

**Zur Analytik der organischen Komponente von
Bis-(N-cyclohexyl-diazeniumdioxy)-Kupfer in Holz mittels
Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
(DTD-GC-MS)**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Biologie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Peter Jüngerl
aus Lutherstadt Wittenberg

Hamburg 2002

Genehmigt vom
Fachbereich Biologie
der Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. O. Schmidt

Weitere Gutachter der Dissertation:
Herr Professor Dr. U. A. Th. Brinkman

Tag der Disputation: 10. Juli 2002

Hamburg, den 21. Juni 2002



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Udo Wienand".

Professor Dr. U. Wienand
Dekan

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand am Ordinariat für Holzbiologie der Universität Hamburg in Verbindung mit dem Institut für Holzbiologie und Holzschutz der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg, von Juni 1997 bis November 2001. Während dieser Zeit wurde ich von zahlreichen Personen unterstützt, denen ich meinen Dank ausdrücken möchte:

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. E. Melcher für seine stete Diskussionsbereitschaft und seine vielfältigen Anregungen während der gesamten Arbeit, wobei sein persönlicher Einsatz und die immerwährende Hilfe zu dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Dr. R.-D. Peek danke ich herzlich für die Themenstellung, die koordinierende Betreuung, viele Anregungen, die Sicherstellung meiner Finanzierung sowie sein starkes Engagement und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. O. Schmidt bedanke ich mich herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit, die Freiräume in der inhaltlichen Gestaltung der Arbeit und vor allem für die intensive Unterstützung in der Schlußphase. Gern denke ich an die zahlreichen Gespräche, die über inhaltliche Fragen des Holzschutzes hinausgingen.

Großen Dank schulde ich den Herren W. Hettler und Dr. J. Wittenzellner der Dr. Wolman GmbH, Sinzheim, für die Bereitstellung von Versuchsmaterial, die Durchführung von Analysen sowie die konstruktive Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich Herrn H.-P. Tablack (ATAS Deutschland GmbH, Magdala), Herrn Dr. H. Stewig (Axel Semrau GmbH, Berlin) und Herrn Dr. A. Bruchmann (Axel Semrau GmbH, Sprockhövel) für die stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei Fragen zur Analysentechnik. Herrn S. de Koning (ATAS International B.V., Veldhoven/Niederlande) danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung von Analysen.

Herrn Prof. Dr. M. Fröba und seiner Mitarbeiterin Frau U. Sazama, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, gilt mein Dank für thermoanalytische Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. Udo A. Th. Brinkman von der Freien Universität Amsterdam danke ich für seine Mühe.

Den Herren Prof. Dr. Dr. W. Liese und Dr. H. Willeitner danke ich für stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Dr. O. Faix vom Ordinariat für Holztechnologie der Universität Hamburg danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Besonders gedankt sei den Mitarbeitern des Arbeitsbereiches Holzschutz Herrn B. Ziegler und Frau K. Brandt für die Hilfe bei der Versuchsdurchführung und Diskussion analytischer Fragen sowie Frau F. Büschelberger, Frau K. Behrmann, Herrn Dr. H. Leithoff und Frau M.-T. Lenz für die hilfsbereite Zusammenarbeit.

Herrn Dr. U. Schmitt und Frau T. Potsch danke ich für ihre Unterstützung bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie Frau C. Waitkus für die Anfertigung von Photographien.

Den nicht genannten Mitarbeitern des Instituts für Holzbiologie und Holzschutz danke ich für vielfältige Hilfestellungen im Laboralltag und gute Gespräche.

Hamburg, 18. März 2002

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einführung und Zielsetzung	1
1.1 Bedeutung von Kupfer-HDO im Holzschutz.....	3
1.2 Bedeutung der Kupfer-HDO-Analytik.....	5
1.3 Stand der Kupfer-HDO-Analytik	7
1.4 Ansatz zur HDO-Analytik.....	8
2 Material und Methoden.....	11
2.1 Material	11
2.1.1 Kupfer-HDO als Feststoff	11
2.1.2 HDO-haltige Flüssigkeiten	12
2.1.3 Holz	14
2.2 Methoden	15
2.2.1 Bestimmung der Holztrockenmasse und des Holzfeuchtigkeitsgehaltes	15
2.2.2 Tränkung von Holz.....	15
2.2.3 Instrumentelle Analytik zur Bestimmung von Kupfer in Lösungen und in Holz.....	17
2.2.4 Photometrische Bestimmung von HDO in Lösungen.....	19
2.2.5 Instrumentelle Analytik zur Bestimmung von HDO in Holz	20
2.2.5.1 Analysenvorbereitung	21
2.2.5.2 Probenvorbereitung.....	21
2.2.5.3 Beschickung des Gerätes	22
2.2.5.4 Steuergerät zur Thermodesorption.....	22
2.2.5.5 Gaschromatograph	23
2.2.5.6 Massenspektrometer.....	24
2.2.5.7 Steuerung des Systems und Auswertung der Daten	24
3 Untersuchungen und Ergebnisse.....	26
3.1 Untersuchungen zur Charakterisierung von festem Kupfer-HDO.....	26
3.1.1 Photometrie	26
3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenmikroanalyse.....	28
3.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen.....	31
3.1.4 Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie	35

3.2	Untersuchungen zum Nachweis von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS	40
3.3	Untersuchungen zur Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS	52
3.3.1	Thermodesorptionstemperatur als Analysenparameter	56
3.3.2	Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit	58
3.3.3	Einfluss einer thermischen Vorbehandlung des Probenmaterials	59
3.3.4	Einfluss der Feuchte des Probenmaterials	62
3.3.5	Bestimmung der Thermodesorptionsrate	66
3.3.6	Untersuchungen an Konzentrationsreihen HDO-haltigen Holzes	69
3.3.7	Untersuchungen am Beispiel verschiedener Wolmanit®-Produkte.....	71
3.3.8	Herstellung HDO-haltiger Standards	72
3.3.8.1	Bestimmung von Kupfer in Tränklösungen.....	73
3.3.8.2	Bestimmung von Kupfer in imprägniertem Holz.....	75
3.3.8.3	Bestimmung von HDO in Tränklösungen	77
3.3.8.4	Tränkungen von Holz zur Herstellung von Standards.....	81
3.3.8.5	Überprüfung des HDO-Gehaltes in Standards mittels HPLC.....	87
3.3.9	Beispiele für die Kalibrierung.....	89
3.3.10	Vergleichsmessungen zwischen HPLC und DTD-GC-MS.....	92
3.4	Beispiele für die Anwendung der DTD-GC-MS-Methode zur Bestimmung von HDO in Holz und Holzwerkstoffen	95
3.4.1	Übertragung der Methode auf Geräte der Typen DTD-GC-(quadrupol)-MS und DTD-GC-FID.....	95
3.4.2	Untersuchung zur radialen Verteilung von Kupfer-HDO an Laborproben	103
3.4.3	Untersuchungen der radialen Verteilung von Kupfer-HDO an Holz in Praxisdimensionen	106
3.4.4	Untersuchungen an bewitterten Proben	113
3.4.4.1	Proben ohne Erdbodenkontakt.....	113
3.4.4.2	Proben mit Erdbodenkontakt.....	118
3.4.5	Untersuchungen an extrahiertem Holz mittels DTD-GC-MS.....	123
3.4.6	Untersuchungen zum Nachweis von HDO in Holzwerkstoffen	125
4	Diskussion	128
5	Zusammenfassung	145
6	Literatur.....	147

1 Einführung und Zielsetzung

Unsere heutige Welt ist geprägt durch „... steigende Qualitätsanforderungen an die laufend erzeugten Produkte, die ständige Suche nach Prozessen hoher Effektivität und höherer Produktivität, die Optimierung bekannter Prozesse und die Entwicklung neuer Materialien mit verbesserten und bestimmbarer Eigenschaften ...“ (KOCH 2001). Auch vollzieht sich in den letzten Jahrzehnten eine Verschiebung der Schwerpunkte vom Material- zum Gesundheits- und Umweltschutz (WILLEITNER 1973; 1980; LIESE 1989). Diese Schwerpunkte sind in den Regelungen für die bauaufsichtliche **Zulassung von Holzschutzmitteln** für den baulichen Holzschutz berücksichtigt, und es sind Nachweise hinsichtlich der Wirksamkeit (DIN EN 599-1 1996) sowie eine gesundheitliche und umweltbezogene Bewertung (UBA 1999) vorgesehen.

Die **Wirksamkeit** wird ausschließlich mittels biologischer Prüfungen nachgewiesen (z.B. DIN EN 113 1986; DIN EN 47 1988; DIN EN 252 1989).

Für die **gesundheitliche und umweltbezogene Bewertung** müssen physikalisch-chemische Kenngrößen, wie Schmelzpunkt, Dampfdruck, Löslichkeitsverhalten, ökotoxikologische Untersuchungen mit aquatischen und terrestrischen Organismen erfolgt sein sowie Daten hinsichtlich der Wirkstoffabgabe an die Umwelt bzw. das Verhalten in der Umwelt und auch zur Abfallentsorgung vorliegen (UBA 1999). MARUTZKY (1990) stellte fest, dass die „... Holzschutzmittel der Zukunft ... sich ... auch durch Umweltfreundlichkeit bei der Entsorgung ...“ auszeichnen sollten. Dass die Entsorgung der imprägnierten Produkte zunehmend bedacht wird, zeigten unter anderem die Arbeit von VOß (1998) zur Entsorgung schutzmittelbehandelter Althölzer sowie auch Untersuchungen zur Schnellerkennung von Holzschutzmitteln in Altholz (LAY und STOCK 2001). Verfahren für die **Bestimmung der Eindringtiefe und Aufnahmemenge des Holzschutzmittelproduktes im Holz** sind laut DIN EN 599-2 (1995) vom Hersteller zur Verfügung zu stellen. Der Stellenwert der Analytik wurde jedoch im Holzschutzmittelbereich nochmals verstärkt mit dem Inkrafttreten der Biozidrichtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten am 24. Mai 1998 (DENGG 2000). Diese Richtlinie verlangt unter anderem für die Zulassung von Produkten Verfahren zur Bestimmung und Analyse des Biozidproduktes. „... Der Umsetzungstermin für die Biozidrichtlinie (13. Mai 2000) war nicht einzuhalten. ...“ (DENGG 2000), so dass die Umsetzung zur Zeit andauert (DEUTSCHER BUNDESTAG 2002). Vorrangiges Ziel und Grundlage für die Zulassung sind somit, das behandelte Produkt in seinen Gebrauchseigenschaften genau

einschätzen zu können. Dies beinhaltet neben den bisher vorgeschriebenen Nachweisen auch Datenmaterial für die behandelten Produkte und erfordert Analysemethoden für den Nachweis von Wirkstoffen im Holz. Während für die seit Jahrzehnten eingesetzten anorganischen Holzschutzmittelkomponenten zahlreiche Analysenvorschriften zur Verfügung stehen, sind für die organischen Wirkstoffe vergleichsweise wenige Methoden bekannt (vgl. SCHOKNECHT et al. 1998).

Die Methoden für **anorganische Holzschutzmittelkomponenten**, wie Chrom, Kupfer, Arsen, Bor und Fluor, reichen von qualitativen Nachweisen mittels Farbreagenzien bis zu quantitativen Analysenvorschriften und betreffen die Matrices Holz, Formulierungen, Wasser und Boden. Häufig existieren sogar für eine Substanz mehrere Verfahren. Ein Beispiel stellt Kupfer dar, welches nach Holzaufschluss entweder mittels Photometrie oder Atom-Absorptions-Spektralphotometrie (AAS) quantitativ erfasst werden kann (DIN 52161-7 1985).

Zur Bestimmung organischer Substanzen werden gängige Techniken, wie Gaschromatographie oder Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie eingesetzt, wobei die Analyse organischer Komponenten in komplexer Matrix oft eine umfangreiche Probenvorbereitung erfordert (ROBBAT et al. 1992). Für den Nachweis **organischer Holzschutzmittelwirkstoffe** in Holz sind daher oftmals aufwendige Verfahren, beispielsweise Extraktion, Reinigung und Derivatisierung, durchzuführen (vgl. z.B. LORENZ et al. 1985; BUTTE und WALKER 1992; PETROWITZ et al. 1992; PETROWITZ und WAGNER 1992; CUI und RUDDICK 1994; REZZONICO 1995; LOCONTO et al. 1998; FERLAZZO 1999).

Für **metallorganische Holzschutzmittel** und deren Nachweis in fester Matrix, wie Holz oder Boden, bestehen Defizite (vgl. SCHOKNECHT et al. 1998; GUNSCHERA 2000). So bereitet bei N-cyclohexyl-diazeniumdioxy-Verbindungen (HDO), die als Kupfer-, Kalium- oder Aluminiumsalze angewendet werden, der Nachweis der organischen Komponente in komplexer Matrix Schwierigkeiten.

Zu Beginn dieser Arbeit war für den Nachweis von HDO in Holz keine Analysemethode bekannt. Es sollte deshalb eine Methode erarbeitet werden, die systematische Untersuchungen, beispielsweise zum Eindringverhalten von HDO in Holz, ermöglicht. Da die Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (DTD-GC-MS) in eigenen Vorversuchen vielversprechende Ergebnisse gezeigt hatte, wurde diese Methodik als Analysetechnik gewählt.

Das Ziel dieser Arbeit bestand deshalb darin, Möglichkeiten und Grenzen einer Bestimmung von HDO am Beispiel des Kupfer-HDO im Holz unter Verwendung der DTD-GC-MS zu untersuchen.

1.1 Bedeutung von Kupfer-HDO im Holzschutz

Die chemische Struktur von HDO war lange Zeit unklar und zunächst einer N-Nitrosohydroxylamin-Struktur zugeordnet (WOHL 1894). Schon bald wurde die Hydroxidiazoniumstruktur diskutiert (ANGELI 1896), diese jedoch erstmals 1979 von HICKMANN et al. belegt und später von KLEBE et al. (1996) bestätigt. Heute werden HDO-Verbindungen in Form ihrer Aluminium-, Kalium- und Kupfersalze zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen als vorbeugend wirkende Mittel eingesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1: HDO-Verbindungen und deren Verwendung (GÖTTSCHE und MARX 1989; DIBt 2001)

Verbindung	zugelassen seit	Verwendung zum Schutz von
Kalium-HDO	1967	Holzwerkstoffen
Aluminium-HDO	1970	Holz ohne Erdkontakt
Kupfer-HDO	1988	Holz ohne und mit Erdkontakt

Das **Kaliumsalz**, N-cyclohexyl-diazoniumdioxy-Kalium mit den Handelsnamen Xyligen[®] 25 oder Xyligen[®] 30 (BASF 1998), findet lediglich als Sonderpräparat zur Herstellung von Holzspanplatten und Bau-Furniersperrholzplatten Anwendung. Das **Aluminiumsalz**, Tris-(N-cyclohexyl-diazoniumdioxy)-Aluminium mit der Bezeichnung Xyligen[®] Al, wurde seinerzeit von PETROWITZ und WAGNER (1981) „... zu den hervorragenden Neuentwicklungen von Fungiciden der jüngsten Zeit ...“ gezählt und wird heute zum Schutz von Holz nur ausserhalb des Erdkontaktes verwendet (DIBt 2001).

Zum Schutz von Holz mit Erdkontakt haben Kupferverbindungen Bedeutung, da Moderfäulepilze, die Holz auch unter extremen ökologischen Bedingungen abbauen können, empfindlich auf Kupfer reagieren (u.a. SCHMIDT 1994). Damit erklärt sich eine **breite Anwendung von Kupfer-HDO**, Bis-(N-cyclohexyl-diazoniumdioxy)-Kupfer, für den Schutz von Holz sowohl ohne und als auch mit Erdkontakt (DIBt 2001). Die mit Kupfer-HDO behandelten Produkte finden beispielsweise im Garten- und Landschaftsbau als Holzdecks, Holzpflaster, Lärmschutzwände, Palisaden, Pergolen, Pfosten, Stufen, Zäune oder Überdachungen ihre Verwendung (Abbildung 1).



Abbildung 1: Beispiele für die Verwendung von mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz als Decks (A), Palisaden (B) und Pflaster (C), (verändert nach Dr. WOLMAN GmbH 1995a)

Laut aktuellem „Holzschutzmittelverzeichnis“ (DIBt 2001) sind für eine Imprägnierung von Holz bei Verwendung des Holzes bei stärkster Beanspruchung „dauernder Erdkontakt oder ständige Befeuchtung“ derzeit 45 Produkte vom Deutschen Institut für Bautechnik zugelassen. Hiervon sind 30 Produkte chromathaltig, 14 gehören zur Schutzmittelgruppe chromfreie Cu-Präparate, hiervon 7 Kupfer-HDO-haltig, eines ist ein Steinkohlenteer-Imprägnieröl.

Der Einsatz chromathaltiger Holzschutzmittel wird seit langem vornehmlich unter dem Gesichtspunkt des Arbeitsschutzes diskutiert (vgl. MARX und WACHE 1990; EHRENTREICH 1991; MARX 1991; ROCKTÄSCHEL 1993; RHEKER 1998). Chromate, welche die Wirkstoffe im Holz durch Reaktionen fixieren (vgl. DAHLGREN und HARTFORD 1972a, 1972b; PIZZI 1982; JORGE et al. 1999; KAZI et al. 2000; BULL 2001), sind in der VI-wertigen Form (Cr^{VI}) als kanzerogen eingestuft, und zur Zeit ist die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 618 (1997) maßgebend. Auch wenn Kupfer-HDO-haltige Mittel vom Beraterkreis Toxikologie des Ausschuss für Gefahrstoffe als geeigneter **Ersatzstoff für chromathaltige Produkte** eingestuft (TRGS 618 1997) sind, fehlen für ein Chromatverbot bisher die Rechtsgrundlagen. Diskussionen hinsichtlich der Verwendung schwermetallhaltiger Holzschutzmittel werden auch auf internationaler Ebene geführt (EVANS 2001). Verwendungsverbote können jedoch erst dann erfolgen, wenn geeignete Alternativen Anwendung finden.

Lang bekannte Alternativen zum Holzschutz mit Bioziden sind die Aspekte der natürlichen Dauerhaftigkeit zahlreicher Hölzer (vgl. LIESE 1961, BECKER 1961; RAPP und AUGUSTA 2000; VENÄLÄINEN et al. 2001) und das Bedenken des konstruktiven, organisatorischen Holzschutzes (u.a. WILLEITNER 1984). In diesen Zusammenhang

gehören ebenfalls Bestrebungen zu einem biologischen Holzschutz durch den Einsatz von antagonistischen Pilzen und Bakterien oder ihrer Wirkstoffe zum Schutz vor Fäulnispilzen oder Holzverfärbenden Pilzen (Übersichten bei WÄLCHLI und TSCHOLL 1975; WÄLCHLI 1982; SCHMIDT 1994) sowie auch die Behandlung nicht-dauerhafter Holzarten mit Kerninhaltsstoffen (z.B. BECKER 1963). Die im Labor und zum Teil im Pilotmaßstab erfolgversprechenden Ansätze haben jedoch bisher keine nennenswerte praktische Anwendung gefunden.

In jüngerer Zeit werden weitere, zum Teil länger bekannte alternative Schutz- und Behandlungsverfahren von Holz intensiv bearbeitet (vgl. MILITZ 2000). Beispielsweise dürften Acetylierung (vgl. BECKERS et al. 1994), Harzbehandlungen (vgl. MILITZ 1993; RAPP 1999), Hitzebehandlungen (vgl. BURO 1954; LEITHOFF und PEEK 1998; KAMDEM et al. 2002) und Öl-Hitzebehandlungen (vgl. SAILER 2001) an Bedeutung gewinnen.

Obwohl zahlreiche jüngere Arbeiten auf den Ersatz von Bioziden Bezug nehmen (z.B. WÄLCHLI und TSCHOLL 1975; WÄLCHLI 1982; WILLEITNER 1984; LEIßE 1992) betonte WILLEITNER (1999) „... von einem `Holzschutz ohne Chemie´ (sind) beachtliche Fortschritte zu erwarten ... (die) ... den chemischen Holzschutz in vielen Bereichen einschränken, ... ihn aber nicht vollständig ersetzen. ... Daher wird der chemische Holzschutz ... seine Bedeutung behalten.“

1.2 Bedeutung der Kupfer-HDO-Analytik

Kupfer-HDO wird unter Verwendung von organischen Lösevermittlern (BASF 1975; Dr. WOLMAN GmbH 1986) in gelöster Form in das Holz eingebracht, wobei die basischen Lösungen durch das saure Holz mit $\text{pH} = 3,3 - 6,4$ (FENGEL und WEGENER 1984) allmählich neutralisiert werden und das Kupfer-HDO auszufallen beginnt (GÖTTSCHE und MARX 1989). Dieses Modell wird bisher für die Erklärung einer Fixierung von Kupfer-HDO im Holz herangezogen. Die Gültigkeit des Modells zur Ausfällung von Kupfer-HDO in Holz ist zunächst an die Tatsache gebunden, dass während der Tränkung eine gleichartige **Wirkstoffaufnahme** von Kupfer und HDO durch das Holz erfolgt. Dass dies jedoch nicht uneingeschränkt gegeben ist, zeigten für verschiedene Mehrkomponentenholzschutzmittel bereits Untersuchungen von BUCHWALD und METZNER (1977), GÖTTSCHE (1982), JANSEN et al. (1985) und JÜNGEL (1997).

Im weiteren dürfen das Kation (Kupfer) und das Anion (HDO) im Holz nicht räumlich voneinander getrennt vorliegen. Dies ist nur dann gegeben, wenn beide Komponenten ein gleichartiges **Eindringverhalten** zeigen. Die Bedeutung einer Eindringtiefenbestimmung wird durch die Ergebnisse von SCHOKNECHT und BERGMANN (2000) deutlich, die für Tebuconazol und Propiconazol zeigten, „... dass bei Tauchbehandlungen in vielen Fällen nur wenig Wirkstoff in die Zone von 1-2 mm und darüber hinaus eindringt ...“, oder für eine Holzschutzmittelformulierung mit Kupfer / quartäre Ammoniumverbindung feststellten, „...dass die Wirkstoffe ab der Zone 1-2 mm sehr unregelmäßig eindringen ...“. Für eine Beurteilung der Qualität der Schutzmittelbehandlung sind demzufolge sowohl für Kupfer als auch für HDO entsprechende Analysen notwendig, wobei unter Berücksichtigung der Anforderungen von DIN EN 351-1 (1995) bereits semi-quantitative Analysen eine sichere Aussage erlauben würden.

Bedeutung haben auch Untersuchungen zu Schutzmittelverlusten, denn diese ermöglichen das Schliessen von Stoffbilanzen und damit die umweltbezogene Bewertung unter neuen Gesichtspunkten. So wurden **Schutzmittelverluste** als Folge einer Bewitterung des behandelten Holzes für eine Reihe von Holzschutzmitteln festgestellt und ausgiebig in Labor- und Praxisversuchen untersucht (vgl. SCHULZE 1958; BECKER und BUCHMANN 1966; WILLEITNER und ILLNER 1986; KERNER et al. 1992; KLIPP 1994), wobei vor allem bei den Jahrestagungen der *International Research Group on Wood Preservation* (IRG) zahlreiche Ergebnisse vorgestellt wurden. Für Kupfer-HDO könnte eine mögliche Wirkstoffauswaschung während des Gebrauchs von der Richtigkeit des postulierten Modells abhängen. Theoretisch sind keine oder nur geringe Wirkstoffverluste durch Bewitterung des behandelten Holzes zu erwarten, wenn eine Ausfällung von Kupfer-HDO im Holz erfolgt ist, da sich Kupfer-HDO durch eine geringe Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Auch Wirkstoffverluste durch Ausgasungen wurden für Holzschutzmittel bekannt, wie für Pentachlorphenol (BURGER et al. 1983; PETROWITZ 1986) oder für fluoridhaltige Schutzsalzgemische (BECKER und BERGHOFF 1966). Auch Lindan, Endosulfan und Dichlofluanid können aus behandeltem Holz an die Raumluft abgegeben werden (PETROWITZ 1986). Für Pyrethroide wurde eine Wanderung aus dem Holz und eine Anreicherung in Staub oder Textilien beschrieben (vgl. WALKER et al. 1994; REZZONICO 1995). Hinsichtlich möglicher Wirkstoffverluste ergeben sich laut KÜNNINGER und RICHTER (2001) weitere „... Aspekte, wie Hydrolyse, photochemischer Abbau und biologischer Abbau der organischen Komponenten ...“, wobei abzuklären wäre „... inwieweit diese Vorgänge den Verlust an Wirkstoffen beeinflussen, und wie die Wirksamkeit der Produkte verändert wird ...“. Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Holzschutzmitteln wurden von DICKINSON und COGGINS schon 1975 als „wertvoll“

eingeschätzt, wobei diese zum Teil lediglich durch eine Wirkstoffbestimmung in Holz erfolgen können.

Auch für eine **Klassifizierung** des verwendeten Holzschutzmittels im Falle einer Entsorgung von holzschutzmittelhaltigen Produkten reicht ein Nachweis der anorganischen Komponente nicht aus, denn Kupfer ist als Wirkstoff in Holzschutzmitteln beider Gruppen „chromathaltig“ und „chromfreie Cu-Präparate“ vertreten. Eine sichere Klassifizierung kann somit lediglich durch eine Analyse der organischen Komponente erfolgen.

Im Idealfall stehen **verschiedene Verfahren für die Analyse** von Holzschutzmitteln zur Verfügung, wie beispielsweise für Benzalkoniumchlorid, welches gängigerweise mit HPLC (vgl. MEYER 1980), jedoch auch mittels GC-MS (vgl. NG et al. 1986) bestimmt werden kann. Die Auswahl der Methode ist somit auch unter Berücksichtigung der Geräteausstattung eines Labors möglich. Vergleichsanalysen können erfolgen, die der Einschätzung einzelner Methoden und bei der Einordnung möglicher Fehlerquellen dienen.

Die dargestellten Gesichtspunkte zur Wirkstoffaufnahme, zum Penetrationsverhalten, zu Schutzmittelverlusten oder zur Entsorgung verdeutlichen, dass sowohl für Kupfer als auch für HDO entsprechende Analysenmethoden zur Bestimmung der Komponenten in Holz erforderlich sind, um auch für Kupfer-HDO Untersuchungen zur Klärung dieser Fragestellungen durchführen zu können.

1.3 Stand der Kupfer-HDO-Analytik

Die Bestimmung von Holzschutzmitteln im Holz ist in vielen Fällen sehr schwierig und begründet sich mit dem komplexen Aufbau des Holzes. Viele Holzschutzmittel dringen in die Zellwände ein und werden oftmals dort fixiert (vgl. z.B. PETTY und PRESTON 1968; ANTOINE und GIOT-WIRGOT 1977; KLEIN und BAUCH 1981; PIZZI 1982; KAZI et al. 2000). Schon 1971 stellte PETROWITZ fest, dass sich wasserlösliche (anorganische) Holzschutzsalze analytisch „... ohne nennenswerte Schwierigkeiten ...“ erfassen lassen, und verwies darauf, dass durch Veraschen der Proben im Rahmen der Probenvorbereitung bereits störende Begleitstoffe beseitigt werden. Für die Bestimmung der **anorganischen Komponente** des Kupfer-HDO stehen deshalb bereits seit Jahren analytische Methoden zur Verfügung (DIN 52161-7 1985; Dr. WOLMAN GmbH 1990; HETTLER et al. 1992).

Während zur Erfassung der **organischen Komponente** in flüssiger Matrix Methoden mittels Dünnschicht-Chromatographie (PETROWITZ und WAGNER 1981) oder Photometrie (Dr. WOLMAN GmbH 1990) publiziert wurden, besteht für einen Nachweis von HDO in „schwieriger“ Matrix, beispielsweise Holz und Boden, ein Defizit (vgl. SCHOKNECHT et al. 1998). Bis Ende der 90er Jahre stand außer einer kostenintensiven und wenig verbreiteten Methode mittels Chemilumineszenz-Detektion (Thermal Energy Analyzer, TEA) kein Verfahren zur Bestimmung von HDO in schwieriger Matrix, wie Boden, zur Verfügung (WITTENZELLNER et al. 1999). Dieses Verfahren wird nach LEVSEN und MUßMANN (1993), zit. nach VIDAL (1995), zu Routinezwecken kaum eingesetzt, zeichnet sich jedoch durch hohe Selektivität bezüglich Stickstoffverbindungen aus. Erst im Jahr 1999 veröffentlichten WITTENZELLNER et al. eine Methode zur Bestimmung von HDO mittels Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) nach vorhergehender Extraktion des HDO's aus dem Holz. Da diese Methode erst seit kurzem verfügbar ist, fand sie jedoch bis zum Jahr 2001 noch nicht umfassend Anwendung. So betonte GUNSCHERA (2000) noch jüngst, dass zukünftig die Entwicklung von Analysemethoden für metallorganische Verbindungen, wie Kupfer-HDO, wichtig sei.

Daher ist nicht verwunderlich, dass hinsichtlich des Eindringverhaltens von Kupfer-HDO bisher keine Untersuchungen bekannt sind. Lediglich dem Aluminiumsalz wurde ein „... *ausgezeichnetes Eindringungsvermögen ins Holz* ...“ (GÖTTSCHE und MARX 1989) bescheinigt, wobei jedoch detaillierte Angaben fehlen. Im Fall des Kupfer-HDO's scheint eine tiefe Eindringung für Kupfer in das Holz gegeben, wie die Kupferreagenzierung zeigte (GÖTTSCHE und MARX 1989), während für HDO keine Angaben vorliegen. Auch in Arbeiten, die sich mit Kupfer-HDO auseinandersetzen, wie von KLIPP (1994) oder MEHRTENS (1995), musste die Analytik von HDO auf das damals Machbare beschränkt bleiben. Nur JOHANSSON et al. (1999) publizierten erstes Zahlenmaterial hinsichtlich der Wiederfindungsraten für HDO in Holz nach zwei und drei Jahren Bewitterung von behandeltem Holz. Es ist zu vermuten, dass hier bereits die HPLC-Methode eingesetzt wurde.

1.4 Ansatz zur HDO-Analytik

Da trotz der Bedeutung von Kupfer-HDO als Holzschutzmittelwirkstoff, der bereits langjährigen Verwendung dieses Wirkstoffes und der Notwendigkeit einer verfügbaren Kupfer-HDO-Analytik für Holz ein Defizit für den Nachweis des HDO in Holz bestand, wurde ein neuer Ansatz zur HDO-Analytik versucht.

Für einen Nachweis von HDO in Holz kommen theoretisch verschiedene Verfahren in Betracht. So wäre eine Extraktion des HDO's möglich sowie eine folgende Analyse mittels Photometrie, HPLC oder GC-MS. Von Interesse ist jedoch ein möglichst schneller und direkter Nachweis im behandelten Produkt und damit der Verzicht auf Extraktion des Wirkstoffes, wodurch verschiedene Fehlerquellen ausgeschlossen werden.

Das HDO-Molekül mit den Elementen Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) enthält nur Elemente des natürlichen Holzes (C: 50%, O: 44%, H: 6% und N: 0,05-0,25%; HOLZ-LEXIKON 1988 S. 195). Zudem liegt der Holzschutzmittelwirkstoff Kupfer-HDO im ordnungsgemäß behandelten Holz in vergleichsweise geringer Menge vor. Deshalb sollte ein elementspezifischer Nachweis, wie beispielsweise für Stickstoff mittels Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) nicht zum Erfolg führen, auch wenn diese Analysentechnik von RAPP (1999) zur Untersuchung des Eindringens von Melaminharz in Holz eingesetzt wurde. Vielmehr muss die Verbindung als solche analytisch erfasst werden, wobei verschiedene direkte Methoden aufgrund zu hoher Nachweisgrenzen nicht geeignet scheinen, wie eigene Vorversuche mittels Röntgendiffraktometrie und Photometrie ergaben.

HORN und MARUTZKY (1994) zeigten jedoch bereits für Holzschutzmittelwirkstoffe Möglichkeiten eines „direkten“ Nachweises mittels Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie auf, wobei sogar thermisch instabile Verbindungen bei Pyrolysetemperaturen von ca. 700°C bestimmt wurden. Voraussetzung war eine sehr schnelle Erhitzung des Materials. Eine vergleichbare Technik stellt die Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie bei niedrigeren Temperaturen dar (vgl. ROBBAT et al. 1992; MATZ und KESNERS 1993; KARPE et al. 1995). Diese Analysentechnik wurde auch von LAWRENCE et al. (1991) zum Erkennen von Holzsubstanzen eingesetzt und sollte prinzipiell zur Bestimmung organischer Holzschutzmittelkomponenten geeignet sein. Erste Untersuchungen zum HDO-Nachweis in Holz mittels Ionenmobilitätsspektrometrie oder mobiler Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie hatten jedoch nicht zum gewünschten Erfolg geführt (vgl. VOß et al. 1994; FINK 1996).

Ausgehend von der Problemstellung sollte die **Möglichkeit eines Nachweises von HDO** in Holz mittels DTD-GC-MS eingehend untersucht werden. DTD steht hierbei als Abkürzung für die vom Hersteller vertriebene „Direct Thermal Desorption“-Einheit und bringt zum Ausdruck, dass Festphasen „direkt“ untersucht werden können, ohne dass eine Vorbehandlung des Holzes im Sinne einer Extraktion zu erfolgen hat.

Im Vorfeld der Untersuchungen war nicht abzuschätzen, ob das zur Verfügung stehende Gerät für die Bearbeitung der Problemstellung geeignet sei, da beispielsweise auch eine starke **Matrixbelastung** durch thermodesorbierte Nicht-Zielsubstanz erwartet wurde. Die diesbezüglichen **Erfahrungen** sollten auch für zukünftige Arbeiten mit vergleichbaren Geräten wichtig sein.

Im Falle einer möglichen Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS bestand das weitere Ziel in einer **Anwendung des Analysenverfahrens**, um erste Ergebnisse hinsichtlich des Penetrationsverhaltens von HDO und zum Auswaschverhalten beider Komponenten, Kupfer und HDO, zu erhalten.

2 Material und Methoden

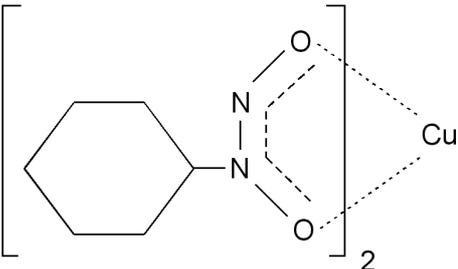
Bedingt durch die Vielgestaltigkeit der Untersuchungen und die Variabilität des Probenmaterials sind nachfolgend nur die Materialien aufgeführt, die zur Herstellung der Versuchsproben eingesetzt wurden. Da im Rahmen dieser Arbeit auch Adaptationen und Modifikationen analytischer Methoden erfolgten, werden lediglich die Geräte und deren Messprinzipien beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaues ist den jeweiligen Ergebnisteilen vorangestellt.

2.1 Material

2.1.1 Kupfer-HDO als Feststoff

Die physikalisch-chemischen Daten von Kupfer-HDO entsprechend GÖTTSCHE und MARX (1989) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Physikalisch-chemische Daten von Kupfer-HDO (GÖTTSCHE und MARX 1989)

Kurzbezeichnung	Kupfer-HDO
CAS-Nr. (Dr. WOLMAN GmbH 1995b)	15627-09-5
Chemische Bezeichnung	Bis-(N-cyclohexyl-diazeniumdioxy)-Kupfer
Summenformel	$C_{12}H_{22}N_4O_4Cu$
Molekulargewicht	$350 \frac{g}{mol}$
Strukturformel	
Aussehen	kristallin, blau
Schmelzpunkt	157°C
Dampfdruck	$< 10^{-7}$ mbar/ 20°C
Löslichkeit in Wasser	10 mg/ l bei 20°C
Löslichkeit in Toluol	4,3 g/ 100 g bei 20°C

Bei einer Löslichkeit von nur 10 mg/l ist der Wirkstoff Kupfer-HDO praktisch in Wasser nicht löslich und erfordert die Zugabe von Komplexbildnern zur Herstellung von Formulierungen (BASF 1975; Dr. WOLMAN GmbH 1986). Diese Kupfer-HDO-haltigen Formulierungen sind beliebig mit Wasser verdünnbar (GÖTTSCHE und MARX 1989).

Als Feststoff standen in vitro erzeugte Kristalle zur Verfügung, die sich aus einer gealterten 2%igen Wolmanit[®] CX-SD-Tränklösung bildeten. Die Kristallbildung erfolgte während mehrwöchiger Lagerung am Rand des Messkolbens, in dem die Tränklösung aufbewahrt wurde. Diese Kristalle wurden mit entionisiertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Anschließend erfolgten Untersuchungen der Kristalle mittels thermoanalytischer Methoden, Rasterelektronenmikroskopie, photometrischer Analysen und DTD-GC-MS.

Weiterhin stellte die Dr. Wolman GmbH technisches Kupfer-HDO bereit. Hierbei handelt es sich um ein Versuchsmuster, dessen Reinheit von der Dr. Wolman GmbH mittels Elementaranalyse festgestellt und mit 99,64% angegeben wurde (WITTENZELLNER 1999). Dieser schuppenförmige Feststoff diente als Referenzmaterial.

2.1.2 HDO-haltige Flüssigkeiten

Von der Dr. Wolman GmbH, Sinzheim, wurden HDO-haltige Flüssigkeiten in Form einer Kupfer-HDO-Standardlösung sowie handelsüblicher HDO-haltiger Formulierungen zur Verfügung gestellt.

Mit Xyligen[®] 30 F lag ein wässriges Präparat vor, welches zum Schutz von Holzwerkstoffen gegen holzzerstörende Basidiomyceten eingesetzt wird (BASF 1998). Xyligen[®] 30 F enthält als Wirkstoff Kalium-HDO und wird in der Spanplattenindustrie in der Regel der Leimflotte zugegeben. Produktspezifikationen des Xyligen[®] 30 F zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Produktspezifikationen des Xyligen[®] 30 F (BASF 1998)

Aussehen	gelb bis bräunlich
Wirkstoffgehalt	30%
Dichte bei 20°C	1,13 g/cm ³
Lagerbarkeit	mehrere Jahre
Mindestdosierung	0,25 - 0,27% Wirkstoff/ atro Späne

Die Standardlösung wurde zur Optimierung und Kalibrierung des Meßsystems zur Bestimmung von HDO in Lösungen eingesetzt. Der prozentuale Gehalt an Kupfer-HDO in der Lösung betrug 22,36%. Hieraus ergibt sich ein Gehalt von 18,30% für das HDO-Anion entsprechend:

$$(1) \quad w_{\text{HDO}} = 0,81836 \cdot w_{\text{Kupfer-HDO}}$$

Weiterhin standen verschiedene Zubereitungen der Wolmanit[®]-Reihe zur Verfügung. Alle Formulierungen mit Ausnahme von Wolmanit[®] CX-SD enthalten als Wirkstoffe Kupfer-HDO, Kupfer(II)hydroxidcarbonat und Borsäure (DIBt 1999). Die Produkte sowie deren Wirkstoffgehalte zeigt Tabelle 4. Als Einbringverfahren ist lediglich für das Wolmanit[®] CX-H 200 die Trogränkung, für alle weiteren Formulierungen das Kesseldruckverfahren anzuwenden (DIBt 1999). Die kesseldruckimprägnierten Produkte dürfen in Abhängigkeit von der Einbringmenge an Schutzsalz in allen 4 Gefährdungsklassen verwendet werden, wobei sich hieraus die HDO-Gehalte im Holz entsprechend Formel 2 berechnen lassen (Tabelle 5).

Tabelle 4: Handelsname und Wirkstoffgehalte für Produkte der Wolmanit[®]-Reihe (DIBt 1999)

Handelsname	Wirkstoffe und Gehalte [%]		
	Cu(HDO) ₂	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃
Wolmanit [®] CX-SD	6,10	8,10	-
Wolmanit [®] CX-S	6,10	8,10	4,00
Wolmanit [®] CX-8	2,80	13,04	4,00
Wolmanit [®] CX-10	3,50	16,30	5,00
Wolmanit [®] CX-H 200	2,50	4,20	25,00

$$(2) \quad E_{\text{HDO}} = \frac{w_{\text{HDO}} \cdot E_{\text{S}} \cdot 10^4}{\rho_{\text{N}}}$$

E_{HDO} - Einbringmenge an HDO [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$]

w_{HDO} - Wirkstoffgehalt für HDO im Tränkmittel [%]

E_{S} - Einbringmenge an Schutzmittel [$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$]

ρ_{N} - mittlere Rohdichte bei einer Holzfeuchtigkeit $u = 12\%$ mit $520 [\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}]$ für Holz von *Pinus sylvestris* L. (DIN EN 350-2 1994)

Tabelle 5: Einbringmengen für HDO-haltige Tränkmittel in Holz als Salzkonzentrat (E_S ; DIBt 1999) und HDO-Gehalte (E_{HDO}) in Holz

Handelsname	Einbringmengen für Gefährdungsklasse					
	1		2 oder 3		4	
	E_S [kg/m ³]	E_{HDO} [mg/kg]	E_S [kg/m ³]	E_{HDO} [mg/kg]	E_S [kg/m ³]	E_{HDO} [mg/kg]
Wolmanit® CX-SD	2,00	192	2,00	192	3,00	288
Wolmanit® CX-S	2,00	192	2,00	192	3,00	288
Wolmanit® CX-8	2,50	110	3,75	165	5,00	220
Wolmanit® CX-10	2,00	110	3,00	165	4,00	220

Aus Tabelle 5 wird am Beispiel von Kiefernholz deutlich, dass im ordnungsgemäß getränkten Produkt ca. 100 bis 300 mg HDO / kg Holz vorliegen. Dieser Bereich hat somit Bedeutung für Bestimmungen von HDO in Holz.

2.1.3 Holz

Die Untersuchungen erfolgten vornehmlich an Probenmaterial der Holzarten Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) und Fichte [*Picea abies* (L.) Karst.]. Das Kiefernholz wurde als Brettware aus einem Sägewerk in Schleswig-Holstein bezogen, das Fichtenholz stammte aus Beständen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH). Die Ausformung von Proben wurde an der BFH durchgeführt. Für Kiefernholz erfolgte zunächst ein Reagenzieren des Kernholzanteils entsprechend TGL 4424 (1976) und nachfolgend die Herstellung von Splintholzproben mit den Formaten A, B und D gemäß Tabelle 6.

Tabelle 6: Dimensionen und Verwendung der gewählten Probenformate

Format	Dimension [mm]			Verwendung für
	radial	tangential	longitudinal	
A	25	15	50	Anpassung analytischer Methoden
B	4	30	80	Herstellung von Standards für die DTD-GC-MS
C	80	25	30	Untersuchung zum Penetrationsverhalten von Kupfer-HDO
D	10	10	400	Untersuchung zur Analytik nach Freilandbewitterung mit Erdkontakt

Kiefernproben des Formates C enthielten einen Kernholzanteil von ca. 25% der radialen Länge, während aus Kiefern Kernholz Proben des Formates A und aus Fichtenholz Proben des Formates B gefertigt wurden. Die Proben der Formate A, B und C wurden für die Laborversuche eingesetzt, die des Formates D im Rahmen von Freilanduntersuchungen verwendet.

Für den Nachweis und die Bestimmung von HDO in Praxisproben standen sowohl Palisaden aus einem Tränkbetrieb als auch von der Dr. Wolman GmbH imprägniertes Material zur Verfügung, sowie Holzwerkstoffe. Spezifikationen zu diesen Materialien enthält der Ergebnisteil.

2.2 Methoden

2.2.1 Bestimmung der Holz trockenmasse und des Holzfeuchtigkeitsgehaltes

Zur Bestimmung der Holz trockenmasse und des Holzfeuchtigkeitsgehaltes wurden die lufttrockenen Proben gewogen (SARTORIUS AG, Göttingen, MC1) und anschließend bei $103 \pm 2^\circ\text{C}$ in einem Wärmeschrank 24 Stunden gedarrt. Nach Abkühlen der Proben in einem Exsikkator über Silikagel wurde die Darrmasse auf 0,001 g bestimmt. Die Berechnung des Holzfeuchtigkeitsgehaltes erfolgte entsprechend DIN 52183 (1977):

$$(3) \quad u = \frac{m_u - m_0}{m_0} \cdot 100\% .$$

u - Holzfeuchtigkeitsgehalt [%]

m_u - Masse der lufttrockenen Probe [g]

m_0 - Masse der darrtrockenen Probe [g]

2.2.2 Tränkung von Holz

An der BFH wurden die Proben (Tabelle 6) mit HDO-haltigen Lösungen getränkt, wobei Vakuumtränkungen im Exsikkator und Drucktränkungen in einer Kesseldruckanlage erfolgten. Die Tränkung der Proben des Formats A erfolgte ausschließlich mittels Vakuum im Exsikkator nach DIN EN 113 (1986). Für die Herstellung von Holzspänen mit definiertem HDO-Gehalt wurden Proben des Formats B in Abhängigkeit von der zu imprägnierenden Holzart durch Vakuumtränkung oder Vakuum- / Drucktränkung imprägniert (Abschnitt 3.3.8.4, Seite 81). Die Tränkung der Probenformate C und D erfolgte mittels Vakuum- / Drucktränkung gemäß DIN EN 252 (1989). Das Ansetzen der

Tränklösungen fand jeweils kurz vor der Tränkung gravimetrisch mittels einer Analysenwaage statt. Für alle Proben wurden die Masse vor und nach der Tränkung erfasst.

Aerometrische Untersuchungen von Wolmanit® CX-SD-haltigen Tränklösungen mit einem Massenanteil w_S zwischen 0,20% und 2,0% ergaben Dichten zwischen 0,998 g/cm³ und 1,003 g/cm³, die im Vergleich zu Wasser mit 0,998206 g/cm³ (ALTMANN et al. 1987) nur geringfügig abweichen. Deshalb wurde in allen Fällen näherungsweise mit einer Dichte von 1 g/cm³ gerechnet, woraus folgt:

$$(4) \quad A_V = A_T = m_2 - m_1 \quad \text{mit: } 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ ml} = 1 \text{ g.}$$

Die Berechnung von Einbringmengen an Tränklösung oder Schutzmittel erfolgte nach:

$$(5) \quad E_T = 1000 \cdot \frac{A_V}{V_P} \quad \text{und}$$

$$(6) \quad E_S = \frac{E_T \cdot w_S}{100\%}.$$

E_T - Einbringmenge an Tränklösung [$\frac{l}{m^3}$ bzw. $\frac{kg}{m^3}$]

m_1 - Masse der Holzprobe vor der Tränkung [g]

m_2 - Masse der Holzprobe nach der Tränkung [g]

A_V - Aufnahme an Tränklösung durch die Holzprobe [ml]

A_T - Aufnahme an Tränklösung durch die Holzprobe [g]

V_P - Volumen der Probe [cm³]

E_S - Einbringmenge an Schutzmittel [$\frac{kg}{m^3}$]

w_S - Massenanteil des Schutzmittels in der Tränklösung [Masse%]

Die exakte Zusammensetzung der Tränklösungen wurde mittels Atom-Absorptions-Spektralphotometrie für Kupfer (siehe 2.2.3) bzw. Photometrie für HDO (siehe 2.2.4) überprüft und auf Basis der Wirkstoffkonzentrationen in der Tränklösung vor der Tränkung die Massenanteile in Holz für jeden Wirkstoff berechnet nach:

$$(7) \quad w_{W \text{ in Holz (A)}} = \frac{A_V}{m_0} \cdot c_{W \text{ in T(A)}}$$

oder als Wirkstoffmasse ausgedrückt:

$$(8) \quad m_{W \text{ in Holz (A)}} = \frac{A_V \cdot c_{W \text{ in T (A)}}}{1000}.$$

- $W_{W \text{ in Holz (A)}}$ - Massenanteil des Wirkstoffes in Holz berechnet auf Basis $c_{W \text{ in T (A)}}$ [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$]
- m_0 - Darrmasse der Probe [g]
- $c_{W \text{ in T (A)}}$ - Wirkstoffkonzentration in der Tränklösung vor Tränkung [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]
- $m_{W \text{ in Holz (A)}}$ - Wirkstoffmenge in Holz berechnet auf Basis $c_{W \text{ in T (A)}}$ [mg]

Nach der Tränkung wurden die Proben im Normklima 20°C/ 65% relative Luftfeuchte (rL) für mindestens vier Wochen gelagert (DIN EN 113 1986), um eine Fixierung der Wirkstoffe zu gewährleisten (GÖTTSCHE und MARX 1989; Dr. WOLMAN GmbH 1998a).

2.2.3 Instrumentelle Analytik zur Bestimmung von Kupfer in Lösungen und in Holz

Die Analyse der Kupferkomponente in Tränklösungen und in Holzaufschlusslösungen erfolgte mit einem Atom-Absorptions-Spektralphotometer (AAS, PERKIN-ELMER 3030). Für die Kupferanalyse fanden generell die in Tabelle 7 dargestellten Geräte- und Messparameter in Anlehnung an PERKIN-ELMER (1981) Anwendung. Die Analyse für die Bestimmung von Kupfer in Tränklösungen im Vergleich zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Holz unterschied sich lediglich in der Probenvorbereitung, woraus unterschiedliche Probenmatrizes, in denen sich der Analyt befand, resultierten. Die zur Kalibrierung eingesetzten Cu-Standardlösungen wurden deshalb unter Berücksichtigung der jeweiligen Probenmatrix hergestellt.

Für die Probenvorbereitung und Analyse der Kupferkomponente in Tränklösungen der Wolmanit®-Reihe veröffentlichte die Dr. WOLMAN GmbH (1990) eine Methode. Hinsichtlich der Probenvorbereitung wurde diese überprüft, angepasst und somit in Anlehnung an die vorgegebene Methode gearbeitet. Eine Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 3.3.8.1 (Seite 73).

Tabelle 7: Einstellungen der Geräte- und Messparameter für die Bestimmung von Kupfer mittels AAS (Gerät PERKIN-ELMER 3030)

Parameter	Einstellung
Lichtquelle	Kupfer-Hohlkathodenlampe
Wellenlänge [nm]	324,8
Flamme	Luft / Acetylen
Spaltbreite [nm]	0,7
Linearer Bereich	bis 4,0 mg/l; 4-Punkt-Kalibrierung
Standard	Kupfer-Standardlösung (MERCK EUROLAB, Darmstadt)
Messzeit [s]	3
Mittelwert	aus 5 Einzelmessungen
Messzeitverzögerung [s]	1

Die Probenvorbereitung für die Bestimmung der Kupferkonzentration in Holz erfolgte lediglich in Anlehnung an die Norm „Nachweise von Holzschutzmitteln im Holz“ (DIN 52161-7 1985), da mittels einer früher geprüften Variante (JÜNGEL 1997) sehr gute Resultate erzielt wurden. Für das Herstellen von Holzaufschlusslösungen wurde zunächst das Probenmaterial zur Homogenisierung in einer Schneidmühle (RETSCH) gemahlen. In Quarztiegel mit einer bekannten Masse m_{Tiegel} wurden ca. 2 g Spanmaterial überführt, gedarrt und nach Abkühlen im Exsikkator und Wägung ($m_{\text{Tiegel / Probe}}$) die Darmmasse der Probe ($m_{0 \text{ Probe}}$) berechnet nach:

$$(9) \quad m_{0 \text{ Probe}} = m_{\text{Tiegel/Probe}} - m_{\text{Tiegel}} \text{ [g]}.$$

Eine vollständige Mineralisierung der Proben erfolgte im Muffelofen (HERAEUS) bei einer Temperatur von 450°C während einer Zeitdauer von 4 Stunden. Die erhaltene Asche wurde in 10 ml Säuregemisch aus 95 - 97%iger Schwefelsäure (H_2SO_4 , MERCK) und 70 - 72%iger Perchlorsäure (HClO_4 , MERCK) im Verhältnis 4 : 1 aufgenommen, nach dem Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur jeweils in Messkolben übertragen und mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Im Falle einer Verdünnung der Probenlösungen wurde der Säuregehalt von 10% durch Säurezugabe erneut eingestellt. Die Probenlösungen wurden gegen H_2SO_4 - / HClO_4 -saure Kupfer-Standardlösungen gemessen und aus den analysierten Element-Konzentrationen der Massenanteil in den Proben errechnet nach:

$$(10) \quad w_{\text{Cu in Holz}} = \frac{c \cdot f \cdot V}{m_{0 \text{ Probe}}}$$

$w_{\text{Cu in Holz}}$	- Massenanteil für Kupfer in Holz [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$]
c	- gemessene Konzentration in der Lösung [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]
f	- Verdünnungsfaktor für die Messlösung
V	- Volumen der Messlösung [ml]
$m_{0 \text{ Probe}}$	- Masse der darrtrockenen Probe [g]

Der Blindwert für Kupfer in unbehandeltem Holz lag unterhalb der Bestimmungsgrenze und war somit vernachlässigbar.

2.2.4 Photometrische Bestimmung von HDO in Lösungen

Bereits 1990 veröffentlichte die Dr. WOLMAN GmbH eine Methode zur Bestimmung von HDO in Formulierungen, die sich laut WITTENZELLNER et al. (1999) als Labormethode bewährte. Der HDO-Gehalt in „*Wolmanit[®] CX-... (wird) ... nach Verdünnung des Holzschutzmittels und Umsetzung mit FeCl_3 unter Bildung eines gelb-orange gefärbten Komplexes ...*“ photometrisch bestimmt (Dr. WOLMAN GmbH 1990). Nach der genannten Analysenvorschrift wird in einer wässrigen HDO-haltigen Lösung durch Zugabe von Methanol (MERCK), verdünnter Salzsäure (MERCK) und Eisen(III)chloridlösung (MERCK) ein gefärbter Eisen-HDO-Komplex erzeugt.

Diese Methode wurde zur Bestimmung von Tränklösungskonzentrationen übernommen, jedoch zunächst umfassend geprüft und an das verwendete Spektrallinienphotometer NANOCOLOR[®] SM-1 (MACHEREY-NAGEL) angepasst. Hierbei wurden die optimale Wellenlänge für den Messbetrieb ermittelt und die Stabilität des Eisen-HDO-Komplexes geprüft. In Abhängigkeit von der Küvettendicke wurden Kalibrierungen erstellt (Abschnitt 3.3.8.3, Seite 77). Die Berechnung der HDO-Konzentration in Lösungen unbekanntes HDO-Gehaltes erfolgte durch Messen der Extinktion der Probe und mathematische Umrechnung in Konzentrationswerte auf Basis der Kalibrierfunktion.

2.2.5 Instrumentelle Analytik zur Bestimmung von HDO in Holz

Für die Bestimmung von HDO in Holz wurde ein System zur Direkten Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (DTD-GC-MS) eingesetzt, welches aus den fünf marktüblichen Einzelinstrumenten besteht (Abbildung 2):

- Probenwechsler (1),
- Steuergerät (2) für die Thermodesorptionseinheit (3),
- Gaschromatograph (4),
- Massenspektrometer (5) und
- Personalcomputer (6).

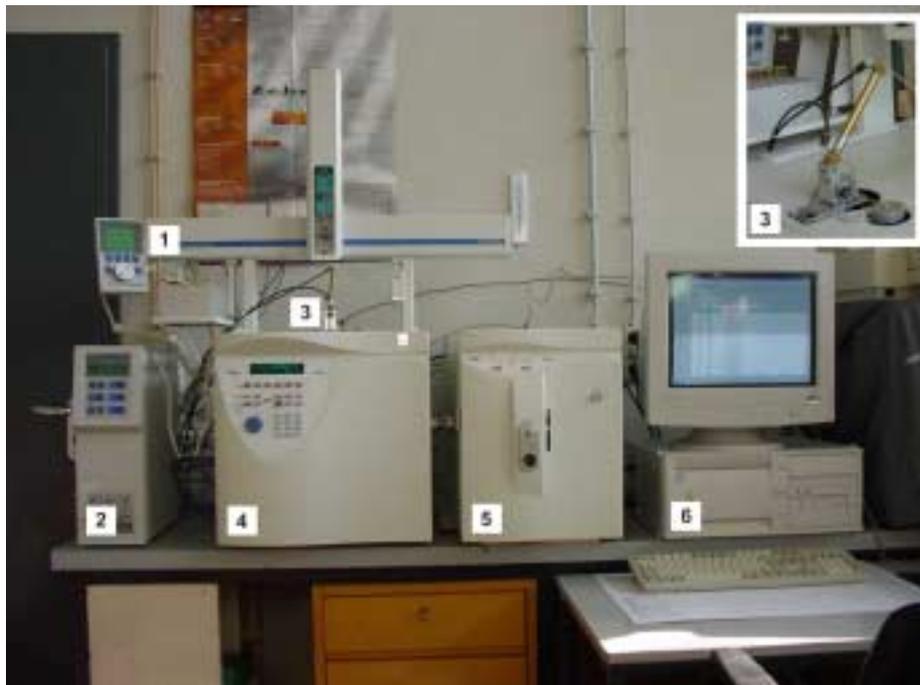


Abbildung 2: Gesamtansicht des DTD-GC-MS-Systems

Nach der Analysenvorbereitung setzt sich der allgemeine Prozessablauf mittels DTD-GC-MS zusammen aus:

- Probenvorbereitung,
- Beschickung des Gerätes,
- Thermodesorption,
- gaschromatographische Trennung,
- massenspezifische Detektion und
- Auswertung der Daten.

Nachfolgend sind sowohl die einzelnen Prozessstufen und Geräte als auch die Software zur Steuerung und Auswertung beschrieben. Die detaillierten Analysenparameter enthält der Ergebnisteil (Abschnitte 3.1.4, Seite 35, und 3.2, Seite 40).

2.2.5.1 Analysenvorbereitung

Für die Analysendurchführung wurden Thermodesorptionsröhrchen, genannt Liner, (ATAS Deutschland) wie in Abbildung 3 eingesetzt. Diese Liner sind spezielle Anfertigungen. Eine in die Liner fest integrierte Glasfritte verhindert das Durchrutschen von Probenmaterial oder von sogenannten Mikroviales, die für Kristallanalysen in die Liner eingesetzt wurden. Eine Besonderheit ist der spezielle Kopf des Liners zum Tragen einer Bördekkappe mit einem Durchmesser von 11 mm. Die Liner hatten eine Länge von 81 mm und einen Innendurchmesser von 3,4 mm.

Im ersten Schritt der Analysenvorbereitung wurden die Liner in mehreren Stufen gereinigt. Zunächst erfolgte eine Reinigung in n-Hexan (zur Synthese, MERCK) für zwei Stunden in einem Ultraschall-Wasserbad und nach Spülen der Liner mit n-Hexan (zur organischen Spurenanalyse, MERCK) eine thermische Behandlung bei 225°C in einem Wärmeschrank.

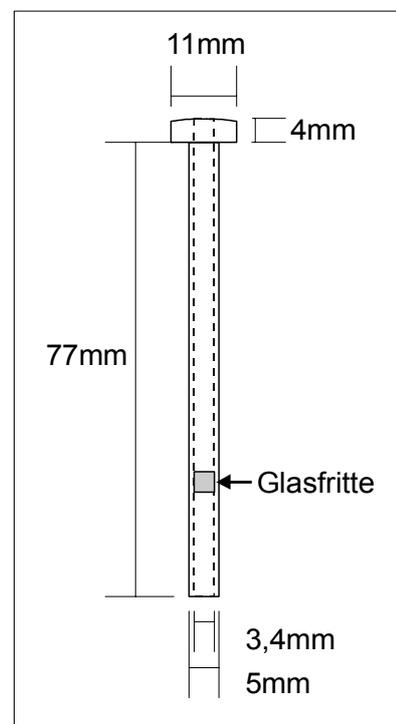


Abbildung 3: DTD-Liner

Im zweiten Schritt der Analysenvorbereitung wurden bis zu 20 mg Spanmaterial in die abgekühlten Liner eingewogen. Für quantitative Analysen erfolgte eine Einwaage des Probenmaterials auf 0,1 mg Genauigkeit mittels einer Analysenwaage.

