

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

Analyse von Permethrin aus Holz

HPLC-Verfahren mit UV - Detektor

Allgemeine Grundlagen

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

Propiconazol kann auch mittels Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) unter Verwendung eines internen Standards bzw. mit Elektroneneinfangdetektor (siehe Analysenblatt „GC-Verfahren mit massenselektivem Detektor“ bzw. CEN/TR 16420) quantifiziert werden.

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 30 mg bis 600 mg/kg Holz anwendbar.

Reagenzien und Geräte

Reagenzien

1. Methanol zur Rückstandsanalyse (CAS-Nr. 67-56-1)
2. Acetonitril für HPLC (CAS-Nr. 75-05-8)
3. Ammoniumcarbonat (CAS-Nr. 10361-29-2)
4. Propiconazol (CAS-Nr. 060207-90-1)

Geräte

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

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.
4. Die erhaltene Suspension wird abgedeckt und für zwei Stunden im Ultraschallbad bei ca. 50 °C extrahiert.
5. Nach 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 HPLC-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.

Quantitative Bestimmung von Propiconazol 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 maximal ein Jahr lagerfähig.

Konzentration der Stammlösung: 1000 mg/l Propiconazol in Methanol

Konzentration der Kalibrierlösungen

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

Kalibrierung

Es erfolgt eine Mehrpunkt-Kalibrierung mit mindestens 3 Konzentrationen.

Analyse mittels HPLC

HPLC-Bedingungen (Beispiel)

Instrument:	HPLC mit Probenwechsler						
Säule:	10 cm stainless steel column (I.D. = 4.6 mm) gefüllt mit Xterra MS C18 (3,5 µm) oder vergleichbare C18 Säule						
Laufmittel:	A = 0,5 % w/v (NH ₄) ₂ CO ₃ in H ₂ O, B = CH ₃ CN						
Elution:	Gradient						
	Zeit (min)	0	5	6	8	9	11
	% A	50	50	10	10	50	50
	% B	50	50	90	90	50	50

Injektionsvolumen: 15 µl

Flussrate: 1,5 ml/min

UV- Detektor: 225 nm

Retentionszeit: RT = 4 min

Temperatur: 25 °C

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:

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

C_{Propic} Massekonzentration an Propiconazol im Holz [mg/kg]

a_{Propic} gemessene Konzentration im Analysenextrakt [µg/ml]

V Extraktionsvolumen [ml]

m_H Einwaage an Holzspänen (berechnete Trockenmasse) [g]

F Verdünnungs- bzw. Konzentrierungsfaktor

Die Wiederfindungsrate lag in einem früheren Vergleichsversuch bei 95 +/- 11 %.

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
Witzenzellner, 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

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

Chemisch-physikalische Daten

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

Anhang	Propiconazol	Stand 01/2013 Seite 6 von 8
---------------	---------------------	--------------------------------

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: <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

Zeitraum: Juli bis Oktober 2001

Untersuchungsmaterial: dotiertes Fichtenholzmehl

Sollwert: 58 mg/kg

Tabelle: Übersicht über die durchgeführten Analysen

Für den Versuch festgelegte Parameter: 2 g Holzmehl/50 ml Methanol, 1 h Ultraschall, Extrakt über Natriumsulfat oder 0,45 µm PTFE filtern, Abweichungen sind dargestellt

Labor Nr.	Extraktion	Messverfahren	Detektor	Ergebnis in mg/kg	
				alle Messverfahren	nur HPLC
L1/a	Methanol, Ultraschall	GC	ECD	57	
L1/b	Methanol, Ultraschall	HPLC	UV	59	59
L1/c	Aceton, Ultraschall	GC	ECD	55	
L1/d	Aceton, Ultraschall	HPLC	UV	59	59
L2/a	Methanol, Ultraschall	HPLC	UV	48	48
L3	Methanol, Ultraschall	GC	MS	49	
L4	Toluol mit H ₂ SO ₄ ; Ultraschall und Schüttler	GC	MS	81	
Mittelwert in mg/kg				58	55
Mittelwert in % vom Sollwert				100	95
Standardabweichung in mg/kg				11	6
Standardabweichung in %				19	11

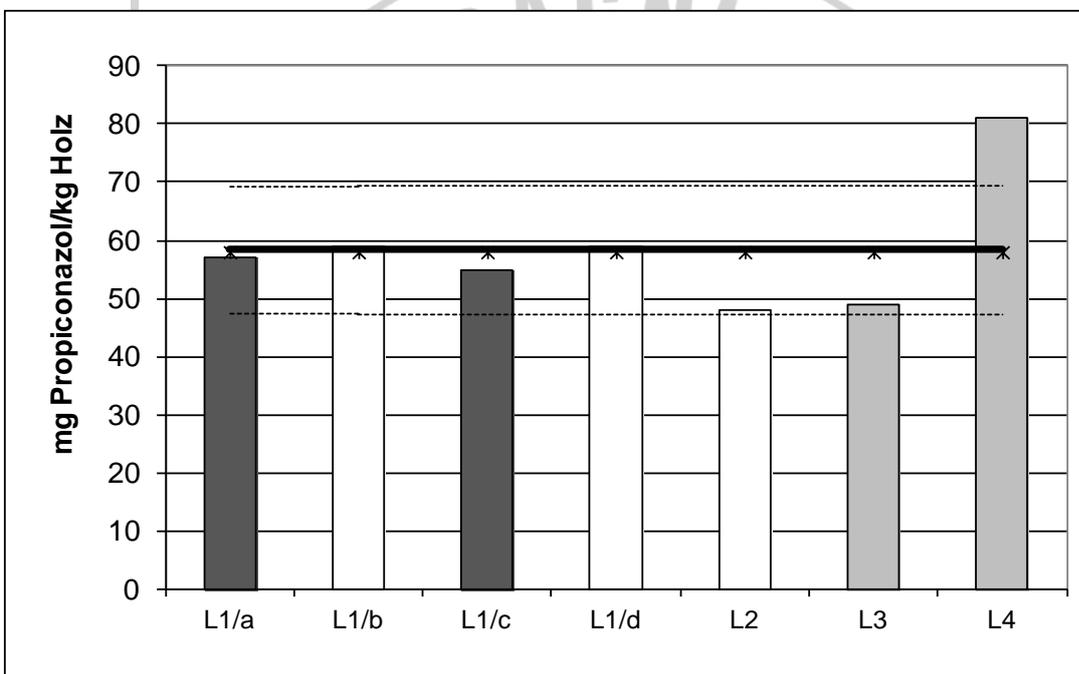


Abbildung: Analyseergebnisse der beteiligten Laboratorien. Die Säulen zeigen die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien (HPLC/UV: weiß, GC/ECD: dunkelgrau, GC/MS: hellgrau.), die durchgezogene Linie zeigt den Mittelwert aller Ergebnisse, die gestrichelten Linien kennzeichnen die einfache Standardabweichung.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

Teilnehmer*

Bornkessel, C., MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde
Gunschera, J., Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig
Schoknecht, U., Bundesanstalt für Materialforschung u. -prüfung (BAM), Berlin
Wittenzellner, J., BASF Wolman GmbH, Sinzheim

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

GÜTEZEICHEN

