

Analysenblatt	Propiconazol	Stand 01/2013 Seite 1 von 8
---------------	--------------	--------------------------------

Analyse von Permethrin aus Holz

GC-Verfahren mit MS-Kopplung

Allgemeine Grundlagen

Propiconazol wird aus Holzspänen mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert und mittels Gaschromatographie mit MSD unter Verwendung eines internen Standards quantifiziert.

Propiconazol kann auch mittels ECD (siehe CEN/TR 16420) bzw. mittels HPLC, unter Verwendung eines externen Standards quantifiziert werden (siehe Analysenblatt „HPLC-Verfahren mit UV-Detektor“).

Im Assessment Report (Anhang I der Europäischen Biozidrichtlinie 98/8/EG) wird GC/FID zur Analyse des technischen Wirkstoffs genannt, GC/NPD, GC/ECD, HPLC/UV und LC-MS/MS werden zur Analyse von Rückständen und Abbauprodukten vorgeschlagen.

Hinweis:

Das Verfahren ist in einem Konzentrationsbereich von 2 mg bis 500 mg/kg Holz anwendbar. Vor der Quantifizierung (SIM) ist die aktuelle Retentionszeit für Propiconazol mittels Totalionenstrom (TIC) zu bestimmen.

Reagenzien und Geräte

Reagenzien

1. Methanol zur Rückstandsanalyse (CAS-Nr. 67-56-1)
2. Aceton zur Rückstandanalyse (CAS-Nr. 67-64-1)
3. n-Hexan zur Rückstandsanalyse (CAS-Nr. 110-54-3)
4. Propiconazol (CAS-Nr. 060207-90-1)
5. Hexachlorbenzol (HCB, CAS 118-74-1) oder Azaconazol (CAS 60207-31-0) interner Standard

Geräte

1. Labormühle
2. Analysenwaage
3. Ultraschallgerät
4. Verschließbare Glasgefäße
5. Glasvollpipetten
6. Kolbenhubpipetten
7. Messkolben
8. PTFE-Spritzenvorsatzfilter 0,45 µm, einschließlich Einwegspritzen

Extraktion von Propiconazol aus behandeltem Holz unter Verwendung von Methanol

Zur Probenahme für Holz siehe DIN EN 212: 2003-09

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.¹⁾
4. Die erhaltene Suspension wird abgedeckt und für zwei Stunden im Ultraschallbad bei ca. 50 °C extrahiert.
5. Nach Abkühlen und Absetzen der Holzpartikel wird ein Teil der überstehenden Extraktionslösung über einen 0,45 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.
6. Die filtrierte Lösung kann i.d.R. ohne weitere Bearbeitungsschritte für die gaschromatografische Analyse verwendet werden. In Abhängigkeit von dem zu erwartenden Propiconazol – 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 Propiconazol-Gehalt zur Ermittlung einer internen Wiederfindungsrate empfehlenswert.

In früheren vergleichenden Untersuchungen wurde ein Verhältnis Holz-Einwaage zu Methanol-Volumen von 1:10 verwendet (siehe „Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen“)

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

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgt durch Waschen mit reinigungsmittelhaltigem und destilliertem Wasser sowie anschließendes Spülen mit Aceton.

Herstellung der Stammlösung

Die Stammlösungen werden durch Einwaage fester Substanzen höchster Reinheit hergestellt und im Kühlschrank dunkel aufbewahrt.

Konzentration der Stammlösungen:

- Analysenstandard: Propiconazol in Methanol: 0,2 mg/ml
- Interner Standard: Hexachlorbenzol in n-Hexan: 0,1 mg/ml

Konzentration der Kalibrierlösungen

Aus den Stammlösungen werden durch Verdünnen Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen, in einem Bereich zwischen 5 mg/l und 40 mg/l Propiconazol hergestellt.

Kalibrierung

Es erfolgt eine externe Kalibrierung unter Verwendung eines internen GC – Standards. Dazu werden 1 ml der Propiconazol – Standardlösung jeweils mit 50 µl der HCB- bzw. Azaconazol-Standardlösung versetzt.

Analyse mittels GC/MS

GC – Bedingungen (Beispiel)

- GC mit Probenwechsler und split/splitless Injektion
- Trennsäule: HP-5, Länge 30 m, i.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
- Trägergas: Helium (0,9 ml/min)
- Injektion: 1 µl, 250 °C
- Temperaturprogramm: 100 °C (1 min), 12°C/min, 260 °C (5 min)
- Detektor: MSD HP 5972 Series, 280 °C; SIM-Mode Propiconazol (m/e = 173, 259, 261), Hexachlorbenzol (m/e = 284, 286, 249)

Folgende Messungen sind durchzuführen:

- Blindwert: Propiconazolfreies Holz / Methanolextrakt
- Kalibrierlösungen
- Probenextrakte



Auswertung

Es wird eine Mehrpunkt-Kalibriergerade mit den Standardlösungen erstellt und anschließend der Propiconazolgehalt der Probenextrakte mit dieser Kalibriergeraden bestimmt.

