac{2f_0^2}{A(\rho_Q \nu_Q)} \right) \Delta m \quad \text{Gl. 1}$$

Durch eine Kombination mit elektrochemischen Messungen lässt sich die Genauigkeit einer Quarzkristall Mikrowaage weiter erhöhen. Insbesondere lässt sich durch Messung des Redox-Verhaltens der Austausch von Lösemitteln und Metallionen in polymeren Filmen auf der Oberfläche nachvollziehen. Mittels eQCM-Messungen konnte Berlin et al.<sup>38</sup> die Adsorption von Alkalimetallen mit Kronenethern an unterschiedlichen Polymeren quantifizieren. Von Rahman et al.<sup>39</sup> wurde die Adsorption von unterschiedlichen Schwermetallen an einem EDTA-basierten Polymer untersucht.

#### 1.3.5. Passivsammler

Passivsammlersysteme sind im Allgemeinen in der DIN EN ISO 5667-23:2011-06 beschrieben. Sie bestehen grundsätzlich aus einem Gehäuse oder Behältnis, welches jeweils für den Analyten

passierbar ist (Abbildung 8). Im Inneren des Behältnisses befindet sich das Sorbens, welches die Analyten bindet. Kinetische Passivsammler arbeiten in der linearen Aufnahmezeit (Expositionszeit < Halbwertszeit, Abbildung 8, rechts), sodass die adsorbierte Menge an Analyt linear proportional zur gelösten Menge der Analyten im Wasser ist. Diese Systeme bieten den entscheidenden Vorteil, dass Konzentrationsschwankungen im Verlauf der Expositionsdauer integral erfasst werden und die aufgenommene Masse in der Sammelphase des Passivsammlers auf die zeitlich gemittelte Durchschnittskonzentration während des Beprobungszeitraums hochgerechnet werden kann. Über die Masse an Analyt, der von einem Passivsammler akkumuliert wird, kann zudem eine Aussage über die bioverfügbare Fraktion erfolgen, da nur diese Fraktion durch die Poren der diffusionslimitierenden Membran diffundiert<sup>40-43</sup>.

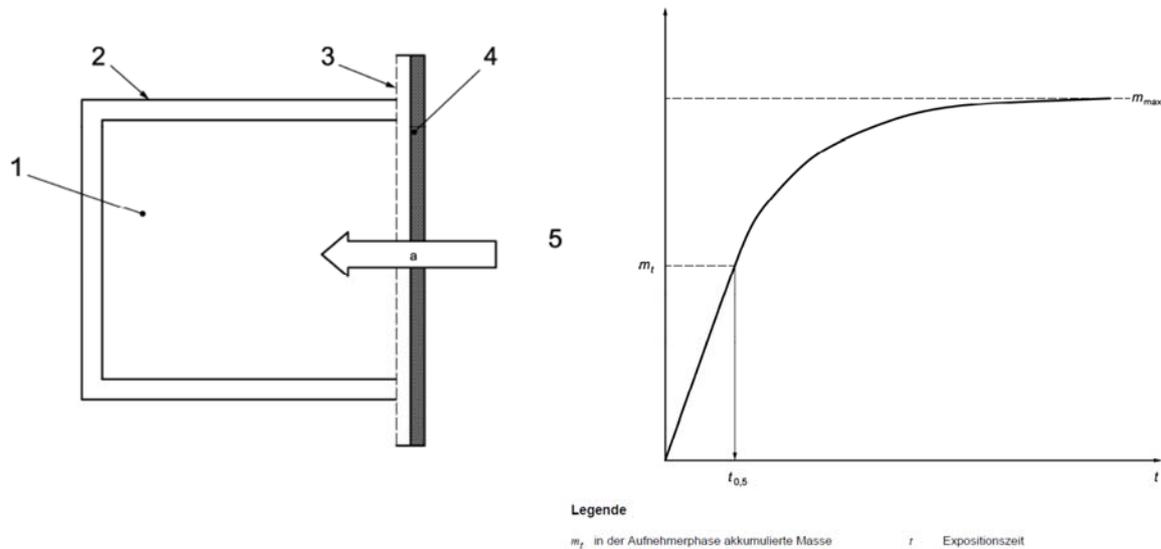


Abbildung 8. Generelles Prinzip eines Passivsammlers nach DIN EN ISO 5667-23:2011-06 (links). (1) Sammelphase; (2) Gehäuse; (3) Permeationsmembran; (4) Wassergrenzschicht; (5) Wasser; (a) Diffusion des Schadstoffs. Die Permeationsmembran und die Wassergrenzschicht bilden die Permeationsschicht. Bei einigen Passivsammlermodellen wird die Sammelphase nicht in einem Gehäuse gehalten, sondern in bloßem Zustand an einem Haltegestell ausgebracht. Bei diesen Passivsammlern gibt es keine Permeationsmembran, sondern die Wassergrenzschicht wirkt als Permeationsschicht. Mathematischer Zusammenhang zwischen akkumulierter Analytmenge und Expositionszeit (rechts).

## 2. Wissenschaftlich technische Ergebnisse

Das Projekt MeXory wurde in die folgenden 9 Arbeitspakete unterteilt:

- Arbeitspaket 1: Ermittlung geeigneter Probenahmestellen für den Einsatz des Passivsammlers (IUTA)
- Arbeitspaket 2: Beschichtung von Quarz Trägern mit dem Sol-Gel-Verfahren (DTNW)
- Arbeitspaket 3: Beschichtung von Quarz-Trägern mit Polymerbürsten (DTNW)
- Arbeitspaket 4: Charakterisierung der beschichteten Oberflächen und Messungen der Adsorptionseigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke mittels eQCM (DTNW/IUTA)
- Arbeitspaket 5: Prüfung der Beschichtungen hinsichtlich der Selektivität in Abhängigkeit von Störionen mittels TXRF (IUTA)
- Arbeitspaket 6: Messung der Stabilität der Beschichtungen (Langzeit und Wasser) (DTNW)
- Arbeitspaket 7: Untersuchung des Einflusses des Biofouling in Wasser (DTNW)
- Arbeitspaket 8: Ermittlung einer Kalibrierfunktion für die beschichteten TXRF-Probenräger zur Verwendung als Passivsammler (IUTA)
- Arbeitspaket 9: Einsatz beschichteter Probenräger in realen Gewässern (IUTA)

### 2.1. Arbeitspaket 1 – Auswahl geeigneter Probenahmestellen

Aus Untersuchungen des hessischen Landesamts für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLUG, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe, 2003) ist bekannt, dass in den Schwebstoffen von Flüssen signifikante Mengen an verschiedenen metallorganischen Stoffen vorhanden sind. Bei einer Untersuchung von Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Hessen wurden u. a. auch Organozinnverbindungen detektiert. Anders als bei Organo-Hg-Verbindungen, die bedingt durch die überwiegend atmosphärischen Expositionspfade des Hg nahezu ubiquitär in Oberflächengewässern gebildet werden, ist die Schadstoffbelastung mit zinnorganischen Verbindungen auf lokale Hot-Spots beschränkt. Besonders signifikant waren dabei die Befunde an Dibutyl- (bis 360 µg/kg TS), Tributyl- (bis 950 µg/kg TS) und Dioctylzinn (bis 1300 µg/kg TS) in verschiedenen Yachthafenbecken (Befunde aus dem Jahr 2000).

Zur Ermittlung von Probenahmepunkten wurde insbesondere für TBT (Tributylzinn) die Anwendung von ELWASweb.nrw.de<sup>2</sup>, einem Fachinformationssystem der Wasserwirtschaftsverwaltung NRW eingesetzt. Im Rahmen einer am IUTA betreuten Masterarbeit wurden dazu alle relevanten Daten tabellarisch zusammengefasst. Zinnorganische Verbindungen werden stichprobenartig in den verschiedenen Oberflächengewässern NRWs erfasst. Dabei wird sowohl der Gehalt der Schwebstoffe aber auch der Gehalt im Wasser angegeben. Durch erhöhte Gehalte im Fließgewässer fallen in NRW insbesondere die Emscher und die umliegenden Bäche des nördlichen Ruhrgebietes (berichtete Gehalte bis 0,1 µg/L) auf. Insbesondere die Bäche in und um Gelsenkirchen (Sellmannsbach, Dorneburger Bach, u.a.) bieten sich als potenzielle Probenahmestandorte in NRW an.

Im engen Austausch mit den Teilnehmern des projektbegleitenden Ausschusses, wie dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) wurde eine Kooperation zur Festlegung geeigneter Probeentnahmestellen vereinbart, sowie eine Methode diskutiert, wie Probenräger am besten ins Gewässer eingebracht werden.

---

<sup>2</sup> <https://www.elwasweb.nrw.de/elwas-web/index.xhtml?jsessionid=D43F6DCCC19A1661D84DB2AB1E5442CD#>

Parallel zur Suche und Zusammenstellung potenzieller Probenahmestandorte wurde am IUTA eine Analysenmethode zum direkten Nachweis organischer Zinnverbindungen neben anorganischem Zinn erarbeitet. In einer Veröffentlichung von Tian et al. 2020 wurde eine Methode zum Nachweis verschiedener organischer Zinnverbindungen in Tabak beschrieben.<sup>44</sup>

Tian et al. zeigten für 8 organische und das anorganische Zinn eine hinreichende Trennung innerhalb von 25 Minuten. Die erreichten Nachweisgrenzen für die Einzelkomponenten lagen zwischen 0,18 - 0,43 ng/ml (Signal/Rauschverhältnis-S/N=3).

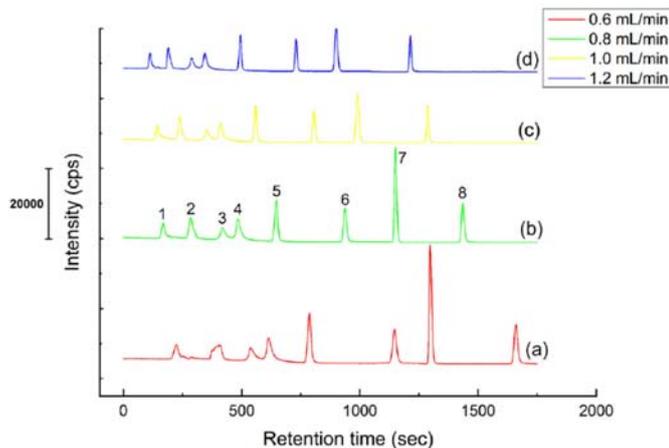


Abbildung 9. HPLC-ICP-MS-Chromatogramm aus der Veröffentlichung von Tian für 1: anorganisches Zinn, 2: Trimethylzinn, 3: Monophenylzinn, 4: Monobutylzinn, 5: Diphenylzinn, 6: Dibutylzinn, 7: Triphenylzinn und 8: Tributylzinn

Aufbauend auf dieser Methode erfolgte am IUTA die Entwicklung einer eigenen Analysenmethode für den parallelen Nachweis von anorganischem Zinn neben Monobutyl-, Dibutyl- und Tributylzinn. Die im IUTA entwickelte Methode separierte die genannten Zinnspezies aus wässriger Lösung durch Verwendung einer mobilen Phase aus MeOH : H<sub>2</sub>O : AcOH sowie einer stationären C18-Phase (Agilent SB-C18 Säule). Die Nachweisempfindlichkeit lag im unteren einstelligen ng/mL-Bereich. Problematisch war allerdings die Wiederholbarkeit der Integrale, wobei diese stabil in der Retentionszeit waren.

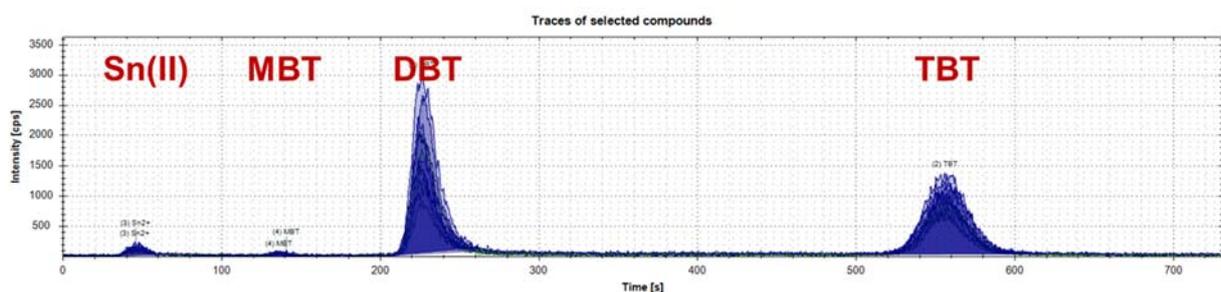


Abbildung 10. LC-ICP-qMS-Chromatogramm (IUTA) der (in chromatographischer Reihenfolge) Zinnspezies: Anorganisches Zinn, Monobutylzinn, Dibutylzinn und Tributylzinn.

Aufgrund von Defekten am LC-ICP-MS-System (iCAP Q mit Dionex ICS 5000+TC von Thermo Fisher Scientific), die die Reproduzierbarkeit der Untersuchungen einschränkten, konnte die Entwicklung einer sensitiven Analysenmethode nicht abgeschlossen werden.

Die Methodenentwicklung für den Nachweis von quecksilberorganischen Verbindungen sollte aus sicherheitstechnischen Gründen erst nach Abschluss des Laborumbaus im IUTA erfolgen. Diese Arbeiten konnten innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

Da diese Untersuchungen Gegenstand einer Promotionsarbeit sind, werden die ausstehenden Arbeiten auch nach Abschluss des Projektes finalisiert und entsprechend veröffentlicht.

## 2.2. Arbeitspaket 2: Beschichtung von Trägermaterialien mit dem Sol-Gel-Verfahren

Da die TXRF aufgrund verschiedener Defekte und notwendigen Umbauten nur sehr eingeschränkt für Projektarbeiten zur Verfügung stand, wurde zu Projektbeginn nach einer Alternative gesucht.

Es wurden Glaskugeln mit einer Reihe verschiedener Silane funktionalisiert, die unterschiedliche funktionelle Endgruppen aufwiesen. Die Glaskugeln mit einem Durchmesser von 1 mm wurden vom IUTA als initiale Testoberflächen eingesetzt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Glaskugeln ist neben ihrem günstigen Anschaffungspreis, ihre im Vergleich zum TXRF-Plättchen große Oberfläche, was sie zu idealen Substraten für erste Tests macht. Zudem sind sie kostengünstig.



Abbildung 11. Foto der Glaskugeln (sogenannte BioBeads) als Oberfläche für die Beschichtungen

Ein weiterer Vorteil der Glaskugeln gegenüber den TXRF-Plättchen ist die wesentlich einfachere Funktionalisierung als bei den TXRF-Plättchen, bei denen nur eine Beschichtung der Mitte erwünscht ist. Die Glaskugeln wurden mit dem Sol-Gel-Verfahren mit verschiedenen Silanen beschichtet. Anschließend erfolgte die Charakterisierung der Glaskugeln am IUTA. Dabei stand neben der Art der Beschichtung ihre Abscheideleistung für organische Zinn- oder Quecksilberverbindungen im Vordergrund. Die Beschichtung mit der besten Abscheideleistung ist danach auf TXRF-Träger übertragen worden.

Der Hauptzweck der Funktionalisierung war die selektive Adsorption oder Komplexierung von Organzinn- oder Organoquecksilber-Verbindungen, um diese dann anreichern und direkt untersuchen zu können. Um eine selektive Anreicherung der metallorganischen Verbindungen erreichen zu können, war es notwendig, neben den in diesem Vorhaben eingesetzten kommerziellen Silanen auch eine Vielzahl weiterer Silane zu synthetisieren, zum Teil sogar neue Synthesewege zu entwickeln. Diese neu entwickelten Silane, die speziell für spezifische Anwendungen und Wechselwirkungen konzipiert wurden, werden in den folgenden Unterkapiteln aufgeführt. Die Beschreibung der Synthesen ist im Anhang hinterlegt. Diese Arbeiten waren nicht Bestandteil des Arbeitsplanes, sie wurden in enger Absprache zwischen den Forschungsstellen konzipiert und durchgeführt, um so das Projektziel erreichen zu können. Neben den vollständig neuen Synthesen wurden auch zusätzliche Methoden zur Oberflächencharakterisierung eingesetzt, die nicht Bestandteil des Arbeitsplanes waren. Dazu gehörte auch der Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie (REM) am IUTA.

### 2.2.1. Synthese und Charakterisierung der Silan-basierten Liganden/Adsorptionsmittel

Durch die nukleophile Substitution oder Addition eines Silan-Vorprodukts mit geeigneten funktionellen Gruppen sollten Derivate erzeugt werden, die aufgrund der angebrachten funktionellen Gruppe eine nachfolgende permanente und selektive Immobilisierung der verschiedenen metallorganischen Verbindungen auf der Glasoberfläche ermöglichen (Abbildung 12). Die Immobilisierung sollte dabei durch sorptive Prozesse oder eine Komplexbildung der organischen Sn- und Hg-Verbindungen mit den funktionellen Gruppen erfolgen.

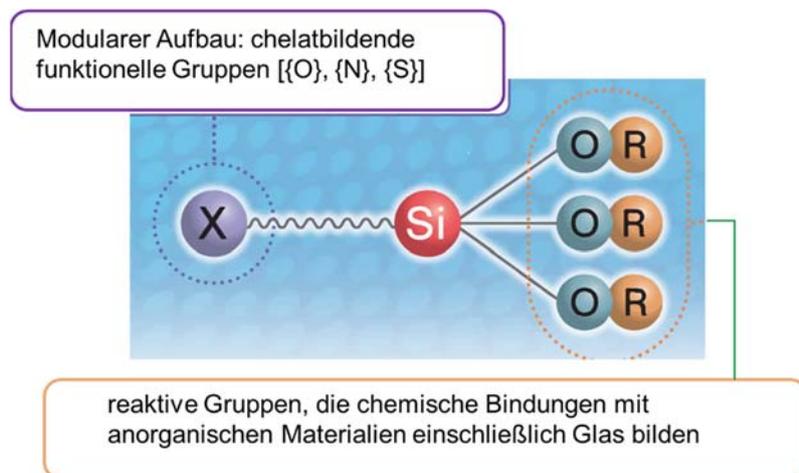


Abbildung 12. Design eines Adsorbers auf Silanbasis.

#### 2.2.1.1. Organozinn-adsorbierendes Silan

Schiff'sche Basen sind eine wichtige Klasse von Liganden in der Koordinationschemie, die sich durch ihre Bindung an Metallionen mittels Azomethin-Stickstoff (Imine) auszeichnen. Aufgrund ihrer einfachen Synthesemethoden und breiten Verfügbarkeit wurden Schiff'sche Basen intensiv in der Koordinationschemie erforscht. In diesem Vorhaben wurden verschiedene Schiff'sche-Basen-basierte Silane erfolgreich durch eine Kondensationsreaktion von primären Aminen (APTMS) mit unterschiedlichen Aldehyden synthetisiert. Ein Beispiel für eine erfolgreiche Synthese einer Schiff'schen Base mit Salicylaldehyd und APTMS ist in Abbildung 13 dargestellt. Bei Schiff'schen Basen, die eine Salicylaldehyd-Struktur aufweisen, führt die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in *ortho*-Position zu einer signifikanten Steigerung der thermodynamischen Stabilität des Moleküls. Dies ist auf die Formation von intramolekularen, resonanzstabilisierten Wasserstoffbrücken zurückzuführen, die die funktionale Effizienz dieser Verbindungen maßgeblich verbessern. Die quantitativ gebildeten Schiff'schen Basen wurden durch ihre charakteristischen NMR-Spektren, IR-Analysen und Elementaranalysen detailliert charakterisiert.

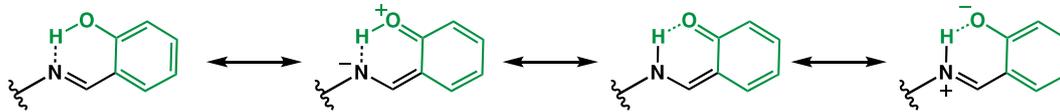
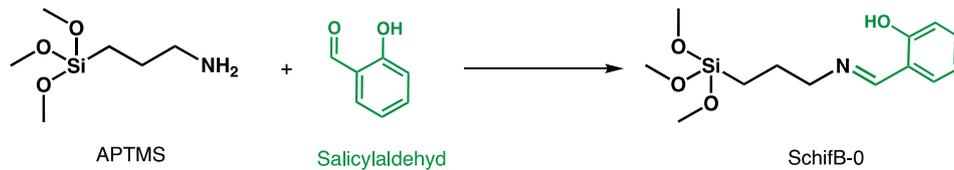


Abbildung 13. Ein Beispiel für die Synthese einer Schiff'schen Base unter Einsatz von Salicylaldehyd und APTMS (SchiffB-0) und die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen dieses Moleküls.

Abbildung 14 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SchiffB-0, in dem die vollständige Umsetzung des Salicylaldehyds beobachtet wird. Das Spektrum weist sieben Signale (ohne Wassersignal) für sieben Protonenumgebungen auf und entspricht der Molekülsymmetrie. Das Verschwinden des Aldehyd-Peaks (normalerweise zwischen 10 und 11 ppm für Salicylaldehyd) und das Auftreten eines neuen Peaks bei  $\delta \approx 8,4$  ppm ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung eines Imins.

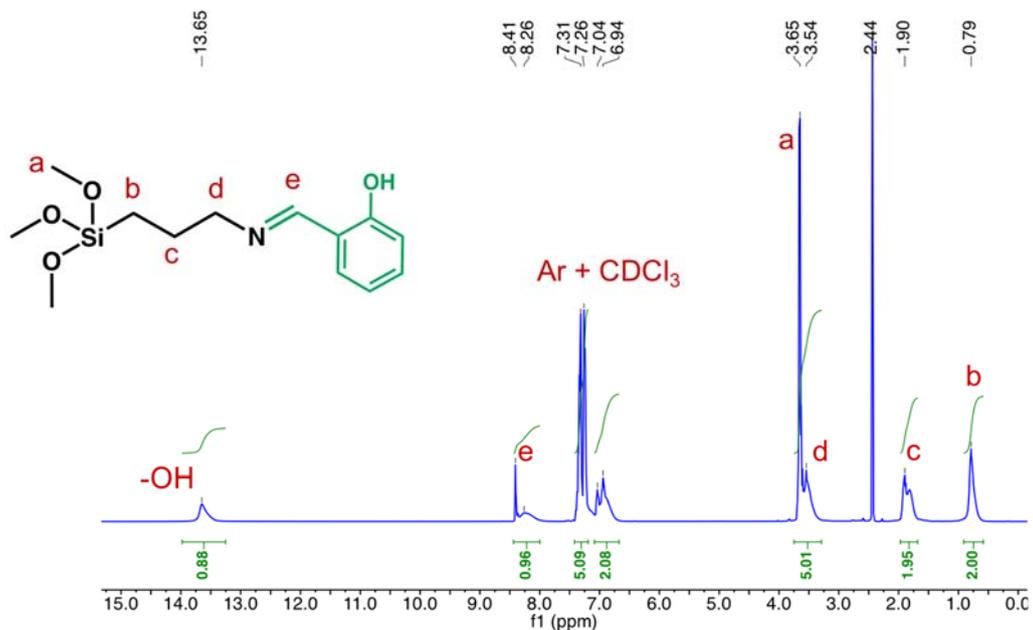


Abbildung 14.  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Schiff'schen-Base SchiffB-0.

Das Elektrospray-Ionisations-Hochauflösungs-Massenspektrum (ESI-HR-MS) von SchiffB-0 bestätigte ebenfalls die Bildung des Zielmoleküls, die isotopischen Aufspaltungen stimmten vollständig mit denen aus den Simulationen überein (Abbildung 15).

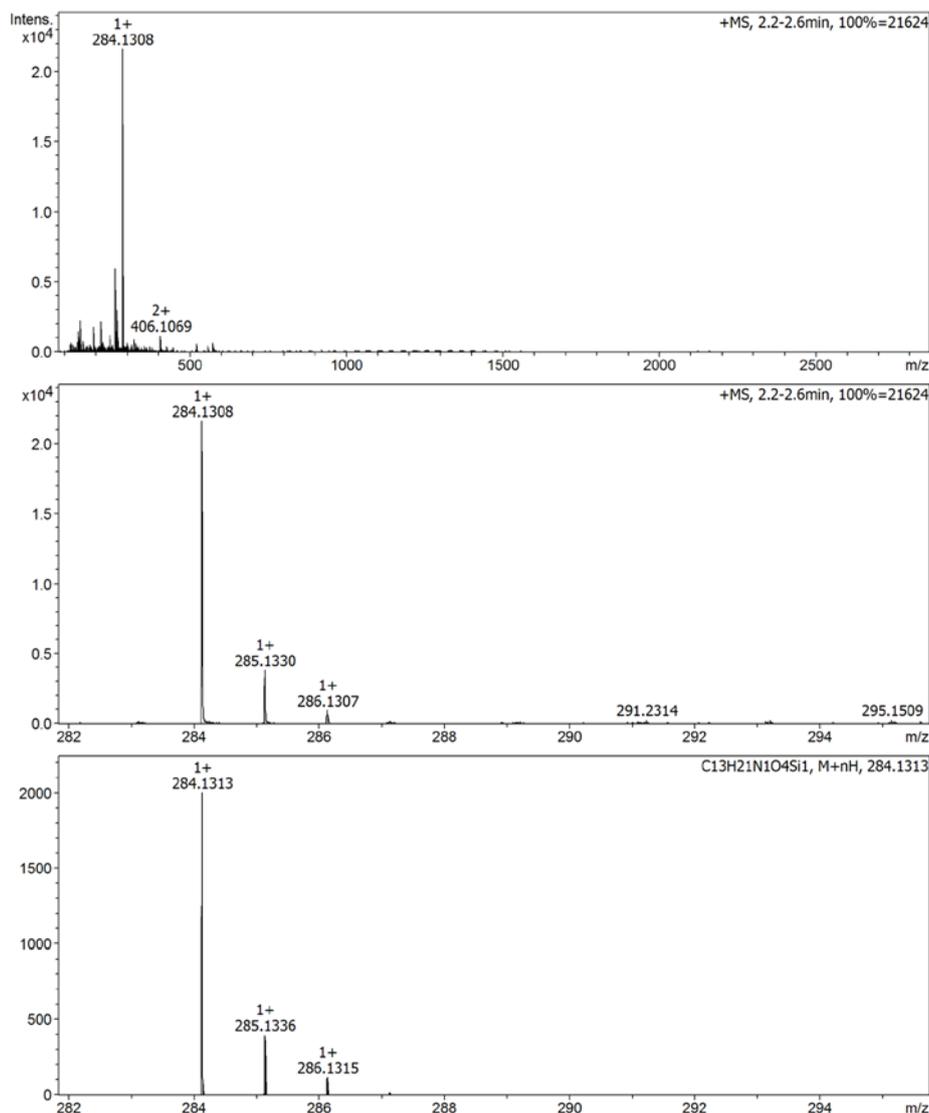


Abbildung 15. Fließinjektions-ESI-HR-MS von SchiffB-0, detektiert als quasimolekulares  $[M+H]^+$  Ion mit seinen Isotopenpeaks.

Bei der Kombination von zwei Äquivalenten Salicylaldehyd mit einem Diamin wird eine besonders wichtige Klasse von chelatbildenden Schiff'schen Basen gebildet, Salen-Liganden mit vier Koordinationsstellen. Ursprünglich wurde der Begriff „Salen“ speziell für tetradentate (vierzählige) Schiff'sche Basen, abgeleitet von Ethylendiamin, verwendet. In der zeitgenössischen Literatur wird jedoch der „Salen-Typ“ breiter angewendet, um die Klasse der  $\{O,N,N,O\}$  tetradentaten Bis-Schiff'schen-Basen-Liganden zu beschreiben (Abbildung 16).

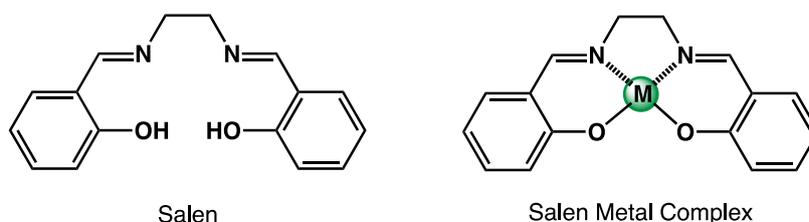


Abbildung 16. Die chemische Struktur von Salen-Liganden und Metall-Salen-Komplexen.

In diesem Vorhaben wurden drei verschiedene Salen-Liganden durch Kondensation von Diethylentriamin mit drei unterschiedlichen Salicylaldehyd-Derivaten synthetisiert. Anstelle des traditionell verwendeten Diamins wurde hier Diethylentriamin eingesetzt, um die Einführung eines silanbasierten Kopplungsagens zu ermöglichen, insbesondere unter Verwendung von 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (Cl-PTMS). Im Folgenden ist ein Beispiel für die erfolgreiche Synthese von Salen-Liganden dargestellt, bei der *o*-Anisaldehyd und Diethylentriamin (Salen-3) verwendet und anschließend eine Substitutionsreaktion mit Cl-PTMS (BiPSTA) durchgeführt wurde (Abbildung 17).

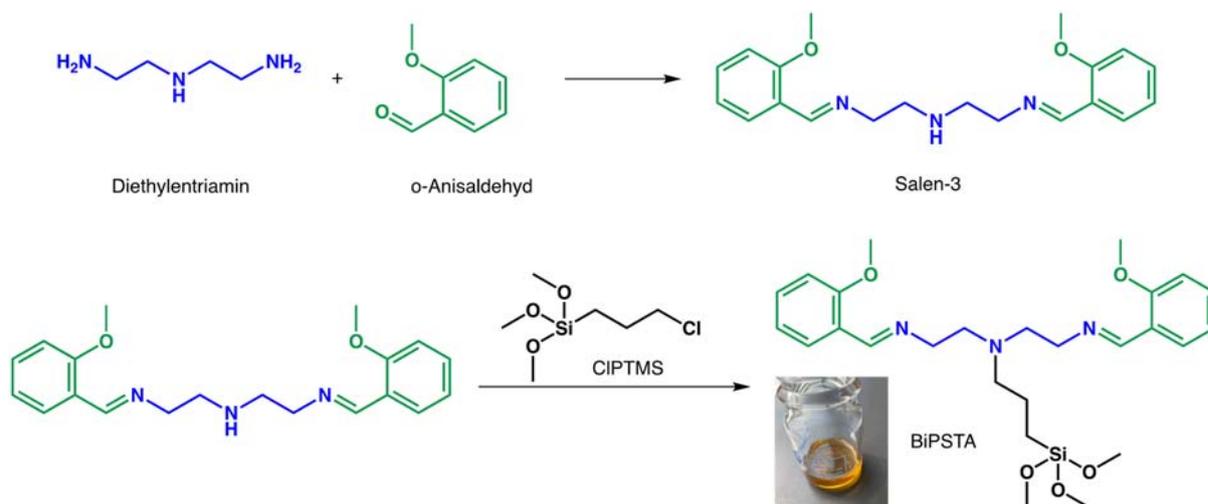


Abbildung 17. Ein Beispiel für die Synthese eines Salen-Liganden auf Silanbasis (**BiPSTA = Bisphenyl(silyl)tri**amin) unter Verwendung von *o*-Anisaldehyd und Diethylentriamin (Salen-3), gefolgt von einer Substitutionsreaktion mit 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (Cl-PTMS).

Die Daten aus der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigten deutlich die Bildung des Salen-Liganden. Die Hochfeldverschiebung des Methoxy-Protons (Abbildung 18,  $\delta \approx 4$  ppm in *o*-Anisaldehyd,  $\delta \approx 2$  ppm im Salen) ist das aussagekräftigste Signal für die Salen-Bildung. Ebenso deutete sowohl das Verschwinden des Aldehyd-Peaks, als auch das Auftreten eines neuen Peaks bei  $\delta \approx 8,7$  ppm klar auf die Bildung eines Imins hin. Die Spektren zeigten auch eine leichte Abschirmung vom Proton 3 sowie eine Entschirmung von Proton 4 und dem Methoxy-Si-Proton von BiPSTA.

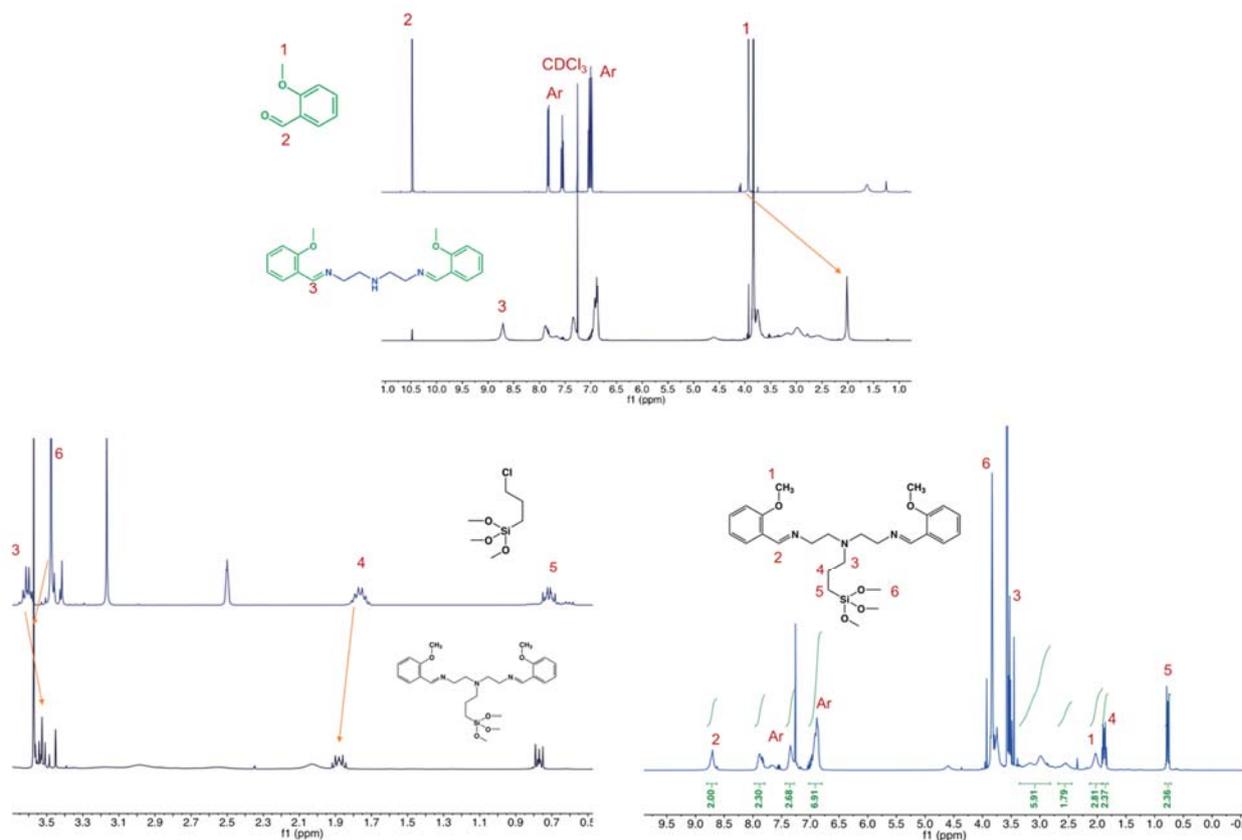


Abbildung 18. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Salen-3 und dem entsprechenden BiPSTA.

### 2.2.1.2. Organoquecksilber-adsorbierendes Silan

Für die Adsorption von Organoquecksilber ist die chemische Strukturmodifikation des Silan-Kopplungsagens durch zwei verschiedene Chelatbildungsgruppen untersucht worden. Der erste Ansatz beinhaltete die Integration von schwefelhaltigen Gruppen, insbesondere Thiol-Derivaten, die für ihre Affinität zu Quecksilber bekannt sind. Die zweite Strategie verwendete funktionelle Gruppen der Borsäure, die kürzlich eine außergewöhnliche Selektivität gegenüber Methylquecksilber gezeigt haben<sup>46</sup>. Die Synthese der chelatbildenden, silanbasierten Adsorptionsmittel ist bei Walcarius et al (2007)<sup>47</sup> dargestellt.

Abbildung 19 zeigt die drei verschiedenen schwefelhaltigen Silan-Moleküle, die im Rahmen der Projektarbeiten synthetisiert wurden.

