

Analysenblatt	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 1 von 9
----------------------	--	-----------------------------

Analyse von QAV aus Holz
Titration nach Extraktion aus Holz in Anlehnung an EN ISO 2871-2
Allgemeine Grundlagen Quartäre Ammoniumverbindungen werden aus Holzspänen mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert und mittels Titration quantifiziert. Die quartäre Ammoniumverbindung (kationische Verbindung) wird durch Titration mit einer anionischen Maßlösung (Natriumlaurylsulfat) unter Zufügen einer Mischung eines kationischen (Dimidymbromid) und eines anionischen Farbstoffes (Disulfinblau) quantitativ erfasst. Die Titration wird hierbei in einem 2-Phasen-System Wasser/Chloroform durchgeführt. Die kationischen Verbindungen bilden mit Disulfinblau ein Salz, welches sich in der organischen Phase löst und diese blau färbt. Am Äquivalenzpunkt verdrängt der anionische Standard den anionischen Farbstoff aus dem Chloroform-löslichen Salz, wodurch die blaue Farbe aus der organischen Phase verschwindet. Gleichzeitig tritt der anionische Farbstoff in die wässrige Phase über. Über den Äquivalenzpunkt hinaus zugesetzte anionische Maßlösung bildet mit dem kationischen Farbstoff ein Salz, welches sich im Chloroform löst und dieses rotviolett färbt. Alternativ zur 2-Phasen-Titration kann die quantitative Bestimmung von QAV auch durch potentiometrische Titration erfolgen. Hierzu wird eine „Ionic Surfactant Electrode“ bzw. eine „NIO Surfactant Electrode“ verwendet. Mögliche Analysemethoden werden in AWP Standard A36-14 oder A37-14 beschrieben. Hinweis: Das Verfahren ist in einem Konzentrationsbereich von 250 bis 1500 mg/kg Holz anwendbar. Kationische Tenside oder andere Disulfinblau-aktive Verbindungen werden ebenfalls von diesem Verfahren erfasst und können zu falsch positiven Befunden führen. Der exakte Gehalt an QAV im Holz kann nur ermittelt werden, wenn die Molekülmasse der untersuchten quartären Ammoniumverbindung bekannt ist.
Reagenzien und Geräte Reagenzien 1. Methanol zur Analyse (CAS-Nr. 67-56-1) 2. Chloroform zur Analyse (CAS-Nr. 67-66-3) 3. Dimidymbromid (CAS-Nr. 518-67-2) 4. Disulfinblau VN 150 (CAS-Nr. 129-17-9) 5. Ethanol zur Analyse (CAS-Nr. 64-17-5) 6. Dodecylsulfat-Natriumsalz für Tensiduntersuchungen (CAS-Nr. 151-21-3) 7. Hyamine® 1622 (CAS-Nr. 121-54-0) 8. Schwefelsäure Selectipur 96 % (CAS-Nr. 7664-93-9) 9. 1 N Salzsäure, TitriPUR® (CAS-Nr. 7647-01-0)

Analysenblatt	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 2 von 9
----------------------	--	-----------------------------

Geräte

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

Extraktion von quartären Ammoniumverbindungen 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 kleiner 2 mm zerkleinert.
2. In Abhängigkeit von der Probenmenge werden 5 bis 10 g des gemahlenen Holzes in einem geeigneten Mess- oder Erlenmeyerkolben eingewogen.
3. Danach wird die zehnfache Masse an Methanol bezogen auf die Holzeinwaage zugegeben.
4. Anschließend wird die Probe mit 1 ml 1 N Salzsäure versetzt [Masse an Methanol + Salzsäure ergibt m_G in Gleichung (3)]. Danach wird der Kolben abermals gewogen.
5. Die Probe wird für eine Stunde im Ultraschallbad extrahiert.
6. Zum Absetzen der Holzpartikel lässt man die Probe für mindestens 12 h (vorzugsweise über Nacht) bei Raumtemperatur stehen.
7. Anschließend wird die Probe erneut gewogen. Ein Verdampfungsverlust wird durch Zugabe von Methanol z. A. ausgeglichen.
8. Die überstehende Lösung wird über einen 0,45 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.
9. Danach werden in Abhängigkeit von dem zu erwartenden QAV-Gehalt 10 - 30 g der klaren Lösung zur Titration abgenommen.

Hinweise:

Da eine vollständige Extraktion Voraussetzung für eine einwandfreie QAV-Analytik ist, sollte parallel auch Material mit bekanntem QAV-Gehalt untersucht werden.