Die Liner wurden mit magnetisierbaren Bördekkappen (WGA; vgl. JÜNGEL und MELCHER 2000) verschlossen und unterhalb des Linerkopfes für die Dichtheit zwischen dem Liner und der Thermodesorptionseinheit mit einem Gummi-O-Ring versehen. Die vorbereiteten Liner wurden in einem Ständer für 98 Proben zur Analyse bereitgestellt. Nach den Analysen wurden die Bördekkappen und der Gummi-O-Ring wieder entfernt, die Liner entleert und mittels Druckluft durchblasen, um Reste von Spanpartikeln zu entfernen. Hierauf folgte die beschriebene Reinigung in Lösungsmitteln.

2.2.5.2 Probenvorbereitung

Für qualitative Analysen mittels DTD-GC-MS beschränkte sich die Probenvorbereitung im Falle von Kristallanalysen auf das Befüllen und Einsetzen eines Mikroviales in die Liner, während bei Holzproben lediglich ein Span mit einer Masse von maximal 20 mg entnommen und direkt in die Liner überführt wurde.

Für quantitative Analysen war hingegen ein Homogenisieren des stückigen Untersuchungsmaterials erforderlich. In Abhängigkeit von der Probengröße wurden diese zunächst einzeln mechanisch zerkleinert und anschließend in einer Schneidmühle (RETSCH) gemahlen, wobei eine Siebung eine Partikelgröße < 3 mm ergab.

Eine weitere Homogenisierung erfolgte durch Mahlen der Späne für eine Minute in einer Labormühle (IKA). Dennoch zeigte sich, dass die Korngröße der Späne auch in Abhängigkeit von der Behandlung der Lamellen mehr oder weniger stark variierte.

Für jegliche Analysen waren hohe Feuchten im Probenmaterial zu vermeiden, da Feuchte auf der Trennsäule des Gaschromatographen die Auflösung von Substanzen stören und die Detektion durch das Massenspektrometer negativ beeinflussen kann (HÜBSCHMANN 1996).

2.2.5.3 Beschickung des Gerätes

Den Transport der Liner vom Probenständer zur Thermodesorptionseinheit übernahm ein vollautomatischer FOCUS XYZ Probengeber (ATAS). Nach der Analyse wurden die Liner in ihre ursprüngliche Position im Probenständer zurückgesetzt. Die Steuerung erfolgte über separate Software vom zentralen Personalcomputer (Abschnitt 2.2.5.7, Seite 24).

2.2.5.4 Steuergerät zur Thermodesorption

Die Thermodesorption erfolgt in der Thermodesorptionseinheit (DTD-Einheit, ATAS), die in die Wand des Gaschromatographen integriert war und Temperaturen bis zu 600°C bei Heizraten bis maximal 16 K/s ermöglicht (AI CAMBRIDGE LTD 1996). Das bei der Thermodesorption von Proben entstandene Gasgemisch wurde mittels Helium (5.0, MESSER GRIEßHEIM), verwendet als Trägergas, auf die GC-Säule gedrückt. Die Analysen zum Nachweis von HDO erfolgten im sogenannten Splitbetrieb, wodurch nur ein Bruchteil des während der Thermodesorption gebildeten Gasgemisches in das GC-MS-System gelangte. Für den kontinuierlichen Betrieb des DTD-GC-MS-Systems hatte die sogenannte DTD-Liner-Exchange-Einheit (ATAS)

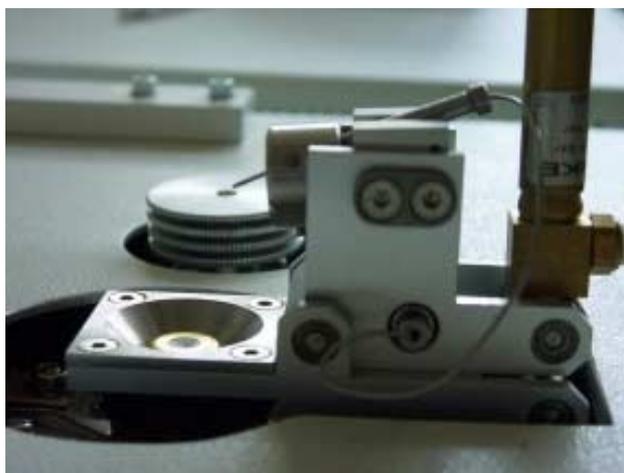


Abbildung 4: Geöffnete DTD-Liner-Exchange-Einheit bei eingesetztem Liner

Bedeutung, denn diese ermöglicht das Öffnen und Schließen der Thermodesorptions-einheit und damit einen vollautomatischen Probenwechsel (Abbildung 4). Das Öffnen und Schließen der Vorrichtung erfolgte mittels Druckluft. Als Steuerelement für den Thermodesorptionsprozess diente ein Gerät OPTIC 2 (ATAS).

2.2.5.5 Gaschromatograph

Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelte es sich um ein Gerät GCQ™ (FINNIGAN CORPORATION, Austin/ USA) mit der Besonderheit eines nachgerüsteten 2-Injektorensystems (Abbildung 5). Injektor 1 diente für die Feststoffanalytik, Injektor 2 wurde ausschließlich für Flüssigkeitsanalysen eingesetzt. Beide Injektoren waren durch ein T-Stück miteinander verbunden, wodurch sie gleichberechtigt ohne Umbauten der Hardware genutzt werden konnten. Die Verwendung eines derartigen Injektorensystems erforderte eine entsprechende Wahl der Druckparameter für jeden Injektor, wobei der Druck des Injektors 1 vom OPTIC 2 realisiert wurde, der Druck des Injektors 2 hingegen vom Gaschromatographen. Im Ofenraum des GC wurde zwischen Injektor 1 und T-Stück eine kurze Methyl-desaktivierte, unpolare Vorsäule installiert. Als Trennsäule diente eine Kapillarsäule BPX-35 (SGE). Dieser Säulentyp ist laut Hersteller besonders für die Umweltanalytik, die Untersuchung von Herbiziden, Pestiziden und polycyclischen Kohlenwasserstoffen sowie die Erstellung von GC-MS-Applikationen geeignet.

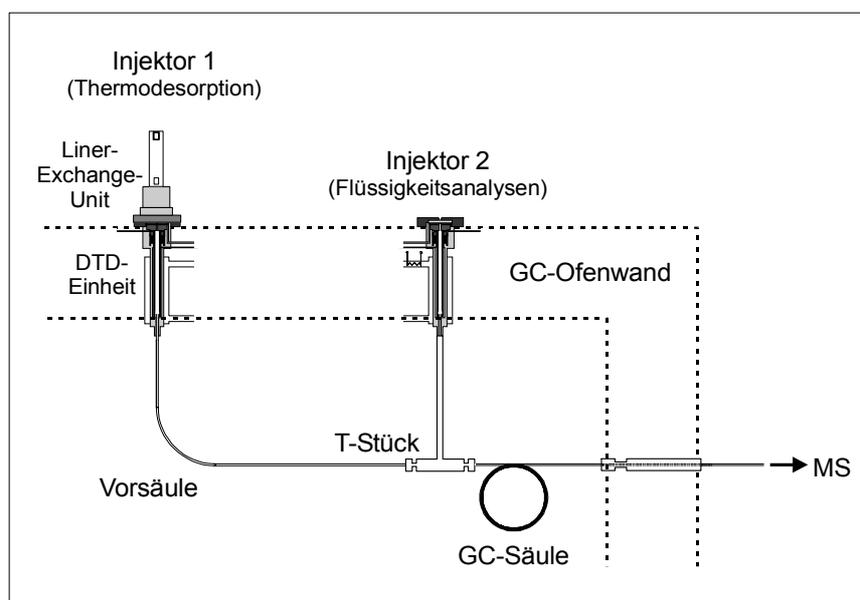


Abbildung 5: Injektorensystem des verwendeten DTD-GC-MS-Systems

2.2.5.6 Massenspektrometer

Das Massenspektrometer GCQ™ (FINNIGAN) besitzt einen Ion-Trap-Analysator und ist mit der Möglichkeit, Ionen über einen kurzen Entstehungszeitraum (bis zu 25 ms) anzusammeln, ein sogenanntes Speicher-Massenspektrometer (AXEL SEMRAU 1996). Die Ion-Trap ist verhältnismäßig tolerant gegenüber Verschmutzungen (STEWIG 1999), wodurch die Standzeit verlängert und die Analyse unter Verwendung komplexer Matrices ermöglicht werden. Zudem bietet dieses Massenspektrometer die Möglichkeit eines Wechsels des Ionisierungsgehäuses, ohne das Gerät herunterzufahren (AXEL SEMRAU 1996), so dass längere Stillstandszeiten des Gerätes vermieden werden. Die Steuerung des Massenspektrometers erfolgte zentral vom PC.

2.2.5.7 Steuerung des Systems und Auswertung der Daten

Jedes Gerät des DTD-GC-MS-Systems, mit Ausnahme des Massenspektrometers, konnte über interne Software separat gesteuert werden, jedoch war die zentrale Bedienung über einen PC vorteilhaft. Dies begründet sich beispielsweise durch vereinfachte Programmierung und die Möglichkeit einer Fernüberwachung des Systems. Die Steuerung der Systemeinheiten FOCUS und GC-MS erfolgte mittels PC-Software, die des OPTIC 2 mittels interner Software. Diese verschiedenen drei Softwareprogramme wurden im Laufe der Untersuchungen so aufeinander abgestimmt, dass eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich war (Abbildung 6).

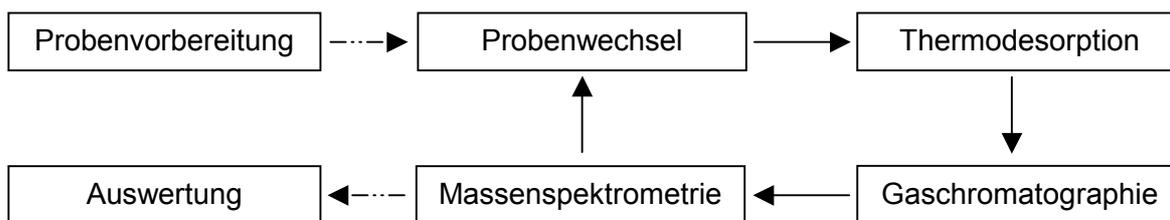


Abbildung 6: Flussbild zum Prozessablauf der DTD-GC-MS bei kontinuierlicher Arbeitsweise

Die Steuerung des FOCUS erfolgte vom PC mittels *PAL Cyclo Composer* Software (Version 1.3.1, Firmware: 2.1.7, 1999) der CTC ANALYTICS AG (Zwingen, Schweiz).

Die Steuerung des OPTIC 2 umfasste die Druck- und Temperatursteuerung während des Thermodesorptionsvorganges. Diese Parameter wurden im Gerät unter bestimmten Methodennamen gespeichert und das gewählte Thermodesorptionsprogramm lediglich durch ein Signal des Probenwechslers gestartet.

Die Steuerung des GC-MS erfolgte mittels Software *GCQ Analysis* (FINNIGAN, Version 2.2, Build 173). Diese Software bildete die Basis für Systemprüfungen, Systemeinstellungen und die Erstellung von Analysensequenzen.

Die Auswertung von Chromatogrammen und Massenspektren erfolgte auf Basis des Programmtools *GCQ Data Processing* (Version 2.2) der Software *GCQ Analysis*. Weiterhin ermöglichte die Integration der Software *Xcalibur*[™] (FINNIGAN, Version 1.1) eine verbesserte Auswertung von Messdaten durch die Möglichkeit, Chromatogramme verschiedener Analysen voneinander abziehen zu können, wodurch Unterschiede zwischen Analyseergebnissen oder der Einfluss des Untergrundes leicht sichtbar wurden. Nachteilig war, dass eine Auswertung von *GCQ-Analysis*-Daten erst nach Konvertierung des Datenmaterials mittels *File Converter (Xcalibur)* möglich wurde. Abweichend zur *GCQ*-Software erfolgte die Retentionszeitangabe der *Xcalibur*-Software allerdings in Industriesekunden. Die mathematische Auswertung der Chromatogramme erfolgte ebenfalls am PC mittels *GCQ Data Processing*, wobei die quantifizierbaren Messdaten in eine eigens erstellte Datenbank importiert wurden.

3 Untersuchungen und Ergebnisse

Der Untersuchungs- und Ergebnisteil ist in vier Bereiche gegliedert. Der erste Teil beschreibt Versuche zur Charakterisierung des Holzschutzmittelwirkstoffes Kupfer-HDO. Hierin eingeschlossen sind grundlegende Untersuchungen zum Einsatz der DTD-GC-MS als Analysentechnik für HDO. Der zweite Teil enthält Untersuchungen an HDO-haltigem Holz mit dem Ziel eines Wirkstoffnachweises. Der dritte Teil beschäftigt sich mit einer Quantifizierung des Wirkstoffes in Holz und den damit verknüpften Problemstellungen, bevor der letzte Teil der Untersuchungen Anwendungsmöglichkeiten für den Einsatz der DTD-GC-MS-Technik darstellt.

3.1 Untersuchungen zur Charakterisierung von festem Kupfer-HDO

Zunächst mussten die Anwendbarkeit der Direkten Thermodesorptions-GC-MS-Technik für das salzförmige Kupfer-HDO und die Möglichkeit einer Detektion von HDO nachgewiesen werden. Für diese grundlegenden Untersuchungen wurden die Feststoffe entsprechend Abschnitt 2.1.1 (Seite 11) eingesetzt. Von Bedeutung waren in vitro erzeugte Kristalle, da sich eine vergleichbare Verbindung auch in Holz bilden sollte. Zunächst erfolgten Untersuchungen zur Charakterisierung dieser Kristalle mittels Photometrie und Rasterelektronenmikroskopie sowie thermoanalytische Untersuchungen zur Bestimmung der Stoffeigenschaften. Aufbauend auf diesen Ergebnissen folgte die Analyse mittels DTD-GC-MS. Das technische Feststoffprodukt diente im Rahmen der photometrischen und thermoanalytischen Untersuchungen als Referenz.

3.1.1 Photometrie

Bei dem in vitro erzeugten Feststoff bestand eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass es sich um Kristalle des Kupfer-HDO handelte. Um den Nachweis über das Vorhandensein von HDO in diesen Kristallen zu führen, erfolgten zunächst photometrische Analysen, wobei parallel dazu der Reinheitsgrad bestimmt werden sollte. Für die photometrischen Analysen war ein Lösen der Feststoffe erforderlich. Für Kupfer-HDO verwies die Dr. WOLMAN GmbH (1986) diesbezüglich auf die Verwendung von Alkanolaminen, insbesondere Monoethanolamin, wobei der Anteil bis zu 50 Gew.-% betragen kann. Als weiterer Komplexbildner kann laut GISBAU (1998) 1,3-Diaminopropan in Kupfer-HDO-haltigen Produkten enthalten sein. Demzufolge wurden zum Lösen der

Kristalle als Komplexbildner 2-Aminoethanol (MERCK) und 1,3-Propandiamin (MERCK) eingesetzt.

Material und Methode

Es wurden 11,63 mg technisches Kupfer-HDO und 13,74 mg kristalliner Feststoff in je einen 100 ml-Messkolben eingewogen und mit ca. 20 ml entionisiertem Wasser versetzt. Anschließend folgte eine Zugabe von je 90 µl 50%iger 2-Aminoethanol- und 1,3-Propandiamin-Lösung sowie ca. 30 ml entionisierten Wassers. Danach wurden die Messkolben in ein Ultraschallwasserbad zum beschleunigten Lösen der Kristalle gestellt. Nach Abkühlen der Lösungen wurde mit entionisiertem Wasser aufgefüllt.

Die photometrische Bestimmung der HDO-Konzentration erfolgte unter Anwendung der bereits angepassten Analysenvorschrift (Abschnitt 3.3.8.3, Seite 77). Aus der analytisch ermittelten HDO-Konzentration wurde der prozentuale Kupfer-HDO-Gehalt in den Feststoffen berechnet und mit dem theoretischen Gehalt entsprechend der Feststoffeinwaage verglichen.

Ergebnisse

Das Lösen des technischen Produktes erfolgte innerhalb von 15 Minuten, das der Kristalle aus der Tränklösung innerhalb 45 Minuten unter mäßiger bis starker Wärmeentwicklung. Das unterschiedliche Lösungsverhalten der Feststoffe kann auf die Teilchengröße zurückgeführt werden, da im Gegensatz zum pulverförmigen technischen Produkt die in vitro erzeugten Kristalle eine grob-kristalline Struktur aufwiesen. Unabhängig vom Lösungsverhalten zeigten alle Lösungen eine intensiv blaue Färbung, die auf eine Bildung von Kupfer-/Amin-Komplexen zurückzuführen ist (PETRIČ et al. 1998). Die Reinheitsgrade der untersuchten Feststoffe zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8: Reinheitsgrade für verschiedene kristalline Kupfer-HDO-Präparate

Art der Substanz	Gehalt an Kupfer-HDO [%]	
	lt. WITTENZELLNER (1999)	lt. Analyse
technisches Produkt	99,64	99,2
in vitro erzeugte Kristalle	-	97,2

Ersichtlich ist, dass der experimentell ermittelte Reinheitsgrad für die Referenz gut mit den Angaben der Dr. Wolman GmbH übereinstimmt. Entsprechend dieser photometrischen Analyse zeigten auch die isolierten Kristalle einen vergleichbar hohen HDO-Gehalt. Diese Kristalle wurden nachfolgend eingehender untersucht.

3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie / Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen und energiedispersive Röntgenmikroanalysen (EDX) werden zur Lokalisierung von Kristallstrukturen in Holz und zur Elementbestimmung eingesetzt (z.B. PARAMESWARAN et al. 1984; STEPHAN 1994; SCHMIDT et al. 1997; KAMDEM und McINTYRE 1998). Auch für HDO-haltigen Feststoff erfolgten Untersuchungen mit den Zielen, dessen äußere Strukturmerkmale zu ermitteln und Metalle nachzuweisen. Durch Untersuchungen von mit Wolmanit® CX-SD behandeltem Holz sollten möglicherweise dem HDO-haltigen Feststoff vergleichbare Kristallstrukturen im Holz lokalisiert werden.

Material und Methoden

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde mit einem Gerät S-520 der Firma Hitachi bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt, die EDX-Analysen mit einem Kevex 7100-System.

Die Untersuchungen erfolgten an Kristallen aus einer Kupfer-HDO-haltigen Tränklösung (Abschnitt 2.1.1, Seite 11), deren Reinheitsgrad, berechnet auf Kupfer-HDO, zuvor mit 97,2% bestimmt war (Tabelle 8, Seite 27). Die Probenvorbereitung bestand in einer Befestigung des Probenmaterials auf einem Probenträger aus Aluminium und anschließender Bedampfung mit Gold (im Vakuum 10^{-2} Pa für drei Minuten bei 20 mA; Gerät: SEM Coating System der Firma Biorad), wodurch in EDX-Spektren stets entsprechende Signale für Aluminium (Al) und Gold (Au) enthalten waren.

Untersuchungen an schutzmittelhaltigem Kiefernspiltholz erfolgten für zwei Proben, die einen Wolmanit® CX-SD-Gehalt von $E_S = 6,7 \text{ kg/m}^3$ bzw. $E_S = 90 \text{ kg/m}^3$ aufwiesen. Von den Proben wurden jeweils ca. 1 cm^3 große Segmente entnommen, deren Oberflächen glatt geschnitten, auf Probenträgern befestigt und ebenfalls mit Gold bedampft.

Ergebnisse

EDX-Analysen ergaben einen hohen Anteil an Kupfer (Abbildung 7) in den Kristallen, andere Metalle wurden nicht nachgewiesen. In Verbindung mit den vorangegangenen Ergebnissen (Abschnitt 3.1.1, Seite 26) wurde somit belegt, dass es sich bei den Kristallen um Kupfer-HDO hoher Reinheit handelt.

Abbildung 8 (A) zeigt derartige Kupfer-HDO-Kristalle in 150-facher Vergrößerung. Die Einzelkristalle sind durch ein tafelförmiges Aussehen gekennzeichnet, wobei diese sternförmig untereinander verwachsen waren. Die ebenen Kristallflächen deuten auf ein ungestörtes Wachsen dieser Kristalle hin.

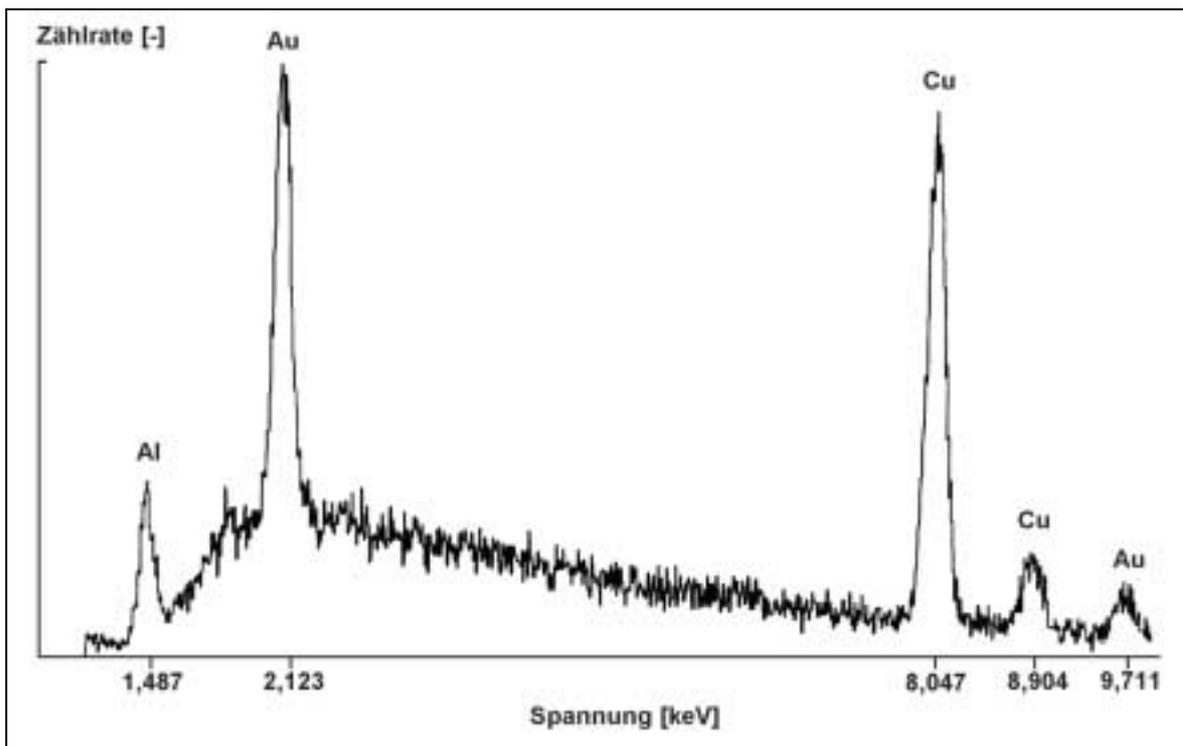


Abbildung 7: EDX-Analyse von Kupfer-HDO-Kristallen

Abbildung 8 (B) zeigt beispielhaft die Querschnittsfläche einer schutzmittelhaltigen Kiefernspiltholzprobe bei 1.000-facher Vergrößerung. In den Längstracheiden mit für Kiefer typischen fensterförmigen Kreuzungsfeldtüpfeln konnten keine Kristalle lokalisiert werden. Ebenso wurden bei Betrachtung der Radial- und Tangentialflächen dieser Probe keine Kristalle gefunden.

Erst bei extrem hohen Einbringmengen von $E_s = 90 \text{ kg Schutzmittel/m}^3$ zeigten sich auf sägerauher Oberfläche des Holzes zahlreiche plattenförmige Kristalle (Abbildung 8 C, D), die ein gleichartiges Aussehen zu dem bereits untersuchten Feststoff und ebenfalls einen hohen Kupferanteil aufwiesen.

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, dass bei Tränkung von Kiefernspiltholz mit Wolmanit[®] CX-SD unter Anwendung praxisnaher Tränkkonzentrationen eine Kristallisation des Kupfer-HDO in den Zellwänden des Holzes oder als dünne lumenseitige Auflagerung stattfinden.

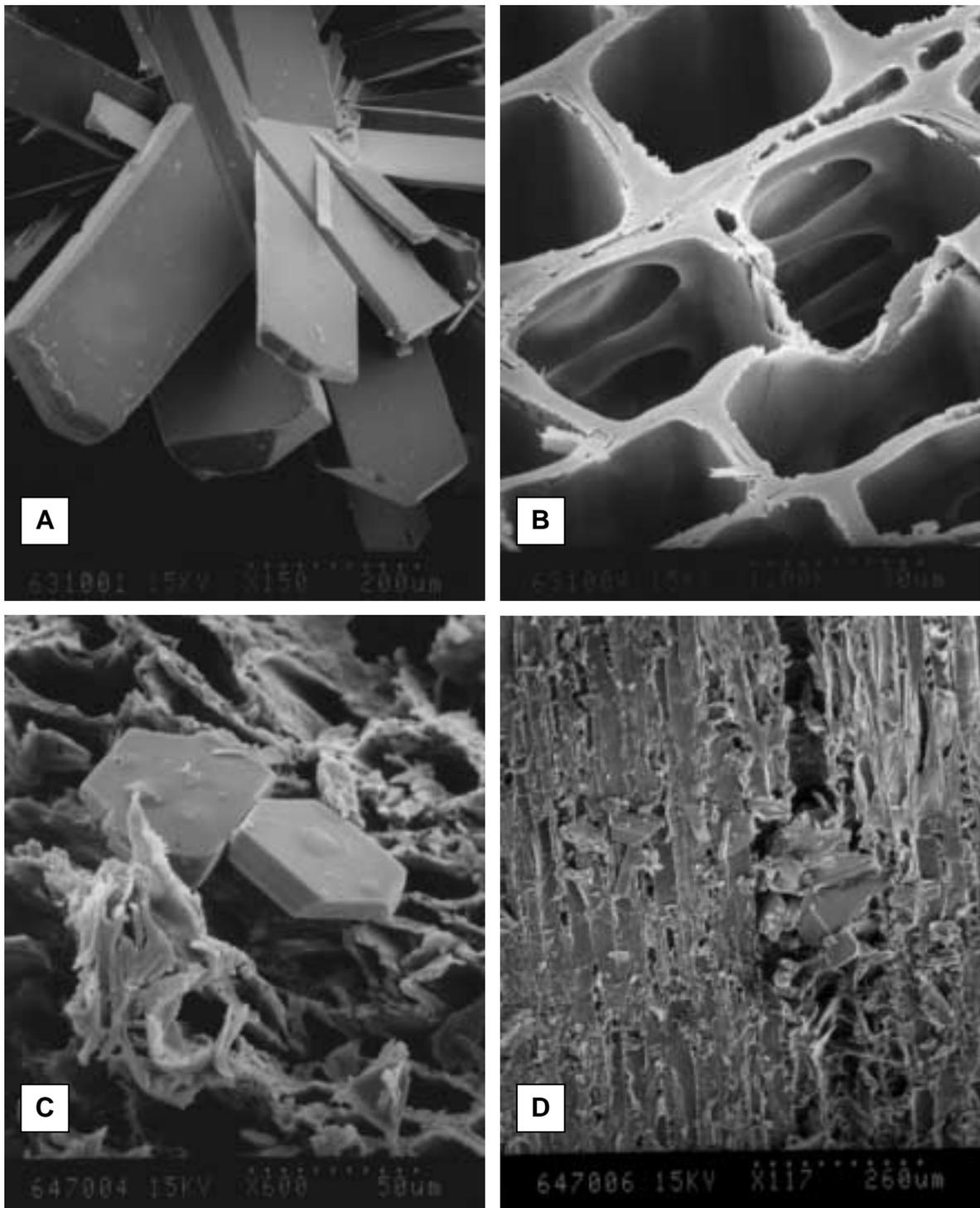


Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen: (A) isoliert aus Kupfer-HDO-haltiger Lösung (150-fach); (B) Querschnitt von Kiefernspiltholz nach Tränkung mit Wolmanit® CX-SD-Lösung an geschnittener Probenoberfläche bei $E_s = 6,7 \text{ kg/m}^3$ (1.000-fach) und (C, D) an sägerauher Probenoberfläche bei $E_s = 90 \text{ kg/m}^3$ (600- und 120-fach)

3.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Thermoanalytische Untersuchungen erfolgten mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie Thermogravimetrie-Differentialthermoanalyse-Massenspektrometrie (TG-DTA-MS). Thermoanalytische Methoden wurden im Zusammenhang mit Holz oder Holzschutzmitteln für verschiedene Fragestellungen bereits angewendet. SANDERMANN und AUGUSTIN (1963a) hoben die Eignung der DTA für Untersuchungen der thermischen Zersetzung von Holz hervor und führten auch eigene Untersuchungen durch (SANDERMANN und AUGUSTIN 1963b). Für Holzschutzmittel des Typs Chrom-Kupfer-Arsen beispielsweise führten KERCHER und NAGLE (2001) Untersuchungen zur thermischen Entsorgung von behandeltem Holz durch, während BULL (2000) sogenannte „Schlämme“, die bei der Tränkung in der Lösung auftreten können, analysierte.

Die Untersuchungen von Kupfer-HDO hatten das Ziel, das thermische Verhalten des Salzes zu ermitteln. Die DSC stellt eine Weiterentwicklung der Differentialthermoanalyse (RÖMPP 1995, S. 965) dar und ist nach OTTO (1995) die leistungsfähigste Methode der thermischen Analyse. Im Gegensatz zur DTA, die auf einer Auswertung von Temperaturdifferenzen beruht, werden bei der DSC Wärmeflüsse bestimmt. Mittels TG-DTA-MS sollten Zersetzungsprodukte des Kupfer-HDO identifiziert werden.

Material und Methode

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Die DSC-Analysen erfolgten mit einem METTLER-Gerät. Es wurde das Temperaturintervall von 40 bis 250°C bei einer Heizrate von 1 K/min gewählt. Die Untersuchungen mittels TG-DTA-MS erfolgten mit der NETZSCH „Simultane Thermoanalysenapparatur STA 409“ für das Temperaturintervall 30 bis 250°C bei einer Heizrate von 5 K/min.

Analysen wurden für das technische Produkt als Referenz sowie für in vitro erzeugte Kristalle durchgeführt. Die Vorbereitung beschränkte sich für beide Proben auf Mörsern und die damit verbundene Homogenisierung des Probenmaterials vor dem Befüllen der Probenteller.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der DSC-Analyse für die Kristalle ergaben erste Enthalpieänderungen bei einer Temperatur von 154,1°C und zunächst eine Wärmeaufnahme bis zum Erreichen des Schmelzpunktes bei 155,3°C (Abbildung 9). Dieser stimmt gut mit dem von GÖTTSCHE und MARX (1989) angegebenen Schmelzpunkt bei 157°C überein und war

ein weiterer Beleg, dass es sich bei dem isolierten Feststoff um Kupfer-HDO mit hoher Reinheit handelte. Nach dem Erreichen des Schmelzpunktes zeigte sich eine deutliche Enthalpieabnahme bis zu einer Temperatur von 177,3°C, die ihre Ursache in einer Umwandlung und/oder Zersetzung der Substanz in diesem Temperaturintervall hatte. Gleichartige Ergebnisse wurden auch für das technische Produkt erhalten.

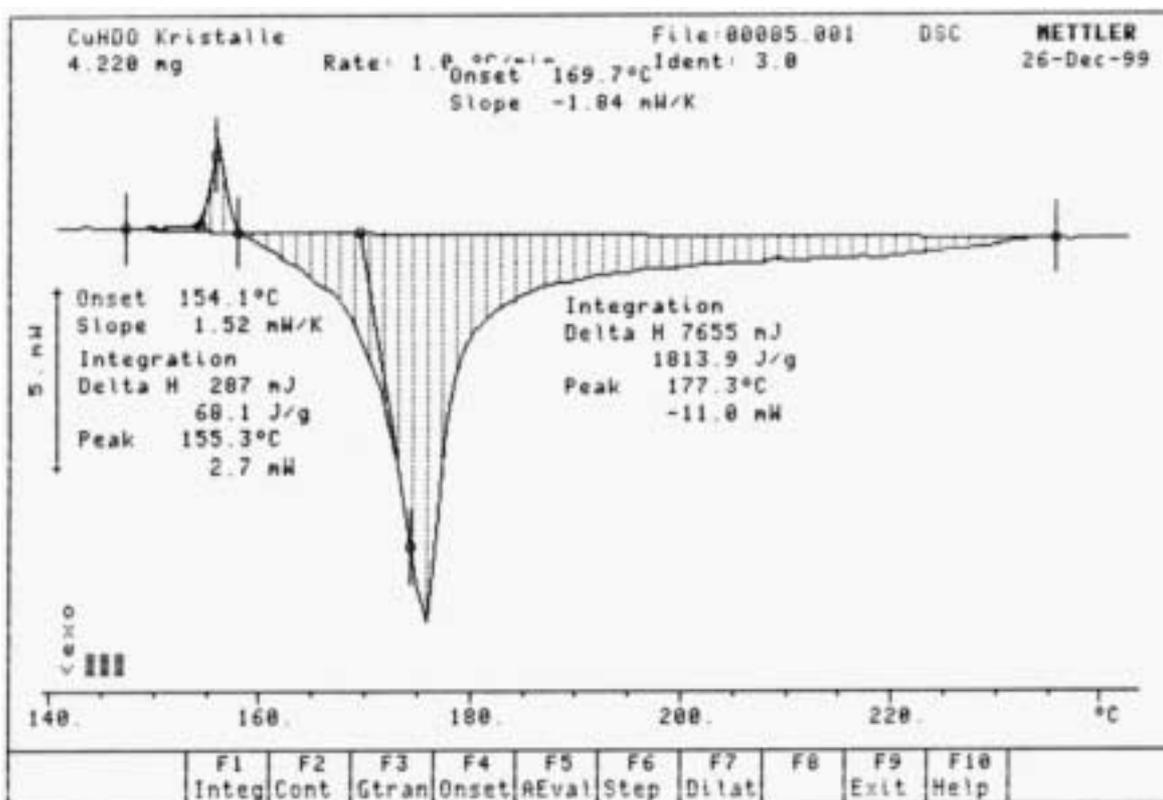


Abbildung 9: Ergebnis einer DSC-Analyse von festem Kupfer-HDO für das Temperaturintervall 140 - 240°C

Dass es sich bei der exothermen Reaktion um eine chemische Zersetzung des Kupfer-HDO handelte, belegten die Ergebnisse der TG-DTA-Untersuchungen (Abbildung 10), wobei die thermogravimetrische Kurve (TG-Kurve) die Änderung des Gewichtes der Probe als Funktion der Temperatur beschreibt, deren erste zeitliche Ableitung als differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve) dargestellt ist. Im Vergleich zu der DTA-Kurve geht hervor, dass erst nach einem Überschreiten des Schmelzpunktes ein deutlicher Gewichtsverlust von ca. 60% als Folge einer Zersetzung eintritt. Die verbliebene Differenz in der Größenordnung von 40% ist beispielsweise durch die Bildung von Kupferoxid oder kohlenstoffhaltiger Rückstände erklärbar.

Zur Identifikation der gebildeten Zersetzungsprodukte erfolgten diese Analysen gekoppelt mit einem Massenspektrometer, wobei der Massenbereich von $m/z = 1$ bis 150 erfasst wurde. Beispielhaft zeigt die Abbildung 11 das relative Auftreten von Fragmenten in den

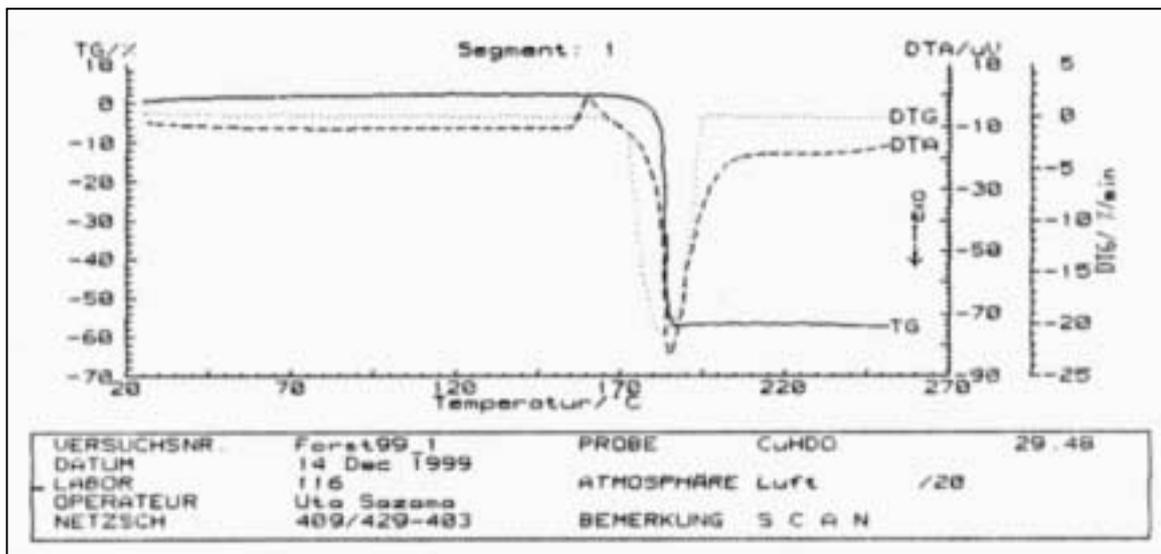


Abbildung 10: Ergebnis einer TG-DTA-MS-Analyse von festem Kupfer-HDO mit TG (relative Gewichtsänderung der Probe), DTG (zeitliche Ableitung von TG) und DTA (Auswertung der Temperaturdifferenzen) in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur

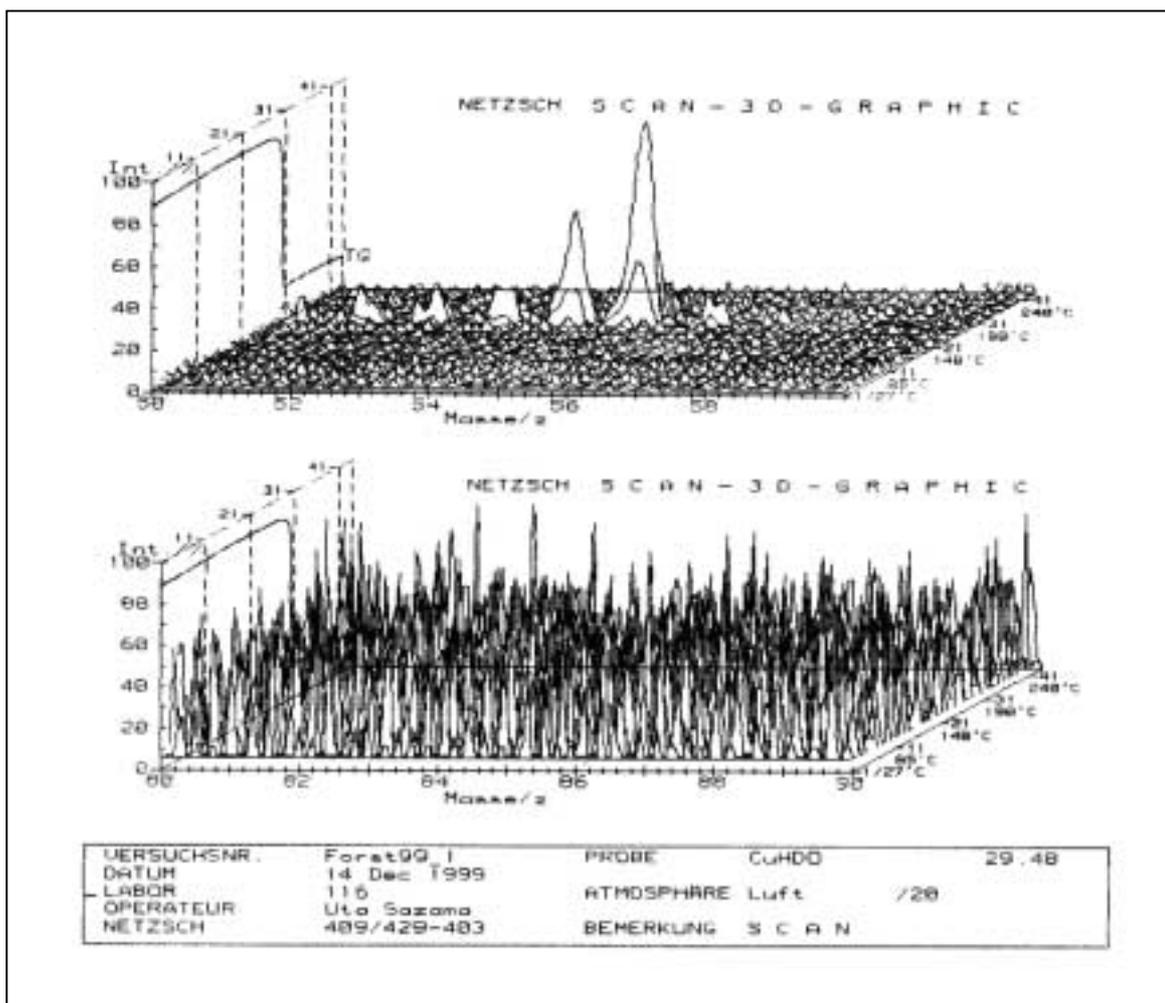


Abbildung 11: Relative Intensitäten für das Auftreten von Massenfragmenten beispielhaft für $m/z = 50-60$ (oben) und $m/z = 80-90$ (unten) als Ergebnis einer TG-DTA-MS-Untersuchung von technischem Kupfer-HDO-Feststoff in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur

Massenbereichen $m/z = 50$ bis 60 und $m/z = 80$ bis 90 über den gesamten untersuchten Temperaturbereich. Es wird deutlich, dass zum Zeitpunkt der Gewichtsänderung der Probe die Massenfragmente $m/z = 50, 51, 52, 53, 54$ und besonders deutlich 55 aus dem Untergrund hervortreten. Dem hingegen war dies nicht für Fragmente im Massenbereich $m/z = 80$ bis 90 festzustellen.

Eine Übersicht der Massenfragmente mit einer deutlich höheren Intensität als der Untergrund zeigt Tabelle 9, wobei prinzipiell alle aufgeführten Massenfragmente auf Elemente oder Elementverbindungen (HÜBSCHMANN 1996) resultierend aus HDO zurückgeführt werden können. Die Massenfragmente $m/z = 1, 17$ und 18 sind jedoch typisch für Wasser.

Tabelle 9: Bei der Zersetzung von Kupfer-HDO mittels TG-DTA-MS erfasste Massenfragmente und deren mögliche Identität

Massenzahl m/z	Beschreibung
1	Wasserstoff (H^+) - aus Wasser
2	Wasserstoff (H_2^+) - nicht typisch für Wasser
17	Hydroxylgruppe (OH^+) - aus Wasser
18	Wasser (H_2O^+)
28	Stickstoff (N_2^+), $C_2H_4^+$, CO^+
32	Sauerstoff (O_2^+)
39, 41, 42	Kohlenwasserstoffverbindungen
44	CO_2^+ , N_2O^+ , $C_3H_8^+$
50, 51, 52, 53, 54, 55, 67, 69	Kohlenwasserstoffverbindungen

Ebenso wie die DSC-Analysen führten auch die TG-DTA-MS-Untersuchungen für beide Feststoffe zu gleichartigen Ergebnissen. Somit war für die nachfolgenden Untersuchungen mittels DTD-GC-MS abzuleiten, dass eine Zersetzung des Kupfer-HDO erst nach dem Erreichen des Schmelzpunktes stattfindet, wobei ein Temperaturbereich für die Thermodesorption oberhalb $160^\circ C$ geeignet sein sollte. Hinsichtlich der erfassten Massenfragmente ergaben sich kaum Schlussfolgerungen bezüglich des Zersetzungsmechanismus, jedoch könnte das eine oder andere Massenfragment bei DTD-GC-MS-Analysen ebenfalls im Massenspektrum enthalten sein.

3.1.4 Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Aufbauend auf den Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchungen sollte nun geprüft werden, ob für eine Bestimmung von HDO die Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie angewendet werden könne. Für derartige Untersuchungen finden in der Regel im ersten Schritt „Reinsubstanzen“ Verwendung, wobei die Zielsubstanz in einem geeigneten Lösemittel gelöst wird (vgl. MEYER 1980; NG et al. 1986; ROBBAT et al. 1992; DE KONING et al. 2000). Das Flüssigsystem bietet sich allgemein an, da auf einfachem Weg verschiedene Konzentrationsstufen durch Verdünnungen herzustellen sind. Da HDO im Holz jedoch als Feststoff in Form von Kupfer-HDO vorliegen und „direkt“ nachgewiesen werden sollte, erfolgten die ersten grundlegenden Versuche mittels des zuvor untersuchten sehr reinen kristallinen Feststoffs. Hierdurch waren Einflüsse durch Fremdstoffen ausgeschlossen.

Material und Methode

Ein einzelner Kupfer-HDO-Kristall mit einer Masse $< 100 \mu\text{g}$ wurde in einen Liner überführt und dieser in die Thermodesorptionseinheit eingesetzt. Bei Öffnen des Systems treten Druckänderungen auf, weshalb eine Systemstabilisierung für eine Minute vor Beginn des DTD-GC-MS Laufes erfolgte.

Abbildung 12 zeigt die Änderungen von Temperatur und Druck an den jeweiligen Geräten im zeitlichen Verlauf der Analyse. Im Injektor 1 (siehe Abbildung 5, Seite 23) wurde die Probe sehr schnell auf eine Temperatur von 200°C erwärmt und diese für eine Minute gehalten. Die Erwärmung führte zu einer partiellen Verdampfung von Bestandteilen aus der Probe. Gleichzeitig erfolgte eine Druckerhöhung, wodurch ein Teil der thermodesorbierten Substanz auf die Säule gedrückt wurde, während der größte Teil des Gasgemisches infolge eines Splitbetriebes nicht auf die Säule gelangte. Bereits nach Beendigung der Thermodesorption wurde der Injektor 1 auf die Ausgangsparameter zurückgesetzt, während die Temperatur des Injektors 2 konstant 50°C betrug. Der weitere Prozess wurde ausschließlich über den Gaschromatographen gesteuert. Infolge der Erhöhung der GC-Ofentemperatur und / oder des Druckes am Injektor 2 wanderten die Substanzen unter Wechselwirkung mit dem Trägerstoff der Säule durch diese und wurden im Massenspektrometer mittels der in Tabelle 10 gezeigten Parameter erfasst. Nach Beendigung eines Laufes folgte das Abkühlen des Gaschromatographen, wobei die Ausgangsparameter für die nächste Analyse eingestellt wurden.

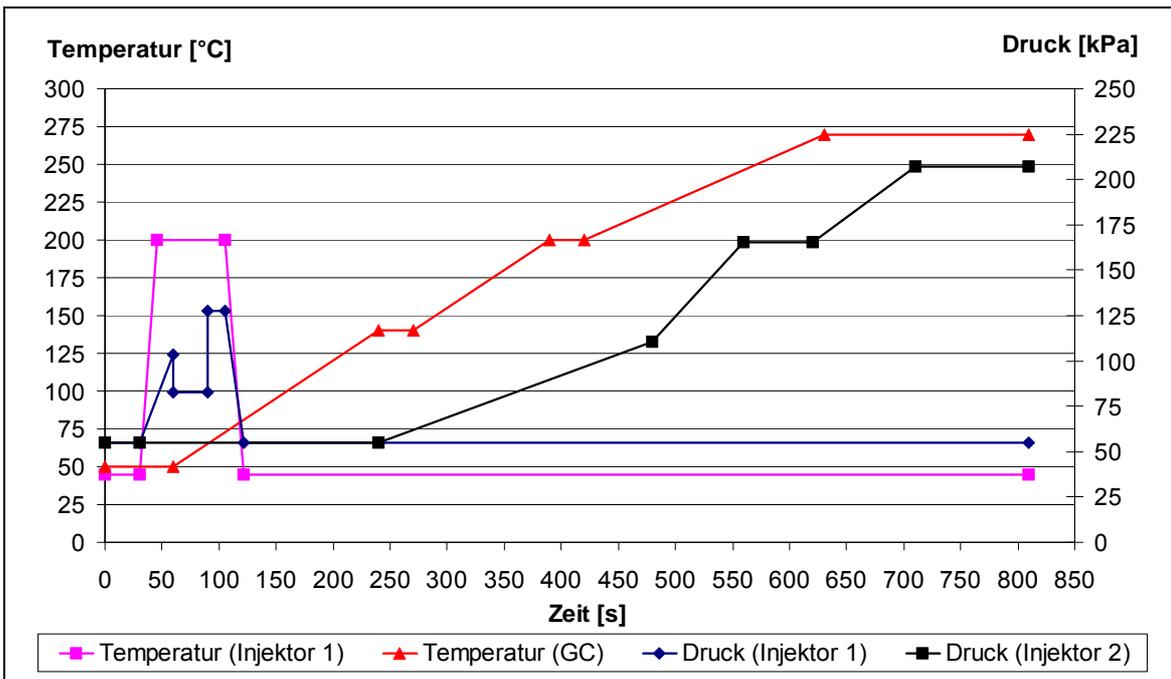


Abbildung 12: DTD-GC-MS-Programme für Temperatur und Druck bei der Untersuchung von Kupfer-HDO-Kristallen

Tabelle 10: Parameter für das Massenspektrometer

Ionisierungsart:	EI (+)
Sekunden je Scan:	0,50 s
Quellentemperatur:	200°C
Temperatur der Transfer Line:	275°C
Zeit (Start/ Ende):	1,00 min/ 13,50 min
Anzahl Micro Scans:	5
Scanmodus:	Full: m/z = 10 bis m/z = 150

Ergebnisse

Die Abbildung 13 (A) zeigt das mittels DTD-GC-MS erhaltene Chromatogramm für einen Kupfer-HDO-Kristall. Ersichtlich ist ein sehr starkes Signal nach einer Retentionszeit von $t_R = 4,21$ min mit einem Massenspektrum entsprechend Abbildung 13 (B). Da die Kristalle gemäß photometrischer Analysen eine Reinheit von 97,2% (Tabelle 8, Seite 27) aufwiesen, sollte dieses Signal auf HDO zurückzuführen sein. Zunächst wurde das Massenspektrum des Signals mit Spektren einer Spektrenbibliothek (*NIST, Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, Version 1.7, Demoversion*) verglichen, wobei für die drei wahrscheinlichsten Verbindungen Ergebnisse entsprechend Tabelle 11 erhalten wurden. Es zeigten sich jedoch außerordentlich geringe

Wahrscheinlichkeiten für die Richtigkeit, die sich durch Differenzen zwischen dem gesuchten und den Vergleichsspektren ergeben. Auch die Strukturvorschläge für die angegebenen Verbindungen ergaben, verglichen mit HDO, lediglich eine Übereinstimmung im Grundkörper des Nitro-Cyclohexans. Eine Suche in der Spektrenbibliothek nach Verbindungen mit $M = 144$ [g/mol], der Molmasse der Neutralverbindung des HDO, führte zu mehr als 400 Substanzen, jedoch wurden für die Summenformel $C_6H_{12}N_2O_2$ nur 15 Ergebnisse erhalten, von denen keines HDO entsprach. Folglich stand für HDO kein Referenzspektrum zur Verfügung.

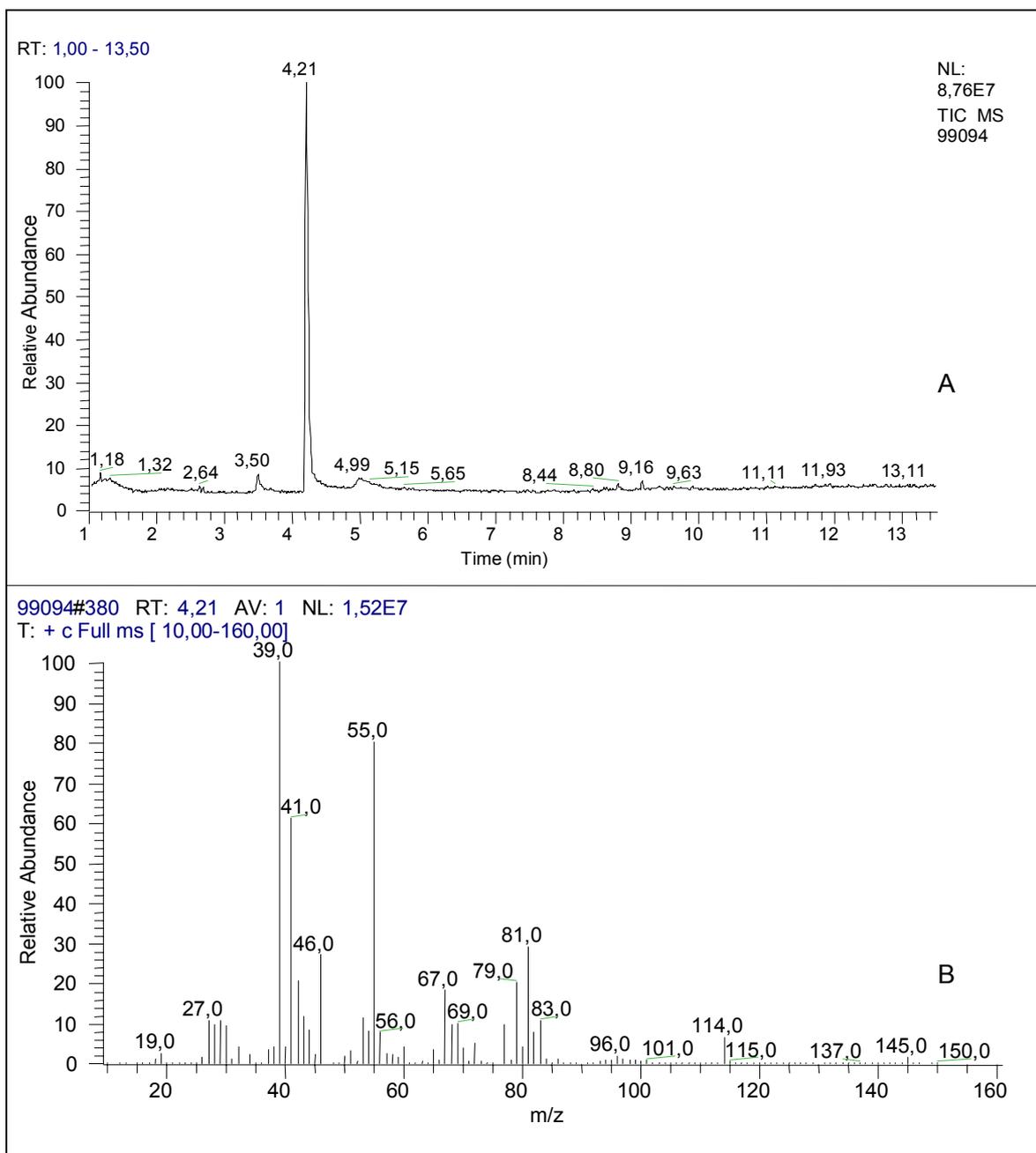


Abbildung 13: Chromatogramm (A) von einem Kupfer-HDO-Kristall und das Massenspektrum (B) des Signals bei $t_R = 4,21$ min

Tabelle 11: Ergebnisse der Bibliotheksrecherche mit der größten Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen der aufgeführten Verbindung bei Vergleich des gesuchten Massenspektrums mit Spektren der Bibliotheken NIST/EPA/NIH Main Library (M) und NIST/EPA/NIH Replicates Library (R)

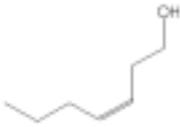
Nr.	Wahrscheinlichkeit [%]	Bezeichnung	Strukturvorschlag
1	8.44 (M)	3-Hepten-1-ol, (Z)-	
2	6.12 (R)	Cyclohexane, nitro-	
3	4.81 (M)	3-Hepten-1-ol, (E)-	

Tabelle 12: Häufigkeit der Fragmente im Massenspektrum der Kupfer-HDO-Kristalle

m/z	Intensität	Relative Intensität	m/z	Intensität	Relative Intensität
39	15215360,0	100,00	29	1634525,0	10,74
55	12205824,0	80,22	69	1525710,0	10,03
41	9292032,0	61,07	77	1450092,0	9,53
81	4425044,0	29,08	68	1447944,0	9,52
46	4117925,0	27,06	28	1446748,0	9,51
42	3142221,0	20,65	30	1412310,0	9,28
79	3087549,0	20,29	44	1266672,0	8,32
67	2767601,0	18,19	54	1243441,0	8,17
43	1754608,0	11,53	56	1187526,0	7,80
53	1734569,0	11,40	82	1176263,0	7,73
83	1642607,0	10,80	114	970380,0	6,38
27	1639614,0	10,78	72	782074,0	5,14

Das entsprechende Massenspektrum (Abbildung 13 B) und Tabelle 12 zeigen die stärksten Intensitäten für die Bruchstücke mit den Massen $m/z = 39, 55$ und 41 . Hierbei handelt es sich allerdings um unspezifische Fragmente, welche aus unterschiedlichen aliphatischen oder alicyclischen Verbindungen gebildet werden können (HÜBSCHMANN 1996). Folglich sind diese Massen als alleiniger Fingerabdruck für eine

HDO-Identifizierung nicht geeignet. Von Bedeutung sind insbesondere der Molekülpeak oder möglichst hohe Massen, da diese direkt aus der untersuchten Verbindung abgeleitet werden können. Im konkreten Fall sind die Massenfragmente > 80 von Interesse, wobei vor allem die Massen 81, 82, 83 und 114 mit relativen Intensitäten $> 6\%$ in Frage kommen. Die Fragmente 81, 82 und 83 können laut HÜBSCHMANN (1996) auf Kohlenwasserstoffverbindungen, wie C_6H_9 , C_6H_{10} und C_6H_{11} , zurückgeführt werden, während für das Fragment 114 keine Herleitung gegeben wurde. Die Bildung des Fragments 114 könnte jedoch gemäß Abbildung 14 erklärt werden. Demnach wäre bei dem Probenmaterial von einer Salzstruktur (I) auszugehen (KLEBE et al. 1996). In Gegenwart von Wasser und höheren Temperaturen wird das kristalline Kupfer-HDO in eine intermediäre Komponente entsprechend (II) mit einer N-cyclohexyl-diazoniumdioxid-Struktur (HICKMANN et al. 1979) überführt. Eine Abspaltung von NO sollte auf den Elektronenbeschuss im Massenspektrometer zurückgeführt werden können (WENDLANDT et al. 1964; TAYLOR et al. 1995), wodurch das Fragment 114 gebildet wird. Als Folge einer Fragmentierung könnte beispielsweise auch das Fragment 83 als „Cyclohexyl“ mit C_6H_{11} hergeleitet werden. Dieser Mechanismus wurde auch durch HORN et al. (1993) bestätigt, der gleichartige Fragmente während der Curie-Point-Pyrolyse von Kupfer-HDO fand.

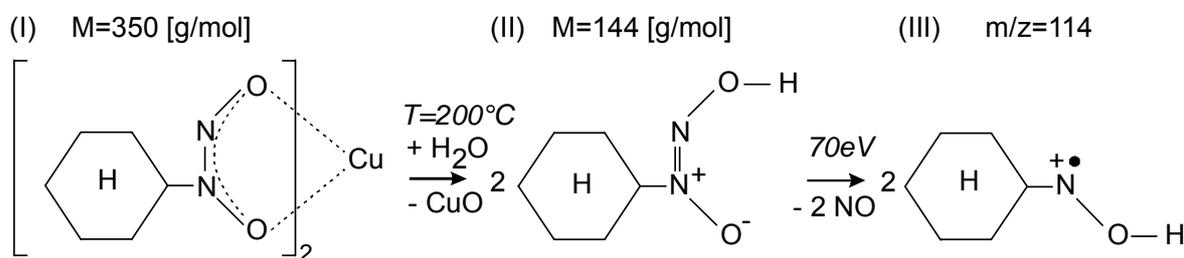


Abbildung 14: Bildung des Massenfragments $m/z = 114$ während der DTD-GC-MS

Das oben genannte Wasser könnte zum Beispiel als Einschlüsse im Kristall oder als Folge der Belüftung des Systems während des Linertransportes als (Rest-)Luftfeuchte vorhanden sein.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der TG-DTA-MS wurden bei der DTD-GC-MS auch Massenfragmente $m/z > 70$ erhalten. Dies ist aufgrund der zwischen beiden Analysetechniken bestehenden unterschiedlichen Versuchsparameter nicht verwunderlich. Vor allem könnte die Geschwindigkeit der Substanzerwärmung zum Tragen kommen, die bei einer Temperaturerhöhung von 10 K/s bei der DTD-GC-MS um Faktor 120 schneller als bei der TG-DTA-MS erfolgte.