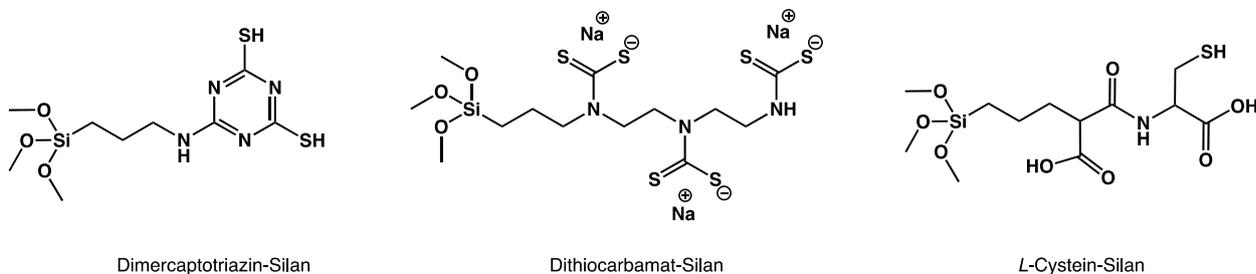


Abbildung 19. Die chemische Struktur der schwefelhaltigen Silan-Moleküle.

Trimercaptotriazin (TMT) ist eine kostengünstige, stabile Schwefelverbindung, die häufig in der industriellen Abwasserbehandlung eingesetzt wird, da sie Schwermetalle wie Blei, Cadmium, Nickel, Quecksilber und Silber aus dem Wasser ausfällen kann. Durch die Reaktion von TMT mit APTMS kann ein auf Dimercaptotriazin basierendes Silan erhalten werden.

Zusätzlich zur schwefelhaltigen Funktionsgruppe tragen auch andere Funktionsgruppen wie -NH und -COOH des *L*-Cystein-Silans zur Hg-Adsorption bei, was die Adsorptionskapazitäten möglicherweise verbessern kann.

Aufgrund der stärkeren Chelatbildungsfähigkeit von Dithiocarbamaten gegenüber  $\text{Hg}^{2+}$  wurde Tris-Aminosilan in sein entsprechendes Tris-Dithiocarbamat umgewandelt<sup>46</sup>. Dies erfolgte unter Verwendung von alkalischen Hydriden und Kohlenstoffdisulfid in Tetrahydrofuran (THF). Die erfolgreiche Konversion wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen, wie in Abbildung 20 ersichtlich. Eine starke Verschiebung des Methylen-Protons, das sich in der Nähe des Stickstoffatoms befindet, ist auf den Elektronen-ziehenden Effekt der Dithiocarbamatgruppen zurückzuführen. Dies führte zu einer verminderten Abschirmung der Methylen-Protonen.

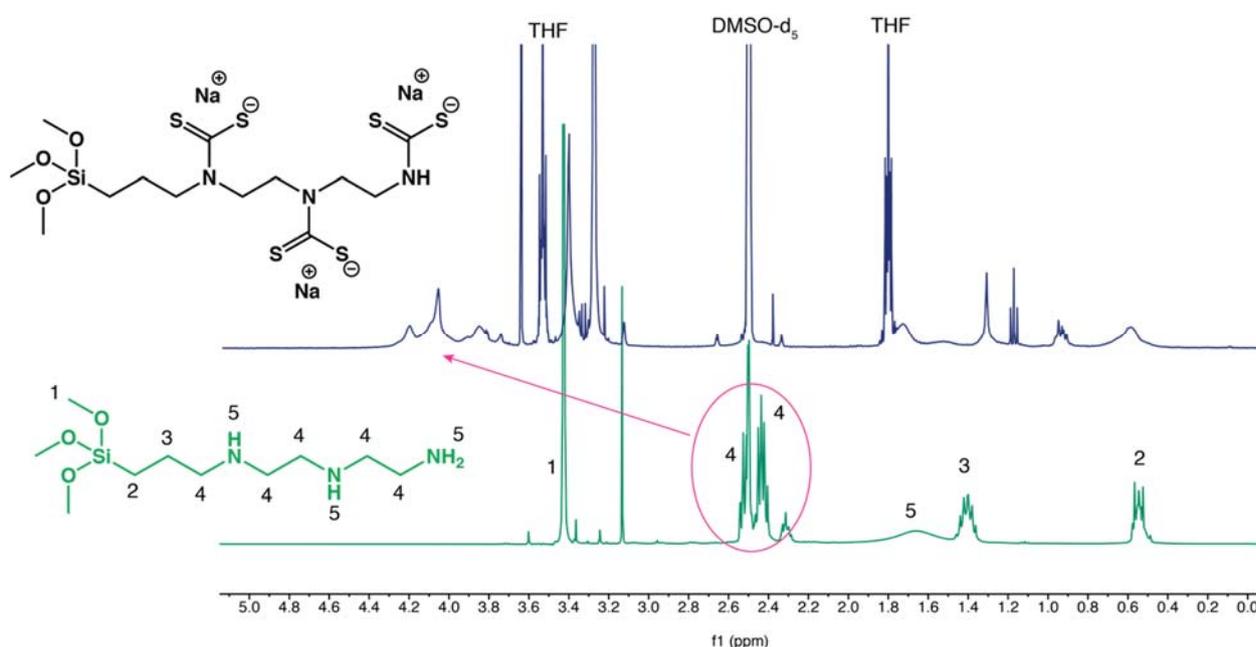


Abbildung 20.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Tris-Aminosilan und dem entsprechenden Tris-Dithiocarbamat.

Wie bereits erwähnt und in der Literatur diskutiert, ist eine selektive Bindung von  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  durch eine Transmetallationsreaktion (Transfer organischer Reste von einer Organometallverbindung auf eine andere) möglich, indem eine Borsäure-Funktionsgruppe verwendet wird. Aus diesem Grund wurden drei unterschiedliche Reaktionen durchgeführt, um die Borsäure-Komponente in das Silan-Agens einzubauen (Abbildung 21).

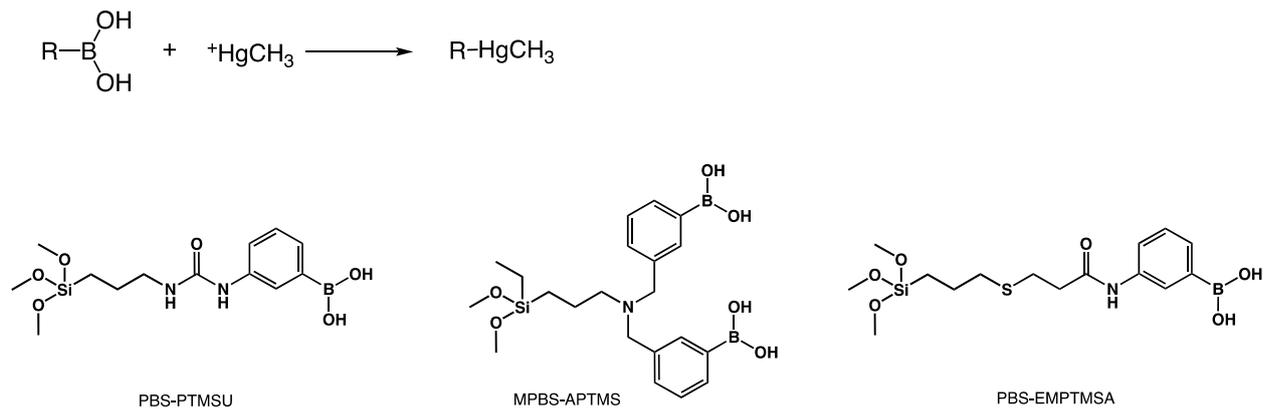


Abbildung 21. Die Transmetallationsreaktion und die chemische Struktur der boronsäurehaltigen Silan-Moleküle.

Eine Thiol-Ene-Klickreaktion zwischen (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan und 3-(Acrylamido)phenylboronsäure war der effektivste Weg, um ein mit Borsäure funktionalisiertes Silan (PBS-EMPTMSA) mit quantitativer Ausbeute zu synthetisieren. Die erfolgreiche Konversion wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen, wie in Abbildung 22 ersichtlich. Das Verschwinden der Acrylat-Signale (im Bereich von 5 bis 6 ppm) und das Erscheinen neuer Methylen-Signale bei  $\delta \approx 2,5$  ppm sind ein deutlicher Hinweis auf eine erfolgreiche Thiol-Ene-Klickreaktion

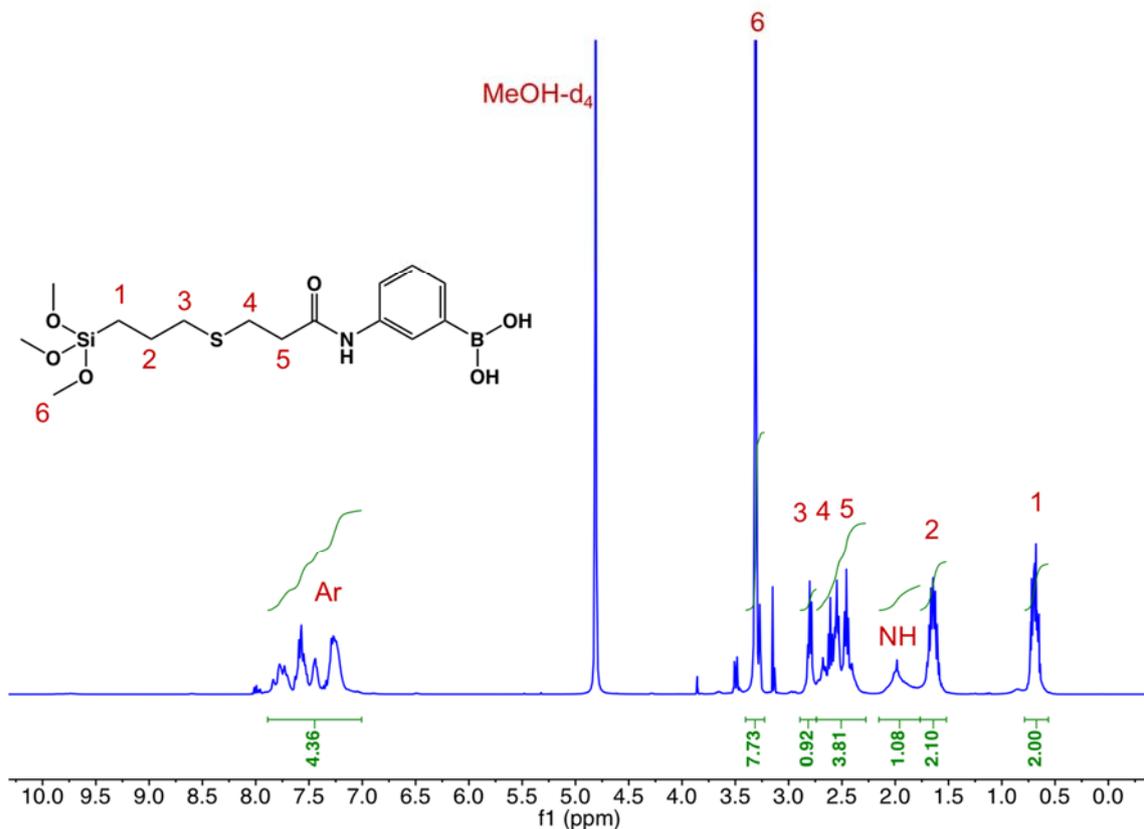


Abbildung 22.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von boronsäurehaltigen Silan (PBS-EMPTMSA).

### 2.2.2. Beschichtung von Glaskugeln und Quarzträgern mittels des Sol-Gel-Verfahrens

Um eine erfolgreiche Funktionalisierung von Glasoberflächen durchzuführen, wurden die Glasoberflächen einem Vorbehandlungsprozess unterzogen, um die Zugänglichkeit der Silanolgruppen zur Glasoberfläche, welche maßgeblich verantwortlich für die Funktionalisierung sind, sicherzustellen. Als bewährte und bekannte Methode ist die Behandlung der Glasoberflächen mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (Piranha-Lösung) zur Anwendung gekommen (s. Abbildung 23). Dieses ist ein starkes Oxidationsmittel, das organische Reste, die durch Adsorption vorhanden sein können, von der Oberfläche entfernt und diese dann hydroxyliert (OH-Gruppen hinzufügt). Mit dieser Behandlung können auch Alkalimetallionen (z. B. Natriumionen) durch Protonen an der Oberfläche ausgetauscht werden.

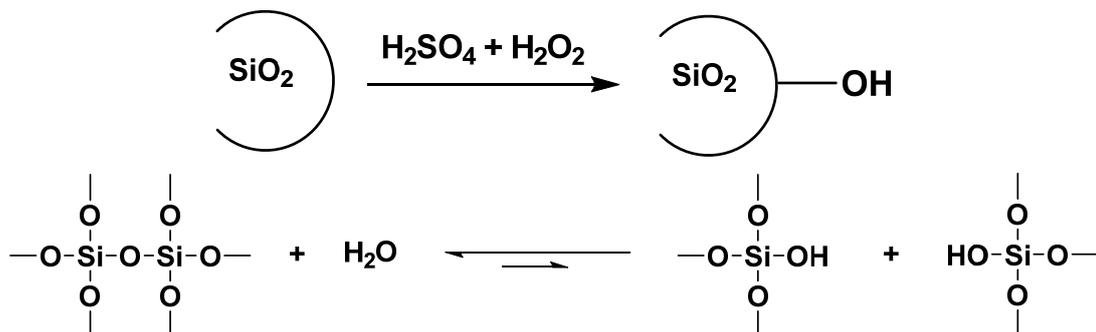


Abbildung 23. Aktivierung der Glasoberfläche mit Hilfe von Piranha-Lösung und Bildung von Silanol aus einer Siloxanbindung.

Zwei unterschiedliche Methoden wurden für die Beschichtung der Glasoberflächen mit Silan-Liganden mittels des Sol-Gel-Prozesses angewendet, wie in Abbildung 24 dargestellt:

- Layer-by-Layer (LBL) Methode: Bei dieser Strategie wurde als erster Schritt ein Silan-Vorprodukt, welches eine funktionelle Gruppe enthält, als Grundschicht auf die Glasoberfläche aufgetragen. Danach wurde eine passende Chelatgruppe als zweite Schicht hinzugefügt (obere Darstellung).
- Bei der unteren Darstellung wurde zuerst die Chelatgruppe an das Silan-Vorprodukt gebunden und danach das resultierende Endprodukt auf der Glasoberfläche in einem Schritt fixiert. (untere Darstellung).

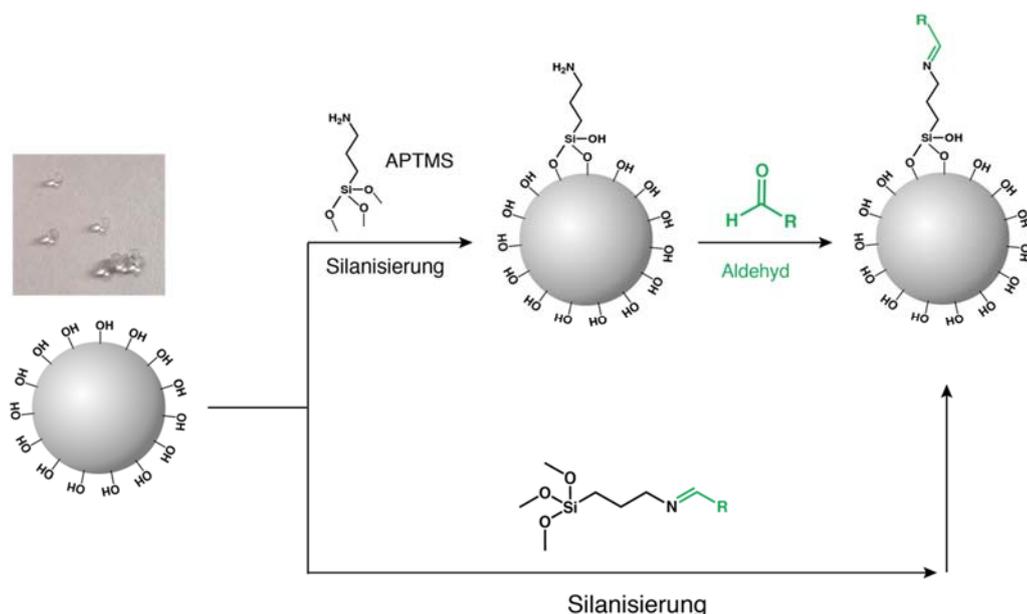


Abbildung 24. Darstellung der beiden untersuchten Immobilisierungsstrategien.

Bei der LBL-Methode kann das Auftreten der Hydrolyse von Siloxangruppen während ihrer Synthese vermieden werden und ist daher die bevorzugte Methode. Dies ist insbesondere bei Silanliganden relevant, die auf einer Schiff'schen Base basieren und Wasser als Nebenprodukt freisetzen. Das freigesetzte Wasser kann den Prozess der Hydrolyse und damit die Kondensation des Siloxans beschleunigen, was zur Bildung von Nanopartikeln führt und die Haftfähigkeit an die Oberfläche der Glaskugeln beeinträchtigt. Dieses Problem tritt nicht bei der LBL-Methode auf.

Oberflächenbeschichtung lassen sich durch die gezielte Auswahl des Lösungsmittels und die Anpassung der Prozessbedingungen präzise steuern. Der Einsatz eines aprotischen, unpolaren Lösungsmittels in Kombination mit einem Katalysator, wie Ammoniak oder Essigsäure, ermöglicht eine direkte Kondensation des Silans auf der Glasoberfläche. Nach diesem Ansatz bildete sich eine dünne Silanschicht auf den Glaskugeln. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass keine Härtung bei hohen Temperaturen zur Silylierung der Glasoberfläche erforderlich ist, wodurch eine effiziente und kontrollierte Funktionalisierung ermöglicht wird.

Die Nutzung einer alkoholischen Lösung ermöglicht eine erhöhte Beladung. Für die dauerhafte Funktionalisierung und Stabilisierung der modifizierten Glaskugeln ist jedoch ein Härtungsprozess unerlässlich. Diese Härtung, die für die Beständigkeit und Wirksamkeit der Modifikationen notwendig ist, erfordert in der Regel Temperaturen im Bereich von 130-160 °C, abhängig von den konkret eingesetzten Silan-Liganden.

Silanliganden mit chelatbildenden Gruppen haben ebenfalls das Potenzial, Komplexe mit Metallionen zu bilden. Um die Organoselektivität der Beschichtungen zu erreichen, wurden daher alkylfunktionalisierte Beschichtungsmaterialien hergestellt. Zudem wurden bifunktionale Silane, die aus chelatbildenden Silanen und Alkylsilanen bestehen, auf die Probenträger aufgetragen.

Beispielsweise können Thiole auch anorganisches Quecksilber adsorbieren. Aus diesem Grund wurden Alkylketten eingeführt, um die präferierte Adsorption von organischem Quecksilber zu fördern (Abbildung 25).

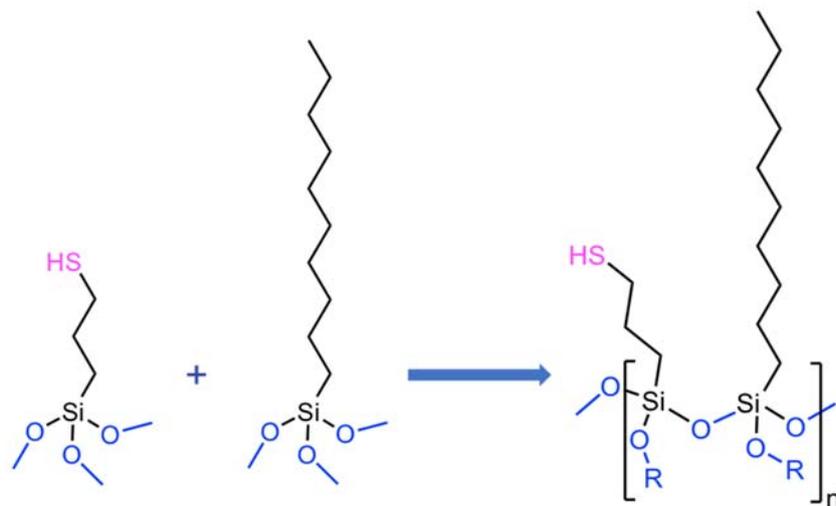
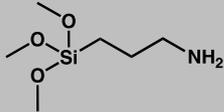
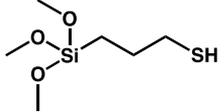
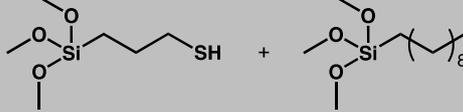
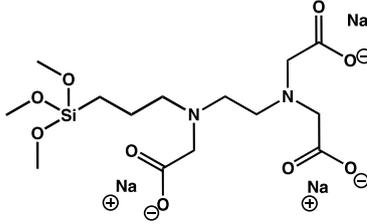
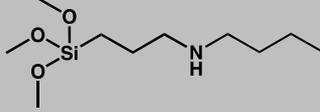
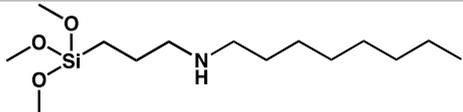
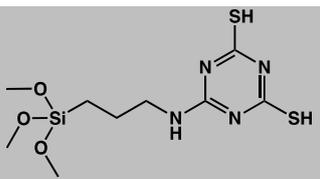
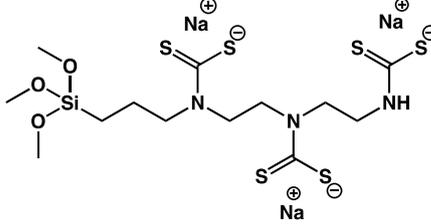
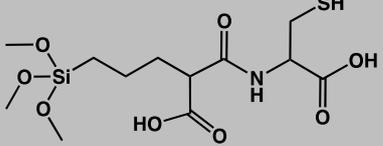
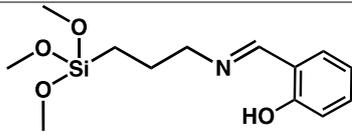
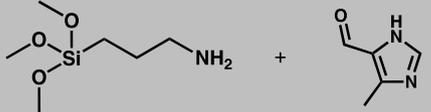
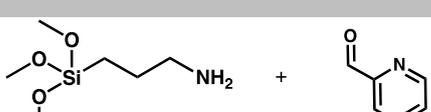
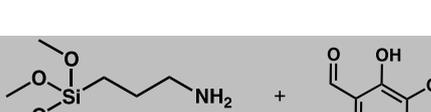
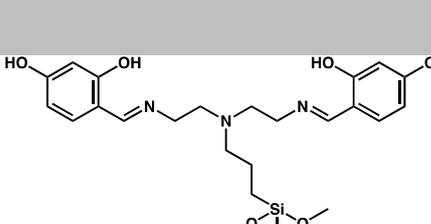
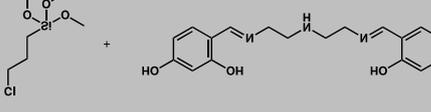
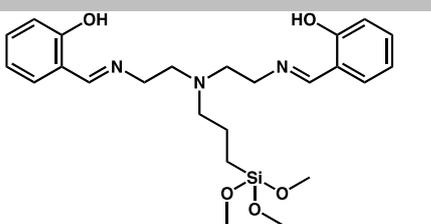
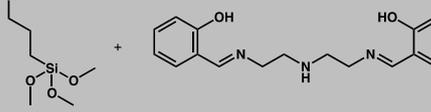


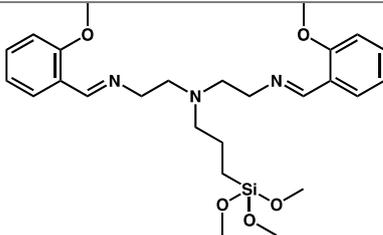
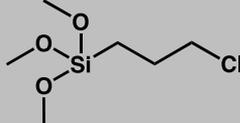
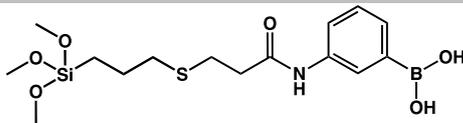
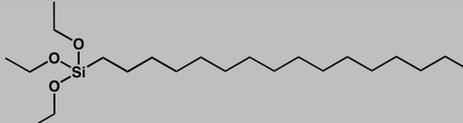
Abbildung 25. Bifunktionelle Silane für die Selektivität von Organoquecksilber.

Eine Liste der in diesem Vorhaben auf Glasperlen aufgebrachtten verschiedenen Silanverbindungen sowie deren jeweilige angestrebte Adsorption für organisches Quecksilber ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) sowie organisches Zinn (TBT) ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Eine detaillierte Übersicht der im Sol-Gel-Verfahren mit verschiedenen Silanen beschichteten Glaskugeln.

No.	Bezeichnung	Silanstruktur	Beschichtungsmethode	TBT oder Methylquecksilber	Bindungsart
1	APTMS		direkt	TBT	Chemisorption / Koordinationskomplex
2	SHPTMS oder MPTMS		direkt	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Chemisorption / Koordinationskomplex
3	SHPTMS- C <sub>10</sub> -Si		direkt	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Physikalische und chemische Adsorption
4	TAc-DI- AMO		direkt	TBT	Chemisorption / Koordinationskomplex
5	nBAPTMS		direkt	TBT	Physikalische und chemische Adsorption
6	nOAPTMS		direkt	TBT	Physikalische & chemische Adsorption
7	DMTAZ- APTMS		direkt	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Chemisorption / Koordinationskomplex
8	DTC-TRI- AMO		direkt	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Chemisorption / Koordinationskomplex
9	Cystein-Si		direkt	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Chemisorption / Koordinationskomplex

No.	Bezeichnung	Silanstruktur	Beschichtungs- methode	TBT oder Methyl- quecksil- ber	Bindungs- art
10	SchifB-0		LBL	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
11	SchifB-1		LBL	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
12	SchifB-2		LBL	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
13	SchifB-3		LBL	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
14	BiPSTA-1		direkt	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
15	BiPSTA-2		LBL	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
16	BiPSTA-5		direkt	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex
17	BiPSTA-6		LBL	TBT	Chemisorp- tion / Koordinati- onskom- plex

No.	Bezeichnung	Silanstruktur	Beschichtungsmethode	TBT oder Methylquecksilber	Bindungsart
18	BiPSTA-10		direkt	TBT	Chemisorption / Koordinationskomplex
19	CIPTMS		direkt	TBT	Chemisorption / Substitutionsreaktion
20	B-Silan		direkt	CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup>	Chemisorption / Transmetallierungsreaktion
21	C <sub>16</sub> -Si oder C <sub>16</sub> -TES		direkt	TBT	Physikalische Adsorption / hydrophobe Wechselwirkung

**TBT** = Tributylzinn (Tributyltin); **SchiffB** = Schiff'sche Base; **BiPSTA** = Bisphenyl(silyl)triamin; **APTMS** = Aminopropyltrimethoxysilan; **MPTMS (SHPTMS)** = Mercaptopropyltrimethoxysilan; **C<sub>10</sub>-Si (C<sub>10</sub>-TMS)** = Decyltrimethoxysilan; **Tac-DIAMO** = Triessigsäure Diamino-funktionelles Propyltrimethoxysilan; **nBAPTMS** = n-Butylaminopropyltrimethoxysilan; **nOAPTMS** = n-Octylaminopropyltrimethoxysilan; **DMTAZ-APTMS** = Dimercaptotriazin-Aminopropyltrimethoxysilan; **DTC-TRIAMO** = Dithiocarbamat-Triamino-funktionelles Propyltrimethoxysilan; **Cystein-Si** = Cystein-basierte Trimethoxysilan; **CIPTMS** = Chlorpropyltrimethoxysilan; **B-Silan** = Boronsäure basierte Trimethoxysilan; **C<sub>16</sub>-Si (C<sub>16</sub>-TES)** = Hexadecyltriethoxysilan.

### 2.2.3. Methoden zur Charakterisierung

Die beschichteten Materialien (Kugeln und/oder Plättchen) wurden dem IUTA für weitreichende Untersuchungen zur Verfügung gestellt und zusätzlich umfangreich mit den nachfolgend aufgeführten Methoden charakterisiert. Zur Identifikation der synthetisierten Silanmodifikationen wurden die NMR-Spektroskopie, MS, das FT-IR, die UV-VIS-Spektrometrie und die XPS eingesetzt.

#### 2.2.3.1. NMR Spektroskopie

Kernspinresonanz-spektroskopische Untersuchungen (NMR-Messungen <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) wurden an der Zentralen Analytik der Universität Duisburg-Essen an einem Bruker AV NEO 400 MHz Spektrometer durchgeführt. Verwendet wurden deuterierte Lösungsmittel, wie Chloroform (CDCl<sub>3</sub>), Wasser (D<sub>2</sub>O), Methanol (CD<sub>3</sub>OD), und Dimethylsulfoxid (DMSO-d<sub>6</sub>), deren Restprotonensignale als interner Standard zur Referenzierung dienen.

### 2.2.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS-Messungen wurden mit einem PHI 5000 Versaprobe II durchgeführt. Eine monochromatische Al-Anode mit einer  $K\alpha$ -Linie bei 1486,6 eV wurde mit einer Strahlgröße von 100  $\mu\text{m}$ , Doppelstrahl-Ladungsneutralisierung und einem Elektronenemissionswinkel von  $45^\circ$  verwendet. Die aufgezeichneten XPS-Spektren wurden auf das C1s-Signal von 284,8 eV (bezogen auf Kohlenwasserstoffe) korrigiert und mithilfe einer Basislinienkorrektur der Shirley-Funktion und des Voigt-Linienprofils mithilfe der Casa XPS-Software angepasst.

### 2.2.3.3. Massenspektrometrie (MS)

Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse wurden bei einer Konzentration von 100  $\mu\text{mol/L}$  gemessen. Die Analyse wurde an der Universität Duisburg-Essen (UDE), Fachbereich Chemie, mit Hilfe eines BioTOF III, Bruker Daltonik microTOF focus ESI der Firma Bruker im positiven oder negativen Ionenmodus durchgeführt.

### 2.2.3.4. FT-IR-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem FT-Infrarotspektrometer IR Prestige 21 der Fa. Shimadzu und mit einem FT/IR-430 der Firma JASCO durchgeführt.

### 2.2.3.5. Ellipsometrie

Mittels Ellipsometrie, dargestellt in Abbildung 26, wurde die Dicke der Silanschichten auf den Substraten untersucht. Das hierfür eingesetzte Ellipsometer, ein Modell von Optrel, arbeitet mit einem Helium-Neon-Laser, der eine Wellenlänge von 632,8 nm aufweist. Der Einfallswinkel des Lichts wurde je nach Beschaffenheit der Probe angepasst, wobei typischerweise ein Winkel von  $60^\circ$  für die Messungen gewählt wurde. Diese Methode ermöglicht die präzise Bestimmung der Schichtdicke und hilft, die Uniformität der Beschichtung zu bewerten.

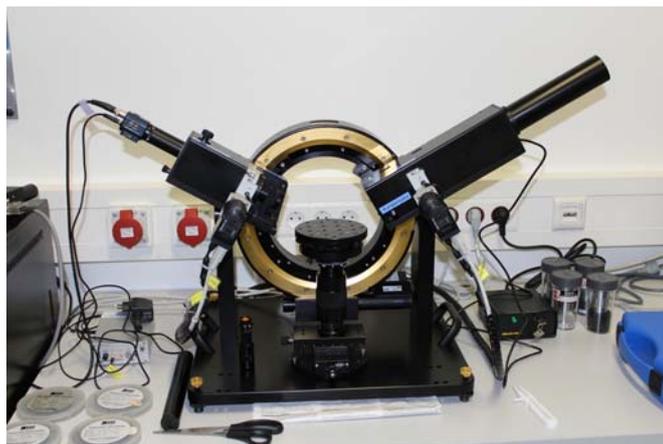


Abbildung 26. Foto des Ellipsometers.

### 2.2.3.6. Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit Hilfe eines Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope (Abbildung 27) mit dem Ziel, die Oberflächen rasterförmig genau zu untersuchen, um Unebenheiten feststellen zu können, angefertigt. Nach durchgeführter Ausrichtung wurde die Messnadel an die Probe herangefahren. Nachfolgend sind die Spezifikationen der verwendeten Messnadel (Cantiliver) aufgeführt.

Typ und Hersteller: PPP-LMFR-50, POINTPROBE-PLUS®,

- Silicon-SPM-Sensor; Material: n\* - Silicon; Dicke:  $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ; Länge:  $225 \pm 10 \mu\text{m}$ ; Breite:  $48 \pm 17,5 \mu\text{m}$ ;
- Resonanzfrequenz: 0,01 – 57 kHz;
- Kraftkonstante: 0,01 – 1,87 N/m;
- Tip(Messspitze)höhe: 10 – 15  $\mu\text{m}$ .

Die Scans wurden mit einer Auflösung von 1024 Datenpunkten durchgeführt, und die Scangeschwindigkeit betrug 0,5 Zeilen pro Sekunde. Die Bildverarbeitung und -analyse wurden mit der Software Gwyddion, Version 2.57, durchgeführt.

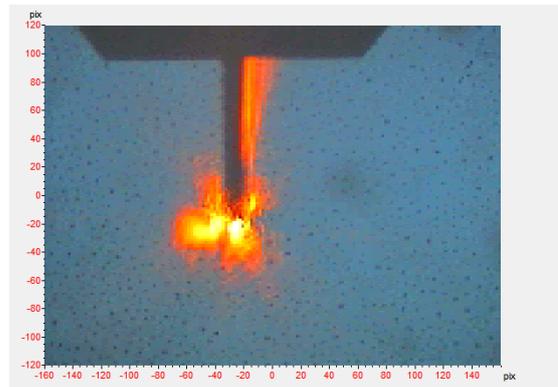


Abbildung 27. Foto des Rasterkraftmikroskop (AFM).

### 2.2.3.7. UV-VIS

Die Reflexionsspektren der Proben wurden qualitativ unter Verwendung eines UV-VIS-Spektrometers (Modell Lambda 950 S, Perkin Elmer) im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm bei Raumtemperatur analysiert. Für die Messungen wurde eine Integrationskugel mit einem Durchmesser von 150 mm und einer Scangeschwindigkeit von 120 nm/min eingesetzt. Um die spekulare Reflexion auszuschließen, kam eine schwarze Glanzfalle zur Anwendung. Alle Messungen der diffusen Reflexion wurden relativ zu einem Standard für weiße diffuse Reflexion durchgeführt. Für die Untersuchung der Glaskugeln wurde eine speziell angefertigte Zelle genutzt, wie in Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 28. Foto des UV-VIS-Spektrometers (links) und der Zelle, die für die Verwendung von Glas-kugeln vorgesehen ist (rechts).

#### 2.2.3.8. Rasterelektronenmikroskopie

Für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde ein hochauflösendes Gerät der Firma Tescan eingesetzt. Dieses System ist im IUTA direkt mit einem konfokalen RAMAN Mikroskop der Firma WITec verbunden. Für die durchgeführten Untersuchungen stand die Aufnahme von Bildern der Glasoberflächen im Vordergrund, um Informationen zur Art und Qualität der erfolgten Beschichtung zu sammeln.



Abbildung 29. Foto des RAMAN/REM-Mikroskop des IUTA (Witec RISE, Tescan CLARA).

#### 2.2.4. Charakterisierung der Beschichtungen

Um die Qualität der Beschichtung bewerten zu können, wurden **UV-VIS-Messungen** der Glas-kugeln in einem Screening-Verfahren durchgeführt. Dieses Verfahren ermöglichte eine schnelle und vor allem kostengünstige Beurteilung der jeweiligen Beschichtung. Bei einigen chemischen Substanzen nach Beschichtungs- und Waschprozessen konnte eine direkte Veränderung des Erscheinungsbildes (Transparenz und Farbgebung) beobachtet werden, was auf einen erfolgreichen Beschichtungsprozess hindeutet (Abbildung 30).

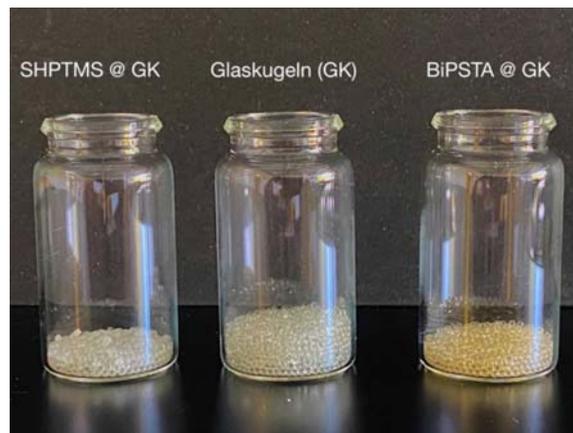


Abbildung 30. Fotografie von unbeschichteten und mit SHPTMS und BiPSTA-modifizierten Glaskugeln.

