

Analyse von Permethrin aus Holz**HPLC Verfahren mit UV- bzw. DAD-Detektor****Allgemeine Grundlagen**

Permethrin wird aus Holz mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert und mittels HPLC unter Verwendung eines externen Standards quantifiziert.

Permethrin kann auch mittels Gaschromatographie (GC-FID, GC-ECD oder GC-MS) bestimmt werden (s. Analysenblatt „Analyse von Permethrin aus Holz GC-Verfahren“).

Hinweis:

Untersuchungen zeigten, dass das Extraktionsverfahren für den Konzentrationsbereich von 200 bis 1000 mg Permethrin/kg Holz geeignet ist (s. Anhang).

Reagenzien und Geräte**Reagenzien**

1. Methanol zur Rückstandsanalyse (CAS-Nr. 67-56-1)
2. Permethrin (Gemisch aus cis- und trans-Isomeren, (CAS-Nr. 52645-53-1))
3. Acetonitril HPLC Grade (CAS-Nr. 75-05-8)
4. Wasser HPLC Grade

Geräte

1. Labormühle
2. Analysenwaage
3. Ultraschallbad
4. Verschließbare Glasgefäße
5. Glasvollpipetten
6. Kolbenhubpipetten
7. Rotationsverdampfer
8. Messkolben
9. 0,45 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter einschließlich Einwegspritzen
10. HPLC mit DAD- oder UV-Detektor

Extraktion von Permethrin aus behandeltem Holz unter Verwendung von Methanol

Zur Probenahme für Holz siehe DIN EN 212

1. Das zu untersuchende Holz wird mittels einer Labormühle auf eine Partikelgröße < 1 mm zerkleinert.
2. Etwa 2 g des gemahlene Holz werden in ein verschließbares Glasgefäß auf 2 Nachkommastellen genau eingewogen.
3. Anschließend werden 40 ml Methanol zugegeben. Das Verhältnis von Holzeinwaage zum Methanolvolumen von ca. 1:20 ist einzuhalten.
4. Die erhaltene Suspension wird bei gelegentlichem Aufschütteln 2 h im Ultraschallbad extrahiert. Die Wassertemperatur sollte 50 °C nicht übersteigen.
5. Nach Absetzen der Holzpartikel wird ein Teil der überstehenden Extraktionslösung über einen 0,45 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.
6. Die filtrierte Lösung kann normalerweise ohne weitere Bearbeitungsschritte für die Analyse verwendet werden. In Abhängigkeit von dem zu erwartenden Permethrin-Gehalt sind die Lösungen gegebenenfalls zu verdünnen oder anzureichern.

Hinweise:

Der Feuchtegehalt wird parallel an gesondertem Material bestimmt (DIN EN 212).

Die Untersuchung von unbehandeltem, naturbelassenem Holz gleicher Art ermöglicht die Bestimmung eines Blindwertes. Daneben ist die Untersuchung von Holz mit definiertem Permethrin-Gehalt zur Ermittlung einer internen Wiederfindungsrate empfehlenswert.

Quantitative Bestimmung von Permethrin im Extrakt**Durchführung / Probenvorbereitung**Reinigung der Geräte

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgt durch Waschen mit reinigungsmittelhaltigem Wasser. Danach werden die Glasgeräte mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Herstellung der Stammlösung

Die Stammlösungen werden durch Einwaage fester Substanzen höchster Reinheit hergestellt. Die Lösungen sind im Kühlschrank für maximal 3 Monate lagerfähig.

Konzentration der Stammlösung: 1000 mg/l Permethrin in Methanol

Konzentration der Kalibrierlösungen

Aus der Stammlösung werden Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentrationen in einem Bereich zwischen 10 mg/l und 50 mg/l Permethrin hergestellt.

Kalibrierung

Es erfolgt eine Mehrpunkt-Kalibrierung mit mindestens 3 Konzentrationen.