Aus den Ergebnissen war zu folgern, dass es sich bei der detektierten Substanz um HDO handelt. Somit waren wesentliche Kenngrößen bekannt, wie Retentionszeit und vor allem das Massenspektrum.

3.2 Untersuchungen zum Nachweis von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS

Die DTD-GC-MS-Analysen des Kupfer-HDO-Feststoffs zeigten auf der einen Seite, dass bei Erwärmung des Salzes eine organische Verbindung in die Gasphase gelangte, deren Massenspektrum auf HDO zurückzuführen war. Auf der anderen Seite konnten im behandelten Holz keine Kristalle erkannt werden. VOß et al. (1994) sowie FINK (1996) zeigten, dass ein Nachweis von Substanzen in Holz im Vergleich zum Nachweis in Lösungen zwar erschwert ist, einige Wirkstoffe jedoch in beiden Matrices analysiert werden können. Auch fanden ROBBAT et al. (1992) für mit PCB (polychlorierte Biphenyle) versetzten Boden, dass ein direkter Nachweis mittels Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massen-spektrometrie auch „in komplexer Matrix“ möglich ist. Wie sich Untersuchungen von Holz mittels DTD-GC-MS gestalten würden, war zunächst unklar. Insbesondere war anzunehmen, dass der Eintrag von Nicht-Zielsubstanzen in das System als Folge einer Thermodesorption von Holzbestandteilen und / oder dessen Inhaltsstoffen erfolgen und zu Systembelastungen führen würde. Durch derartige Signale wäre auch die Interpretation von Ergebnissen im Vergleich zur vorangegangenen Untersuchung komplizierter. Weiterhin könnten Bestandteile der Holzschutzmittelformulierung zusätzliche Signale hervorrufen. Letzteres konnte lediglich bei Verwendung von Xyligen® 30 F als Tränkmittel ausgeschlossen werden, da dieses HDO als alleinige organische Komponente enthält. Aufgrund dieser Probleme musste geprüft werden, ob ein Nachweis von HDO in imprägniertem Holz mittels DTD-GC-MS überhaupt möglich sei.

Material und Methode

Für erste DTD-GC-MS-Untersuchungen an HDO-haltigem Holz wurden Proben mit Xyligen® 30 F bzw. Wolmanit® CX-SD getränkt (Tabelle 13). Aufgrund der vergleichsweise hohen Beladung des Holzes mit Kalium-HDO wurde je Analyse lediglich ein kleiner Span mit ca. 10 mg von der Probenoberfläche abgenommen. Demgegenüber wurden für die Untersuchungen zum Nachweis von HDO an mit Wolmanit® CX-SD imprägnierten Holzproben jeweils 10 mg homogenisiertes Probenmaterial eingesetzt. Die Füllhöhe in den Linern betrug bei dieser Einwaage ca. 5 mm.

Tabelle 13: Einbringmengen an Schutzsalz (E_s) in Probenmaterial zur Bestimmung von HDO in Holz

Holz	Tränkmittel	E_s [kg/m ³]
Kiefer (Splint)	Xyligen® 30 F	7,29
Kiefer (Splint)	Wolmanit® CX-SD	3,22
Kiefer (Kern)	Wolmanit® CX-SD	1,61
Fichte	Wolmanit® CX-SD	2,60

Ergebnisse

Bei der Anwendung der DTD-GC-MS-Geräteparameter entsprechend Abbildung 12 (Seite 36) zeigte sich zunächst, dass HDO aus Holz thermodesorbiert und somit nachweisbar war. Holzeigene Substanzen wurden ebenfalls thermodesorbiert, die in ihrer Retentionszeit mit der des HDO zusammenfielen. Deshalb war eine Änderung der Chromatographieparameter erforderlich, wofür sich ein geändertes Temperaturprogramm für den Gaschromatographen eignete (Abbildung 15).

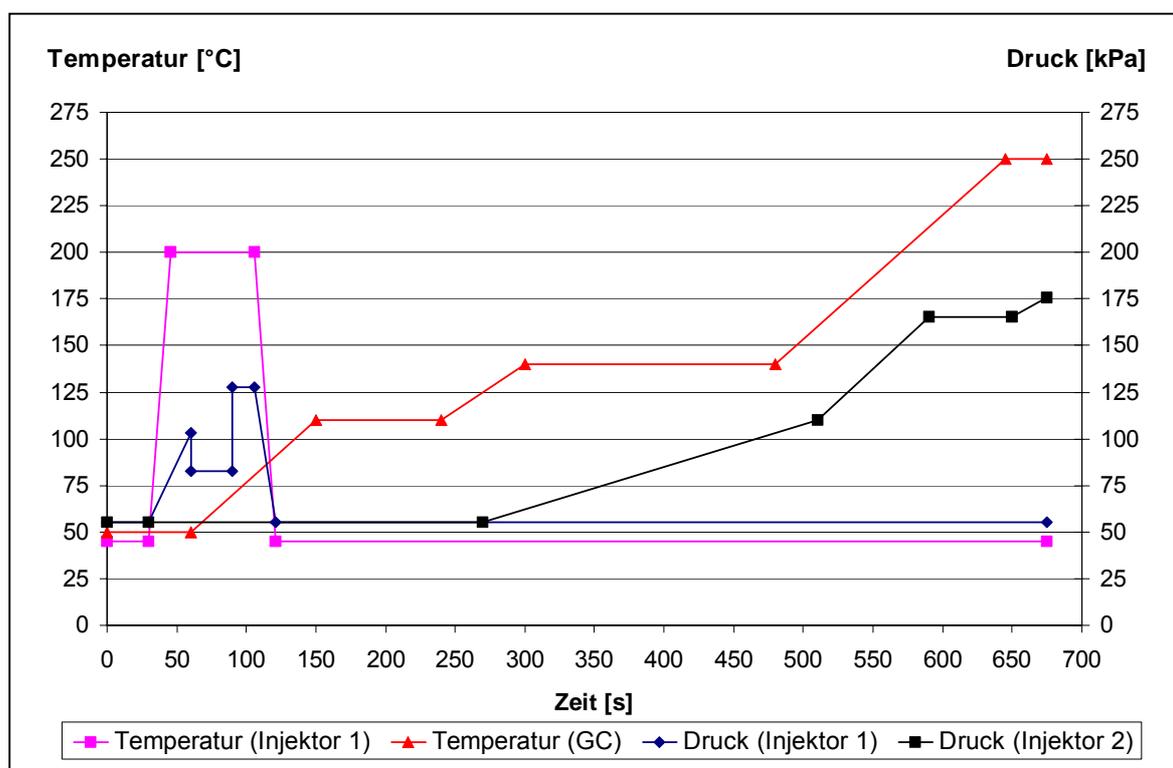


Abbildung 15: Optimierte Temperatur- und Druckprogramme zur Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS

Für das Massenspektrometer wurden die Parameter Scanmodus auf $m/z = 35$ bis 150 und Zeit der Massenaufzeichnung auf 1,00 bis 9,00 Minuten im Vergleich zur Untersuchung der Kristalle verkürzt (vgl. Tabelle 10, Seite 36). Bedingt durch die verschiedenen Holzarten Kiefer und Fichte weisen die Chromatogramme (Abbildungen 17 bis 20) qualitative Unterschiede auf; jedoch konnte HDO unabhängig von dem Tränkmittel, der Einbringmenge und der Holzart über die Retentionszeit und die korrespondierenden Massenspektren identifiziert werden.

Bemerkenswert bei der Untersuchung von mit Xyligen® 30 F behandeltem Kiefersplintholz war (Abbildung 17), dass matrixbedingte Signale nur in vergleichsweise niedrigen Intensitäten gefunden wurden. Hieraus war abzuleiten, dass HDO auch in deutlich geringeren Konzentrationen in Holz nachweisbar sein sollte. Mit einer derartig hohen Wirkstoffbeladung ist solches Probenmaterial für die Ermittlung der Retentionszeit von HDO nach Geräteumbauten, beispielsweise nach einem Säulenwechsel, sehr gut geeignet.

In mit Wolmanit® CX-SD behandeltem Kiefersplintholz stiegen die Matrixsignale an, da bedeutend geringeren Einbringmengen an Schutzmittel in der Probe vorlagen. Da die Matrixsignale nicht Gegenstand der Untersuchungen waren, wird auf diese später eingegangen (siehe Abschnitt 4, S. 128). Eine HDO-Identifizierung war ohne Schwierigkeiten möglich (Abbildung 18). Dies wird vor allem durch eine Auswertung auf Basis einzelner Massenfragmente deutlich, wobei neben den vier intensivitätsstärksten Signalen auch das größte Massenfragment für HDO entsprechend vorangegangener Untersuchung herangezogen wurde (Abbildung 21). Die Massenfragmente $m/z = 39, 41, 55$ und 81 treten zur Retentionszeit des HDO deutlich aus dem Untergrund hervor, auch wenn für das eine oder andere Fragment ein mehr oder weniger starker Untergrund besteht. Hervorzuheben ist, dass für das Massenfragment 114 nahezu kein Untergrund besteht und daher das Signal förmlich auf der Grundlinie aufsetzt. Deshalb sollte dieses Signal auch bei Holz mit bedeutend geringerem Schutzmittelgehalt deutlich erkennbar sein.

Zu gleichartigen Ergebnissen führten die Untersuchungen an Kiefernkernelholz und Fichtenholz (Abbildungen 22 und 23).

Die gewählten GC-Programme wurden für alle weiteren Untersuchungen beibehalten, ebenso wie die wesentlichen Parameter für das Massenspektrometer (Tabelle 10, Seite 36). Eine Ausnahme bildet lediglich die Laufzeit des Massenspektrometers, welche zum

„Ausblenden“ von thermodesorbierten Holzsubstanzen in der Regel auf 1 Minute (Start / Ende: 04:00 / 05:00 Minuten) verkürzt wurde. Die Abbildung 16 zeigt ein Chromatogramm HDO-haltigen Holzes bei Anwendung dieser Parameter. Da für Auswertungen eine bestimmte Asymmetrie des Peaks nicht überschritten werden darf, wurde als Kenngröße die Peaksymmetrie T berechnet nach (HÜBSCHMANN 1996):

$$(11) \quad T = \frac{b_{0,1}}{a_{0,1}}$$

$a_{0,1}$ - Distanz von der Peakfront bis zum Maximum, gemessen in 10% der Peakhöhe

$b_{0,1}$ - Distanz vom Maximum bis zum Peakende, gemessen in 10% der Peakhöhe

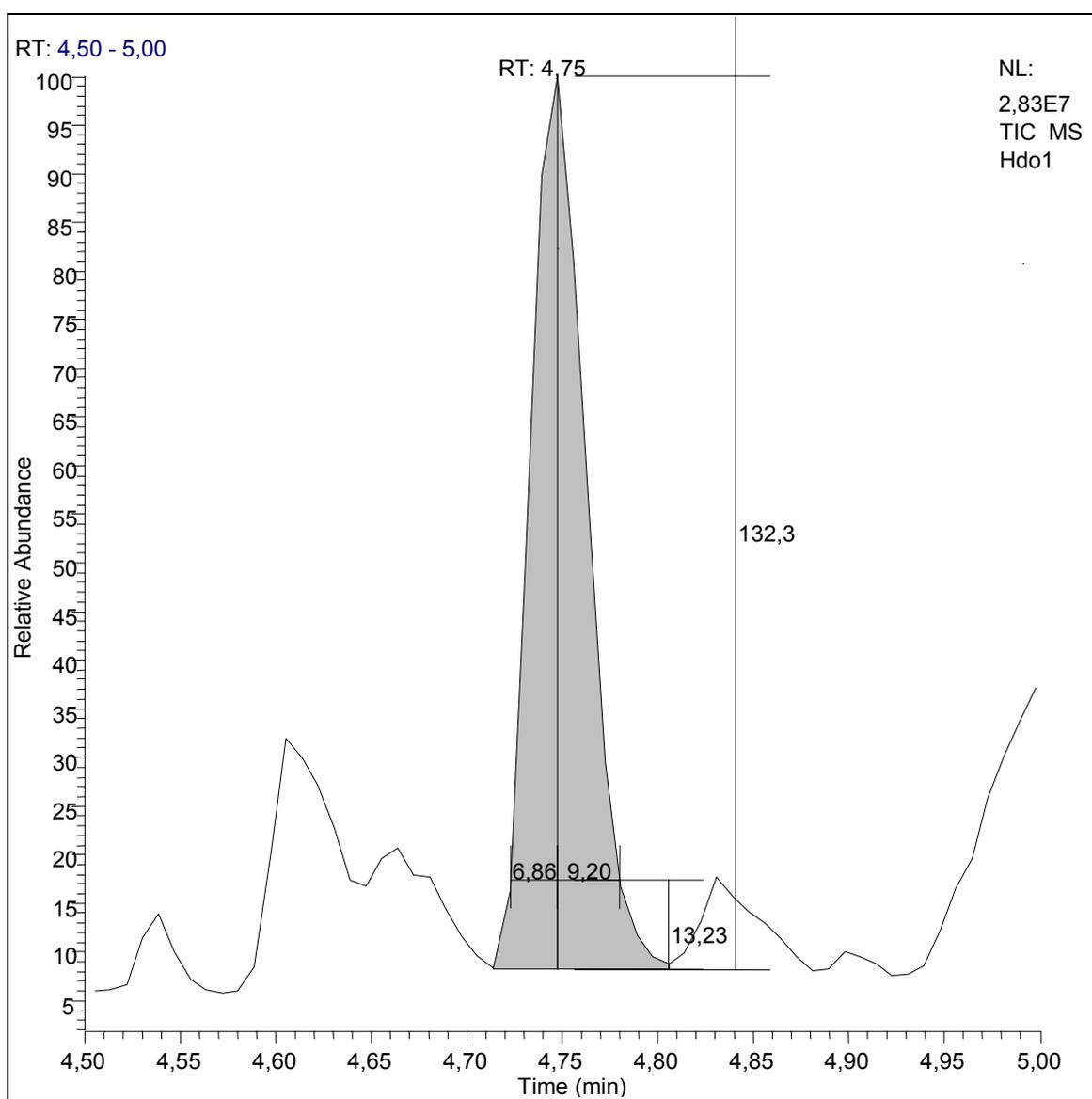


Abbildung 16: Chromatogramm von Kiefernspiltholz und Darstellung der Peaksymmetrie für ein HDO-Signal

Für das in Abbildung 16 gezeigte Beispiel ergibt sich die Peaksymmetrie entsprechend mit $T = 9,20 / 13,23 = 0,69$. Da T hierbei $< 2,5$ ist, könnte dieser Peak nach HÜBSCHMANN (1996) für quantitative Flächenmessungen genutzt werden.

Zusammenfassend zeigten diese Ergebnisse, dass ein Nachweis des Wirkstoffes HDO in allen drei untersuchten Probenmatrizes prinzipiell möglich ist. Auch hinsichtlich einer Quantifizierung des Wirkstoffes in Holz wurden erste Kenntnisse zu Versuchsparametern, wie die Proben- und Einbringmenge, und den hierbei zu erwartenden Signalintensitäten gewonnen, wobei die Ergebnisse zu Signal- / Untergrundverhältnissen für ausgewählte Massenfragmente Bedeutung hatten.

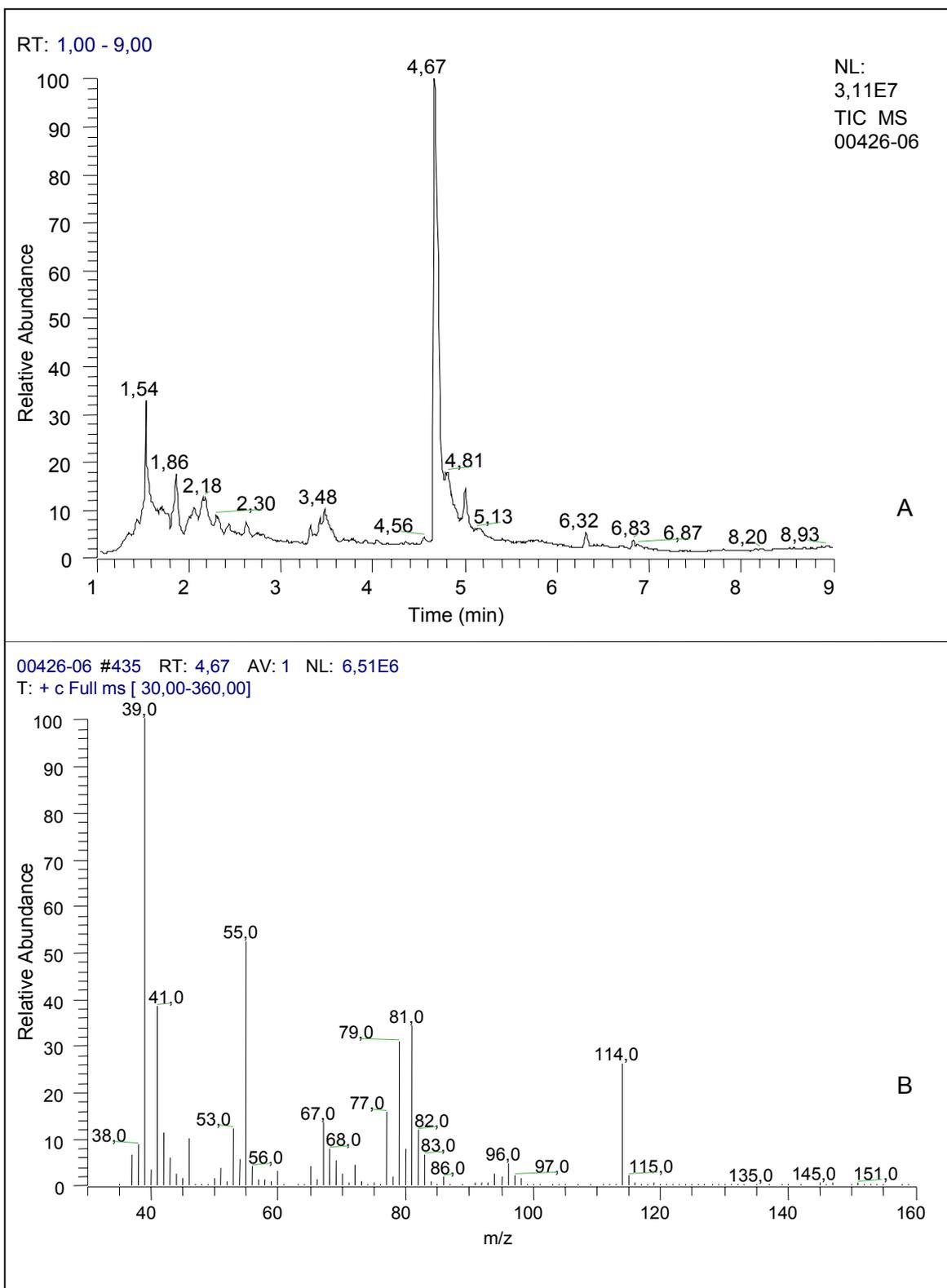


Abbildung 17: Chromatogramm einer Xyligen® 30 F-haltigen Kiefersplintholzprobe (A) und das Massenspektrum (B) für HDO bei $t_R = 4,67$ min

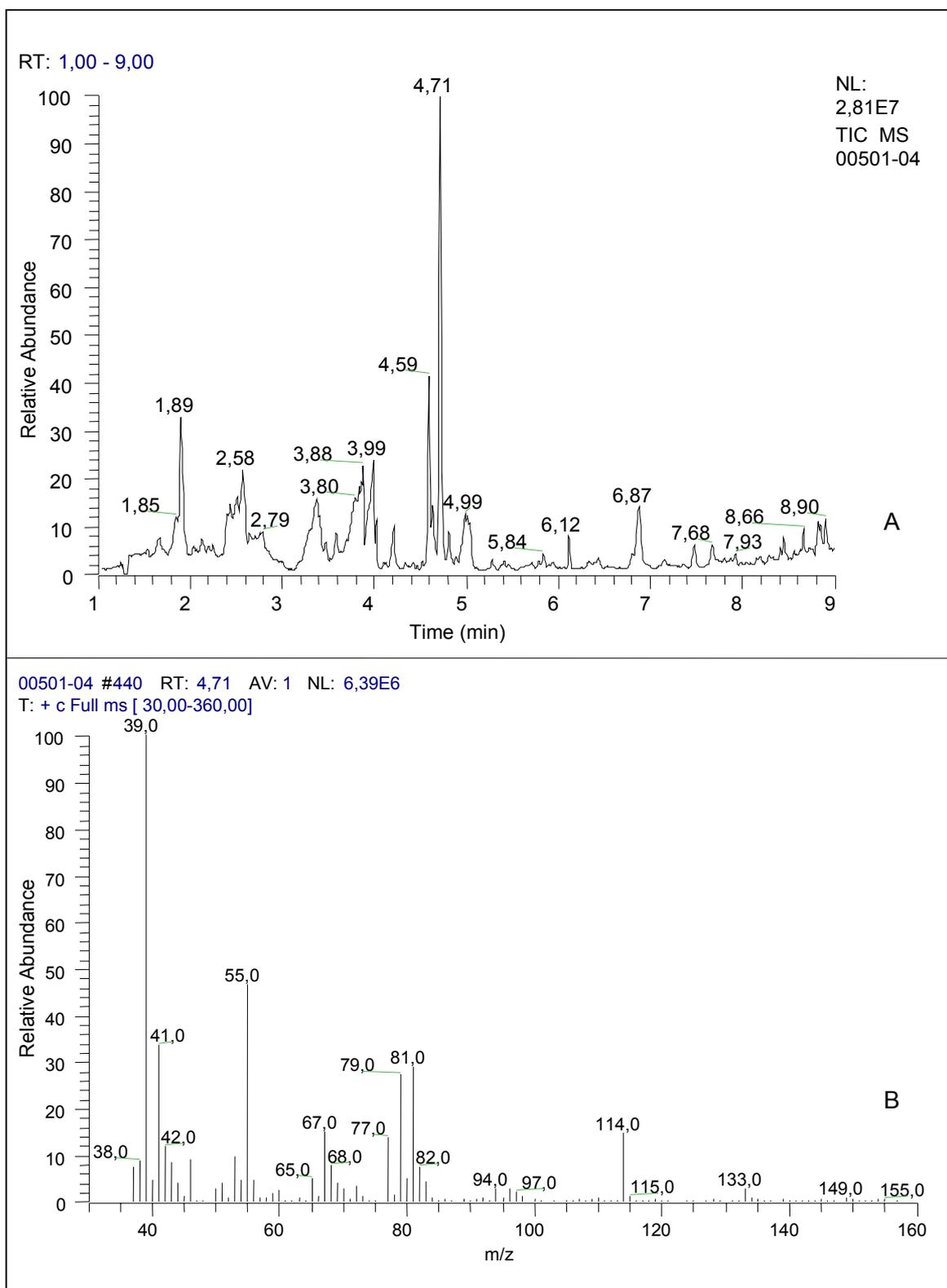


Abbildung 18: Chromatogramm einer Wolmanit® CX-SD-haltigen Kiefernspilnholzprobe (A) und das Massenspektrum (B) für HDO bei $t_R = 4,71$ min

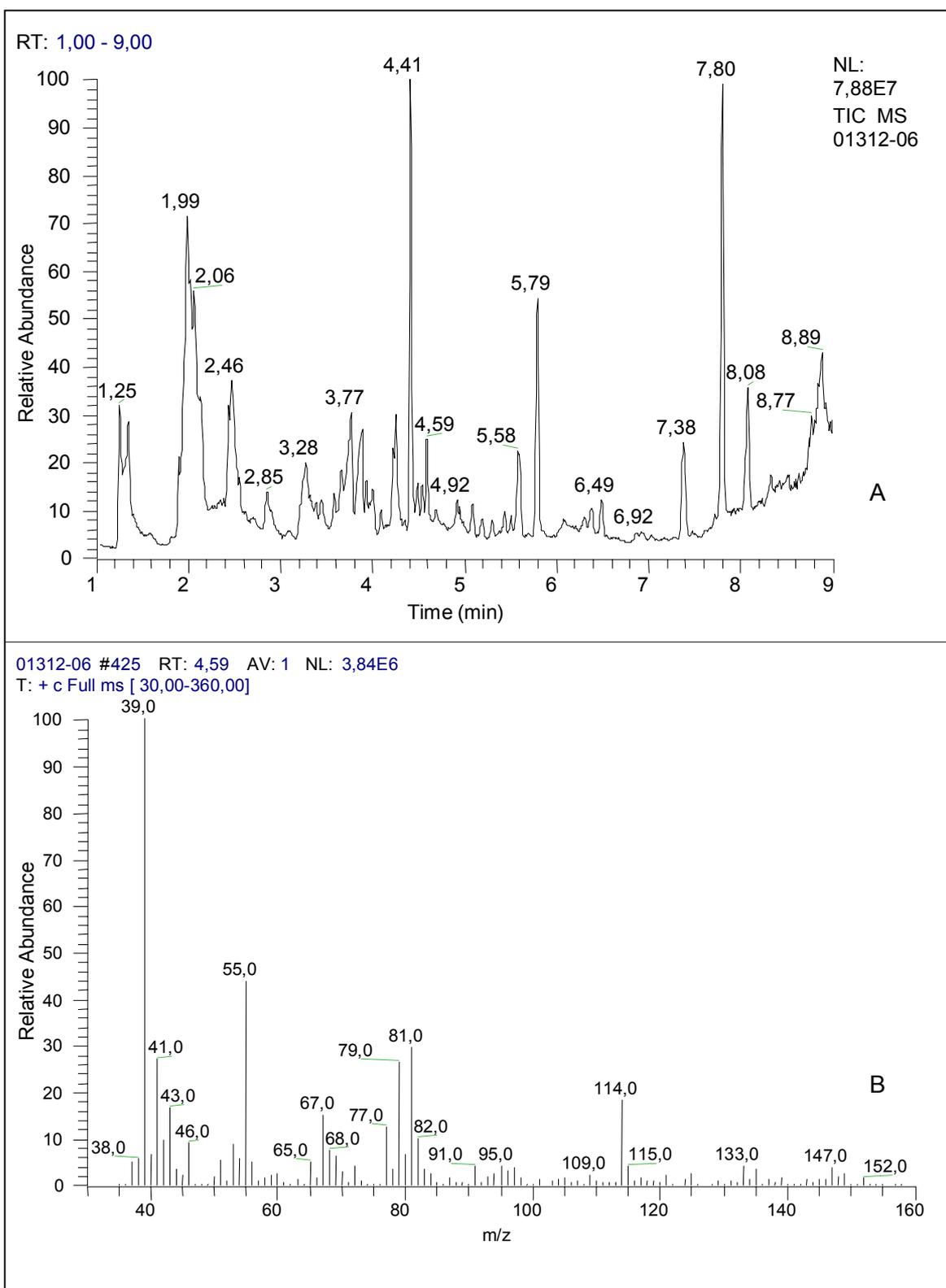


Abbildung 19: Chromatogramm einer Wolmanit® CX-SD-haltigen Kiefernkernelholzprobe (A) und das Massenspektrum (B) für HDO bei $t_R = 4,59$ min

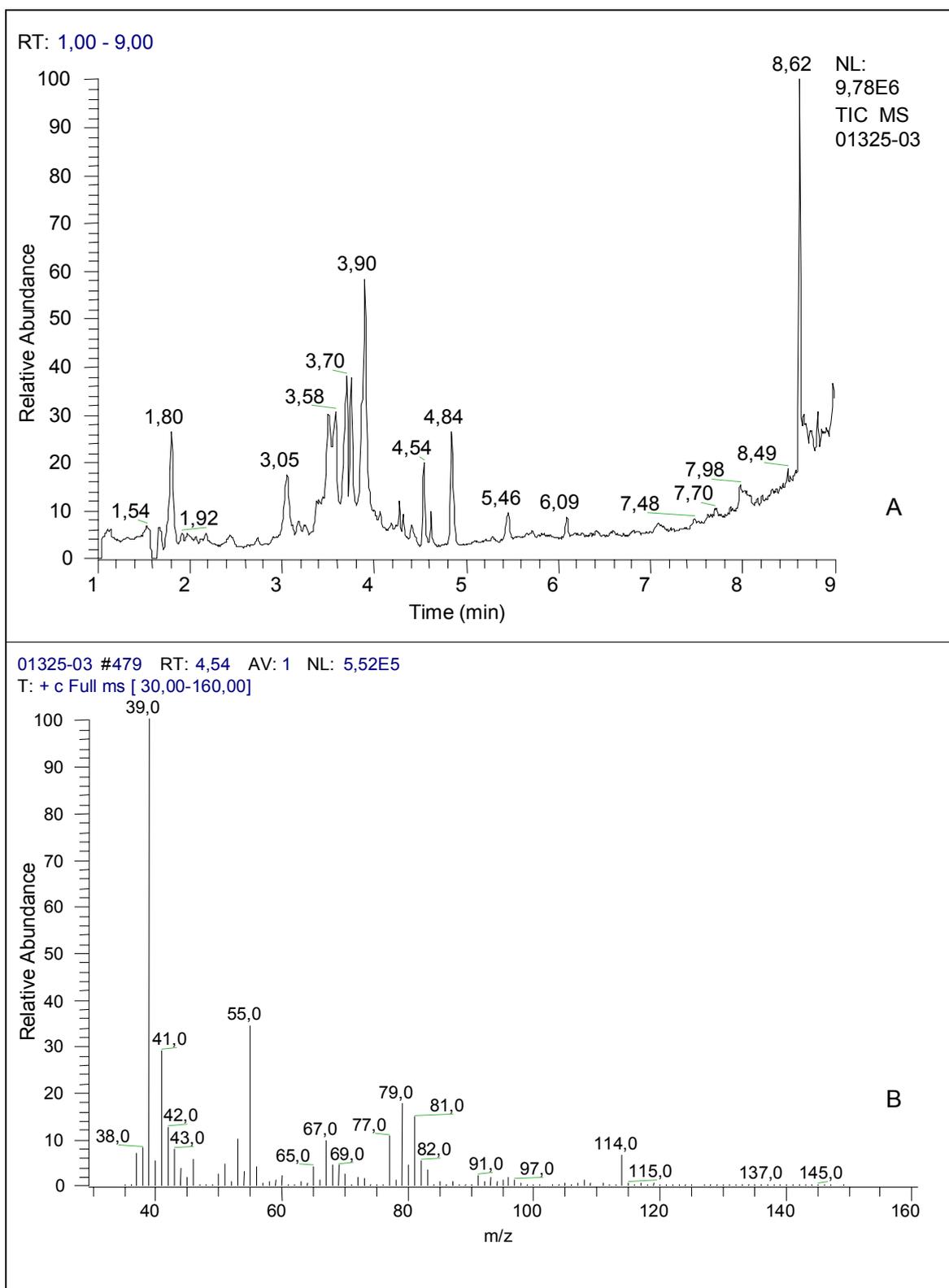


Abbildung 20: Chromatogramm einer Wolmanit® CX-SD-haltigen Fichtenholzprobe (A) und das Massenspektrum (B) für HDO bei $t_R = 4,54$ min

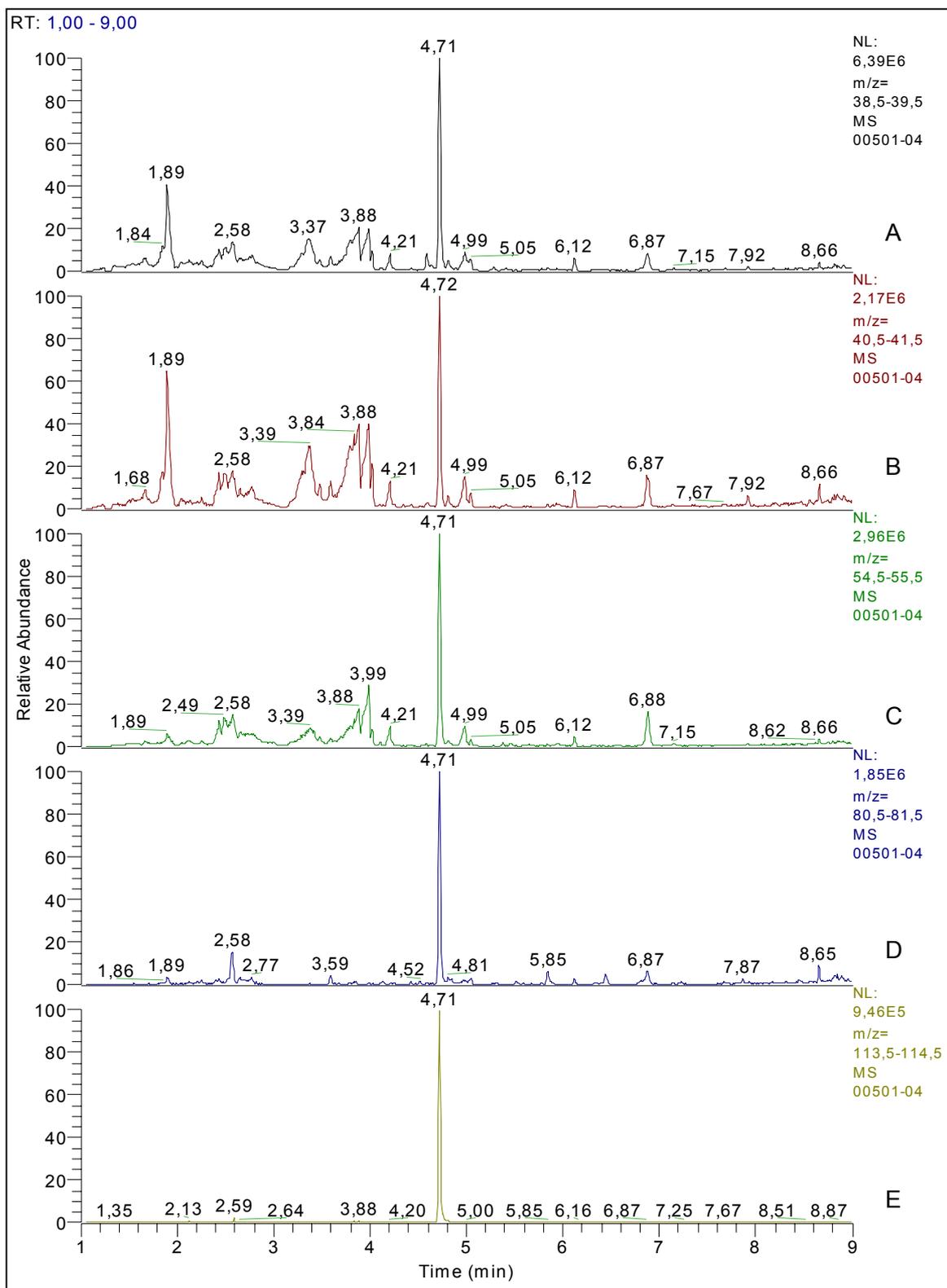


Abbildung 21: Chromatogramme von Kiefernspilnholz behandelt mit Wolmanit® CX-SD für die ausgewählten Massenfragmente $m/z = 39$ (A), 41 (B), 55 (C), 81 (D) und 114 (E)

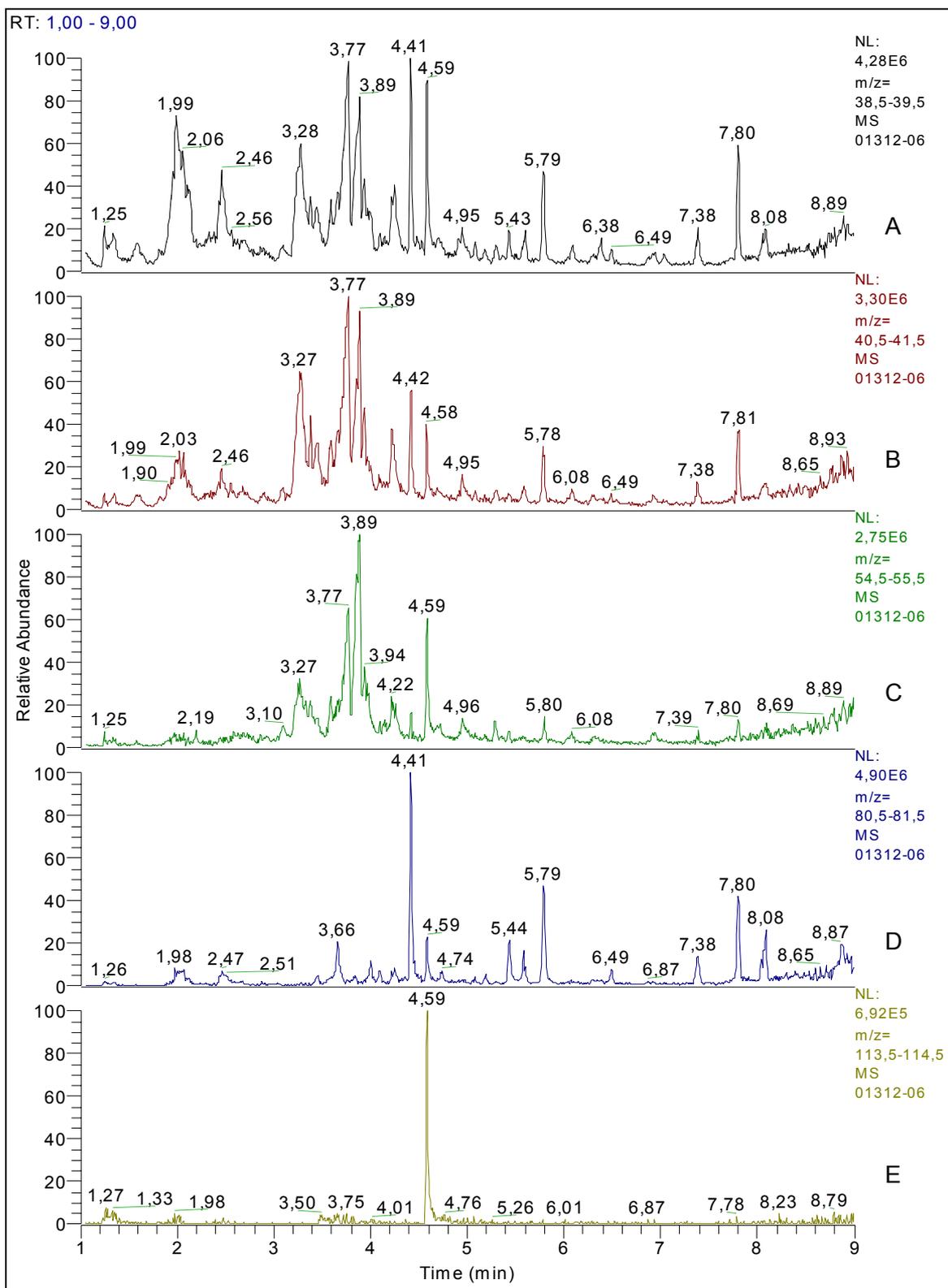


Abbildung 22: Chromatogramme von Kiefern kernholz behandelt mit Wolmanit® CX-SD für die ausgewählten Massenfragmente m/z = 39 (A), 41 (B), 55 (C), 81 (D) und 114 (E)

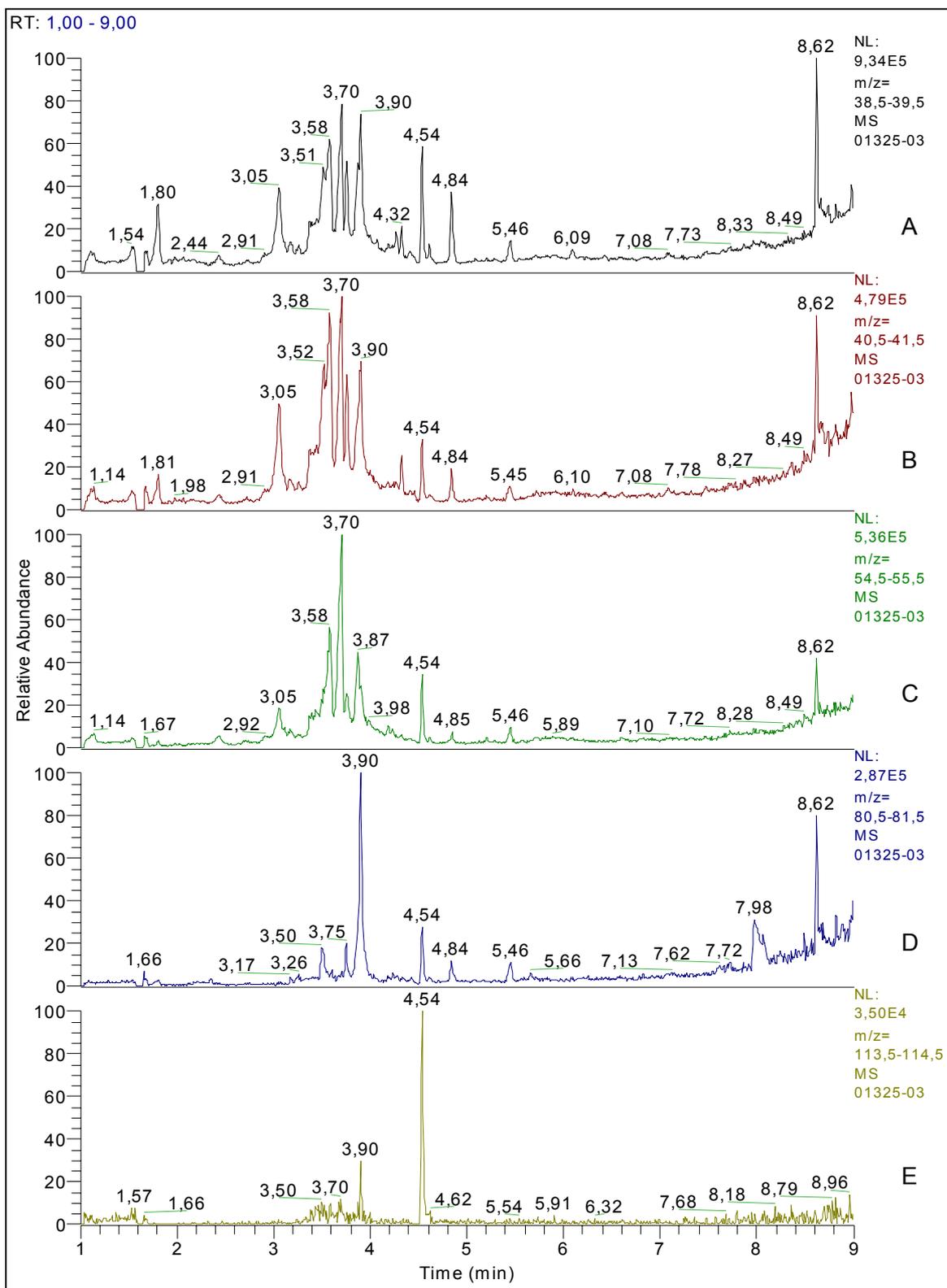


Abbildung 23: Chromatogramme von Fichtenholz behandelt mit Wolmanit® CX-SD für die ausgewählten Massenfragmente m/z = 39 (A), 41 (B), 55 (C), 81 (D) und 114 (E)

3.3 Untersuchungen zur Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS

Eine Bestimmung von Holzschutzmittelwirkstoffen in Holz erfordert in der Regel eine umfangreiche Probenvorbereitung, wie Holzaufschluss, Extraktion mit oder ohne nachgeschalteter Derivatisierung (vgl. SCHOKNECHT et al. 1998). Auch der Bestimmung von HDO in Holz mittels HPLC (WITTENZELLNER et al. 1999) geht eine Extraktion des Wirkstoffes voraus. Für HDO-haltige Lösungen, wie Formulierungen, stand neben der relativ neuen Methode der HPLC mit der Photometrie (Dr. WOLMAN GmbH 1990) eine vergleichsweise einfache Analysenmethode zur Verfügung. WITTENZELLNER et al. (1999) bezeichneten allerdings die photometrische Methode als ungeeignet für Extrakte aus „kompliziertem“ Material, wie Holz, aufgrund von Störungen durch Inhaltsstoffe des Holzes. Es erfolgten dennoch eigene Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Photometrie für Extrakte. Hierbei zeigte sich, dass der Blindwert verschiedener Kiefernspiltholzproben vergleichsweise starke Schwankungen aufweist, geringe Nachweisgrenzen nicht zu erzielen sind und weiterhin geringe Unterschiede im HDO-Gehalt des Holzes analytisch nicht erfasst werden können.

Zur Bestimmung von HDO in Holz kam aber weiterhin die DTD-GC-MS-Technik in Betracht, da ein Nachweis des Wirkstoffes HDO in behandeltem Holz möglich war. Von besonderem Vorteil bei Einsatz der DTD-GC-MS wären die vergleichsweise einfache Probenvorbereitung und der geringe Bedarf an Probenmenge. Eine erfolgreiche Quantifizierung von HDO in Holz erforderte zunächst die Prüfung von möglichen Einflussparametern auf die Analysenergebnisse. Deshalb erfolgten Untersuchungen unter anderem zur Reproduzierbarkeit, zur Feuchte des Probenmaterials sowie an Konzentrationsreihen für verschiedene Holzarten und Wolmanit®-Produkte.

Im weiteren mussten Möglichkeiten einer Kalibrierung gefunden werden. Allgemein kommen für die GC-MS als Verfahren die des externen Standards, des internen Standards und das Additionsverfahren in Betracht (HÜBSCHMANN 1996). Die höchste Präzision bei Bestimmungen wird erreicht, wenn interne Standards zur Kalibrierung verwendet werden, da sich Geräteschwankungen kompensieren lassen (HÜBSCHMANN 1996). Aus diesem Grund wurde dieses Verfahren häufig gewählt (vgl. MATZ und KESNERS 1993; DE KONING et al. 2000). Auch die Ergebnisse von NG et al. (1986) belegen beispielhaft die Praktikabilität dieses Verfahrens. Diesen Untersuchungen ist gemein, dass Flüssigkeiten analysiert wurden, wobei als Anforderungen bestehen:

Bezugs- und Zielsubstanz müssen bei gleichen Geräteparametern analysierbar sein und sollten in ihrer Retentionszeit nahe beieinanderliegen, sich jedoch nicht beeinflussen. Letztes hat bei Untersuchungen von Holz Bedeutung, denn eine Zugabe von (flüssigem) Standard zur (festen) Holzprobe führt zu einer Flüssigkeitsaufnahme durch das Holz, wodurch mögliche Wechselwirkungen mit der Matrix und eine ungleichmäßige Befeuchtung nicht auszuschließen sind. Gleiches gilt für das Additionsverfahren, wobei eine umständliche Handhabung hinzukommt, denn für jede Probe müsste eine eigene Kalibrierung erstellt werden. Zwar verwendeten auch ROBBAT et al. (1992) interne Standards, sie zeigen jedoch auch an mit der Zielsubstanz versetztem Boden, dass derartiges „Standard“-Material eine Kalibrierung ermöglicht. Diese Untersuchungen belegten auch, dass die Matrix, in der sich der Analyt befindet, einen entscheidenden Einfluss auf die Analysenergebnisse haben kann, denn bei einer Thermodesorption aus der Flüssigphase wurde eine um Faktor 50 verbesserte Nachweisgrenze erzielt.

Demzufolge kam für die Bestimmung von HDO in Holz nur das klassische Verfahren des externen Standards in Betracht. Hierbei ergeben sich im Bereich der Spurenanalyse und insbesondere bei Anwendung von Direktverfahren Schwierigkeiten, „... wenn keine geeigneten Standards mit gleicher Matrix-Zusammensetzung oder gar ‚zertifizierte Standards‘ für die Kalibrierung vorhanden sind ...“ (RÖMPP 1995, S. 4261). Diese Problemstellung bestand auch für den Anwendungsfall eines Nachweises von HDO in Holz. Daher erfolgten experimentelle Untersuchungen zur Herstellung und Probenvorbereitung von Standards.

Die Bestimmung erfordert geeignetes Zahlenmaterial, wobei bei GC-MS-Analysen generell Kenngrößen, wie Höhe oder Fläche von Signalen, herangezogen werden. Hierbei können sowohl das komplette Signal für eine Substanz und / oder lediglich ein im Massenspektrum auftretendes Massenfragment ausgewertet werden. Für eine Quantifizierung konnten bereits aus den Ergebnissen zum Nachweis von HDO in Holz folgende Kenntnisse gewonnen werden:

- Zusätzlich zur Zielsubstanz werden holzeigene Substanzen thermodesorbiert. Diese können bei großer Substanzmenge die intensivsten Signale im Chromatogramm darstellen und das HDO-Signal in der Relation verringern. Hierdurch können die Identifizierung und Quantifizierung erschwert werden. Da die holzeigenen Substanzen im Rahmen dieser Untersuchungen nicht von Interesse waren, kann

durch Verkürzung der Laufzeit des Massenspektrometers ein „Ausblenden“ dieser Substanzen erfolgen und ihr Einfluss in gewissen Grenzen minimiert werden.

- Die meisten Fragmente im Massenspektrum von HDO sind unspezifisch und sollten demzufolge als Quantifizierungsdaten nicht verwendet werden. Dem hingegen wurde mit dem Massenfragment $m/z = 114$ (vgl. Abbildungen 21-23, Seiten 49-51) ein spezifisches und vor allem vom Untergrund deutlich abgehobenes Fragment identifiziert.

Abbildung 24 zeigt ein Chromatogramm HDO-haltigen Holzes und veranschaulicht eine Quantifizierung. In diesem Fall stellt HDO unabhängig von holzeigenen und thermodesorbierten Substanzen das intensitätsstärkste Signal bei einer Retentionszeit von 4,32 min dar. Eine automatische Quantifizierung unter Berücksichtigung aller Massenfragmente des HDO-Signals führt zu den Zahlenwerten für die Peakhöhe (45679050) und Peakfläche (226471198) des entsprechenden Signals (Abbildung 24 A). Für das HDO-Signal wurde ein Signal/Rauschverhältnis $s/n = 39,0$ bestimmt, wodurch die Substanz nach HÜBSCHMANN (1996) mit $s/n \geq 2$ als identifiziert gilt.

Im Gegensatz hierzu zeigt Abbildung 24 (B) für das Massenfragments $m/z = 114$ ein Signal/Rauschverhältnis $s/n = 472,0$, da der Untergrund vergleichsweise gering ist. Aus dem somit um Faktor 12 verbesserten Signal / Rauschverhältnis ließ sich ableiten, dass HDO auch in bedeutend geringeren Konzentrationen in Holz bestimmbar sein sollte. Deshalb wurden für alle Untersuchungen zur Quantifizierung des HDO in Holz die Kenngrößen für das Massenfragment $m/z = 114$ erfasst und die Signalfächen für quantitative Berechnungen verwendet.

Alle folgenden Untersuchungen zur Bestimmung von HDO mittels DTD-GC-MS erfolgten unter Verwendung von je 10 mg Spanmaterial, welches in die Thermodesorptionsröhrchen eingewogen wurde. Bei Abweichungen ist dies im jeweiligen Versuchsteil erwähnt.

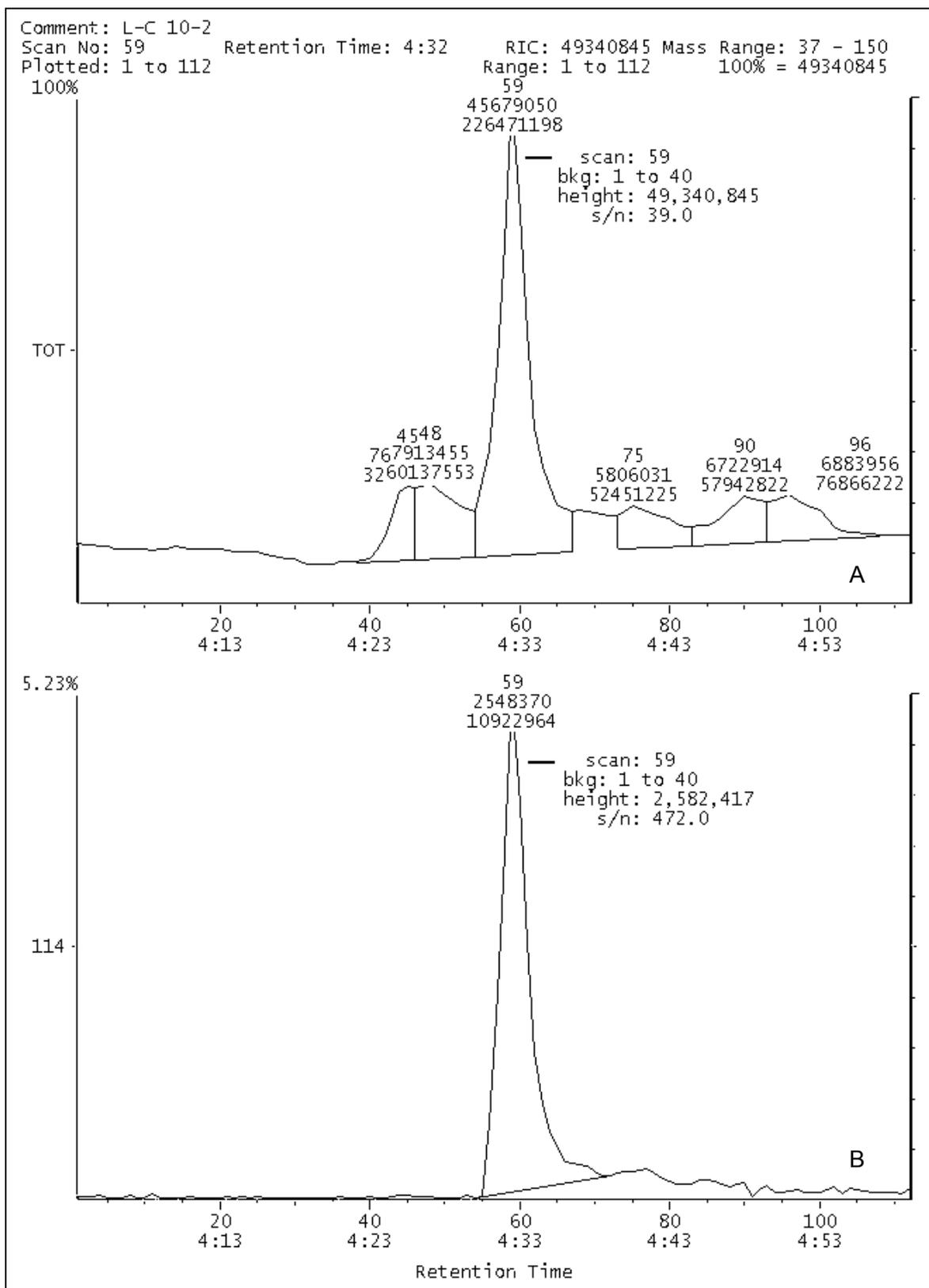


Abbildung 24: Auswertung von HDO-Signalen durch Integration der Peakflächen unter Berücksichtigung aller Massenfragmente (A) und des Massenfragments $m/z = 114$ (B) am Beispiel von mit Wolmanit® CX-SD behandeltem Kiefernspoltholz bei einer Einbringmenge an Schutzsalz von $E_S = 3,2 \text{ kg/m}^3$

3.3.1 Thermodesorptionstemperatur als Analysenparameter

Die DTD-GC-MS-Untersuchungen bei Thermodesorptionstemperaturen von $T = 200^{\circ}\text{C}$ an Holz zeigten einen hohen Substanzeintrag in das System (vgl. Abbildungen 17-20, Seiten 45-48). Der Gehalt an Substanzen in der Gasphase und folglich die Eintragsmenge auf die Chromatographiesäule werden bei konstantem Splitverhältnis nur von der Thermodesorptionstemperatur bestimmt. Hierbei gilt, dass mit steigenden Temperaturen auch die Matrixeinträge zunehmen. Folgen eines höheren Substanzeintrages sind schlechtere Trennleistungen bzw. eine Überladung der Säule. Auch muss mit einem Verbleiben von Nicht-Zielsubstanzen auf der Säule gerechnet werden. Aus diesen Gründen sollte die Thermodesorptionstemperatur so gering wie möglich sein.

Zur Abschätzung der Auswirkungen geringerer Thermodesorptionstemperaturen auf die Detektierbarkeit von HDO erfolgten Untersuchungen für verschiedene Temperaturstufen.

Material

Eine mit Wolmanit[®] CX-SD ($E_s = 3,2 \text{ kg/m}^3$) behandelte Kiefernspiltholzprobe wurde mittels Retschmühle gemahlen und hierdurch homogenisiert. Im Vergleich zu den Geräteparametern vorangegangener Untersuchungen (Abschnitt 3.2, Seite 40) wurde lediglich die Thermodesorptionstemperatur auf $T = 150^{\circ}\text{C}$ reduziert. Zum Vergleich erfolgte ebenfalls eine Analyse bei $T = 200^{\circ}\text{C}$.

Ergebnisse

Bei einer Thermodesorptionstemperatur von 150°C wurde ein HDO-Signal bei einer Retentionszeit von $t_R = 4,71 \text{ min}$ (Abbildung 25 A) erhalten. Dieser Befund stimmt gut mit den Ergebnissen der thermoanalytischen Untersuchungen überein (vgl. Abschnitt 3.1.3, Seite 31). Eine Temperaturerhöhung auf 200°C führte zu einem Anstieg der Signalintensität (Abbildung 25 B). Es kann zwar davon ausgegangen werden, dass bei Temperaturen von $T > 200^{\circ}\text{C}$ auch mehr HDO thermodesorbiert, allerdings wäre hierbei auch mit einem verstärkten Stoffeintrag durch ebenfalls thermodesorbierte Nicht-Zielsubstanzen zu rechnen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die nachfolgenden Holzuntersuchungen ausschließlich bei Thermodesorptionstemperaturen von 200°C durchgeführt.