Abbildung 31 zeigt die diffusen Reflexionsspektren von unbeschichteten und beschichteten Glaskugeln (GK). Die unbeschichteten GK wiesen eine hohe und stabile Reflexion auf, die knapp über 35% bei 300 nm beginnt und allmählich auf etwa 30% bei 800 nm abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche des Glases einen signifikanten Anteil des einfallenden Lichts über das gemessene Spektrum hinweg konsistent reflektiert. Die roten Kurven, die die beschichteten Gläser repräsentieren, zeigten ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Im UV-Bereich, insbesondere um 300-400 nm, reduzierte die Beschichtung die Reflexion im Vergleich zu den unbeschichteten GK erheblich, was darauf hindeutete, dass die Beschichtung effektiv UV-Licht absorbiert, mit Ausnahme von C16-TMS (Abbildung 31 d), da es keinen Benzolring besitzt. Die Reflexionsintensität im VIS-Strahlungsbereich (400-800 nm) verringerte sich bei allen beschichteten Materialien deutlich im Vergleich zur Reflexion der unbeschichteten GK, mit unterschiedlichen Abnahmeprozentsätzen, die mit den verwendeten Silan-Liganden zusammenhängen. Dieser Befund ist eine Folge davon, dass die Beschichtung einen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Glases hat, was auf ein erfolgreiches Beschichtungsverfahren hindeutet.

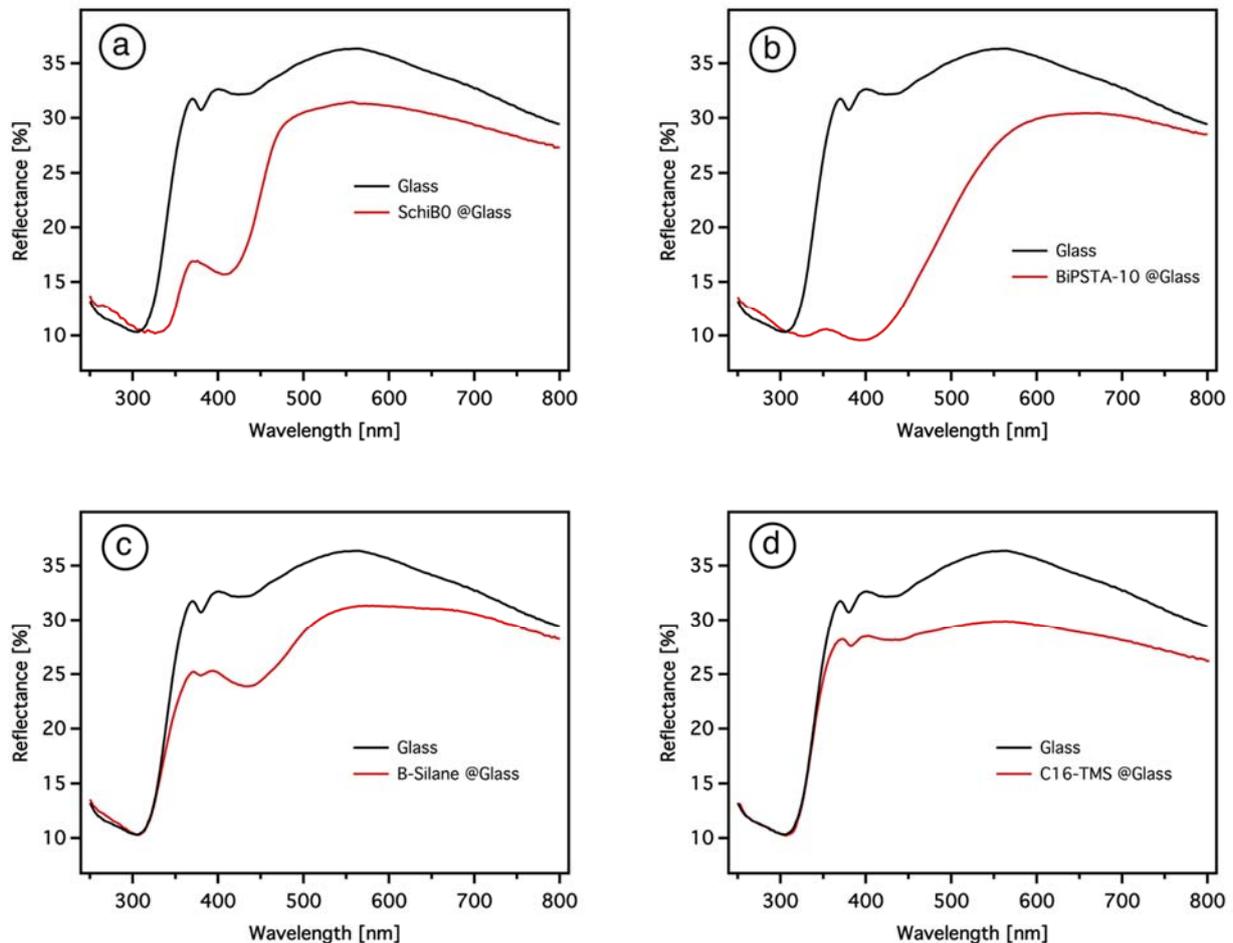


Abbildung 31. Diffuse Reflexionsspektren von Glaskugeln (GK) vor und nach der Behandlung mit Schiff-B-0 (a), BiPSTA-10 (b), B-Silan (c) und C16-ETS (d).

Abbildung 32 a zeigt das UV-VIS-Spektrum der mit APTES beschichteten GK, wobei ein aprotisches, unpolares Lösungsmittel verwendet wurde. Es wurde keine signifikante Veränderung der optischen Eigenschaften des Glases nach der Beschichtung beobachtet, da das während der Beschichtung verwendete Lösungsmittel lediglich eine Monoschicht oder eine sehr dünne Schicht auf den Glaskugeln bildete. Abbildung 32 b zeigt das UV-VIS-Spektrum der Glaskugeln, die mittels der LBL-Methode mit zwei unterschiedlichen Schiff'schen Basen beschichtet wurden. Die Reflexionswerte beider beschichteten Glaskugelsorten wiesen im Vergleich zur ersten Beschichtungslage (APTMS) eine leichte Reduktion auf. Ein Vergleich zwischen der direkten Beschichtung und der LBL-Methode wurde ebenfalls untersucht. Abbildung 32 c zeigt beispielsweise das Reflexionsspektrum der mit der LBL-Methode beschichteten BiPSTA-1, während Abbildung 32 d die direkte Beschichtung nach der Synthese des entsprechenden Liganden-basierten Silans darstellt. Beide Methoden deuten auf eine erfolgreiche Modifikation der Glasoberfläche hin, wobei ein geringer Unterschied im UV-Bereich festzustellen ist. Hier war der Rückgang der Reflexion bei der Verwendung der LBL-Methode geringer als bei der anderen Methode. Aufgrund sterischer Hindernisse und Diffusionseffekte könnten weniger Salen-Moleküle (zweite Schicht) an der ersten Schicht angebunden werden.

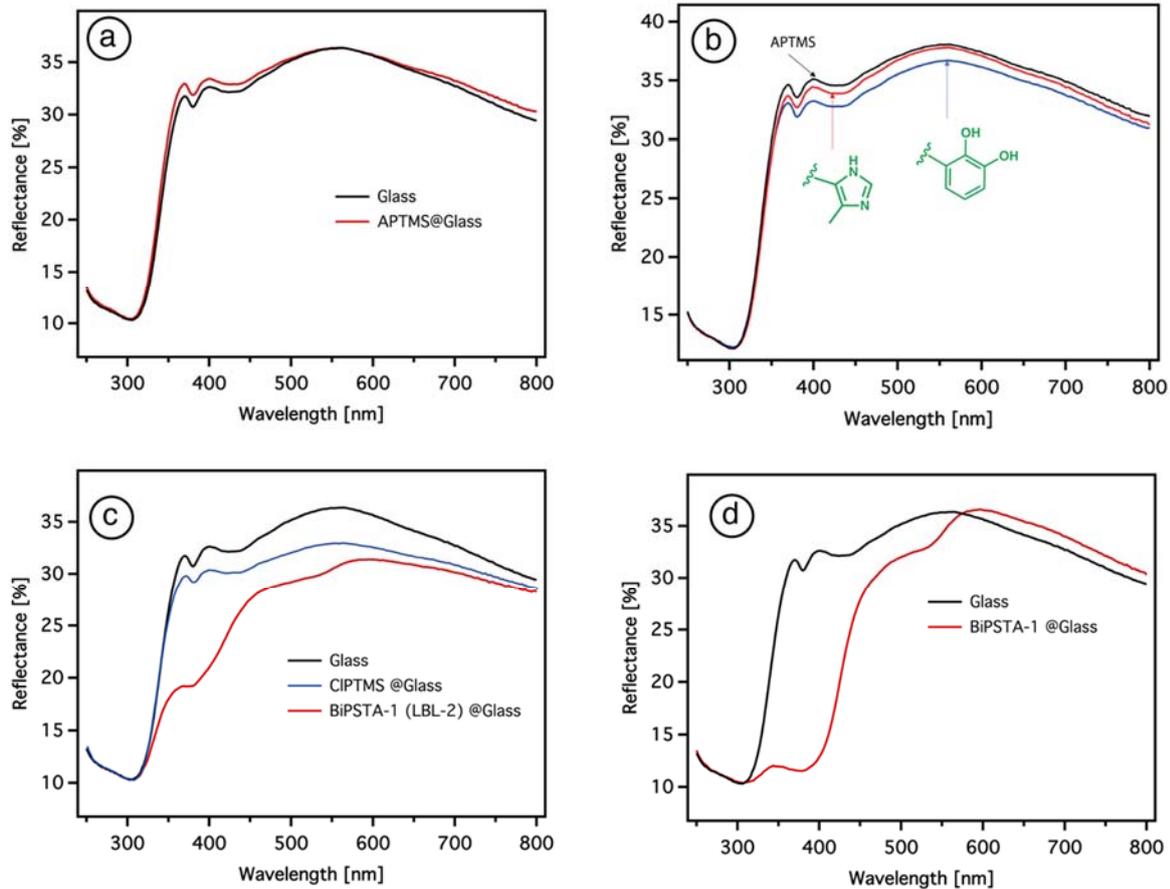


Abbildung 32. Diffuse Reflexionsspektren von Glaskugeln (GK) vor und nach der Behandlung mit APTMS (a), verschiedenen Schiff'schen Basen (LBL) (b), sowie ein Vergleich zwischen mit BiPSTA-1 beschichteten Glaskugeln über die beiden Beschichtungsmethoden – direkt (d) und LBL (c).

**XPS-Analysen** (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) wurden insbesondere bei den beschichteten Materialien durchgeführt, die Monoschichten oder dünne Schichten enthielten und damit keine Veränderung bei den UV-VIS-Messungen zeigten.

Zunächst wurden XPS-Übersichtsspektren aufgenommen, um die von der Beschichtung stammende chemische Zusammensetzung zu überprüfen (Abbildung 33). Im Vergleich zu den unbeschichteten Glaskugeln wurde Stickstoff sowohl auf den mit SchiffB-0 als auch mit BiPSTA-1 beschichteten Glaskugeln nachgewiesen, die aus der Beschichtung stammen. Zusätzlich ist der Kohlenstoffatomgehalt nach der Beschichtung signifikant erhöht.

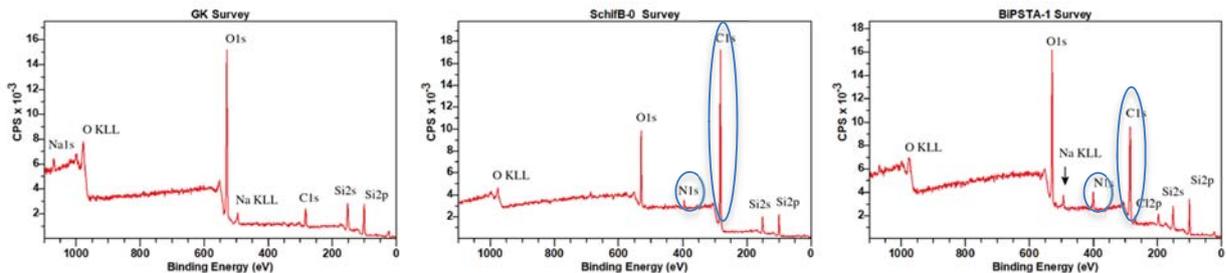


Abbildung 33. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Übersichtsspektren von unbeschichteten (GK) und mit SchiffB-0 und BiPSTA-1 beschichteten Glaskugeln. Die Stickstoff- und Kohlenstoffsignale nach der Beschichtung sind markiert.

Das dekonvolvierte N1s-Region-Spektrum (Abbildung 34) nach der Oberflächenmodifikation mit APTMS (welches die erste Schicht für die LBL-Beschichtungsmethode darstellt), zeigte einen signifikanten Anstieg in der Peak-Intensität im Vergleich zur unbeschichteten Probe (*Control*), welche lediglich einen sehr schwachen, breiten Peak aufweist. Zwei Peaks konnten bei einer Bindungsenergie von 399,3 eV und 401,5 eV beobachtet werden. Der erste Peak wurde den freien primären Aminogruppen zugeschrieben, während der bei einer Bindungsenergie von 401,5 eV zentrierte Peak das Vorhandensein eines quartären Amins bestätigte und auf die Bildung intramolekularer Ringe des APTMS zurückgeführt werden konnte.

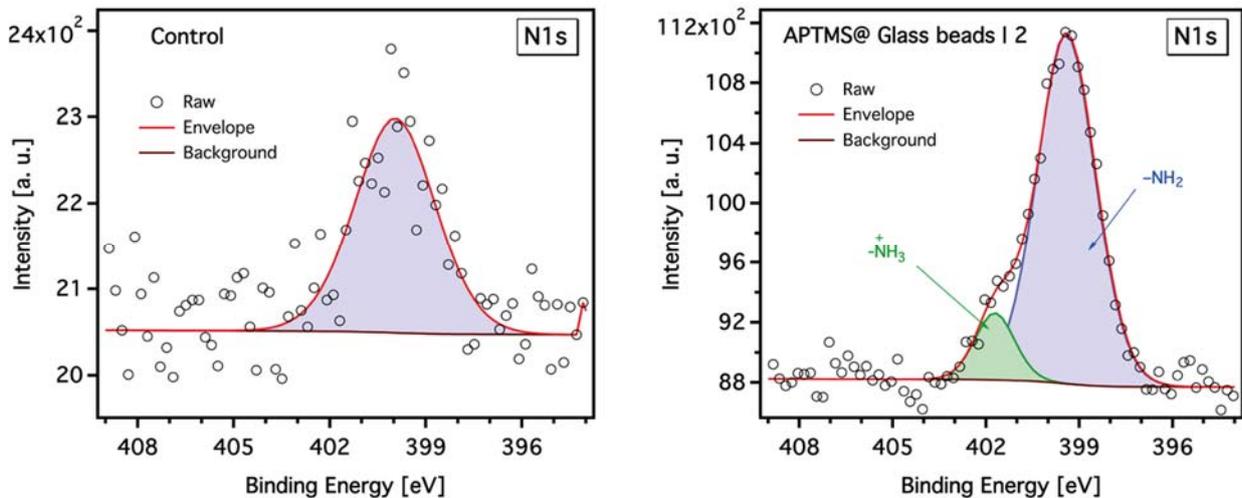


Abbildung 34. N1s XPS-Hochauflösungsspektren von unbeschichteten und mit APTMS beschichteten Glaskugeln.

Entsprechend wie das hochauflösende N1s-Spektrum der mit SchiffB-0 beschichteten Glaskugeln auf vorhandene Bindungen hin, während das Cl2p-Spektrum der mit CIPTMS behandelten GK die Präsenz von C-Cl-Bindungen bestätigten (Abbildung 35).

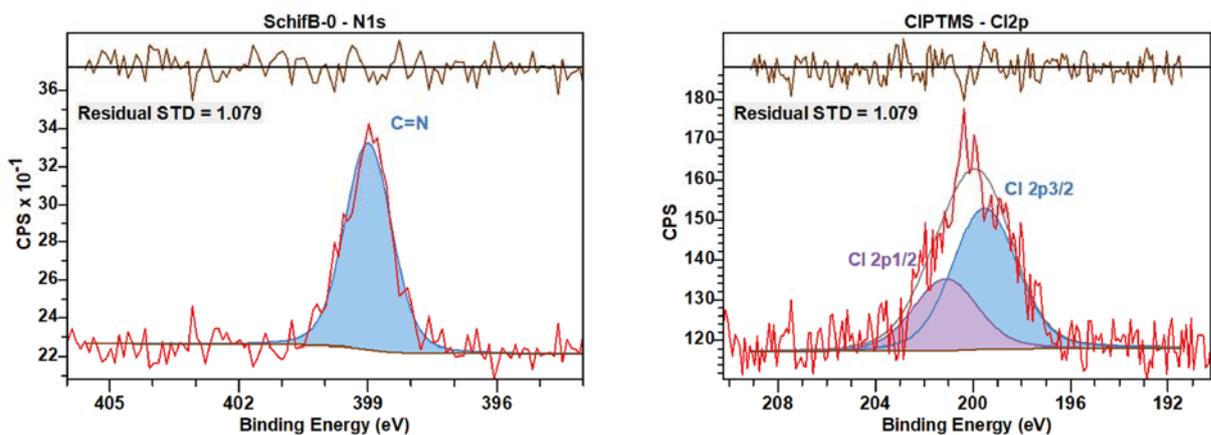


Abbildung 35. Hochauflösende N1s- und Cl2p-XPS-Spektren der mit SchiffB-0 und CIPTMS beschichteten Glaskugeln, jeweils.

Die dem IUTA zur Verfügung gestellten beschichteten Glaskugeln und TXRF-Plättchen wurden immer am **Rasterelektronenmikroskop** untersucht, um Aussagen zur Art der Beschichtung (dick, dünn, homogen, Fehlstellen) zu erhalten.

Während erste Beschichtungsversuche zu extrem dick beladenen Kugeln führten (LBL-Beschichtung), zeigten die direkten Beschichtungen durchweg homogen und dünn belegte Glaskugeln. Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft einige Aufnahmen ausgewählter Kugeln und TXRF-Plättchen.

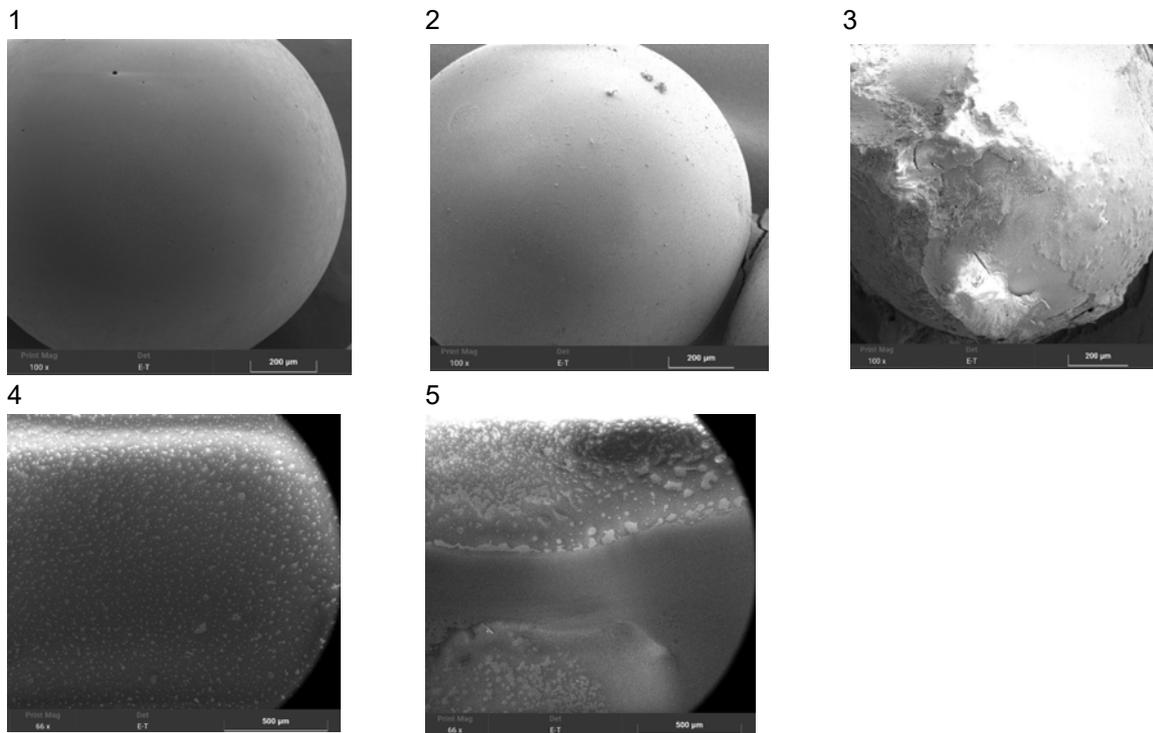


Abbildung 36. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Glaskugeln. SH-Endgruppen der Silane, obere Reihe 1 unbeschichtete Glaskugeln, 2 nur vereinzelte Beschichtungsstellen auf den Kugeln, 3 sehr dicke, sehr inhomogene Beschichtung, 4 Beschichtung auf einem TXRF-Plättchen - Tropfenbildung, 5 Fehlstellen bei der Beschichtung der TXRF-Plättchen

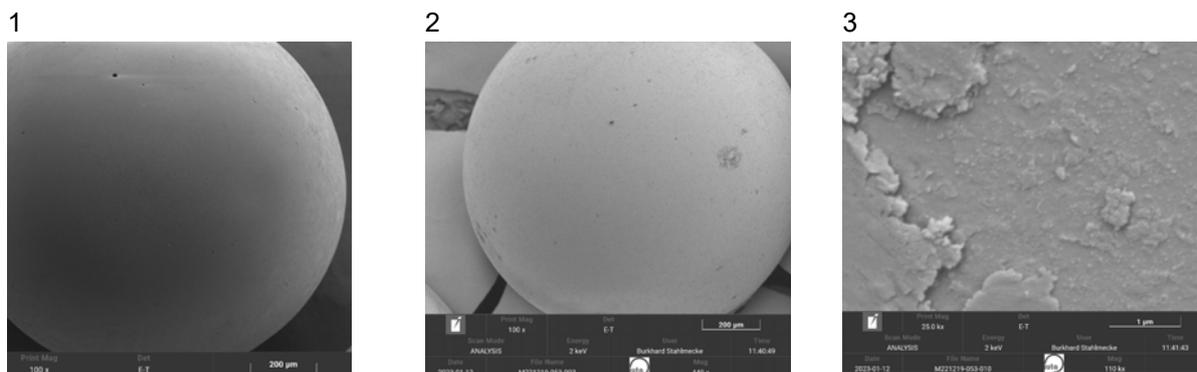


Abbildung 37. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Glaskugeln. SH-Endgruppen der Silane, 1 Original Glaskugeln, 2 und 3 BIPSTA Beschichtung der Kugeln.

In Abhängigkeit der Beschichtungsart, LBL oder direkt, wurden sehr unterschiedliche Beschichtungsergebnisse bei den Glaskugeln erzielt, wie die Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen. Sehr viel anspruchsvoller als die Beschichtung der Glaskugeln war die der TXRF-Plättchen. Ausgewählte Silanmaterialien, die eine vielversprechende Leistung bezüglich der selektiven Immobilisierung der organischen Metallverbindungen zeigten, wurden anschließend auf Trägermaterialien für die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) aufgebracht. Die Beschichtung erfolgte mittels des Sol-Gel-Spin-Coating-Verfahrens (s. Anhang), bei dem die silanbasierten Adsorber in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert wurden. Anschließend wurde

dieses Sol auf die Oberfläche des Trägersubstrats getropft und durch Rotation abgeschleudert, um eine gleichmäßige Schicht zu hinterlassen. Um die Dicke des dünnen Films zu kontrollieren, wurden die Konzentration des Silans, die Rotationsgeschwindigkeit sowie die verwendete Menge variiert.

Für die Messung der Schichtdicke der beschichteten Proben mittels Ellipsometrie wurde ein Siliziumwafer-Substrat unter ähnlichen Beschichtungsbedingungen verwendet. Abbildung 38 illustriert beispielhaft die erreichte Filmdicke der Beschichtung für vier verschiedene Silan/Ligandensysteme. Schichtdicken ab 100  $\mu\text{m}$  sind für nachfolgende TXRF-Untersuchungen störend. Der Detektor sitzt nah vor den Plättchen, so dass dickere Beschichtungen bereits einen Einfluss auf die Untersuchung hätten. Ggf. könnte durch eine dicke Beschichtung > 500  $\mu\text{m}$  das Berylliumfenster des TXRF-Detektors angegriffen und zerstört werden. Die hier dokumentierten Beschichtungen im nm-Bereich haben keinen Einfluss auf die Messung.

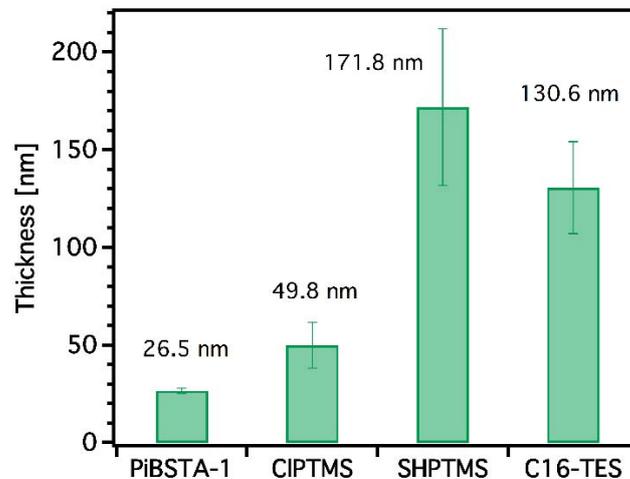


Abbildung 38. Filmdicke verschiedener Silanmaterialien, ermittelt mittels Ellipsometrie, basierend auf 10 unterschiedlichen Messungen für jeweils 4 Proben.

Um die Veränderungen in der Oberflächenrauheit nach der Beschichtung zu erfassen, wurden AFM-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 39 zeigt die topografischen Bilder sowohl der unbeschichteten als auch der mit SHPTMS beschichteten TXRF-Trägeroberflächen. Das topografische Bild der beschichteten Probe zeigt eine lamellare Domäne mit zufälligen Orientierungen an der Luftgrenzfläche bei dem beschichteten TXRF-Plättchen.

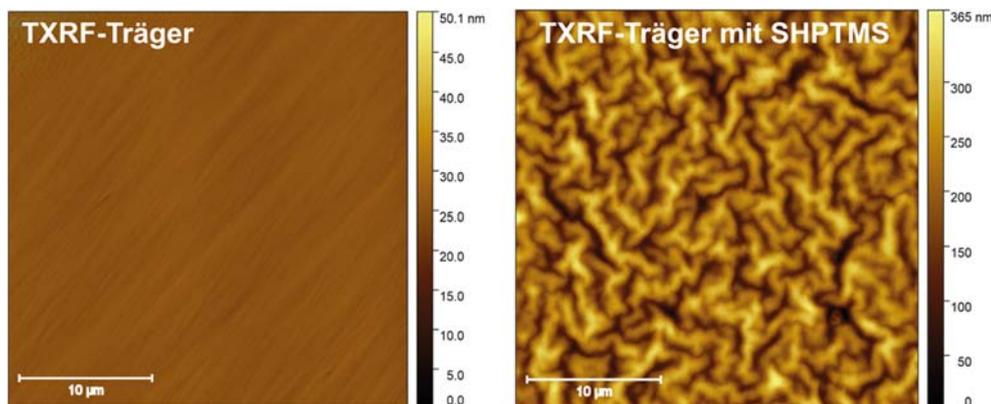


Abbildung 39. Topografische Bilder sowohl der unbeschichteten als auch der mit SHPTMS beschichteten TXRF-Trägeroberflächen.

Das Sol-Gel-Verfahren zeichnet sich als eine hochgradig flexible Methode zur Herstellung von Beschichtungen aus, die eine präzise Kontrolle über die chemische Zusammensetzung, Porosität und Oberflächeneigenschaften des Gels ermöglicht. In diesem Vorhaben wurden erfolgreich verschiedene Silane auf unterschiedlichen Glassubstraten eingesetzt, was die breite Anwendbarkeit der Methode unterstreicht. Ein signifikanter Einfluss auf die Merkmale der resultierenden Beschichtungen, insbesondere auf die Schichtdicke, wurde durch die Auswahl des Lösungsmittels festgestellt. Durch die Nutzung polarer Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol oder Ethanol, resultierten merklich dickere Beschichtung im Vergleich zu unpolaren Alternativen wie Toluol. Neben der Entscheidung für das Lösungsmittel waren auch die Konzentration des Silan-Ausgangsstoffes und die Reaktionszeit entscheidende Faktoren, die die Schichtdicke beeinflussten. Weiterhin ergab die Studie, dass die Anwendung eines Schicht-für-Schicht-Verfahrens (LBL) im Gegensatz zur direkten Auftragung eine dünnere Adsorbenschicht auf der Oberfläche bewirkte. Dieser Unterschied hat signifikante Auswirkungen auf die Dichte des Adsorbers und somit auf die Effizienz des Adsorptionsprozesses insgesamt. Es wurde auch beobachtet, dass Silane mit Imingruppen unter bestimmten experimentellen Bedingungen, wie dem pH-Wert und der Temperatur des Mediums, anfällig für Hydrolyse sind. Diese Befunde betonen die wichtige Rolle der sorgfältigen Auswahl von Lösungsmitteln und Ausgangsstoffkonzentrationen, um die angestrebten Beschichtungseigenschaften zu erzielen, und unterstreichen die Bedeutung der Prozessparameter bei der Optimierung der Beschichtungsleistung und -stabilität.

### 2.3. Arbeitspaket 3: Polymerbürsten-Beschichtung

Es wurden insgesamt drei Strategien verfolgt (s. Abbildung 40), wobei zunächst Präkursor Polymerbürsten synthetisiert und anschließend zu entsprechenden bindenden Spezies umgesetzt werden sollten. Da Organo-Zinn- und Organo-Quecksilberverbindungen über verschiedene Komplexierungsselektivitäten verfügen, bestand das Ziel jeweilige Oberflächen mit dedizierter Selektivität bezüglich einer Spezies zu bilden. Verbindung 1 (Abbildung 40) wurde als vielversprechender Kandidat zur Zinnadsorption aufgrund der räumlichen Nähe zwischen der Säure- und der aromatischen Hydroxygruppe designed, während die Dithioltriazinogruppe der Verbindung 2 (Abbildung 40) ausgezeichnete Quecksilberbindung aufweisen sollte. Da allerdings eine zu hohe Konzentration an komplexierenden Funktionen die Selektivität bezüglich der metallorganischen Spezies reduziert, war geplant ein Copolymer aus den jeweiligen funktionalisierten Spezies mit

sterisch anspruchsvollen inerten Resten zu bilden (Verbindungen 3 und 4 (Abbildung 40)). Die Implementierung des Copolymers senkt zum einen die Funktionalisierungsdichte und zum anderen erhöht sich die Hydrophobie der Beschichtung, was die Selektivität bezüglich organischer Verbindungen erhöhen sollte.

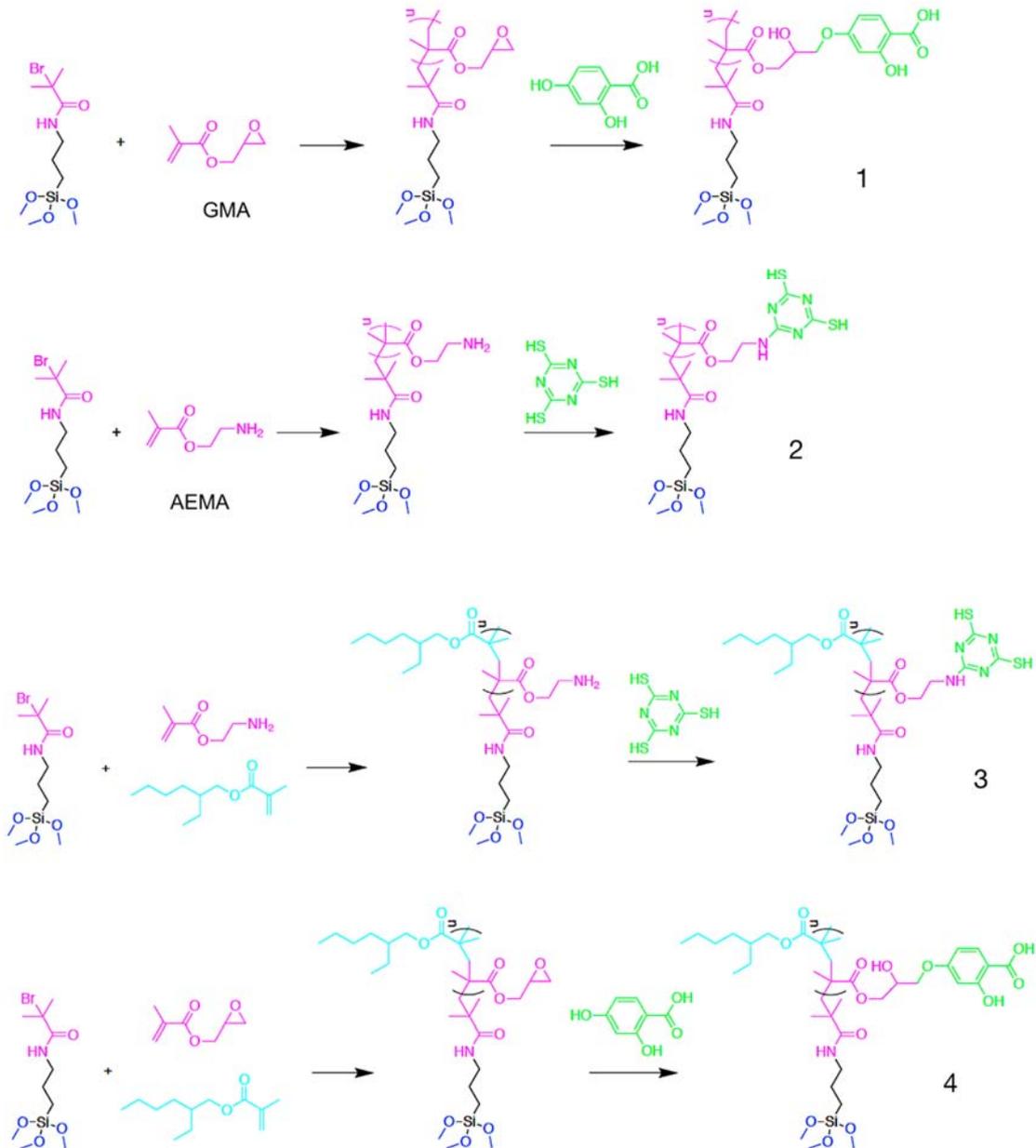


Abbildung 40

Synthesestrategien zur Erzielung von selektiven Organometalladsorbentien.

Pinke Segmente symbolisieren die polymere Kette, grün beschreibt die Funktion, türkis zeigt den hydrophoben Spacer und dunkelblau verdeutlicht die Bindungen im dreidimensionalen Siloxannetzwerk, 1-4 sind die im Text über der Abbildung genannten Verbindungen.

Polymerbürsten werden klassisch mittels *activators (re)generated by electron transfer atom-transfer-radical-polymerisation* (ARGET-ATRP) (Aktivatoren, die durch Elektronenübertragung erzeugt werden) an einem Polymersiationsanker hergestellt. In dem hiesigen Fall war der Anker eine Bromfunktionalisierung der Oberfläche. Da bereits einschlägige Erfahrung mit Polymerbürs-

ten auf Siliziumwafern, jedoch nicht mit den gewünschten Funktionalisierungen gesammelt wurden, wurden erste Experimente auf Siliziumwafern angefertigt. Diese Siliziumwafer sind gut für den vergleichsweise einfachen Nachweis einer funktionalisierten Beschichtung, mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Ellipsometrie geeignet. Gleichzeitig ist die Oberfläche des Siliziumwafers primär aus  $\text{SiO}_2$  bestehend und somit mit den Glaskugeln gut vergleichbar. Ähnlich wie bei den Sol-Gel-Beschichtungen, musste das Substrat zunächst in Piranha-Lösung behandelt werden, um funktionale Gruppen freizugeben. Anschließend folgte die sogenannte Aminolyse, bzw. das Ausrüsten der Oberfläche mit Amingruppen durch die Hydroxylierung von 3-Aminopropyltrimethylethoxysilan (APDMES) und anschließender Bindung an die Waferoberfläche. Diese so gebundenen primären Amine reagierten im nächsten Schritt mit  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid (BiBB) zu dem reaktiven Intermediat, welches als Binder für die ARGET-ATRP diente. Die Polymerisation wurde unter Sauerstoffausschluss mittels  $\text{CuBr}_2$  und dem entsprechenden Ligand PMDETA katalysiert und mit Natriumascorbat als Reduktionsmittel versetzt. Zuletzt wurde das jeweilige Monomer hinzugefügt.