Die verwendeten Glasgeräte sind vorab gründlich zu reinigen, vorzugsweise mit Ethanol zur Analyse.

Bei geringeren Einwaagen an Holz ist diese Vorschrift entsprechend anzupassen.

Analysenblatt	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 3 von 9
---------------	--	-----------------------------

Quantitative Bestimmung von QAV im Extrakt

Maßlösung

Herstellung der 0,0005 M Natriumlaurylsulfat-Lösung und deren Faktorbestimmung:

1,44 g Natriumlaurylsulfat werden in einem 1 l Messkolben in entionisiertem Wasser gelöst. Hiervon werden 100 ml entnommen und in einem zweiten 1 l Messkolben mit entionisiertem Wasser aufgefüllt (0,0005 M Natriumlaurylsulfat-Lösung).

Durch Auflösung von 2,241 g Hyamine® 1622 in 1 l entionisiertem Wasser wird eine 0,005 M Hyamine® 1622 - Lösung hergestellt. Hiervon werden ebenfalls 100 ml entnommen und in einem zweiten 1 l Messkolben mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. 20 ml der verdünnten Hyamine® 1622-Lösung werden vorgelegt und mit 0,0005 M Natriumlaurylsulfat-Lösung titriert.

Der Faktor der Natriumlaurylsulfat-Lösung wird aus dem Verbrauch gemäß Gleichung (1) berechnet.

$$f = \frac{20 \text{ ml}}{V_{\text{NaLS}}} \quad (1)$$

V_{NaLS} Verbrauch an Natriumlaurylsulfat-Lösung [ml]

f Faktor der Natriumlaurylsulfat-Lösung

Säureindikator-Lösung

0,5 ± 0,005 g Dimidymbromid werden in ca. 30 ml einer heißen, 10 %igen (V/V) ethanoli-schen Lösung gelöst. Analog werden 0,25 ± 0,005 g Disulfonblau VN 150 gelöst. Anschlie-ßend werden die separat hergestellten Lösungen vereinigt und mit der wässrigen, ethano-lischen Lösung auf 250 ml aufgefüllt. Hiervon werden 20 ml zur Herstellung der Indikatorlösung in einen 500 ml Messkolben überführt, der bereits 200 ml entionisiertes Wasser enthält. Nach Zugabe von 20 ml 2,5 M Schwefelsäure wird mit entionisiertem Was-ser aufgefüllt.

Die Indikatorlösung ist vor Sonnenlicht geschützt aufzubewahren.

Titration

In Abhängigkeit von der zu erwartenden Konzentration werden max. 30 g Extrakt in einem Erlenmeyerkolben mit Stopfen oder einen 100 ml Standzylinder mit Stopfen oder 125 ml Scheidetrichter eingewogen und 20 ml entionisiertes Wasser zugegeben. Die Lösung wird anschließend mit 15 ml Chloroform und 10 ml Säureindikator-Lösung versetzt. Die Titration erfolgt mit der 0,0005 M Natriumlaurylsulfat-Lösung. Nach jeder tropfenweisen Zugabe der Titrationslösung ist kräftig zu schütteln und zu warten, bis sich beide Phasen wieder getrennt haben. Kurz vor dem Umschlag (Äquivalenzpunkt) färbt sich die wässrige Phase hellgrün, während bei Überschreitung des Äquivalenzpunktes sich die organische Phase rotviolett färbt. Aus dem Verbrauch der Natriumlaurylsulfat-Lösung kann der Gehalt an QAV gemäß den Gleichungen (2) und (3) berechnet werden.

Analysenblatt	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 4 von 9
----------------------	--	-----------------------------

Auswertung

Berechnung des Gehaltes an quartären Ammoniumverbindungen:

$$QAV_L = \frac{V_{NaLS} * c_{NaLS} * f * M_{QAV}}{m_e} \quad (2)$$

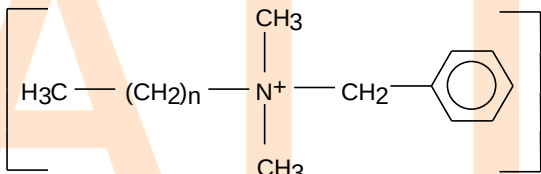
$$QAV_H = \frac{QAV_L * m_G}{m_H} \quad (3)$$