Berechnung des Gehaltes an Propiconazol:

$$C_{\text{Propic}} = \frac{a_{\text{Propic}} \times V}{m_{\text{H}}} \times F \quad [\text{mg/kg}]$$

C_{Propic}	Massekonzentration an Propiconazol im Holz [mg/kg]
a_{Propic}	gemessene Konzentration im Analysenextrakt [$\mu\text{g/ml}$]
V	Extraktionsvolumen [ml]
m_{H}	Einwaage an Holzspänen (berechnete Trockenmasse) [g]
F	Verdünnungs- bzw. Konzentrierungsfaktor

Die Wiederfindungsrate bewegt sich üblicherweise zwischen 100 und 105 %.

Diese Version des Analysenblattes* wurde erstellt durch

Bornkessel, C., 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 u. -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 01/2013 im Januar 2019 aktualisiert.

Anhang	Propiconazol	Stand 01/2013 Seite 5 von 8
---------------	---------------------	--------------------------------

CAS-Nr.	: 60207-90-1	
Summenformel:	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	
M	: 342,22 g/mol	

Allgemeine Information

Chemische Bezeichnung

<i>IUPAC</i>	:	(±)-1-[2-(2,4-Dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole
<i>CA</i>	:	1-[[2-(2,4-Dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazole
<i>Synonyme</i>	:	Wocosen, R 49362 (IRG)
<i>Wirkung</i>	:	Fungizid
<i>übliche Anwendungskonzentrationen:</i>	:	0,2 – 4,5 % in wässrigen und lösemittelhaltigen Systemen
<i>Kennzeichnung (GHS)</i>	:	Xn, N

Chemisch-physikalische Daten

<i>Schmelzpunkt</i>	:	bei Zimmertemperatur flüssig
<i>Siedepunkt</i>	:	> 250 °C bei Normaldruck
<i>Dampfdruck</i>	:	5,6 · 10 ⁻⁵ Pa bei 25 °C
<i>Löslichkeit (g/l) bei RT</i>	:	0,1 in Wasser, 47 in n-Hexan, sehr leicht löslich in Methanol, Aceton, 2-Propanol, Toluol
<i>Stabilität</i>	:	hydrolyse-, thermo- und UV-stabil

Daten aus dem Assessment Report zur Aufnahme in den Anhang I der BPD und aus „The Pesticide Manual“, Ed. CDS Tomlin, Published by British Crop Protection Council, Fifteenth Edition 2009

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.

DIN 38 407 Teil 2 (1993): Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen.

DIN ISO 14 507 (1996): Bodenbeschaffenheit - Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden.

Assessment Report Propiconazole Product-type 8 (Wood Preservatives) dated 29.11.2009; Inclusion of active substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. <http://ec.europa.eu/environment/biocides/>

AWPA A 28-08: Standard method for determination of propiconazole and tebuconazole in wood, in waterborne formulations and in treating solutions by HPLC.

CEN/TR 16420: 2012: Analytical Method for the Analysis of Propiconazole in Treated Wood

DFG (1991): Organochlor- und Organophosphorverbindungen sowie stickstoffhaltige und andere Pflanzenschutzmittel. - Deutsche Forschungsgemeinschaft: Mitteilung VI der Senatskommission für Pflanzenschutz, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel - Methodensammlung der Arbeitsgruppe Analytik - Methode S 19

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

Armstrong S. D. (1999): Microwave-assisted extraction for the isolation of trace systemic fungicides from woody plant materials, Dissertation Blacksburg, Virginia (Download unter: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-060899-161452/unrestricted/Diss.pdf>)

Horn W., Brakemeier A., Salthammer T., Marutzky R. (1993): Thermal and photochemical degradation of wood preservatives. *Fresenius Environm. Bull.* 2, 576-581

Horn W., Marutzky, R.; Wahlmann, J.-P. 1993: WKI/Abschlußbericht: Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Holzschutzmittelwirkstoffen bzw. deren Abbauprodukten in der Luft von Wohngebäuden

Horn W., Marutzky R. (1994): A rapid pyrolytical method for the determination of wood preservatives in treated wood, *Fres. Z. Anal. Chem.* 348, 832-845

Petrowitz H.-J., Wagner M. (1992): Nachweis von Fungiziden in Holzproben, *Prakt. Schädlingsbekämpfer* 6, 140-141

Schoknecht U., Gunschera J., Marx H.-N., Marx G., Peylo A., Schwarz G. (1998): Holzschutzmittelanalytik. Daten- und Literaturzusammenstellung für Wirkstoffe in geprüften Holzschutzmitteln. Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, 156 S.