Die Beschichtung von PMMA-Bürsten auf Siliziumwafern ist mit Schichtdicken von bis zu 150 nm möglich. Gleiches gilt für Alkyl-funktionalisierte Acrylate.

Abbildung 41 zeigt die Topographiebilder von PMMA-Bürsten, die mittels AFM gemessen wurden.

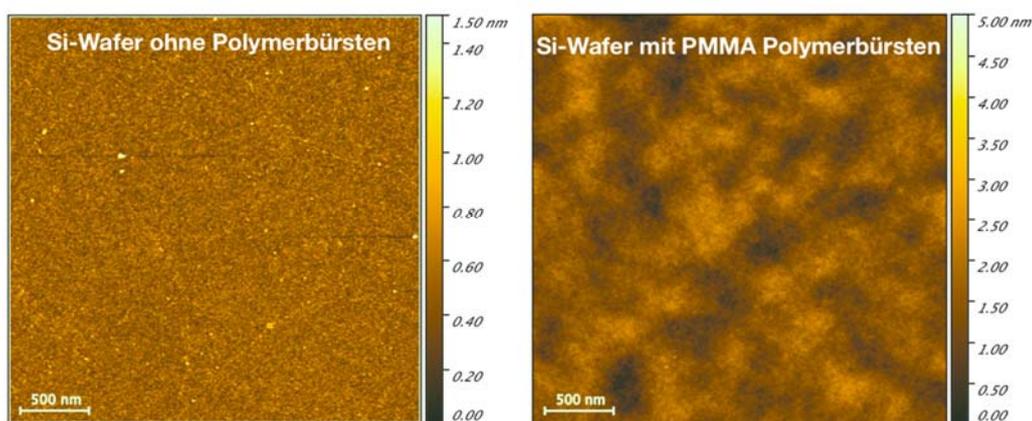


Abbildung 41. Topographiebilder von Siliziumwafern, sowohl unbeschichtet als auch mit PMMA-Bürsten beschichtet, die mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) gemessen wurden.

Epoxy-, Amino- und Thio-funktionalisierte Substrate, wie sie für die Immobilisierung von Sn- und Hg-organischen Verbindungen favorisiert werden, ließen sich **nicht effektiv** auf die Oberflächen polymerisieren. Auch unterschiedliche ATRP-Starter auf den Si-Wafern so wie alternative Reaktionsbedingungen führten zu keinem Erfolg. Polymerisationsversuche in Lösung zeigten, dass die verwendeten Monomere die ATRP-Reaktion stören, wodurch keine Polymere entstanden. Die Reaktionen zur Synthese von Co-Polymeren führten zu dünneren Schichten auf Si-Wafern. Sowohl für Hg als auch Sn wurden ausschließlich die bis zu diesem Zeitpunkt erfolversprechenden Ansätze über das Sol-Gel-Verfahren weiterverfolgt. Über die Versuche mit Siliziumwafern hinaus wurden keine weiteren Synthesen durchgeführt.

## 2.4. Arbeitspaket 4: Charakterisierung der beschichteten Oberflächen und Messungen der Adsorptionseigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke mittels eQCM

### 2.4.1. Elektrochemische Quarzkristallmikrowaage (eQCM) und Cyclovoltametrische (CV)-Messungen

Mittels eQCM-Messungen kann die Adsorption von Alkalimetallen und unterschiedlichen Schwermetallen an Polymeren, wie in der Literatur <sup>38, 39</sup> beschrieben, untersucht werden.

Zusätzlich ist die Kopplung mit der Lineare Sweep Voltammetrie möglich. Dabei wird das Redoxpotential einer Lösung, das abhängig ist von der vorliegenden Konzentration (Metalle) in einer Lösung, an einer Pt-Elektrode gemessen. Die Untersuchung von Cu(II)-Lösungen ist am DTNW erprobt, daher wurde diese Lösung genutzt, um die Zusammenhänge von Konzentration einer Lösung und dem kathodischen Strom aufzuzeigen. Die Kombination beider Messverfahren wurde eingesetzt, um Aussagen zu Adsorptionsprozessen von Sn, TBT (als Vertreter für die Sn-organischen Verbindungen) und für Hg an den verschiedenen Beschichtungen auf Silanbasis zu erhalten.

#### 2.4.1.1. CV-Messungen

Die Anwendbarkeit der Methode wurde vorab mit Cu(II)-Lösung erprobt, da dazu eine Vielzahl von Ergebnisse im DTNW vorliegen.

Die CV-Kurven von Cu(II) in unterschiedlichen Konzentrationen zeigten einen ausgeprägten Peak bei 290 mV, was die Eignung des Systems für die quantitative Analyse von Cu(II) unterstreicht. In Abbildung 42 sind die kathodischen Abschnitte der voltamperometrischen Kurven im Potentialbereich von -0,3 V bis +1 V für Cu(II)-Lösungen mit Konzentrationen von 10 bis 75 mmol/L dargestellt. Die Untersuchung zeigte eine lineare Beziehung zwischen dem maximalen kathodischen Strom und der Cu(II)-Konzentration, die auch in Abbildung 43 deutlich erkennbar ist.

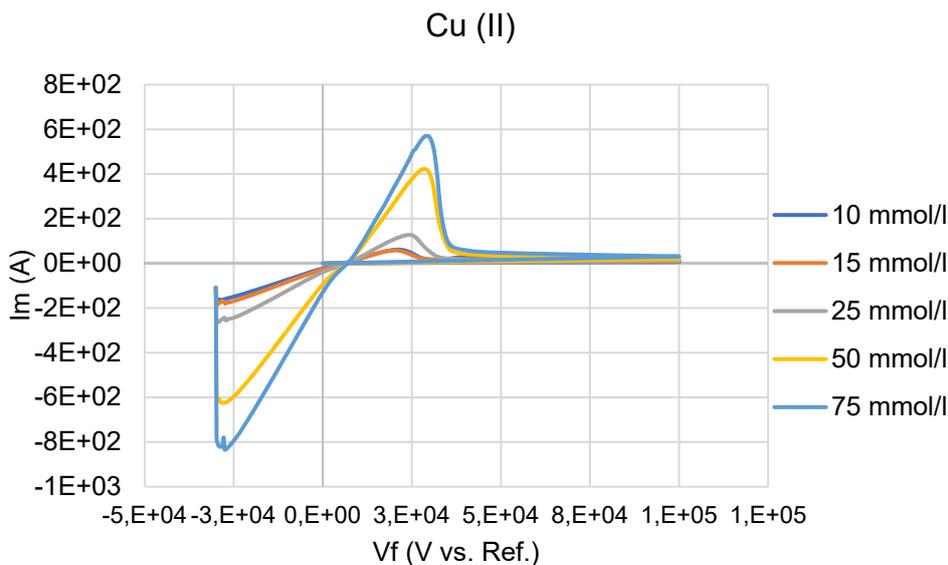


Abbildung 42. CV-Kurve von Cu(II) in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -0,3 und 1 V mit einer Scanrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV.

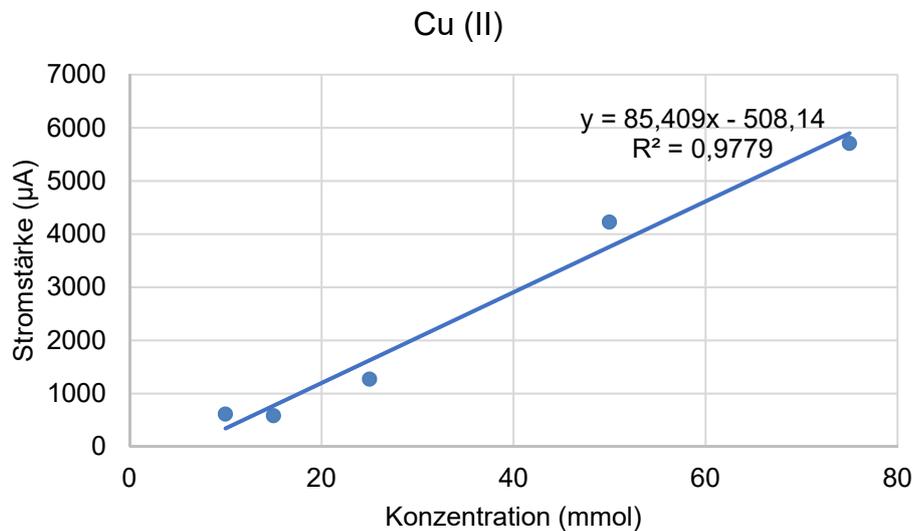


Abbildung 43. Die Abhängigkeiten zwischen der maximalen anodischen Stromdichte und verschiedenen Cu(II)-Konzentrationen.

#### CV-Kurve von Sn(II) bei unterschiedlichen Konzentrationen

CV-Kurven von Sn(II) bei verschiedenen Konzentrationen zeigten einen Peak bei -314 mV und eigneten sich daher für die quantitative Analyse von Sn(II). Abbildung 44 zeigt die kathodischen Abtastungen voltamperometrischer Kurven im Potenzialbereich von -1 V bis +1 V für Sn(II)-Lösungen mit Konzentrationen von 1 bis 50 mmol/L. Die Untersuchungen zeigten eine lineare Beziehung (Abbildung 45) zwischen dem maximalen kathodischen Strom und der Sn(II)-Konzentration.

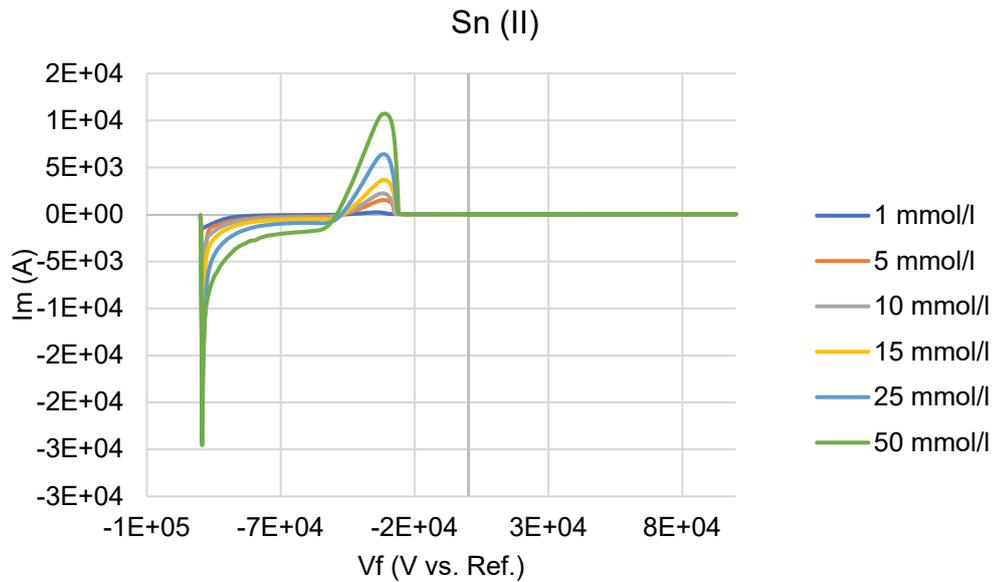


Abbildung 44. CV-Kurve von Sn<sup>+2</sup> in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -1 bis 1 V mit einer Scanrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV.

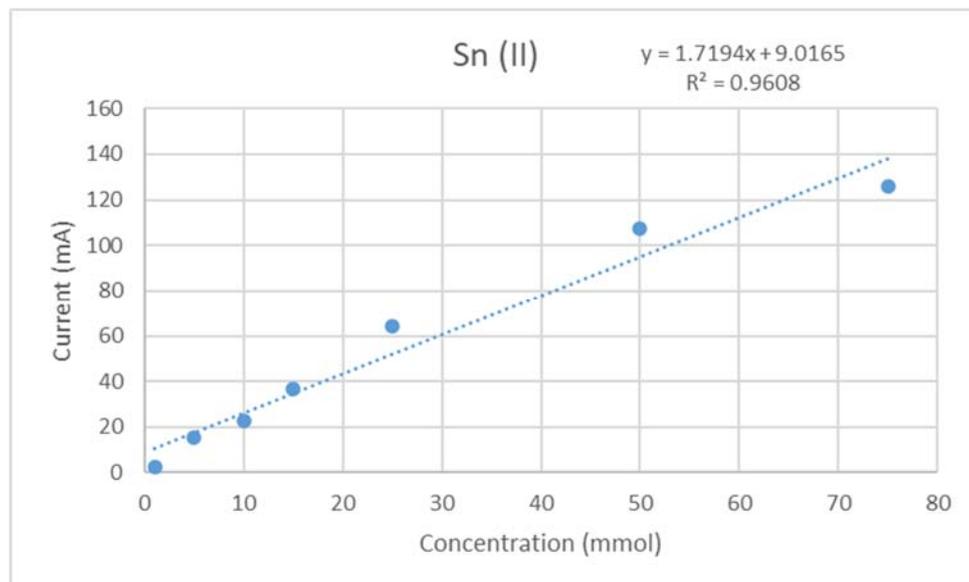


Abbildung 45. Die Abhängigkeiten zwischen der maximalen anodischen Stromdichte und den verschiedenen Konzentrationen von Sn(II).

#### CV-Kurve von TBT bei unterschiedlichen Konzentrationen

In Abbildung 46 sind die kathodischen Abtastungen der voltamperometrischen Kurven im Potenzialbereich von -1 V bis +1 V für TBT-Lösungen mit Konzentrationen von 1,5 bis 15 mmol/L angegeben. Die Untersuchung ergab keine signifikanten Abhängigkeiten zwischen dem maximalen kathodischen Strom und der TBT-Konzentration. Dieser Mangel an Korrelation kann auf die niedrige TBT-Konzentration zurückgeführt werden, die sich aus der begrenzten Löslichkeit ergeben.

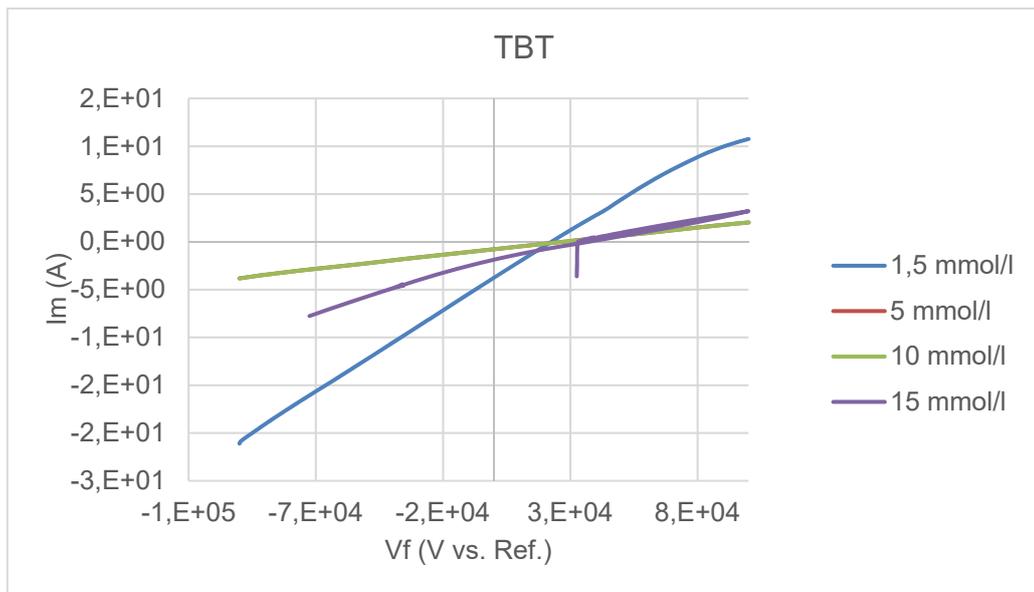


Abbildung 46. CV-Kurve von TBT in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -1 bis 1 V mit einer Abtaste von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV.

#### CV-Kurve von Hg(II) bei verschiedenen Konzentrationen

CV-Kurven von Hg(II) bei verschiedenen Konzentrationen zeigen einen Peak bei 492 mV und eignen sich daher für die quantitative Analyse von Hg(II). Abbildung 47 zeigt die kathodischen Abtastungen voltamperometrischer Kurven im Potenzialbereich von -1 V bis +1 V für Hg(II)-Lösungen mit Konzentrationen von 1 bis 75 mmol/L. Die Studie zeigt eine lineare Beziehung zwischen dem maximalen kathodischen Strom und der Hg(II)-Konzentration. Außerdem zeigt Abbildung 48 die Abhängigkeit der Hg(II)-Konzentration in Chloridlösungen von der Stromdichte am Maximum des anodischen Zweigs der voltamperometrischen Kurven.

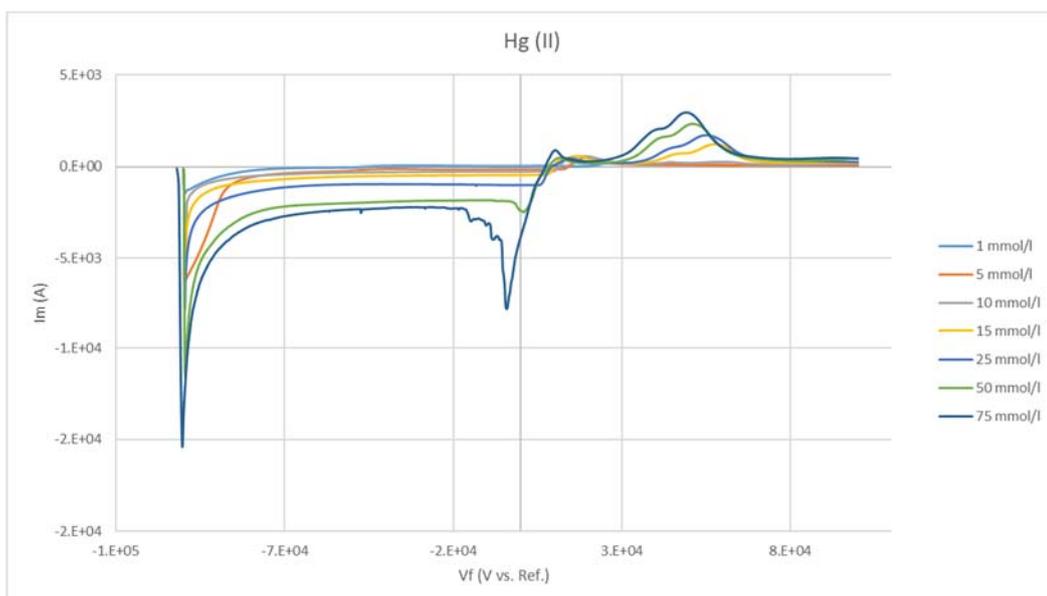


Abbildung 47. CV-Kurve von Hg(II) in verschiedenen Konzentrationen, Pt als Arbeitselektrode, 1m HCl, aufgezeichnet zwischen -1 bis +2 V mit einer Scanrate von 25 mV/S und Schrittweite 2 mV.

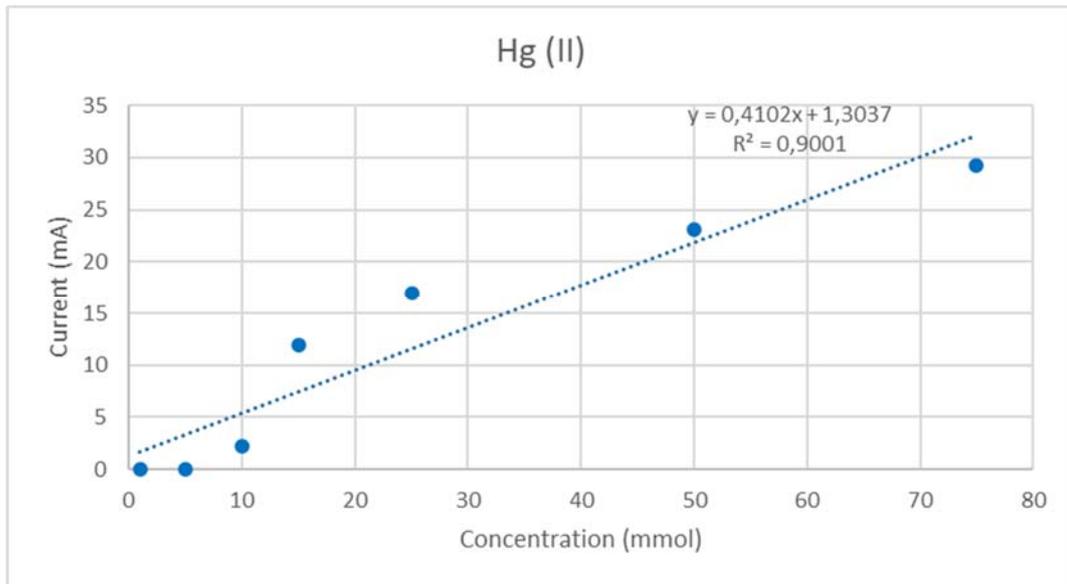


Abbildung 48. Die Abhängigkeiten zwischen der maximalen anodischen Stromdichte und den verschiedenen Konzentrationen von Hg(II).

Da für TBT keine Korrelation zwischen Stromdichte und Konzentration gefunden und damit die Zinnorganischen Verbindungen nicht erfasst werden konnten, wurde die zyklische Voltammetrie nicht in Kombination mit der eQCM eingesetzt.

#### 2.4.1.2. Quarzkristall-Mikrowaage –QCM

Die Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) fungiert als Massensensor, der fähig ist, sehr geringe Massenveränderungen auf einem Quarzkristallresonator in Echtzeit zu detektieren. Die Empfindlichkeit der QCM ist etwa 100-mal höher als die einer elektronischen Präzisionswaage, die eine Empfindlichkeit von 0,1 µg aufweist. Dadurch ist es möglich, Massenveränderungen zu erfassen, die so minimal sind wie ein Bruchteil einer Monoschicht oder einzelner Atomlagen. Die hohe Sensitivität und die Fähigkeit zur Echtzeitüberwachung von Massenänderungen auf dem Sensorkristall machen die QCM zu einer besonders attraktiven Methode für die Untersuchung des Adsorptions-(Immobilisierungs-)Potenzials der in diesem Projekt hergestellten Beschichtungsmaterialien. Die eQCM stand erst im Laufe des Projektes zur Verfügung. Zum einen gab es gravierende Lieferengpässe, zum anderen fiel das eingearbeitete und geschulte krankheitsbedingt Personal aus. Eine Vielzahl der Beschichtungen wurde daher nur durch direkte Adsorptionsversuche im IUTA getestet. Die Aufnahme von Adsorptionskurven erfolgte nur für die ausgewählten Beschichtungen, die in den Adsorptionsversuchen eine Immobilisierung (Abscheidung, Absorption, Komplexierung) für TBT erreichten.

#### Modifizierung der Oberfläche des QCM-Sensors mit einem Sol-Gel durch Spin-Coating

Indiumzinnoxid (ITO) QCM-Sensoren wurden mit CIPTMS, SHPTMS, B-Silan oder C16-TES beschichtet. Vor dem Beschichtungsprozess wurde jeweils die Schwingfrequenz des QCM-Sensors gemessen. Die Beschichtung erfolgte anschließend im Spin-Coating-Verfahren. Nach der Beschichtung wurde der Sensor 30 Minuten lang bei 120 °C und unter atmosphärischen Bedingungen erhitzt.

Abbildung 49 illustriert die Massenänderung des mit CIPTMS modifizierten ITO-QCM-Sensors bei verschiedenen CIPTMS-Konzentrationen in Ethanol von 3, 10 und 25 Gew.-%. Hierbei wurden jeweils 20 µl der CIPTMS/Ethanol-Lösung per Spin-Coating aufgetragen.

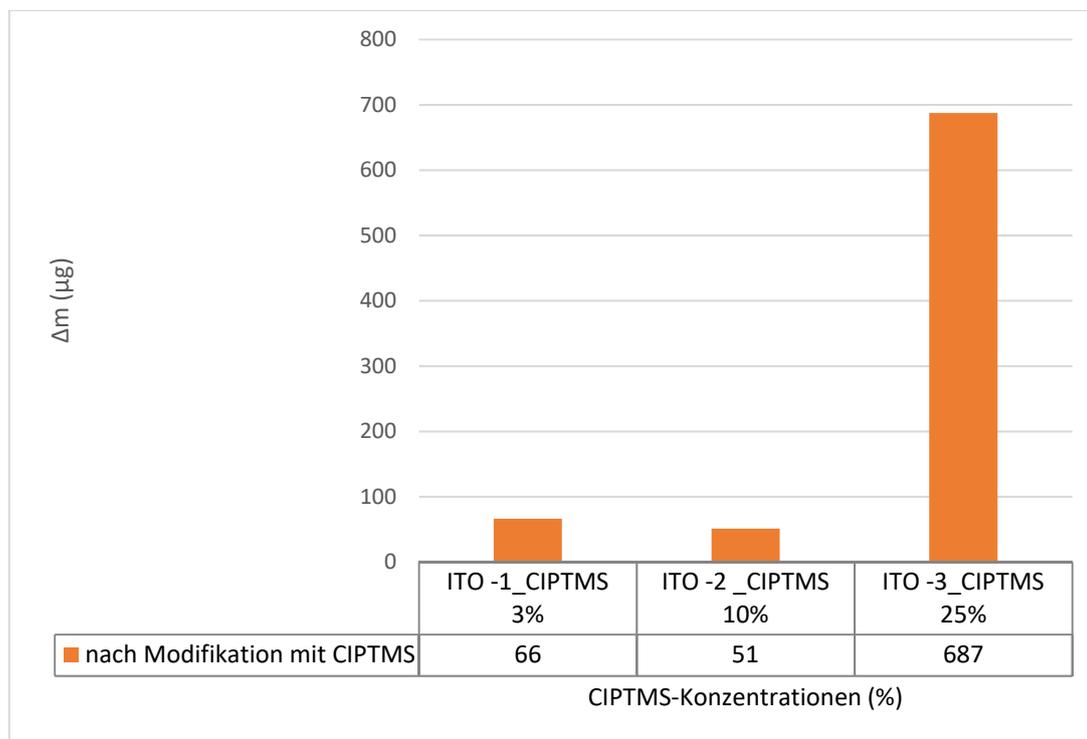


Abbildung 49. Veränderung der Masse des QCM-Sensors, der mit verschiedenen Konzentrationen von CIPTMS modifiziert wurde.

Es wird deutlich, dass erst ab einer Beschichtung mit 25 Gew.-% CIPTMS im Ethanol eine deutliche Veränderung der Masse und damit auch eine Beschichtung nachweisbar war.

Abbildung 50 zeigt die Massenänderung des ITO-QCM-Sensors, der mit CIPTMS (25 Gew.-% CIPTMS/Ethanol) modifiziert wurde, wobei 20 µl CIPTMS für den *Spin-Coating*-Prozess verwendet wurden.

Die Beschichtung funktionierte bei 25 Gew.-% CIPTMS zuverlässig, allerdings nicht reproduzierbar gleichmäßig, was ein Problem für die Adsorptionsversuchen im IUTA darstellte.

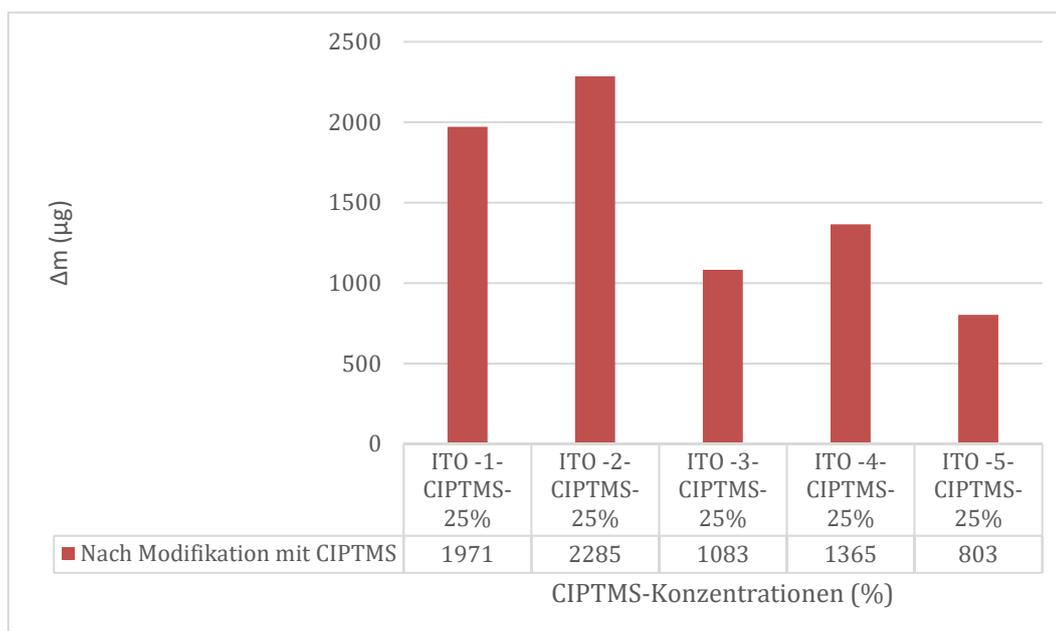


Abbildung 50. Veränderung der Masse des QCM-Sensors, der mit einer 25%igen CIPTMS-Konzentration modifiziert wurde.

#### Adsorptionskinetik von Sn(II) auf ITO-QCM-Oberflächen

Bei dem Experiment wurden frisch modifizierte Quarzkristalle in die Durchflusszelle des QCM eingebaut. Die Durchflusszelle wurde zunächst mit Wasser gefüllt; die Frequenzverschiebung und der Verlustfaktor des Kristalls wurden gemessen, um sie mit den vom Hersteller bereitgestellten Kalibrierstandards zu vergleichen. Dann wurde der Lösung Sn(II) jeweils in einer bestimmten Konzentration zugesetzt. Die Frequenzverschiebung und die Änderung des Verlustfaktors aufgrund der Adsorptionsmessung von Sn(II) wurden in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

Die Abbildung 51 zeigt die Adsorptionskinetik von Sn(II) auf mit CIPTMS modifiziertem ITO.

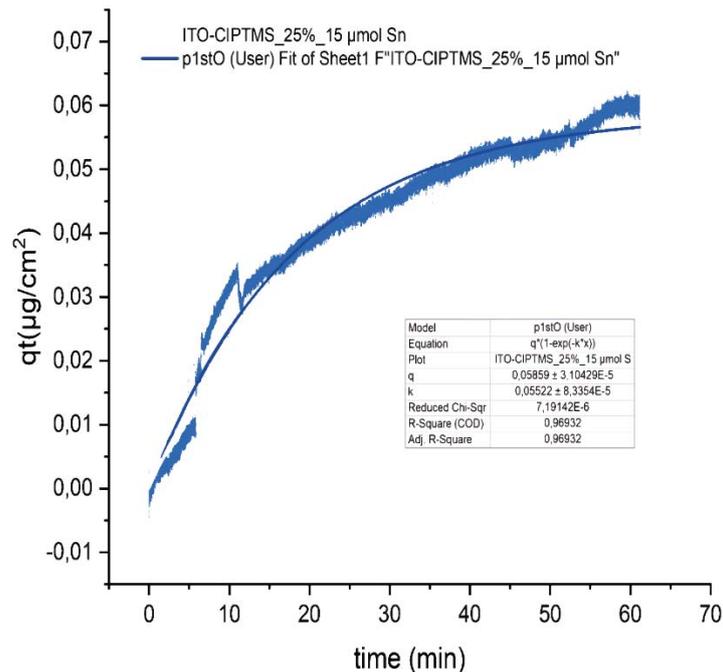


Abbildung 51. Die kinetische Adsorptionskurve erster Ordnung für die Adsorption von Sn(II) auf dem mit CIPTMS modifizierten ITO.

Es hat sich gezeigt, dass die Adsorption bei konstanter Konzentration innerhalb von 70 Sekunden erfolgt. Die Geschwindigkeit ist schnell. Auf einem mit einer vergleichbaren Oberfläche modifizierten TXRF-Plättchen sollte auch eine Sn(II)-Anreicherung in kurzer Zeit erfolgen.

#### Adsorptionsstudien von Sn(II) und TBT an mit CIPTMS modifizierten Oberflächen

Für die Experimente wurden ebenfalls ein frisch mit CIPTMS oberflächenmodifizierter Quarzkristall in die Durchflusszelle des QCM eingebaut. Die Durchflusszelle wurde zunächst mit Wasser gefüllt; die Frequenzverschiebung und der Verlustfaktor des Kristalls wurden gemessen, um sie mit den vom Hersteller bereitgestellten Kalibrierstandards zu vergleichen. Dann wurde der Lösung 7,5 μmol Sn(II) zugesetzt. Die Frequenzverschiebung und die Änderung des Verlustfaktors aufgrund der Adsorption von Sn(II) wurden in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. In der Regel dauerte eine Adsorptionsmessung mehrere Stunden, bis das Gleichgewicht der Adsorption eindeutig erreicht war. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 52 zeigt die Adsorptionskapazität von Sn(II) auf dem mit CIPMTS modifizierten ITO. Die adsorbierte Menge betrug 0,24 μg Sn(II) bei 151 μg CIPTMS auf der Oberfläche.

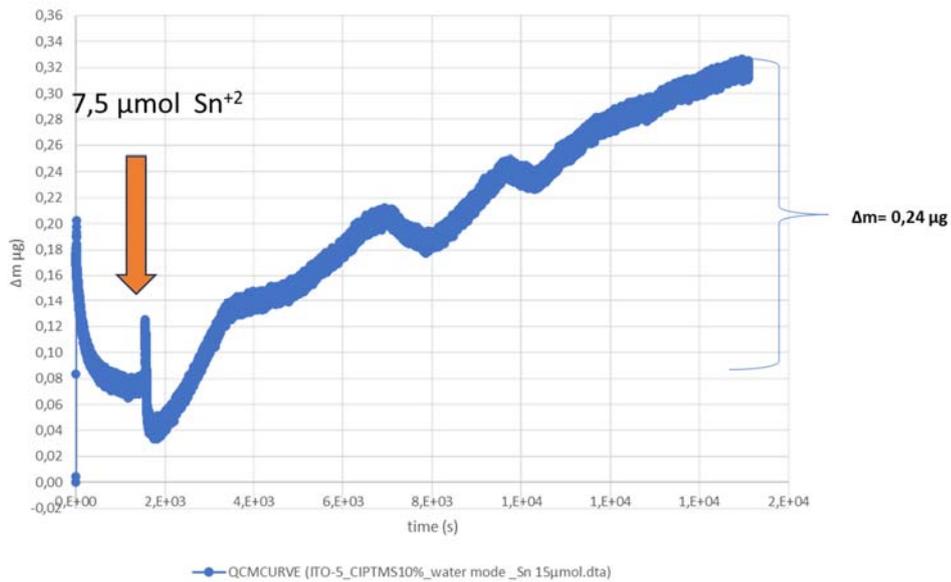


Abbildung 52. Sn (II) Adsorption auf mit CIPTMS modifizierten ITO.

Für die Untersuchungen mit TBT wurde ein weiterer frisch mit CIPTMS oberflächenmodifizierter Quarzkristall in die Durchflusszelle des QCM eingesetzt. Der Lösung wurde 0,015 µmol TBT für verschiedene Zeiträume zugesetzt. Die Veränderungen in der Frequenzverschiebung und im Verlustfaktor aufgrund der Adsorption von TBT wurden zeitabhängig aufgezeichnet. Abbildung 53 illustriert die Adsorptionskapazität von TBT auf dem mit CIPTMS modifizierten ITO. Die adsorbierte Menge belief sich auf 0,045 µg TBT bei 1971 µg CIPTMS auf der Oberfläche.