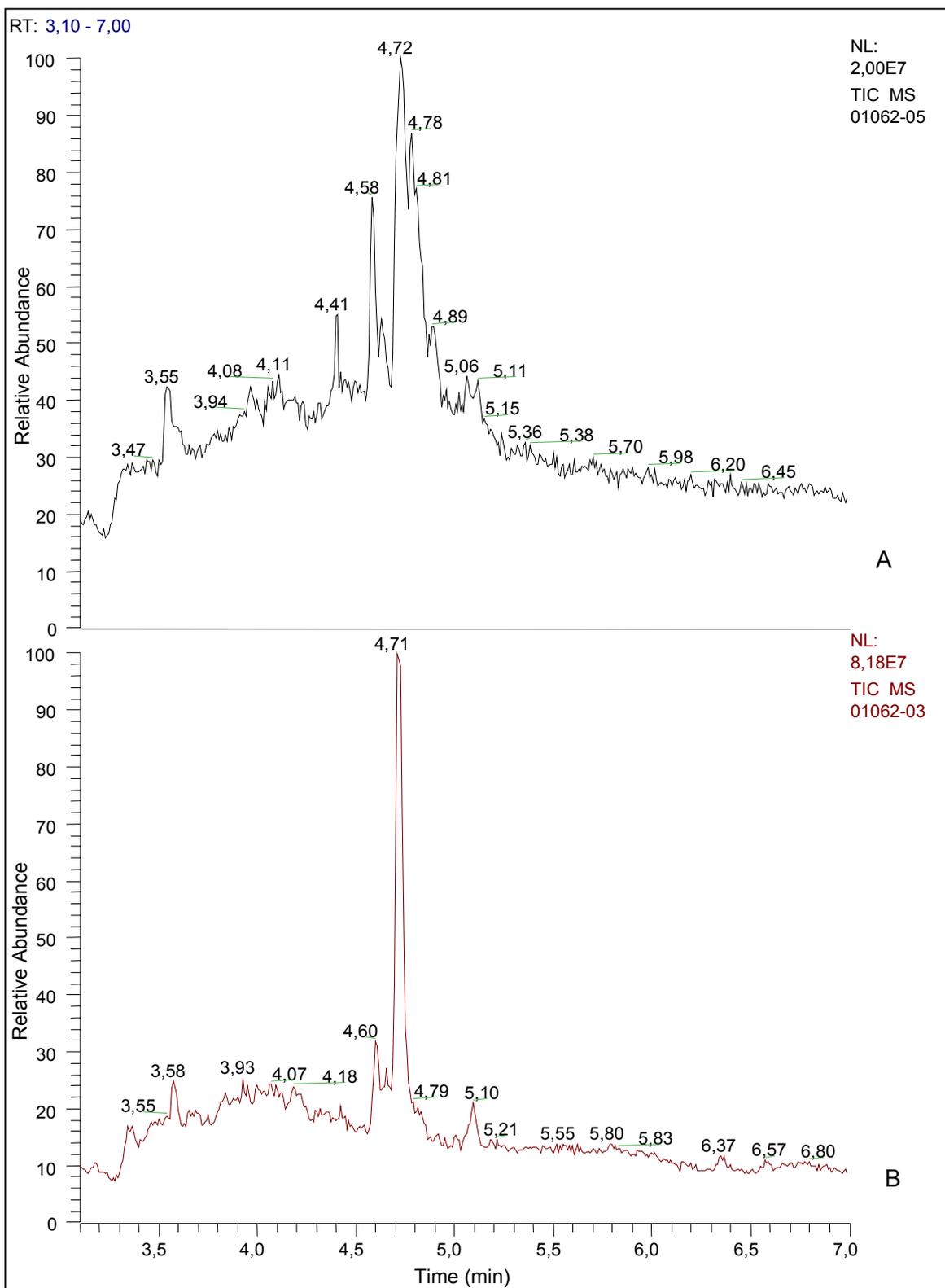


Abbildung 25: Chromatogramme von Wolmanit® CX-SD-haltigen Kiefernspiltholzproben bei Thermodesorptionstemperaturen von $T = 150^{\circ}\text{C}$ (A) und 200°C (B)

3.3.2 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Quantifizierung bildet die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen, die im Falle der DTD-GC-MS auch stark von gerätetechnischen Rahmenbedingungen abhängig ist. Der Verschleiß von GC-Säulen und matrixbedingte Verschmutzungen des Massenspektrometers können die Geräteleistung beeinflussen und zu einem Wechsel der Gerätebedingungen führen. Dies könnte Untersuchungen von Holz beeinflussen, so dass die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen zu prüfen war.

Material und Methode

Spanmaterial aus einer mit Wolmanit[®] CX-SD behandelten Kiefernspinhholzprobe ($E_s = 3,4 \text{ kg/m}^3$) wurde mittels einer Retschmühle hergestellt und anschließend im Normklima 20°C/ 65% rL gelagert. Von diesem Material wurden Serien mit 2,5 mg, 5,0 mg, 7,5 mg und 10 mg Späne in die Thermodesorptionsröhrchen eingewogen. Auf Basis von jeweils sechs Parallelbestimmungen wurden die Signalfächen für das HDO-Massenfragment $m/z = 114$ erfasst sowie Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

Ergebnisse

Abbildung 26 zeigt zunächst, dass die Mittelwerte für die Signalfächen mit zunehmender Einwaage an Probenmaterial steigen. Die Standardabweichungen sinken bei Erhöhung der Einwaage von $s = 38,4\%$ (2,5 mg) über $s = 13,5\%$ (5,0 mg) auf $s = 8,7\%$ (7,5 mg) deutlich. Dies ist nicht verwunderlich, da mit einer Erhöhung der Einwaage bestehende Inhomogenitäten des Probenmaterials ausgeglichen werden. Standardabweichungen bis 10% sind für die Spurenanalytik generell nicht ungewöhnlich (MARR et al. 1988). Demgegenüber ist die mit ca. 30% hohe Standardabweichung bei der Einwaage von 10 mg überraschend.

Aus diesen Ergebnissen ließ sich ableiten, dass die Reproduzierbarkeit prinzipiell gegeben ist. Einen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit könnte die Spangeometrie haben. So würden vermutlich geringere Standardabweichungen erzielt, wenn im Vergleich zum Mahlen mittels Retschmühle eine bessere Homogenisierung des Probenmaterials erfolgt. Hinsichtlich der Homogenisierung bestehen jedoch Beschränkungen. Zum einen bewährte sich eine weitere Zerkleinerung mittels einer Scheibenschwingmühle (HERZOG MASCHINENFABRIK) nicht, da sehr fein gemahlene Probenmaterial während der Druckphase am Thermodesorptionsgerät in die Glasfritte des Desorptionsröhrchens gepresst wurde und diese verstopfen könnte. Hieraus würde ein störender Einfluss auf die

Messungen resultieren, und zudem wäre die Reinigung derartig verschmutzter Liner wesentlich aufwendiger. Zum anderen dürfen die Spanpartikel nicht zu groß sein, da mit 10 mg nur wenig Probe bei der Analyse verwendet wird. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei großen Proben, wie Palisaden oder Pfosten, nur durch Homogenisieren entsprechende Durchschnittswerte für Proben erhalten werden. Aufgrund dieser Beschränkungen wurde für die weiteren Untersuchungen eine Labor-Schneidmühle (IKA) verwendet. Mit dieser Mühle konnte homogeneres Probenmaterial erzeugt werden, wobei die späteren Kalibrierungen mit hohen Korrelationskoeffizienten die Eignung dieser Verfahrensweise belegen.

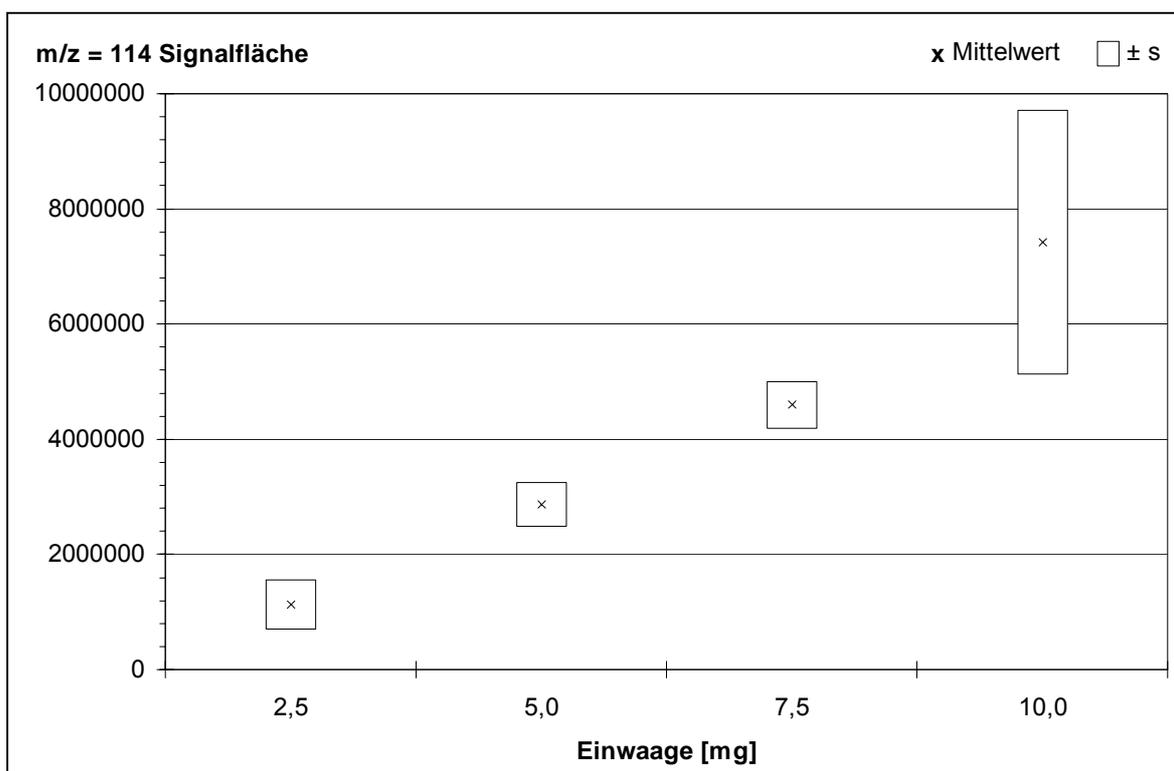


Abbildung 26: Reproduzierbarkeit von Messergebnissen am Beispiel HDO-haltigen Holzes bei Variation der Einwaage ($n = 6$)

3.3.3 Einfluss einer thermischen Vorbehandlung des Probenmaterials

Grundlage jeder quantitativen Analyse bildet eine definierte Einwaage an Probenmaterial. Für Holz ist diese aufgrund des hygroskopischen Verhaltens variabel und muss für die Standards und das zu untersuchende Probenmaterial bekannt sein. Der einfachste Weg zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes ist in der Regel das Darren der Proben (Abschnitt 2.2.1, Seite 15). Jedoch wurde ein HDO-Bildungsmechanismus postuliert (Abbildung 14, Seite 39), der die Gegenwart von Wasser (Feuchtigkeit) voraussetzt. Demzufolge würde ein Darren zu einem negativen HDO-Nachweis führen. Deshalb war

zu prüfen, ob eine Wärmebehandlung von Proben eine schlechtere Nachweisbarkeit von HDO bewirken würde.

Material und Methode

Der Einfluss einer Wärmebehandlung auf den HDO-Nachweis wurde an einem weiteren Teil der Proben untersucht, welche bereits zur Prüfung der Reproduzierbarkeit in vorheriger Untersuchung eingesetzt wurde. Das Material wurde in fünf Serien geteilt. Eine Serie wurde als Referenz im Normklima (20°C/ 65% rL) gelagert. Für die Serien 2-5 erfolgte eine Wärmebehandlung in einem Wärmeschrank bei 103°C zwischen 30 Minuten und 24 Stunden. Vor den Analysen erfolgte ein mehrstündiges Abkühlen der Proben im Exsikkator, um eine erneute Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden. Je Serie erfolgten sechs Analysen.

Ergebnisse

Abbildung 27 zeigt, dass eine Verlängerung der Verweilzeit der Proben im Wärmeschrank zu einer steten Abnahme der Signalintensität führte. Bereits eine 30-minütige Wärmebehandlung bewirkte eine deutliche Abnahme der Signalfäche und nach 24-stündiger Wärmebehandlung wurde nur noch ca. ein Drittel der ursprünglichen Signalfäche bestimmt, wie auch Abbildung 28 verdeutlicht.

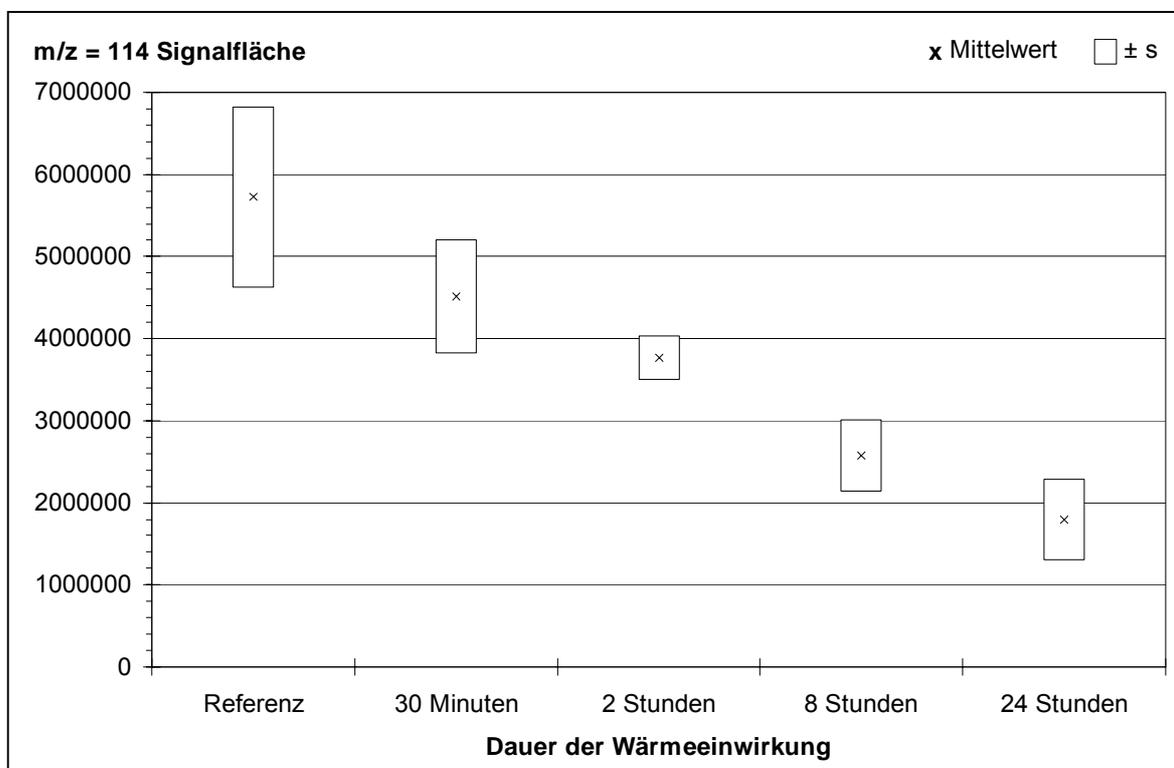


Abbildung 27: Mittlere Signalfächen und Standardabweichungen für die Signalfäche des HDO-Massenfragments $m/z = 114$ in Abhängigkeit von der Dauer einer vorherigen Wärmebehandlung des Probenmaterials bei 103°C (n = 6)

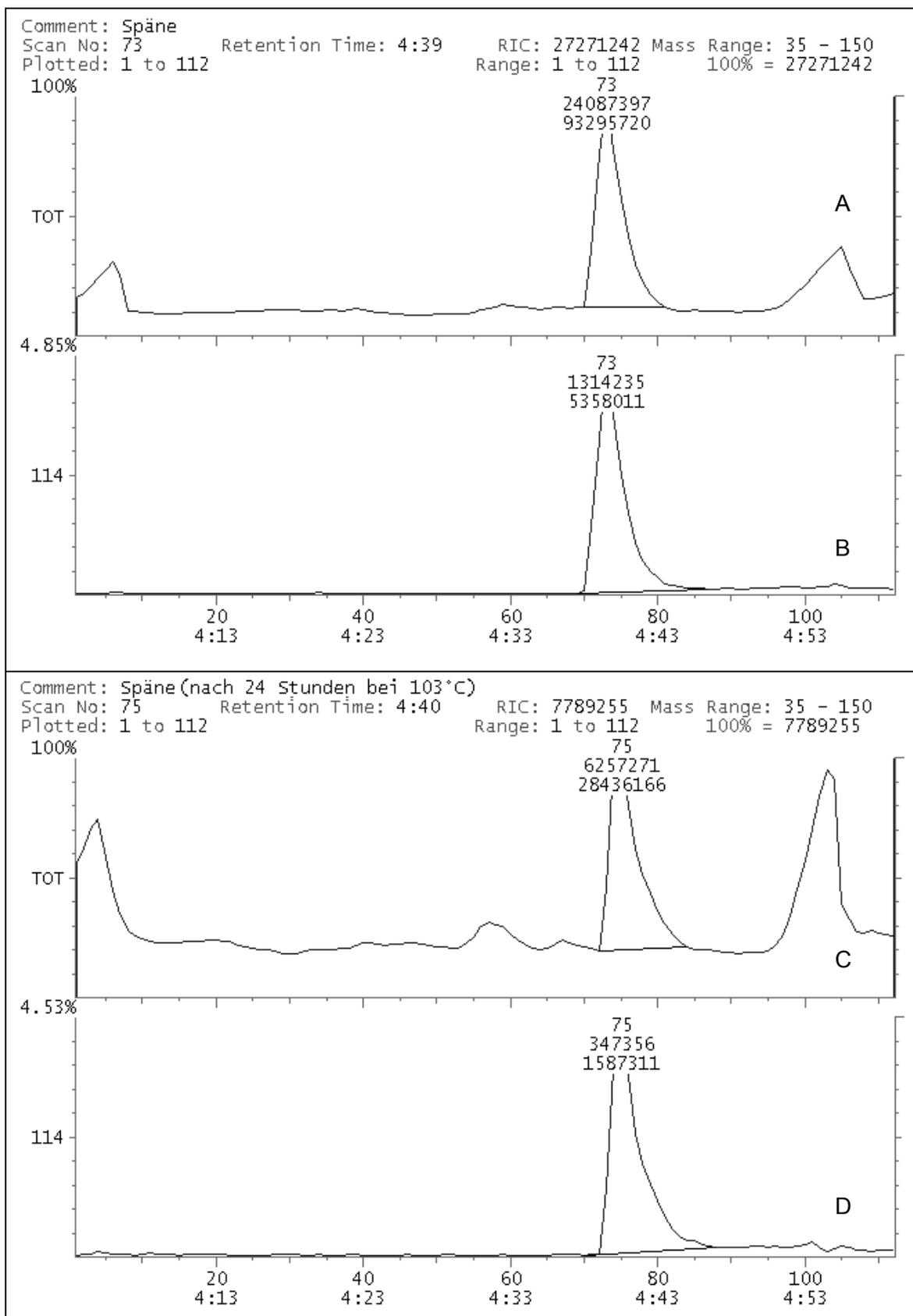


Abbildung 28: Chromatogrammbeispiele für die Quantifizierung des HDO-Signals für Referenzmaterial (oben) und für 24 Stunden bei 103°C behandeltes Material (unten) unter Berücksichtigung aller Massenfragmente (A, C) und für das Massenfragment $m/z = 114$ (B, D)

Damit zeigten diese Ergebnisse, dass eine thermische Vorbehandlung des Probenmaterials die Bestimmung von HDO in Holz negativ beeinflusste. Folglich war ein Darren von Proben zum Erzielen einer definierten Holzfeuchte nicht geeignet. Andererseits belegen diese Ergebnisse den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zur Bildung von HDO aus Kupfer-HDO.

3.3.4 Einfluss der Feuchte des Probenmaterials

Die vorangegangenen Untersuchungen belegen einen Einfluss der Probenfeuchte auf die Detektion des HDO. Um diesen Parameter genauer zu beurteilen, waren weitere Untersuchungen mittels DTD-GC-MS erforderlich, die einen Beweis für den aufgestellten Reaktionsmechanismus (vgl. Abbildung 14, Seite 39) beim Nachweis von HDO in Holz erbringen und Folgerungen hinsichtlich der Probenvorbereitung für eine Bestimmung des HDO in Holz ermöglichen sollten.

Material und Methode

In einem ersten Versuchsteil erfolgten Untersuchungen zum Einfluss einer nachträglichen Befeuchtung von zuvor wärmebehandeltem Probenmaterial, wobei erstmals eine mit Wolmanit® CX-8 behandelte Holzprobe ($E_s = 4,8 \text{ kg/m}^3$) eingesetzt wurde. Diese wurde gemäß bisheriger Probenvorbereitung mittels Retschmühle homogenisiert. Darauf folgte ein Teilen des Spanmaterials in die Serien A, B und C. Das Material der Serie A verblieb als Referenz im Normklima ($20^\circ\text{C}/ 65\% \text{ rL}$). Die Serie B wurde für 24 Stunden bei 103°C gedarrt und anschließend für zwei Wochen im Normklima gelagert, wodurch sich erneut ein definierter Feuchtigkeitsgehalt einstellte. Die Späne der Serie C wurden ebenfalls bei 103°C gedarrt, im Exsikkator abgekühlt und bis zur Durchführung von DTD-GC-MS-Analysen dort belassen.

Im zweiten Teil der Untersuchungen zum Einfluss der Probenfeuchte auf die HDO-Bestimmung wurde homogenisiertes Spanmaterial mit einem Schutzmittelgehalt von $E_s = 2,5 \text{ kg/m}^3$ (Wolmanit® CX-SD) verwendet und in die Serien A, B, C und D geteilt. Die Lagerung der Serie A erfolgte im Labor, die der Serie B im Normklima ($20^\circ\text{C}/ 65\% \text{ rL}$). Für die Einstellung eines Feuchtgehaltes $> 11\%$ wurden die Proben C und D jeweils im verschlossenen Exsikkator über gesättigter Kaliumchlorid-(KCl) oder Kaliumsulfatlösung (K_2SO_4) gelagert, die nach SCHNEIDER (1960) relative Luftfeuchten von ca. 86% und 98% in den Exsikkatoren und somit entsprechende Ausgleichsfeuchten in Holz ergeben. Die Untersuchungen des jeweiligen Materials mittels DTD-GC-MS erfolgten nach 14-tägiger Lagerung mit je sechs Parallelen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte

für jede Serie auf Basis der effektiv eingewogenen Spanmengen ($g_{\text{atro Holz}}$) unter Berücksichtigung der am restlichen Material gravimetrisch bestimmten Probenfeuchten.

Ergebnisse

Die DTD-GC-MS-Untersuchungen der Referenz (Serie A) des ersten Versuchsteils belegten, dass eine Bestimmung von HDO in Holz auch bei Verwendung des Tränkmittels Wolmanit® CX-8 möglich ist und ein im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen gleichartiges Massenspektrum für HDO erhalten wurde (Abbildung 29 A, D). In dem wärmebehandelten Probenmaterial (Serien B, C) konnte HDO hingegen lediglich im wiederbefeuchteten Material (Serie B) identifiziert werden (Abbildung 29 B, E). Im Vergleich zur Referenz wurden für Material nach erneuter Befeuchtung jedoch nur ca. 50% der Signalintensitäten erhalten. Verglichen mit der vorangegangenen Untersuchung war auffallend, dass nach 24-stündiger Wärmebehandlung HDO nicht nachgewiesen werden konnte, welches bei identischer Behandlung des Probenmaterials im vorherigen Versuch möglich gewesen war. Dieser negative Nachweis kann jedoch auf den vergleichsweise niedrigen Gehalt an HDO in der verwendeten Probe zurückgeführt werden und steht damit nicht im Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen.

Damit wurden die Ergebnisse zum Einfluss einer Wärmebehandlung bestätigt (Abschnitt 3.3.3, Seite 59) und die Theorie zum Reaktionsmechanismus beim Nachweis von HDO untermauert.

Die Untersuchungen von Proben mit definierten Feuchten zeigten zunächst, dass die Ausgleichsfeuchten entsprechend KOLLMANN (1982) bei Lagerung über gesättigter KCl von $u \approx 18\%$ und bei Lagerung über gesättigter K_2SO_4 von $u \approx 30\%$ nicht erzielt wurden (Tabelle 14), welches auf zu kurze Lagerdauer und fehlende Flüssigkeitsumwälzung (SCHNEIDER 1960) im Exsikkator zurückgeführt werden kann. Dies spielte jedoch für diese Untersuchungen eine untergeordnete Rolle, da die Feuchten ($u \approx 14\%$ und $u \approx 23\%$) im Vergleich zur Ausgleichsfeuchte bei Lagerung von Proben im Normklima ($u \approx 11\%$) genügend erhöht waren.

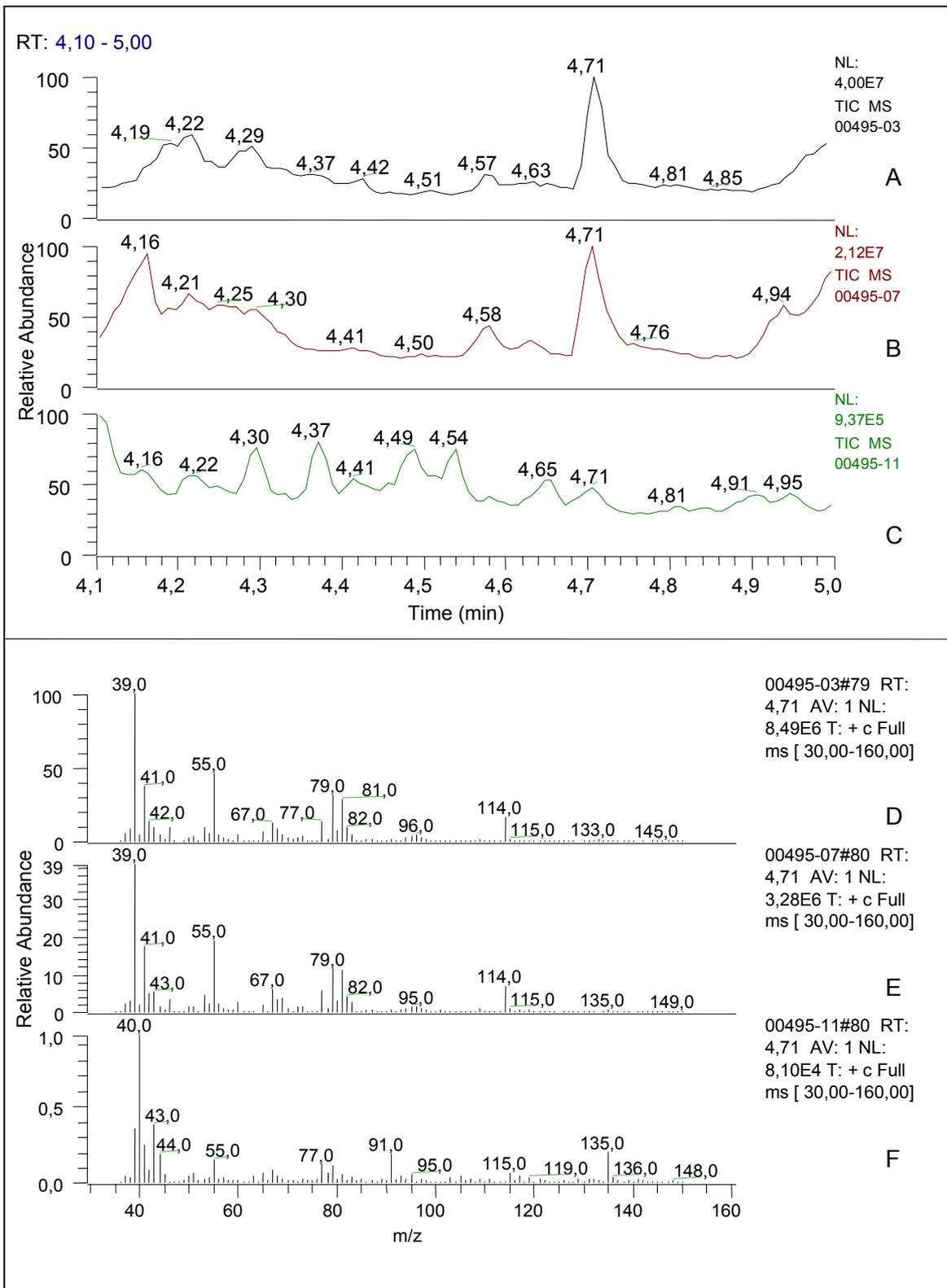


Abbildung 29: Chromatogramme und Massenspektren zur aktuellen Retentionszeit des HDO nach Lagerung im Normklima (A, D), nach einer Wärmebehandlung bei 103°C mit anschließender Lagerung im Normklima 20°C/ 65% rL für 2 Wochen (B, E) und nach einer Wärmebehandlung bei 103°C und Abkühlen im Exsikkator (C, F)

Tabelle 14: Feuchtigkeitsgehalt in Abhängigkeit von 14-tägiger Lagerung in unterschiedlichen Klimaten

Serie	Art der Lagerung	Feuchtigkeitsgehalt [%] nach 14-tägiger Lagerung
A	Laborklima	8,4
B	Normklima 20°C/ 65% rL	10,7
C	über gesättigter KCl-Lösung	13,9
D	über gesättigter K ₂ SO ₄ -Lösung	23,4

In Abbildung 30 sind die DTD-GC-MS-Ergebnisse für die Serien entsprechend Tabelle 14 dargestellt. Während hinsichtlich der Signalintensität keine signifikanten Unterschiede zwischen einer Lagerung der Proben im Laborklima und im Normklima zu erkennen waren, bewirkte eine Erhöhung der Feuchte auf 14% und 23% eine Steigerung der Signalintensität. Als Folge höherer Signalintensitäten könnte über diesen Weg vermutlich die Nachweisgrenze für die Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS gesenkt werden. Begrenzend wirkt jedoch, dass eine Zunahme der Probenfeuchte auch zu einem erhöhten Eintrag von Wasser in das Massenspektrometer führt.

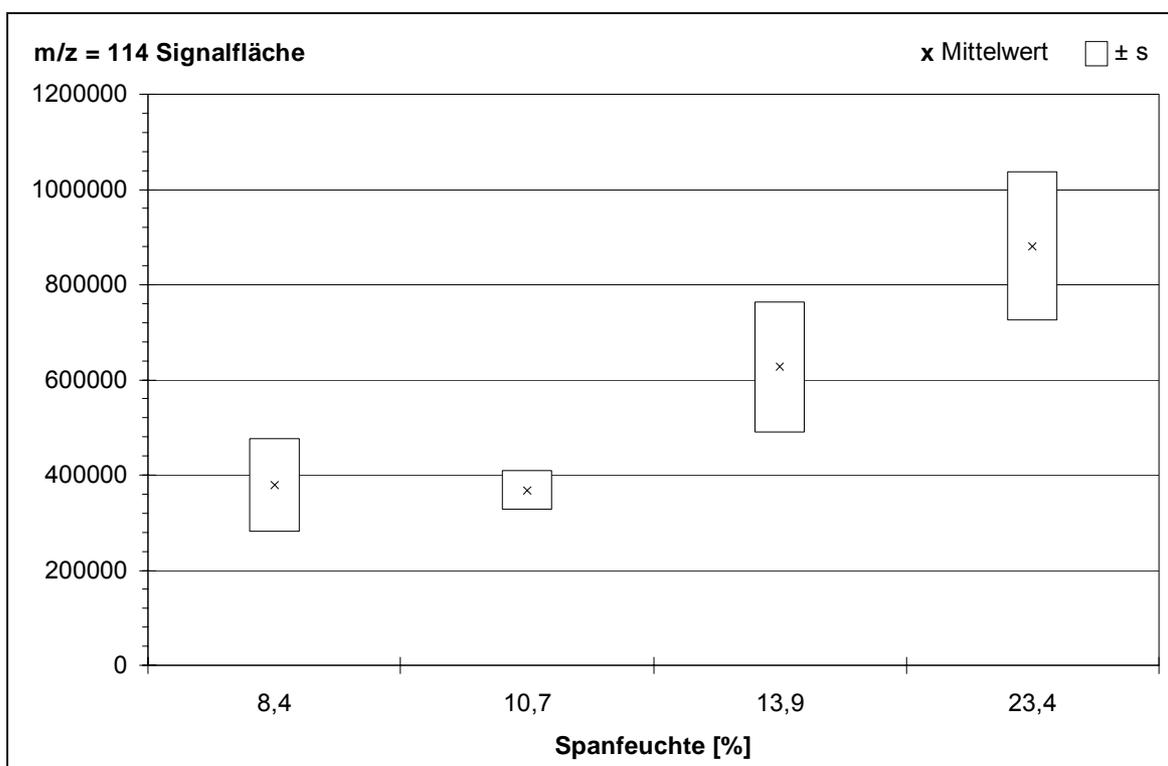


Abbildung 30: Mittlere Signalfächen je 1 mg atro Späne und Standardabweichungen für das HDO-Massenfragment m/z = 114 (n = 6)

Dies muss vermieden werden, da durch das Expansionsvolumen von Wasser das Hochvakuum stark beeinträchtigt werden kann, was dazu führen würde, dass Analysen dann nicht möglich sind. Die Erhöhung der Signalintensität als Folge erhöhter Feuchten der Proben stellt einen weiteren Beweis für den postulierten Reaktionsmechanismus beim HDO-Nachweis mittels DTD-GC-MS dar und belegt, dass unter den gewählten Untersuchungsparametern keine 100%ige Freisetzung von HDO des in Holz enthaltenen Kupfer-HDO erfolgt.

3.3.5 Bestimmung der Thermodesorptionsrate

Die bisherigen Untersuchungen zur direkten Thermodesorption von HDO aus imprägniertem Holz (Abschnitte 3.3.3 und 3.3.4, Seiten 59-65) zeigten, dass die während der Thermodesorptionsphase freigesetzte Menge an HDO in Abhängigkeit von den Versuchsparametern variiert. Hieraus war abzuleiten, dass nur ein Teil des im Holz enthaltenen HDO thermodesorbiert wurde. Deshalb war durch wiederholte Thermodesorption an gleichem Probenmaterial zu prüfen, ob der thermodesorbierbare HDO-Anteil unter den gewählten Bedingungen vollständig in die Gasphase überführt werden würde. Sofern dies der Fall wäre, sollte der aus dem Holz thermodesorbierte Anteil durch Bestimmung der Restgehalte an HDO in Holz mittels HPLC entsprechend WITTENZELLNER et al. (1999) ermittelt werden.

Material und Methode

Für die Untersuchungen zur wiederholten Thermodesorption wurde homogenisiertes Spanmaterial ($E_s = 2,1 \text{ kg/m}^3$, Wolmanit® CX-SD) in ein Thermodesorptionsröhrchen eingewogen und mittels DTD-GC-MS analysiert. Dieses befüllte Röhrchen verblieb nach Durchführung der Analyse für die Dauer von ca. vier Stunden im Probenständer und wurde hiernach einem zweiten Analysenlauf zugeführt.

Zur Ermittlung der Thermodesorptionsrate wurde homogenisiertes Spanmaterial mit einem Schutzmittelgehalt $E_s = 3,7 \text{ kg/m}^3$ (Wolmanit® CX-SD) in drei Serien geteilt. Eine Serie wurde gemäß den Analysenbedingungen bei der DTD-GC-MS im Wärmeschrank bei einer Temperatur von 200°C für eine Minute behandelt. Für eine weitere Serie erfolgte eine entsprechende Temperaturbehandlung über zwei Minuten. Ein dritter Teil wurde als Referenz nicht wärmebehandelt. Lediglich an einem kleinen Teil des Probenmaterials erfolgten qualitative Analysen mittels DTD-GC-MS.

Eine Bestimmung der HDO-Restgehalte in den Proben konnte nur durch die Anwendung eines weiteren Analysenverfahrens erfolgen. Dieses stand mittels HPLC nach Extraktion des HDO aus dem Holz zur Verfügung, auch wenn diese Methode erst kurz vor der Durchführung der Untersuchung von WITTENZELLNER et al. (1999) veröffentlicht wurde und noch nicht umfassend eingesetzt war. Da im Institut kein HPLC-Gerät zur Verfügung stand und in Partnerinstituten zu diesem Zeitpunkt ebenfalls keine Möglichkeit für die Durchführung der Analysen bestand, mussten die Analysen in einem Fremdlabor erfolgen. So wurde das restliche Material der Dr. Wolman GmbH übergeben. Von Vorteil hierbei war das „Know-how“ der Dr. Wolman GmbH als Entwickler der Methode.

Ergebnisse

Die Untersuchungen zur wiederholten Thermodesorption zeigten, dass im ersten Analysenlauf ein deutliches HDO-Signal ($t_R = 6,27$ min) resultierte (Abbildung 31 A), während die zweite Analyse des gleichen Materials kein HDO-Signal ergab. Somit war sichergestellt, dass der unter diesen Bedingungen thermodesorbier- und analysierbare HDO-Anteil vollständig in die Gasphase gelangte.

Der zur Bestimmung der Thermodesorptionsrate mittels HPLC experimentell ermittelte HDO-Gehalt im Spanmaterial der Referenz betrug 0,450 mg/g. Auf Grundlage der Analysenergebnisse (Tabelle 15) ergab sich eine Thermodesorptionsrate von ca. 20%.

Tabelle 15: Berechnung der Thermodesorptionsrate für HDO auf Basis von Bestimmungen mittels HPLC und Nachweis mittels DTD-GC-MS nach vorheriger Wärmebehandlung von Spanmaterial

Serie	Behandlung des Materials	HDO-Bestimmung mittels HPLC [mg/g]	Thermodesorptionsrate [%]	HDO-Nachweis mittels TD-GC-MS
A	Referenz	0,450	-	positiv
B	200°C (1 min)	0,360	20	Spuren
C	200°C (2 min)	0,328	27	negativ

Der nach zweiminütiger Wärmebehandlung um 27% verringerte HDO-Gehalt im Probenmaterial bei Vergleich zur Referenz belegt, dass bei einer Verdopplung der Dauer der Thermodesorptionsphase mit einem um 7% gesteigerten HDO-Eintrag in die Gasphase gerechnet werden kann. Die Ergebnisse der DTD-GC-MS-Analysen verdeutlichen, dass eine Probenbehandlung im Wärmeschrank mit der Thermodesorption vergleichbar war, da HDO qualitativ nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden konnte.

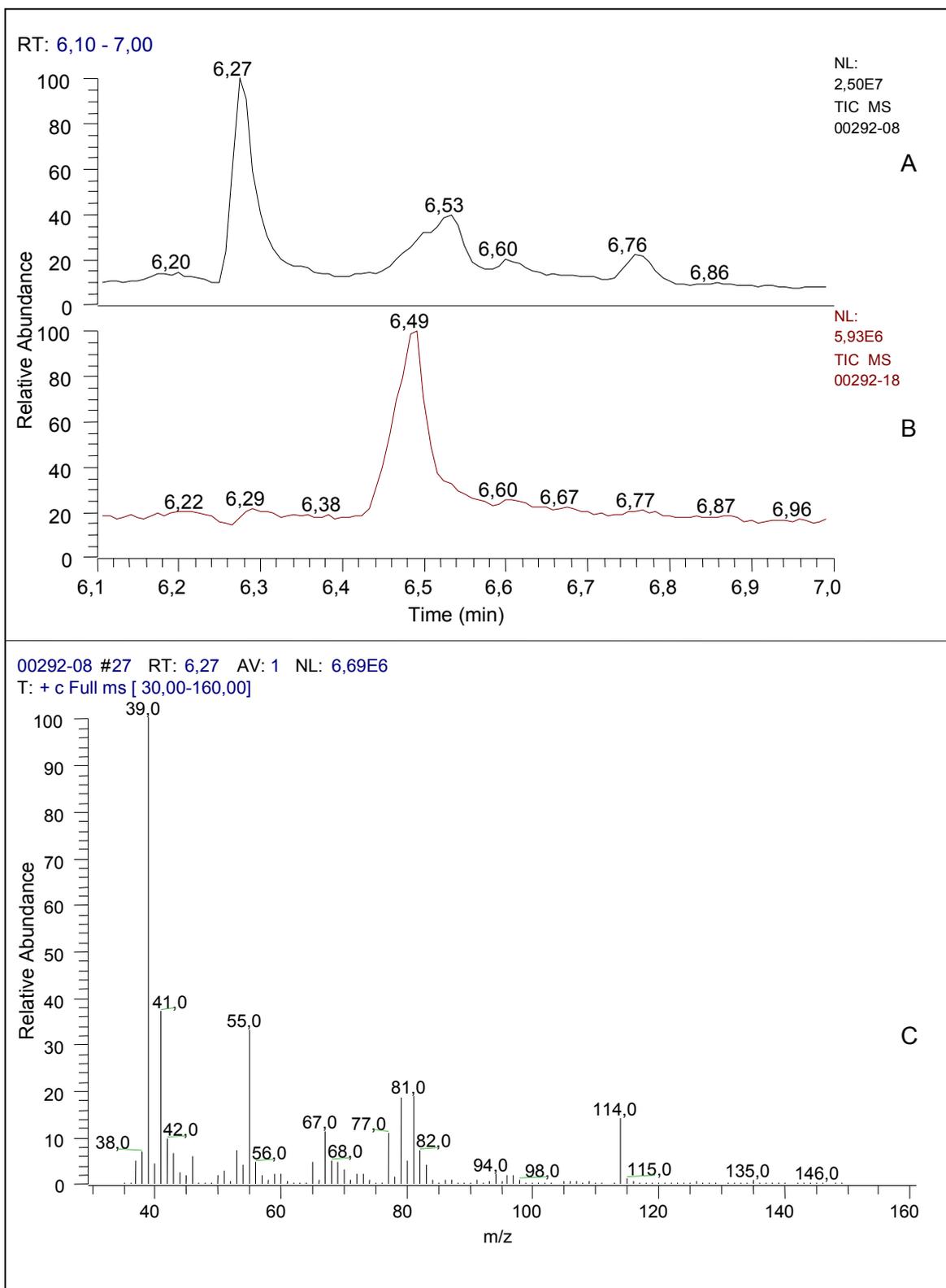


Abbildung 31: Chromatogramme für HDO-haltiges Kiefernspilnholz nach erstem (A) und zweitem (B) Analysenlauf bei einer Thermodesorptionstemperatur von 200°C sowie das HDO Massenspektrum des ersten Laufes bei $t_R = 6,27$ min (C)

3.3.6 Untersuchungen an Konzentrationsreihen HDO-haltigen Holzes

Aufbauend auf den Ergebnissen zum Nachweis von HDO in Kiefern- und Fichtenholz (Abschnitt 3.2, Seite 40) und zur Reproduzierbarkeit (Abschnitt 3.3.2, Seite 58) sollten die ersten orientierenden DTD-GC-MS-Untersuchungen an Konzentrationsreihen definierten HDO-Gehaltes eine Abhängigkeit der Signalfäche für das HDO-Massenfragment $m/z = 114$ von der Einbringmenge an Schutzmittel aufzeigen.

Material und Methoden

Tränkungen von Proben aus Kiefern Splint-, Kiefern kern- und Fichtenholz erfolgten mit Wolmanit® CX-SD-Lösungen verschiedener Konzentrationen (Tabelle 16). Die Kiefern splintholzproben wurden mittels Vakuumtränkung, die Kiefern kern- und Fichtenholzproben mittels Vakuum- / Drucktränkung imprägniert (Abschnitt 2.2.2, Seite 15).

Tabelle 16: Einbringmengen an Schutzsalz (E_s) und daraus berechnete HDO-Gehalte (W_{HDO} in Holz (A)) in Holzproben

Holztyp	Tränkkonzentration [%]	E_s [kg/m ³]	W_{HDO} in Holz (A) [mg/kg]
Kiefer-Splint	0,10	0,614	56
	0,15	1,045	113
	0,30	1,992	211
	0,50	3,225	342
Kiefer-Kern	0,25	1,610	149
	0,50	3,250	303
	0,75	4,710	504
Fichte	0,20	1,422	149
	0,70	5,026	561
	1,50	10,350	1108

Für eine nachfolgende Berechnung von HDO-Gehalten in Holz auf Basis der trockenen Probenmasse laut Abschnitt 2.2.2 (Formel 7, Seite 16) wurden vor der Tränkung die Darmmassen aller Proben und die HDO-Gehalte in den Tränklösungen ermittelt. Nach Konditionierung im Normklima wurden die Proben mechanisch gespalten und mittels IKA-Feinmühle bei einem Siebeinsatz von 2 mm gemahlen und hierdurch homogenisiert. Das gemahlene Material verblieb bis zu den DTD-GC-MS-Analysen im Normklima. Die

Auswertung der erhaltenen HDO-Signale erfolgte mittels der Peakflächen für das HDO-Massenfragment $m/z = 114$ bei je drei Parallelbestimmungen.

Ergebnisse

Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse für alle Konzentrationsreihen. Unabhängig vom Holztyp nehmen mit steigendem Schutzsalzgehalt auch die Signalintensitäten zu. Für die an verschiedenen Messtagen (A und B) analysierten Kiefernsplintholzproben zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den Signalintensitäten, die den Einfluss von aktuellen Gerätebedingungen auf die Analyseergebnisse belegen. Hieraus ergab sich, das Gerät täglich neu zu kalibrieren und diese Kalibrierung auch während eines Versuchstages zu überprüfen.

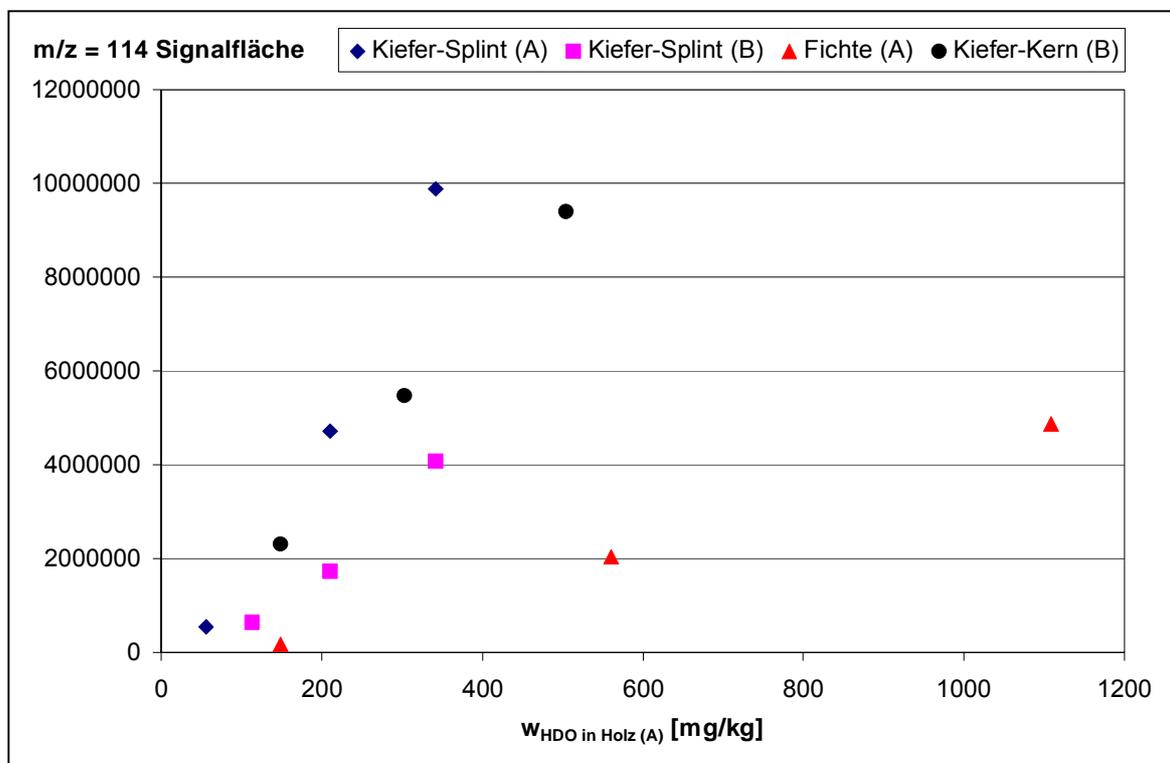


Abbildung 32: Bestimmung von HDO mittels DTD-GC-MS an Konzentrationsreihen von mit Wolmanit® CX-SD behandelten Kiefernsplint-, Kiefern kern- und Fichtenholzproben als Mittelwert aus je drei Einzelmessungen, durchgeführt innerhalb der Messtage A oder B

Um den Einfluss des Holztyps auf die Signalintensitäten zu erfassen, wurden die Fichtenholzproben ebenso wie die Kiefern splintholzproben innerhalb des Messtages A analysiert, wodurch die direkte Vergleichbarkeit dieser beiden Messreihen ermöglicht wurde. Am Tag B erfolgte dies analog für Kiefern kernholz- und Kiefern splintholzproben. Eine Gegenüberstellung der Messreihen verdeutlicht, dass sowohl für Fichte als auch für Kiefern splint und Kiefern kern jeweils matrixabhängige Kalibrierungen zu erstellen sind.

Für Kiefern kernholzproben wurden die vergleichsweise höchsten, für Fichtenholz die geringsten Signalintensitäten ermittelt.

Aus diesen Versuchsreihen konnte abgeleitet werden, dass zur Kalibrierung des Systems die Verwendung von HDO-haltigen Holzstandards prinzipiell geeignet, jedoch holzartenabhängig ist.

3.3.7 Untersuchungen am Beispiel verschiedener Wolmanit®-Produkte

Da die verschiedenen Wolmanit®-Produkte sich nicht nur durch die Wirkstoffgehalte unterscheiden können (vgl. Tabelle 4, Seite 13), sollte im weiteren ein möglicher Einfluss der Formulierung auf die HDO-Quantifizierung untersucht werden.

Material und Methoden

Die Untersuchungen erfolgten mit Kiefern splintholzproben, die mit den Holzschutzmittelformulierungen Wolmanit® CX-H 200 und Wolmanit® CX-SD getränkt waren, wobei für das letztgenannte Produkt Spanmaterial von dem vorangegangenen Versuch verwendet wurde. Die Herstellung der Wolmanit® CX-H 200-haltigen Proben erfolgte im Kesseldruckverfahren. Die Einbringmengen und abgeleiteten HDO-Gehalte in Holz zeigt Tabelle 17. Aus Gründen der Vergleichbarkeit erfolgten die DTD-GC-MS-Analysen für alle Proben innerhalb eines Tages.

Tabelle 17: Einbringmengen (E_S) und HDO-Gehalte ($w_{HDO \text{ in Holz (A)}}$) in mit Wolmanit® CX-H 200 behandelten Kiefern splintholzproben

Holztyp	Tränkkonzentration [%]	E_S [kg/m ³]	$w_{HDO \text{ in Holz (A)}}$ [mg/kg]
Kiefer-Splint	0,50	3,42	125
	0,70	5,12	205
	1,50	10,21	384
	2,00	14,20	615

Ergebnisse

Für mit Wolmanit® CX-SD getränkte Proben zeigte sich wiederum eine gute Abhängigkeit zwischen der ermittelten Signalfläche des Massenfragments $m/z = 114$ und der Schutzsalzkonzentration mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,996$ (Abbildung 33). Für Wolmanit® CX-H 200-behandelte Proben zeigte sich ein gleichartiger Trend, wenngleich für je eine Probe vergleichsweise hohe oder niedrige Signalflächen ermittelt wurden und hierdurch der Korrelationskoeffizient lediglich $r = 0,962$ beträgt. Dennoch

ergab sich auf Basis aller acht Datenpunkte eine Kalibrierfunktion in Form einer Gerade bei gutem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,9734$.

Hieraus war abzuleiten, dass die Holzschutzmittelformulierung offensichtlich keinen Einfluss auf die Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS hat. Dies wurde auch durch spätere Ergebnisse (siehe Abschnitt 3.3.9, Seite 89) an mit Wolmanit® CX-8 behandeltem Holz bestätigt.

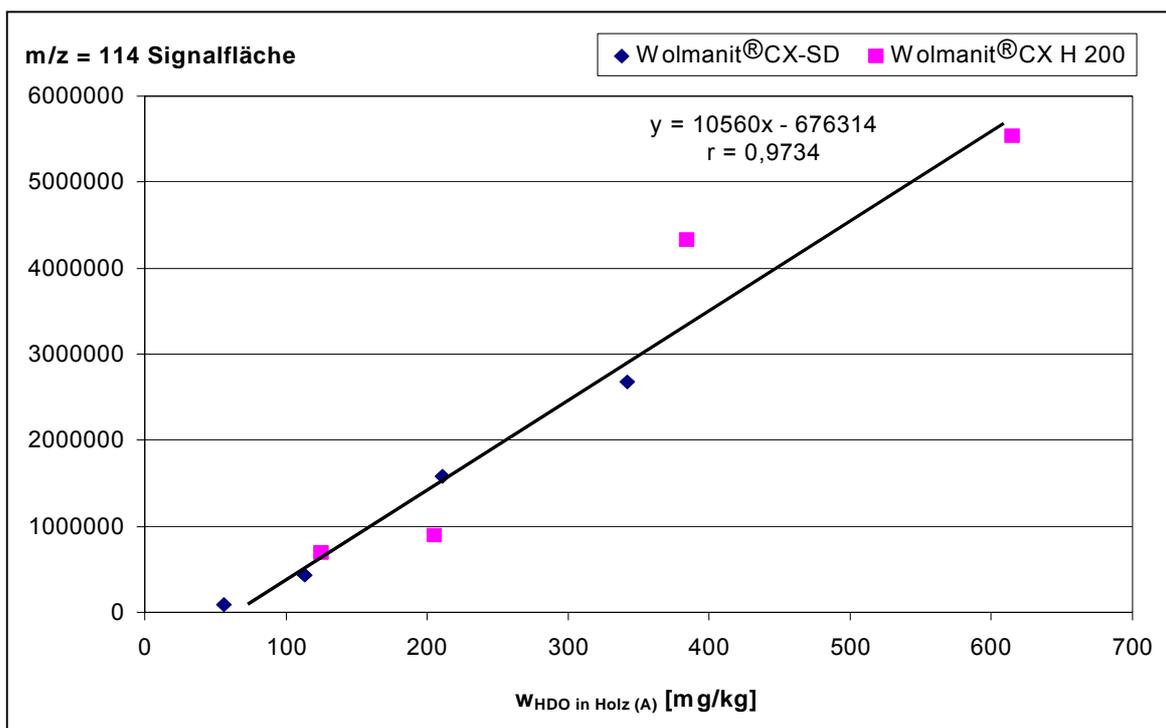


Abbildung 33: Abhängigkeit der Signalflächen für $m/z = 114$ vom berechneten HDO-Gehalt in Kiefernspaltholz bei Verwendung von je vier mit Wolmanit® CX-SD oder Wolmanit® CX-H 200 behandelten Proben als Mittelwerte von je drei Einzelmessungen

3.3.8 Herstellung HDO-haltiger Standards

Die vorangegangenen Untersuchungen an Konzentrationsreihen hatten eine gute Korrelation zwischen den Signalflächen und den berechneten HDO-Gehalten in Holz aufgezeigt. Die entsprechende Berechnung basiert auf der gravimetrisch ermittelten Einbringmenge an Tränklösung unter Berücksichtigung der zuvor gemessenen Tränkkonzentration (Formel 7, Seite 16). Als Folge des Kontaktes mit Holz können jedoch Änderungen in der Wirkstoffkonzentration von Tränklösungen auftreten (vgl. BUCHWALD und METZNER 1977; GÖTTSCHE 1982; JANSEN et al. 1985; JÜNGEL 1997). Bei der Herstellung von HDO-haltigen Standards für die DTD-GC-MS könnte eine geringfügige Konzentrationsänderung in der Tränklösung und eine nicht berücksichtigte Mehraufnahme an Wirkstoff die Basis für die Kalibrierung verfälschen. Eine Herstellung von Standards

durch Auftropfen der Substanz und Durchmischen des Materials, wie von ROBBAT (1992) am Beispiel von Boden gezeigt, erschien für Holz nicht praktikabel. Eine tiefe und gleichmäßige Durchtränkung des Holzes sollte vielmehr durch Anwendung des Kesseldruckverfahrens erreicht werden. Hierbei war für Kiefernspiltholz eine vollständige Durchtränkung der Proben zu erwarten, da es als gut tränkbar gilt (DIN EN 350-2 1994). Für das Erzielen von Einbringmengen gemäß Tabelle 5 (Seite 14) sind dann die empfohlenen Tränkkonzentrationen (Dr. WOLMAN GmbH 1997; Dr. WOLMAN GmbH 1998a; Dr. WOLMAN GmbH 1998b) deutlich zu unterschreiten. Hierdurch sind die pH-Werte der Tränklösungen ebenfalls geringer. Dies könnte mögliche Konzentrationsänderungen in Tränklösungen als Folge einer Spontanfixierung begünstigen. Aus diesem Grund wurden in einigen Fällen auch die Wirkstoffgehalte in der Tränklösung nach der Tränkung ermittelt. Hierbei hatte sich gezeigt, dass geringe Abnahmen der Wirkstoffkonzentrationen auftreten können, die jedoch in der Regel im Bereich des analytischen Fehlers lagen. Die Erfassung derartiger Konzentrationsänderungen erfordert eine leistungsstarke Analytik. Nur dann können Stoffbilanzen geschlossen und analytische Fehler minimiert werden. Deshalb wurden die verfügbaren Methoden zur Bestimmung von Kupfer und HDO in Tränklösungen hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit geprüft. Auch wenn HDO im Mittelpunkt der Untersuchungen stand, diente zugleich die Bestimmung der Kupferkonzentration in Tränklösungen und auch in Holz der Kausalitätsprüfung und dem Überprüfen von Stoffbilanzen. Ein weiteres Ziel bestand in möglichen Vereinfachungen der Analysendurchführung.

3.3.8.1 Bestimmung von Kupfer in Tränklösungen

Die Bestimmung von Kupfer in Wolmanit® CX-Tränklösungen erfordert laut einer Analysenvorschrift (Dr. WOLMAN GmbH 1990) einen sauren Aufschluss der Lösungen. Demnach erfolgt die Probenvorbereitung durch Verdünnen der Tränklösungsprobe, Zugabe von 5 ml H₂SO₄, tropfenweiser Zugabe von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) unter Sandbaderhitzung sowie einem weiteren Verdünnungsschritt. Besonders die tropfenweise Zugabe von H₂O₂ und die je nach Kupfer-HDO-Gehalt in der Tränklösung erforderliche Verdünnung in den linearen Messbereich der AAS könnten hinsichtlich des Säuregehaltes zu unterschiedlichen Probenmatrizes führen. Da ein Einfluss der Probenmatrix auf das Extinktionssignal bekannt ist (JÜNGEL 1997), wurde die Analysenvorschrift entsprechend angepasst.

Material und Methoden

Die Überprüfung der Analysenvorschrift zur Bestimmung der Kupferkonzentration in Tränklösungen mittels AAS erfolgte unter Verwendung der Produkte Wolmanit® CX-SD, Wolmanit® CX-10 und Wolmanit® CX-H 200.

Zunächst wurde die Probenvorbereitung hinsichtlich Zugabe der Reagenzien und Notwendigkeit einer Sandbaderhitzung am Beispiel einer 0,90%igen Wolmanit® CX-SD-Tränklösung überprüft. Hierbei erfolgte, entgegen der Methode von der Dr. WOLMAN GmbH (1990) eine Zugabe von definierten Mengen H_2SO_4 (95-97%ig, 0,5 ml) und H_2O_2 (35%ig, 0,1 ml).

Des Weiteren wurden aus Stammlösungen der genannten Wolmanit®-Produkte gravimetrisch je 1%ige Lösungen hergestellt und die Proben unter Berücksichtigung vorheriger Ergebnisse vorbereitet. Auf Basis der in den Technischen Merkblättern (Dr. WOLMAN GmbH 1997; Dr. WOLMAN GmbH 1998a; Dr. WOLMAN GmbH 1998b) angegebenen Wirkstoffkonzentrationen wurden die Kupferkonzentrationen für jedes Produkt errechnet und mit den mittels AAS erhaltenen Werten verglichen.

Ergebnisse

Die Kalibrierungen des AAS-Gerätes ergaben für wässrige und auch für saure Kupfer-Standardlösungen mit einem Gehalt von 1, 2, 3 und 4 mg/l jeweils Kalibriergeraden mit sehr guten Korrelationskoeffizienten von je $r = 0,9999$.

Eine Bestimmung der Kupferkonzentration in einer Wolmanit® CX-SD-Tränklösung bei Verzicht auf sauren Aufschluss und Messung der wässrigen Tränklösung gegen wässrigen Standard erbrachte um ca. 6% geringere Kupfergehalte im Vergleich zu den berechneten Werten (Tabelle 18). Dem hingegen führte die Bestimmung von sauren Probelösungen gegen entsprechende Standardlösungen zu Wiederfindungsraten von 99% und 101%, wobei sowohl ohne als auch mit Durchführung einer Sandbaderhitzung Fehler in gleicher Größenordnung entstanden. Demzufolge kann auf eine Sandbaderhitzung bei der Probenvorbereitung verzichtet werden.

Resultierend aus diesen Ergebnissen erfolgte die Probenvorbereitung zur Bestimmung der Kupferkonzentrationen in 1%igen Lösungen der Wolmanit®-Produkte CX-SD, CX-10 und CX-H 200 unter Zugabe von definierten Mengen H_2SO_4 und H_2O_2 ohne Sandbaderhitzung. Die Wiederfindungsraten für Kupfer reichten von 99,6% bis 100,2% (Tabelle 19), welches einer sehr guten Übereinstimmung zwischen den theoretischen und analysierten Werten entspricht.