QAV_L	=	Gehalt in der Lösung (Extrakt)	[g/kg]
V_{NaLS}	=	Verbrauch an Natriumlaurylsulfat-Lösung	[ml]
c_{NaLS}	=	Molarität der Natriumlaurylsulfat-Lösung	[mol/l]
f	=	Faktor der Natriumlaurylsulfat-Lösung	
M_{QAV}	=	Molekülmasse der quartären Ammoniumverbindung	[g/mol]
m_e	=	Vorlage an Extrakt	[g]
QAV_H	=	Menge an QAV je kg Holz	[g/kg]
m_G	=	Gesamtmenge an Extraktionsmittel	[g]
m_H	=	Einwaage an Holzspänen	[g]

Diese Version des Analysenblattes wurde erstellt durch

Drescher P: Rütgers Organics GmbH, Mannheim
Fischer M: Institut für Holztechnik GmbH (IHD), Dresden
Fürhapper C: Holzforschung Austria, Wien
Gunschera J: Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Braunschweig
Hanenkamp H: Bernhard-Remmers-Institut für Analytik (BRIfA), Lönigen
Hellkamp S: Kurt Obermeier GmbH, Bad Berleburg
Hill R: Staatliche Materialprüfungsanstalt, Darmstadt
Klose J: MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde
Melcher E: Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg
Schoknecht U: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Wegner R: MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde
Wittenzellner J: Wolman Wood and Fire Protection GmbH, Sinzheim

Anhang	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 5 von 9
---------------	--	-----------------------------

CAS-Nr.	: 8001-54-5 68424-85-1 ¹⁾ 68391-01-5 ¹⁾	
Summenformel	: variiert je nach C-Kettenlänge	
M	: ca. 350 g/mol bei n = 12	
n:	siehe Bemerkungen ²⁾	

Allgemeine Information

Chemische Bezeichnung:

IUPAC	: N-Alkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchlorid
Synonyme	: BAC, Benzalkoniumchlorid
Wirkung	: Fungizid, Bakterizid, Algizid
übliche Anwendungskonzentrationen	: 5 - 75 % in wasserlöslichen Konzentraten
Kennzeichnung (GefstoffV)	: GHS 05, 09, 07

Chemisch-physikalische Daten

Schmelzbereich	: 29 – 30 °C ³⁾
Siedepunkt	: keine Angabe; Zersetzung > 150 °C ³⁾
Dampfdruck	: 4,22*10 ⁻³ Pa bei 50 °C ³⁾ , (extrapoliert)
Löslichkeit bei Raumtemperatur	: mit Wasser, Alkalien, niederen Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Ketonen unbegrenzt mischbar, in Aromaten wenig, in unpolaren Kohlenwasserstoffen praktisch nicht löslich
Stabilität	: stabil bei pH 1 bis 12, empfindlich gegenüber Anionen, starken Oxidationsmitteln und organischen Substanzen

Bemerkungen

- 1) 8001-54-5 gilt allgemein; 68424-85-1 für C(12-16); 68391-01-5 für C(12-18) - Alkyl-dimethylbenzylammoniumchloride
- 2) C8 - C18 in unterschiedlichen Anteilen
- 3) Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market, *Inclusion of active substances in Annex I to Directive, 98/8/EC*, Assessment Report, Alkyl (C12-16) dimethylbenzyl ammonium chloride, Product-type 8 (Wood preservative), June 2015

Anhang	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 6 von 9
---------------	--	-----------------------------