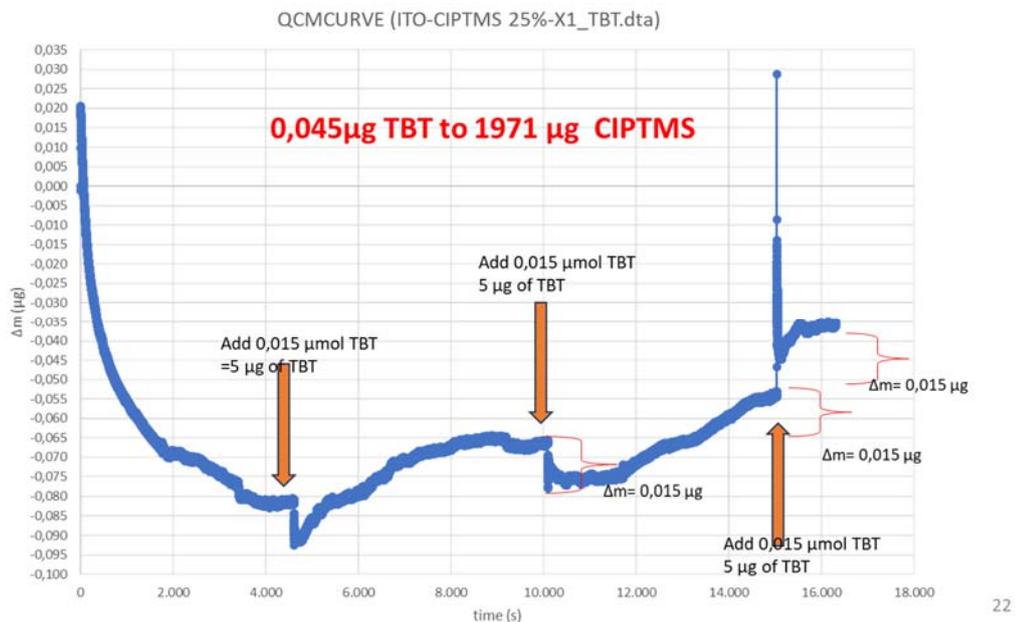


Abbildung 53. Modifizierte ITO-QCM-Sensoren - Untersuchungen einer TBT-Adsorption.

Auf den mit CIPTMS modifizierten ITO-QCM-Sensoren konnte sowohl Sn(II) als auch TBT angereichert werden. In einem vergleichbaren Zeitraum wurde viel mehr Sn(II) als TBT angereichert. Es ist davon auszugehen, dass mit CIPTMS modifizierte TXRF-Träger sowohl Sn(II) als auch

TBT anreichern, ein Einsatz als Passivsammler ist wegen der fehlenden Selektivität daher nicht empfehlenswert.

In weiteren Experimenten wurde C16-TES, als Lösungen 7,5  $\mu\text{mol}$  Sn(II) bzw. 0,015  $\mu\text{mol}$  TBT verwendet. Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen jeweils die Adsorptionskapazitäten von Sn(II) und TBT auf dem mit C16-TES modifizierten ITO. Die adsorbierte Mengen betragen 0,15  $\mu\text{g}$  Sn(II) und 0,7  $\mu\text{g}$  TBT bei 422  $\mu\text{g}$  C16-TES auf der Oberfläche in einem vergleichbaren Zeitraum.

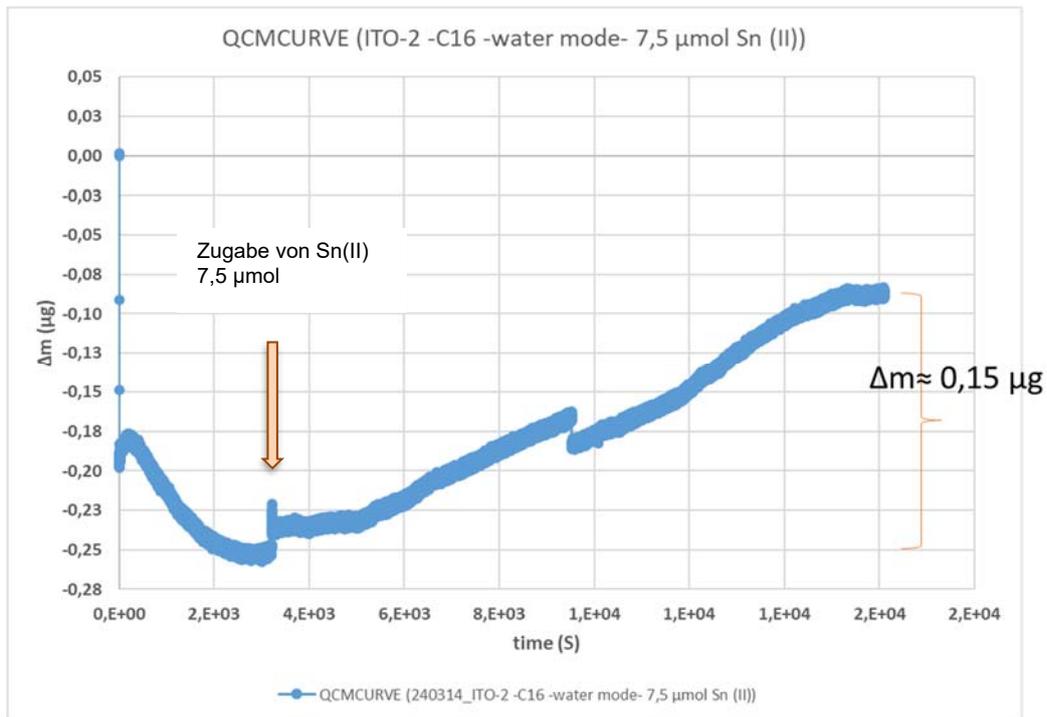


Abbildung 54. Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit C16-TES - Untersuchungen zur Adsorption von Sn(II).

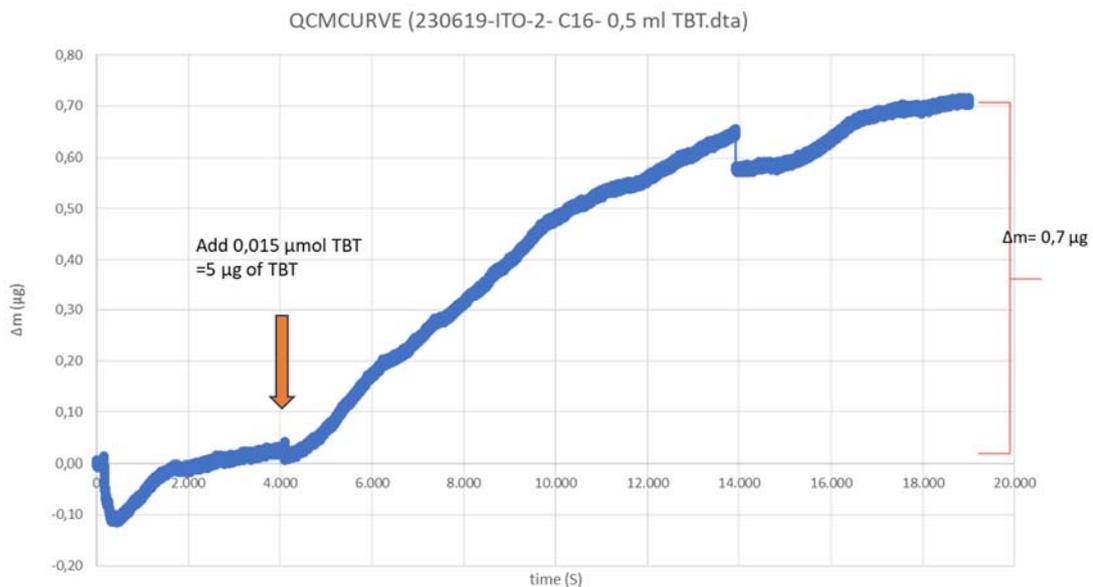


Abbildung 55. Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit C16-TES - Untersuchungen zur Adsorption von TBT.

Im Vergleich zu den mit CIPTMS modifizierten ITO-QCM-Sensor war auf diesem Sensor signifikant mehr TBT nachweisbar. Von den 5 µg TBT in der wässrigen Lösung konnten 0,7 µg angereichert werden. Im Vergleich dazu ist die Sn(II)-Konzentration auf dem Sensor als gering zu betrachten. Damit bietet das mit C16-TES ausgerüstete Material eine Möglichkeit, Passivsammler herzustellen.

#### Adsorptionsuntersuchungen für Hg(II) an modifizierten Oberflächen

Für das Experiment wurde ein frisch mit SHPTMS oberflächenmodifizierter Quarzkristall in die Durchflusszelle des QCM eingesetzt. Der Lösung wurde 1,84 µmol Hg(II) zugesetzt. Die Veränderungen in der Frequenzverschiebung und im Verlustfaktor aufgrund der Adsorption von Hg(II) wurden zeitabhängig aufgezeichnet. Auch diese Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Abbildung 56 zeigt die Adsorptionskapazität von Hg(II) auf dem mit SHPTMS modifizierten ITO. Die adsorbierte Menge betrug 9,5 µg Hg(II) bei 1250 µg SHPTMS auf der Oberfläche.

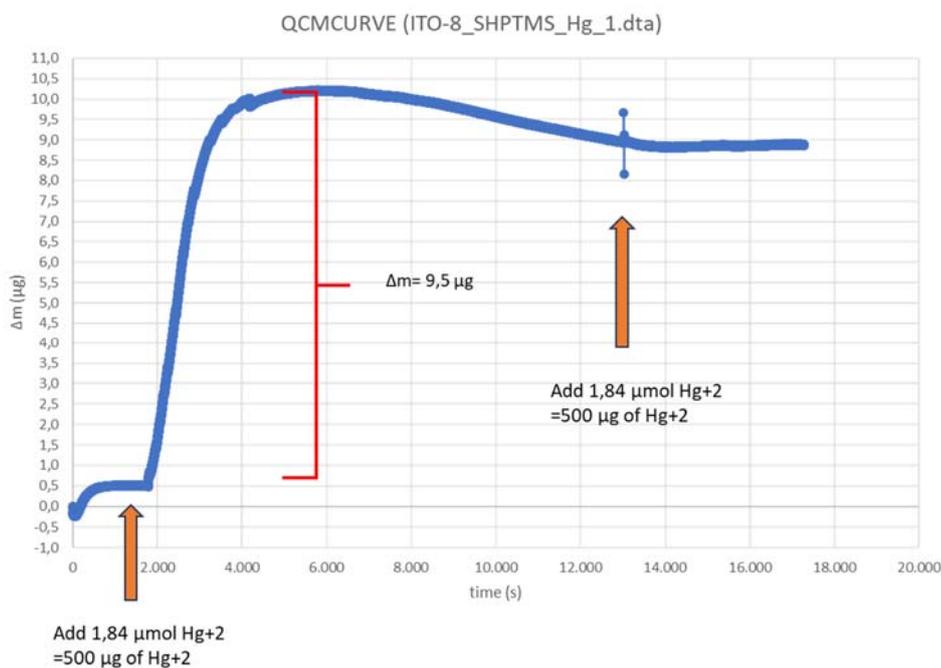


Abbildung 56. Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit SHPTMS - Untersuchungen zu einer Hg(II)-Adsorption.

In einem weiteren Experiment kam B-Silan unter vergleichbaren Bedingungen zum Einsatz. Abbildung 57 zeigt die Adsorptionskapazität von Hg(II) auf dem mit B-Silan modifizierten ITO. Die adsorbierte Menge belief sich auf 0,8 µg Hg(II) zu 6900 µg B-Silan.

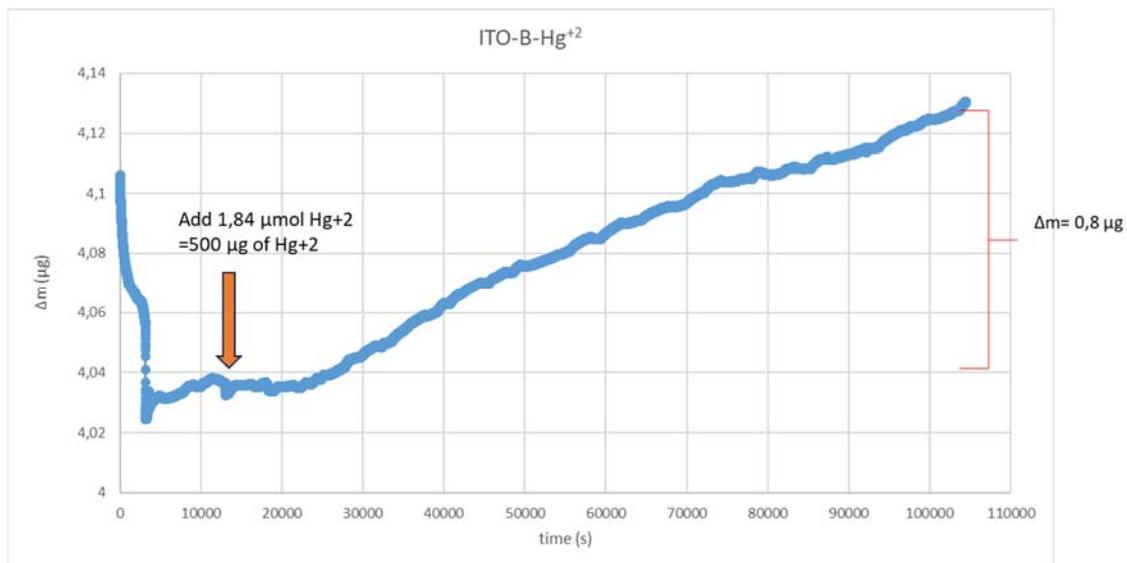


Abbildung 57. Modifizierte ITO-QCM-Sensoren mit B-Silan -Untersuchungen zur Hg(II)-Adsorption.

Es wird deutlich, dass mit B-Silan modifizierte Sensoren deutlich weniger Hg(II) anreichern, als mit SHPTMS. SHPTMS zeigt eine sehr gute Affinität zu Hg(II), d.h. mit dieser Beschichtung ist ein System herstellbar mit dem die geringen Hg(II)-Konzentrationen in Lösungen angereichert werden können. Eine Selektivität, wie erhofft, ist mit einer SH-Gruppe nicht möglich. Für das B-Silan konnte bis Projektende keine Versuche mit Methylquecksilber durchgeführt werden. Eine Aussage zur Anreicherung von Methylquecksilber ist daher nicht möglich. Die Selektivität dieser Beschichtung kann daher nicht bewertet werden.

## 2.5. Arbeitspaket 5: Prüfung der Beschichtungen hinsichtlich der Selektivität in Abhängigkeit von Störionen mittels TXRF und weiterführender Untersuchungen

Da weder die TXRF noch die eQCM zu Projektbeginn zur Verfügung standen, wurde der Arbeitsplan und die generelle Vorgehensweise angepasst und ein komplett neuer Arbeitsplan erstellt. Statt der TXRF-Plättchen sind Glaskugeln, aufgrund der größeren Oberflächen und der sehr guten Verfügbarkeit immer als erstes Testmedium vom DTNW beschichtet worden. Diese Kugeln kamen direkt nach der Beschichtung, ohne weitere Charakterisierung ins IUTA. Vor der Durchführung von Adsorptionsversuchen im IUTA wurden alle Glaskugeln am REM des IUTA untersucht. Dabei wurde visuell ermittelt, ob von einer homogenen Beschichtung ausgegangen werden kann.

Nach den REM-Untersuchungen (vgl. Abbildung 58) erfolgten Auslagerungsversuche im IUTA.

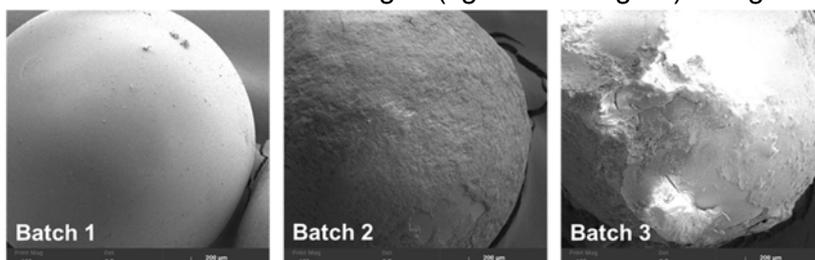


Abbildung 58 REM-Abbildungen der ersten beschichteten Glaskugeln, verschiedene Versuchsreihen (Batch 1-3) der Beschichtung der Kugeln mit SHPTMS zur Adsorption von Hg-Verbindungen

Für die Auslagerungsversuche wurden die beschichteten Glaskugeln in Bechergläsern mit einer entsprechenden anorganischen bzw. organischen Metalllösung ausgelegt. Nach verschiedenen Zeiträumen sind die Glaskugeln entnommen und sowohl die Glaskugeln als auch die Metalllösung auf den jeweiligen Metallgehalt untersucht worden. Für diese Untersuchungen wurden an die Art der Beschichtung angepasste Aufschlussmethoden der Glaskugeln entwickelt und zusätzliche Analysemethoden an den im IUTA vorhandenen Systemen entwickelt.

### 2.5.1. Auslagerungsversuche

Die beschichteten Kugeln (immer 1 g Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm/Kugel) wurden in 50 mL einer mit Hg(II), Sn(II) oder Sn-organischen Verbindungen (i.d.R. TBT) dotierten wässrigen Lösung vorgelegt und über einen definierten Zeitraum horizontal geschüttelt. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen den schematischen Aufbau dieser Versuchsdurchführung.

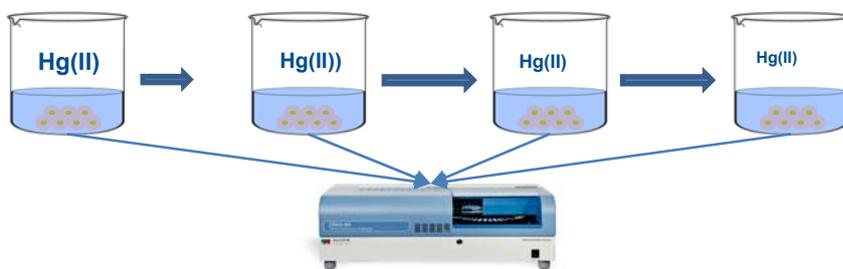


Abbildung 59 Auslagerungsversuche mit Kugeln mit SHPTMS beschichtet, zur Adsorption von Quecksilber (Hg(II))

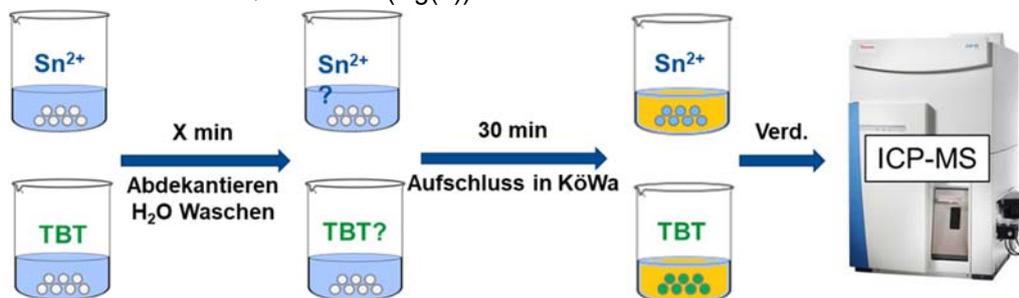


Abbildung 60 Auslagerungsversuche mit beschichteten Kugeln zur Adsorption von Zinnverbindungen (Sn(II) und TBT)

### 2.5.2. Nachweis von Metallverbindungen

Für den Nachweis von **Quecksilber** wurde das DMA-80 (Direct Mercury Analyser) von MLS eingesetzt. Abbildung 61 zeigt ein Foto des Messsystem und darunter den schematischen Aufbau.

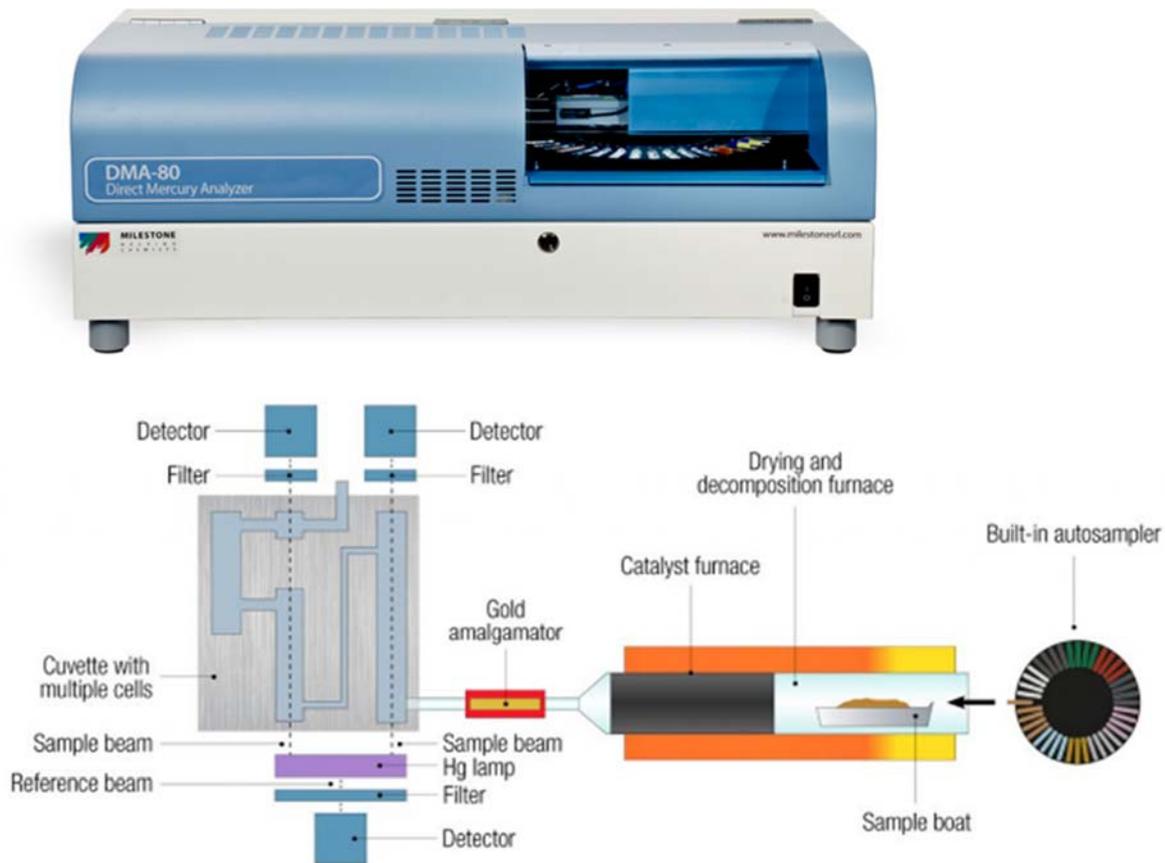


Abbildung 61 DMA-80 – Foto und schematischer Aufbau mit Beschreibung der einzelnen Bauteile

Die Probe wird zur Untersuchung in einem Schiffchen aus Quarz oder Nickel vorgelegt und anschließend durch einen Autosampler in den Veraschungsofen geschoben. Bei Flüssigkeiten ist in den Schiffchen eine Aktivkohle vorzulegen, sodass die Flüssigkeit nicht bereits in der Trocknungsphase vollständig verdampft und die Hg-Konzentration somit zu gering ausfällt. Durch ein Temperaturprogramm wird die Probe zunächst getrocknet und anschließend das gesamte Quecksilber thermisch bei 700 °C extrahiert. Bei dieser Temperatur tritt spontan eine Reduktion der gasförmigen Hg-Verbindungen zu gasförmigem elementarem Hg<sup>0</sup> ein. In einem Sauerstoff- oder Luftstrom werden die gasförmigen Extrakte, darunter auch flüchtige Störkomponenten, durch ein zusätzlich beheiztes Katalysatorrohr transportiert, in dem die störenden Komponenten durch den Sauerstoff zu CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und SO<sub>x</sub> oxidiert und somit eliminiert werden. Im darauffolgenden Gold-Amalgamator wird das reduzierte Hg<sup>0</sup> auf einer Goldoberfläche durch spontane Amalgamierung aufkonzentriert. Durch eine schnelle Aufheizung des Amalgamators kann das im Gold gelöste Quecksilber plötzlich und in einem scharf fokussierten Peak freigesetzt und zum Detektor transportiert werden. Als Detektor dient ein Atomabsorptionsspektrometer, bei dem die Absorption bei einer Wellenlänge von 253,65 nm gemessen wird. Das besondere beim DMA-80evo ist der dreigeteilte Aufbau der Messküvette, die aus mehreren Messzellen mit unterschiedlichen Schichtdicken besteht, die nacheinander vom Messgas passiert werden. Als erstes wird die Probe durch die Messzelle mit der längsten Schichtdicke geleitet, die nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz die höchste Empfindlichkeit aufweist. Als letztes wird die Messzelle mit der geringsten Schichtdicke passiert, in der höher konzentrierte Proben ausgewertet werden können. Somit ist das DMA-80evo in der Lage, einen sehr großen Konzentrationsbereich abzudecken. Je nach Spektrometer-Bauart sind Arbeitsbereiche zwischen 0,001 bis 1500 ng Quecksilber möglich. Die komplette Analyse einer einzigen Probe benötigt Messzeiten zwischen 5 und 6 Minuten.

Es handelt sich somit um eine schnelle, nachweisstarke und kostengünstige Messmethode für die Bestimmung der Gesamt-Quecksilberkonzentration. Eine Unterscheidung in anorganische und organische Verbindungen ist mit diesem System nicht möglich.

Um auch die Glaskugeln untersuchen zu können, wurden diese angepasst an die Art der Beschichtung aufgeschlossen.

- SHPTMS - Mikrowellenaufschluss mittels  $\text{HNO}_3$  (Salpetersäure) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Wasserstoffperoxid) nach Methoden der Polymer-/Erdölindustrie
- alle anderen Beschichtungen – Aufschluss auf der Heizplatte (offener Aufschluss) mit Königswasser (drei Teile konzentrierte Salzsäure und ein Teil konzentrierte Salpetersäure) für 30 Minuten

Die Kugeln hatten nach diesem Aufschluss keine Beschichtung mehr. Sie konnten nicht für weitere Versuche eingesetzt werden. Aus den erhaltenen Lösungen wurde der Quecksilbergehalt mit dem DMA-80, der Schwefelgehalt mit Hilfe der ICP-OES (iCAP Q 6500) von Thermo Fisher Scientific und der Zinngehalt mit der ICP-MS (iCAP Q von Thermo Fisher Scientific) ermittelt. Alle Parameter waren auch an der TXRF, sofern einsatzbereit, detektierbar.

### *2.5.3. Ergebnisse zur Adsorption von Quecksilber*

Wie im Antrag postuliert, wurde eine SH-Endgruppe an Silane gebunden und auf Glaskugeln aufgebracht. Es wurde vermutet, dass diese Gruppen eine besondere Affinität zu Quecksilber aufweisen. Da die Versuche mit Methylquecksilber, aufgrund fehlender sicherheitstechnisch relevanter Anlagen (Toxabzug) nicht im Projektzeitraum durchgeführt werden konnten, wurden Versuche mit  $\text{Hg(II)}$  durchgeführt. Wenn auch anorganisches Quecksilber in nennenswerter Menge adsorbiert wird, ist davon auszugehen, dass die Beschichtung für eine Separierung bereits bei der Probenahme nicht geeignet ist.

Für erste Versuche wurden daher 1 g beschichtete Glaskugeln in 10 mL einer  $200 \mu\text{g/L}$   $\text{Hg(II)}$  ausgelegt. Alle 10 Sekunden wurden Proben entnommen und untersucht. Nach 60 Minuten war die Quecksilberkonzentration in der Lösung auf unter  $10 \mu\text{g/L}$  gesunken. Nahezu das gesamte  $\text{Hg(II)}$  war an den Kugeln adsorbiert.

Auch bei einer  $200 \mu\text{g/L}$ - $\text{Hg(II)}$ -Lösung konnte fast die gesamte  $\text{Hg(II)}$ -Menge an den Kugeln adsorbiert werden. Die Ergebnisse incl. der Zeitabhängigkeit der Adsorption sind in Abbildung 62 dargestellt.

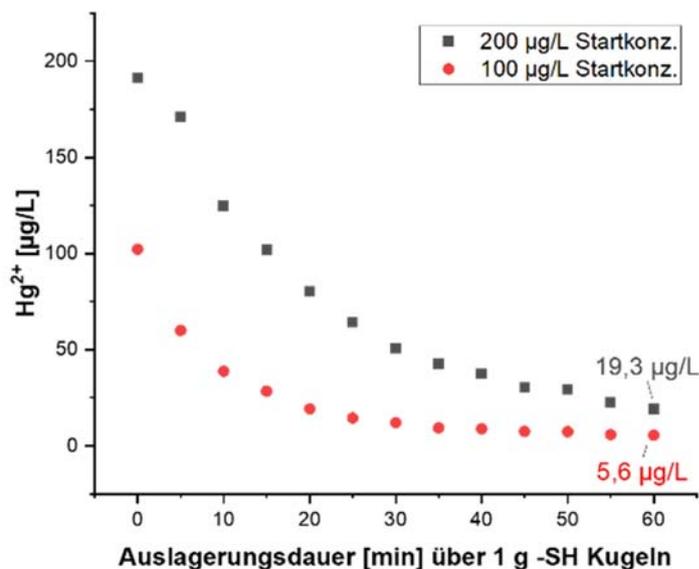


Abbildung 62 Adsorption von Hg(II) an mit SHPTMS beschichteten Glaskugeln

Die SHPTMS-Beschichtung zeigte in den durchgeführten Versuchen eine extreme Affinität zu Hg(II). Die Untersuchungen mit der eQCM, die im Nachgang stattfanden, bestätigte dieses Ergebnis (vgl. Abbildung 56). Als Beschichtung für einen Passivsammler, der nur selektiv Methylquecksilber oder Quecksilber-organische Substanzen anreichern soll, eignet sich diese Art der Beschichtung nicht.

Insgesamt war aber der Anreicherungseffekt für Quecksilberlösungen so interessant, dass im Rahmen einer Studienarbeit die Adsorption von Quecksilber an thiofunktionalisierten Glaskugeln untersucht wurde<sup>45</sup>. Neben der Bestimmung einer Adsorptionsisotherme (Freundlich) für die Kugeln wurden in der Arbeit weitere Synthesewege für die Beschichtung der Kugeln erarbeitet. Die Studienarbeit enthält einen Vergleich mit in der Literatur sehr gut beschriebenen Adsorbenzien für Quecksilber, wie Aktivkohle und speziell mit Schwefelkomponenten modifizierte Harze und Aschen. Die beschichteten Glaskugeln sind als einfache und sehr kostengünstige Variante, um Quecksilber aus Wässern zu adsorbieren, beschrieben worden. Vor einem Einsatz als Anreicherungsmedium (SPE) in der Metallanalytik ist allerdings noch weiterer Forschungsbedarf notwendig.

Die Untersuchung der mit B-Silan beschichteten Kugeln und TXRF-Plättchen, die an der eQCM keine nennenswerte Sorption für Hg(II) zeigten, konnte im IUTA leider aufgrund von Gerätedefekten nicht mehr erfolgen.

Diese Untersuchungen werden im Nachgang des Projektes durchgeführt und im Rahmen einer Veröffentlichung dargestellt.

#### 2.5.4. Ergebnisse zur Adsorption von Zinnverbindungen an Glaskugeln

Aufgrund der noch nicht zur Verfügung stehenden sicherheitstechnischen Einrichtungen (Umbaumaßnahmen im IUTA), konzentrierten sich die Arbeiten zur Beschichtung und Charakterisierung auf Zinnverbindungen, deren organische Vertreter nicht so toxisch sind, wie Methylquecksilber. Alle am DTNW hergestellten Glaskugeln und TXRF-Plättchen wurden im IUTA in ausführlichen Versuchsreihen getestet.

Aufgrund der noch nicht final entwickelten LC-ICP-MS-Methode erfolgte die Auslagerung der Glaskugeln entweder nur in einer TBT- oder in einer Sn(II)-Lösung.

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst worden.

Tabelle 2 Getestete Beschichtungen in Auslagerungsversuchen zur Anreicherung von Sn(II) und TBT im IUTA

No.	Bezeichnung	Anreicherung		
		Sn (II)	TBT	Verhältnis Sn(II)/TBT
1	Glaskugel Referenz	Bindung von Sn(II)	Bindung von TBT (BW)	10:1
2	APTMS	Bindung von Sn(II)	Bindung von TBT	1:1,5
3	SHPTMS oder MPTMS	Bindung von Sn(II)	Bindung von TBT	1:1
4	TAc-DIAMO	Geringfügige Bindung von Sn(II) im BW-Bereich	Geringfügige Bindung von TBT im BW-Bereich	2:1
5	nBAPTMS	Geringfügige Bindung von Sn(II) im BW-Bereich	Geringfügige Bindung von TBT im BW-Bereich	3:1
6	nOAPTMS	Geringfügige Bindung von Sn(II) im BW-Bereich	Geringfügige Bindung von TBT im BW-Bereich	
7	SchifB-1	Bindung von Sn(II)	Geringfügige Bindung von TBT im BW-Bereich	3:1
8	SchifB-2	Bindung von Sn(II)	Geringfügige Bindung von TBT im BW-Bereich	3:1
9	SchifB-3	Bindung von Sn(II)	Geringfügige Bindung von TBT im BW-Bereich	4:1
10	BiPSTA-1	Geringfügige bzw. keine Bindung von Sn(II) (BW-Bereich)	Sehr selektive Bindung von TBT	1:300
11	BiPSTA-2	Keine Bindung von Sn(II)	Keine Bindung von TBT	
12	BiPSTA-5	Bindung von Sn(II)	Bindung von TBT	1:3,5
13	BiPSTA-6	Bindung von Sn(II)	Bindung von TBT	1:1
14	BiPSTA-10	Bindung von Sn(II) Beschichtung löst sich	Bindung von TBT Beschichtung löst sich	1:10
15	CIPTMS	Bindung von Sn(II) ist klein	Bindung von TBT ist größer Werte schwanken gravierend Von BG bis sehr hohe Anreicherung	
16	C <sub>16</sub> -Si oder C <sub>16</sub> -TES	Bindung von Sn(II) gerade nachweisbar	Starke Bindung von TBT	1:26

Die Abkürzungen sind unter der Tabelle 1 erläutert.

Sn(II) adsorbierte an den reinen Glasoberflächen relativ gut, die Anreicherung war im Vergleich zu allen anderen Versuchen dort am größten. Das gilt nicht für TBT. Im Vergleich zum Sn(II) adsorbiert TBT an Glasoberflächen nicht sehr gut. Eine unvollständige Beschichtung bedeute aber auch immer eine sehr selektive Adsorption von Sn(II). Besonders heterogen waren die Glaskugeln mit CIPTMS beschichtet. Die Ergebnisse der Auslagerungsversuche sahen für die mit **CIPTMS** beschichteten Kugeln zwar vielversprechend aus, sie konnten in wiederholten Versuchen aber nicht reproduziert werden. Wie in Abbildung 50, Abbildung 52 sowie Abbildung 53 gezeigt, gelang zwar die Beschichtung der Glaskugeln bzw. QCM-Sensoren mit CIPTMS, die Menge an CIPTMS schwankte aber von Beschichtungsversuch zu Beschichtungsversuch enorm.

In ersten Versuchen konnte bevorzugt TBT an den Kugeln angereichert werden. Allerdings waren diese Ergebnisse stark abhängig von der Charge der hergestellten Kugeln. Die Qualität der Beschichtung erlaubte keine weiteren Untersuchungen.

Eine signifikant nachweisbare Anreicherung gelang mit den mit **BiPSTA-1** modifizierten Kugeln. Nach einer Kontaktzeit von 1,5 Stunden reicherte sich auf den mit BiPSTA-1 beschichteten Kugeln nahezu die gesamte TBT-Menge des 50 mL Reservoirs an. Im gleichen Zeitraum erfolgte keine Anreicherung von Sn(II). Selbst nach 20 Stunden war die angereicherte Menge von TBT im Vergleich zum Sn(II) signifikant erhöht.

Leider gelang es dem DTNW nicht, Kugeln mit dieser Beschichtung erneut herzustellen. Alle folgenden BiPSTA-Beschichtungen (2 bis 10), bei denen zugunsten der Löslichkeit der verschiedenen Einzelsubstanzen und damit des Handlings auf OH-Gruppen am Benzolring verzichtet wurde, führten zu keiner vergleichbaren Anreicherung von TBT.