Tabelle 18: Mittels AAS gemessene Kupferkonzentrationen und daraus abgeleitete Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von der Probenvorbereitung

Art der Probenvorbereitung	Konzentration [mg/l]			Wiederfindungsrate [%]
	Analyse 1	Analyse 2	Mittelwert	
ohne Aufschluss; Bestimmung gegen wässrigen Standard	488	492	490	94,4
Zugabe von H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ ; Bestimmung gegen sauren Standard	526	524	525	101,1
Zugabe von H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ ; Sandbaderhitzung; Bestimmung gegen sauren Standard	510	514	512	98,6

Tabelle 19: Berechnete und analysierte Kupferkonzentrationen für verschiedene 1%ige Wolmanit® CX-Produkte

Wolmanit®-Produkt	berechnete Konzentration [mg/l]	analysierte Konzentration [mg/l]	Wiederfindungsrate [%]
CX-SD	576	574	99,6%
CX-10	1000	1000	100,0%
CX-H 200	287	288	100,2%

Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine Zugabe von H₂SO₄ und H₂O₂ für die Bestimmung der Kupferkonzentration in Tränklösungen der Wolmanit®-Reihe notwendig ist, während auf eine Erwärmung im Sandbad verzichtet werden kann. Somit erfolgten die Bestimmungen von Kupfer in Tränklösungen mittels AAS gegen mit Cu-Standardlösungen erstellte Kalibrierungen, wobei alle Lösungen definierte Mengen an H₂SO₄ und H₂O₂ enthielten.

3.3.8.2 Bestimmung von Kupfer in imprägniertem Holz

Neben der Analyse der Kupfergehalte in Tränklösungen ist die Bestimmung des Kupfergehaltes in imprägniertem Holz die Basis zur Überprüfung von Stoffbilanzen und damit zur Beurteilung einer möglichen Mehraufnahme von Elementen während der Tränkung.

Material und Methoden

Da Konzentrationsänderungen der Tränklösung bei einem großen Lösungsvolumen und kleiner Holzmenge vergleichsweise gering ausfallen sollten, könnten Änderungen im Wirkstoffgehalt nicht eindeutig einer Mehraufnahme, sondern auch einem möglichen analytischen Fehler zugeordnet werden. Deshalb wurden im unteren Grenzbereich des Tränklösungsmenge / Holz-Verhältnisses gearbeitet und zudem zehn Kiefern-splintholzproben des Formats A mit 300 ml einer 0,7%igen Wolmanit® CX-SD-Lösung in Kontakt gebracht. Die Bestimmungen der Kupferkonzentration in der Tränklösung erfolgte vor und nach der Tränkung mittels AAS nach einer Probenvorbereitung entsprechend Abschnitt 3.3.8.1 (Seite 73). Der theoretische Kupfergehalt der einzelnen Proben wurde berechnet (Formel 7, Seite 16), wobei zur Überprüfung fünf Proben separat aufgeschlossen und der jeweilige Kupfergehalt analytisch ermittelt wurden (Formel 10, Seite 19).

Ergebnisse

Die Einbringmenge an Tränklösung als Summe aller Proben betrug 111,16 ml, wobei Analysen der Tränklösung Kupferkonzentrationen und Gehalte, wie in Tabelle 20 dargestellt, ergaben.

Tabelle 20: Analytierte Kupferkonzentrationen und -gehalte in Wolmanit® CX-SD-Tränklösung vor und nach Tränkung von zehn Kiefern-splintholzproben

Zeitpunkt	Tränklösungsmenge [ml]	$C_{Cu \text{ in } T}$ [mg/l]	$m_{Cu \text{ in } T}$ [mg]
vor Tränkung	300,00	400	120,00
nach Tränkung (Rest)	188,84	368	69,49
Differenz	111,16	32	50,51

Als Folge der Tränkung zeigte sich eine 8%ige Abnahme der Kupferkonzentration. Da in der Tränklösung visuell keine Ausfällungen festzustellen waren, dürfte die Differenz auf einer Spontanfixierung im Holz und einer damit verbundenen Mehraufnahme beruhen.

Die analytisch erhaltenen Werte für Kupfer in Holz im Vergleich zu den auf Basis der Tränklösungskonzentration vor Tränkung berechneten Werten waren erhöht und die Wiederfindung für Kupfer in Holz betrug 110-111%. Hierdurch wurde eine Mehraufnahme von Kupfer durch Holz bestätigt.

Unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung in der Tränklösung bei der Berechnung des Kupfergehaltes in Holz ergab sich eine Wiederfindung für Kupfer von 97-98%. Damit besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Kupfergehalten in imprägniertem Holz.

Für die Herstellung HDO-haltiger Standards ergibt sich hieraus, dass Berechnungen von Wirkstoffgehalten in Holz auf Basis der Tränklösungsanalysen erfolgen müssen.

3.3.8.3 Bestimmung von HDO in Tränklösungen

Am Beispiel von Kupfer war eine Mehraufnahme an Wirkstoff während der Tränkung belegt worden. Daher waren auch Änderungen der HDO-Konzentration in Tränklösungen zu überprüfen, die bei Berechnung der HDO-Gehalte in Standards für die DTD-GC-MS berücksichtigt werden müssten.

Gemäß einer Analysenvorschrift der Dr. WOLMAN GmbH (1990) zur photometrischen Bestimmung von HDO sind als Nachweisreagenzien Methanol z.A. (MeOH), 1n Salzsäure (HCl) und 5%ige wässrige Eisen(III)chlorid-Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)-Lösung der verdünnten Holzschutzmittellösung zuzugeben und die Messungen von HDO bei einer Wellenlänge von 425 nm durchzuführen. Demgegenüber wählte KLIPP (1994) für die Bestimmung des HDO-Gehaltes in Auswaschwässern 447 nm und setzte 5%ige FeCl_3 -Lösung ein. Eine 5%ige FeCl_3 (Hexahydrat)-Lösung entspricht hingegen einer 3%igen FeCl_3 -Lösung. Aufgrund dieser widersprüchlichen Angaben war die Analysenvorschrift hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit zu prüfen und an das verwendete Gerät anzupassen.

Hierbei bestanden die folgenden Ziele:

- Verbesserung der Analysendurchführung,
- Senkung des Chemikalienverbrauchs,
- Verringerung der Nachweisgrenze,

bei gleichzeitiger

- hoher Reproduzierbarkeit der Messergebnisse,
- zeitlicher Stabilität von Messwerten,
- direkter Bestimmung der Probenlösungskonzentration unter Berücksichtigung der Faktorkonzentration und Methodenspeicherung im Gerät.

Material und Methoden

Die Untersuchungen erfolgten mit Kupfer-HDO-Standardlösung, wobei zunächst gravimetrisch eine 1%ige Lösung und in weiteren Verdünnungsschritten Probelösungen mit HDO-Konzentrationen zwischen ca. 1 und 200 mg/l hergestellt wurden. Die

Umrechnung von Kupfer-HDO- in HDO-Konzentrationen erfolgte entsprechend Formel 1 (Seite 13). Um zuverlässige Konzentrationsbestimmungen im Konzentrationsbereich < 20 mg/l durchführen zu können, erfolgten die Bestimmungen in einer 5 cm-Küvette, da nach dem LAMBERT-BEERschen Gesetz (OTTO 1995) die Extinktion unter anderem von der Schichtdicke der Küvette abhängig ist. Für diese Messungen wurde jede Probe mit einem Volumen von 5 ml in einem Reagenzglas mit 0,5 ml MeOH, 0,5 ml entionisiertem Wasser, 0,5 ml 1n HCl und 0,1 ml 3%ige FeCl₃ versetzt und ca. 30 Sekunden mit einem Reagenzglasschüttler (CENCO) geschüttelt. Die Extinktionsbestimmungen der Lösungen im hohen Konzentrationsbereich erfolgten in einer 1 cm-Küvette, wobei bedingt durch das vergleichsweise hohe Konzentrationsintervall die Zugabe von MeOH von 0,5 ml auf 1,0 ml erhöht und auf die Zugabe entionisierten Wassers verzichtet wurde. Die Umrechnung zwischen den Konzentrationswerten für HDO in der Probelösung und Messlösung erfolgte entsprechend der Verdünnung infolge Zugabe von Nachweisreagenzien nach:

$$(12) \quad c_{\text{HDO Probe}} = \frac{V_{\text{Messlösung}} \cdot c_{\text{HDO Messlösung}}}{V_{\text{Probe}}} = 1,32 \cdot c_{\text{HDO Messlösung}}$$

$c_{\text{HDO Probe}}$	- HDO-Konzentration in der Probelösung [mg/l]
$c_{\text{HDO Messlösung}}$	- HDO-Konzentration in der Messlösung [mg/l]
V_{Probe}	- Volumen der Probe [ml]
$V_{\text{Messlösung}}$	- Volumen der Messlösung [ml]

Die optimale Wellenlänge für die Bestimmung der Extinktionen HDO-haltiger Lösungen wurde in 5 nm-Schritten im Wellenlängenbereich von 370 bis 470 nm ermittelt, anschließend die Stabilität von Lösungen geprüft und Kalibrierfunktionen erstellt.

Ergebnisse

Bei Bestimmung der Extinktionswerte gegen den entsprechenden Blindwert ergaben sich sowohl für Lösungen in einer 5 cm- als auch 1 cm-Küvette Maxima bei einer Wellenlänge von 420 - 430 nm, wobei im Durchschnitt das Maximum bei 425 nm lag. Eine Überprüfung Kalium-HDO- und Wolmanit® CX-SD-haltiger Lösungen führte zu gleichartigen Ergebnissen. Die Stabilität des Eisen-HDO-Komplexes wurde bei 425 nm für das Zeitintervall 1 - 15 Minuten ermittelt. Die Standardabweichung der Extinktionswerte für dieses Intervall bei n = 30 Bestimmungen betrug lediglich s = 0,001. Hierdurch war eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Für das Aufstellen von Kalibrierfunktionen wurden Lösungen entsprechend Tabelle 21 gegen den entsprechenden Blindwert bei 425 nm gemessen.

Tabelle 21: HDO-Konzentrationen und Extinktionswerte für die photometrische Bestimmung von HDO in Abhängigkeit von der Küvettenstärke

Nr.	Küvettenstärke [cm]	C _{HDO Probe} [mg/l]	C _{HDO Messlösung} [mg/l]	Extinktion
1	5	0,91	0,69	0,028
2		1,83	1,39	0,048
3		3,66	2,77	0,093
4		5,49	4,16	0,146
5		7,31	5,54	0,191
6		9,15	6,93	0,236
7		10,97	8,31	0,284
8		12,80	9,70	0,331
9		14,63	11,08	0,377
10		16,46	12,47	0,421
11		18,30	13,86	0,469
12	1	18,30	13,86	0,101
13		36,58	27,71	0,194
14		54,87	41,57	0,286
15		73,15	55,42	0,372
16		91,45	69,28	0,482
17		109,74	83,14	0,561
18		193,14	146,32	0,994

Für den Konzentrationsbereich $\leq 18,3$ mg/l konnte eine Kalibriergerade mit einem Anstieg von $A = 0,034$ erstellt werden und für den Konzentrationsbereich $\geq 18,3$ mg/l ein Anstieg der Kalibriergeraden von $A = 0,0068$ ermittelt, wobei in beiden Fällen sehr hohe Korrelationskoeffizienten mit $r = 0,9998$ erhalten wurden.

Zusammenfassend sind die Analysenparameter zur photometrischen Bestimmung von HDO in Lösungen in Tabelle 22 dargestellt. Die in der Tabelle gezeigte Faktorkonzentration (F) diene der vereinfachten Umrechnung der Extinktionswerte in Konzentrationswerte entsprechend:

$$(13) \quad C_{\text{HDO Probe}} = E \cdot F = E \cdot \frac{V_{\text{Messlösung}}}{V_{\text{Probe}} \cdot A} = E \cdot \frac{1,32}{A}$$

- $C_{\text{HDO Probe}}$ - HDO-Konzentration in der Probelösung [mg/l]
- E - Extinktionswert der Messlösung
- F - Faktorkonzentration
- $V_{\text{Messlösung}}$ - Volumen der Messlösung [ml]
- V_{Probe} - Volumen der Probe [ml]
- A - Anstieg der Kalibriergeraden

Da sämtliche Parameter im Spektralphotometer unter zwei separaten Methodennummern abgespeichert wurden, erfolgten alle nachfolgenden Bestimmungen von HDO in wässrigen Systemen in Abhängigkeit von der zu erwartenden Konzentration mittels einer der beiden Methoden mit einer Messwertangabe direkt in „mg/l“.

Tabelle 22: Parameter und Reagenzien zur photometrischen Bestimmung von HDO in Tränklösungen am Spektrallinienphotometer NANOCOLOR® SM-1

Parameter	1 cm-Küvette	5 cm-Küvette
Wellenlänge [nm]	425	
Probenkonzentration [mg/l]	18 – 190	1 – 18
Faktorkonzentration	194	38,8
Kalibrierung	7-Punkt	11-Punkt
Volumen der Probelösung [ml]	5	
Wasser entionisiert [ml]	-	0,5
MeOH [ml]	1,0	0,5
1n HCl [ml]	0,5	
3%ige FeCl ₃ -Lösung* [ml]	0,1	

* Die Berechnung der Konzentration der FeCl₃-Lösung erfolgt auf Basis von wasserfreiem FeCl₃
 Eine Anpassung der photometrischen Methode zur Bestimmung von HDO in Lösungen führte nicht nur zu einer vereinfachten Handhabung, sondern ermöglichte vor allem zuverlässige Konzentrationsbestimmungen in einem breiten Konzentrationsintervall von 1 mg/l < C_{HDO in T} < 190 mg/l.

3.3.8.4 Tränkungen von Holz zur Herstellung von Standards

Da in der Regel für jede DTD-GC-MS-Analyse lediglich eine Probenmenge von 10 mg eingesetzt wurde, musste bei der Herstellung von Standards eine homogene Durchtränkung des Holzes gewährleistet sein. Einen entscheidenden Einfluss hierauf haben neben den Tränkparametern, wie Druck und Holzfeuchte, auch die anatomische Struktur und das Probenformat des Holzes. Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, dass in Tränklösungen Änderungen der Wirkstoffkonzentration als Folge der Tränkung auftreten können. Zum Lösen dieser Problemstellung erfolgten Tränkversuche, um für die Herstellung von Standards eine praktikable Methode zu ermitteln, und zwar unter Beachtung einer homogenen Durchtränkung und Erfassung von möglichen Konzentrationsänderungen. Im weiteren war ein Weg für die Berechnung von HDO-Wirkstoffgehalten in Standards für die DTD-GC-MS abzuleiten.

Material und Methoden

Es wurde das Probenformat B (Abschnitt 2.1.3, Seite 14) gewählt, da für diese Proben eine schnelle und homogene Durchtränkung gegeben sein sollte.

Im ersten Teil der Untersuchungen wurden jeweils sechs Proben gleichzeitig mit einem minimal erforderlichen Tränklösungsvolumen von je 250 ml gemäß DIN EN 113 (1986) behandelt, um mögliche Konzentrationsänderungen der Tränklösung als Folge der Tränkung sowohl für Kupfer als auch für HDO analytisch zu erfassen. Es wurden insgesamt fünf verschiedene Wolmanit® CX-SD-Tränkkonzentrationen eingesetzt. Die HDO-Konzentrationen wurden vor und nach der Tränkung photometrisch bestimmt sowie die Kupferkonzentrationen der Lösungen als auch die Kupfergehalte in imprägnierten Proben ermittelt. Für die Bestimmung der Kupfergehalte in Holz wurden je Tränkkonzentration drei Proben ausgewählt, gespalten, gemischt und mittels IKA-Feinmühle in Spanmaterial überführt. Für jede Serie erfolgten Doppelbestimmungen.

Im zweiten Teil der Untersuchungen erfolgten Tränkungen von Proben mit den Tränkparametern laut Tabelle 23, wobei für die Ermittlung der möglichen Einbringmengen als Tränkmittel zunächst Wasser eingesetzt wurde. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden geeignete Tränkparameter zur Bestimmung von HDO-Konzentrationsänderungen in Tränklösungen ausgewählt. Als Tränklösungen wurden jeweils 250 ml Wolmanit® CX-SD eingesetzt und analysiert.

Tabelle 23: Parameter zur Tränkung von Holzproben des Formats B

Nr.	Holztyp	Anzahl Proben	Zeit (Vakuum) [min]	Zeit (Druck 10 bar) [min]	Zeit (Luftdruck) [min]	Tränkmittel
1	Kiefer-Splint	5	30	-	10	Wasser
2	Kiefer-Splint	5	30	-	15	Wasser
3	Kiefer-Splint	5	30	-	30	Wasser
4	Kiefer-Splint	5	30	-	120	Wasser
5	Fichte	3	30	-	30	Wasser
6	Fichte	3	60	45	-	Wasser
7	Fichte	3	60	90	-	Wasser
8	Fichte	3	30	90	-	Wasser
9	Kiefer-Splint	3	30	-	15	0,10% CX-SD
10	Kiefer-Splint	3	30	-	15	0,40% CX-SD
11	Kiefer-Splint	3	30	-	30	0,10% CX-SD
12	Kiefer-Splint	3	30	-	30	0,40% CX-SD

Ergebnisse

Analysen des ersten Untersuchungsteils belegten für Kupfer und auch für HDO in allen Lösungen eine Abnahme der Wirkstoffkonzentration als Folge der Tränkung (Tabelle 24). Hiermit wurden die bereits vorliegenden Ergebnisse hinsichtlich einer Wirkstoffmehraufnahme von Kupfer bestätigt. Das Wirkstoffverhaltnis von Kupfer zu HDO blieb nahezu unverändert und betrug in der Regel $1,31 \pm 0,01$.

Tabelle 24: Analytisch ermittelte Wirkstoffkonzentrationen in Wolmanit[®] CX-SD-Tränklösungen vor ($c_{w \text{ in } T(A)}$) und nach ($c_{w \text{ in } T(B)}$) der Tränkung von Kiefersplintholzproben

Nr.	$c_{Cu \text{ in } T(A)}$ [mg/l]	$c_{HDO \text{ in } T(A)}$ [mg/l]	$c_{Cu \text{ in } T(A)} / c_{HDO \text{ in } T(A)}$	$c_{Cu \text{ in } T(B)}$ [mg/l]	$c_{HDO \text{ in } T(B)}$ [mg/l]	$c_{Cu \text{ in } T(B)} / c_{HDO \text{ in } T(B)}$
1	85	65	1,32	75	58	1,31
2	438	338	1,30	418	320	1,31
3	655	500	1,31	639	480	1,33
4	885	670	1,32	865	660	1,31
5	4425	3500	1,26	4381	3375	1,30

Die Überprüfung der Kupfergehalte in Holz erfolgte für Proben jeder Tränkkonzentration. Aus Abbildung 34 geht hervor, dass bei Berechnung der Wirkstoffgehalte in Holz unter Berücksichtigung der Tränklösungsendkonzentration ($w_{Cu \text{ in Holz (B)}}$) und den analysierten Kupfergehalten in Holz ($w_{Cu \text{ in Holz}}$) sehr gute Übereinstimmung erzielt wurde.

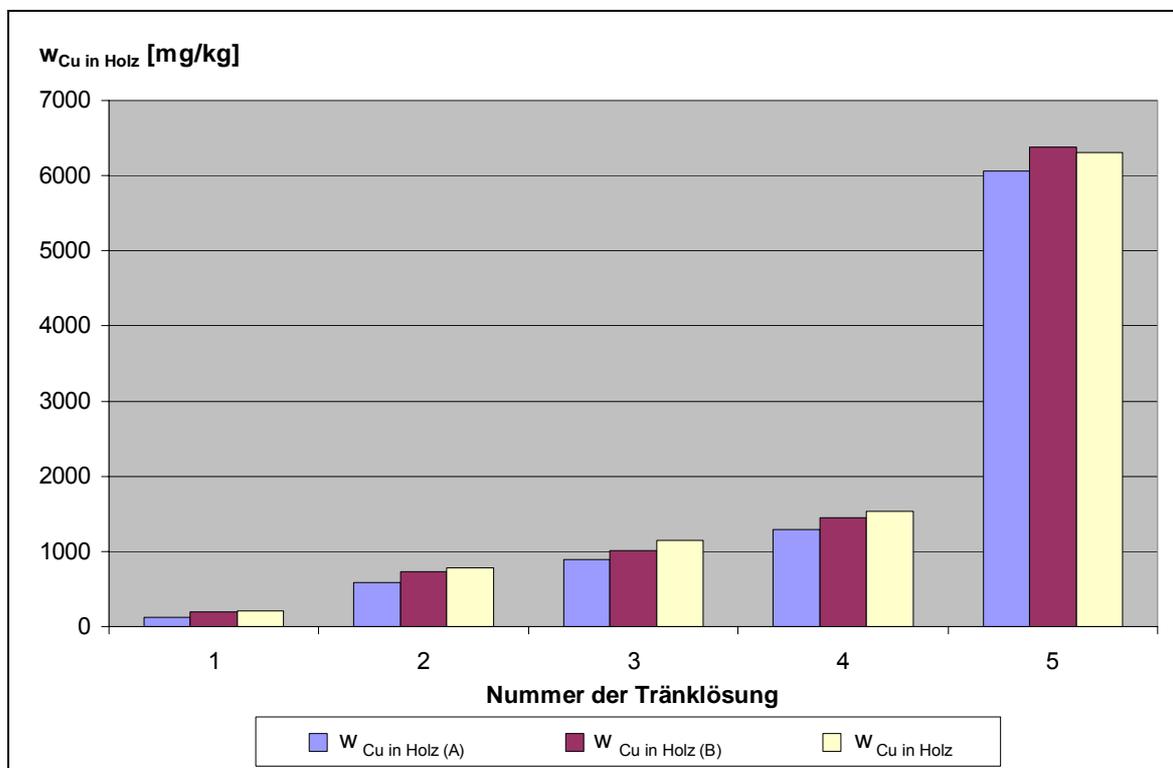


Abbildung 34: Wirkstoffgehalte für Kupfer berechnet auf Basis der Kupferkonzentrationen vor ($w_{Cu \text{ in Holz (A)}}$) und nach ($w_{Cu \text{ in Holz (B)}}$) der Tränkung sowie die analytisch ermittelten Kupfergehalte ($w_{Cu \text{ in Holz}}$) in mit Wolmanit® CX-SD behandeltem Holz

Konzentrationsänderungen in Tränklösungen müssen demzufolge bei der Herstellung von HDO-haltigen Standards für DTD-GC-MS-Untersuchungen rechnerisch berücksichtigt werden, denn eine nicht berücksichtigte Mehraufnahme an Wirkstoff kann zu starken Differenzen zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Wirkstoffgehalten in Holz führen. Dies hat besonders bei Anwendung niedriger Tränkkonzentrationen Bedeutung und ist deutlich durch die Ergebnisse als Wiederfindungsraten am Beispiel Kupfer belegt (Abbildung 35).

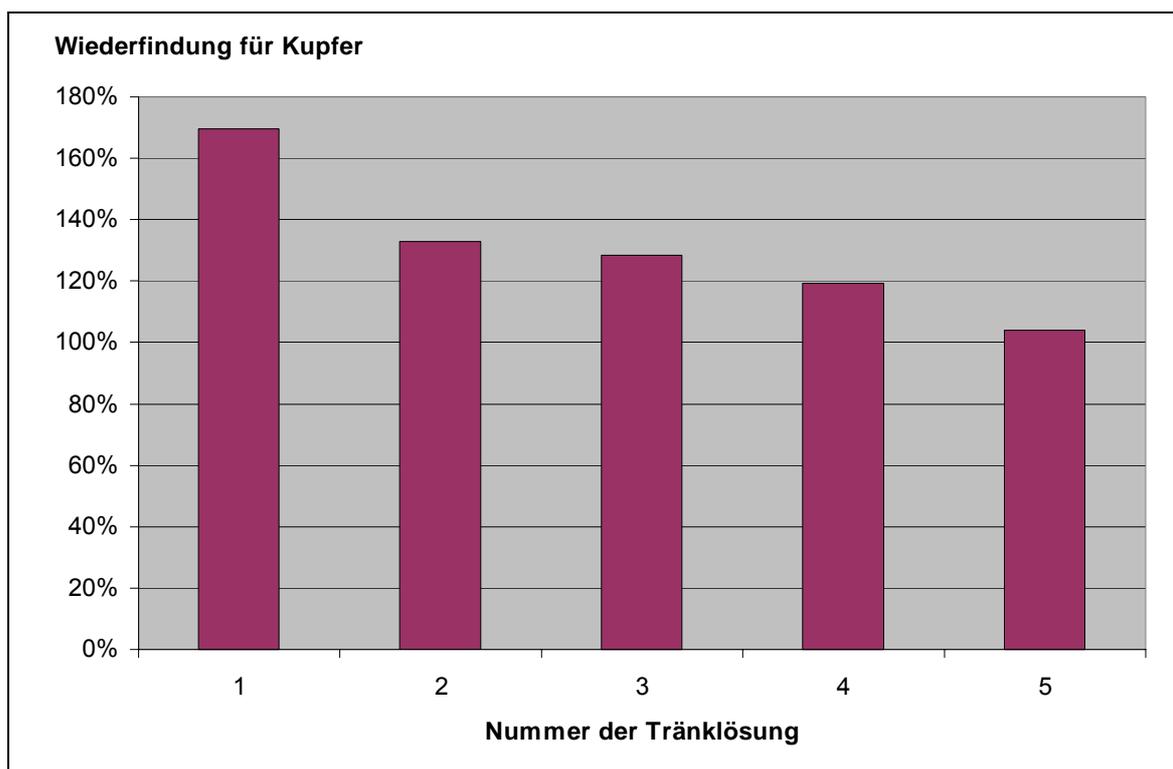


Abbildung 35: Wiederfindung von Kupfer auf Basis analytisch ermittelter Kupfergehalte in schutzmittelhaltigem Holz ($w_{Cu \text{ in Holz}}$) und der Einbringmenge unter Berücksichtigung der Tränklösungskonzentration vor der Tränkung $c_{Cu \text{ in T (A)}}$

Während im ersten Teil der Untersuchungen die Tränkungen der Proben analog zu DIN EN 113 (1986) durchgeführt wurden, erfolgten im zweiten Teil Tränkversuche mit verkürzter Kontaktdauer. Die Tränkung von Kiefernspiltholzproben des Formats B mit Wasser ergab nach 30-minütigem Vakuum und bei einer Kontaktdauer von 10 Minuten eine mit 613 l/m^3 bereits sehr hohe Einbringmenge (Abbildung 36). Diese wurde durch Verlängerung der Kontaktdauer auf 15 oder 30 Minuten weiter gesteigert, entsprach jedoch bereits nach 30 Minuten der nach 120-minütigem Kontakt erzielten Einbringmenge. Für Fichtenholzproben des Formats B wurden bei den Tränkparametern je 30 Minuten Vakuum und Kontakt nur Einbringmengen von ca. 350 l/m^3 erzielt. Dies war wegen der vergleichsweise schlechteren Tränkbarkeit von Fichtenholz gegenüber Kiefernspiltholz (DIN EN 350-2 1994) nicht verwunderlich. Für die Steigerung der Einbringmenge und zum Erzielen einer homogenen Durchtränkung wurden Vakuum- und Druckphasen laut Tabelle 23 angewendet. Hierbei zeigte sich gemäß Abbildung 36, dass die Länge der Vakuumphase von untergeordneter Bedeutung war, jedoch ein Druck von 10 bar für 90 Minuten gehalten werden sollte, um vergleichsweise hohe Einbringmengen für eine homogene Durchtränkung zu erzielen.

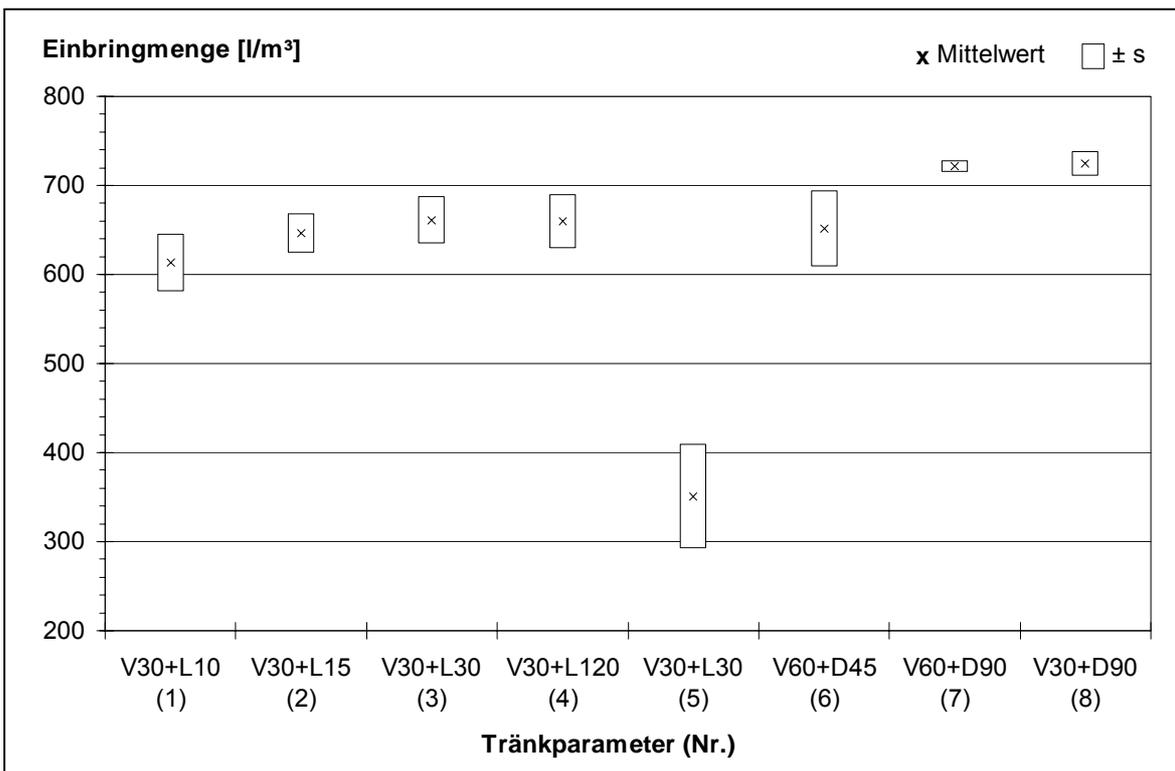


Abbildung 36: Mittlere Einbringmengen an Wasser und Standardabweichungen bei Verwendung von Proben des Formats B aus Kiefernspiltholz (1 - 4; n = 5) und Fichtenholz (5 - 8, n = 3) in Abhängigkeit von den Tränkparametern (V: Vakuumphase; L: Luftdruckphase; D: Druckphase bei 10 bar; Zeit in min)

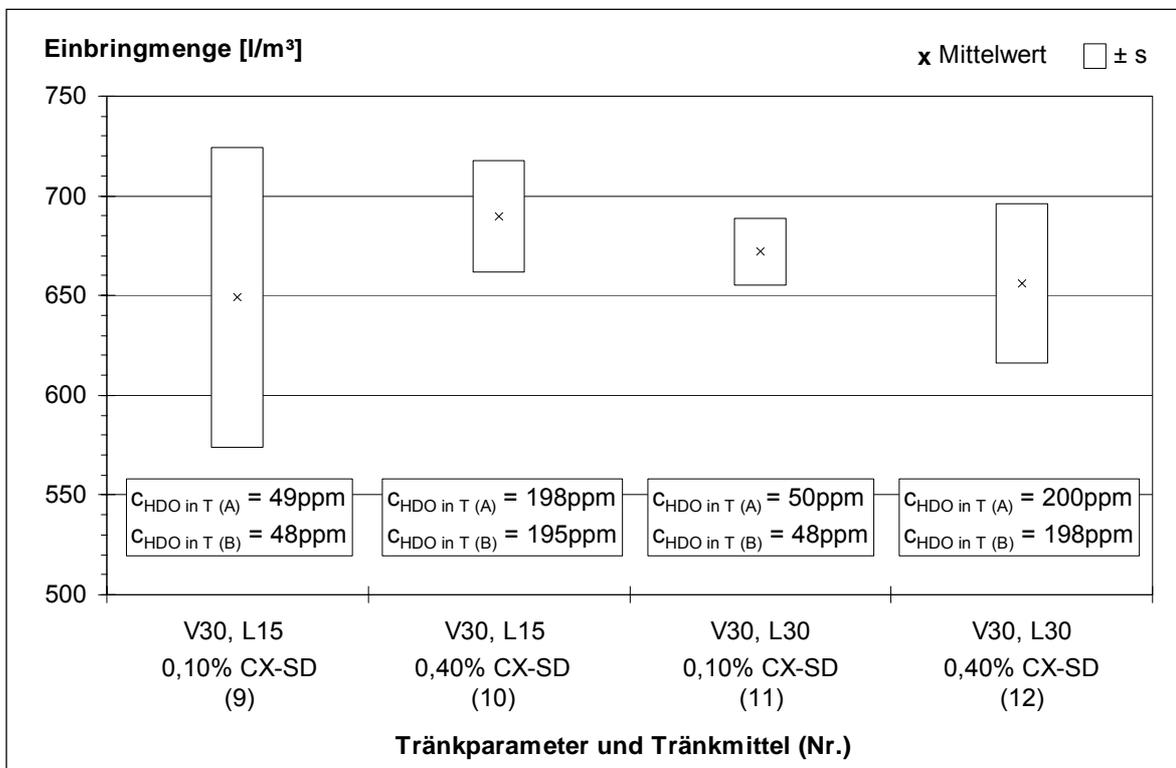


Abbildung 37: Mittlere Einbringmengen und Standardabweichungen sowie die HDO-Konzentrationen in den Tränklösungen vor ($c_{HDO \text{ in } T(A)}$) und nach ($c_{HDO \text{ in } T(B)}$) der Tränkung bei Behandlung von Kiefernspiltholzproben des Formats B mit Wolmanit® CX-SD (n = 3)

Am Beispiel von Kiefernspiltholz zeigten die Tränklösungsanalysen, dass unabhängig von der Tränklösungskonzentration und auch bei einer auf 15 und 30 Minuten verkürzten Kontaktdauer die HDO-Konzentration um 1 bis 2 mg/l abnahm (Abbildung 37), die eine Mehraufnahme durch das Holz bedingt. Derartiges wäre bei Tränkungen unter bedeutend größerem Tränklösungs- / Holzverhältnis durch Tränklösungsanalysen möglicherweise nicht mehr erfassbar und könnte zu falschen Ergebnissen bei der Berechnung von HDO-Gehalten in Holz führen.

Deshalb wurde für die Herstellung HDO-haltiger Standards für DTD-GC-MS-Analysen aus den bisherigen Ergebnissen zum Nachweis von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS und unter der Maßgabe einer homogenen Durchtränkung der Standards abgeleitet:

- Das gewählte Probenformat (4 mm x 30 mm x 80 mm) ist sowohl für Kiefernspiltholz- als auch für Fichtenholzproben geeignet.
- Die Darrmasse der Proben ist vor der Tränkung zu bestimmen.
- Jede Probe ist einzeln mit einer Tränklösungsmenge von 100 ml zu behandeln, um mögliche Konzentrationsänderungen im HDO-Gehalt der Lösungen erfassen zu können. Bestimmungen der HDO-Konzentration in den Tränklösungen haben sowohl vor als auch nach der Tränkung zu erfolgen und eventuelle Konzentrationsunterschiede sind bei der Berechnung der HDO-Gehalte in Holz zu berücksichtigen.
- Als Tränkparameter werden für Kiefernspiltholzproben festgelegt: 30-minütige Vakuumphase und mindestens 30-minütige Kontaktdauer zwischen Holz und Tränklösung bei Normaldruck.
- Die Tränkung von Fichtenholzproben erfolgt durch 30-minütige Vakuumphase und anschließende 90-minütige Kontaktdauer bei einem Druck von 10 bar.
- Die Einbringmenge an Tränklösung ist mittels Differenzwägung der Proben zu ermitteln.
- Nach der Tränkung sind die Proben zur Fixierung des Holzschutzmittels für die Dauer von mindestens zwei Wochen im Normklima 20°C/ 65% rL zu lagern.
- Ein Mahlen der Proben ist für das Homogenisieren notwendig.
- Bis zum Zeitpunkt der DTD-GC-MS-Analyse sind die gemahlene Proben im Normklima aufzubewahren.

- Die Berechnung des Wirkstoffgehaltes in Holz ergibt sich unter Berücksichtigung der Wirkstoffkonzentration in Tränklösungen nach der Tränkung entsprechend:

$$(14) \quad w_{W \text{ in Holz (B)}} = \frac{c_{W \text{ in T (A)}} \cdot A_V + (c_{W \text{ in T (A)}} - c_{W \text{ in T (B)}}) \cdot (m_T - A_T)}{m_0}$$

oder als Wirkstoffmasse ausgedrückt:

$$(15) \quad m_{W \text{ in Holz (B)}} = \frac{m_0}{1000} \cdot w_{W \text{ in Holz (B)}} \cdot$$

$w_{W \text{ in Holz (B)}}$ - Massenanteil des Wirkstoffes in Holz [$\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$]

berechnet auf Basis $c_{W \text{ in T (A)}}$ und $c_{W \text{ in T (B)}}$

$c_{W \text{ in T (A)}}$ - Wirkstoffkonzentration in der Tränklösung vor der Tränkung [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]

$c_{W \text{ in T (B)}}$ - Wirkstoffkonzentration in der Tränklösung nach der Tränkung [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]

A_V - Aufnahme an Tränklösung durch die Holzprobe [ml]

A_T - Aufnahme an Tränklösung durch die Holzprobe [g]

m_T - Masse der eingesetzten Tränklösung [g]

m_0 - Darmmasse der Probe [g]

$m_{W \text{ in Holz (B)}}$ - Wirkstoffmenge in Holz [mg]
berechnet auf Basis von $c_{W \text{ in T (A)}}$ und $c_{W \text{ in T (B)}}$

3.3.8.5 Überprüfung des HDO-Gehaltes in Standards mittels HPLC

Die Analysen von Tränklösungen zeigten, dass diese während der Tränkung an HDO verarmen. Die hierdurch verbundene Mehraufnahme durch das Holz sollte durch Referenzuntersuchungen bestätigt werden. Als Vergleichsmethode steht lediglich die von WITTENZELLNER et al. erst im Jahr 1999 veröffentlichte Methode mittels HPLC nach einer Extraktion des HDO aus dem Holz zur Verfügung. Auch wenn wenig Erfahrungen hinsichtlich der Zuverlässigkeit dieser Methode vorlagen, sollten die Ergebnisse jedoch zumindest in der Größenordnung der berechneten HDO-Gehalte im Holz liegen. Ebenso wie vorangegangene HPLC-Analysen (siehe Abschnitt 3.3.5, Seite 66) konnten die Analysen bei der Dr. Wolman GmbH durchgeführt werden.

Material und Methoden

Zur Herstellung HDO-haltiger Standards erfolgten Tränkungen mit Wolmanit® CX-SD und Wolmanit® CX-8 in verschiedenen Konzentrationen (Tabelle 25). Nach Konditionieren und Fixieren wurden die Proben bei der Dr. Wolman GmbH gemahlen, extrahiert und mittels HPLC analysiert.

Ergebnisse

Die Tabelle 25 enthält für jede Probe die berechneten HDO-Gehalte auf Basis der Lösungskonzentration vor und nach der Tränkung sowie die Analysenwerte.

Tabelle 25: Auf Basis der HDO-Konzentration in den Tränklösungen vor ($w_{\text{HDO in Holz (A)}}$) und nach ($w_{\text{HDO in Holz (B)}}$) der Tränkung berechnete und mittels HPLC analysierte ($w_{\text{HDO in Holz}}$) HDO-Gehalte in Spanmaterial

Probe	Tränkkonzentration und Holzschutzmitteltyp	HDO-Gehalt in Holz [mg/kg]		
		$w_{\text{HDO in Holz (A)}}$	$w_{\text{HDO in Holz (B)}}$	$w_{\text{HDO in Holz}}$ (analysiert mittels HPLC)
L C 2-2	0,05% CX-SD	36	46	44
L C 3-2	0,10% CX-SD	88	133	92
L C 4-2	0,15% CX-SD	107	138	130
L C 7-1	0,30% CX-SD	278	374	308
L C 10-1	0,50% CX-SD	410	503	469
L D 3-2	0,10% CX-8	37	70	62
L D 5-2	0,30% CX-8	119	163	157
L D 7-1	0,50% CX-8	166	249	221
L D 10-2	1,00% CX-8	278	384	351

Stets lagen die mittels HPLC analysierten Werte im berechneten Konzentrationsintervall. In der Tendenz wurden die „höheren“ Werte bestätigt und damit auch prinzipiell die für die Kalibrierung des DTD-GC-MS Systems als Bezugsgrößen dienenden theoretischen HDO-Gehalte ($w_{\text{HDO in Holz (B)}}$). Ein Schliessen von Stoffbilanzen zu 100% konnte nicht erwartet werden, da bereits bei der Herstellung der Proben eine Vielzahl von Messwerten aufgenommen werden, die jeweils mit Fehlern verbunden sein können. Wird berücksichtigt, dass die mit der Extraktion verbundene Probenmanipulation für HPLC-Analysen einen zusätzlichen Unsicherheitsfaktor darstellt, können die Ergebnisse dieser Vergleichsmessung als sehr gut eingestuft werden.

3.3.9 Beispiele für die Kalibrierung

Die Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit (Abschnitt 3.3.2, Seite 58) und an Konzentrationsreihen HDO-haltigen Holzes (Abschnitt 3.3.6, Seite 69) hatten gezeigt, dass eine Kalibrierung des DTD-GC-MS-Systems unter Verwendung HDO-haltiger Standards möglich sein sollte. Weiterhin belegten Untersuchungen zur Herstellung von Holzspänen mit definiertem HDO-Gehalt, dass eine Behandlung der Proben und die Berechnung von HDO-Gehalten entsprechend Abschnitt 3.3.8.4 (Seite 81) durchzuführen ist. Auf Basis dieser Befunde erfolgte die Herstellung von Proben mit definiertem HDO-Gehalt, die als Grundlage für die Kalibrierung dienten. Der HDO-Gehalt in den „Standard“-Proben sollte hierbei den für die Beurteilung einer Behandlung wichtigen Konzentrationsbereich entsprechend Tabelle 5 (Seite 14), also zwischen 100 und 400 mg HDO/ kg Kiefernholz abdecken. Für Fichtenholz wurden zusätzliche Proben mit höheren Gehalten hergestellt, da für diesen Holztyp eine schlechtere Empfindlichkeit zu erwarten war (vgl. Abschnitt 3.3.6, Seite 69).

Material und Methoden

Analog zur Herstellungsweise von Standards (Abschnitt 3.3.8.4, Seite 81) wurden Kiefernspalintholzproben mit Wolmanit® CX-SD oder Wolmanit® CX-8 und Fichtenholzproben mit Wolmanit® CX-SD behandelt und die HDO-Gehalte in Holz gemäß Formel 14 (Seite 87) berechnet (Tabelle 26).

Je Konzentration wurden drei Parallelbestimmungen durchgeführt, wobei die Auswertung über die Signalfächen für das HDO-Massenfragment $m/z = 114$ erfolgte und Mittelwerte sowie Standardabweichungen berechnet wurden.

Tabelle 26: HDO-Gehalte in Standards aus Kiefernspint- und Fichtenholz für die Kalibrierung des DTD-GC-MS-Systems

Probe	Holztyp	Tränkkonzentration und Holzschutzmitteltyp	W_{HDO} in Holz (B) [mg/kg]
L C 1-2 ²⁾	Kiefer-Splint	0,01% Wolmanit® CX-SD	7
L C 3-1 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,10% Wolmanit® CX-SD	100
L C 4-1 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,15% Wolmanit® CX-SD	155
L C 7-2 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,30% Wolmanit® CX-SD	251
L C 10-2 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,50% Wolmanit® CX-SD	404
L C 11-2 ²⁾	Kiefer-Splint	0,60% Wolmanit® CX-SD	553

Tabelle 26: Fortsetzung

L D 3-1 ²⁾	Kiefer-Splint	0,10% Wolmanit [®] CX-8	42
L D 4-2 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,20% Wolmanit [®] CX-8	124
L D 5-1	Kiefer-Splint	0,30% Wolmanit [®] CX-8	137
L D 6-1 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,40% Wolmanit [®] CX-8	214
L D 8-1 ¹⁾	Kiefer-Splint	0,60% Wolmanit [®] CX-8	265
L D 10-1 ¹⁾	Kiefer-Splint	1,00% Wolmanit [®] CX-8	380
F D 2-1	Fichte	0,20% Wolmanit [®] CX-SD	190
F D 3-2	Fichte	0,35% Wolmanit [®] CX-SD	275
F D 9-2	Fichte	0,50% Wolmanit [®] CX-SD	446
F D 4-2	Fichte	0,70% Wolmanit [®] CX-SD	561
F D 5-2	Fichte	1,00% Wolmanit [®] CX-SD	828
F D 6-1	Fichte	1,50% Wolmanit [®] CX-SD	1316
F D 7-2	Fichte	2,00% Wolmanit [®] CX-SD	1874

¹⁾ Die Proben wurden im Rahmen von Vergleichsmessungen sowohl im Institut als auch bei ATAS International B.V. (Veldhoven/ Niederlande) unter Verwendung eines weiteren DTD-GC-MS-Systems analysiert, wobei die Ergebnisse in Abschnitt 3.4.1 (Seite 95) dargestellt sind.

²⁾ Die Proben wurden ausschließlich bei ATAS Int. analysiert.

Ergebnisse

Mittels DTD-GC-MS wurden für Kiefernspiltholz insgesamt neun Konzentrationen im Bereich von 100 - 404 mg/kg HDO in Holz untersucht, wobei unabhängig vom verwendeten Tränkmittel mit steigendem HDO-Gehalt in Holz die Signalfächen ebenfalls größer wurden (Abbildung 38). Dies stimmt gut mit den bisherigen Ergebnissen überein (Abschnitt 3.3.7, Seite 71). Die Proben mit einem HDO-Gehalt von 137 mg/kg und 155 mg/kg Holz unterschieden sich nicht signifikant, was auf dem vergleichsweise geringen Unterschied im HDO-Gehalt beruhen dürfte. Während die Standardabweichung in drei Fällen kleiner 10% war, betrug sie sonst ca. 20% und war damit verhältnismäßig hoch. Ursache hierfür dürften spezifische Gerätekonfigurationen sein, da mit einem anderen DTD-GC-MS Gerät deutlich geringere Standardabweichungen erhalten wurden (vgl. Abschnitt 3.4.1, Seite 95). Aus den Mittelwerten der Signalfächen für die Konzentrationsstufen wurde eine Kalibrierfunktion abgeleitet, die im untersuchten Bereich linear verlief und mit $r = 0,9858$ einen hohen Korrelationskoeffizienten aufwies.

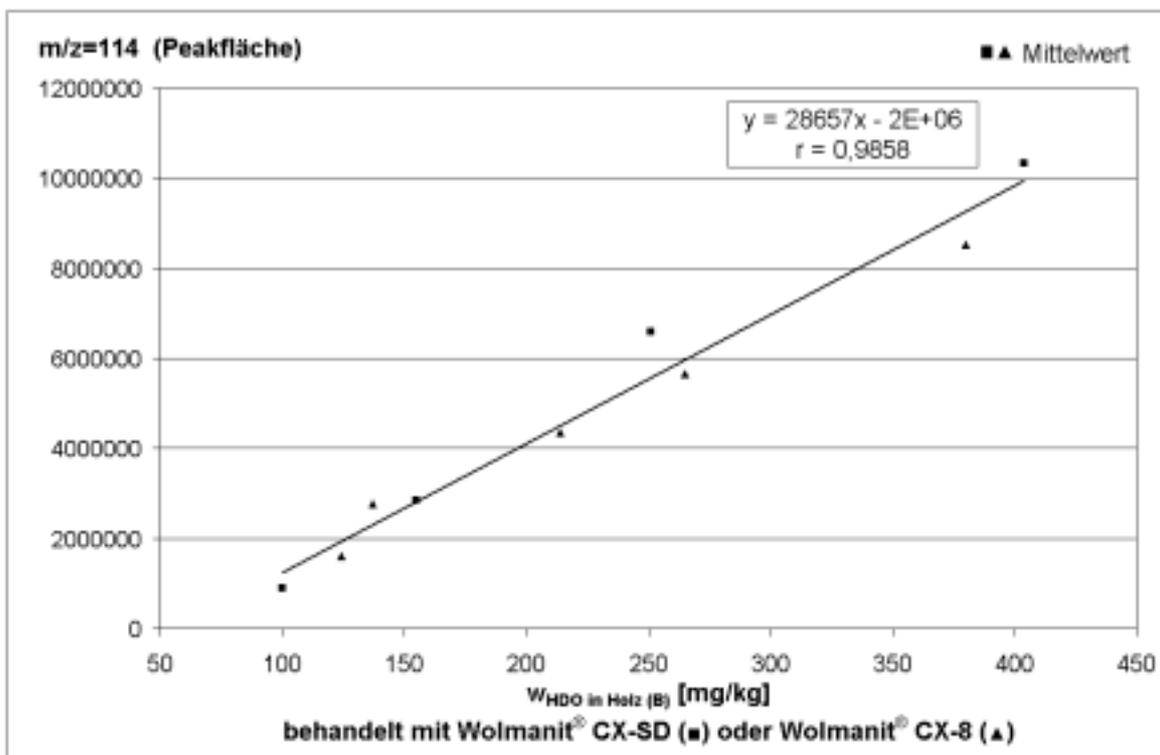


Abbildung 38: Mittelwerte (n = 3) der Signalfächen für das HDO-Massenfragment m/z = 114 in Abhängigkeit vom berechneten HDO-Gehalt in Kiefernspilnholz bei Verwendung der Tränkmittel Wolmanit® CX-SD und Wolmanit® CX-8

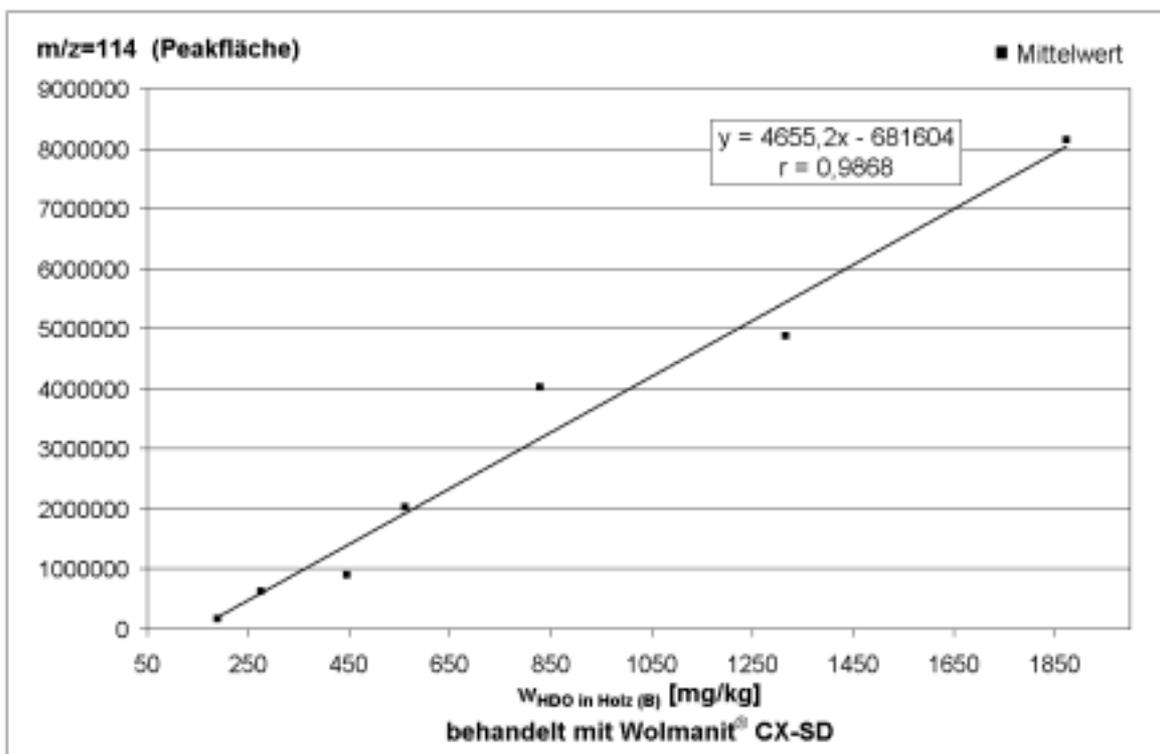


Abbildung 39: Mittelwerte (n = 3) der Signalfächen für das HDO-Massenfragment m/z = 114 in Abhängigkeit vom berechneten HDO-Gehalt in Fichtenholzproben bei Verwendung des Tränkmittels Wolmanit® CX-SD

Auch für Fichtenholz konnte unter Berücksichtigung einer „Direktbestimmung“ des HDO eine lineare Kalibrierfunktion mit einem hohen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,9868$ erstellt werden (Abbildung 39). Gleichzeitig wurden die Ergebnisse des Abschnitts 3.3.6 (Seite 69) bestätigt, die bereits eine holzartenabhängige Kalibrierung ergeben hatten. Jedoch war im Vergleich zu Kiefernspiltholz die Reproduzierbarkeit deutlich verschlechtert, was sich in vergleichsweise hohen Standardabweichungen von bis zu $s = 75\%$ (Probe F-D 4-2) widerspiegelt.

Diese Ergebnisse belegen, dass das primäre Ziel der vorliegenden Untersuchungen erreicht wurde, nämlich zu zeigen, dass eine Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS möglich ist.

3.3.10 Vergleichsmessungen zwischen HPLC und DTD-GC-MS

Die DTD-GC-MS-Analysenmethode sollte hinsichtlich der Kalibrierung geprüft werden. Hierfür wurden Analysen zur Bestimmung des HDO-Gehaltes in gleichartigem Probenmaterial sowohl mittels HPLC bei der Dr. Wolman GmbH als auch mittels DTD-GC-MS im Institut durchgeführt.

Material und Methoden

Die Herstellung des Untersuchungsmaterials erfolgte bei der Dr. Wolman GmbH. Es wurden vier Kiefernspiltholzproben mit Wolmanit[®] CX-SD getränkt und nach Konditionierung einzeln in Spanmaterial überführt und homogenisiert. Ein Teil dieses Materials wurde für DTD-GC-MS-Analysen bereitgestellt und vor den Analysen im Normklima für 14 Tage konditioniert. Auf Basis einer erstellten 4-Punkt-Kalibrierung mit Wolmanit[®] CX-SD-haltigen Proben wurde die jeweilige HDO-Konzentration mit der zu diesem Zeitpunkt aktuellen Kalibrierfunktion: $y = 31412 \cdot x - 2000000$ ($r = 0,9983$) berechnet.

Ergebnisse

In allen vier Proben konnte HDO einwandfrei identifiziert werden, wobei Abbildung 40 ein Beispiel zeigt. Die Bestimmungen von HDO erfolgten jeweils durch Doppelbestimmungen. Aus Tabelle 27 ist ersichtlich, dass die mittels DTD-GC-MS analysierten HDO-Gehalte in der Regel oberhalb des angegebenen Konzentrationsintervalls liegen. Ebenso wie für die Ergebnisse zur Überprüfung des HDO-Gehaltes in Standards ist darauf hinzuweisen, dass ein Schliessen der Stoffbilanz aus bereits beschriebenen Gründen nicht zu erwarten war, zudem auch beide Analysenmethoden noch nicht umfassend eingesetzt wurden (vgl.

Abschnitt 3.3.8.5, Seite 87). Weiterhin sind mögliche Mehraufnahmen, wie in Abschnitt 3.3.8.4 (Seite 81) beschrieben, in den Angaben der Tabelle 27 nicht enthalten. Die Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit der Bereitstellung von zertifiziertem Referenzmaterial. Dessen Bedeutung, Güte und auch Probleme in Bezug auf die Richtigkeit von Analysendaten wurde bereits von OHLS und SOMMER (1982) betont.

Tabelle 27: Von WITTENZELLNER (2000) angegebene und mittels DTD-GC-MS analysierte HDO-Gehalte in Spanmaterial

Probe	HDO-Gehalt in Holz [mg/kg]		
	Minimal (Angabe)	Maximal (Angabe)	W_{HDO} in Holz (analysiert mittels DTD-GC-MS)
91 A	140	180	183
91 B	60	90	122
272 A	140	180	212
272 B	360	400	397

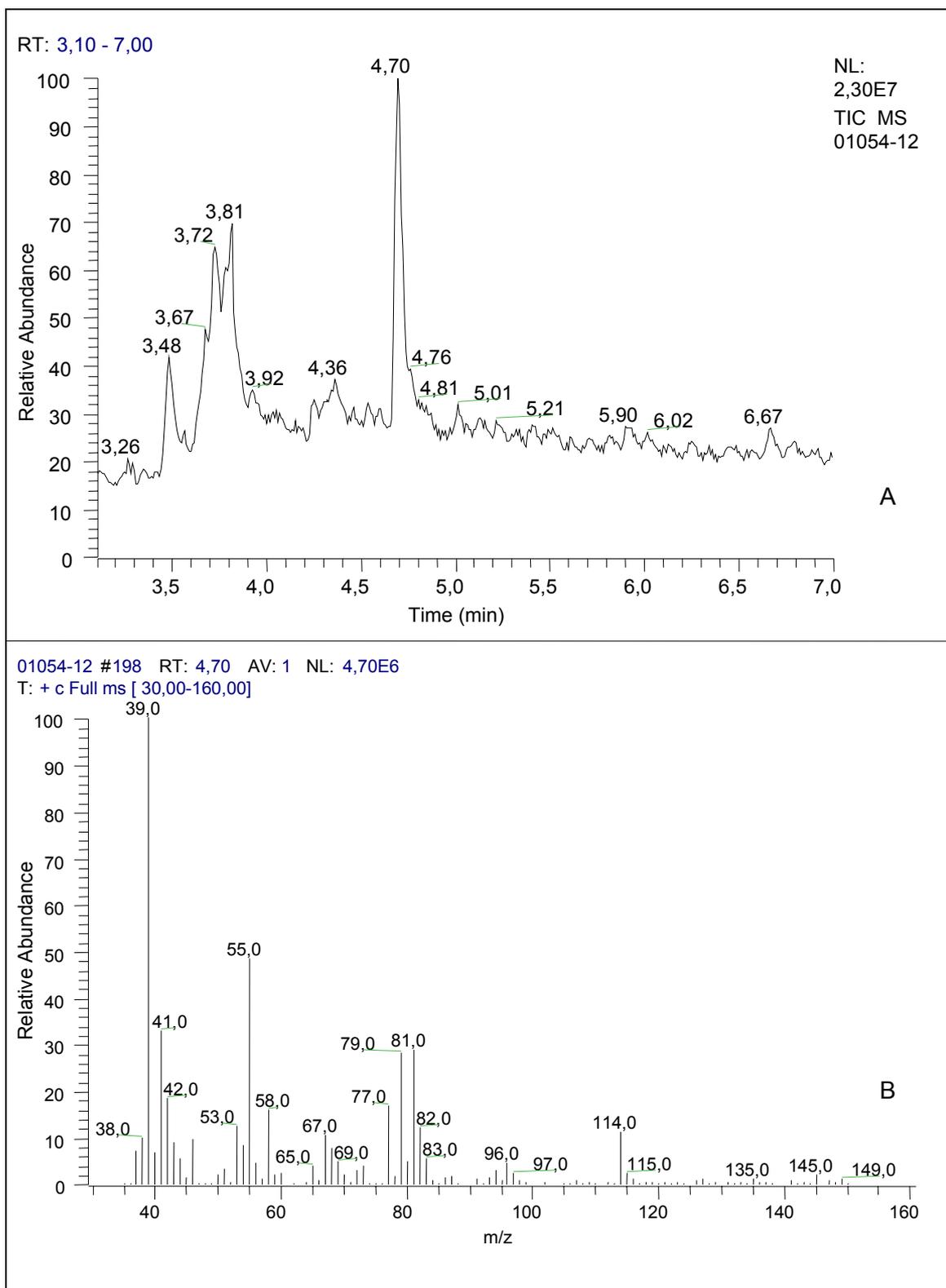


Abbildung 40: Chromatogramm (A) mit HDO-Massenspektrum (B) bei $t_R = 4,70$ min von Probenmaterial Nr. 91A der Dr. Wolman GmbH

3.4 Beispiele für die Anwendung der DTD-GC-MS-Methode zur Bestimmung von HDO in Holz und Holzwerkstoffen

Nachdem gezeigt wurde, dass HDO in Holz mittels DTD-GC-MS quantifiziert werden kann, sollte die Praktikabilität der Methode an Praxis- und Laborproben untersucht werden. Weiterhin war die Übertragbarkeit der Methode auf vergleichbare Gerätekonfigurationen zu prüfen, da dies eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung und Verbreitung einer Analysenmethode bildet.