Zitierte bzw. weiterführende Literaturangaben

- Arens M, Schneeweis G (1990): Zweiphasentitration kationenaktiver Tenside – Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 108. Mitteilung: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, 81. Mitteilung: Analyse von grenzflächenaktiven Stoffen XIII. Fat Sci. Technol. 92, 26-28
- ASTM-Standard D 5584-94: Standard test methods for chemical analysis of ammoniacal copper quat, type B (ACQ-B) (for didecyldimethylammoniumchlorid)
- AWPA-Standard A16-22: Standard method for determination of Didecyldimethyl ammonium compounds in treated wood by HPLC
- AWPA-Standard A18-18: Standard for determination of quaternary ammonium compounds in wood by 2-phase titration
- AWPA-Standard A36-20: Standard for determination of quaternary ammonium compounds in wood by potentiometric back-titration using sodium lauryl sulphate and Hyamine 1622
- AWPA-Standard A37-17: Standard for determination of quaternary ammonium compounds in wood and wood treating solutions by potentiometric titration using sodium tetraphenylborate
- Butcher JA (1985): Benzalkonium chloride (an AAC preservative): Criteria for approval, performance in service, and implications for the future. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Pres. IRG/WP/3328, 12p.
- Chen T, Dwyre-Gygax CR, Daniels CR, Breuil C (1998): Evaluation of an enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA) for quantifying DDAC in industrial treating solutions. Wood Science and Technology 32, 287-296
- DIN-Fachbericht CEN/TR 15314 (2006): Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten - Quantitative Bestimmung von quartären Ammoniumverbindungen in Holz
- Doyle AK, Ruddick JNR (1994): The micro-distribution of alkylammonium compounds in ponderosa pine sapwood. Holzforschung 48, 106-112
- Drysdale JA (1983): A technique for measuring preservative loss or redistribution during leaching. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Pres. IRG/WP/2199, 11p.
- EN ISO 2871 Teil 2 (1994): Tenside – Waschmittel-Bestimmung der kationaktiven Substanz. Teil 2: Kationaktive Substanz niedriger Molmasse (zwischen 200 und 500)
- Kim YS (1991): Measurement of electrokinetic potential to evaluate adsorption of quaternary ammonium salt. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Pres. IRG/WP/3672, 12p.
- Klotz H (1987): Bestimmung kationischer Tenside in der Umwelt. Tenside Surfactants Detergents 24, 370-373
- Kupfer W (1982): Spurenanalytik von kationischen Tensiden unter den speziellen Bedingungen im Wasser und Abwasser. Tenside Detergents 19, 158-161

Analysenblatt	Quartäre Ammoniumverbindungen (QAV)	Stand 2022 Seite 7 von 9
----------------------	--	-----------------------------

Melcher E, Bornkessel C, Gunschera J, Hamberg R, Härtner H, Marx H-N, Schoknecht U, Wittenzellner J (2002): The quantitative determination of quaternary ammonium compounds in treated timber - Results of an extended round robin test. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Pres. IRG/WP/02-20240, 11p.

Meyer RC (1980): Determination of benzalkonium chloride by reversed-phase high-pressure liquid chromatography. J. Pharmaceut. Sciences 10/69, 1148-1150

Ng L-K, Hupé M, Harris AG (1986): Direct gas chromatographic method for determining the homologue composition of benzalkonium chlorides. J. Chromatography 351, 554-559

Pico Y, Font G, Moltó JC, Mañes J (2000): Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides. J. Chromatography A 885, 251-271

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.

Waters J, Kupfer W (1976): The determination of cationic surfactants in the presence of anionic surfactant in biodegradation test liquors. Anal. Chim. Acta 85, 241-242



Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen (IRG/WP/02-20240)

Zeitraum: 2001
 Untersuchungsmaterial: dotiertes Fichtenholzmehl, gemahlen auf < 0,5 mm
 Sollwert: 1000 bzw. 220 mg Benzalkoniumchlorid je kg Holz

Tabelle1: Übersicht über die mittels Titration durchgeführten Analysen für Testmaterial mit 1000 mg/kg

Labor-Nr.	Ergebnis in mg/kg
L1	1031
L2	1016
L3	957
L4	935
L5	929
L6	1017
L7	1015*
L8	940
Mittelwert in mg/kg	980
Mittelwert in % vom Sollwert	98
Standardabweichung in mg/kg	40,7
Relative Standardabweichung in %	4,2

* Extraktion wie im Analysenblatt beschrieben, quantitative Bestimmung per photometrischer Bestimmung. Der Wert wurde in die Auswertung mit einbezogen.

Tabelle 2: Übersicht über die mittels Titration durchgeführten Analysen für Testmaterial mit 220 mg/kg

Labor-Nr.	Ergebnis in mg/kg
L1	234
L2	240
L3	217
L4	168
L5	203
L6	115**
L7	349*
Mittelwert in mg/kg	218
Mittelwert in % vom Sollwert	99
Standardabweichung in mg/kg	66,8
Relative Standardabweichung in %	30,6

* Extraktion wie im Analysenblatt beschrieben, quantitative Bestimmung per photometrischer Bestimmung. Der Wert wurde in die Auswertung mit einbezogen.

** Extraktion mit essigsauerm Ethanol per Soxhlet

Anmerkung: teilweise wurden von einzelnen Teilnehmern Daten mit verschiedenen Methoden ermittelt. Sofern dies der Fall war, wurde für o. g. Statistik das Ergebnis aus der hier beschriebenen Methode verwendet.