Die erst im Nachgang möglichen NMR-Untersuchungen konnten die Bildung des avisierten Salenmoleküls, wie in Abbildung 63 dargestellt, nicht bestätigen. Die ursprünglich durchgeführte Syntheseroute konnte aus ungeklärten Ursachen nicht zielführend wiederholt werden.

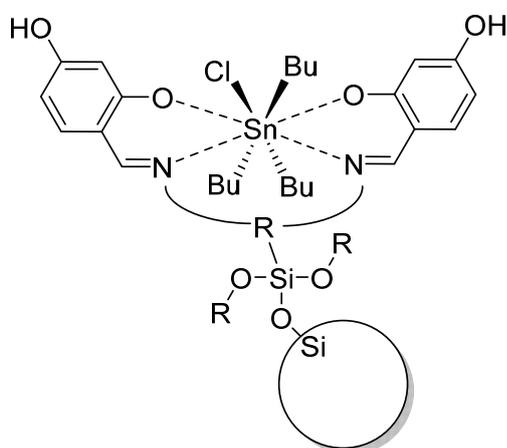


Abbildung 63 Salenmolekül an der Glaskugeloberfläche mit TBT

Es ist davon auszugehen, dass nicht, wie eigentlich erwartet, eine Komplexierung von TBT mit Salen erfolgte, sondern dass TBT sich allein aufgrund der auf den Kugeln erreichten unpolaren Oberfläche anreicherte.

Aus diesem Grund sind Glaskugeln mit **Hexadecyltriethoxysilan C16-TES** modifiziert worden. Dieses Material wird eingesetzt, um Oberflächen hydrophob und damit unpolar auszustatten.

Bereits in ersten Versuchen gelang für TBT eine wesentlich bessere Anreicherung als für Sn(II) auf den Glaskugeln und Probenträgern der TXRF.

### 2.5.5. Ergebnisse zur Adsorption von Zinnverbindungen an TXRF-Plättchen

Die Beschichtung der TXRF-Plättchen erfolgte mit einem Spin Coating. Dabei wird nur eine geringe Menge Substanz zur Beschichtung auf die Mitte der Plättchen gegeben und danach das Plättchen gedreht. Dabei sollte sich die Beschichtung homogen in der Mitte der Plättchen ausbilden. Es wurden nur Plättchen von den Beschichtungen hergestellt, die auch bei den Anreicherungsversuchen mit den Kugeln sehr gute Ergebnisse erzielt haben.

Hervorzuheben sind die Ergebnisse für die Beschichtung mit C16-TES.

Vor der Beschichtung wurden die Plättchen mit einer Lösung aus Schwefelsäure und Methanol zur Oberflächenaktivierung behandelt, anschließend gespült und bei 100°C in einem Ofen getrocknet. Erst danach erfolgte das Spin-Coating. 200 µL der Nanosol-Lösung wurde auf die Mitte der Plättchen gegeben, diese dann mit 3000 Umdrehungen für 60 s geschleudert. Zur Fixierung des Silanfilms auf Oberfläche der TXRF-Plättchen wurde diese bei 120°C getrocknet.



Abbildung 64 Foto und REM-Aufnahme eines mit C16-TES TXRF-Plättchens nach Goldbedampfung

Die Abbildung 64 zeigt die so mit C16-Material beschichteten TXRF-Plättchen. Die Beschichtung ist leider nicht wie erwartet mittig und homogen verteilt. Es wurde ein beispielhaftes Plättchen mit Gold bedampft, um eine bessere Darstellung mittels REM zu erreichen.

Das Spin-Coating eignet sich zur Beschichtung der Siliziumwafer aber nicht für die optimale Beschichtung der TXRF-Plättchen.

Aus diesem Grund hat IUTA selbst Plättchen mit C18-Material beschichtet. C18-Material wurde deshalb ausgewählt, da IUTA mit C18-Säulenmaterialien aus der Chromatographie sehr erfolgversprechende Vorversuche durchgeführt hatte. Dabei gelang eine ausschließliche Anreicherung von TBT im Vergleich zum Sn(II).

Die Oberfläche der TXRF-Plättchen wurde wieder mit Schwefelsäure und Methanol aktiviert, das Plättchen getrocknet und anschließend 1 µL eines C18-Monomers auf die Plättchen gegeben. Diese Plättchen wurden zur Polymerisation für 18 Stunden bei 125°C beheizt.

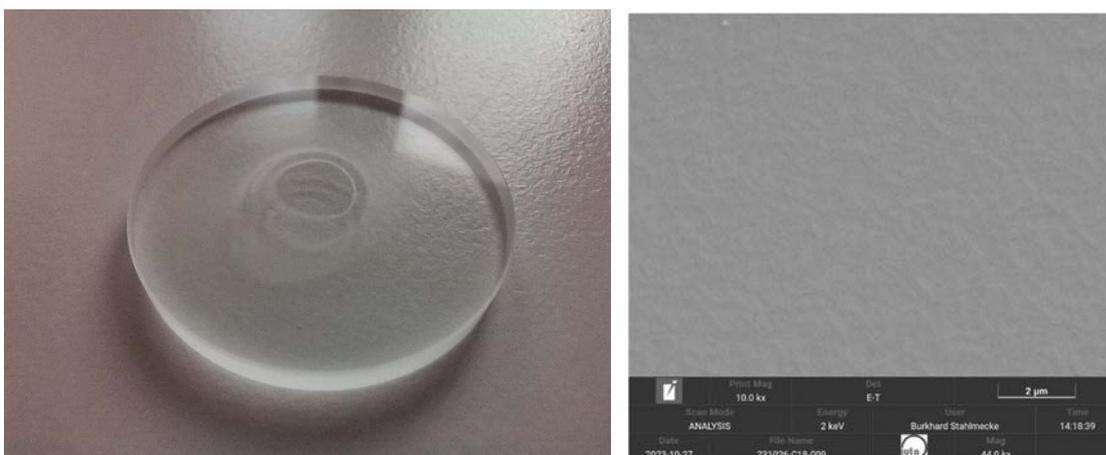


Abbildung 65 Foto und REM-Aufnahme eines mit C18-beschichteten TXRF-Plättchens im IUTA

Sowohl die Position der Beschichtung, in der Mitte der Plättchen als auch die Homogenität der Beschichtung, die in der REM-Aufnahme erkennbar sind, zeigen, dass der gewählte Beschichtungsweg zu einem verwertbaren Ergebnis führt. Da die TXRF seit Projektende defekt ist, diese

Beschichtungen aber erst nach Projektende hergestellt wurden, sind diese Plättchen noch nicht für Auslagerungsversuche eingesetzt worden.

Dazu konnten nur die ersten C16-TES beschichteten Plättchen genutzt werden. Diese wurden in Lösungen von Sn(II) oder TBT gleicher Molarität ausgelegt, bei Raumtemperatur über 18 Stunden geschwenkt und anschließend an der TXRF untersucht.

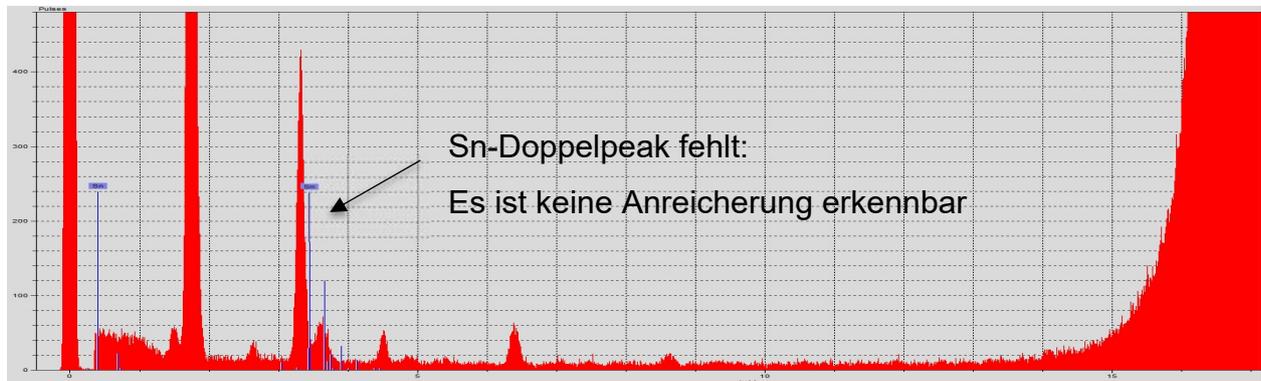


Abbildung 66 TXRF-Spektrum zur Adsorption von Sn(II) (8,5 µmol/L)

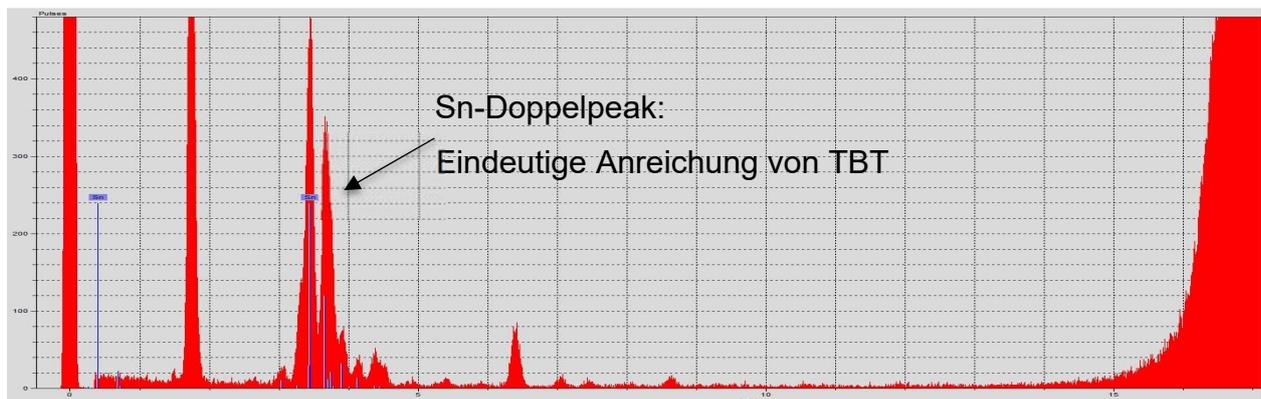


Abbildung 67 TXRF-Spektrum zur Adsorption von TBT (8,5 µmol/L)

In der unteren Abbildung (Adsorption von TBT) ist der typische Sn-Doppelpeak sehr gut ausgeprägt. Bei Sn(II) ist der Doppelpeak kaum zu erkennen und durch andere Elemente gestört.

Wie in den Auslagerungsversuchen mit den Glaskugeln kann auch mit den Plättchen eine signifikant bessere Anreicherung von TBT als von Sn(II) auf den mit C16-TES modifizierten Plättchen erreicht werden.

Aufgrund von wiederholten Gerätedefekten an der TXRF war es nicht möglich alle notwendigen Untersuchungen durchzuführen. Die Reparatur des Systems ist erst für Ende März 2024 vorgesehen.

Von den am DTNW modifizierten Glaskugeln und TXRF-Plättchen zeigen die mit einer hydrophoben, d.h. unpolaren Oberflächen die besten Eigenschaften zur selektiven Anreicherung von Zinnorganischen Komponenten im Vergleich zu anorganischen Verbindungen (Sn(II)). Leider reichern sich nach einer längeren Auslagerungszeit in Wasser auch anorganische Verbindungen an den Oberflächen an. Durch Löseversuche mit anorganischen Säuren wurde am IUTA versucht, die anorganischen Zinnverbindungen selektiv aufzulösen. Diese Versuche waren bisher nicht reproduzierbar und werden daher an dieser Stelle nicht präsentiert.

Sollte es gelingen, anorganische Metallverbindungen selektiv zu lösen (weitere Versuche sind im Rahmen einer Promotionsarbeit vorgesehen), besteht die Möglichkeit, die TXRF-Plättchen als Passivsammler für einen Summenparameter metallorganische Verbindungen einzusetzen. Diese Option wurde als Ausblick mit dem projektbegleitenden Ausschuss diskutiert. Weitere Arbeiten sind im Rahmen einer Promotionsarbeit am IUTA vorgesehen. Ebenfalls ist zu klären, wie lange Auslagerungszeiten gewählt werden müssen und ob eine Anreicherung von Sn(II)-Spezies in dieser Zeit im Vergleich zum schneller sorbierenden TBT auftreten würden.

## 2.6. Arbeitspaket 6: Messung der Stabilität der Beschichtungen (Langzeit und Wasser)

Zur Optimierung der Anwendungseffizienz passiver Sammler in zukünftigen Untersuchungen wurde eine Untersuchung zur Beständigkeit ausgewählter Beschichtungen, die auf Siliziumwafer-Substraten aufgebracht wurden, durchgeführt (Abbildung 68). Diese Untersuchungen konzentrierten sich auf die Bestimmung der Langzeitstabilität und Resistenz der Beschichtungen unter verschiedenen experimentellen Bedingungen, um Aussagen zu deren Eignung und Zuverlässigkeit in praktischen Anwendungen zu gewinnen.

Ausgewählt wurden dazu Beschichtungen, die in den Auslagerungsversuchen des IUTA eine entsprechend gute Anreicherungs-effizienz zeigten.



Abbildung 68. Fotografie zeigt die für den Stabilitätstest untersuchten Proben.

Die Stabilität der Beschichtungen wurde anhand des Gewichtsverlustes und der Veränderung der Filmdicke während der Tests mittels Ellipsometrie kontrolliert.

Abbildung 69 zeigt die Gewichtsveränderung in Prozent für die untersuchten Silane über einen Zeitraum von zwei Tagen. Die Bedingungen sind auf der X-Achse dargestellt und umfassen: 60% relative Luftfeuchtigkeit (RLF) bei 60 °C, pH 6,5 einer wässrigen Lösung bei 60 °C, pH 6,5 einer wässrigen Lösung bei 10 °C und pH 4 einer wässrigen Lösung bei 60 °C. Die zum Teil relativ extremen Bedingungen wurden bewusst ausgewählt und stellen damit worst case-Verhältnisse dar. Reale Bedingungen in einem Gewässer liegen bei ca. 10 °C und einem pH-Wert von 6,5 bis 7,5.

Signifikante Gewichtsverluste aller Beschichtungen traten nur bei einem pH-Wert von 6,5 und 60 °C auf. Bei allen anderen Bedingungen lagen die Gewichtsänderungen im Bereich der relativen Messunsicherheit des Systems. Die eingezeichneten Fehlerbalken zeigen die Variabilität (Standardabweichung) der Gewichtsveränderungsmessungen, die aus Vierfachbestimmungen resultierten. Die Tests zeigen, dass die silanbasierten Beschichtungen unter typischen Umgebungsbedingungen stabil sind.

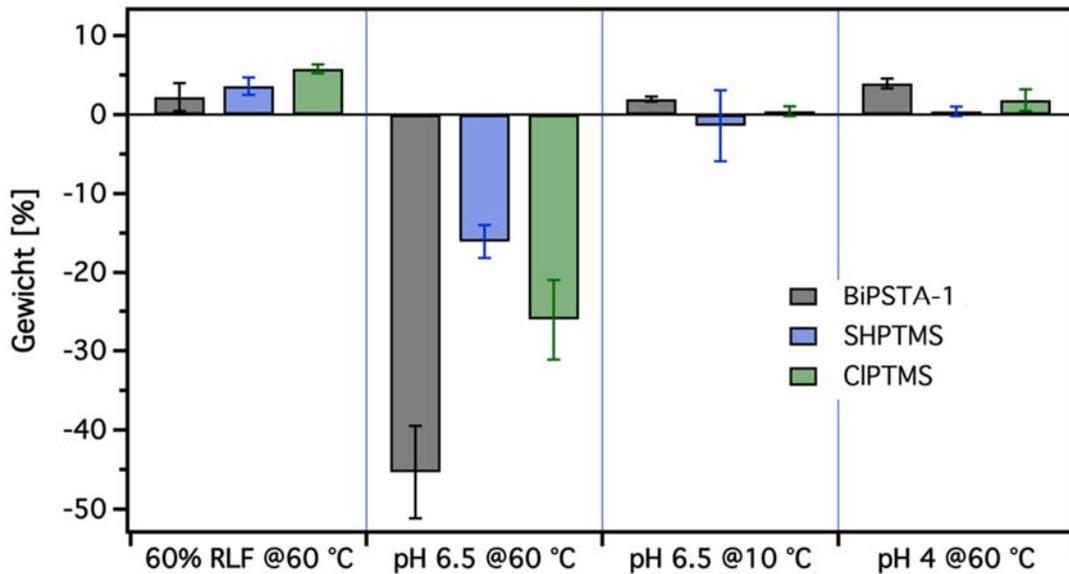


Abbildung 69. Vergleichende Stabilitätsanalyse der Silanbeschichtungen BiPSTA-1, SHPTMS und CIPTMS anhand der prozentualen Gewichtsveränderung unter verschiedenen Bedingungen.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Filmdicke der Beschichtung ermittelt. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 70 zusammengefasst. Die Veränderung der Filmdicke stellt in diesen Untersuchungen die genauere Messgröße dar. Für BiPSTA-1 und CIPTMS änderte sich bei 10 °C und einem pH-Wert von 6,5 die Schichtdicke kaum. Für SHPTMS war eine Abnahme von 15% zu verzeichnen.

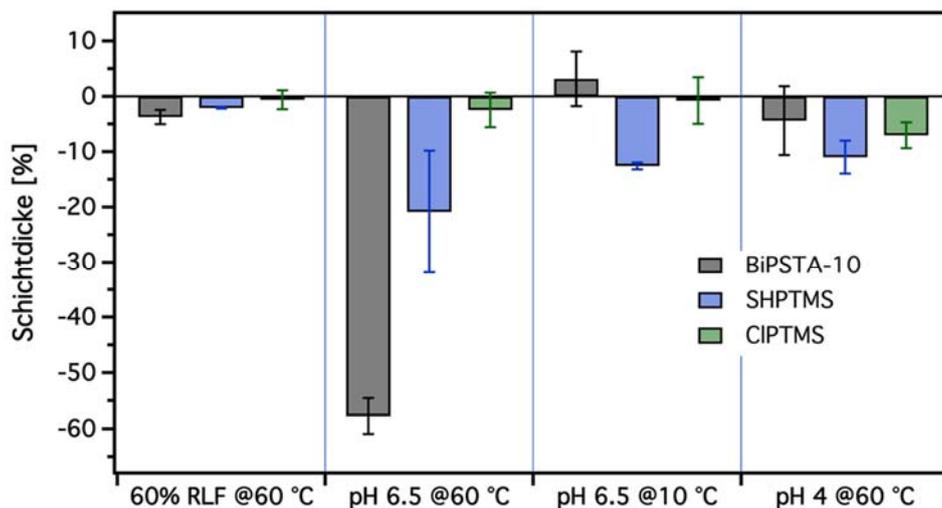


Abbildung 70. Vergleichende Stabilitätsanalyse der Silanbeschichtungen BiPSTA-1, SHPTMS und CIPTMS anhand der prozentualen Änderung der Filmdicke unter verschiedenen Bedingungen.

Die Silanbeschichtungen erwiesen sich unter realen Auslagerungsbedingungen von Passivsammlern als beständig. Die Schichten wurden nur bei extremen Bedingungen (60 °C) angelöst. Es ist davon auszugehen, dass auch über eine längere Auslagerungszeit, wie für einen Passivsammler üblich, ein stabiles System vorliegt.

## 2.7. Arbeitspaket 7: Untersuchung des Einflusses des Biofouling in Wasser (DTNW)

### 2.7.1. Grundlagen zum Biofouling

Neben der Stabilität der Beschichtungen sind sie auch auf ein Biofouling zu prüfen. Für den Textilbereich verfügt das DTNW über weitreichende Erfahrungen. Die aus dem Textilbereich typischen Ansätze waren im Rahmen dieses Vorhabens an die TXRF-Plättchen anzupassen. Abbildung 71 fasst die im Textilbereich verwendeten Ansätze zusammen.

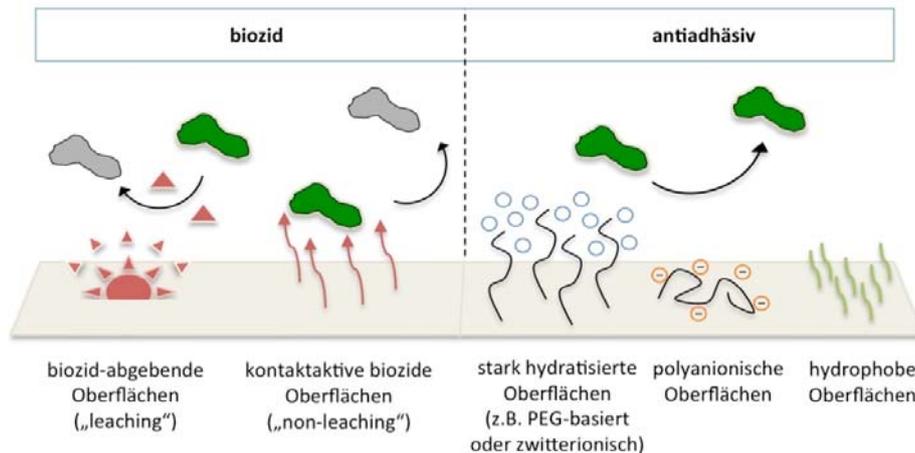


Abbildung 71. Antimikrobielle Oberflächen auf der Basis biozider (links) und antiadhäsiver (rechts) Modifikationen. Im Textilbereich wurden bisher vor allem biozide Ausrüstungen entwickelt.

Zur Generierung von antimikrobiellen Oberflächen gibt es grundsätzlich zwei Ansätze. Im ersten Fall werden die Mikroorganismen aktiv abgetötet (Abbildung 1, links) - die Oberfläche enthält ein Biozid oder gibt es ab, während im zweiten Fall antiadhäsive Mechanismen (Abbildung 71, rechts) das Anhaften und die Vermehrung der Mikroorganismen auf der Oberfläche verhindern (so genannte Antifouling-Oberflächen). Oberflächen können eine biozide Wirkung ausüben, indem sie niedermolekulare Biozide an die Umwelt abgeben („leaching“) oder Oberflächengruppen aufweisen, die erst bei Kontakt mit den Mikroorganismen biozid wirken („non-leaching“, Kontaktbiozid). Kontaktaktive Oberflächen können erhalten werden, indem niedermolekulare Verbindungen aufgepfropft oder antimikrobielle Polymere immobilisiert werden. Der Bewuchs von Oberflächen durch Mikroorganismen ohne gleichzeitiges Abtöten lässt sich verhindern, indem das Anhaften der Zellen (Fouling) erschwert bzw. unterbunden wird.<sup>48</sup> Dies kann durch das Vermitteln von speziellen antiadhäsiven Oberflächeneigenschaften erreicht werden (z.B. stark hydrophil, polyanionisch oder stark hydrophob), was vor allem in den Bereichen der Biomedizin (Herstellung von Implantaten), Nahrungsmitteln (Verpackungen) und für marine Anwendungen (z.B. Schiffshüllen) größere technische Bedeutung hat. Im Textilbereich wurden dagegen bisher noch keine analogen antiadhäsiven Produkte entwickelt. Entsprechend beruhen alle kommerziell erhältlichen antimikrobiellen Fasern und Ausrüstungen auf der bioziden Eigenschaft von Wirkstoffen, die entweder von der Faser in die Umgebung abgegeben werden oder durch einen Kontaktmechanismus direkt auf der Faser wirken.

Auf den TXRF-Plättchen wurden keine biozide Wirkstoffe aufgebracht. Die Silanbeschichtungen zeichnen sich eher durch hydrophobe Eigenschaften aus, die Prüfmechanismen waren daher anzupassen.

### 2.7.2. Adhäsion von Organismen und Zellmaterial auf Oberflächen (Fouling)

Ein weiteres generelles Problem bei der Auslagerung von Materialien in Wasser ist das Anhaften von abgestorbenen und lebenden Zellen an Oberflächen (Fouling), z. B. bei Textilien an der Faser (Abbildung 72). Dieses führt zur Inaktivierung einer antimikrobiellen Ausrüstung, da Biozide nicht mehr ihre Wirkung entfalten können.<sup>49</sup>

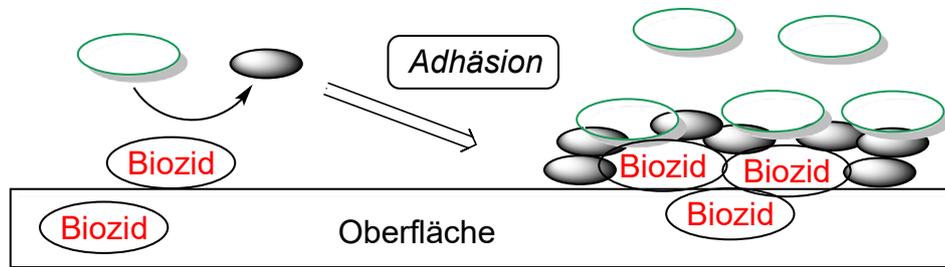


Abbildung 72. Schematische Darstellung der Anhaftung von Zellen und Zellmaterial auf Oberflächen, die zur Inaktivierung immobilisierter Biozide führt.

Darüber hinaus konnte im Textilbereich gezeigt werden, dass eine Oberflächenschicht aus Proteinen, Polysacchariden und anderen Zellabfällen zudem das Anhaften von Mikroorganismen unter Ausbildung von Biofilmen noch weiter unterstützt (Abbildung 73).<sup>50</sup> Organische Polymere (Proteine, Polysaccharide etc.), die u.a. auch durch abgetötete Zellen freigesetzt werden, bilden auf Oberflächen innerhalb kürzester Zeit eine Konditionierungsschicht (**A**), die eine Adsorption von Mikroorganismen vereinfacht (**B**). Unter vielen Bedingungen bildet sich dann ein Biofilm aus (**C**), der einen komplexen, durch eine Polymermatrix stabilisierten Zellverbund darstellt und oftmals nur schwer zu entfernen ist. Darüber hinaus bilden solche Biofilme auch die Grundlage für die Adhäsion höherer Organismen (Algen, Muscheln, etc.), z.B. auf Schiffshüllen, Fischereinetzen und textilen Abdeckungen.

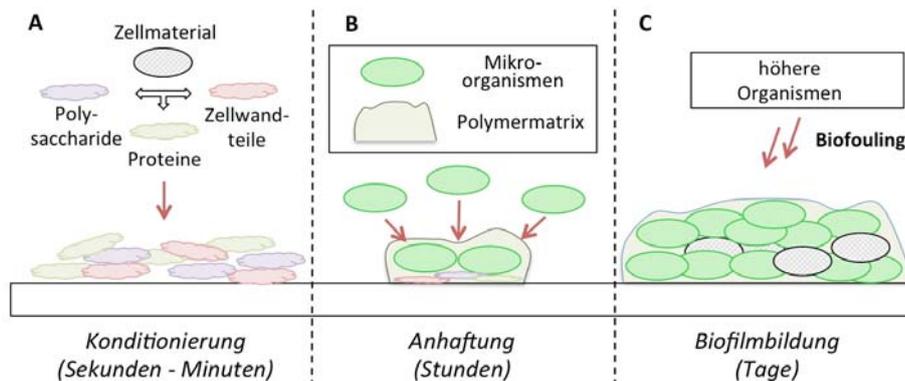


Abbildung 73. Ablauf des Fouling-Prozesses. **A**: Polymere Materialien wie Proteine, Polysaccharide und Zellwandbruchstücke adsorbieren in einem sehr schnellen Prozess auf der Oberfläche. **B**: Die sich ausbildende Oberflächenschicht erleichtert das Anhaften von Mikroorganismen. **C**: Innerhalb weniger Tage können sich sehr stabile Biofilme bilden.

Der Fouling-Prozess verläuft in mehreren Stufen (Abbildung 74), wobei der erste Schritt die Anhaftung von Mikroorganismen (Bakterien, Pilze) an der Oberfläche umfasst (Abbildung 74.A).

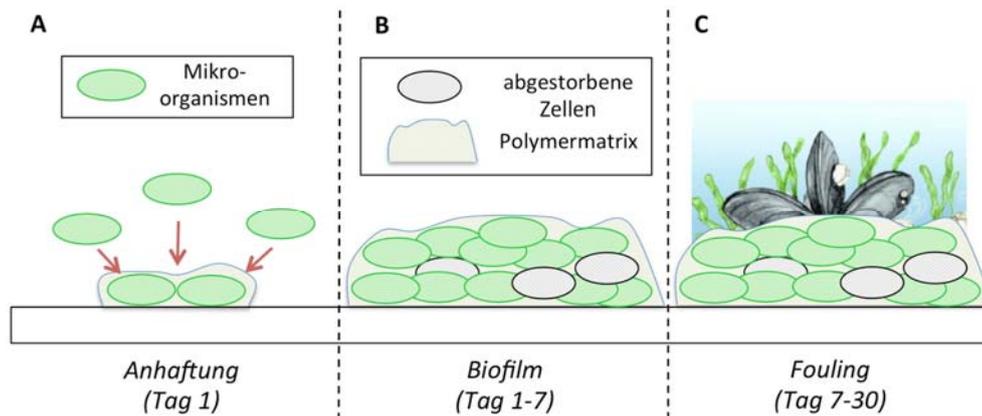


Abbildung 74. Zeitlicher Ablauf des Fouling-Prozesses. **A:** Zu Beginn lagern sich Mikroorganismen mittels extrazellulärer Proteine an eine Oberfläche an. **B:** Es bildet sich ein Biofilm, der auch abgestorbenes Zellmaterial enthält und durch eine speziell generierte Polymermatrix stabilisiert wird. **C:** Dieser Biofilm erleichtert die Anhaftung von höheren Organismen (Algen, Muscheln, Schnecken).

Darauf aufbauend entsteht ein sogenannter Biofilm, der sich als Verbund von Mikroorganismen in einer ausgedehnten Matrix aus extrazellulären Polymeren (Exopolysacchariden und Proteinen) bildet (Abbildung 74.B) und das Anhaften höherer Organismen erleichtert (Abbildung 74.C).

### 2.7.3. Antiadhäsive Beschichtungen

Zur Generierung antiadhäsiver Oberflächen wurden neben Polyelektrolytschichten auch umweltfreundliche Beschichtungen untersucht, die stark hydratisierte Oberflächengruppen aufweisen.<sup>51, 52, 53</sup> Die Ausbildung einer fest gebundenen Hydratschicht im Nanometerbereich verhindert das Anhaften von Proteinen und Mikroorganismen, da diese keine Wechselwirkungen mit der eigentlichen Oberfläche eingehen können (Abbildung 75). Am besten untersucht ist hier die Verwendung von Polyethylenglycol (PEG) als Kopfgruppen,<sup>54</sup> die im textilen Bereich mittels unterschiedlicher Verfahren (z.B. Aufpolymerisation von PEG-haltigen Monomeren auf Oberflächen durch Plasma- oder UV-Aktivierung<sup>55</sup> oder oberflächeninitiierte Radikalpolymerisation<sup>56</sup>) zur Beschichtung genutzt werden können.

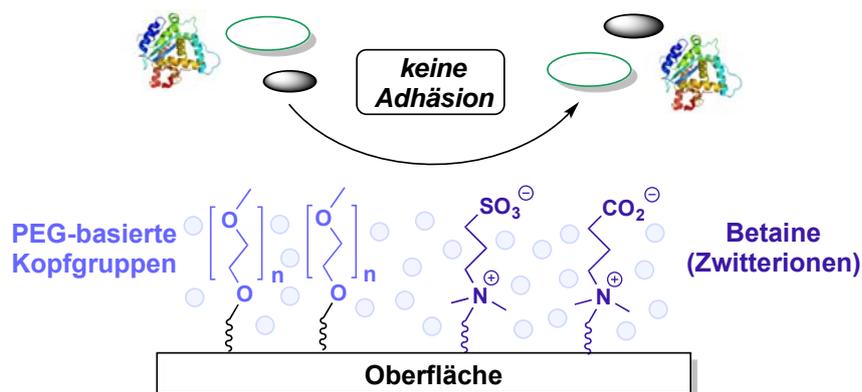


Abbildung 75. Oberflächen mit Polyethylenglycol (PEG)- oder Betain-Kopfgruppen liegen stark hydratisiert vor und zeigen eine stark verringerte Adhäsion von Proteinen und Mikroorganismen.

Nachteilig ist die geringe Lichtbeständigkeit dieser Systeme, da PEG unter Lichteinfluss oxidativ abgebaut wird<sup>57</sup>. Daher wurden in jüngster Zeit vor allem Oberflächen untersucht, die Betaine als

Kopfgruppen aufweisen, da diese ebenfalls stark hydratisiert vorliegen. Betaine sind zwitterionische Verbindungen, die beispielsweise benachbart zu einer quartären Ammoniumgruppe eine Carboxy-, Phosphorsäure- oder Sulfonsäuregruppe aufweisen. Solche Polybetaine wurden erfolgreich auf Oberflächen immobilisiert und deren antiadhäsive Eigenschaften gegenüber Proteinen sowie Bakterien- und Pilzzellen nachgewiesen.<sup>58, 59, 60</sup> Die Anwendung dieser Beschichtung für Textilien konnte für die Modifizierung von Vliesstoffmembranen aus Polypropylen mit Carboxybetainen durch einen Propfprozess nach Plasmaoberflächenaktivierung<sup>61</sup> sowie eine Ausrüstung von Baumwollgewebe mit Sulfobetainen durch einen Sol-Gel-Prozess (Abbildung 76.A) gezeigt werden<sup>62</sup>. Alternativ dazu wurde gezeigt, dass ein Isocyanat mit einer Sulfobetain-Seitengruppe zur Ausrüstung von Baumwolle geeignet ist. (Abbildung 76.B)<sup>63</sup>. Auch hier zeigten die Baumwollproben antibakterielle Eigenschaften. Außerdem wurde mittels REM-Aufnahmen eine deutlich verringerte Adhäsion von verschiedenen Bakterienarten nachgewiesen.

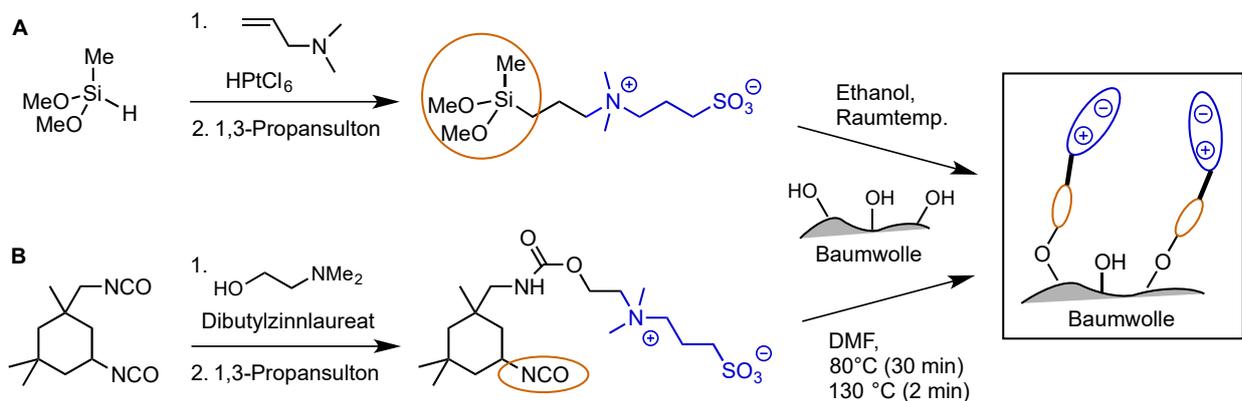


Abbildung 76. Literaturbekannte Ausrüstung von Baumwolle mit Sulfobetainen.