3.4.1 Übertragung der Methode auf Geräte der Typen DTD-GC-(quadrupol)-MS und DTD-GC-FID

Gaschromatographische Analysensysteme zur Bestimmung von Holzschutzmitteln unterscheiden sich hauptsächlich im Detektionssystem. Anwendung finden neben Massenspektrometern häufig Elektroneneinfangdetektoren (ECD) zur Bestimmung chlorierter Holzschutzmittel, wie Deltamethrin, Endosulfan, Permethrin u. a. (vgl. SPECHT und TILLKES 1985; SCHOKNECHT et al. 1998). Auch Flammenionisations-Detektoren (FID) werden eingesetzt und eignen sich beispielsweise für die Bestimmung von Propiconazol oder Tebuconazol (vgl. SCHOKNECHT et al. 1998).

Zur Beurteilung der Übertragbarkeit der Methode erfolgten Vergleichsmessungen unter Verwendung eines DTD-GC-(quadrupol)-MS sowie eines DTD-GC-FID-Systems. Derartige Vergleiche sind generell für die Einschätzung von Leistungsparametern sowohl von Methoden als auch von Geräten wichtig (vgl. McDONALD et al. 1994). Hierbei standen zunächst Untersuchungen zum Nachweis von HDO im Mittelpunkt. Für eine mögliche Quantifizierung wurden anschließend Konzentrationsreihen HDO-haltigen Holzes untersucht.

Material und Methode

Die Untersuchungen wurden bei ATAS International in Veldhoven (Niederlande) durchgeführt.

Die Analysen erfolgten mit einem Agilent 6890 Gaschromatograph in Kombination mit einem Agilent 5973N Massenspektrometer. Bei diesem Massenspektrometer handelte es sich um ein Gerät des Typs „Quadrupol“, während im Institut ein Massenspektrometer des Typs „IonTrap“ verwendet wurde. Als Trennsäule diente eine 30 m x 0,25 mm i.D.

HP5-MS. Für Analysen mittels DTD-GC-FID wurden ein Agilent 5890 GC Serie II mit FID-Detektion (Agilent) und als Trennsäule eine 25 m x 0,25 mm i.D. HP5 eingesetzt.

Für die Thermodesorption diente in beiden Fällen ein OPTIC 2 (ATAS International). Die Trennsäulen wurden direkt mit dem Injektor zur Thermodesorption verbunden, da die Geräte im Gegensatz zum System am Institut lediglich mit einem Injektor ausgestattet waren (Abbildung 41).

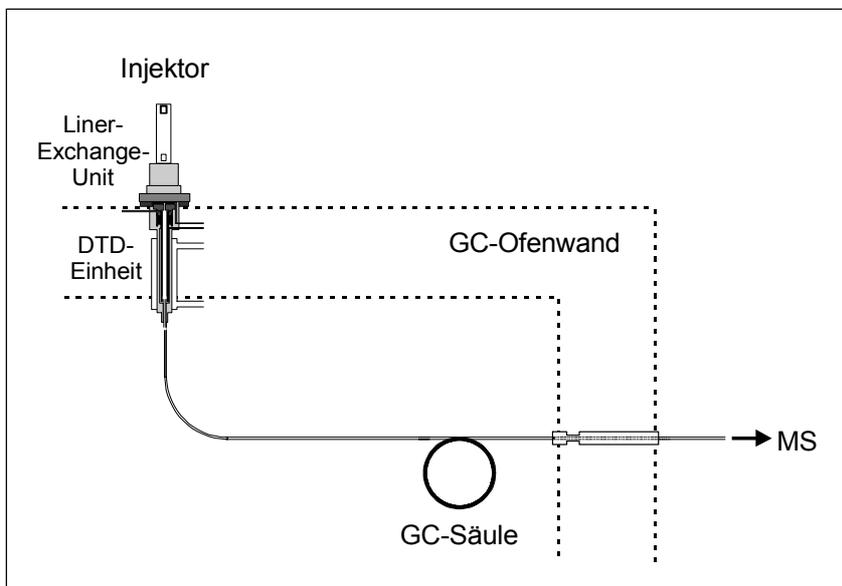


Abbildung 41: Injektorsystem zur Bestimmung von HDO in Holz am DTD-GC-MS Geräte der ATAS International

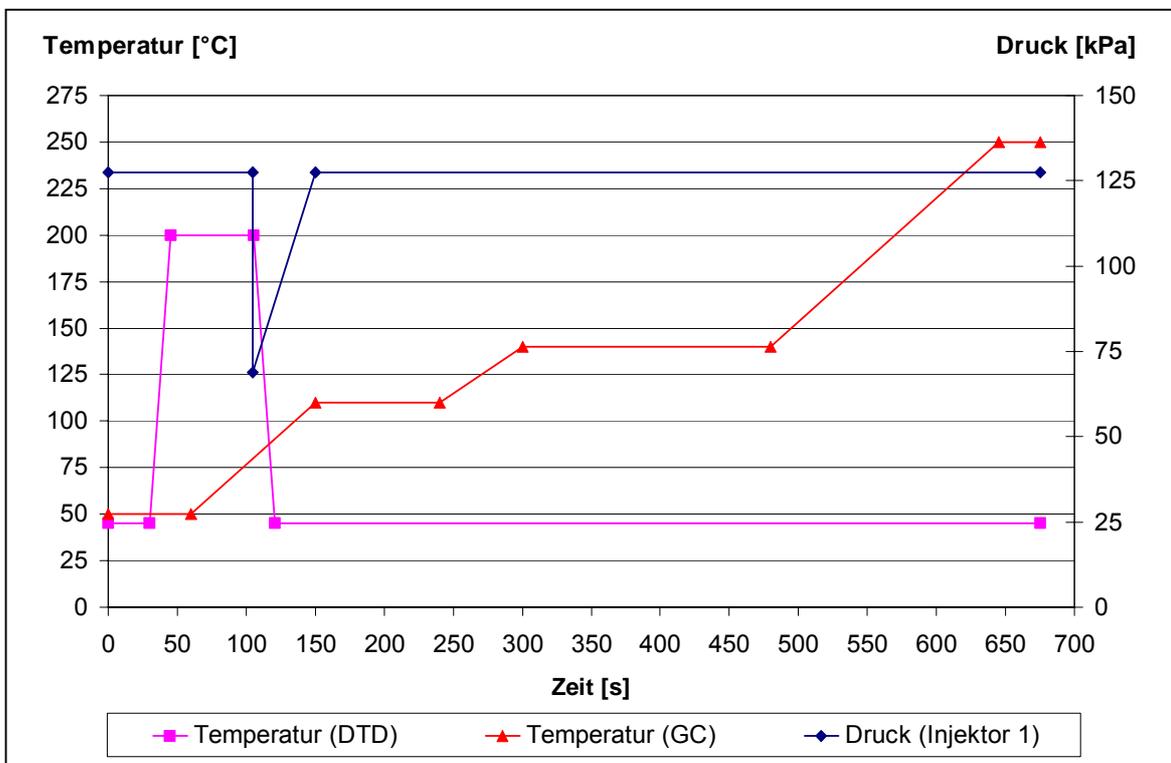


Abbildung 42: Temperatur- und Druckprogramme der DTD-GC-Systeme der ATAS International für die Bestimmung von HDO

Die unterschiedlichen Injektorensysteme ergaben die Notwendigkeit einer Anpassung und zugleich eine Vereinfachung des Druckprogramms entsprechend Abbildung 42 (vgl. Abbildung 15, Seite 41). Die Temperaturparameter blieben unverändert.

Die Untersuchungen mittels DTD-GC-MS erfolgten an Kalium-HDO-haltigem Material (vgl. Abschnitt 3.2, Seite 40) und Standardproben (Tabelle 26, Seite 89). Auch für die DTD-GC-FID-Analysen wurde Kalium-HDO-haltiges Holz sowie Wolmanit® CX-SD-haltige Holzspäne eingesetzt, deren Wirkstoffgehalt $w_{\text{HDO in Holz (B)}} = 100 \text{ mg/kg}$ betrug.

Ergebnisse

Die Bestimmung der Retentionszeit und des Massenspektrums von HDO im Rahmen der DTD-GC-MS-Analysen erfolgten entsprechend Abschnitt 3.2 mit einem Kalium-HDO-haltigen Span. Das Chromatogramm (Abbildung 43) zeigte ein sehr deutliches Signal nach einer Retentionszeit $t_R = 4,46 \text{ min}$. Dieses Signal war eindeutig dem HDO zuzuordnen, da es im unbehandelten Kiefernholz nicht auftrat. Das korrespondierende Massenspektrum zeigte im Vergleich zum HDO-Massenspektrum bereits vorliegender Ergebnisse lediglich Differenzen bezüglich der relativen Intensitätsverhältnisse der Massenfragmente untereinander. So war das Fragment $m/z = 55$ der Basispeak, während bei den bisherigen Untersuchungen das Fragment 39 den Basispeak bildete. Bemerkenswert war der etwa doppelt so hohe Anteil des Fragments 114, wodurch bei entsprechender Quantifizierung über das Fragment 114 eine niedrigere Nachweisgrenze zu erwarten war. Die Unterschiede zwischen den beiden Massenspektren dürften auf den Bautypenunterschieden der jeweils verwendeten Massenspektrometer beruhen.

Bei der Untersuchung der Kupfer-HDO-haltigen Standardproben wurde ein im Vergleich zu Kalium-HDO-haltigem Holz identisches HDO-Massenspektrum erhalten (Abbildung 44). Die Reproduzierbarkeit wurde jeweils an drei Parallelproben bei einer Einwaage von 10 mg Spanmaterial ermittelt, wobei zwischen den einzelnen Konzentrationsstufen naturbelassene Kiefernspaltholzspäne untersucht wurden. HDO-„Memory-Effekte“ traten auch bei Verwendung dieses Säulentyps nicht auf. In Abbildung 45 sind die Mittelwerte und die Kalibrierfunktion für das untersuchte Konzentrationsintervall dargestellt. Bemerkenswert ist, dass die Standardabweichung in der Regel kleiner $\pm 10\%$ und damit deutlich besser im Vergleich zu den vorangegangenen Ergebnissen (Abschnitt 3.3.9, Seite 89) war. Lediglich in zwei Fällen wurden mit $s = \pm 19,9\%$ und $\pm 22,1\%$ schlechtere Werte erhalten.

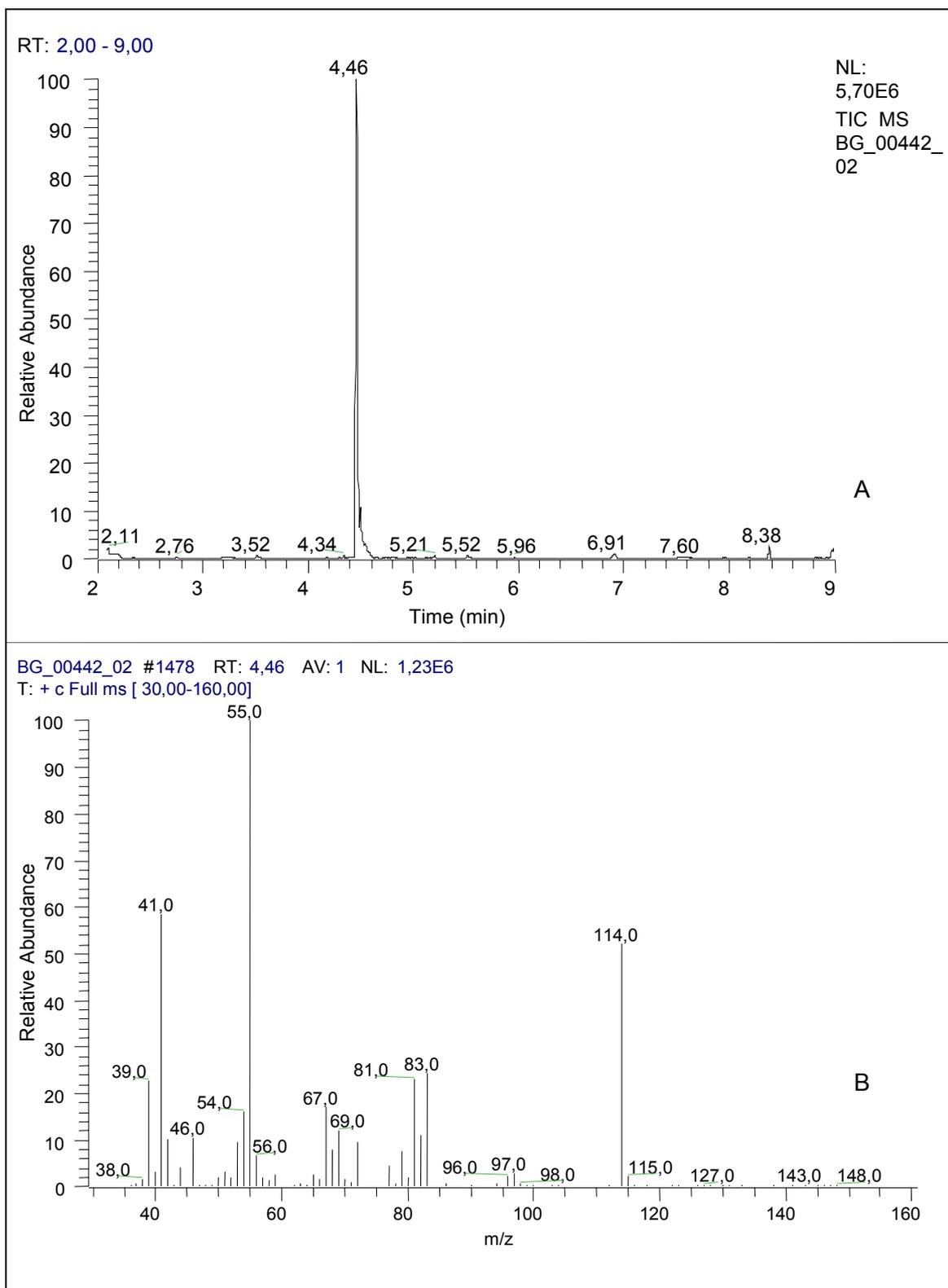


Abbildung 43: Chromatogramm nach Untergrundabzug (A) von Kalium-HDO-haltigem Kiefernspiltholz und Massenspektrum für HDO (B) am DTD-GC-MS-System der ATAS International

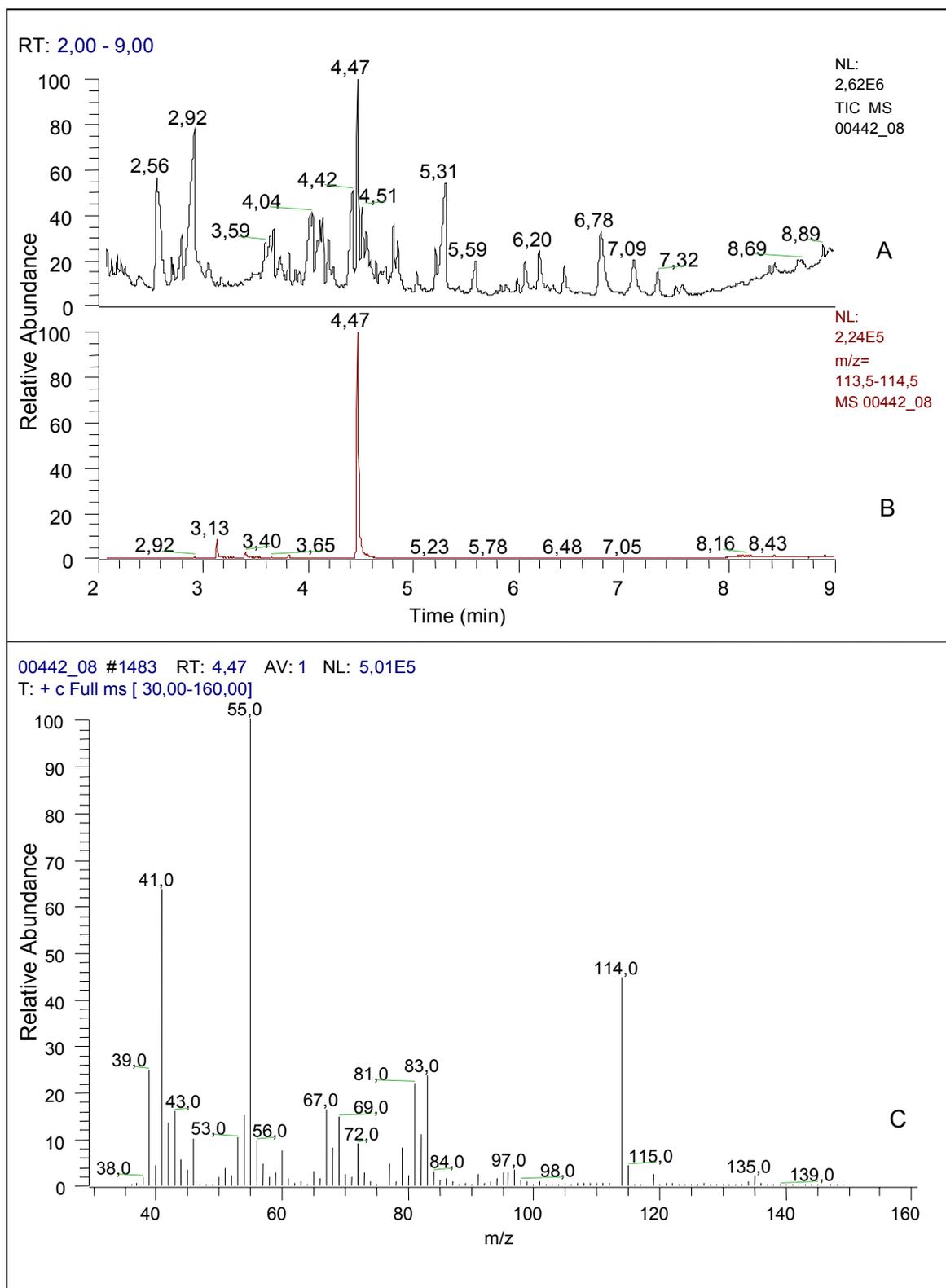


Abbildung 44: Chromatogramme für Wolmanit® CX-SD-haltigen Kiefernspilnholzstandard L-C 4-1 als Totalionenchromatogramm (A) und für das ausgewählte Massenfragment $m/z = 114$ (B) sowie das Massenspektrum von HDO (C) am DTD-GC-MS-System der ATAS International

Auf Basis der erhaltenen Mittelwerte wurde für $w_{\text{HDO in Holz (B)}} = 40 - 550 \text{ mg/kg}$ eine Kalibrierfunktion erstellt, die mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,9803$ eine lineare Abhängigkeit zwischen der berechneten HDO-Konzentration in Holz und der Signalfläche des HDO-Massenfragments $m/z = 114$ belegt.

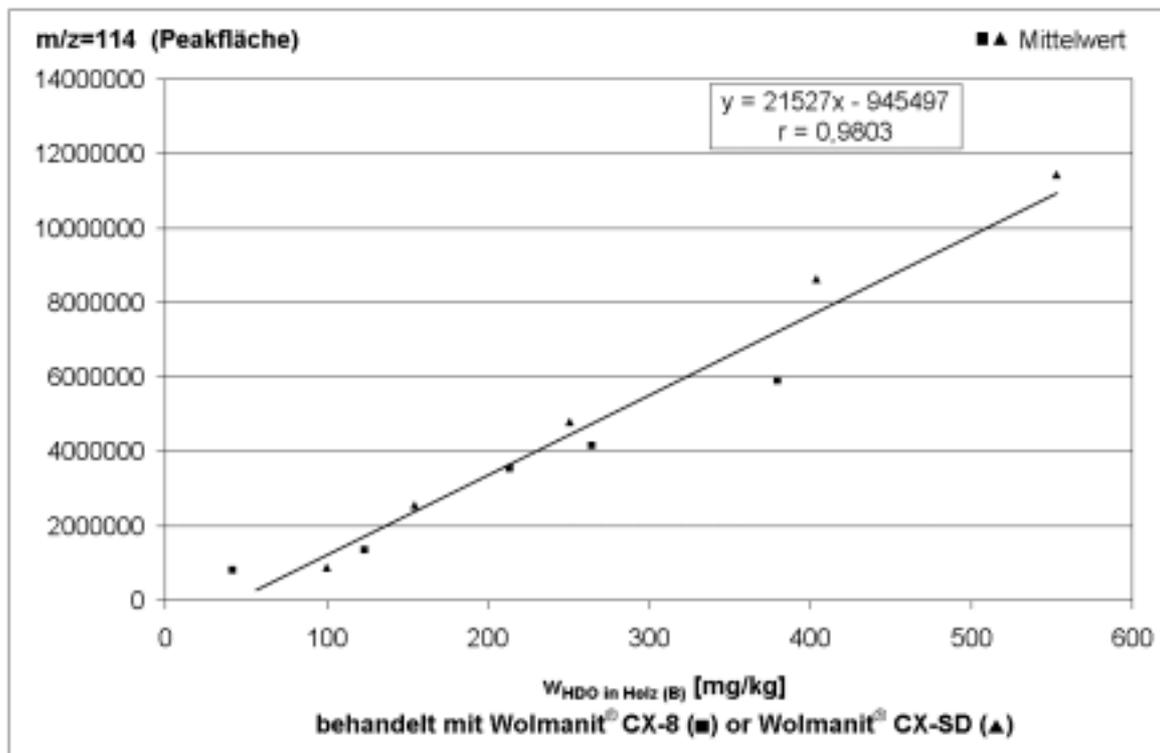


Abbildung 45: Mittelwerte ($n = 3$) der Signalflächen für das HDO-Massenfragment $m/z = 114$ in Abhängigkeit vom berechneten HDO-Gehalt in Holz bei Verwendung der Tränkmittel Wolmanit® CX-SD und Wolmanit® CX-8 ermittelt am DTD-GC-MS-System der ATAS International sowie die Kalibrierfunktion (JÜNGEL et al. 2002)

Die Analyse Kalium-HDO-haltigen Materials mit dem DTD-GC-FID-System zeigt im Chromatogramm (Abbildung 46 A) bei einer Retentionszeit $t_R = 4,40 \text{ min}$ ein sehr deutliches Signal, während der Untergrund kaum in Erscheinung trat. Dieses deutliche Signal sollte dem HDO zuzuordnen sein, da bedingt durch annähernd identische Hard- und Softwareparameter zwischen den verwendeten Systemen DTD-GC-MS und DTD-GC-FID auch annähernd identische Retentionszeiten zu erwarten waren (DTD-GC-MS: $t_R = 4,46 \text{ min}$). Für Proben mit dem vergleichsweise geringen Gehalt $w_{\text{HDO in Holz (B)}} = 100 \text{ mg/kg}$ war es nicht möglich, HDO zu detektieren (Abbildung 46 B). Aus diesen orientierenden Analysen kann gefolgert werden, dass ein Nachweis von HDO mittels DTD-GC-FID prinzipiell möglich ist, jedoch im Vergleich zu MS-Systemen bei deutlich schlechteren Nachweisgrenzen. Dies geht konform mit Literaturangaben zu den Grenzen eines Flammenionisationsdetektors: „... da universell, schlecht für Spurenanalytik in komplexer Matrix ...“ (HÜBSCHMANN 1996).

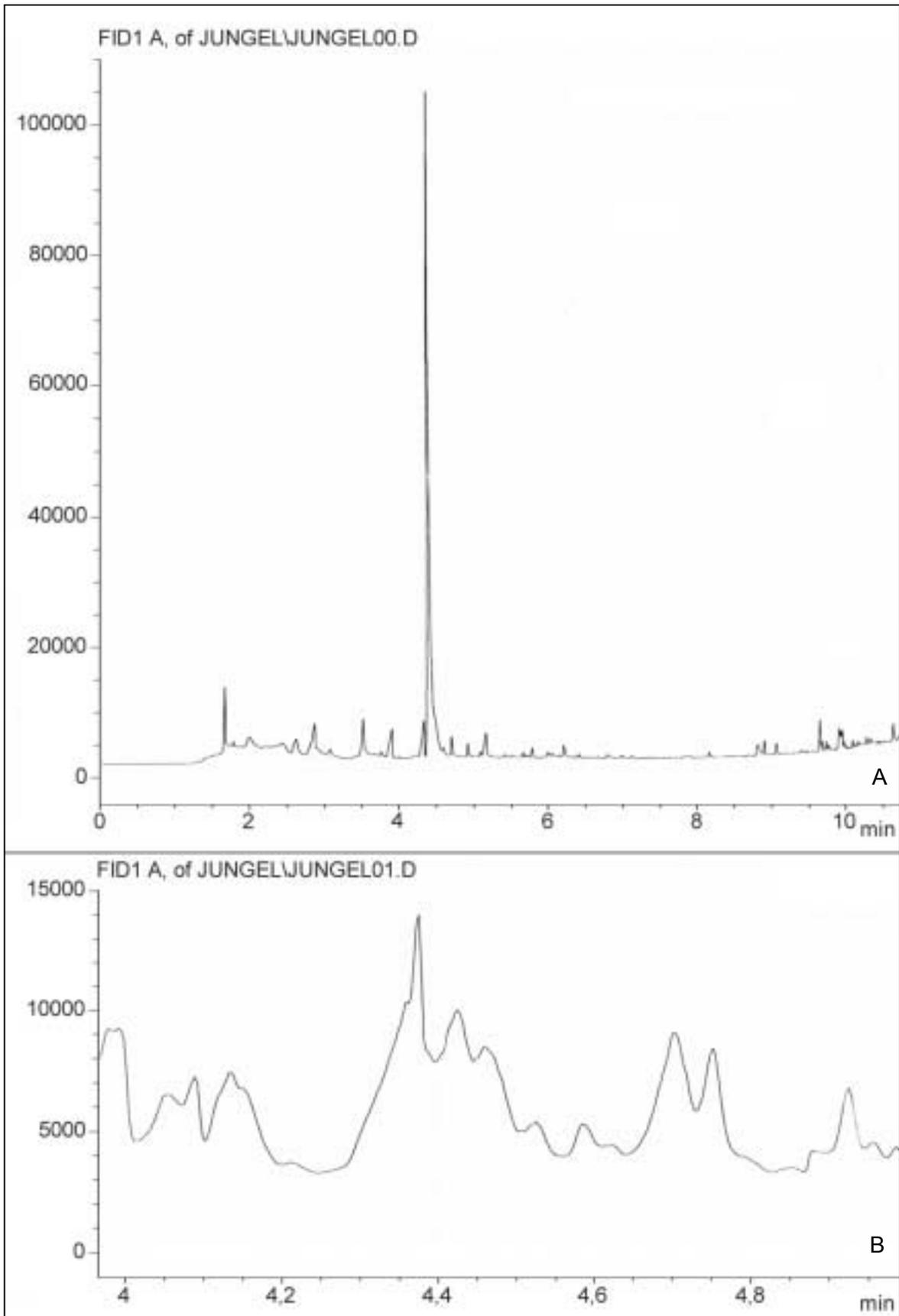


Abbildung 46: DTD-GC-FID-Chromatogramm von mit Xyligen® 30F (A) oder mit Wolmanit® CX-SD (B) behandeltem Kiefernspilnholz bei einer HDO-Retentionszeit $t_R = 4,40$ min

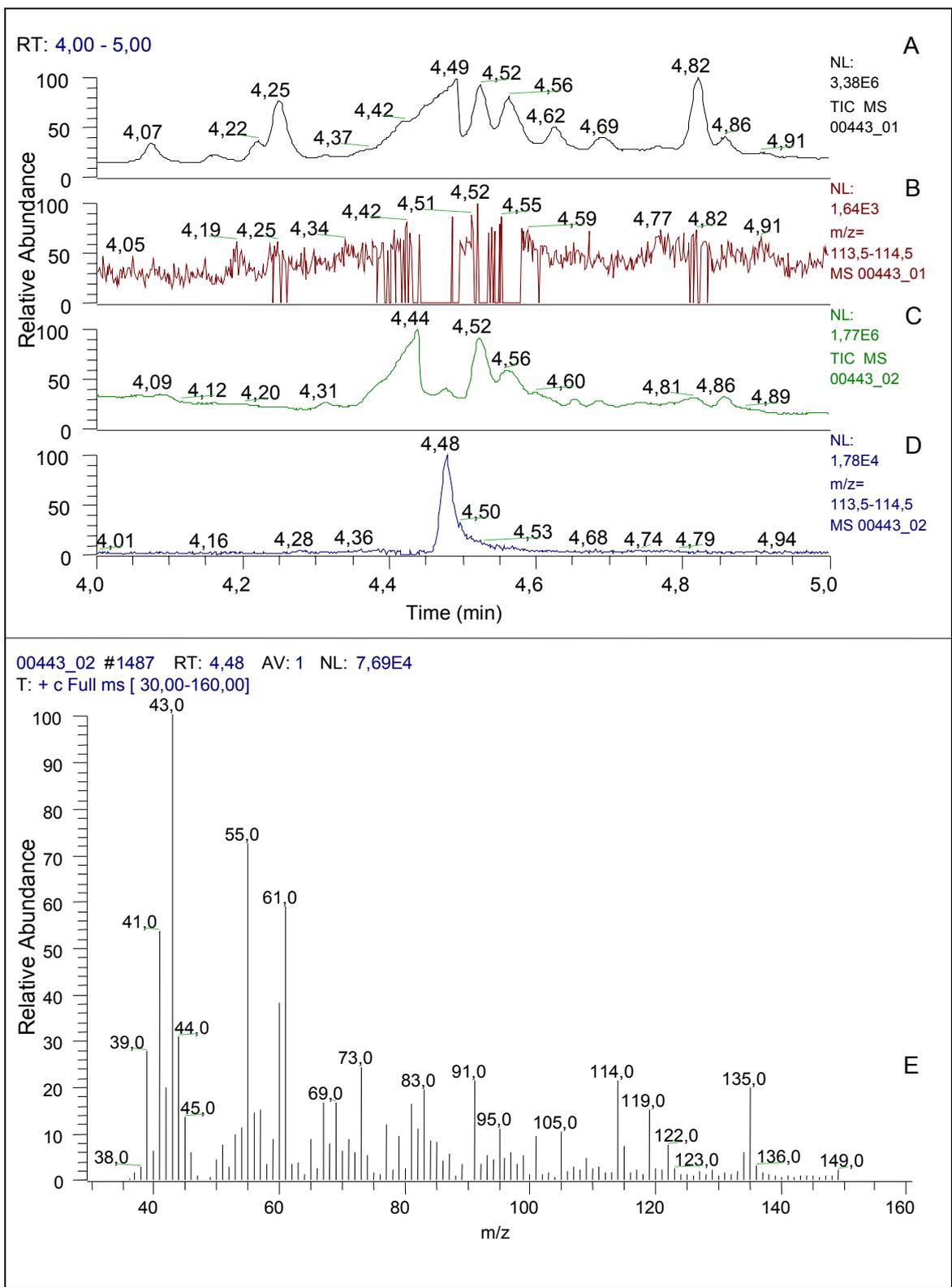


Abbildung 47: Chromatogramme von naturbelassenem Kiefernspilnholz (A, B) als Totalionenchromatogramm (A) und für das Massenfragment $m/z = 114$ (B) sowie Chromatogramme von mit Wolmanit[®] CX-SD behandeltem Kiefernspilnholz bei w_{HDO} in Holz (B) = 7 mg/kg (C, D) als Totalionenchromatogramm (C) und für das Massenfragment $m/z = 114$ (D) und das Massenspektrum zur Retentionszeit des HDO bei $t_R = 4,48$ min (E) am DTD-GC-MS-System der ATAS International

Hervorzuheben ist, dass mittels der DTD-GC-MS-Gerätekonfiguration auch wesentlich geringere HDO-Gehalte in Holz erfasst werden konnten. Sogar bei einem Gehalt von $w_{\text{HDO in Holz (B)}} = 7 \text{ mg/kg}$ war eine zweifelsfreie HDO-Identifizierung möglich, auch wenn ein vergleichsweise kleines HDO-Signal erhalten wurde (Abbildung 47). Die Standardabweichung mit 22% zeigt auch für diese Probe eine gute Reproduzierbarkeit. Zur Berechnung der Nachweisgrenze (x_{NG}) von HDO in Holz wurden für die Standardprobe mit einem Wirkstoffgehalt $w_{\text{HDO in Holz (B)}} = 7 \text{ mg/kg}$ weitere sechs Bestimmungen durchgeführt, so dass die Berechnung auf Basis von neun Einzelwerten entsprechend Formel 16 erfolgen konnte (DE KONING et al. 2000). Die Standardabweichung für die neun Messwerte betrug 15,5%. Am Beispiel dieser HDO-haltigen Probe ergab sich eine Nachweisgrenze von 4 mg/kg.

$$(16) \quad x_{\text{NG}} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot w_{\text{HDO in Holz (B)}} \cdot t_{99\%} = \frac{29824}{191941} \cdot 7 \cdot 3,355 = 3,6$$

x_{NG}	- Nachweisgrenze [mg/kg]
\bar{x}	- Mittelwert (n = 9)
$t_{99\%}$	- t-Wert für $\alpha = 0,01$ und $f = n - 1 = 8$ (ZÖFEL 1992)
s	- Standardabweichung
$w_{\text{HDO in Holz (B)}}$	- HDO-Gehalt im untersuchten Probenmaterial [mg/kg]

3.4.2 Untersuchung zur radialen Verteilung von Kupfer-HDO an Laborproben

Zur Beurteilung der Qualität einer Behandlung dienen laut DIN EN 351-1 (1995) die „... *Eindringung und Aufnahme eines Holzschutzmittels im behandelten Holz* ...“. Während für zahlreiche Holzschutzmittel Ergebnisse zur Eindringung und Verteilung in Holz vorliegen (vgl. GERSONDE und BECKER 1965; JÜNGEL 1997; SCHOKNECHT und BERGMANN 2000), wurde die HDO-Penetration aufgrund fehlender Analysenverfahren bisher nicht untersucht. Deshalb erfolgten erste Untersuchungen zur quantitativen Verteilung von HDO in Holz zunächst an Laborproben aus Kiefernspiltholz. Primäres Ziel war eine Gradienten- und Eindringtiefermittlung, um damit das Penetrationsverhalten zu erfassen. Da für eine Ausfällung von Kupfer-HDO im Holz ein gleichartiges Eindringverhalten beider Komponenten wichtig ist, erfolgten parallel Analysen des anorganischen Teils.

Material und Methode

Zur Bestimmung der radialen Eindringtiefen von Kupfer und HDO wurden zwei Proben des Formats C (Tabelle 6, Seite 14) fünfseitig abgedichtet, so dass die Schutzmittellösung

ausschließlich über die splintseitige Tangentialfläche eindringen konnte (Abbildung 48 A). Die Imprägnierung erfolgte mit einer 1,5%igen Wolmanit[®] CX-SD-Lösung. Die Einbringmengen betragen 241 l/m³ für Probe 1 und 255 l/m³ für Probe 2. Nach achtwöchiger Lagerung im Normklima (20°C/ 65% rL) wurde die Abdichtung der Proben entfernt und die Proben in 5 mm-Segmente gespalten (Abbildung 48 B).

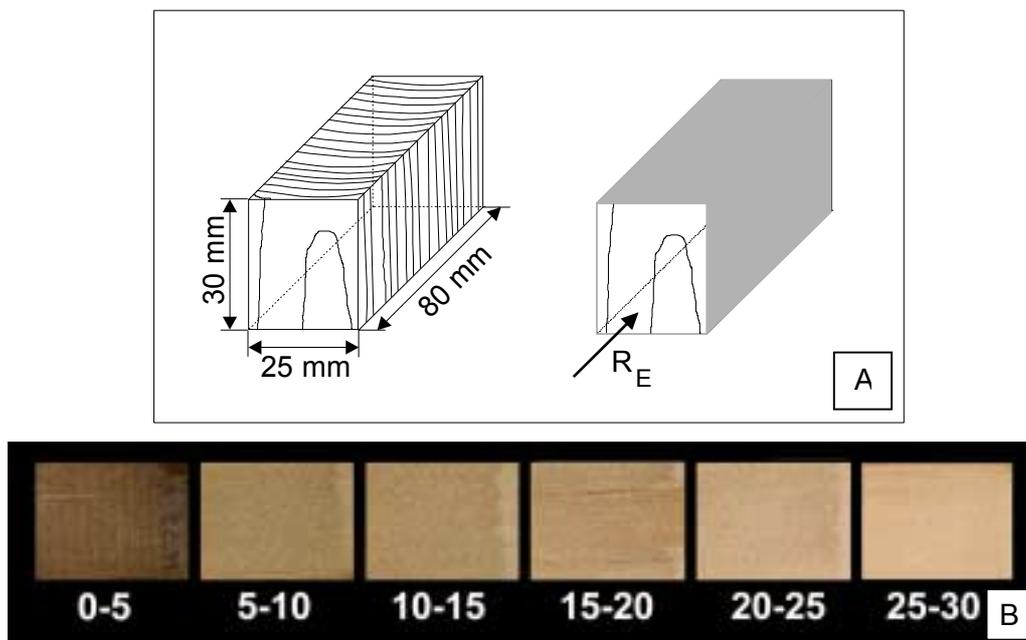


Abbildung 48: Probe zur Bestimmung der radialen Verteilung der Wirkstoffe Kupfer und HDO mit Darstellung der Richtung der Schutzmitteleindringung R_E nach Flächenversiegelung (A) sowie Segmente einer behandelten Probe (B)

Die Segmente wurden zerspant und bis zur DTD-GC-MS-Analyse im Normklima gelagert. Zur Ermittlung der HDO-Gehalte wurde eine 4-Punkt-Kalibrierfunktion am DTD-GC-MS-System mit je 10 mg Spanmaterial aufgestellt und die Funktion $y = 23912 \cdot x - 2000000$ ($r = 0,9962$) erhalten. Mit dieser Kalibrierung konnten die Segmente für Eindringtiefen zwischen 15 und 30 mm untersucht werden. Für die Segmente bis 15 mm Eindringtiefe wurde die Einwaage auf 1 mg reduziert und hierfür eine separate 3-Punkt-Kalibrierung mit der Funktion $y = 3369 \cdot x - 373165$ ($r = 0,9872$) erstellt. Die Bestimmung der Kupfergehalte mittels AAS erfolgte nach Abschluss der HDO-Analysen an dem verbliebenen Probenmaterial.

Ergebnisse

In den Randzonen der Proben mit Eindringtiefen bis 15 mm wurden trotz reduzierter Einwaage auf 1 mg sehr intensitätsstarke Signale für HDO außerhalb der Kalibrierung erhalten (Abbildung 49 A, B), deren quantitative Auswertung nur durch Extrapolation möglich war.

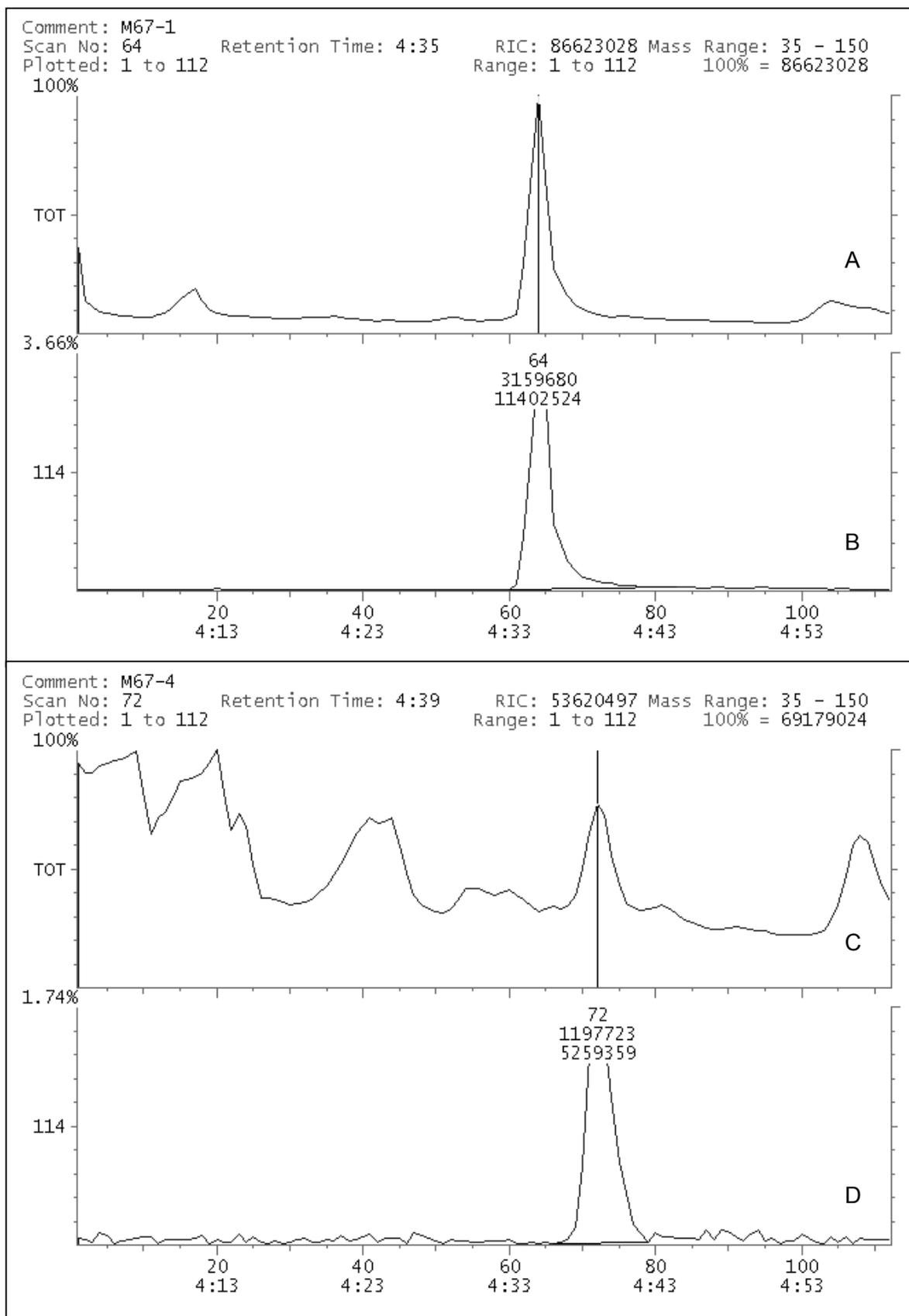


Abbildung 49: Bestimmung der Eindringtiefe von HDO am Beispiel einer Laborprobe bei einer Eindringtiefe von 0-5 mm (A; Einwaage 1 mg) und 15-20 mm (C; Einwaage 10 mg) und Auswertung der HDO-Signale über das HDO-Massenfragment $m/z = 114$ (B, D)

Eine Berechnung der HDO-Gehalte in diesen Proben führte für die randnahe Zone zu HDO-Gehalten von über 3000 mg/kg und übersteigt damit die mit ca. 2500 mg/kg ermittelten Kupfergehalte in den Proben. Für HDO in derart hohen Konzentrationen sind demzufolge geeignete Möglichkeiten einer Probenverdünnung erforderlich, um Bestimmungen im Bereich der Kalibrierung bis zu einem Gehalt von 400 mg/kg durchführen zu können.

Innerhalb der gültigen Kalibriergeraden wurden für die Segmente mit einer Eindringtiefe von 15 – 20 mm (Abbildung 49 C, D) HDO-Gehalte von 255 und 290 mg/kg bestimmt. Die Wirkstoffverhältnisse für Kupfer/HDO betragen hierbei 1,89 und 1,71, wobei sich die höheren Kupfergehalte auf den deutlichen Kupferüberschuss in der Formulierung zurückführen lassen. Von Eindringtiefen > 20 mm an war HDO nicht mehr nachweisbar, während Kupfer durch die geringere Nachweisgrenze bis zu 30 mm quantifiziert werden konnte.

Zwischen den beiden Proben ergaben sich qualitativ keine Unterschiede, wobei die Gehalte sowohl für Kupfer als auch für HDO mit zunehmender Eindringtiefe kontinuierlich abnehmen. Somit kann aus diesen Ergebnissen bzgl. der HDO-Analytik mittels DTD-GC-MS abgeleitet werden, dass:

- quantitative und semiquantitative Untersuchungen zur HDO-Verteilung in Kiefernspiltholz-Laborproben relativ einfach möglich sind und
- eine Quantifizierung bei extrem hoher HDO-Konzentration, wie in den Randzonen von imprägniertem Holz, eine Probenverdünnung erfordert.

3.4.3 Untersuchungen der radialen Verteilung von Kupfer-HDO an Holz in Praxisdimensionen

Um Vergleichbarkeit und Aussagekraft von Ergebnissen aus Norm-Prüfungen zu erzielen, werden an die Beschaffenheit des Holzes Anforderungen gestellt, wie „... *frei von Ästen, Rissen ... oder anderen Fehlern* ...“ (vgl. z. B. DIN EN 252 1989) und daher idealisierte Proben verwendet. Demgegenüber gelten solche Auswahlkriterien für die Tränkpraxis nicht. Da Kupfer-HDO-haltige Produkte auch im Erdkontakt eingesetzt werden, beispielsweise als Palisaden (vgl. Abbildung 1 B, Seite 4), diente derartige Material für Untersuchungen zum Eindringverhalten in Holz mit Praxisdimensionen und Praxisqualitäten. Hierfür waren von der Dr. Wolman GmbH imprägniertes Probenmaterial sowie frisch imprägnierte Palisaden aus einem Tränkbetrieb verfügbar.

Material und Methoden

Bei der Dr. Wolman GmbH erfolgten Tränkungen von Palisaden ($d = 11,8 \text{ cm}$) mit 2%iger Wolmanit® CX-SD-Lösung, wobei die Hirnflächen vor der Imprägnierung für ein ausschließlich radiales Eindringen der Schutzmittellösung abgedichtet wurden. Von dem Material wurden bei der Dr. Wolman GmbH zwei Scheiben (Proben B und C) und hieraus jeweils Proben bei einer Segmentierung entsprechend Abbildung 50 (A) entnommen. Die Proben wurden gemahlen und hiervon je ca. 0,26 g dem Institut für die Bestimmung von HDO zur Verfügung gestellt. Bedingt durch die mit 2% hohe Tränkkonzentration wurde die Einwaage für alle Proben auf 1 mg reduziert mit einer Umrechnung von Flächen- in Konzentrationswerte auf Basis einer 3-Punkt-Kalibrierfunktion entsprechend Abschnitt 3.4.2 (Seite 103).

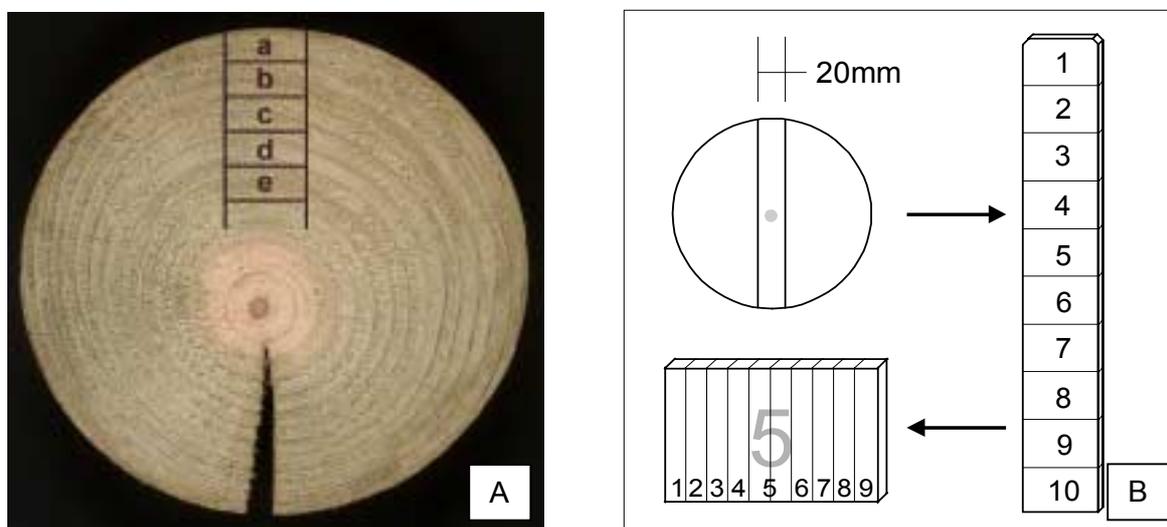


Abbildung 50: Schema zur Segmentierung von Palisadenscheiben (A) sowie zur Segmentierung von Palisaden (B)

Die Palisaden aus einem kommerziellen Tränkbetrieb waren mit Wolmanit® CX-S behandelt. Aus einer Kiefern- ($d = 109 \text{ mm}$, $l = 700 \text{ mm}$) und einer Fichtenpalisade ($d = 129 \text{ mm}$, $l = 600 \text{ mm}$) wurden Proben gemäß Abbildung 50 (B) gefertigt, indem zunächst ein Brett mit einer Stärke von 20 mm aus dem Zentrum der Palisade geschnitten und anschließend in zehn Segmente geteilt wurde. Die mittleren Segmente 5 und 6 wurden in radialer Richtung des Holzes in 9 mm starke Streifen geteilt, separat in Spanmaterial überführt und konditioniert. Die Bestimmung von HDO erfolgte auf Basis je einer 4-Punkt-Kalibrierfunktion mit 5 mg Material für Kiefer und 10 mg für Fichte. Die Bestimmung der Kupfergehalte erfolgte mittels AAS.

Ergebnisse

Visuell zeigten die von der Dr. Wolman GmbH getränkten Palisadenscheiben eine Eindringung des Holzschutzmittels bis zur Kern- / Splintgrenze, was bereits für Kupfer durch Reagenzierung bei der Dr. Wolman GmbH bestätigt wurde. Nun konnte HDO in allen Proben zweifelsfrei identifiziert werden. Hierbei zeigten sogar die Proben der größten Eindringtiefe von 45 mm trotz reduzierter Einwaage extrem hohe Signale (Abbildung 52). Für sechs der zehn Proben wurde ein sogenannter „overflow“ erhalten, der aus einem zu hohen HDO-Substanzeintrag in das Gerät resultierte (Abbildung 53). In Abhängigkeit vom HDO-Gehalt im Holz lassen sich demzufolge vier Analysenbereiche (Abbildung 51) unterteilen:

- I: Der HDO-Gehalt liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenze x_{NG} ist hierbei von den Leistungsparametern des Analysengerätes abhängig (vgl. Abschnitt 3.4.1).
- II: Der Bereich der Kalibrierung deckt den für die Wirksamkeit des Holzschutzmittels relevanten Konzentrationsbereich ab (vgl. Tabelle 5).

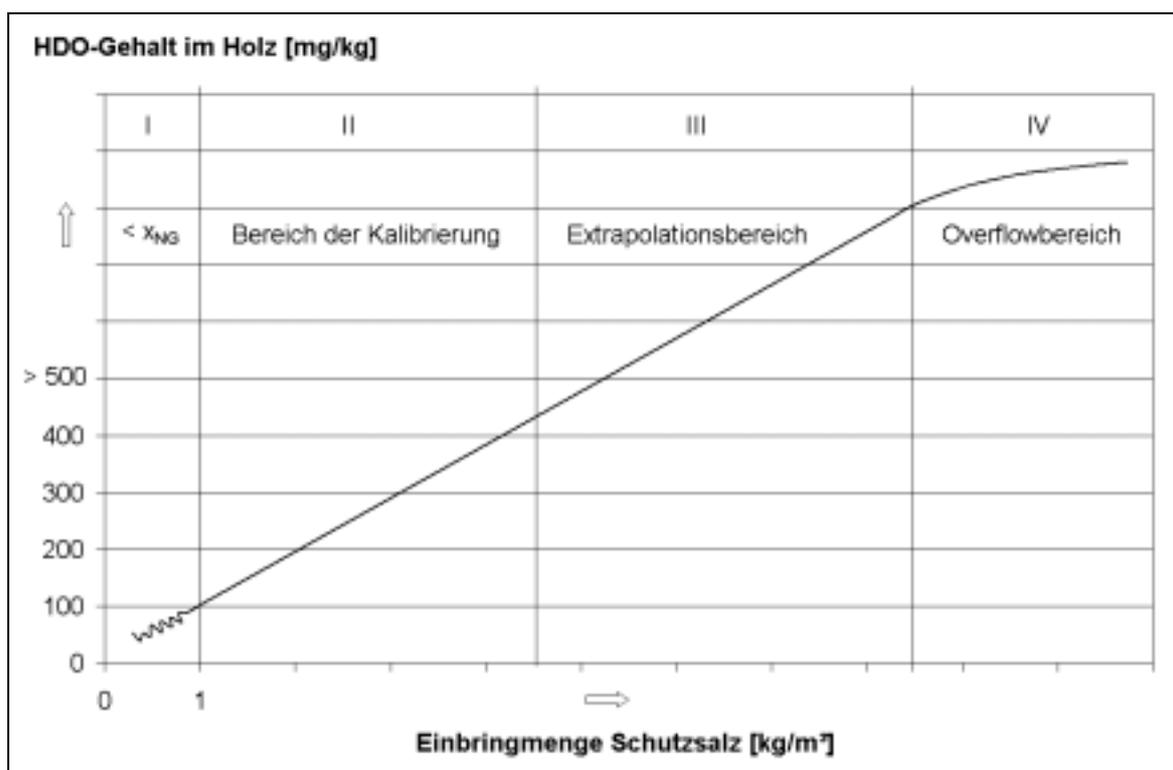


Abbildung 51: Analysenbereiche bei DTD-GC-MS-Untersuchungen von Holz

III / IV: Der HDO-Gehalt im Holz übersteigt die erforderliche Mindesteinbringmenge (vgl. Tabelle 5). Hierbei wird der Nachweis über das Vorhandensein von HDO im Holz erbracht. Für quantitative Berechnungen müsste eine Extrapolation (Bereich III) erfolgen.

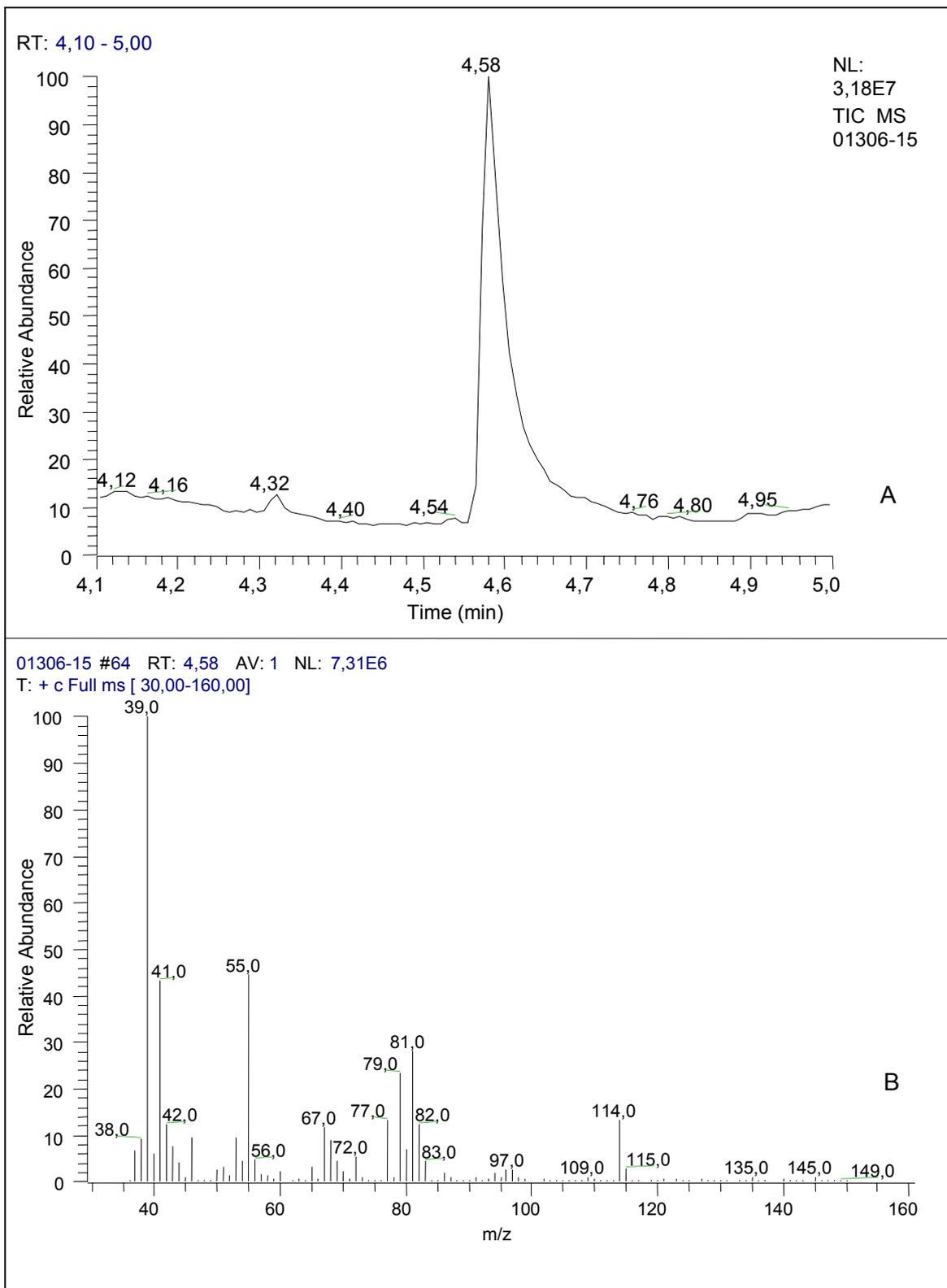


Abbildung 52: Chromatogramm (A) und HDO-Massenspektrum (B) für eine DTD-GC-MS-Analyse an von der Dr. Wolman GmbH bereitgestelltem Probenmaterial (Probe B-e) in einer Eindringtiefe von 36 – 45 mm

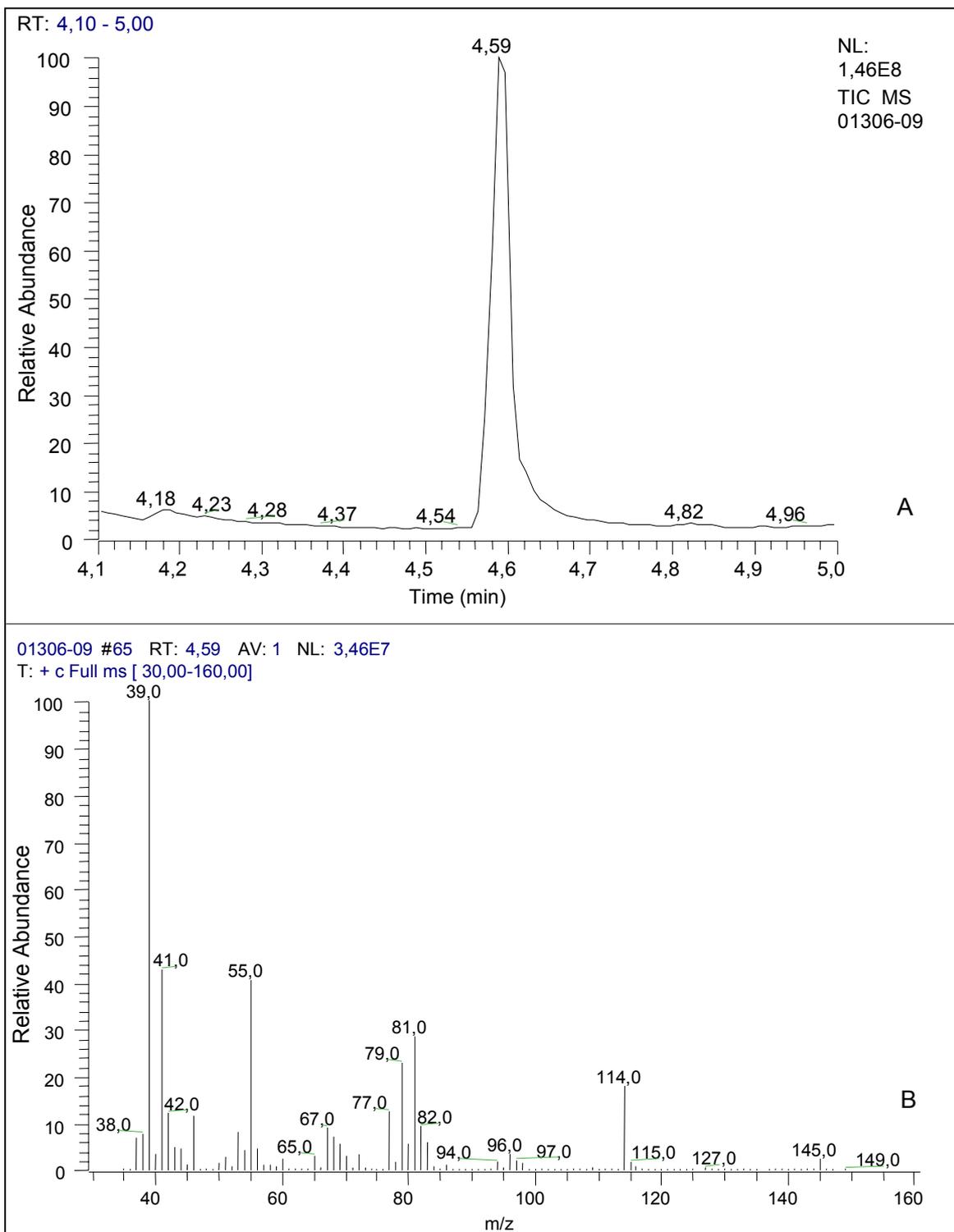


Abbildung 53: Chromatogramm (A) und HDO-Massenspektrum (B) für eine DTD-GC-MS-Analyse an von der Dr. Wolman GmbH bereitgestelltem Probenmaterial (Probe B-b) in einer Eindringtiefe von 9 – 18 mm

Wird, wie im Bereich IV, ein besonders intensitätsstarkes Signal erhalten (vgl. Abbildung 53), kann es nicht für eine Quantifizierung herangezogen werden. Um in diesen Bereichen zuverlässige Bestimmungen durchführen zu können, sind neue Kalibrierungen und Änderungen der Geräteeinstellungen, wie des Splitverhältnisses, notwendig. Im Sinne der DIN EN 351-1 (1995), verbunden mit den erforderlichen Einbringmengen entsprechend Tabelle 5 (Seite 14), sind diese „overflows“ ein Beleg für ausreichende Schutzmittelaufnahme und Eindringung. Weiterhin wird aus den extrapolierten Werten in Tabelle 28 deutlich, dass bei geeigneten Tränkparametern eine tiefe Eindringung vorliegt und mit zunehmender Eindringtiefe der HDO-Gehalt abnimmt.