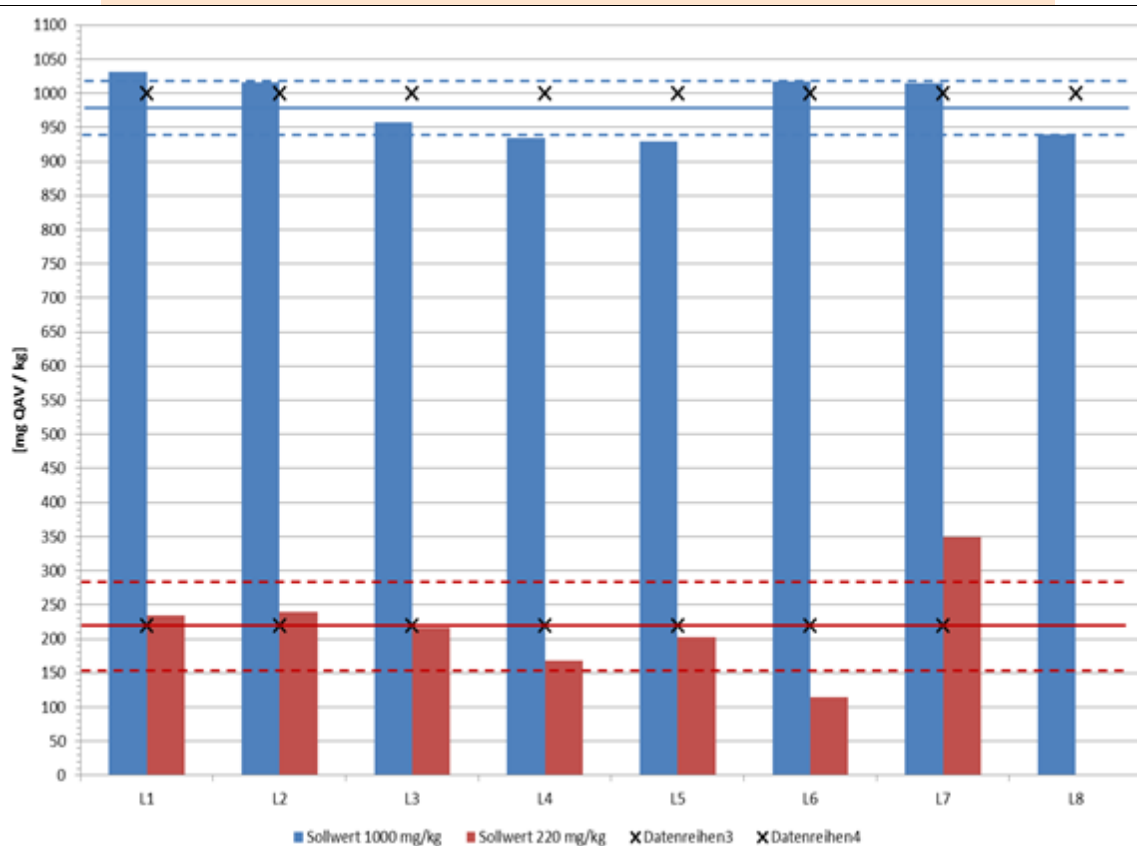


Abbildung: Analysenergebnisse aus 2 Ringversuchen der beteiligten Laboratorien. Die Säulen zeigen die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien (Sollwert 1000 mg/kg: blau, Sollwert 220 mg/kg: rot), die durchgezogene Linie zeigt den Mittelwert aller Ergebnisse, die gestrichelten Linien kennzeichnen die einfache Standardabweichung. Der Sollwert ist mit x dargestellt.

Die Wiederfindungsrate für die Ergebnisse aus Tabelle 1 beträgt 95 - 105 %. Die Ergebnisse aus Tabelle 2 belegen, dass die Methode für Einbringmengen < 200 mg/kg nicht geeignet ist.

Teilnehmer

Bornkessel C: MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde

Gunschera J: Fraunhofer WKI, Braunschweig

Hamberg R: Remmers Baustofftechnik GmbH, Lönningen

Härtner H: Rütgers Organics GmbH, Mannheim

Marx H-N: Bühl Vimbuch

Melcher E: Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg

Schoknecht U: Bundesanstalt für Materialforschung u.-prüfung (BAM), Berlin

Wittenzellner J: BASF Wolman GmbH, Sinzheim

Wobst M: Materialprüfanstalt für das Bauwesen, TU Braunschweig