Im abgeschlossenen IGF-Projekt Nr. 18262 N „Antimikrobielle Ausrüstung von Textilien unter Verwendung antiadhäsiver Polyamine“ konnten Ausrüstungen basierend auf zwitterionischen Polyaminen etabliert werden, die das Anhaften von Proteinen und Bakterien an textile Gebilde effizient unterbinden. Durch die Wahl des Substitutionsgrads des Ausrüstungspolymeres kann zudem die antimikrobielle Aktivität der ausgerüsteten Textilien gesteuert werden. Im Idealfall können so wahlweise antiadhäsive und antiadhäsiv/antimikrobielle Textilien generiert werden.<sup>64</sup>

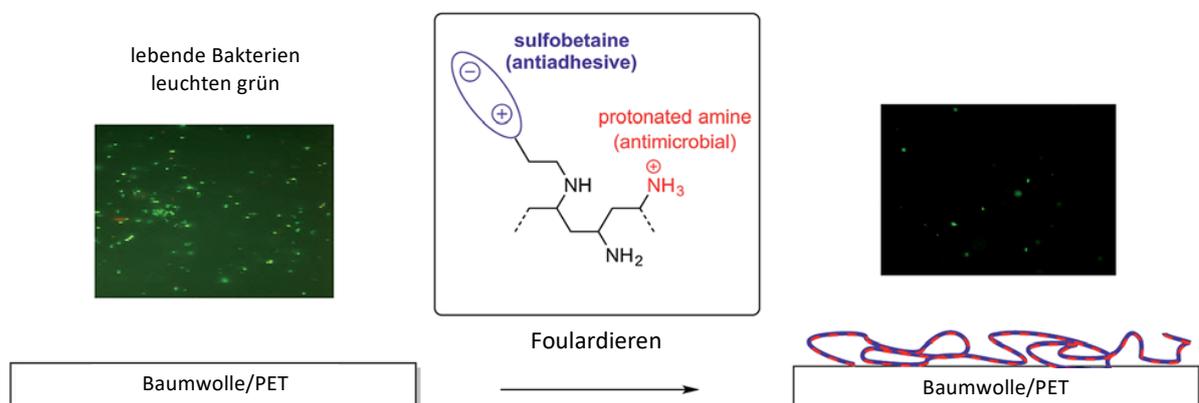


Abbildung 77. Im IGF-Projekt Nr. 18262 N etablierte antiadhäsive Beschichtung.

Eine Antifouling-Beschichtung zeichnet sich u.a. dadurch aus, dass sie den ersten Schritt des Fouling-Prozesses, die Anlagerung von Proteinen mikrobieller Organismen auf einer Oberfläche, verhindert. Diese Anlagerung kann durch die Adsorption von Lipase nachgestellt werden, die adsorbierte Lipase behält dabei ihre katalytische Aktivität. Mit Hilfe eines Lipase-Assays lässt sich

die Adhäsion von Lipasen auf Oberflächen untersuchen. Dieser Effekt wurde zur Charakterisierung von z.B. textilen Oberflächen ausgenutzt. Die Oberfläche wurde dazu in einer Lipaselösung inkubiert, anschließend abgespült und die verbleibende, adhärenente Lipase über ihre Aktivität in Anwesenheit eines fluoreszierenden Farbstoffs nachgewiesen.

Diese Untersuchungen sind am DTNW etabliert. Untersuchungen des DTNW haben gezeigt, dass Textilien, die mit PEG (Polyethylen glykol) modifiziert wurden, eine signifikant geringere Biofilmanhaftung aufwiesen. Abbildung 78 präsentiert einen Vergleich zwischen einer unmodifizierten und einer PEG-modifizierten Textilprobe. Es ist deutlich erkennbar, dass die PEG-modifizierte Textilie keine Anhaftung eines Biofilms zeigt.

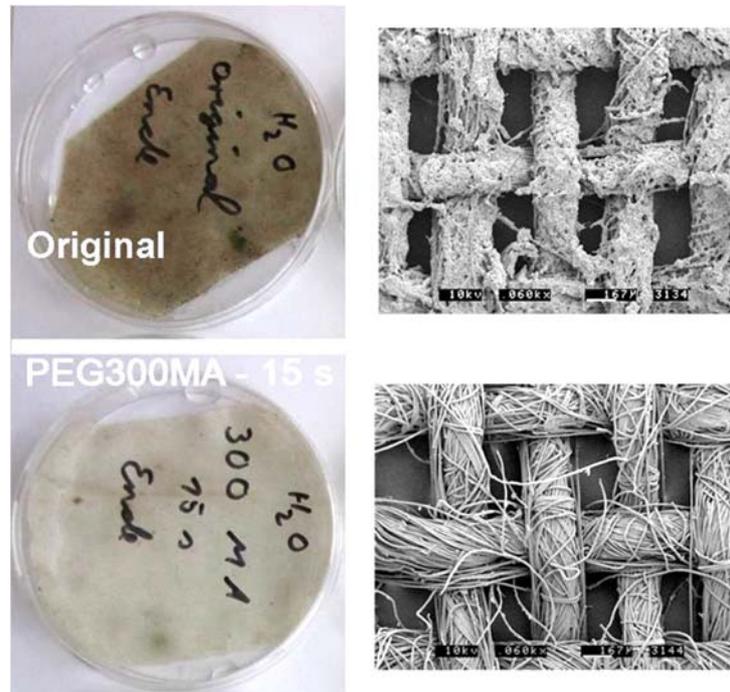


Abbildung 78. Vergleich PEG und PEG-freies Textil nach Lagerung für 1 Monat in einem Aquarium.

Die Adhäsion von Proteinen wurde im Rahmen des Projektes am Beispiel der modifizierten Glaskugeln untersucht. Als Vergleichsreferenz wurden Glaskugeln, aufgrund der Erfahrungen mit Textilien, mit Polyethylen glykol (PEG) modifiziert. Aufgrund der PEG-Modifikation wird erwartet, dass diese Glaskugeln entweder keine oder nur eine minimale Proteinadhäsion zeigen.

In dem dargestellten Balkendiagramm (Abbildung 79.) wird die Wirksamkeit verschiedener Silanbeschichtungen hinsichtlich ihrer Antifouling-Eigenschaften mittels eines Lipase-Assays bewertet, wobei die Ergebnisse in Form der relativen Fluoreszenz (RF%) quantifiziert werden. Die RF steht in direktem Verhältnis zur Menge der adsorbierten Lipase; ein höherer RF-Prozentsatz zeigt folglich eine stärkere Enzymadsorption an.

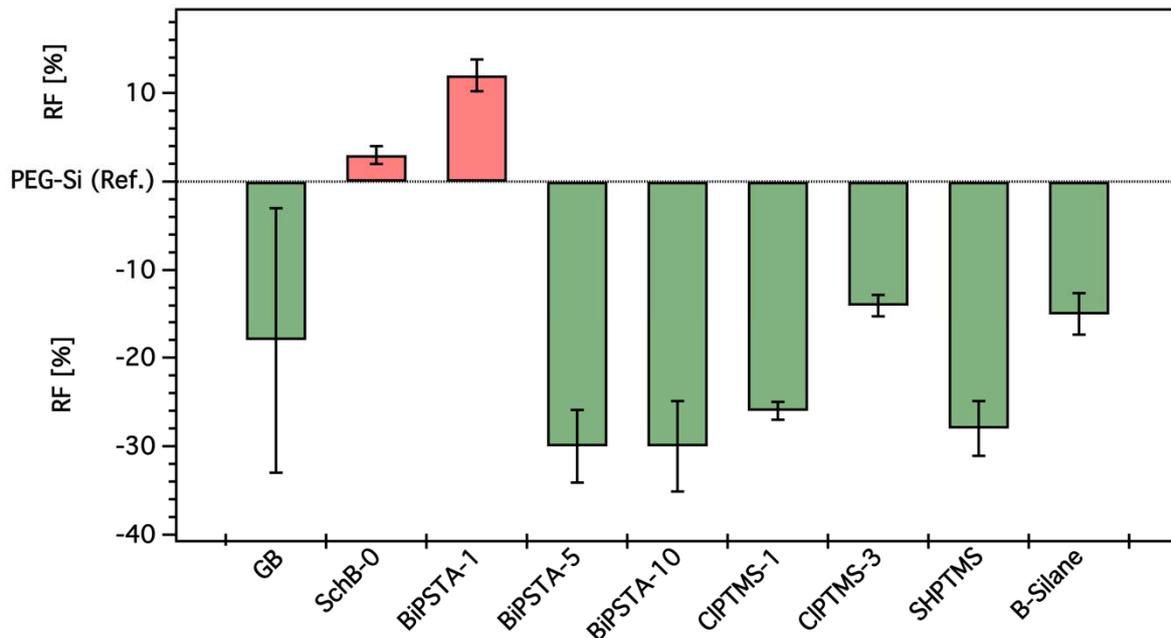


Abbildung 79. Balkendiagramm zur Veranschaulichung der relativen Fluoreszenz (RF) in Prozent von mit verschiedenen Silanmaterialien beschichteten Glaskugeln in einem Lipase-Assay zur Antifouling-Testung.

Eine Referenzlinie, welche die Basisfluoreszenz von mit PEG beschichteten Glaskugeln (PEG-Si (Ref.)) darstellt, ist auf 0% RF festgelegt. Im Vergleich zu dieser Benchmark werden die Beschichtungen bewertet: Beschichtungen, die weniger Lipase adsorbieren als die Referenz, sind mit grünen Balken dargestellt und befinden sich unterhalb der 0% RF-Linie, was negative RF-Werte anzeigt. Im Gegensatz dazu zeigten Beschichtungen, die mehr Lipase als die PEG-Referenz adsorbieren, mit roten Balken und haben positive RF-Werte, die über die Referenzlinie hinausgehen.

Zusammenfassend zeigte die Mehrheit der getesteten Silanbeschichtungen (dargestellt durch grüne Balken) eine überlegene Antiadhäsion-Leistung im Vergleich zur PEG-Referenz, wie durch ihre negativen RF-Werte angezeigt. Dies deutet auf eine verringerte Adsorption von Lipase auf deren Oberflächen hin. Im Gegensatz dazu waren die mit roten Balken repräsentierten Beschichtungen weniger effektiv darin, die Adsorption von Lipase im Vergleich zur PEG-Referenz zu verhindern, wie durch ihre positiven RF-Prozentwerte angezeigt.

Ein Aufwachsen von Biofilmen ist bei den hergestellten Beschichtungen nicht zu erwarten.

## 2.8. Arbeitspaket 8: Ermittlung einer Kalibrierfunktion für die beschichteten TXRF-Probenträger zur Verwendung als Passivsammler

Da bis zum Abschluss des Projektes keine Beschichtung vorlag, die eine eindeutige Selektivität nur für metallorganische Verbindungen zeigte, sind diese Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden. Sie sind Bestandteil einer im IUTA bearbeiteten Promotion und werden im Nachgang des Projektes veröffentlicht.

## 2.9. Arbeitspaket 9: Einsatz beschichteter Probenträger in realen Gewässern

Da bis zum Abschluss des Projektes keine Beschichtung vorlag, die eine eindeutige Selektivität nur für metallorganische Verbindungen zeigte, sind diese Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden. Sie sind Bestandteil einer im IUTA bearbeiteten Promotion und werden im Nachgang des Projektes veröffentlicht.

### 3. Wertende Zusammenfassung

Das IGF-Vorhaben Nr. 21423 N (MeXory) hat während der Projektlaufzeit verschiedene praktische Beschränkungen erfahren, wie den Lieferverzug von Analysengeräten, den wiederholten Ausfall und die dadurch notwendige Reparatur von Analysegeräten (insbesondere die TXRF) sowie Lieferengpässe aufgrund der aktuellen pandemischen Lage.

Dennoch konnten durch Überarbeitung der Arbeitspläne, Einsatz neuer Materialien und nicht geplanter Nachweismethoden ein Teil der angestrebten Ziele realisiert werden. Die Leistungen, die erreicht werden konnten, sind genauer in Abschnitt 3.1 beschrieben. Der Erreichungsgrad ist mit geschätzten ca. 50% zwar relativ niedrig, allerdings lassen die nach Projektabschluss erreichten Ergebnisse zu C16-TES und C18-modifizierten Beschichtungen, 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 nach Abschluss des Projektes weitergeführt.

#### 3.1. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielsetzung des ursprünglichen Antrages

##### *3.1.1. Nachweis metallorganischer neben anorganischen Komponenten mittels LC-ICP-MS*

Parallel zur Recherche für mögliche Probenahmestellen zur Entnahme von Realproben in AP 1 wurde an der Entwicklung von LC-ICP-MS-Methoden zum Nachweis von zinnorganischen Komponenten neben anorganischem Zinn gearbeitet.

In einer Veröffentlichung von Tian et al. 2020 wurde eine Methode zum Nachweis verschiedener organischer Zinnverbindungen in Tabak beschrieben.

Tian et al. zeigten für 8 organische und das anorganische Zinn eine hinreichende Trennung innerhalb von 25 Minuten. Die erreichten Nachweisgrenzen für die Einzelkomponenten lagen im unteren ng/mL-Bereich. Aufbauend auf dieser Methode erfolgte am IUTA die Entwicklung einer eigenen Analysenmethode für den parallelen Nachweis von anorganischem Zinn neben Monobutyl-, Dibutyl- und Tributylzinn. Die im IUTA entwickelte Methode separierte die genannten Zinnspezies aus wässriger Lösung durch Verwendung einer mobilen Phase aus MeOH : H<sub>2</sub>O : AcOH sowie einer stationären C18-Phase (Agilent SB-C18 Säule). Die Nachweisempfindlichkeit lag im unteren einstelligen ng/mL-Bereich.

Für die Arbeit mit Methylquecksilber wurde ein neuer Abzug, der aufgrund der Breite von mehr als 2 Metern die Arbeit auf einem anderen sicherheitstechnischen Niveau erlauben sollte, aufgebaut. Dieser Abzug konnte aufgrund von Umbaumaßnahmen erst nach der Eröffnung des FutureLab.NRW im IUTA im Februar 2024 in Betrieb genommen werden. Diese Arbeiten konnten daher noch nicht abgeschlossen werden.

##### *3.1.2. Beschichtung von Glaskugeln und TXRF-Plättchen*

Das zweite und dritte Arbeitspaket des IGF-Forschungsvorhabens konzentrierten sich auf die selektive Beschichtung von Glaskugeln und der TXRF-Plättchen.

Da die TXRF zu Projektbeginn nicht zur Verfügung stand, wurde von IUTA die Arbeit mit Glaskugeln als Alternative und Übergangslösung eingeführt. Diese bedeutete aber, dass die geplanten Beschichtungsarbeiten und die nachfolgenden Methoden der Oberflächencharakterisierung angepasst werden mussten. Im Rahmen des Vorhabens wurden viele, verschiedene Silane mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens auf Glaskugeln aufgebracht. Für einen Großteil mussten dazu neue Synthesewege konzipiert und entwickelt werden.

Das Sol-Gel-Verfahren zeichnet sich als eine hochgradig flexible Methode zur Herstellung von Beschichtungen aus, die eine präzise Kontrolle über die chemische Zusammensetzung, Porosität und Oberflächeneigenschaften des Gels ermöglicht. In diesem Vorhaben wurden erfolgreich verschiedene Silane auf unterschiedlichen Glassubstraten eingesetzt, was die breite Anwendbarkeit unterstreicht.

Die Beschichtung über Polymerbürsten führte zu keinem Erfolg. Weder Epoxy-, Amino- noch Thio-funktionalisierte Substrate, wie sie für die Immobilisierung von Sn- und Hg-organischen Verbindungen favorisiert werden, ließen sich auf den Oberflächen polymerisieren. Auch unterschiedliche ATRP-Starter auf den Si-Wavern sowie alternative Reaktionsbedingungen führten zu keinem Erfolg. Polymerisationsversuche in Lösung zeigten, dass die verwendeten Monomere die ATRP-Reaktion stören, wodurch keine Polymere entstanden. Die Beschichtungen ließen sich nur über das Sol-Gel-Verfahren erzeugen.

### *3.1.3. Selektivität der Beschichtungen*

Die SHPTMS-Beschichtung zeigte in den durchgeführten Versuchen eine extreme Affinität zu **Hg(II)**. Die Untersuchungen mit der eQCM bestätigte dieses Ergebnis (vgl. Abbildung 56). Als Beschichtung für einen Passivsammler, der nur selektiv Methylquecksilber oder Quecksilber-organische Substanzen anreichern soll, eignet sich diese Art der Beschichtung nicht.

Die Untersuchung der mit B-Silan beschichteten Kugeln und TXRF-Plättchen, die an der eQCM keine nennenswerte Sorption für Hg(II) zeigten, konnte im IUTA leider aufgrund von Gerätedefekten (TXRF) und noch nicht zur Verfügung stehenden sicherheitstechnischen Ausrüstungen nicht mehr erfolgen.

Für die Zinnverbindungen zeigte sich ein etwas anderes Bild. Von der Vielzahl der erzeugten Beschichtungen zeigten CIPTMS, BiPSTA-1 und C16/C18-TES eine signifikante Selektivität für TBT und damit für Zinnorganische Verbindungen. Für die CIPTMS war die Datenlage allerdings inkonsistent, d.h. nicht reproduzierbar. Hier zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Qualität der erzielten Beschichtung.

Die größte Selektivität konnte für BiPSTA-1 erzielt werden. Mit dieser Art der Beschichtung war eine spezifische Komplexbildung von TBT mit dem Salenliganden auf der Oberfläche vorgesehen. Da die reproduzierbare Herstellung von BiPSTA-1 weder auf Glaskugeln noch auf TXRF-Plättchen gelang, wurden hydrophobe und damit unpolare Oberflächen erstellt, an die der organische Rest der metallorganischen Verbindungen anbinden kann. Die bisher erzielten Ergebnisse sehen äußerst vielversprechend aus. Mit dem PA wurde abschließend abgestimmt, dass auf der Basis dieser Ergebnisse versucht wird, einen Passivsammler für einen Summenparameter metallorganische Verbindungen zu entwickeln. Insbesondere die Vertreter der Umweltbehörden zeigten großes Interesse an so einer spezifischen Probenanreicherung.

Die Arbeiten werden an IUTA weiterhin im Rahmen einer Promotion verfolgt und entsprechend publiziert.

#### *3.1.4. Stabilität der Beschichtungen*

Die Anwendungseffizienz passiver Sammler in zukünftigen Untersuchungen ergibt sich aus der Beständigkeit der aufgetragenen Beschichtungen über einen längeren Zeitraum in einem wässrigen Medium. Erst bei Temperaturen ab 60 °C zeigte sich ein Einfluss auf die Beschichtungen. Selbst im Hochsommer ist somit nicht davon auszugehen, dass die Temperatur einen nennenswerten Einfluss auf die Beschichtungen ausüben kann. Weder die Schichtdicke noch die Masse der Schicht änderte sich über die Messunsicherheit hinaus. Neben der Stabilität spielt das Biofouling eine große Rolle. Neben dem Abbau von Schichten können sich auch durch das Aufwachsen von Proteinschichten mikrobielle Organismen auf der Oberfläche anlagern und damit die Möglichkeit, der Bindung von metallischen Verbindungen zu verhindern. Diese Anlagerung kann durch die Adsorption von Lipase nachgestellt werden, die adsorbierte Lipase behält dabei ihre katalytische Aktivität. Dieser Effekt wurde zur Charakterisierung von z.B. textilen Oberflächen ausgenutzt. Die Oberfläche wurde dazu in einer Lipaselösung inkubiert, anschließend abgespült und die verbleibende, adhärenente Lipase über ihre Aktivität in Anwesenheit eines fluoreszierenden Farbstoffs nachgewiesen. Die Mehrheit der getesteten Silanbeschichtungen zeigt eine überlegene Antiadhäsion-Leistung, was auf eine verringerte Adsorption von Lipase auf deren Oberflächen hindeutete. Ein Aufwachsen von Biofilmen ist bei den hergestellten Beschichtungen nicht zu erwarten.

## 4. Wissenstransfer an KMU und Forschung

Im Projekt wurde eng mit dem Hersteller der TXRF der Firma Bruker zusammengearbeitet. Auf der jährlichen Tagung zur X-ray-Spektrometrie „TXRF“ war für 2023 ein Vortrag geplant, der leider aus gesundheitlichen Gründen abgesagt werden musste. Es ist vorgesehen, 2024 oder 2025 an der Tagung teilzunehmen und die Arbeiten zu präsentieren.

Im Projekt fand zu dem ein sehr enger und intensiver Austausch mit der DTNW ÖP GmbH statt. Insbesondere bei der Entwicklung der vielfältigen neuen Synthesewege für die Herstellung der Silane wirkte die DTNW ÖP GmbH mit.

### 4.1. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens MeXory umfassen erworbenes Know-How hinsichtlich der Synthese vielfältiger Silanverbindungen zur Oberflächenbeschichtung. Insbesondere die Erfahrungen zum Sol-Gel-Verfahren als eine hochgradig flexible Methode zur Herstellung von Beschichtungen mit einer präzisen Kontrolle über die chemische Zusammensetzung, Porosität und Oberflächeneigenschaften des Gels werden in weiterführende Vorhaben einfließen. Ein signifikanter Einfluss auf die Merkmale der resultierenden Beschichtungen, insbesondere auf die Schichtdicke, wurde durch die Auswahl des Lösungsmittels festgestellt. Durch die Nutzung polarer Lösungsmittel, wie Wasser, Methanol oder Ethanol, resultierten merklich dickere Beschichtung im Vergleich zu unpolaren Alternativen wie Toluol. Neben der Entscheidung für das Lösungsmittel waren auch die Konzentration des Silan-Ausgangsstoffes und die Reaktionszeit entscheidende Faktoren, die die Schichtdicke beeinflussten. Weiterhin ergaben die Arbeiten, dass die Anwendung eines Schicht-für-Schicht-Verfahrens (LBL) im Gegensatz zur direkten Auftragung eine dünnere Adsorberschicht auf der Oberfläche bewirkte. Dieser Unterschied hat signifikante Auswirkungen auf die Dichte des Adsorbers und somit auf die Effizienz des Adsorptionsprozesses insgesamt. Es wurde auch beobachtet, dass Silane mit Imingruppen unter bestimmten experimentellen Bedingungen, wie dem pH-Wert und der Temperatur des Mediums, anfällig für Hydrolyse sind. Diese Befunde betonen die wichtige Rolle der sorgfältigen Auswahl von Lösungsmitteln und Ausgangsstoffkonzentrationen, um die angestrebten Beschichtungseigenschaften zu erzielen, und unterstreichen die Bedeutung der Prozessparameter bei der Optimierung der Beschichtungsleistung und -stabilität. Diese Erfahrungen wurden bereits in internen Diskussionen an die kooperierenden Firmen im Bereich der Beschichtung von Textilien weitergegeben.

## 4.2. Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/ Zeitraum
<b>PA-Sitzungen erfolgen viermal während der Laufzeit des Projektes</b>	Die Forschungsergebnisse werden fortlaufend im PA diskutiert und die weitere Vorgehensweise abgestimmt.	A1 Projektvorstellung und Diskussion der geplanten Arbeiten.	Erfolgt am 17.11.2020 online
		Projektvorstellung und Diskussion der geplanten Arbeiten.	Erfolgt am 03.02.2022 online
		A2 Ergebnisvorstellung und Diskussion der weiteren Arbeiten.	Erfolgt am 27.04.2023 Hybrid / IUTA
		A3 Ergebnisvorstellung und Diskussion	Erfolgt am 21.09.2023 online
<b>Aus- und Weiterbildung</b>	Praktikumsarbeit (B.Sc. Damian Schomers)	IUTA	02 – 05/2023
	M.Sc Arbeit (Prisca Sandmann)	IUTA	03/2022 – 07/2023
	Promotionsarbeit Simon Schastok	IUTA	Seit 01.03.2021
<b>Fach Austausch mit der Fakultät Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl Oliver Schmitz</b>	Austausch	Promotions- und MeXory begleitende Treffen zur Abstimmung weiterer Arbeiten	21.07.2021
			08.11.2021
			16.11.2021
			24.02.2022
			28.06.2022
			30.09.2022
			15.12.2022
			06.02.2023
			17.08.2023
			24.08.2023
29.09.2023			
09.11.2023			
12.01.2024			
<b>Präsentation auf Fachtagungen</b>	Vortrag auf der TXRF 2023 geplant Krankheitsbedingte Absage	Clausthal Zellerfeld	05.-08.09.2023

## 4.3. Angaben über Schutzrechte

Es wurden bisher keine Schutzrechte angemeldet.

#### 4.4. Geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Präsentation der Ergebnisse auf einem IUTA-Analytik-Tag	Transfer in die Wirtschaft durch Vorstellung vor einem breiten Fachpublikum.	Präsentation und Darstellung erzielter Ergebnisse für eine weitere Nutzung durch interessierte Firmen und Anwender.	2024
Präsentation der Projektergebnisse auf Fachtagungen und Messen	Ergebnistransfer in die Wissenschaft.	Präsentation der Ergebnisse in Form von Postern, Vorträgen und Workshops: TXRF	2024 oder 2025
Publikation in Print- und Onlinemedien	Ergebnistransfer in die Wirtschaft.	Geeignete Darstellung der Ergebnisse im Internet der beiden Forschungsstellen und in den Jahresberichten.	ab 2024
Studienarbeiten zum Forschungsvorhabens	Kennenlernen und Vermitteln von wissenschaftlichen Erkenntnissen und Methoden.	IUTA	Kontinuierlich
Beratung von KMU	Information von Unternehmen auch außerhalb des PA. Diese Maßnahme wird fortlaufend über die gesamte Projektlaufzeit durchgeführt.	IUTA und DTNW	Kontinuierlich

#### 4.5. Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts

Nach den bisherigen guten Erfahrungen wird auch die weitere Realisierbarkeit der noch geplanten Maßnahmen des Transferkonzeptes als hoch eingeschätzt.

#### 4.6. Geplante Veröffentlichungen

Die Arbeiten zur Promotion von Herrn Schastok werden zu peer review-Veröffentlichungen zusammengefasst und damit einem breiten Leserspektrum zugänglich. Die Veröffentlichungen sind Ende 2024 und 2025 geplant.

## 5. Verwendung der Zuwendung

### 5.1. Forschungseinrichtung 1 (IUTA)

#### *5.1.1. Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)*

Es wurden im Wesentlichen die im Antrag vorgesehenen Einsatzzeiten erbracht. Im Einzelnen erfolgten die Arbeiten der Angestellten mit wiss. Ausbildung (A) über 26,91 Personenmonate (bewilligt 26,42 Personenmonate). Diese Überschreitung wurde mit Schreiben vom 05.02.2022 rechtzeitig angekündigt.

#### *5.1.2. Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)*

Ein Trockenschrank für 2.279,48 Euro (bewilligte Mittel von 2.701,01 Euro) wurde am 02.06.2023 und die N2-Spülung für S2-Picofox (TXRF) für 5.415,00 Euro (bewilligte Mittel von 5,415,00 Euro) am 11.08.2023 beschafft.

#### *5.1.3. Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)*

Nicht beantragt

### 5.2. Forschungseinrichtung 2 (IDT)

#### *5.2.1. Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)*

Es wurden im Wesentlichen die im Antrag vorgesehenen Einsatzzeiten erbracht. Im Einzelnen erfolgten die Arbeiten der Angestellten mit wiss. Ausbildung (A) über 20,5 Personenmonate (bewilligt 20,5 Personenmonate).

#### *5.2.1. Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)*

Die eQCM von C3 Prozess- und Analysetechnik, Haar Gamry wurde für 22.919,14 Euro (04.05.2023) beschafft (Bewilligt 18.000,00 Euro). Die zusätzlichen Mittel wurden aus Eigenmitteln finanziert.

#### *5.2.2. Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)*

Die XPS-Messungen (ICAN) sowie die Ellipsometrie-Messungen (Universität Duisburg-Essen) erfolgten im Unterauftrag für insgesamt 10.472,00 Euro, wie bewilligt.

- 26.09.23 XPS-Messungen 18.07.-24.08.23 (ICAN) für 3.332,00 Euro
- 29.09.23 SPM und Ellipsometrie-Messungen vom 27.09.23 (Universität Duisburg-Essen) für 7.140,00 Euro

## 6. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

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. Das Ziel des IGF-Vorhabens 21423 N (MeXory) war die Entwicklung eines innovativen, einfachen, kostengünstigen und leistungsstarken Verfahrens zur Anreicherung metallorganischer Verbindungen aus wässrigen Matrices für deren selektiven und empfindlichen Nachweis mittels TXRF.

Für die Herstellung der dazu auf verschiedensten Probenträgeroberflächen aufgetragenen Beschichtungen wurden neue Beschichtungsmaterialien erprobt, die Synthesewege sind in diesem Bericht ausführlich beschrieben. Neben Thiolgruppen oder Schiff'sche-Basen wurden vor allem auch Salenliganden zur Modifizierung der Oberflächen eingesetzt. Die herausragende Selektivität der BiPSTA-1-Beschichtung für TBT konnte trotz vielfältiger weiterer Untersuchungen nicht wieder erreicht werden. C16 und C18-Materialien führten auf der Oberfläche zu einer Hydrophobie, die Oberflächen waren unpolar, sodass eine Selektivität für metallorganische Verbindungen aus den Ergebnissen erster Untersuchungen vorliegt.

Diese Arbeiten werden nach Abschluss des Vorhabens von der Forschungsstelle 1, dem IUTA, im Rahmen einer Promotionsarbeit fortgeführt und veröffentlicht.

Wenngleich das Projektziel nicht vollständig erreicht wurde, waren alle geleisteten Arbeiten notwendig und angemessen.

## 7. Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF-Nr. 21423 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 Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses danken wir für die Bereitstellung von TXRF-Plättchen sowie für die konstruktive Diskussion der Projektergebnisse, die zum Gelingen des vorliegenden Forschungsvorhabens wesentlich beigetragen hat.

## 8. Literatur

1. GESTIS-Stoffdatenbank, Methylquecksilber. Available at: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/510772.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/510772.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0). (Accessed: 23rd January 2019)
2. Craig, P. J. *Organometallic Compounds in the Environment* | Wiley Online Books. doi:10.1002/0470867868
3. *Richtlinie 2013/39/EU des europäischen Parlaments und des Rates - UmweltQualitätsNorm (UQN)*. (2013).
4. Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV).
5. Karen Wetterhahn; Dartmouth Scientist. *Los Angeles Times* (1997).
6. DIN EN ISO 17353:2005-11 - Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Organozinnverbindungen - Verfahren mittels Gaschromatographie (ISO 17353:2004).
7. 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).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V. *Alles über PVC - Von der Herstellung bis zum Recycling*. (2016).
12. Selin, N. E. *et al.* Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: Present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochemical Cycles* **22**, (2008).
13. Schaefer, J. K. *et al.* Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg(II) in anaerobic bacteria. *PNAS* **108**, 8714–8719 (2011).
14. Corrales, J., Naja, G. M., Dziuba, C., Rivero, R. G. & Orem, W. Sulfate threshold target to control methylmercury levels in wetland ecosystems. *Sci. Total Environ.* **409**, 2156–2162 (2011).
15. *DEMOCOPHESII - Demonstration of a study to coordinate and perform human biomonitoring on a European scale (LIFE09 ENV/BE/000410)*.
16. DIN EN 16801:2016-07 - Lebensmittel - Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen - Bestimmung von Methylquecksilber in Lebensmitteln marinen Ursprungs mit Isotopenverdünnung GC-ICP-MS.
17. Rüdell, D. H. & Kösters, D. J. Richtlinie zur chemischen Analyse: Bestimmung von Methylquecksilberverbindungen in Umweltproben durch ICP-MS. *Umweltprobenbank des Bundes* (2011).

18. Huber, J. & Leopold, K. Nanomaterial-based strategies for enhanced mercury trace analysis in environmental and drinking waters. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **80**, 280–292 (2016).
19. Hu, B., He, M. & Chen, B. Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **407**, 2685–2710 (2015).
20. Muñoz, J., Gallego, M. & Valcárcel, M. Speciation of Organometallic Compounds in Environmental Samples by Gas Chromatography after Flow Preconcentration on Fullerenes and Nanotubes. *Analytical Chemistry* **77**, 5389–5395 (2005).
21. Muñoz, J., Gallego, M. & Valcárcel, M. Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography–mass spectrometry following preconcentration on C60 fullerene. *Analytica Chimica Acta* **548**, 66–72 (2005).
22. Mishra, S., Tripathi, R. M., Bhalke, S., Shukla, V. K. & Puranik, V. D. Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **551**, 192–198 (2005).
23. Moscoso-Pérez, C. *et al.* Multivariate optimization of PTV-GC-MS method for simultaneous determination of organometallic compounds of mercury, lead and tin. *Analytical Methods* **8**, 7702–7710 (2016).
24. Muñoz, J., Gallego, M. & Valcárcel, M. Solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I) and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels. *Journal of Chromatography A* **1055**, 185–190 (2004).
25. Soares, B. M., Pereira, E. R., Maciel, J. V., Vieira, A. A. & Duarte, F. A. Assessment of dispersive liquid–liquid microextraction for the simultaneous extraction, preconcentration, and derivatization of Hg<sup>2+</sup> and CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> for further determination by GC–MS. *Journal of Separation Science* **36**, 3411–3418 (2013).
26. Nutzerhandbuch - Picofox(TM) TXRF-Spektrometer für die Elementanalyse.
27. Storrier, G. D., Takada, K. & Abruña, H. D. Synthesis, Characterization, Electrochemistry, and EQCM Studies of Polyamidoamine Dendrimers Surface-Functionalized with Polypyridyl Metal Complexes. *Langmuir* **15**, 872–884 (1999).
28. Delaittre, G., Pauloehrl, T., Bastmeyer, M. & Barner-Kowollik, C. Acrylamide-Based Copolymers Bearing Photoreleasable Thiols for Subsequent Thiol–Ene Functionalization. *Macromolecules* **45**, 1792–1802 (2012).
29. Terada, K., Morimoto, K. & Kiba, T. The Chromatographic Concentration of Mercury in Sea Water with 2-Mercaptobenzothiazole Supported on Silica Gel. *BCSJ* **53**, 1605–1609 (1980).
30. Ma, W. X., Liu, F., Li, K. A., Chen, W. & Tong, S. Y. Preconcentration, separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel. *Analytica Chimica Acta* **416**, 191–196 (2000).
31. Zhao, G. *et al.* Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review. *Polym. Chem.* **9**, 3562–3582 (2018).
32. Climent, E. *et al.* The Determination of Methylmercury in Real Samples Using Organically Capped Mesoporous Inorganic Materials Capable of Signal Amplification. *Angewandte Chemie* **121**, 8671–8674 (2009).
33. Fadeeva, V. I., Tikhomirova, T. I., Yuferova, I. B. & Kudryavtsev, G. V. Preparation, properties and analytical application of silica with chemically grafted hydroxamic acid groups. *Analytica Chimica Acta* **219**, 201–212 (1989).
34. Zaporozhets, O., Petruniok, N. & Sukhan, V. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate. *Talanta* **50**, 865–873 (1999).