Tabelle 28: Analytisch ermittelte HDO-Gehalte in Praxisholz

Segment (Eindringtiefe [mm])	HDO-Gehalt [mg/kg]	
	Probe B	Probe C
a (0-9)	„overflow“	
b (9-18)	„overflow“	
c (18-27)	„overflow“	4317
d (27-36)		1508
e (36-45)	1399	715

Ein anderes Bild ergab die Untersuchung von Segmenten einer Kiefernpalisade, die in einem kommerziellen Tränkbetrieb mit einem Kupfer-HDO-haltigen Holzschutzmittel behandelt war (Abbildung 54). Die Kupfer- und HDO-Gehalte nahmen innerhalb der Segmente mit zunehmender Eindringtiefe kontinuierlich ab, wobei die Segmente untereinander qualitativ keine Unterschiede aufwiesen. In beiden Palisadensegmenten wurde Kupfer bis zu einer Eindringtiefe von 48 mm nachgewiesen, HDO bedingt durch die vergleichsweise schlechtere Nachweisgrenze bis 35 mm. In allen untersuchten Proben wurden entsprechend den Wirkstoffanteilen in der Schutzmittelformulierung höhere Kupfer als HDO-Gehalte bestimmt. In den Randzonen der Kiefernpalisade mit ca. 1000 mg/kg war der HDO-Gehalt, im Vergleich zu den Stammscheibenproben der vorherigen Untersuchung, bedeutend geringer.

Die Untersuchungen einer Fichtenpalisade aus dem kommerziellen Tränkbetrieb ergaben die in Abbildung 55 dargestellten Wirkstoffgehalte und zeigten mit $w_{Cu \text{ in Holz}} = 500$ bis 700 mg/kg im Vergleich zu Kiefer mit $w_{Cu \text{ in Holz}} = 3000$ bis 5000 mg/kg bedeutend geringere Gehalte in den Randzonen, verbunden mit einer vergleichsweise schlechteren Eindringung beider Wirkstoffe.

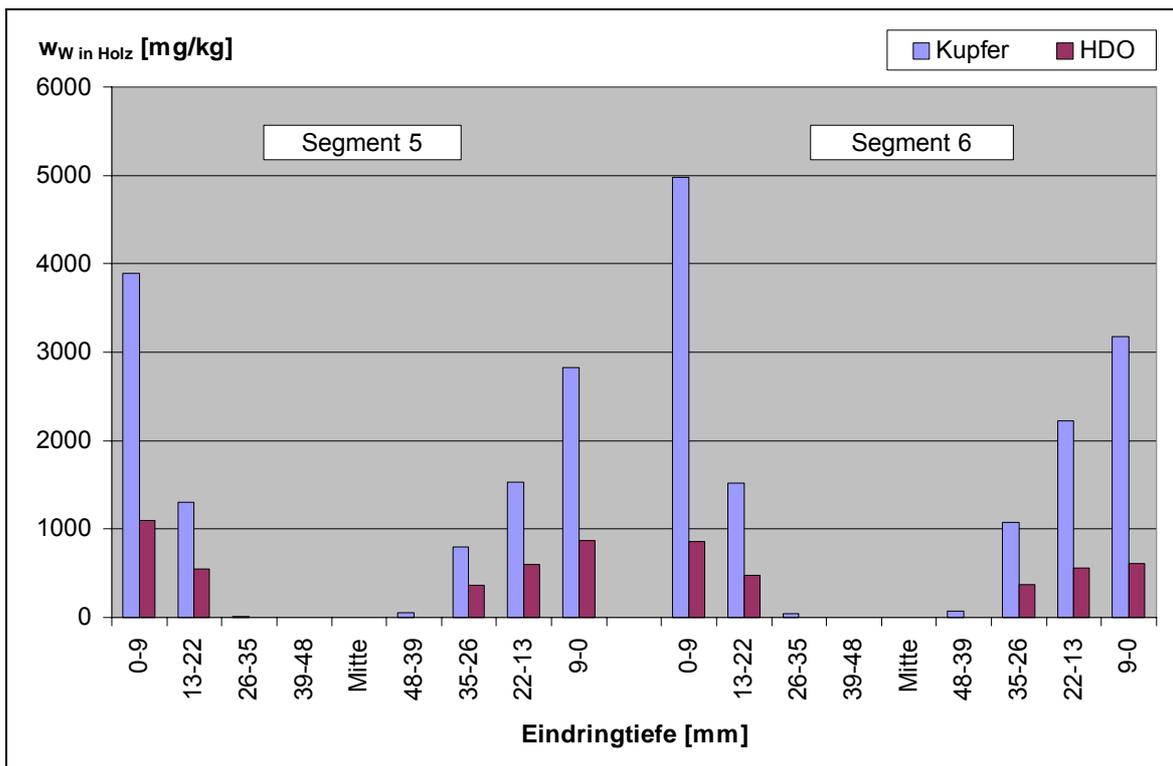


Abbildung 54: Kupfer- und HDO-Gehalte in Segmenten einer mit Wolmanit® CX-S behandelten Kiefernpalisade aus dem praktischen Tränkbetrieb

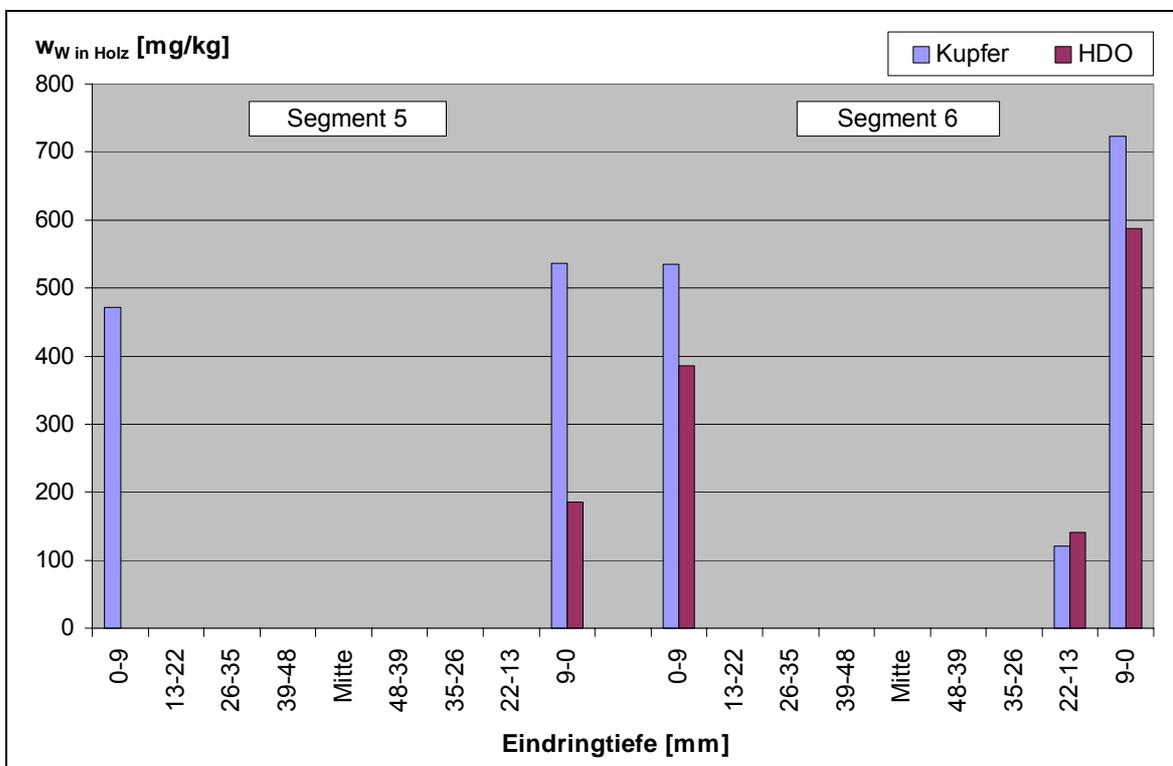


Abbildung 55: Kupfer- und HDO-Gehalte in Segmenten einer mit Wolmanit® CX-S behandelten Fichtenpalisade aus dem praktischen Tränkbetrieb

Die DTD-GC-MS-Analytik von HDO in Fichtenproben war im Vergleich zu Kiefernspiltholz durch höhere Nachweisgrenzen und schlechtere Reproduzierbarkeit gekennzeichnet (vgl. Abschnitt 3.3.9, Seite 89). Folglich war es nicht verwunderlich, dass von den vier untersuchten Proben mit einer Eindringtiefe von 13 bis 22 mm nur in einem Fall HDO nachgewiesen werden konnte. Unabhängig vom analytischen Aspekt der Quantifizierung von HDO in Fichtenholz mittels DTD-GC-MS ist die schlechte Imprägnierbarkeit von Fichtenholz (DIN EN 350-2 1994) als eine der Ursachen zu erwähnen.

3.4.4 Untersuchungen an bewitterten Proben

Nachdem eine Reihe von Untersuchungen an Laborproben die Funktionalität der HDO-Analyse mittels DTD-GC-MS prinzipiell belegte, sollte die Anwendbarkeit der Analysenmethode für bewittertes Holz geprüft werden. Untersuchungen von Holz nach einer Beanspruchung nach den Gefährdungsklassen 3 und 4 (DIN 68 800-3 1990) kommt Bedeutung zu, wenn Wirkstoffverluste als Folge des Gebrauchs erfasst werden sollen. Auch die von KÜNNIGER und RICHTER (2001) erwähnten „... Aspekte, wie Hydrolyse, photochemischer Abbau und biologischer Abbau der organischen Komponenten ...“ könnten bei derartiger Exposition des Holzes auftreten und einen Einfluss auf die Analysen haben. Auch könnten Untersuchungen mit ursprünglich biologischem Charakter, wie beispielsweise die Prüfung der relativen Schutzwirkung eines Holzschutzmittels entsprechend DIN EN 252 (1989), durch chemische Analysen ergänzt werden und einer Ergebnisinterpretation dienen. Die Untersuchungen erfolgten sowohl für Proben ohne als auch mit Erdkontakt unter chemisch-analytischem Aspekt.

3.4.4.1 Proben ohne Erdbodenkontakt

Holzschutzmaßnahmen waren in der Vergangenheit häufig Inhalt von Forschungsvorhaben, wobei in zahlreichen Fällen Kupfer-HDO-haltige Präparate als Beispiel für chromatfreie Holzschutzmittel eingesetzt und bewertet wurden. Aufgrund fehlender analytischer Möglichkeiten erfolgten Bewertungen ausschließlich über den anorganischen Wirkstoffbestandteil. Ein Beispiel bildet das Forschungsprojekt „Lärmschutzwände“ (ILLNER 2000a).

Material und Methoden

Dem Institut wurden im Rahmen des Projektes „Lärmschutzwände“ im Jahr 2000 Bohrkerne zwecks Bestimmung der Wirkstoffgehalte zur Verfügung gestellt. Gemäß ILLNER (2000b) handelte es sich um Wolmanit® CX-50-haltige Proben (IfBt 1990) zweier

Wände bzw. Wandbereiche, die nach Erstellen im Jahr 1990 einer 10-jährigen natürlichen Bewitterung ausgesetzt waren. Für die Analysen wurden die Bohrkerns zunächst durch Mahlen homogenisiert. Während die Kupfergehalte der Proben bereits im Jahr 2000 bestimmt wurden, stand von zehn Proben ein verbliebener Teil mit je ca. 50 mg Spanmaterial für HDO-Analysen zur Verfügung.

Ergebnisse

In allen Proben konnte HDO zweifelsfrei identifiziert werden, wie an zwei Proben in Abbildung 56 und 57 gezeigt ist. In der Hälfte der Fälle wurde jedoch ein „overflow“ erhalten. Dieser war aufgrund der Zusammensetzung des Wolmanit® CX-50 nicht verwunderlich, da die HDO-Konzentration in dieser Formulierung im Vergleich zu Kupfer um einen Faktor von 4,5 (Dr. WOLMAN GmbH 1990) höher war. Ferner deuten die bestimmten Kupfergehalte in den Proben auf teilweise sehr hohe Einbringmengen hin (Abbildung 58). Für die weiteren fünf Proben erfolgte eine semiquantitative Auswertung durch Normierung auf die jeweils höchste Konzentration je Wirkstoff und Probenserie (Abbildung 59). Diese Herangehensweise schien angebracht, da sich Wolmanit® CX 50 von derzeit zugelassenen Kupfer-HDO-haltigen Formulierungen hinsichtlich seiner Zusammensetzung deutlich unterschieden hat und somit die Gültigkeit der Kalibrierung für dieses Tränkmittel zunächst geprüft werden musste. Aus Abbildung 59 werden gleichartige Schwankungen im analytisch ermittelten HDO-Gehalt im Vergleich zu den Kupferwerten deutlich. Somit wurden für Kupfer und HDO für alle Proben tendenziell gleichartige Ergebnisse erhalten.

Es lässt sich ableiten, dass ein qualitativer, semi-quantitativer und wahrscheinlich quantitativer Nachweis von HDO in Holz auch für die Formulierung des Wolmanit® CX-50 möglich ist. Zudem zeigten diese Ergebnisse beispielhaft, dass die Analysenmethode auch für „Praxisholz“ nach 10-jähriger Freilandbewitterung zum Nachweis von HDO anwendbar ist. Von besonderem Vorteil war, dass für die DTD-GC-MS-Untersuchungen nur eine geringe Probenmenge erforderlich ist. Gerade dieser geringe Materialbedarf ermöglichte im speziellen Fall die parallele Bestimmung der anorganischen und organischen Wirkstoffkomponenten.

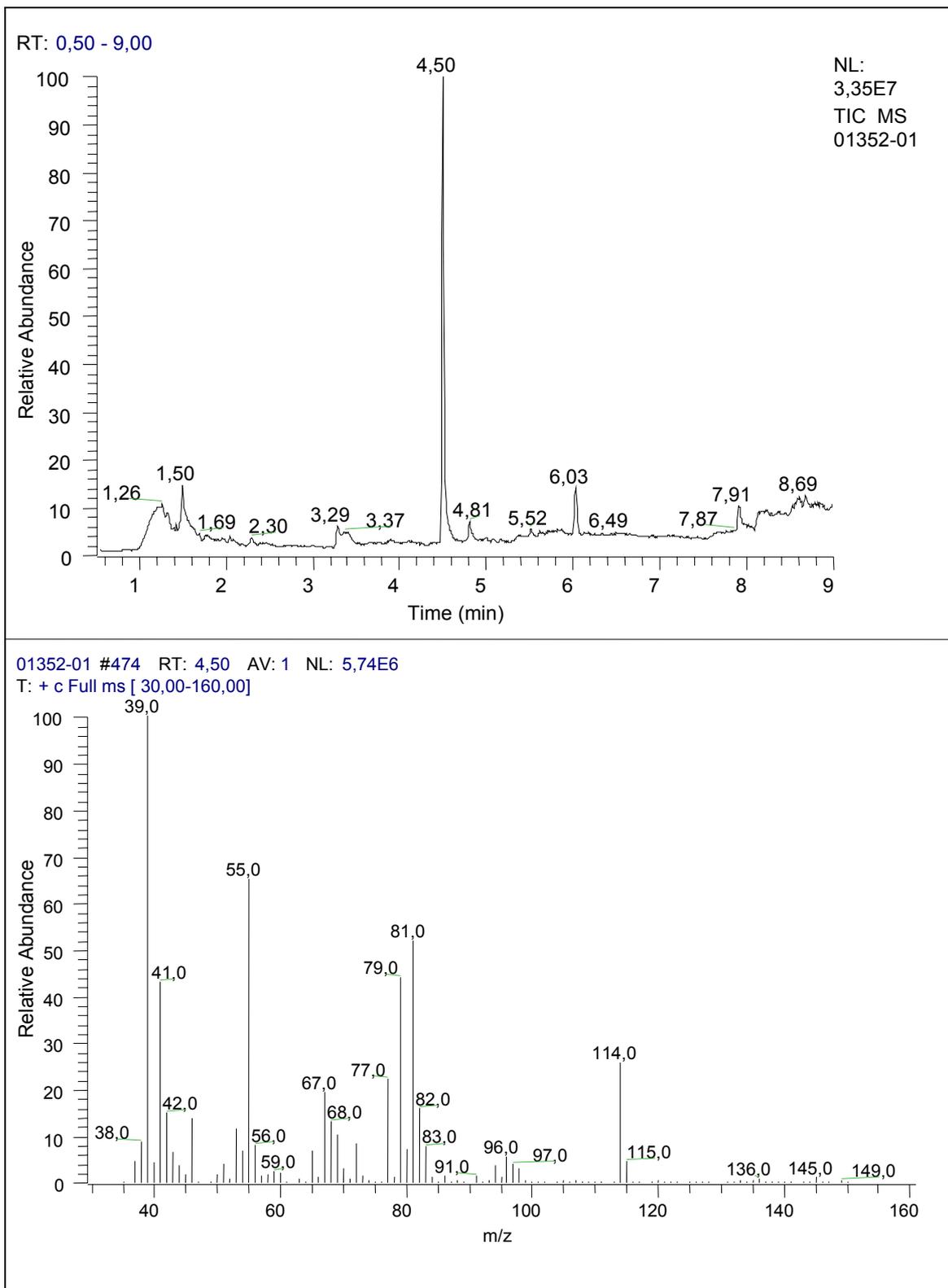


Abbildung 56: Nachweis von HDO mittels DTD-GC-MS in einer Bohrkernprobe (B14) einer mit Wolmanit® CX-50 behandelten Lärmschutzwand nach 10-jähriger Freilandbewitterung

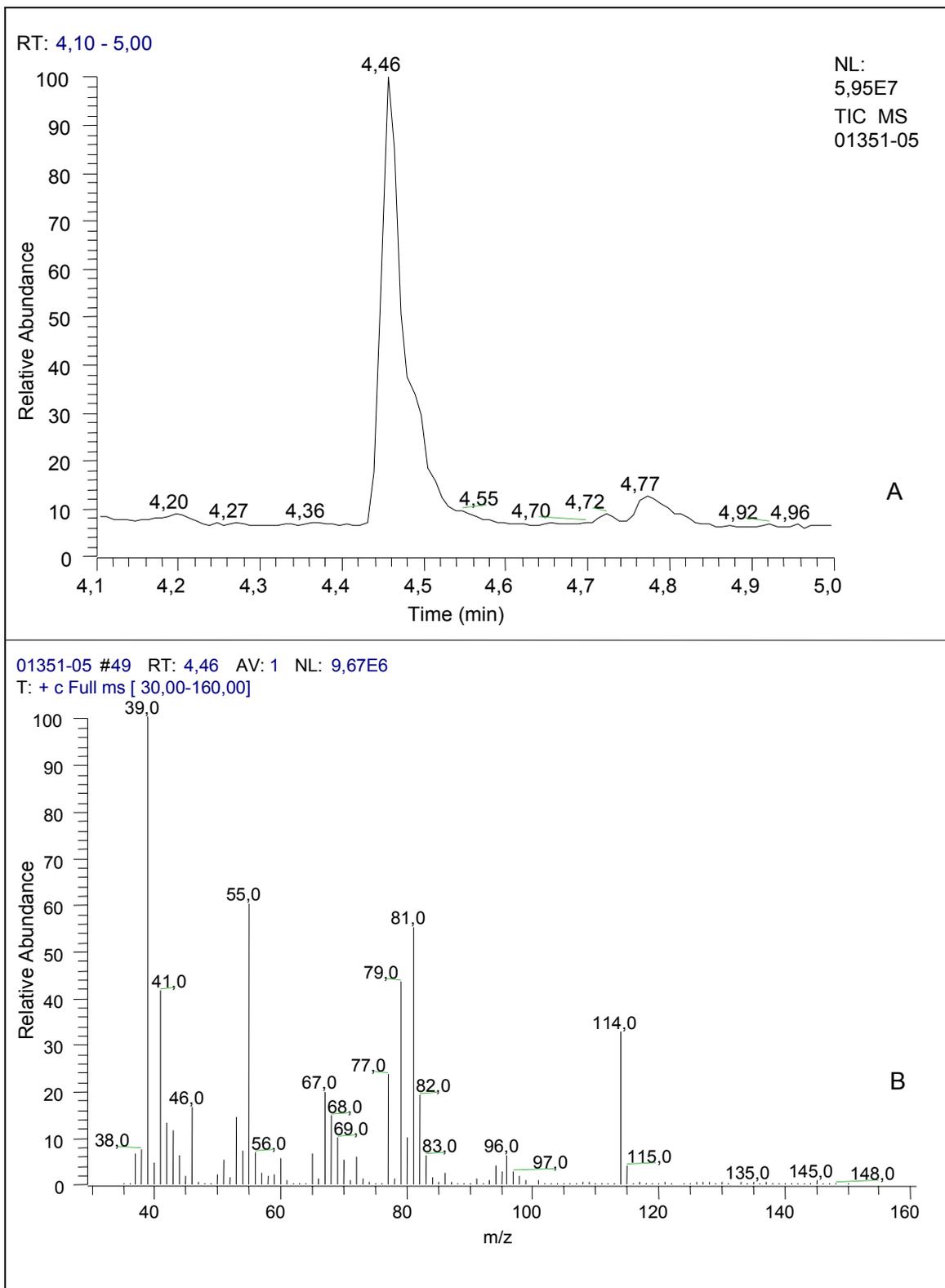


Abbildung 57: Nachweis von HDO mittels DTD-GC-MS in einer Bohrkernprobe (C9) einer mit Wolmanit® CX-50 behandelten Lärmschutzwand nach 10-jähriger Freilandbewitterung

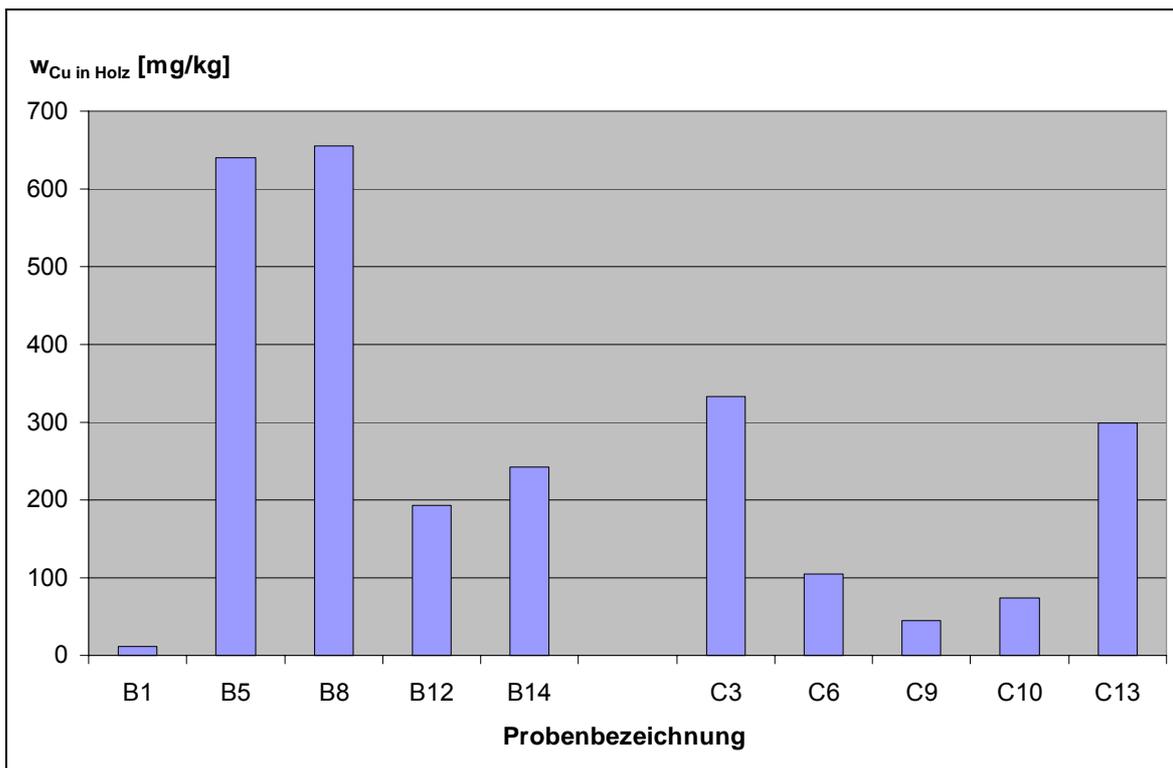


Abbildung 58: Gehalte für Kupfer in Bohrkernen einer mit Wolmanit® CX-50 behandelten Lärmschutzwand nach 10-jähriger Freilandbewitterung

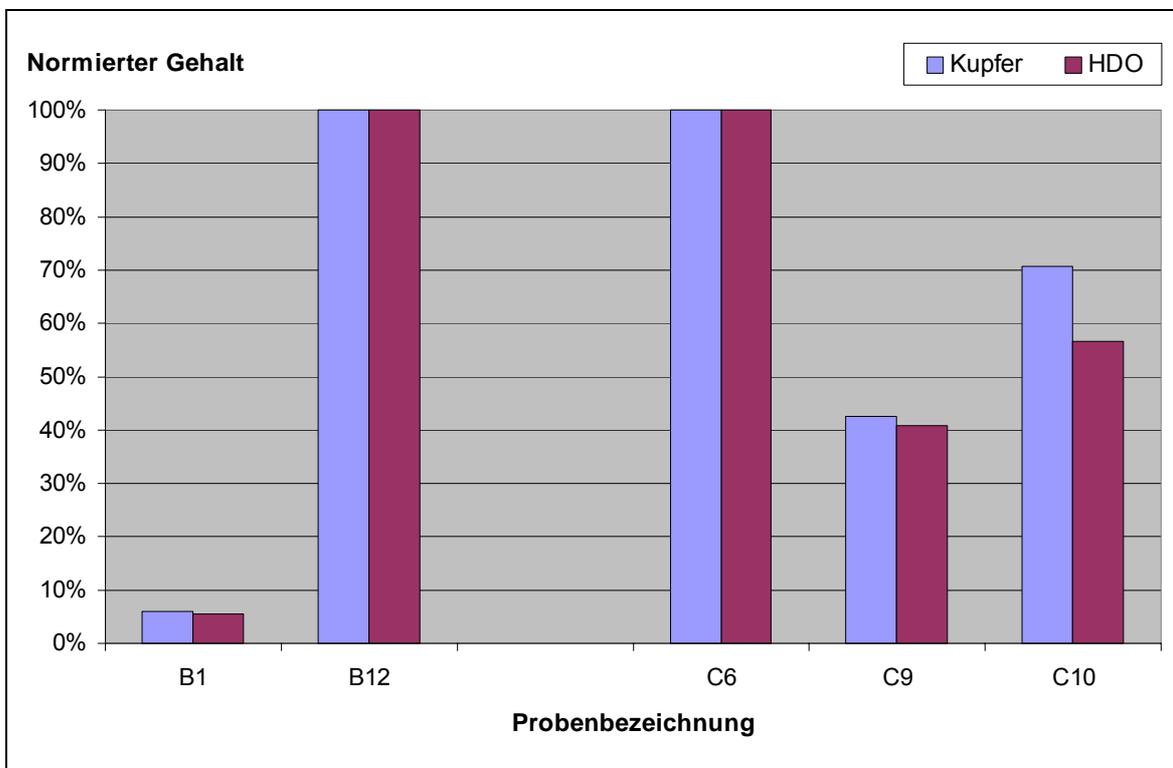


Abbildung 59: Normierte Gehalte für Kupfer und HDO in Bohrkernen einer mit Wolmanit® CX 50 behandelten Lärmschutzwand nach 10-jähriger Freilandbewitterung

3.4.4.2 Proben mit Erdbodenkontakt

Von besonderem Interesse ist der Nachweis von HDO in der Erd-/ Luft-Zone und im Bodenbereich, da Bodensubstanzen, wie Huminstoffe, die Nachweisbarkeit beeinflussen könnten. Daher erfolgte eine Prüfung der Analysenmethode für bewittertes Holz nach Erdkontakt, wobei der chemisch-analytische Aspekt zum Nachweis von HDO den Schwerpunkt bildete. Für diesen Versuch wurden je zehn Proben des Formats D mit verschiedenen Lösungskonzentrationen Wolmanit® CX-SD imprägniert, wobei Einbringmengen zwischen 1,5 und 6,8 kg/m³ vorlagen. Die Stäbe wurden im Testfeld des Instituts bis zur halben Länge eingegraben, nach einer Standdauer von 1, 2 und 3 Jahren einige Stäbe entnommen und analysiert.

Alle Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchung sind im Bericht des Forschungsvorhabens „*Untersuchungen zum Nachweis und dem Verhalten von mit HDO-haltigen Holzschutzmittelformulierungen behandeltem Holz: Entwicklung einer Methode zum Nachweis des N-cyclohexyl-diazeniumdioxy-Anion (HDO) in Holz und anderen Matrices*“ (JÜNGEL und MELCHER 2001a) aufgeführt und liegen der Dr. Wolman GmbH vor.

Material und Methoden

Es werden die Ergebnisse für eine Probe dargestellt, die mit 0,65%iger Wolmanit® CX-SD-Lösung getränkt war. Die Einbringmenge betrug 4,8 kg/m³ und die Standdauer im Freiland zwölf Monate (siehe Abbildung 60).



Abbildung 60: Freilandtestfeld des Instituts mit Kupfer-HDO-haltigen Proben im Erdkontakt sowie schematische Darstellung der Segmentierung für die Bestimmung von Wirkstoffgehalten

Die Probe wurde nach der Entnahme mechanisch gereinigt, im Normklima gelagert, in zehn gleich lange Segmente geteilt, gemahlen, konditioniert und mittels DTD-GC-MS analysiert. Das Restmaterial wurde zur Bestimmung der Kupfergehalte verwendet.

Ergebnisse

In den Abbildungen 61 bis 63 sind die Chromatogramme für die Segmente Stabkopf (1), Erd-/ Luft-Zone (5) und Fußbereich (10) gezeigt. In allen Fällen konnte HDO qualitativ nachgewiesen werden. Aus analytischer Sicht war bemerkenswert, dass Bodenbestandteile anscheinend die Analyse nicht beeinträchtigen, da HDO auch in Proben der Erd-/ Luft-Zone und des direkten Bodenbereiches ohne Probleme identifiziert werden konnte. Da derartige Ergebnisse auch für weitere Proben erhalten wurden, ist diese Analysenmethode auch für eine Bestimmung von HDO in Proben nach Erdkontakt geeignet.

Daher erfolgten quantitative Wirkstoffanalysen für sechs der zehn Stabsegmente mit drei Analysen je Probe. Die DTD-GC-MS-Analysen wurden bei einer Einwaage von je 10 mg Spanmaterial durchgeführt. Die Abbildung 61 zeigt beispielhaft die Wirkstoffgehalte für die analysierten Segmente dieses Stabes.

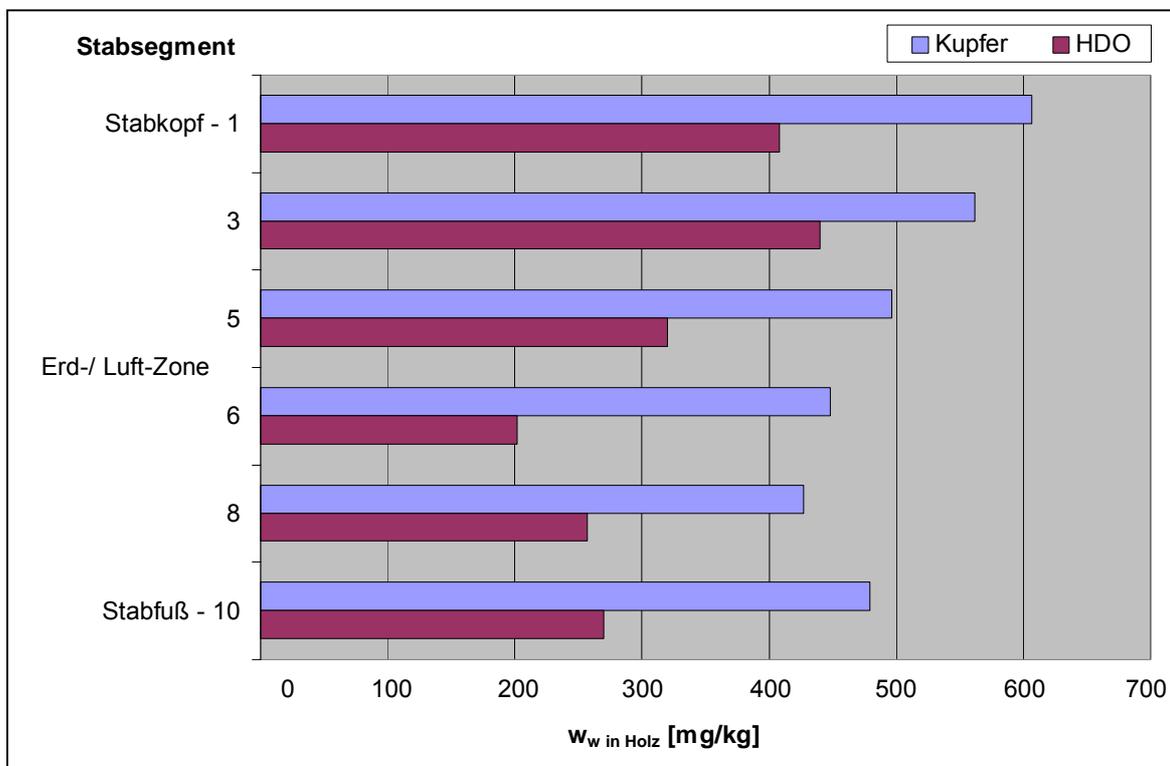


Abbildung 61: Gehalte für Kupfer und HDO in Segmenten eines Stabes nach 1-jähriger Standdauer im Freilandtestfeld mit Erdbodenkontakt

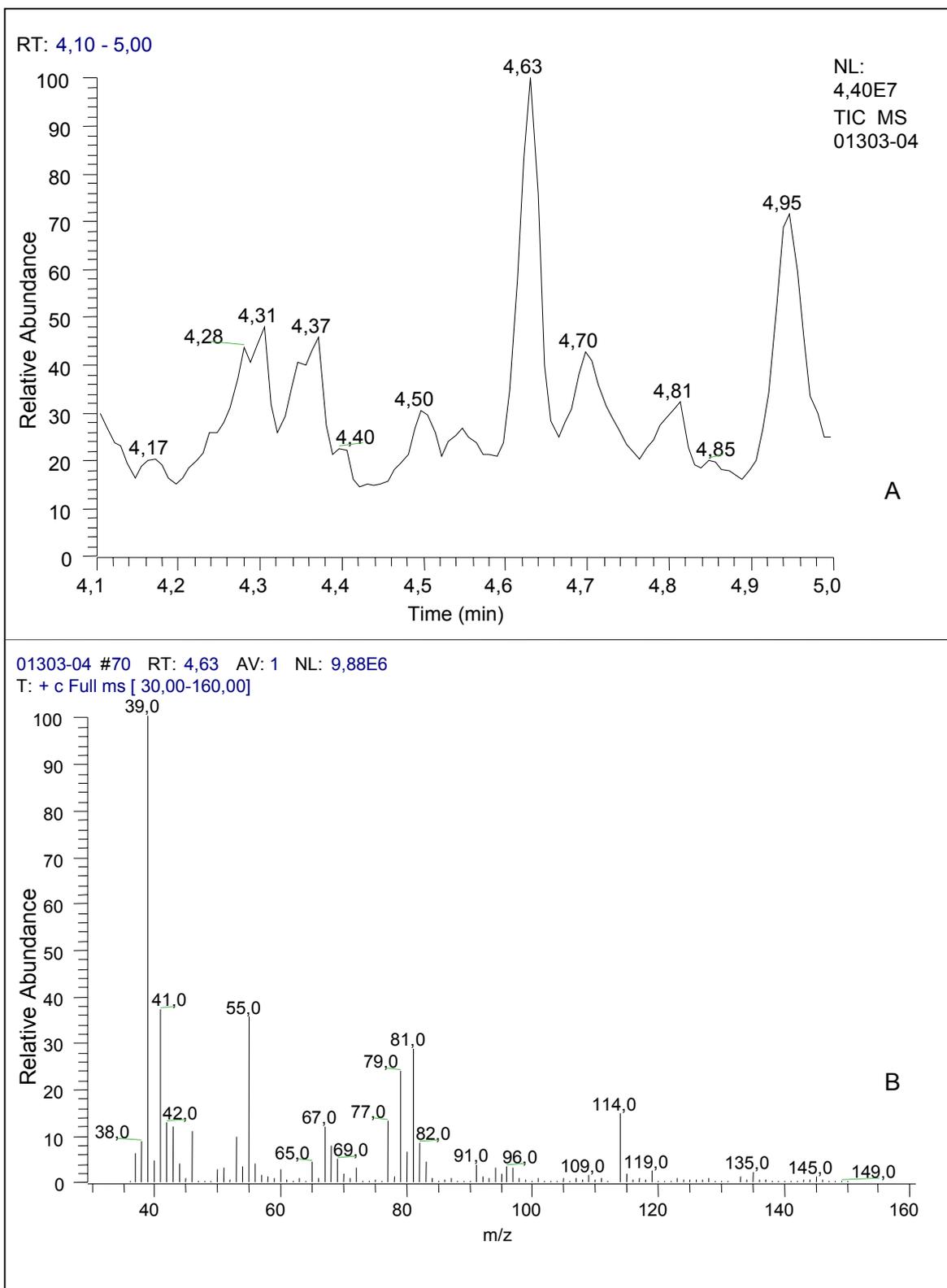


Abbildung 62: Chromatogramm (A) einer Analyse des Kopfsegmentes (1) eines Stabes nach 1-jähriger Bewitterung mit Erdbodenkontakt und Massenspektrum von HDO (B) bei $t_R = 4,63$ min

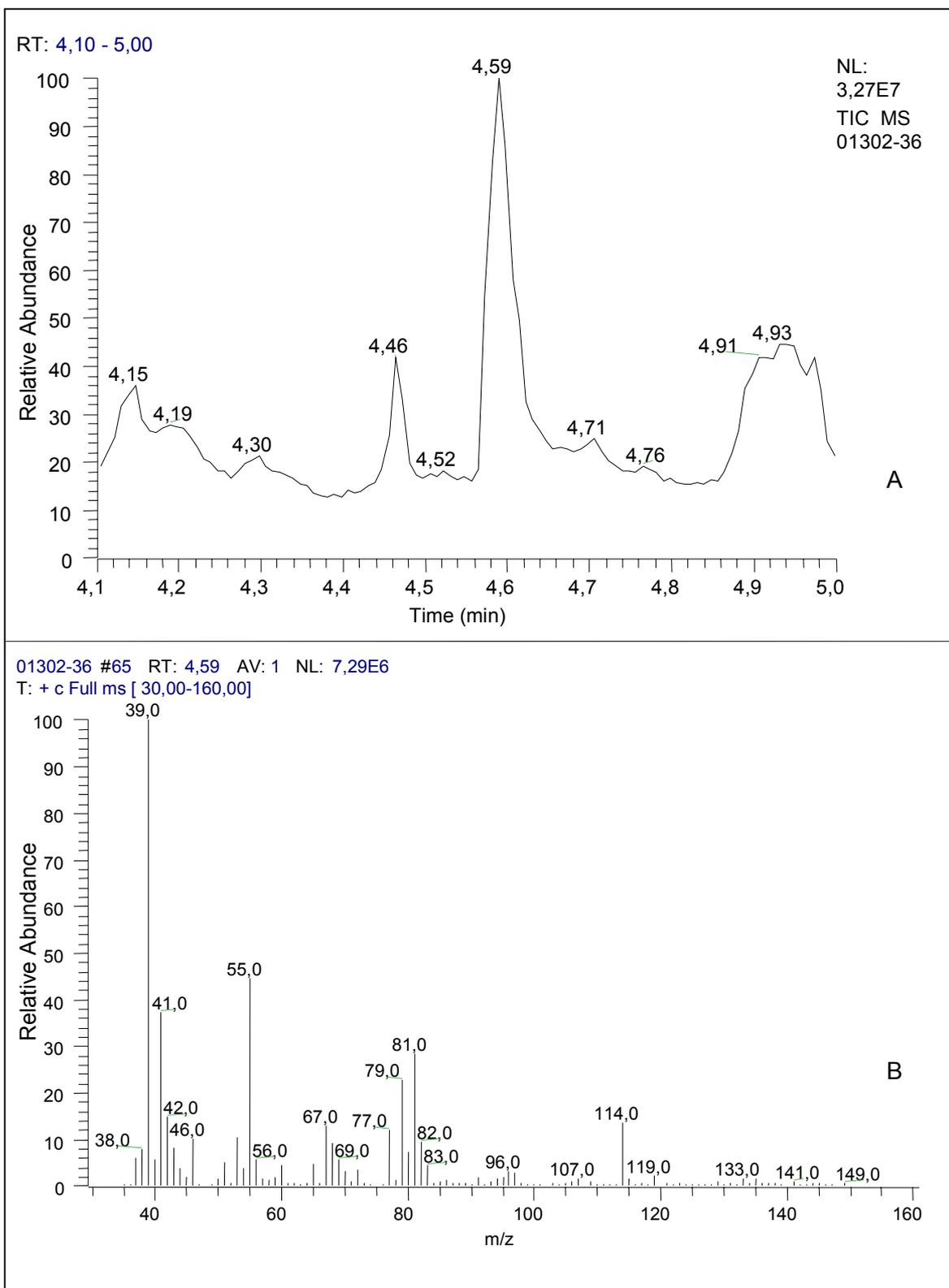


Abbildung 63: Chromatogramm (A) einer Analyse des Erd-/Luftsegmentes (5) eines Stabes nach 1-jähriger Bewitterung mit Erdbodenkontakt und Massenspektrum von HDO (B) bei $t_R = 4,59$ min

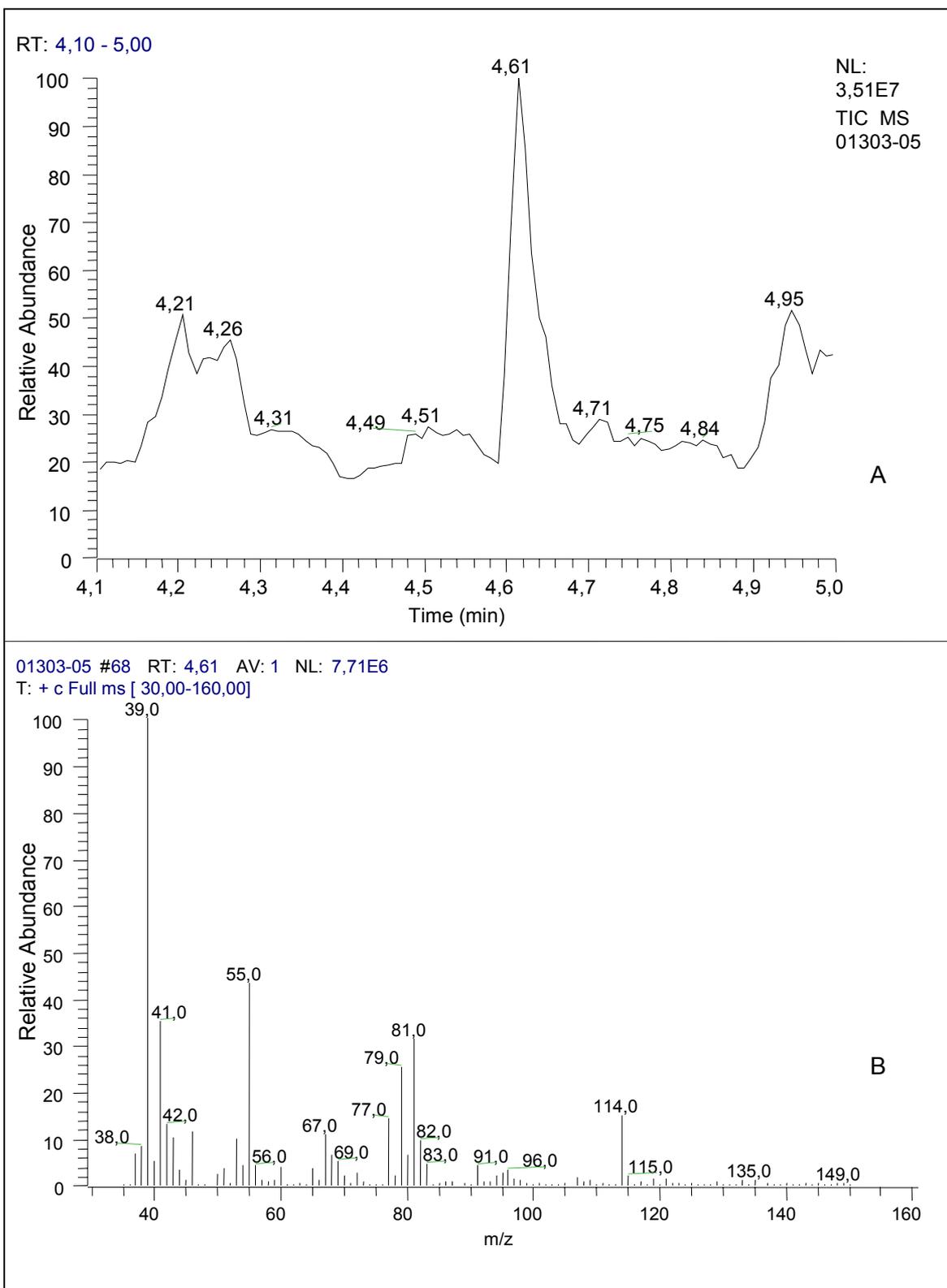


Abbildung 64: Chromatogramm (A) einer Analyse des Fußsegmentes (10) eines Stabes nach 1-jähriger Bewitterung mit Erdbodenkontakt und Massenspektrum von HDO (B) bei $t_R = 4,61$ min

Entsprechend dem Kupferüberschuss in dem Tränkmittel sind die Kupfergehalte in allen Segmenten höher als die HDO-Gehalte, wobei das Wirkstoffverhältnis zwischen 1,3 und 2,2 variiert. Die Stabmitte enthält die geringsten Wirkstoffgehalte für Kupfer und HDO. Eine derartige Wirkstoffverteilung innerhalb einer Probe ist nicht überraschend, da ein identischer Verlauf bereits für andere Holzschutzmittel beschrieben wurde (MELCHER und WEGEN 2000). Die Ergebnisse belegen, dass eine Bestimmung von HDO mittels DTD-GC-MS auch in Proben nach Erdkontakt möglich ist.

3.4.5 Untersuchungen an extrahiertem Holz mittels DTD-GC-MS

Im Zuge der Methodenentwicklung sollte geprüft werden, ob HDO in Holz nach einer Extraktion noch nachweisbar sei. Unter Verwendung der Einzelkomponenten des Extraktionsgemisches sollte deren Einfluss auf das Extraktionsergebnis festgestellt werden, da unter Umständen bei erfolgreicher Extraktion mittels der organischen Phase auch DTD-GC-MS-Untersuchungen von Extrakten erfolgen könnten.

Material und Methode

Eine mit 2%iger Wolmanit[®] CX-SD-Lösung imprägnierte Probe des Formats A mit einer Einbringmenge $E_s = 12,8 \text{ kg/m}^3$ wurde zerspant, in Serien laut Tabelle 29 eingeteilt, konditioniert und die Extraktion entsprechend der Analysenvorschrift von WITTENZELLNER et al. (1999) in zwei Schritten durchgeführt. Vor der Durchführung der Untersuchungen mittels DTD-GC-MS wurden die Späne konditioniert und für die Analysen jeweils ca. 3 mg Späne eingewogen.

Tabelle 29: Extraktionsmittel von Kupfer-HDO im Rahmen der Methodenentwicklung

Serie	Spanmenge [g]	Extraktionsmittel
A	ca. 1,5	ohne (Referenz)
B	2	Extraktionsgemisch 0,05 M NaH_2PO_4 + MeOH (Verhältnis: 45:55)
C	2	50%ige Methanol z.A.
D	2	0,025 M NaH_2PO_4
E	2	0,025 M NaH_2PO_4 bei pH = 2,5 (eingestellt mit H_3PO_4)

Ergebnisse

Nach Extraktion des Holzes mit dem Extraktionsgemisch konnte HDO qualitativ nicht mehr nachgewiesen werden (Abbildung 65 B).

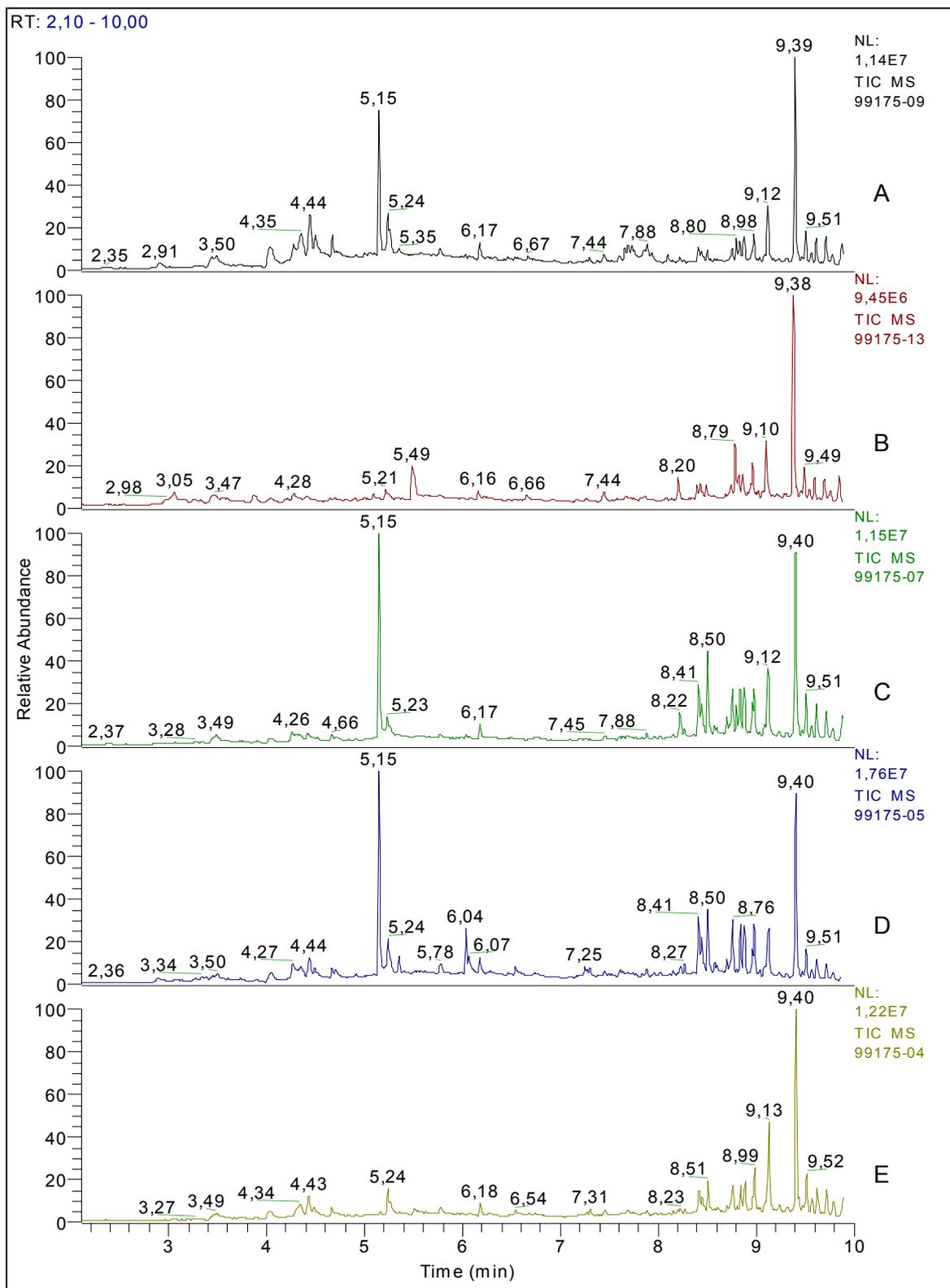


Abbildung 65: Chromatogramme von mit 2%iger Wolmanit® CX-SD-Lösung imprägnierter Proben als Referenz (A) und nach Extraktion mit: Extraktionsgemisch (B), 50%iger MeOH (C), wässriger 0,025 M NaH₂PO₄ (D) und 0,025 M NaH₂PO₄ bei pH = 2,5 (E) bei einer aktuellen Retentionszeit des HDO bei t_R = 5,15 min

Im Gegensatz dazu zeigte die „einfache“ Extraktion unter Verwendung der Einzelkomponenten, dass eine HDO-Identifizierung nach wie vor möglich war (Abbildung 65 C, D). Wurde das Holz jedoch mit einer 0,025 M Na-Dihydrogenphosphat-Lösung bei einem pH-Wert von 2,5 extrahiert (Abbildung 65 E), entsprach das Chromatogramm näherungsweise dem des „Extraktionsgemisches“.

Die Untersuchungen verdeutlichen, dass die organische Phase als alleiniges Extraktionsmittel für HDO nicht geeignet war und somit DTD-GC-MS-Analysen dieser Extrakte ausscheiden. Auch wären DTD-GC-MS-Analysen der weiteren Extrakte nicht ohne zusätzliche Probenvorbereitung durchführbar, da der Wasseranteil in den Extraktionsmitteln zu den in Abschnitt 3.3.4 (Seite 62) genannten analytischen Problemen führen würde.

3.4.6 Untersuchungen zum Nachweis von HDO in Holzwerkstoffen

Bei der Produktion von Holzwerkstoffen, wie Spanplatten oder Sperrholz, werden zum Schutz gegen holzerstörende Pilze auch HDO-haltige Mittel eingesetzt. Diese werden mit der Leimflotte in die Holzwerkstoffe eingebracht. Als HDO-haltiges Produkt kommt lediglich das vom Institut für Bautechnik zugelassene Kaliumsalz in Frage (DIBt 1999). Ein Nachweis von HDO im behandelten Produkt war bisher nicht möglich. Auch liegen keine Erkenntnisse vor, inwiefern eine Extraktion in gleicher Weise, wie von WITTENZELLNER et al. (1999) beschrieben und für Holz angewendet, zum Erfolg führen würde. Das Kalium-HDO stand zwar nicht im Mittelpunkt der vorliegenden Untersuchungen, dennoch wurde bereits in Abschnitt 3.2 (Seite 40) gezeigt, dass mit Kalium-HDO behandeltes Kiefernspiltholz erfolgreich mittels DTD-GC-MS untersucht werden kann. Deshalb sollten erste Erkenntnisse gewonnen werden, ob ein Nachweis von HDO mittels DTD-GC-MS in Holzwerkstoffen erfolgen könne. Unter Verwendung von Platten mit unterschiedlichen Leimsystemen sollten Erfahrungen gesammelt werden, die in der Zukunft als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen können.

Material und Methode

Für Untersuchungen zum Nachweis von HDO in Holzwerkstoffen standen aus Beständen des Instituts für Holzbiologie und Holzschutz HDO-haltige Spanplattensegmente eines Forschungsvorhabens (DIX et al. 1999) zur Verfügung. Vor Bereitstellung der Proben für DTD-GC-MS-Analysen wurden diese nach einer Klimatisierung in 20°C/ 65% rL gedarrt und aufbewahrt (LEITHOFF 2000). Alle Segmente hatten das Maß: 50 mm x 50 mm x 19 mm. Für die HDO-Analysen wurden Streifen von 1 cm abgetrennt, mechanisch zerkleinert

und mittels Retschmühle in Spangut überführt und dadurch homogenisiert. Bis zu den Analysen erfolgte eine Lagerung im Normklima. Es wurden Spanplattentypen folgender Spezifikation untersucht:

Typ S1: Industriespanplatte mit 0,3% Xyligen[®],

Typ S2: Tannin-Formaldehydharz verleimt mit 0,5% Xyligen[®],

Typ S3: Tannin-Formaldehydharz verleimt mit 1,0% Xyligen[®],

Typ S4: Tannin-Formaldehydharz verleimt mit 1,5% Xyligen[®],

Typ S5: Industriespanplatte Phenolharz mit 1,0 - 1,5% Xyligen[®].