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

Valcke A. R. (1989): Suitability of propiconazole (R 49362) as a new-generation fungicide. IRG/WP/3529

Valcke A. R., Stevens M. (1991): Stability, performance and distribution of propiconazole (R 49362) in acceleratedly aged wood, IRG/WP/3647

Valcke A. R., van Leemput L. (1990): Current models used by the European Health Authorities to evaluate the volatilization of active ingredients from treated wood used in inside dwellings. A case study: Volatilization of azaconazole and propiconazole from treated wood, IRG/WP/3565

Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen

Zeitraum: Mai bis Oktober 2006, Vorversuch für einen CEN-Ringversuch

Untersuchungsmaterial: dotiertes Fichtenholzmehl

Sollwert: 415 mg/kg

Tabelle: Übersicht über die mittels Gaschromatographie durchgeführten Analysen

Für den Versuch festgelegte Parameter: 1 g Holzmehl/10 ml Methanol,

1 h Ultraschall bei 50 °C, ca. 2 ml Extrakt durch 0,45 µm PTFE filtrieren

Labor-Nr.	Detektor	Ergebnis in mg/kg
L1	MS	415
L2/a	ECD	392
L2/b	FID	559
L3	MS	429
L4	MS	434
L5	ECD	404
L6	MS	404
L7	FID	489
L8/a	ECD	429
L8/b	ECD*	439
L8/c	FID*	547
Mittelwert in mg/kg ohne GC/FID-Analysen		418
Mittelwert in % vom Sollwert		101
Standardabweichung in mg/kg		17
Standardabweichung in %		4

* verlängertes Temperaturprogramm, bei dem Isomere getrennt werden

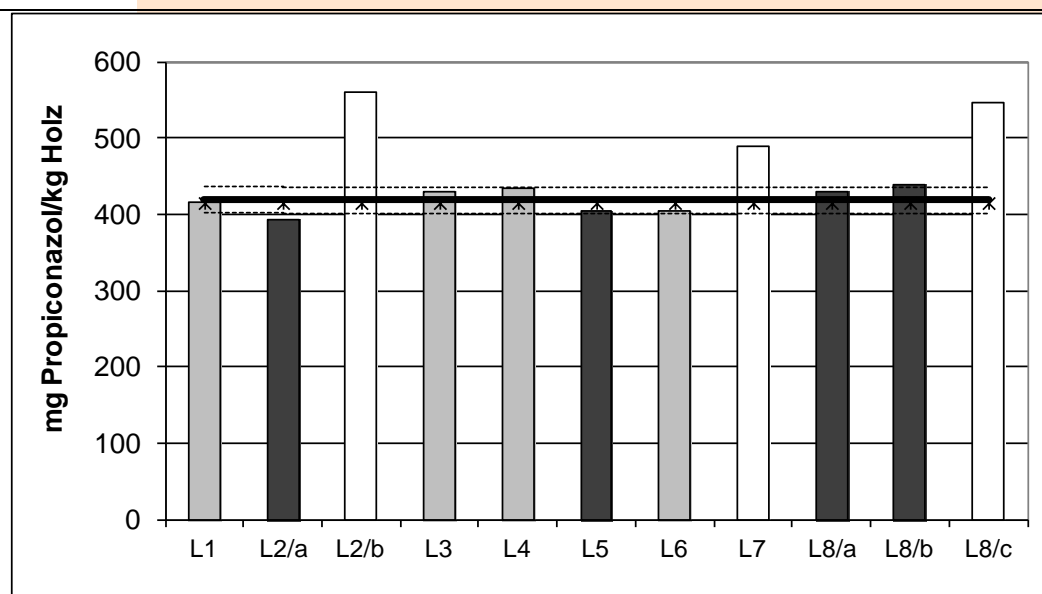


Abbildung: Analysenergebnisse der beteiligten Laboratorien. Die Säulen zeigen die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien (GC/MS: hellgrau, GC/ECD: dunkelgrau, GC/FID: weiß), die durchgezogene Linie zeigt den Mittelwert aller Ergebnisse, die gestrichelten Linien kennzeichnen die einfache Standardabweichung. Der Sollwert ist mit * dargestellt.

Teilnehmer*

Bornkessel, C., MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde
Fürhapper, Ch., Holzforschung Austria, Wien
Gunschera, J., Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig
Hill, R., Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, TU Darmstadt
Melcher, E., Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg
Schoknecht, U., Bundesanstalt für Materialforschung u. -prüfung (BAM), Berlin
Wilken, U., Bernhard Remmers Institut für Analytik GmbH, Lönningen
Witzenzellner, J., BASF Wolman GmbH, Sinzheim

* Die Firmenbezeichnungen wurden gegenüber der Ausgabe 01/2013 im Januar 2019 aktualisiert.