35. Antochshuk, V. & Jaroniec, M. 1-Allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal. *Chemical Communications* **0**, 258–259 (2002).
36. Mahmoud, M. E. & Al Saadi, M. S. M. Selective solid phase extraction and preconcentration of iron(III) based on silica gel-chemically immobilized purpurogallin. *Analytica Chimica Acta* **450**, 239–246 (2001).
37. Brown, J., Mercier, L. & Pinnavaia, T. J. Selective adsorption of Hg<sup>2+</sup> by thiol-functionalized nanoporous silica. *Chem. Commun.* **0**, 69–70 (1999).
38. Berlin, A., Zotti, G., Zecchin, S. & Schiavon, G. EQCM analysis of the alkali metal ion coordination properties of novel poly(thiophene)s 3,4-functionalized with crown-ether moieties. *Synthetic Metals* **131**, 149–160 (2002).
39. Rahman, M. A., Won, M.-S. & Shim, Y.-B. Characterization of an EDTA bonded conducting polymer modified electrode: its application for the simultaneous determination of heavy metal ions. *Anal. Chem.* **75**, 1123–1129 (2003).
40. Petersen, J. K. Entwicklung und Einsatz von Passivsammlern als Probenahmeverfahren zur Bestimmung von Metallen in marinen Gewässern. (Universität Hamburg, 2015).
41. Haas, R. & Oeste, F. D. Passivsammler zur Wasseruntersuchung. *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* **13**, 2–4 (2001).
42. Vrana, B. *et al.* Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **24**, 845–868 (2005).
43. Umweltbundesamt - Passivsammler. Available at: [http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/hestia\\_home/hestia\\_home\\_mount/hesita\\_methoden/](http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/hestia_home/hestia_home_mount/hesita_methoden/). (Accessed: 26th November 2018)
44. Tian *et al.* Boric Acid Functional Fluorescent Covalent–Organic Framework for Sensitive and Selective Visualization of CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, *ASC Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 9524–9532
45. Damian Schomers, Characterization of adsorption of mercury on thiolfunctionalized glass spheres, Studienarbeit (analytical practical report), IUTA/Uni Duisburg Essen 2023
46. Ghabdian M, Nasser MA, Allahresani A, Motavallizadehkakhky A. Heterogenized Cu (II) salen complex grafted on graphene oxide nanosheets as a precursing catalyst for the Pd-free Sonogashira coupling. *Appl Organometal Chem.* 2018; *32*:e4545.
47. Walcarius *et al.*, Synthesis of new dithiocarbamate-based organosilanes for grafting on silica, Volume 48, Issue 12, 19 March 2007, Pages 2113–2116 <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.01.119>
48. I. Banerjee, R. C. Pangule, R. S. Kane. Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 690–718.
49. G. Cheng, H. Xue, Z. Zhang, S. Chen, S. Jiang. A switchable biocompatible polymer surface with self-sterilizing and nonfouling capabilities. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8963–8966.
50. J. Palmer, S. Flint, J. Brooks. Bacterial cell attachment, the beginning of a biofilm. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *34*, 577–588.
51. H. D. M. Follman, A. F. Martins, A. P. Gerola, T. A. L. Burgo, C. V. Nakamura, A. F. Rubira, E. C. Muniz. Antiadhesive and antibacterial multilayer films via layer-by-layer assembly of TMC/heparin complexes. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3711–3722.
52. X. Zhu, D. Janćzewski, S. S. C. Lee, S. L.-M. Teo, G. J. Vancso. Cross-linked polyelectrolyte multilayers for marine antifouling applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5961–5968.
53. S. Chen, L. Li, C. Zhao, J. Zheng. „Surface hydration: Principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials.“ *Polymer* **2010**, *51*, 5283–5293

54. S. Lowe, N.M. O'Brien-Simpson, L.A. Connal. „Antibiofouling polymer interfaces: poly(ethylene glycol) and other promising candidates.“ *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 198–212.
55. T. Bahners, A. Wego und J.S. Gutmann. „Photochemische Oberflächenmodifizierung textiler Materialien mit Polyethylenglykolen zur Verminderung der mikrobiellen Adhäsion.“ *Melliand Textilber.* **2012**, *93*, 50–51.
56. F.J. Xu, J.P. Zhao, E.T. Kang, K.G. Neoh, J. Li. „Functionalization of Nylon Membranes via Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization.“ *Langmuir* **2007**, *23*, 8585–8592.
57. C.W. McGary. „Degradation of poly(ethylene oxide).“ *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1960, *46*, 51–57.
58. G. Cheng, Z. Zhang, S. Chen, J. D. Bryers, S. Jiang. Inhibition of bacterial adhesion and biofilm formation on zwitterionic surfaces. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4192–4199.58
59. Z. Zhang, J. A. Finlay, L. Wang, Y. Gao, J. A. Callow, M. E. Callow, S. Jiang. Polysulfobetaine-grafted surfaces as environmentally benign ultralow fouling marine coatings. *Langmuir* **2009**, *25*, 13516–13521.
60. R. Yang, K. K. Gleason. Ultrathin antifouling coatings with stable surface zwitterionic functionality by initiated chemical vapor deposition (iVACD). *Langmuir* **2012**, *28*, 12266–12274.
61. J. Zhao, L. Song, Q. Shi, S. Luan, J. Yin. Antibacterial and hemocompatibility switchable polypropylene nonwoven fabric membrane surface. *ACS Appl. Mat. Interfaces* **2013**, *5*, 5260–5268.
62. S. Chen, S. Chen, S. Jiang, M. Xiong, J. Luo, J. Tang, Z. Ge. Environmentally friendly antibacterial cotton textiles finished with siloxane sulfopropylbetaines. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1154–1162.
63. S. Chen, L. Yuan, Q. Li, J. Li, X. Zhu, Y. Jiang, O. Sha, X. Yang, J. H. Xin, J Wang, S. J. Florian, P. Huang. Durable antibacterial and nonfouling cotton textiles with enhanced comfort via zwitterionic sulfopropylbetaine coating. *Small* **2016**, *12*, 3526–3521.
64. Timma, L. M., Lewald, L., Gier, F., Homey, L., Neyer, C., Nickisch-Hartfiel, A., et al. (2019). Nonfouling textiles with tunable antimicrobial activity based on a zwitterionic polyamine finish. *RSC Advances*, *9* (17), 9783–9791. <http://doi.org/10.1039/C8RA09975H>
65. Ayano Sakai, Dao Feng Xiang, Chengfu Xu, Ling Song, Wen Shan Yew, Frank M. Raushel, and John A. Gerlt, *Biochemistry* **2006** *45* (14), 4455-4462, DOI: 10.1021/bi060230b

## 9. Anhang

### 9.1. Methoden und Geräte

#### 9.1.1. Synthese von silanbasierten chelatisierenden Liganden

##### 9.1.1.1. Allgemeines Verfahren zur Synthese von Schiff-Base-Liganden

In einem Zweihalskolben wurden zu 200 ml Toluol ein Äquivalent Amino-Silan (APTMS) hinzugefügt, um eine Lösung zu erzeugen. Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde dieser Lösung anschließend ein Äquivalent von Aldehydverbindungen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin für 24 Stunden unter Rückflussbedingungen gerührt. Während dieser Reaktion entstandenes Wasser und das Toluol als Lösemittel wurden am Ende mittels Rotationsverdampfung entfernt. Abbildung 80 bietet eine schematische Übersicht über den Syntheseprozess von Schiff-Basen-Liganden.

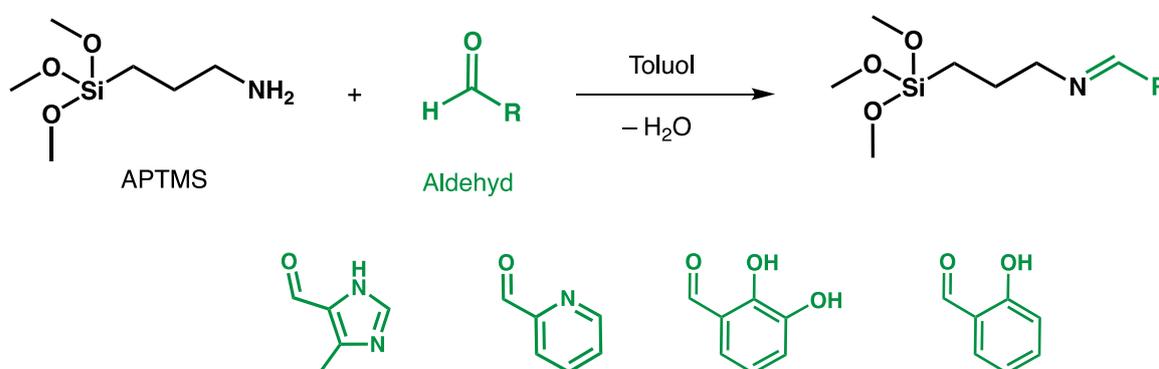


Abbildung 80. Synthese von Schiff-Base-Liganden.

##### 9.1.1.2. Synthese von Dithiocarbamat-Silan

In einem präparativen Ansatz wurden 1,46 g Natriumhydrid (NaH) unter einer Stickstoffatmosphäre (N<sub>2</sub>) in einem 100 mL Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einem Thermometer, mit 10 mL Tetrahydrofuran (THF) gewaschen. Nach dem Abziehen des THF wurde der Rückstand mit 60 mL frischem THF überschichtet. Diese Suspension wurde anschließend in einem Eisbad abgekühlt. Über das Septum wurden daraufhin 3,6 g Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) langsam hinzugefügt, gefolgt von der Zugabe von 2,71 g N<sup>1</sup>-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin (TRIAMO) unter kontinuierlichem Rühren. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und die Lösung für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, abschließend das Lösemittel entfernt und der orangefarbene Feststoff mit Diethylether gewaschen, welches danach im Rotationsverdampfer abgedampft wurde. Die Synthese der mit Dithiocarbamat-Chelatgruppen funktionalisierten Silane ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

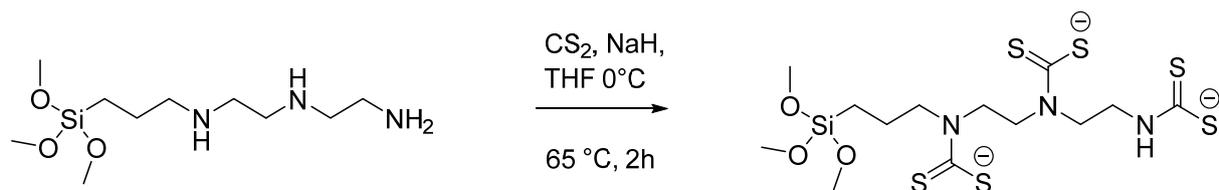


Abbildung 81. Synthese von Silanen (TRIAMO) funktionalisiert mit Dithiocarbamat-Chelatgruppen.

### 9.1.1.3. Synthese von Dimercaptotriazin-Silan

In 100 ml Toluol wurden 17,72 g (0,1 mol) Trimercaptotriazin und 0,1 mol 3-Triethoxysilylpropylamin (APTMS) hinzugefügt. Zur Förderung der Reaktion wurde die Mischung für 60 Minuten bei 110 °C unter Rühren erhitzt. Die gasförmigen Nebenprodukte (Schwefelwasserstoff) wurden in einer 20%igen NaOH-Wasserlösung absorbiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Toluol unter reduziertem Druck destilliert und zurückgewonnen. Der erhaltene Feststoff wurde mit Ethyl-ether gewaschen, wodurch eine Dimercaptotriazin-Verbindung (dargestellt in Abbildung 82) mit einer Ausbeute von 97 % erzielt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde die Dimercaptotriazin-Verbindung mittels Umkristallisation aus Isopropanol aufgearbeitet

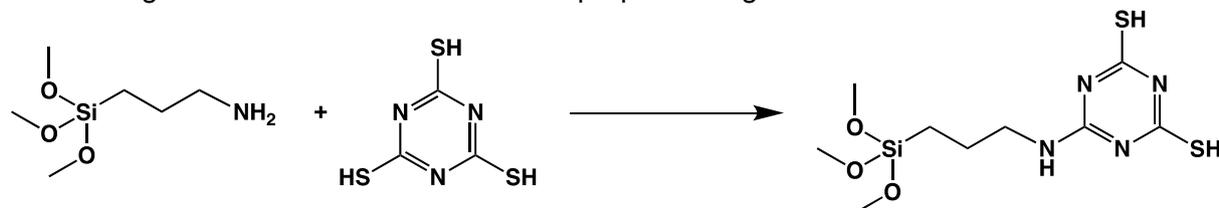


Abbildung 82. Synthese von Dimercaptotriazin-Silan.

### 9.1.1.4. Synthese eines Silanliganden auf Basis von L-Cystein

*N*-Succinyl-*L*-Cystein wird durch die Reaktion von *L*-Cystein mit auf Silanbasis modifiziertem Bernsteinsäureanhydrid in einem Essigsäuremedium synthetisiert<sup>65</sup>, wie in Abbildung 83 dargestellt. Succinanhydridpropyltrimethoxysilan (2,26 g, 10 mmol, 1 Äquivalent) und *L*-Cystein (1,21 g, 10 mmol, 1 Äquivalent) wurden unter Rühren in 10 ml Essigsäure in einem Rundkolben gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin für 5 Stunden bei einer Temperatur von 95 °C gerührt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Das resultierende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie über Silicagel aufgereinigt, wobei ein Gemisch aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 10:1 als Eluent diente.

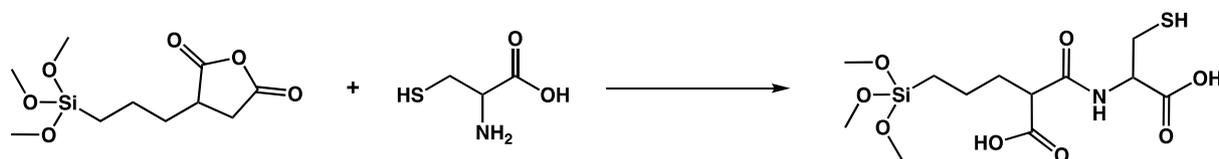


Abbildung 83. Synthese eines Silan-Liganden auf Basis von N-Succinyl-L-Cystein.

### 9.1.1.5. Allgemeines Verfahren zur Synthese von Salen-basierten Liganden

Die Synthese der Schiffschen Base (Salen) erfolgte mit einer hohen Ausbeute von über 98 % gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren. Hierfür wurde der Salen-Ligand (15 mmol) in 200 ml

trockenem Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe von 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (CIPTMS) (15 mmol), das in 50 ml trockenem Toluol verdünnt war. Diese Reaktionsmischung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre für 24 Stunden unter kontinuierlichem Rühren zum Sieden erhitzt, wie in Abbildung 84 dargestellt. Nach dem Abkühlen der Mischung erfolgte die Filtration, wobei der Niederschlag mit Ethanol und Diethylether gewaschen wurde. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgedampft, um die Rohprodukte (BiPSTA) zu isolieren<sup>46</sup>.

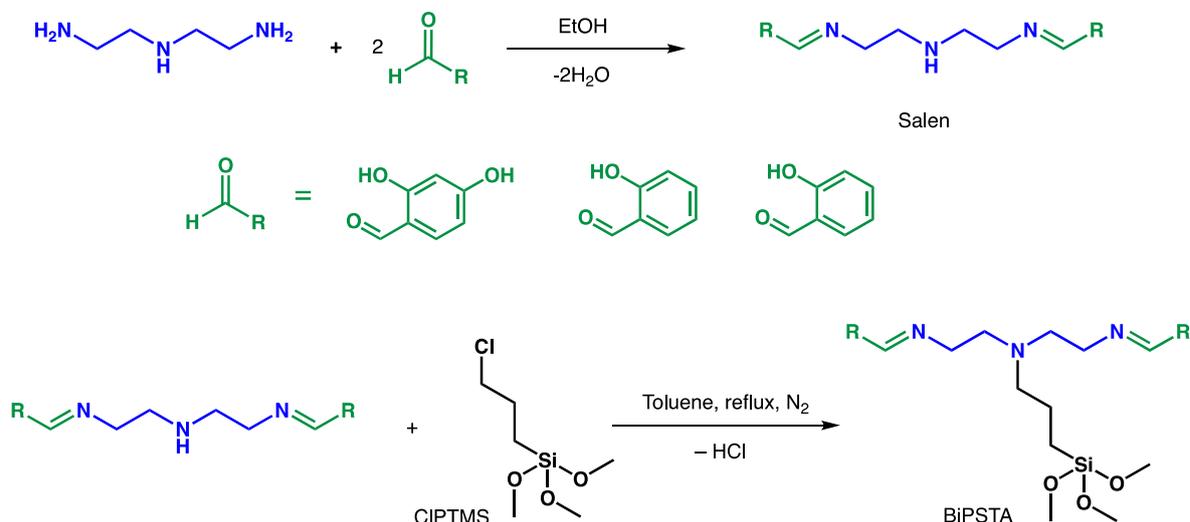


Abbildung 84. Schematische Darstellung zur Synthese von Salen und funktionalisierten Salen mit CIPTMS (Bisphenyl(silyl)triamin = BiPSTA).

#### 9.1.1.6. Synthese borhaltiger Silan-Liganden

##### N-(3-Phenylboronsäure)-N'-(propyltrimethoxysilan)-urea (PBS-PTMSU):

In einem 250 ml Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler mit Blasenähler, einem Tropftrichter mit Druckausgleich und einem Gashahn, wurden 2,5 g (18,25 mmol, 1 EQ) 3-Aminophenylboronsäure in 50 ml 1,4-Dioxan gelöst. Zur Erzeugung einer inerten Atmosphäre wurde Stickstoff für mehrere Minuten über den Gashahn in die Apparatur eingeleitet. Anschließend wurde eine Lösung von 3,75 g (18,25 mmol, 1 EQ) 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, gelöst in 10 ml 1,4-Dioxan, langsam über den Tropftrichter hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin über Nacht bei einer Temperatur von 70 °C unter Rühren inkubiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats mittels Rotationsverdampfung entfernt.

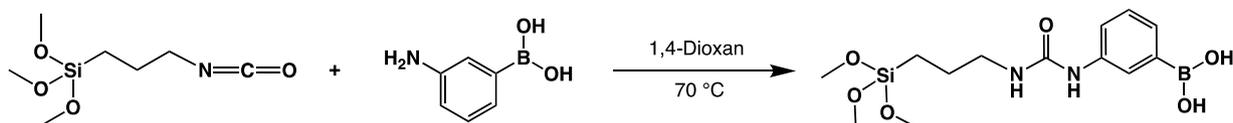


Abbildung 85. Synthese eines borhaltigen Silanliganden mittels Isocyanatbindung.

##### N-(3-Phenylboronsäure)-ethyl-mercaptopropyltrimethoxysilan)-amid (PBSE-MPTMSA):

In einem synthetischen Ansatz wurden 3-(Acrylamino)phenylboronsäure (5 g, 26 mmol, 1 EQ) und 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (5,1 g, 26 mmol, 1 EQ) in 50 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde anschließend Irgacure 651 als Fotoinitiator (0,200 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde daraufhin für zwei Stunden einer UV-Bestrahlung bei einer Wellenlänge von

366 nm ausgesetzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Methanol unter reduziertem Druck mittels Rotationsverdampfung entfernt. Das resultierende Produkt, dargestellt in Abbildung 86, wurde als viskoses, orangefarbenes Öl mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

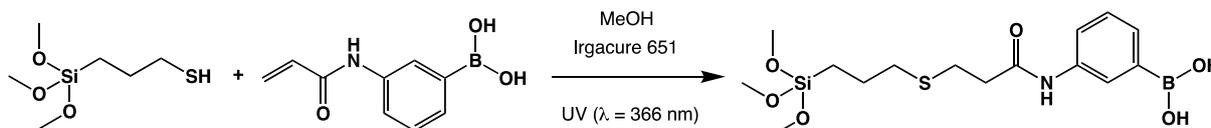


Abbildung 86. Synthese eines borhaltigen Silanliganden mittels radikalbasierter Thiol-En-Klickreaktion.

#### N,N-Di(methyl-3-phenylboronsäure)-aminopropyltrimethoxysilan (MPBS-APTMS):

In einem präparativen Verfahren wurden 0,86 ml (11,68 mmol, 2 EQ) Triethylamin in einem 250 ml Zweihals-Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter, in 50 ml getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Anschließend wurden 1,07 ml (5,84 mmol, 1 EQ) 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) der Lösung zugefügt. Daraufhin wurde eine Lösung von 2,5 g (11,68 mmol, 2 Äquivalente) 3-(Bromomethyl)phenylboronsäure (BrMPBS) in weiteren 50 ml getrocknetem THF langsam über den Tropftrichter hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur unter Rühren inkubiert und anschließend filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde mit THF gewaschen, und das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

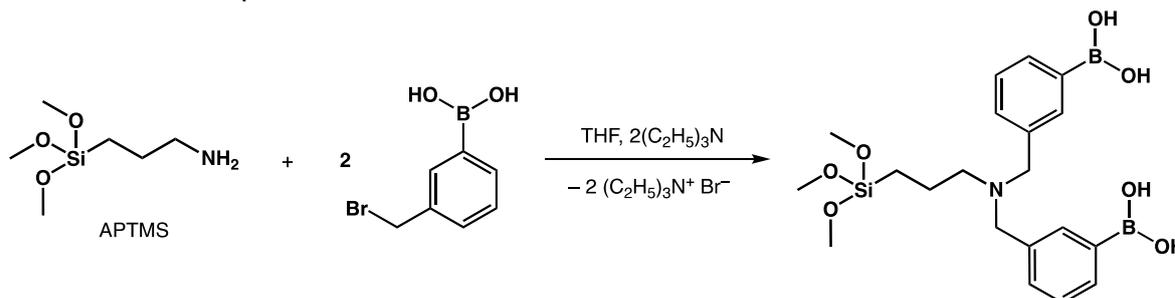


Abbildung 87. Synthese eines borhaltigen Silanliganden mittels APTMS und BrMPBS.

#### 9.1.2. Aktivierung von Silicium- und Glassubstraten

Die Substrate (Si-Wafer, Glaskugeln oder TXRF-Probenräger) wurden zunächst in einem Becherglas mit etwa 100 mL Ethanol bei Raumtemperatur für 15 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Diese Reinigung diente der Entfernung von Staub- und Fettrückständen von der Oberfläche. Anschließend wurden die Proben mit gefiltertem und staubfreiem Milli-Q-Wasser gewaschen und mit Stickstoffgas getrocknet, bevor sie in einer sauberen Umgebung gelagert wurden. Für die Aktivierung der Oberflächen von Siliziumwafern und Glassubstraten wurden zwei in der Literatur beschriebene Methoden angewendet:

- Bei der ersten Methode zur Oberflächenaktivierung wurde eine Piranha-Lösung hergestellt, bestehend aus 100 mL konzentrierter Schwefelsäure, 35 mL Wasserstoffperoxid und 15 mL Wasser. Die Substrate wurden für 20 Minuten in diese Lösung eingetaucht. Nach der Behandlung wurden sie gründlich mit 300 mL Milli-Q-Wasser abgespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet.
- Die zweite Methode beinhaltete das Eintauchen der Substratoberflächen in eine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/MeOH (50/50% v/v) Lösung, gefolgt von einer Behandlung auf einer Rüttelplatte für 60 Minuten. Nach der Entnahme aus der Lösung wurden die Substrate gründlich unter

fließendem Milli-Q-Wasser gespült und zur weiteren Trocknung bei 100 °C im Ofen für 20 Minuten behandelt.

Nach diesen Behandlungen waren die Substratoberflächen vollständig mit aktiven Hydroxylgruppen bedeckt, wodurch sie für die Benetzung mit Silanen vorbereitet waren.

### 9.1.3. Allgemeines Verfahren zur Immobilisierung von silanbasierten Liganden auf den Glaskugeln

Die Funktionalisierung der Glasoberfläche wurde unter Verwendung von kommerziell erhältlichen oder eigens synthetisierten Silanen durchgeführt. Die Silanmoleküle wurden in absolutem Toluol, Ethanol, Methanol oder in einer Wasser/Ethanol-Mischung gelöst, um Lösungen mit Konzentrationen zwischen 1 und 25 Gewichtsprozent zu erzeugen. Daraufhin wurden 15 g der zuvor aktivierten Glaskugeln zu 100 mL dieser Lösung hinzugefügt. Diese Mischung wurde anschließend unter Rühren über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abschluss des Funktionalisierungsprozesses wurden die Glaskugeln mittels eines Büchner-Trichters filtriert und zur Trocknung für 20 Minuten bei 120 °C im Ofen belassen.

### 9.1.4. Allgemeines Verfahren zur Immobilisierung von silanbasierten Liganden auf dem TXRF Probenträger und Si-Wafer

Die Immobilisierung von Silan-Liganden auf Si-Wafern und TXRF-Probenträgern erfolgte unter Anwendung der Sol-Gel-Methode kombiniert mit der Spin-Coating-Technik. Zunächst wurden Sol-Lösungen vorbereitet, indem Vorläufer-Silane in verschiedenen Konzentrationen in absolutem Wasser, Ethanol, Toluol oder einer Mischung aus Wasser und Ethanol gelöst wurden, je nach Löslichkeit der Vorläufer. Der pH-Wert der Sol-Lösungen wurde auf 4-5 eingestellt, indem einige Tropfen konzentrierter Salzsäure (HCl) oder Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) zugegeben wurden. Diese Mischungen wurden dann für 24 bis 72 Stunden vor dem Beschichtungsprozess gerührt. Die beschichteten Proben wurden mittels Spin-Coating mit der Sol-Lösung versehen und anschließend einer thermischen Fixierung unterzogen.

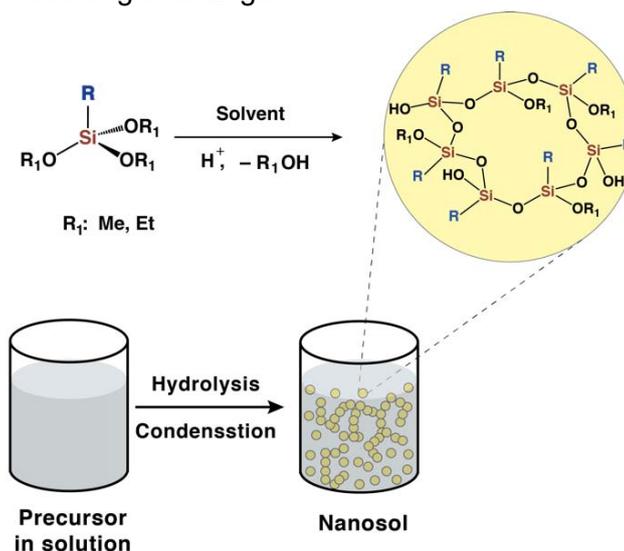


Abbildung 88. Herstellungsprinzip einer Nanosol-Lösung mittels des Sol-Gel-Verfahrens.

Die typische *Spin-Coating*-Methode, illustriert in Abbildung 89, beinhaltet das Auftragen der Nanosol-Lösung in der Mitte eines Substrats. Hierbei wurde ein Volumen von 100 bis 200  $\mu\text{L}$  der Nanosol-Lösung verwendet. Nach dem Auftragen erfolgte das schnelle Drehen des Substrats bei einer Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute (rpm) unter Luftatmosphäre für eine Dauer von 30 bis 60 Sekunden. Dieser Prozess diente der gleichmäßigen Verteilung der Lösung und der Bildung eines dünnen Films. Anschließend wurden die beschichteten Proben zur Trocknung in einem Ofen bei 130  $^{\circ}\text{C}$  für 2 Stunden belassen. Dieser Schritt ermöglichte die Entfernung des Lösungsmittels aus der Nanosol-Lösung und fixierte den Silan-Film auf der Substratoberfläche. Zudem wurde der Dünnsfilm, falls erforderlich, einem Annealing-Prozess (Wärmebehandlung) unterzogen, um die gewünschten Materialeigenschaften zu erzielen.

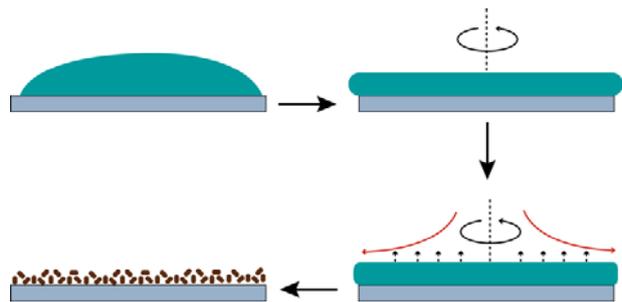


Abbildung 89. Foto des Spin-Coaters (links) und Erläuterung des Prinzips des Spin-Coating-Prozesses (rechts).

#### 9.1.5. Synthese von Polymerbürsten

Diese Synthese umfasste drei Schritte, wie in Abbildung 90 dargestellt.

- Der erste Schritt beinhaltete die Immobilisierung von Aminopropyldimethyethoxysilan (APDMES) auf der Oberfläche des Substrats (Glaskugeln, TXRF-Plättchen oder Siliciumwafer). Hierbei wurde das Substrat zunächst gereinigt und aktiviert, um eine optimale Anbindung des Silans an die entsprechende Oberfläche zu gewährleisten. Die Immobilisierung von APDMES erfolgte durch Gasphasenabscheidung nach Trocknung im Argonstrom in einem Vakuumofen für 2 Stunden. Nach dem Aufheizen auf 110  $^{\circ}\text{C}$  bildete sich nach weiteren zwei Stunden eine vollständige kovalente Bindung von APDMES an die Hydroxylgruppen auf der gewählten Oberfläche aus. Überflüssiges APDMES wurde von der Oberfläche durch Extraktion mit DCM in einem Soxhlet-Extraktor entfernt.
- Im zweiten Schritt erfolgte die Anbindung des ATRP-Initiator (BIBB) durch eine basisch katalysierte nucleophile Substitution des Stickstoffs der Aminogruppen. Dazu sind in einen 100 mL Dreihalskolben 0,0156 g (0,13 mmol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin (DMAP) eingewogen und zusammen mit 20 mL Acetonitril, 418  $\mu\text{L}$  Triethylamin und 247  $\mu\text{L}$   $\alpha$ -Bromoisobutyrylbromid (BIBB) für 10 Minuten gerührt worden. Die vorbereiteten Substrate mit APTMS wurden in einen 50 mL Kolben platziert, luftdicht mit einem Septum verschlossen und unter Stickstoffatmosphäre gesetzt.
- Unter Ausschluss von Luft wurden im dritten Schritt etwa 20 mL der Lösung mit einer Spritze injiziert zum Substrat gegeben und für 2,5 Stunden auf der Rührplatte gerührt. Anschließend wurden die Substrate zweimal mit Acetonitril und zweimal mit staubfreiem Milli-Q Wasser gewaschen und für etwa 12 Stunden in der Soxhletapparatur mit DCM extrahiert.

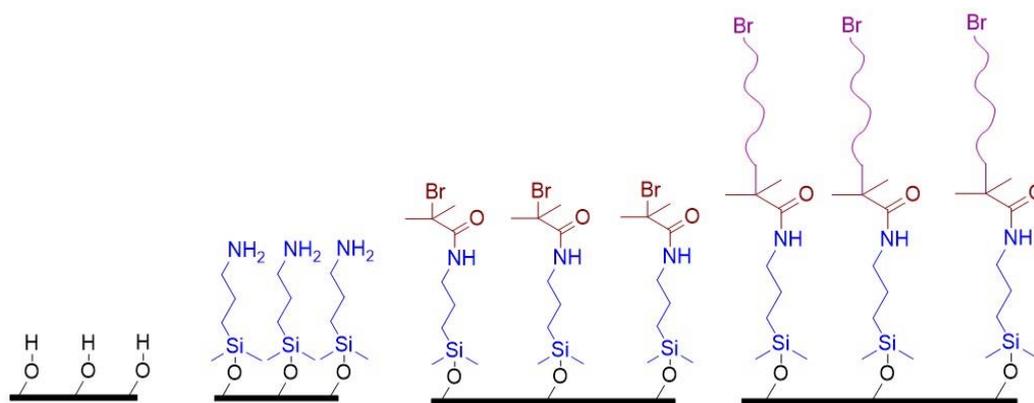


Abbildung 90. Übersicht der Synthese von PMMA-Bürsten.

### 9.1.6. Chemikalien

Tabelle 3. Verwendete Reagenzien und Materialien

Chemikalien	Reinheit	Abkürzung	Hersteller
<i>N</i> -[3-Trimethoxysilyl]propyl]ethylendiamintriessigsäure-Trinatriumsalz	45% in Wasser	AcONa-DI-AMO	abcr GmbH
3-( <i>n</i> -Butylamino)propyltrimethoxysilan	97%	Bu-APTMS	abcr GmbH
( <i>N</i> - <i>n</i> -Octyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan	95%	Oc-APTMS	abcr GmbH
Trithiocyanursäure	95%	TMT	abcr GmbH
(3-Chlorpropyl)trimethoxysilan	97%	CIPTMS	Thermo Scientific Chemicals – Alfa Aesar
1,4-Dioxan	> 99,5%	Dioxan	Carl Roth GmbH
3-Aminopropyltrimethoxysilan	96 %	APTMS	abcr GmbH
2,3-Dihydroxybenzaldehyd	97%		Merck - Sigma Aldrich
2-Pyridincarboxaldehyd	99%		Merck - Sigma Aldrich
4-Methyl-5-imidazolcarboxaldehyd	99%		Merck - Sigma Aldrich
<i>N</i> -(2-Aminoethyl)- <i>N</i> '-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin	96%	TRIAMO	Evonik Industries AG
Dimethylsulfoxid zur Synthese	> 99,5%	DMSO	Carl Roth GmbH
Triethylamin	> 99,5 %	TEA	Carl Roth GmbH
Toluol	> 99,8 %		Carl Roth GmbH
Deuteriertes Chloroform	99,9%	CDCl <sub>3</sub>	Deutero GmbH
Deuteriertes Dimethylsulfoxid	99,9%	DMSO-d <sub>6</sub>	Deutero GmbH
Deuteriumoxid	99,9%	D <sub>2</sub> O	Deutero GmbH
Deuteriertes Methanol	99,9%	CD <sub>3</sub> OD	Deutero GmbH
Ethanol zur Synthese	> 99,5%	EtOH	Thermo Scientific Chemicals - Acros Organics

<i>Ethanol</i>	Technisch	EtOH	Th. Geyer GmbH & Co. KG
<i>Magnesiumsulfat</i>	> 99%	MgSO <sub>4</sub>	Carl Roth GmbH
<i>Methanol</i>	Technisch	MeOH	Carl Roth GmbH
<i>Methanol zur Synthese</i>	> 99,5%	MeOH	Carl Roth GmbH
<i>Natriumhydroxid</i>	99%	NaOH	Carl Roth GmbH
<i>2,4-Dihydroxybenzaldehyd</i>	98%		Merck - Sigma Aldrich
<i>Wasserstoffperoxid</i>	30% in Wasser	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Carl Roth GmbH
<i>Schwefelsäure</i>	98%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Carl Roth GmbH
<i>Salzsäure</i>	37%	HCl	Carl Roth GmbH
<i>2-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd)</i>	98%		Merck - Sigma Aldrich
<i>Tetrahydrofuran</i>	>99,5%	THF	Carl Roth GmbH
<i>Diethylentriamin</i>	99%	DETA	Merck - Sigma Aldrich
<i>2-Methoxybenzaldehyd (o-Anisaldehyd)</i>	97%		Merck - Sigma Aldrich
<i>Natriumhydrid</i>	60 %ige Dispersion in Mineralöl	NaH	Merck - Sigma Aldrich
<i>Schwefelkohlenstoff</i>	99,9%	CS <sub>2</sub>	Merck - Sigma Aldrich
<i>2-Amino-3-mercaptopropionsäure (L-Cystein)</i>	98%		Thermo Scientific Chemicals - Alfa Aesar
<i>[(3-Trimethoxysilyl)propyl]bernsteinsäureanhydrid</i>	95%		TCI Belgien GmbH
<i>3-Mercaptopropyltrimethoxysilan</i>	95%	SHPTMS	abcr GmbH
<i>3-Acrylamidophenylboronsäure</i>	97%		TCI Deutschland GmbH
<i>2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin</i>	95%		abcr GmbH
<i>3-Chlor-2-hydroxypropyl-alkyl-dimethylammoniumchlorid (Quab® 342)</i>	45% in Wasser	Quab	QUAB Chemicals
<i>2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]trimethoxysilan</i>	90%	PEG-APTMS	abcr GmbH
	6-9 PEG-Einheiten	PEG-Si	
<i>Irgacure® 651</i>	60-100%		Ciba Geigy - BASF
<i>Hexadecyltriethoxysilan</i>	95%	C16-TES C16-Si	abcr GmbH
<i>Phosphate Buffer solution PH 7</i>			Honeywell Fluka™
<i>N,N-Dimethylformamid</i>	99,5%	DMF	Carl Roth GmbH

<i>Flouresceindiacetat</i> (3,6-Diacetoxyfluoran, Di-O-acetylfluorescein)		FDA	Merck - Sigma Aldrich
<i>Lipase Candida rugosa Type VII</i>	≥ 700 unit/mg solid		Merck - Sigma Aldrich
<i>α-Bromoisobutyrylbromid</i>	98%	BIBB	Merck - Sigma Aldrich
<i>4-N,N-Dimethylaminopyridin</i>	99%	DMAP	Merck - Sigma Aldrich
<i>N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin</i>	99%	PMDETA	Merck - Sigma Aldrich
<i>Kupfer(I)bromid</i>	99,9%	CuBr	Merck - Sigma Aldrich
<i>3-Aminopropyldimethylethoxysilan</i>	97%	APDMES	abcr GmbH
<i>Zinn(II)-chlorid-Dihydrat</i>	98%	SnCl <sub>2</sub>	Carl Roth GmbH
<i>Kupfer(II)-chlorid</i>	99%	CuCl <sub>2</sub>	Merck - Sigma Aldrich
<i>Chlorwasserstoff</i>	≥ 32% ul- trarein	HCl	Carl Roth GmbH
<i>Quecksilber(II)-chlorid</i>	≥ 99%	HgCl <sub>2</sub>	Carl Roth GmbH
<i>Tributylzinnchlorid</i>	96%	TBTC (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> SnCl	Merck - Sigma Aldrich

Das Lösungsmittel THF wurde mit Aluminiumoxid 90 (aktiv basisch, Korngröße 0,063-0,200 mm) sowie einem Molsieb der Firma Sigma-Aldrich getrocknet.

Das verwendete Schutzgas Stickstoff (99,998 %) wurde über die Firma *Linde* bezogen. Die Silizium-Wafer (Si-Wafer) von Active Bizz Company GmbH, Güteklasse: Prime, Dotierung: P/Bor, Orientierung: <100>, Dicke: 525 ± 25 µm, werden in rechteckige Stücke von 2 cm x 2 cm zugeschnitten.