Analyse mittels HPLC

HPLC-Bedingungen (Beispiel)

Instrument:	HPLC mit Autosampler					
Säule:	Hypersil RP 18; 120-3 ODS, 250 x 4 mm, 3 µm (Thermo Hypersil-Keystone) oder vergleichbare Säule					
Autosampler:	Injektionsvolumen: 10 µl					
Detektorparameter:	UV-Detektor oder DAD, Wellenlänge 210 nm					
Elution: Gradient						
Zeit (min)	4	6	16	20	21	25
% Acetonitril	70	70	90	90	70	70
% H ₂ O	30	30	10	10	30	30
Flussrate:	1,0 ml/min					
Retentionszeit:	13,8 - 15,2 min					
Temperatur:	25°C (Raumtemperatur)					

Folgende Messungen sind durchzuführen:

- Blindwert: Permethrinfreies Holz / Methanolextrakt
- Kalibrierlösungen
- Probenextrakte

Auswertung

Es erfolgt eine Mehrpunkt-Kalibrierung mit den Standardlösungen und anschließend wird der Permethringehalt der Probenextrakte über die zuvor erstellte Kalibriergerade bestimmt.

Berechnung des Gehaltes an Permethrin:

$$C_{\text{Perm}} = \frac{a_{\text{Perm}} \times V}{m_H} \times F \quad [\text{mg/kg}]$$

C _{Perm}	Massekonzentration an Permethrin im Holz [mg/kg]
a _{Perm}	gemessene Konzentration im Analysenextrakt [µg/ml]
V	Extraktionsvolumen [ml]
m _H	Einwaage an Holzspänen (berechnete Trockenmasse) [g]
F	Verdünnungs- bzw. Konzentrierungsfaktor

In einem Vergleichsversuch wurde eine Wiederfindungsrate von 97 ± 6 % ermittelt (s. Anhang).

Diese Version des Analysenblattes* wurde erstellt durch

Bornkessel C., Wegner R., MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde
Fischer M., Institut für Holztechnologie (IHD), Dresden
Fürhapper Ch., Prantl S., Holzforschung Austria, Wien
Gunschera J., Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig
Drescher P., Härtner H., RÜTGERS Organics GmbH, Mannheim
Hill R., Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, TU Darmstadt
Melcher E., Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg
Schoknecht U., Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Wilken U., Bernhard Remmers Institut für Analytik GmbH, Lönigen
Wittenzellner J., BASF Wolman GmbH, Sinzheim
Wobst M., Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Braunschweig

* Die Firmenbezeichnungen wurden gegenüber der Ausgabe 12/2012 im März 2017 aktualisiert.



Anhang	Permethrin	Stand 12/2012 Seite 5 von 8
---------------	-------------------	--------------------------------

<p>CAS-Nr. : 52645-53-1</p> <p>Summenformel : C₂₁H₂₀Cl₂O₃</p> <p>M : 391,3 g/mol</p>	
--	--

Allgemeine Information

Chemische Bezeichnung

IUPAC : 3-Phenoxybenzyl(1RS,3RS;1RS,3RS)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate

CA : (3-Phenoxyphenyl)methyl-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate

Synonyme : ---

Wirkung : Insektizid

übliche Anwendungs-

konzentrationen : 0,01 - 2,5 %

Kennzeichnung (GHS) : Xn, N

Chemisch-physikalische Daten

Schmelzpunkt : 34 - 35 °C

63 – 65 °C cis-Isomere

44 – 47 °C trans-Isomere

Siedepunkt : 200 °C bei 0,1 mm Hg (0,133 hPa)

Dampfdruck : 2,9 x 10⁻³ mPa (25 °C) cis-Isomere

9,2 x 10⁻⁴ Pa (25 °C) trans-Isomere

Löslichkeit (g/l) bei RT : 6 x 10⁻⁶ in Wasser (pH 7, 20 °C)

0,0002 (25 °C) cis-Isomere in Wasser (25 °C)

0,00013 (25 °C) trans-Isomere in Wasser (25 °C)

258 in Methanol (25 °C) >1000 in n-Hexan (25 °C)

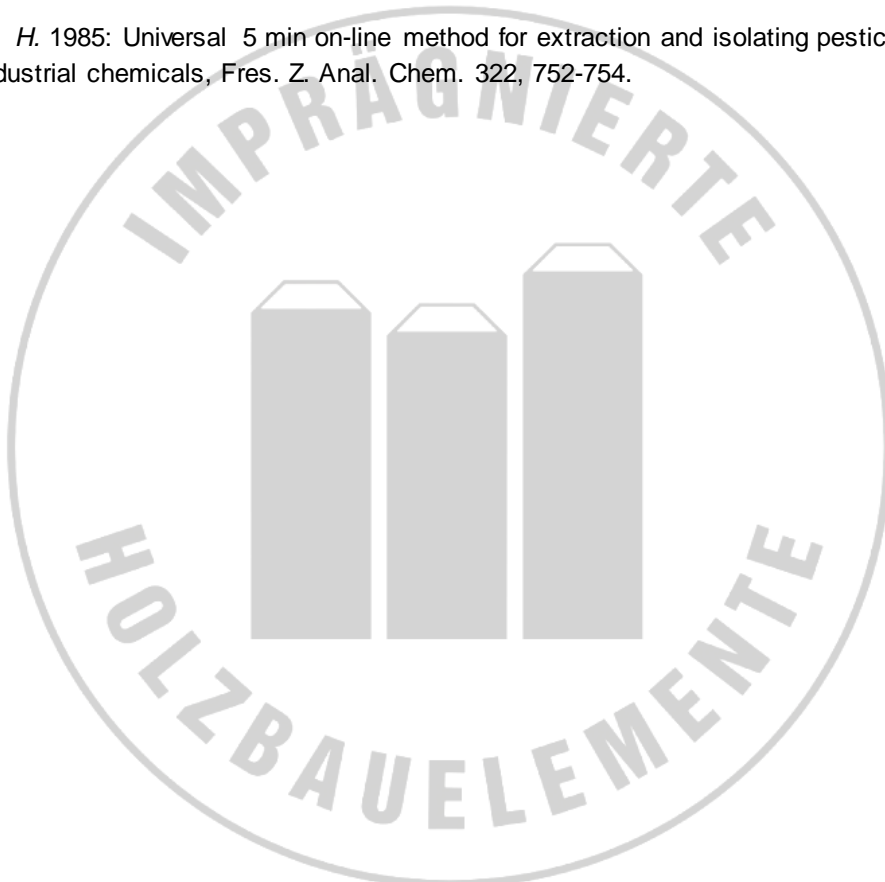
>1000 in Xylol (25 °C)

Stabilität : thermostabil (>2 Jahre bei 50 °C), stabiler in sauren als in alkalischen Medien, DT₅₀ 50 d (pH 9, 25 °C), stabil bei pH 5 und 7 (25 °C), optimale Stabilität bei pH 4, geringfügiger photochemischer Abbau im Labor

Quelle: The Pesticide Manual, Ed. CDS Tomlin, Published by British Crop Protection Council, Fifteenth Edition 2009

Literaturangaben

- DIN EN 212:2003-09: Holzschutzmittel – Allgemeine Anleitung für die Probenahme und Proben-
vorbereitung von Holzschutzmitteln und von behandeltem Holz für die Analyse; Deutsche
Fassung EN 212:2003.
- AWPA A 42-08: Standard Method for Determination of Technical Permethrin and Permethrin Isomers
by HPLC Using UV Detection
- Class, T.J.* 1992: Gaschromatographische Bestimmung von Pyrethroiden in Innenräumen, in: Buch
der Umweltanalytik, Band 4, S. 124-127, GIT-Verlag.
- Class, T.J.; Kintrup, J.* 1991: Pyrethroids as household insecticides: analysis, indoor exposure and
persistence, *Fres. Z. Anal. Chem.* 340, 446-453 Methode: Adsorption auf Silicagel, Extraktion
bzw. Verdünnen mit Ethylacetat, Bestimmung mit GC/FID und GC/ECD.
- Kikta, E.J.; Shierling J.P.* 1978: The liquid chromatographic assay of permethrin, *J. Chromatogr.* 150,
229-232.
- Schoknecht, U.; Fühapper, C.; Gunschera, J.; Härtner, H.; Hill, R.; Melcher, E.; Schwarz, G.;
Spetman, P.; Wilken, U.; Wittenzellner, J.; Wobst, M.* 2008: Bestimmung von Permethrin in Holz
– Ergebnisse von Vergleichsanalysen, *Holz als Roh- und Werkstoff* 66, 57-61.
- Siebers, J.; Nolting, H.G.* 1982: Analysenmethode zur Bestimmung von Pyrethroiden in verschiedenen
pflanzlichen Lebensmitteln, Wasser und Boden, *Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzd.* 34,166-
170.
- Steinwandter, H.* 1985: Universal 5 min on-line method for extraction and isolating pesticide residues
and industrial chemicals, *Fres. Z. Anal. Chem.* 322, 752-754.



Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen

Zeitraum: Februar 2005 bis August 2005

Untersuchungsmaterial: Permethrin-dotiertes Fichtenholzpulver

Sollwert: 221 mg/kg (bezogen auf die Trockenmasse)

Tabelle: Übersicht über die mittels HPLC durchgeführten Analysen
Für den Versuch festgelegte Parameter: 1 g Holzmehl/20 ml Methanol, 1 h Ultraschall

Labor	Ergebnis in mg/kg
L1	198
L2	215
L3	227
L4	212
L5	232
L6	208
Mittelwert in mg/kg	215
Mittelwert in % vom Sollwert	97
Standardabweichung in mg/kg	12
Standardabweichung in %	6

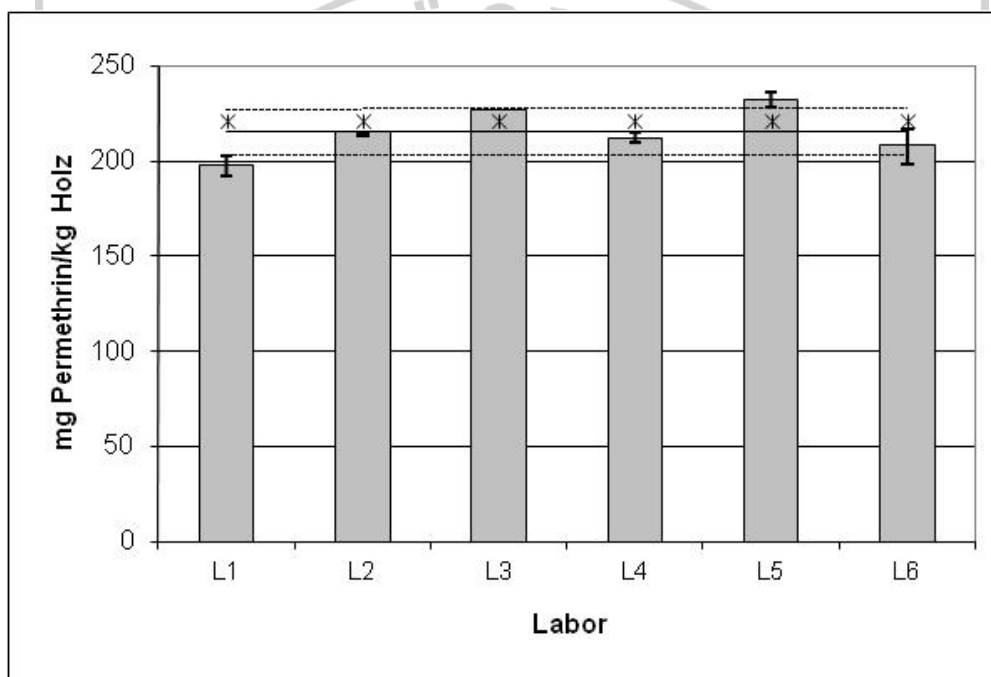


Abbildung: Analyseergebnisse der beteiligten Laboratorien. Die Säulen zeigen die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien. Die durchgezogene Linie zeigt den Mittelwert aller Ergebnisse, die gestrichelten Linien kennzeichnen die einfache Standardabweichung. Der Sollwert ist mit * dargestellt.

Teilnehmer*

Gunschera, J., Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig
Melcher, E., Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg
Schoknecht, U., BAM Bundesanstalt für Materialforschung u. -prüfung, Berlin
Wilken, U., Bernhard Remmers Institut für Analytik GmbH, Lönningen
Wittenzellner, J., BASF Wolman GmbH, Sinzheim
Wobst M., Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Braunschweig

* Die Firmenbezeichnungen wurden gegenüber der Ausgabe 12/2012 im März 2017 aktualisiert.

GÜTEZEICHEN