Ergebnisse

Bedingt durch den vergleichsweise hohen Gehalt an HDO in den Spanplatten erfolgten die Analysen mit einer Probeneinwaage zwischen 1 und 5 mg. Wie in Abbildung 66 an vier verschiedenen Spanplattentypen beispielhaft gezeigt, konnte HDO ($t_R = 4,66 - 4,68$ min) über die korrespondierenden Massenspektren eindeutig identifiziert werden, auch wenn bei der mit Tannin-Formaldehydharz verleimten Platte mit 1,5% Xyligen[®] die Einwaage aufgrund des hohen HDO-Gehaltes in der Probe lediglich 1 mg betrug.

Diese orientierenden Untersuchungen belegten, dass ein Nachweis von HDO auch in Holzwerkstoffen möglich ist. Für eine Quantifizierung des Wirkstoffes in derartigem Material sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig.

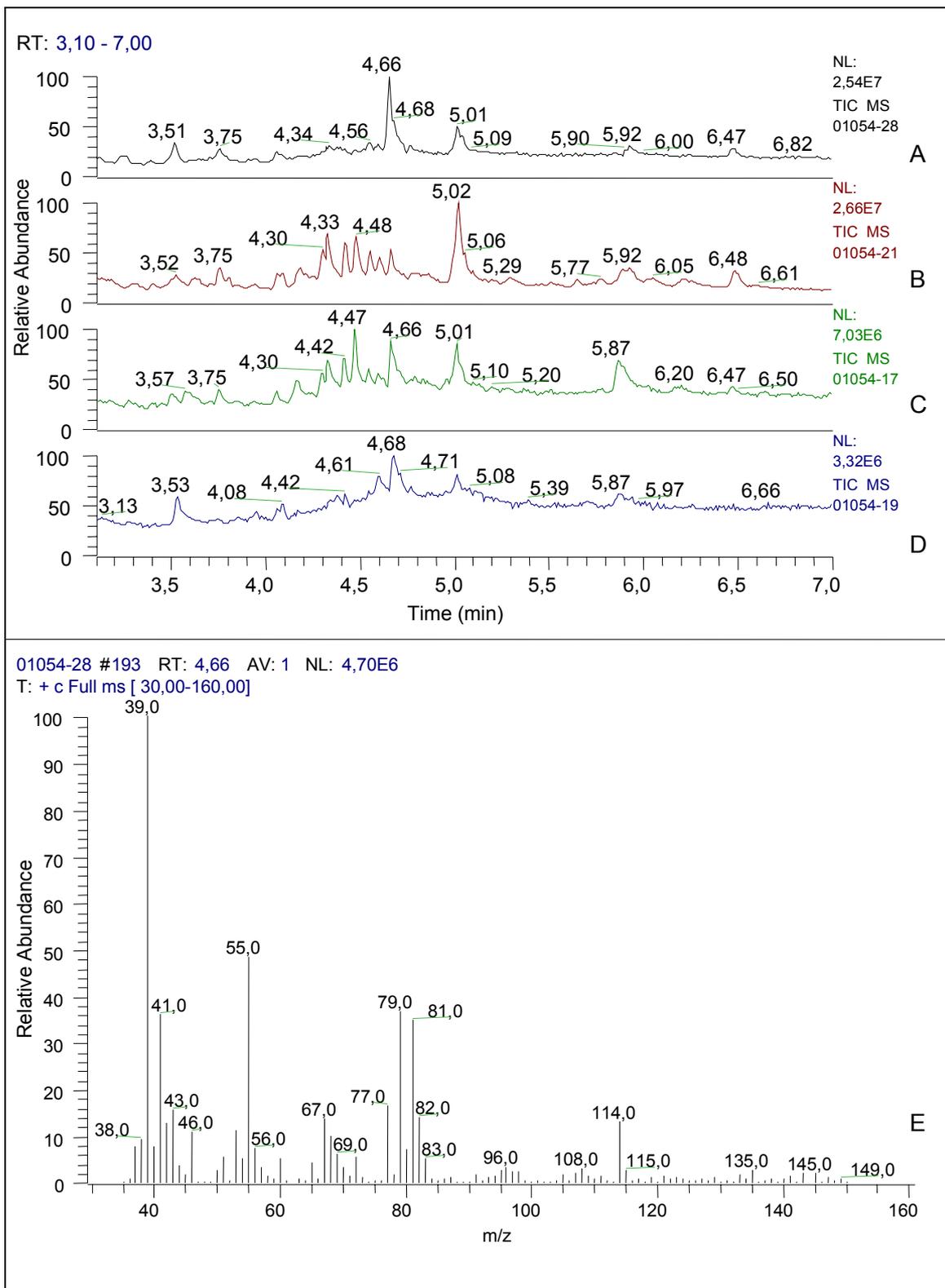


Abbildung 66: Chromatogramme für Xyligen® 25 F-haltige Spanplatten der Typen S1 (A), S2 (B), S4 (C) und S5 (D) sowie das HDO-Massenspektrum bei $t_R = 4,66$ min für die Spanplatte des Typs S1

4 Diskussion

Für einen Nachweis von HDO in der Matrix Holz standen lange Zeit keine Analysenverfahren zur Verfügung, obwohl Kupfer-HDO-haltige wasserlösliche Formulierungen in Deutschland seit 1988 durch das Deutsche Institut für Bautechnik zugelassen sind (GÖTTSCHE und MARX 1989). In der Vergangenheit wurden Kupfer-HDO-haltige Holzschutzmittel im Vergleich zu anderen Präparaten in vielen biologischen und / oder chemischen Untersuchungen geprüft. Die Analytik von HDO war jedoch auf das Machbare beschränkt, oder es wurde gänzlich darauf verzichtet (MARUTZKY 1991; GÖTTSCHE et al. 1992; KLIPP 1994; STEPHAN 1994; RAPP und PEEK 1994; MEHRTENS 1995; EDLUND und NILSSON 1999; ILLNER 2000a). Erste Ergebnisse zur Quantifizierung von HDO in Holz wurden von JOHANSSON et al. (1999) präsentiert, wobei jedoch Angaben zum Analysenverfahren fehlen. GUNSCHERA (2000) betont noch jüngst „... *Die Entwicklung von Analysemethoden für metallorganische Verbindungen ist ... zukünftig ein wichtiger Bereich ...*“.

Um einen Beitrag zur Verbesserung der Analysenmöglichkeiten zu leisten, wurde ein neuer Ansatz für die Bestimmung von HDO in Holz unter Verwendung der Direkten Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie versucht und Untersuchungen mit HDO-haltigem Holz durchgeführt. Hierbei wurden Erkenntnisse zum Eindringverhalten von HDO gewonnen. Da Kupfer-HDO-haltige Holzschutzmittel auch zum Schutz von Holz mit Erdkontakt zugelassen sind (DIBt 2001), haben Untersuchungen zum Verhalten von HDO in Holz bei derartiger Beanspruchung Bedeutung. Hierzu erfolgten Untersuchungen, wobei jedoch nur die Ergebnisse für eine Probe der Versuchsserien dargestellt wurden (Abschnitt 3.4.4.2). Für eine zuverlässige Bewertung des Verhaltens von HDO in Holz mit Erdkontakt wäre jedoch der vollständige Probenumfang der Untersuchung erforderlich. Deshalb wird auf eine Beurteilung oder Diskussion der Ergebnisse verzichtet.

Erläuterungen zum Analysenverfahren erfolgten im Ergebnisteil, soweit es zum Verständnis nachfolgender Untersuchungen erforderlich war. Da jede Analyseverfahren durch bestimmte Leistungsparameter gekennzeichnet ist und sich hieraus bestimmte Anwendungsbereiche ergeben, werden im Folgenden die möglichen verschiedenen Problemfaktoren aufgegriffen und die Methode hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit gewertet. Entscheidende Kriterien für die Auswahl einer Analyseverfahren sind nach MARR et al. (1988):

- Selektivität,
- Richtigkeit und Genauigkeit,
- Empfindlichkeit,
- Störfaktoren,
- Zeitaufwand,
- Kosten und Ausrüstung,
- Personelle Anforderungen und der
- Anwendungsbereich.

Hinsichtlich dieser Kriterien soll eine methodische Betrachtung und Bewertung der neuen Methode zur Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS erfolgen.

Selektivität

Unter Selektivität ist nach MARR et al. (1988) in erster Linie die „Trennung der Komponenten“ zu verstehen, wofür sich chromatographische Methoden allgemein anbieten. An die Trennung der Substanzen schließt sich die **Identifizierung** an. Im Falle eines Massenspektrometers als Detektor ist dies vergleichsweise einfach. Durch die Interpretation von Massenspektren kann zunächst das Aufklären von Strukturelementen erfolgen, wodurch dann ein Postulieren von Molekülstrukturen möglich wird (McLAFFERTY und TUREČEK 1995). In vielen Fällen bieten Spektrenbibliotheken bereits eine Hilfe, was an einem Beispiel einer eigenen Untersuchung verdeutlicht werden soll. Die Abbildung 67 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm für Kiefernspiltholz, wobei neben der Zielsubstanz HDO weitere Signale erhalten wurden. Für die Signale mit den Nummern 1 bis 4 wurden die Massenspektren ausgewertet und sehr gute Übereinstimmung mit Spektren der Bibliothek erzielt. Das Massenspektrum des Signals Nummer 1 ist hierbei eindeutig auf α -Pinen zurückzuführen. Dieses Monoterpen kommt im Terpentinöl heimischer Kiefern mit etwa 70% vor (HOLZ-LEXIKON 1988, S. 398) und konnte bereits, wie von FENGEL und WEGENER (1984) aufgeführt, in vielen Nadelhölzern, wie Tanne, Fichte, Douglasie und Kiefer nachgewiesen werden. Ein Vergleich zwischen den Massenspektren des erhaltenen Signals (1 c) mit dem Referenzspektrum (1 a) bei Unterschieden entsprechend Abbildung (1 b) verdeutlicht die starke Übereinstimmung zwischen den Spektren. Zu berücksichtigen ist, dass die im Referenzspektrum enthaltenen Fragmente $m/z = 27$ und 29 bei der Analyse nicht erfasst wurden. Auch das Auftreten von Carbonsäuren (Signale 2, 3 und 4), wie aus Abbildung 68 hervorgeht, ist nicht verwunderlich (vgl. FENGEL und WEGENER 1984). Die Auswertung derartiger Signale war zwar nicht Gegenstand dieser Arbeit, es wird dennoch aus diesem

Beispiel deutlich, dass mittels DTD-GC-MS-Technik Substanzen des Holzes identifiziert werden können. So ist ebenfalls denkbar, dass in mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz Begleitstoffe der Tränklösungen, wie Lösevermittler, identifiziert und deren Verweildauer im Holz untersucht werden könnten.

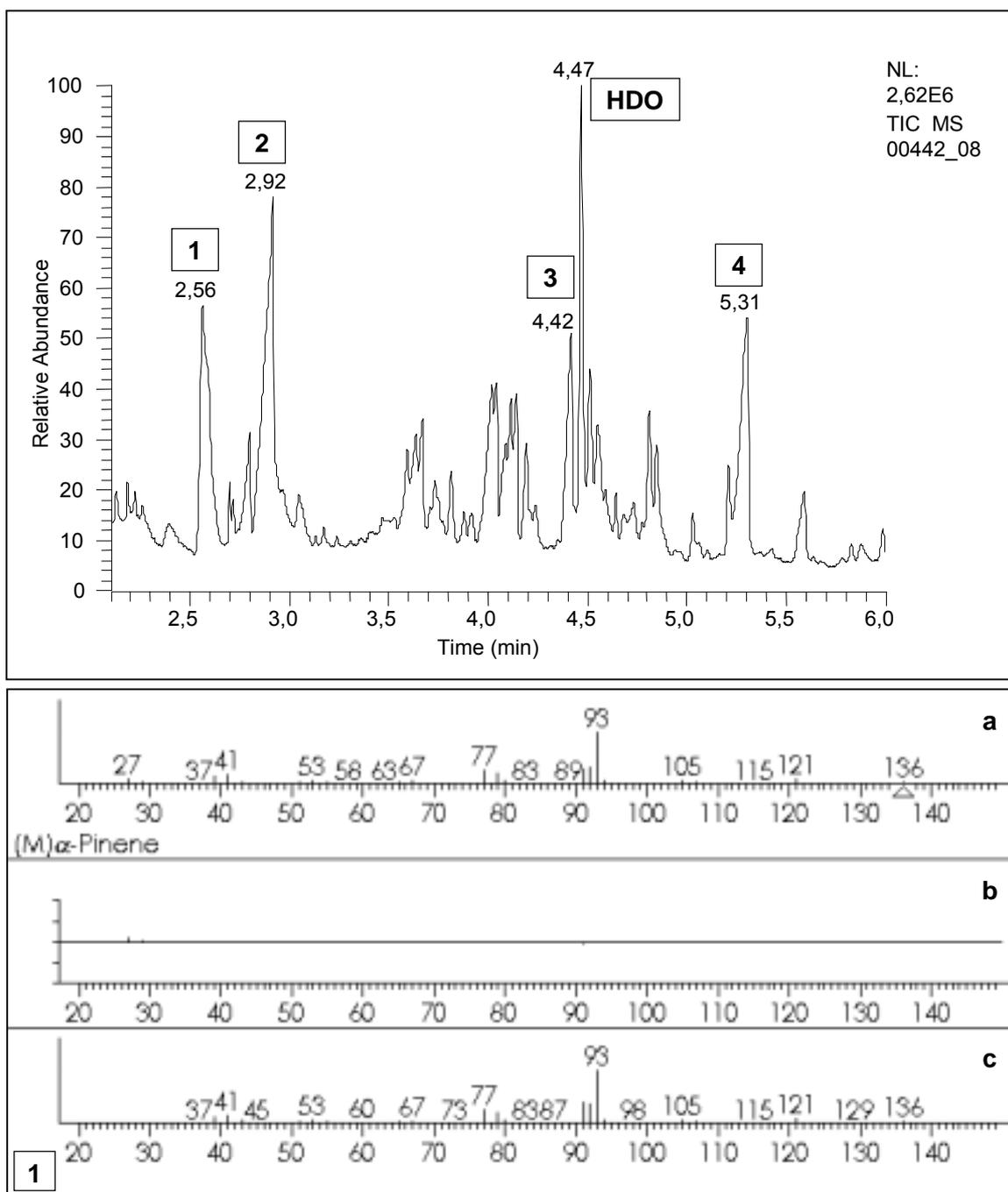


Abbildung 67: Chromatogramm HDO-haltigen Kiefernspiltholzes (oben) und Massenspektren (unten) des Signals 1 (c) bei Vergleich (b) mit dem Massenspektrum von α -Pinen (a) der Spektrenbibliothek

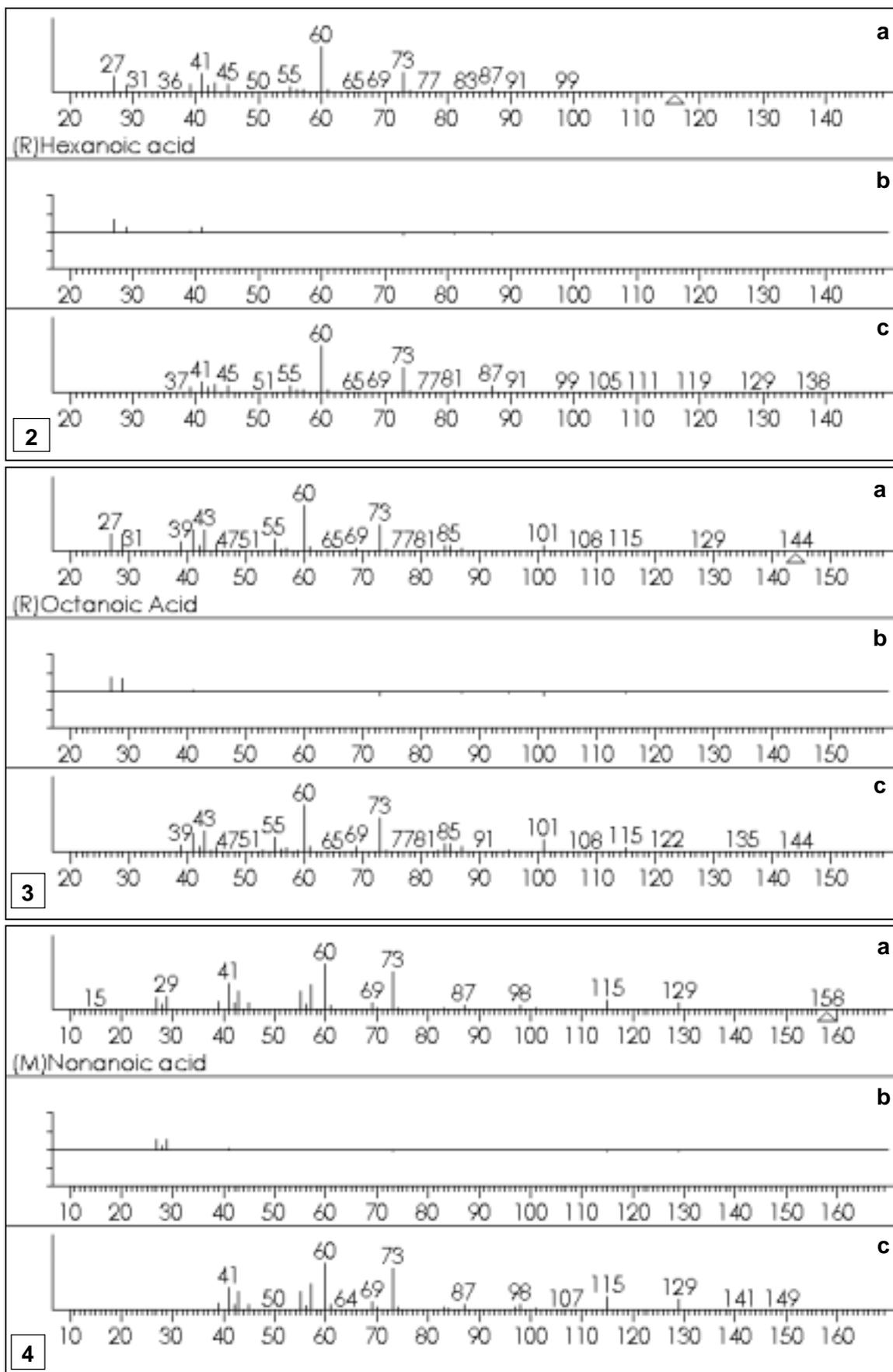


Abbildung 68: Massenspektren der Signale 2, 3 und 4 (jeweils c) entsprechend Abbildung 67 bei Vergleich (jeweils b) mit Massenspektren von Carbonsäuren (jeweils a) der Spektrenbibliothek

Hinsichtlich einer Identifizierung von HDO war es zunächst nicht verwunderlich, dass die verwendete Spektrenbibliothek (NIST 1999) kein Referenzspektrum enthielt. Zwar sind in der Bibliothek ca. 110.000 Verbindungen aufgeführt, demgegenüber waren jedoch bereits im Jahr 1990 etwa 7 Millionen chemische Verbindungen, mit einem 2%igen Anteil anorganischer Verbindungen (RÖMPP 1995, S. 3136), bekannt. Allein im Jahr 2000 kamen ca. 900.000 Verbindungen hinzu, und die Gesamtzahl stieg auf 18 Millionen (CAS 2001). Weiterhin war für Kupfer-HDO nicht zu erwarten, dass der organische Teil des Salzes ohne weiteres gaschromatographisch untersucht werden konnte.

Die Erfassung des Massenspektrums von HDO erfolgte unter Verwendung des Kupfer-HDO-Feststoffes (vgl. Abbildung 13, Seite 37), wobei ein Mechanismus zur Bildung von HDO vorgeschlagen wird (Abbildung 14, Seite 39). Zur Identifizierung erfolgte die **Aufzeichnung der Chromatogramme** als sogenannte Totalionenstrom-Chromatogramme, wobei die Geräteparameter des Massenspektrometers in Anlehnung an McLAFFERTY und TUREČEK (1995) gewählt wurden. Diese empfehlen, dass der Massenbereich von $m/z = 26$, wenn möglich sogar von $m/z = 12$, bis deutlich über dem erwarteten Molekulargewicht der Zielsubstanz durchgeföhren werden sollte. Die obere Grenze der Massenaufzeichnung mit $m/z = 150$ konnte aus der Zielsubstanz abgeleitet werden. Mit der Kenntnis des Massenspektrums von HDO war ein Nachweis von HDO in KiefernspIntholz, Kiefernkerneholz, Fichtenholz sowie in Holzwerkstoffen möglich. Bei den Holzuntersuchungen wurden zwar ebenfalls die Intensitäten für alle Massenfragmente erfasst, die Startmasse jedoch mit $m/z = 35$ festgelegt und entsprechend HÜBSCHMANN (1996) ausgenutzt, dass „... das Aussehen eines GC/MS-Chromatogrammes ... mit den darin abgebildeten Peakintensitäten ... stark vom aufgezeichneten Massenbereich abhängig (ist) ...“. Das Heraufsetzen der Startmasse erfolgte mit dem Ziel, den unspezifischen Untergrund nicht zu erfassen und eine niedrigere Grundlinie zu erhalten. Die Festlegung einer verkürzten Laufzeit des Massenspektrometers ergab ein „Ausblenden“ von Nicht-Zielsubstanzen, wodurch das Chromatogramm nahezu ausschließlich die Informationen der Zielsubstanz enthält. Dies hatte zur Folge, dass HDO das Basissignal im Chromatogramm auch bei vergleichsweise geringem HDO-Gehalt in Holz darstellte und hierdurch die Auswertung vereinfacht wurde. Aus praktischer Sicht wird hiermit auch der Speicherbedarf vermindert, da die Dateigröße von ca. 700 auf 50 kB reduziert wird. Dies kommt bei großen Datenmengen und einer vorgeschriebenen Archivierung der Analysendaten entsprechend der „Grundsätze der Guten Laborpraxis“ (GLP) durchaus zum Tragen (vgl. EG 1999).

Weiterhin zeigte sich, dass durch angepasste chromatographische Parameter eine Trennung der Zielsubstanz von holzeigenen Substanzen erfolgt und hierdurch die Selektivität der Methode gegeben ist, die eine Identifikation von HDO auch in der Matrix Holz ermöglicht.

Richtigkeit und Genauigkeit

Neben der Identifikation der Substanz muss für quantitative Analysen gewährleistet sein, dass diese mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden können. Die Voraussetzungen für quantitative Analysen mittels Gaschromatographie beschreibt OTTO (1995) mit „... *Die zu quantifizierenden Substanzen müssen ausreichend getrennt und richtig zugeordnet sein ...*“, worauf bereits im vorhergehenden Abschnitt eingegangen wurde, und ferner „... *Eine vollständige bzw. reproduzierbare Verdampfung der Probe ...*“.

Neben diesen Faktoren gilt für die Bestimmung von HDO in Holz mittels DTD-GC-MS eine weitere wichtige Voraussetzung: Die Verfügbarkeit von Referenzmaterialien. Zur Bestimmung von Holzschutzmitteln in Holz sind diese jedoch meist noch nicht verfügbar, obwohl sich mit dieser Problemstellung bereits Fachgruppen und andere beschäftigen (vgl. BECKER 2000). Auch für die Bestimmung von HDO in Holz standen weder Referenzmaterialien noch Standardproben zur Verfügung. Da für eine **Quantifizierung** des Wirkstoffes in Holz mittels DTD-GC-MS die Methode des externen Standards gewählt wurde (vgl. Abschnitt 3.3), war die eigene **Herstellung von Standardproben** notwendig. Bezüglich einer Tränkung des Holzes mit HDO-haltigen Lösungen bestanden folgende Anforderungen:

- Homogenes Probenmaterial muss zur Verfügung stehen.
- Mögliche Konzentrationsänderungen der Tränklösung infolge des Kontaktes mit Holz müssen erfasst werden.

Erstgenanntes ist zum großen Teil ein versuchstechnisches, zweitgenanntes ein analytisches Problem. Für die Herstellung von **homogenem Probenmaterial** bildet die vollständige Durchtränkung des Materials eine wichtigste Voraussetzung. In der Literatur sind für verschiedene Holzarten die anatomischen, morphologischen und chemischen Eigenschaften und deren Einflüsse auf die Tränkbarkeit beschrieben (vgl. LIESE 1956; HACKBARTH 1974; BAUCH et al. 1983; LIESE und DUJESIEFKEN 1986; BELLMANN 1988). Um unabhängig von anatomischen und morphologischen Eigenschaften eine Vollzelltränkung zu erreichen, wurden mit dem Probenformat 4 mm x 30 mm x 80 mm ein großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis gewählt. Hierbei wurden für die eingesetzten

Holzarten Einbringmengen zwischen 650 und 700 l/m³ erzielt. Für Kiefernspiltholz war dies bereits nach kurzer Trändauer erzielt, wobei die Ursachen in seiner sehr guten Permeabilität liegen (BAUCH et al. 1983). Auch für Kiefernkerneholz und Fichtenholz wurden Einbringmengen vergleichbar mit Kiefernspiltholz erreicht, auch wenn diese als „schwer tränkbar“ bis „sehr schwer tränkbar“ gelten (DIN EN 350-2 1994). Diese hohen Einbringmengen beruhen auf dem Probenformat und den gewählten Tränkparametern.

Eine weitere Voraussetzung für eine Kalibrierung des DTD-GC-MS Systems bildete die Bestimmung von möglichen **Konzentrationsänderungen** in der Tränklösung als Folge des Kontaktes mit Holz. Auch im praktischen Tränkprozess können derartige Konzentrationsänderungen auftreten, wie BUCHWALD und METZNER (1977) am Beispiel von CKF-Imprägnierlösungen oder GÖTTSCHE (1982) bei Imprägnierung im Nichtdruckverfahren durch Entmischungen von CKB-Salzen zeigten. Laut GÖTTSCHE und MARX (1989) waren Kupfer-HDO-haltige Imprägnierlösungen jedoch stabil. Bisher liegen keine Kenntnisse über Änderungen der Wirkstoffkonzentration aus dem Praxisbetrieb vor. Dem hingegen belegten die Tränklösungsanalysen, sowohl für Kupfer als auch für HDO, Konzentrationsabnahmen, die zuvor Beschriebenes jedoch nicht in Frage stellen, sondern auf dem Versuchsaufbau beruhen können. Für eine homogene Durchtränkung des Holzes sind Tränkmittelaufnahmen von 600 - 700 l/m³ bei Kiefernspiltholz zu erzielen. Um definierte Mengen an Wirkstoff in das Holz einzubringen, bleibt lediglich die Möglichkeit die Lösungskonzentration entsprechend einzustellen. Für die Untersuchungen wurden deshalb sehr geringe Lösungskonzentrationen von 0,01% an verwendet, auch wenn diese für die Praxis untypisch sind. Die Ausfällung des Kupfer-HDO im Holz beruht auf einer Absenkung des pH-Wertes der Lösung vom Basischen zum Sauren. Bei derartig verdünnten Lösungen liegt der pH-Wert bereits nahe dem vom Wasser, wodurch eine Spontanfixierung begünstigt werden kann, die zur Konzentrationsabnahme führt. Um geringfügige Änderungen analytisch zu erfassen, wurde deshalb ein geringes Tränklösungsvolumen eingesetzt, wobei Konzentrationsänderungen von 1 mg/l für HDO noch erfasst und rechnerisch berücksichtigt wurden.

Somit konnten die gestellten Anforderungen bei der Herstellung von Referenzmaterialien erfüllt werden. Diesbezüglich ergibt sich für die Zukunft als weiteres Problem die Frage der Haltbarkeit der Standardproben. Infolge möglicher Alterungsprozesse (RÖMPP 1995 S.129) muss die Dauer einer Verwendungseignung geprüft werden. Dies könnte

beispielsweise durch neue Standards und ihren Vergleich mit den „alten“ Standards erfolgen.

Hinsichtlich der von OTTO (1995) aufgeführten **Verdampfung der Probe** wurde festgestellt, dass unter den gewählten Versuchsparametern keine vollständige Überführung der Zielsubstanz in die Gasphase erfolgt, wobei durch Verlängerung der Thermodesorptionsphase nur geringfügig mehr HDO freigesetzt werden kann. Dies ist aufgrund des postulierten Mechanismus zur HDO-Bildung erklärlich, denn die Thermodesorptionsrate wird durch die Verfügbarkeit von Wasser im Probenmaterial beeinflusst. Allerdings ist die Erhöhung des Feuchtegehaltes durch den negativen Einfluss des Wassers auf das Gerät limitiert.

Die Ergebnisse belegten, dass HDO bei den gewählten Versuchsparametern reproduzierbar verdampft. Die Erstellung einer **Kalibrierung für Kiefernspiltholz** erfolgte auf Basis der Peakfläche des HDO-Massenfragments $m/z = 114$, das als spezifisch für HDO identifiziert wurde, während dies für die intensitätsstärksten Signale im Massenspektrum des HDO ($m/z = 39, 41, 55$) nicht gilt. Alle Kalibrierungen für Kiefernspiltholz im Bereich von 40 - 550 mg/kg ergaben lineare Kalibrierfunktionen mit hohen Korrelationskoeffizienten und belegten die Praktikabilität dieser Verfahrensweise. Bei Mehrfachmessungen zeigte sich für Kiefernspiltholz eine gute Reproduzierbarkeit mit Standardabweichungen von unter 10% bis maximal 20%, was jedoch auch andeutet, dass eine gewisse Inhomogenität des Materials trotz guter Durchtränkung und Mahlen nicht zu vermeiden war. Grund hierfür ist möglicherweise die mit nur 10 mg geringe Probenmenge, denn je geringer der analysierte Anteil einer Probe ist, desto schwieriger wird die Erfassung eines repräsentativen Messwertes für die gesamte Probe. Zugleich wurde auch deutlich, dass ein Mahlen des Probenmaterials keine ausreichende Homogenisierung ergibt und somit verbessert werden sollte. Dies könnte durch sogenannte Homogenisatoren (RÖMPP 1995, S. 1845) geschehen.

Die quantitativen Untersuchungen zum Nachweis von HDO in Holz zeigten jedoch eine starke **Abhängigkeit der Kalibrierung vom Holztyp**. So waren für Kiefernspiltholz, Kiefern kernholz und auch für Fichtenholz jeweils eigene Kalibrierungen zu erstellen. Als Ursache scheiden Wechselwirkungen zwischen HDO und Geräteeinheiten aus, da sowohl die Retentionszeit und als auch das Massenspektrum von HDO von der Probenmatrix unbeeinflusst blieben. Vielmehr können die Intensitätsunterschiede in den morphologischen und/oder chemischen Eigenschaften des Untersuchungsmaterials begründet sein. Da unter den gewählten Versuchsparametern aus Kiefernspiltholz keine

vollständige HDO-Freisetzung erfolgte, ist anzunehmen, dass der maßgebliche Teil des thermodesorbierten HDO's von den Oberflächen des gemahlene Probenmaterials resultierte. Dieser Teil sollte aufgrund gleichartiger Probenvorbehandlung von dem Holztyp unabhängig sein. Ein Teil des HDO's könnte auch aus dem Inneren der Probe freigesetzt werden, wobei in Abhängigkeit von der Struktur des Untersuchungsmaterials unterschiedliche Mengen in die Gasphase gelangen. Im Vergleich zu Kiefern Splintholz wäre demzufolge für schwer tränkbar Hölzer der aus dem Inneren der Probe freigesetzte Anteil verringert, verbunden mit entsprechend geringeren Signalintensitäten. Während für Fichtenholz ein derartiger Trend festzustellen war, wurden jedoch für Kiefern kernholz im Vergleich zu Splintholz höhere Intensitäten gefunden. Morphologische Eigenschaften des Holzes sind daher keine entscheidende Ursache für die Abhängigkeit der Kalibrierungen vom Holztyp.

Wahrscheinlicher für die Intensitätsunterschiede sind chemische Ursachen, hervorgerufen durch Holzinhaltstoffe oder den pH-Wert des Holzes. So könnten Aziditätsunterschiede eine unterschiedliche Verfügbarkeit von Protonen bedingen und damit die Bildung des HDO's entsprechend des postulierten Mechanismus beeinflussen. Die pH-Werte bei Kiefer und Fichte ähneln sich allerdings (GROSSER und TEETZ 1985a; b; SCHEIKL 1994; DIX und ROFFAEL 1997), auch wenn für Fichte vergleichsweise größere Schwankungsbreiten bestehen (WAGENFÜHR 1985). Deutliche Unterschiede zwischen den Untersuchungsmaterialien bestehen jedoch hinsichtlich der Holzinhaltstoffe, wie auch durch die qualitativen Unterschiede in den Chromatogrammen deutlich wird (vgl. Abbildungen 16 bis 18, Seiten 35-37). So könnten bei der Thermodesorption Substanzen des Holzes die HDO-Bildung entsprechend Abbildung 14 (Seite 39) fördern bzw. hemmen, wobei dies über Säure- / Base-Reaktionen entsprechend dem „Hard and Soft Acids and Bases“ - Prinzip von Pearson (WIBERG 1985) zu erklären wäre. Für eine mögliche Identifizierung der beeinflussenden Substanz(en) sind weitergehende Untersuchungen erforderlich.

Empfindlichkeit

OTTO (1995) und HÜBSCHMANN (1996) beschrieben Empfindlichkeit in gleicher Weise als Anstieg einer linearen Kalibrierfunktion. Eine hohe Empfindlichkeit beruht demzufolge bei sehr guter Reproduzierbarkeit von Messergebnissen auf kleinen Konfidenzintervallen. Nach MARR et al. (1988) ist Empfindlichkeit hingegen lediglich definiert als diejenige „... *Mindestmenge an Analyt, die erforderlich ist, damit ein zahlenmäßig greifbares Signal erhalten werden kann ...*“ und sie meinen somit die Nachweisgrenze. Für hochwirksame und spezifische Holzschutzmittel sinken die Einbringmengen, woraus sich die Anforderung nach geringen Nachweisgrenzen ergibt. GUNSCHERA (2000) beschrieb

diese Problemstellung und hob die Ursachen für die Schwierigkeiten einer Elementanalyse in der Holzmatrix hervor, „... da die Elementkonzentrationen im natürlichen Holz vor Behandlung stark schwanken können und im Falle der Verwendung metallorganischer Verbindungen in manchen Fällen die Menge der zusätzlich in das Holz eingebrachte Elemente nicht wesentlich höher sind ...“. Dies wird auch durch einen Vergleich der erforderlichen Wirkstoffeinbringmengen für Holzschutzmittel verschiedener Klassen unterstrichen. So haben bei Verwendung des behandelten Holzes in der Gefährdungsklasse 4 (DIN 68800-3 1990) neben Steinkohlenteer-Imprägnierölen nur Holzschutzmittel mit Kupfer als Wirkstoff eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung (DIBt 1999), da durch Kupfer ein wirksamer Schutz von Holz auch im Erdkontakt besteht (METZNER und BELLMANN 1976), auch wenn sogenannte „kupfertolerante Pilze“ bekannt wurden (vgl. LIESE, J. 1954; COLLETT 1992; STEPHAN 1994; SCHMIDT und MORETH 1996). Die erforderlichen Einbringmengen an Wirkstoff in das Holz unterscheiden sich hierbei zwischen den bauaufsichtlich zugelassenen Holzschutzmitteln mehr oder minder (Abbildung 69).

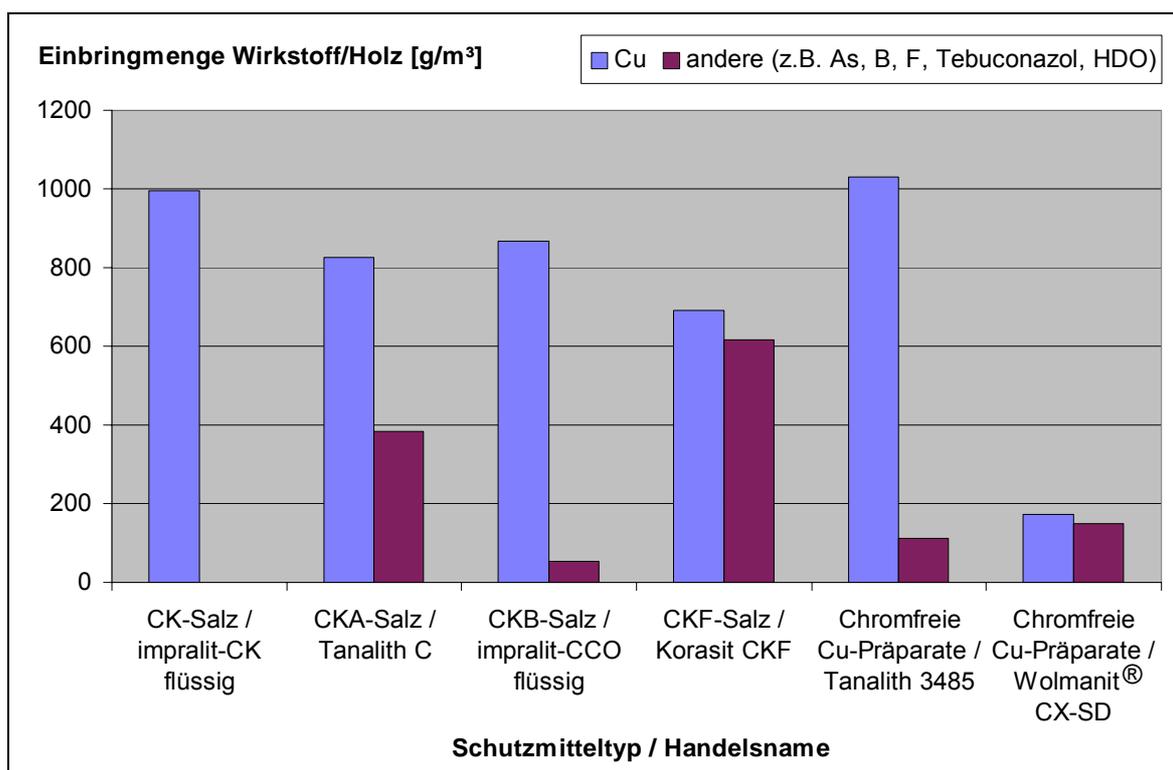


Abbildung 69: Erforderliche Einbringmengen an Wirkstoff(en) bei Verwendung des Holzes entsprechend Gefährdungsklasse 4, berechnet auf Basis der Einbringmengen an Schutzsalz und der Wirkstoffzusammensetzung des Holzschutzmittels für ausgewählte Holzschutzmittel verschiedener Schutzmitteltypen (As: Arsen; B: Bor; F: Fluor)

Aus dem Vergleich in Abbildung 69 wird deutlich, dass für ein chromfreies Cu-Präparat auf Kupfer-HDO-Basis weitaus geringere Wirkstoffeinbringmengen realisiert werden müssen, als bei den anderen Produkten. Für Kupfer kommt hinzu, dass es in Kupfer-HDO-haltigen Formulierungen in Form zweier Verbindungen enthalten ist (vgl. Tabelle 4, Seite 13) und somit lediglich eine Bestimmung des Gesamtkupfergehaltes erfolgt. Eine Zuordnung des Kupfers zu einer der beiden Verbindungen scheidet aus (GUNSCHERA 2000) und ist in den meisten Fällen nicht notwendig. Wird der Nachweis von organischen Verbindungen als solche in Holz betrachtet, kommt zu der vergleichsweise geringen Wirkstoffkonzentration erschwerend hinzu, dass meist wenige Kenntnisse hinsichtlich der Fixierung der Wirkstoffe in Holz vorliegen. Dies gilt auch für Kupfer-HDO, wobei eine Ausfällung des Wirkstoffes in der Zellwand wahrscheinlich ist.

Mittels DTD-GC-MS konnte HDO zweifelsfrei in Holz identifiziert werden, wobei der minimal nachgewiesene HDO-Gehalt 7 mg/kg Holz betrug. Dies entspricht bei einer Rohdichte für Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) von 520 kg/m³ (DIN EN 350-2 1994) einem Gehalt von 3,64 g/m³. Durch eine Einzelmassenregistrierung könnte die Empfindlichkeit gesteigert (HÜBSCHMANN 1996) und somit geringere Gehalte in Holz nachgewiesen werden. Da hierbei jedoch alle weiteren Informationen verloren gehen, bedarf eine Substanzidentifizierung dann einer zusätzlichen Absicherung durch ein Massenspektrum (HÜBSCHMANN 1996).

Störfaktoren

Auch wenn bei Einsatz der DTD-GC-MS-Gerätetechnik holzeigene Substanzen in die Gasphase gelangten, konnten mögliche Störungen durch geeignete Chromatographieparameter weitgehend ausgeschlossen werden. Einen als kritisch einzuschätzenden Faktor stellt Wasser dar. Einerseits hat Wasser als möglicher Reaktionspartner bei der Bildung des HDO eine Bedeutung, andererseits ist Wasser aus technischer Sicht negativ für das verwendete Gerät und sollte nicht in das System gelangen. Bei Untersuchungen von Holz lässt sich Wasser aufgrund des hygroskopischen Verhaltens des Materials nicht vollständig ausschließen. Auch gelangt bei einem Probenwechsel durch das Öffnen der Injektoreinheit Wasser als Luftfeuchte in das System. Dessen Einfluss wird durch Stabilisierungsphasen des Gerätes minimiert. Es gibt jedoch bereits Geräte, die während der Analyse das Wassersignal ($m/z = 18$) zur Bestimmung des Wassergehaltes nutzen (MATZ und SCHRÖDER 2001).

Da die Feuchte des Probenmaterials die Signalintensität und damit die HDO-Detektion stark beeinflusst, ergeben sich wesentliche Auswirkungen auf die Analysendurchführung.

Für quantitative Analysen müssen die Standards und das unbekannte Probenmaterial die gleiche Feuchte haben. Die einfachste Möglichkeit stellt die Lagerung im Labor dar, da die Feuchte auch bei Bestückung der Probenständer bis zur Durchführung der Analyse konstant gehalten wird. Stehen Klimakammern zur Verfügung, sollten diese genutzt werden. Standards und Proben könnten auch in einem verschlossenen Gefäß über Flüssigkeiten gelagert werden (SCHNEIDER 1960). Unabhängig von dem Ort der Lagerung erfordert das Einstellen der Probenfeuchten höheren Zeitaufwand. Für eine Bestimmung der aktuellen Feuchte von Probenmaterial und Standards bietet sich ein Darren eines Teils des Probenmaterials an, wodurch jedoch weiteres Ausgangsmaterial benötigt würde. Auch wären Wägungen während der Lagerung möglich, mit Erreichen der Gewichtskonstanz als Entscheidungskriterium.

Zeitaufwand

Der Zeitaufwand für die Analysen wird meist weniger durch die Analyse selbst als vielmehr durch den Umfang der Probenvorbereitung bestimmt. Somit bietet sich der Einsatz der DTD-GC-MS-Technik generell an, da eine „direkte“ Analyse des Feststoffes Holz erfolgt, wobei sich die Probenvorbereitung für einen **Nachweis** auf die Entnahme eines Probenpanes beschränkt. Hieraus wird deutlich, dass ein Nachweis von HDO selbst in der komplexen Matrix Holz einfach und schnell durchgeführt werden kann. Die Zeitdauer von Analysenvorbereitung bis zum Ergebnis beträgt maximal 10 Minuten.

Für **Bestimmungen** ist durch die Herstellung der Standards, das Homogenisieren der Proben, die Kalibrierung des Systems und die Notwendigkeit von Mehrfachanalysen ein erheblich größerer Aufwand erforderlich. Ein Nachteil der DTD-GC-MS-Technik gegenüber der HPLC ist, dass eine Probenverdünnung erschwert ist, so dass in Abhängigkeit vom Schutzmittelgehalt unter Umständen Geräteeinstellungen geändert und neue Kalibrierungen erfolgen müssen.

Ausrüstung und Kosten

Im folgenden sollen die Geräteeinheiten DTD und GC-MS hinsichtlich ihrer Praktikabilität und Robustheit bewertet werden. Die spezielle Injektortechnik, die **DTD**, ermöglichte die Analyse von Feststoffen auf einfachem Weg. Hierbei haben sich die Liner mit der eingesetzten Glasfritte für Holzspäne sehr gut bewährt. Da die Liner mit ca. 20,- € je Stück teuer sind, sollten sie nach Reinigung wieder verwendet werden. Bei Öffnen der mit Bördelkappen versehenen Liner ergab sich ein durch Glasbruch verursachter geringer Schwund. Das Untersuchungsmaterial kann nach der Analyse leicht ausgeschüttet werden, wenn es nicht zu fein gemahlen ist. Hierbei verbleiben keine sichtbaren

Bestandteile im Liner. Auch Untersuchungen von Flüssigkeiten sind durch die Verwendung von Mikroviales, die in die Liner eingesetzt werden, prinzipiell möglich. Ebenfalls bieten sich Mikroviales für Feststoffanalysen, wie Kristalle, an, wodurch Verschmutzungen von Glasfritten der Liner durch Rückstände vermieden werden. Die Einheiten OPTIC und DTD als solche zeichneten sich durch eine hohe Standfestigkeit aus, hier bei Tausenden Analysen ohne jegliche Störung. Bedingt durch die Probenmatrix kommt es zu einer Verschmutzung der inneren DTD-Wand, die mechanisch entfernt werden musste, da Rückstände bzw. Beläge als Adsorptionsstellen wirken und Analysen verfälschen können. In engem Zusammenhang mit dem DTD-System steht der Probenwechsler, der ebenfalls zuverlässig funktionierte und einen kontinuierlichen Betrieb ermöglichte. Um einen störungsfreien Transport der Liner zu gewährleisten, ist auf einen korrekten Sitz der Bördekkappe zu achten. Diese Automatisierung im Rahmen von Feststoffanalysen hat durch Verkürzung des Zeitbedarfs einen positiven Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit von Versuchsdurchführungen.

Das gesamte **GC-MS-System** unterlag einer starken Matrixbelastung. Dies wirkt sich primär auf die GC-Säule aus. Durch die Wahl kurzer Thermodesorptionszeiten, der Anwendung des Splitbetriebes und die Installation einer Vorsäule konnten Matrixbelastungen in gewissem Umfang minimiert werden. Die Vorsäule wurde deshalb in regelmäßigen Abständen um ca. 10 - 20 cm gekürzt oder erneuert. Dennoch unterliegt jede GC-Säule einem kontinuierlichen Verschleiß, der sich durch eine verschlechterte Trennleistung oder „Säulenbluten“ zeigt. Mit einer GC-Säule waren prinzipiell zwischen 500 und 700 Analysen möglich. Auch das Massenspektrometer wurde stark beansprucht. Dies geht durch den hohen Untergrund in den dargestellten Chromatogrammen hervor und zeigte sich vor allem in Verschmutzungen der optischen Geräteteile. So waren Reinigungen in gewissen Abständen notwendig, zu denen das Gerät abgeschaltet werden musste. Zusammenfassend ergibt sich jedoch, dass das System aus gerätetechnischer Sicht sehr gut für Feststoffanalysen geeignet ist.

Für eine Kalkulation der **Analysenkosten** sind Löhne, Chemikalienverbrauch, Wertminderung, Energiekosten und Instandhaltungskosten zu berücksichtigen. Verschiedene Faktoren können lediglich geschätzt werden, wobei die Kosten durch die Anzahl der zu analysierenden Proben stark beeinflusst werden. Deshalb wird auf eine detaillierte Darstellung möglicher Kostenfaktoren verzichtet.

Personelle Anforderungen

Für die Richtigkeit von Analysendaten hob HÜBSCHMANN (1996) die Bedeutung der Probennahme und Probenvorbereitung hervor und interpretierte Abbildung 70: „... *Selbst eine leistungsfähige instrumentelle Analytik ist nicht in der Lage, vorangegangene Fehler zu korrigieren* ...“. Um Fehler bei der Probennahme zu vermeiden, gelten für die Analytik von Holzschutzmitteln in Holz entsprechende Regelwerke (DIN 52161-7 1985; DIN EN 212 1986). Bei der Probenvorbereitung für die

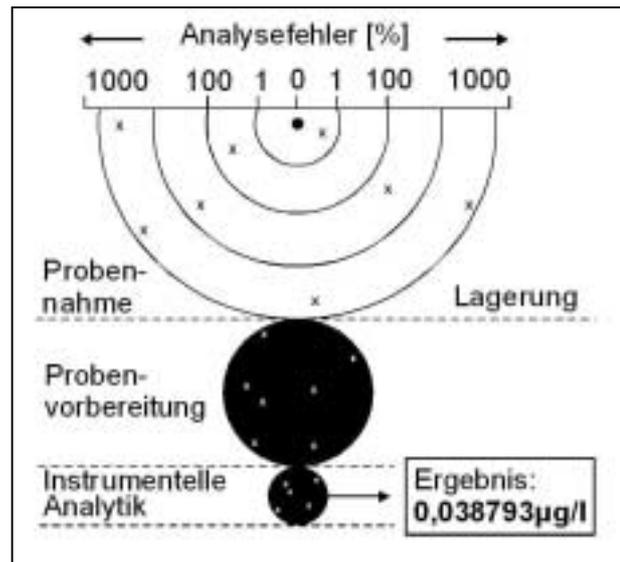


Abbildung 70: Fehlerquellen in der Analytik (verändert nach HÜBSCHMANN 1996 zit. nach HEIN/KUNZE 1994)

Holzanalyse mittels DTD-GC-MS werden keine aufwendigen Verfahren, wie Extraktionen, durchgeführt. Für Nachweise und Bestimmungen ist das zerkleinerte Probenmaterial ohne weitere Vorbereitung in die Thermodesorptionsröhrchen einzufüllen. Somit ist die Probenvorbereitung durch die Verwendung der DTD-GC-MS als Analysengerät auf ein Minimum beschränkt. Hierdurch werden Fehlerquellen vermindert und es bestehen zugleich kaum personelle Anforderungen an Mitarbeiter.

Der Analysenprozess wird automatisch vom Gerät ausgeführt und für die Auswertung der Messdaten stehen entsprechende Softwareprogramme zur Verfügung. Mit der Anwendung neuer Analysetechniken und computergestützter Systeme besteht jedoch die Gefahr, dass „... *immer mehr Laien viele Analyseergebnisse, überwiegend automatisch unter enormen Kosten (erstellen könnten), die mit hoher Präzision zunehmend falsch werden* ...“ (OHLS 2000), da ein analytisches Verständnis zunehmend in den Hintergrund gedrängt wird.

Anwendungsbereich der Methode und Technik

Der Anwendungsbereich einer Analysenmethode hängt ausschlaggebend von der verfügbaren Probenmenge und der Empfindlichkeit ab (MARR et al. 1988), wobei auch die notwendige Analysenzeit ein wichtiges Entscheidungskriterium für die Wahl der Methode bildet.

Ein Vorteil der DTD-GC-MS gegenüber anderen Verfahren ist der vergleichsweise geringe Probenbedarf von „wenigen mg“ im Rahmen **qualitativer und auch quantitativer Untersuchungen**. Dies öffnet vielfache Einsatzgebiete für die Methode. Beispielsweise werden Untersuchungen an Bohrkernen für eine nachträgliche **Bewertung von Holzschutzmaßnahmen** möglich, wie am Beispiel von Proben einer Lärmschutzwand gezeigt wurde. Hierbei können neben qualitativen Untersuchungen auch semi-quantitative bzw. quantitative Bestimmungen durchgeführt werden.

Weiterhin kann die Analysenmethode eingesetzt werden für eine Beurteilung der Qualität einer Holzschutzmittelbehandlung durch Untersuchungen zum **Eindringverhalten**, denn das erforderliche Schutzniveau wird nur erreicht, wenn sowohl die Aufnahmeanforderungen als auch entsprechende Eindringtiefen für die Wirkstoffe gegeben sind (DIN EN 351-1 1995). Im Fall von Mehrkomponentengemischen, wie metallorganische Wirkstoffformulierungen, hat das Penetrationsverhalten große Bedeutung, denn zur Fixierung des Kupfer-HDO muss ein möglichst stöchiometrisches Eindringen der beiden Komponenten gegeben sein. Auch zur **Bewertung von Tränkprozessen** (BREYNE et al. 2000) können diese Untersuchungen herangezogen werden. Hierbei ist die geringe Nachweisgrenze von HDO bei Einsatz der DTD-GC-MS günstig. Bei hohen Wirkstoffkonzentrationen wirkt sich zwar die vergleichsweise schwierige Probenverdünnung nachteilig aus, jedoch können durch geeignete Analysenparameter, vor allem des Splitverhältnisses, auch hohe Konzentrationen des Wirkstoffes in Holz quantifiziert werden.

Da mit der DTD-GC-MS und der HPLC nunmehr zwei Analysenmethoden zur Bestimmung von HDO in Holz bestehen, können sich diese ergänzen und zur **Methodenbewertung** gegenseitig eingesetzt werden. Auch kann eine **Absicherung von Analyseergebnissen** durch parallele Anwendung beider Methoden erfolgen. Hinsichtlich der Probenvorbereitung ist die Methode der DTD-GC-MS vergleichsweise einfach und ermöglicht schnelle orientierende Untersuchungen des Probenmaterials. Somit kann in ergänzender Weise eine **Auswahl des Probenmaterials** erfolgen.

Die erarbeitete Analysenmethode kann auch für Untersuchungen zum **Verbleib von HDO in Holz** eingesetzt werden. Beispielsweise sind Untersuchungen zur „... Auswaschung von Holzschutzmitteln aus behandelten Produkten und der Eintrag ihrer Wirkstoffe in die Umwelt ...“ (KLIPP 1994) auch für HDO durchführbar. In diesem Zusammenhang könnten eventuelle Wirkstoffverluste erfasst und Stoffbilanzen geschlossen werden. Im Rahmen

von Labor- und Freilandprüfungen könnten biologische Untersuchungen durch chemische Analysen ergänzt werden.

Für die **Sortierung von Altholz** wird eine schnelle und zuverlässige Erfassung von Kontaminationen gefordert (KNÖRR 2000). Mit einer mehrminütiger Analysendauer sind in diesem Bereich zwar keine „online-Analysen“, wie wünschenswert, im Sekundentakt möglich (LAY 2000; LÖBE et al. 2000), dennoch erlaubt die DTD-GC-MS-Methode die vergleichsweise schnelle Einschätzung einer Behandlung unter Verwendung lediglich eines Probenpanes. Weiterhin könnten mittels DTD-GC-MS und einer Anpassung der Geräteparameter nicht nur HDO, sondern auch weitere organische Holzschutzmittelkomponenten in einem Analysenschritt erfasst werden.

Auch wenn die DTD-GC-MS-Technik zunächst Untersuchungen zur Beurteilung des Verhaltens von HDO lediglich in Holz dient, erscheint eine **Adaptation der Analysenmethode auf andere Matrices** denkbar. Eine dem Holz aus analytischer Sicht vergleichbar schwierige Matrix stellt Boden dar. Lysimeteruntersuchungen zur Bestimmung des Wanderungsverhaltens von Ionen im Boden oder Ad- und Desorptionsuntersuchungen sind derzeit ein gängiger Weg, um Wechselwirkungen und Umwelteinflüsse zu untersuchen (u.a. ASCHE und BEESE 1986; KLIPP 1994; MELCHER und PEEK 1996; KARATHANASIS 1999; MELCHER und WEGEN 1999). Auch für HDO würde eine einfache Methode zu seinem Nachweis in Boden erforderlich sein. Einige eigene Untersuchungen zeigten, dass die Anwendung der Methode nicht ohne weiteres auf Boden übertragbar ist. Hierbei spielt die Probenvorbereitung die entscheidende Rolle. Allerdings bestehen durchaus Chancen für einen Nachweis von HDO in dieser Matrix. Für die Bestimmung ist jedoch absehbar, dass ein Hauptproblem, ähnlich wie bei Holz, durch fehlende Referenzmaterialien gegeben ist.

Doch nicht nur im Bereich des Holzschutzes bestehen vielfältige Einsatzmöglichkeiten für diese Technik, wobei zum Teil erste Untersuchungen erfolgten (JÜNGEL und MELCHER 2001b). Beispielsweise sollte eine **Identifikation von weiteren organischen Holzschutzmitteln in Holz**, wie Propiconazol, mittels DTD-GC-MS möglich sein. Für **alternative Schutz- und Behandlungsverfahren für Holz** erfolgten in den letzten Jahren verstärkt Untersuchungen, und zum Teil sind neue Verfahren entwickelt worden (SAILER 2001). Bei vielen Verfahren besteht die Frage einer Qualitätssicherung für die Produkte, wobei die DTD-GC-MS zum Einsatz kommen könnte, wenn entsprechende Indikatorsubstanzen gefunden werden. Auch bei **chemotaxonomischen Untersuchungen** von Hölzern kann die DTD-GC-MS-Technik dienlich sein, wobei

Holzspäne untersucht werden könnten und auf eine Extraktion, wie beispielsweise von GROHS und KUNZ (1998), KLEIST (2000) oder UÇAR und BALABAN (2002) durchgeführt, verzichtet werden kann. Im Bereich des Holzhandels könnte auf diesem Wege eine vergleichsweise einfache Prüfung der Herkunft des Holzes erfolgen und im Rahmen einer Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung eine Rolle spielen. So könnte auch die Identifikation von **Holzinhaltstoffen** einen Schwerpunkt darstellen. Als Beispiel sei die Bildung von Substanzen in Bäumen als Folge von **Wundreaktionen** denkbar. Bisherige Untersuchungen waren jedoch meist gescheitert, da aufwendige Verfahren zur Extraktion dieser Substanzen auch immer eine höhere Menge an Probenmaterial erfordern (MÖLLENDORF 2000). Auch wenn mittlerweile für die Holzartenbestimmung Datenbanktools (RICHTER und TROCKENBRODT 1995) zur Verfügung stehen und diese vereinfachen, könnte die DTD-GC-MS für **Holzartenbestimmungen** eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang zeigten LAWRENCE et al. (1991) bereits Möglichkeiten auf. Der geringe Probenbedarf ist ein besonderer Vorteil, denn von wenigen Ausnahmen abgesehen, ist eine Identifikation der Holzart bei Vorliegen von „wenigen mg Probe“ bis zum heutigen Zeitpunkt nicht möglich. Auch für kriminologische Untersuchungen stünde mit der DTD-GC-MS Technik eine vergleichsweise einfache Methode zur Verfügung. Voraussetzung bildet hierbei wiederum die Kenntnis über Indikatorsubstanzen. Mit dieser Arbeit wurde somit gezeigt, dass die Direkte Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie für die Bestimmung von HDO in komplexer Matrix geeignet ist. Darüber hinaus sollte diese Analysetechnik in Zukunft für Untersuchungen verschiedener Fragestellungen aus den Bereichen Holzschutz und auch Holz allgemein eingesetzt werden können.

5 Zusammenfassung

Die N-cyclohexyl-diazoniumdioxy-Salze finden als Kalium-HDO seit 1967 Anwendung, und Kupfer-HDO ist bereits seit 1988 vom Deutschen Institut für Bautechnik zugelassen. Dem Kupfer-HDO kommt Bedeutung für den Schutz von Holz zu, da dieser Wirkstoff laut TRGS 618 (1997) als Ersatzstoff für chromathaltige Holzschutzmittel eingestuft ist und einen breiten Anwendungsbereich hat. Dennoch stand für einen Nachweis des organischen Teils in Holz zu Beginn dieser Arbeit kein Analysenverfahren zur Verfügung, und bisherige Analysen hinsichtlich des Penetrationsverhaltens und zu Schutzmittelverlusten während des Gebrauchs beschränkten sich bisweilen nur auf die Bestimmung von Kupfer. Das Verhalten von HDO hat jedoch hinsichtlich einer Fixierung des Kupfers eine große Bedeutung. Deshalb wurde ein neuer Ansatz für den Nachweis und die Bestimmung des organischen Teil des metallorganischen Holzschutzmittelwirkstoffes Kupfer-HDO in der aus analytischer Sicht vergleichsweise schwierigen Matrix Holz versucht. Als Analysetechnik fand die Direkte Thermodesortions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (DTD-GC-MS) Anwendung, wobei an wirkstoffhaltigem Kiefern- und Fichtenholz gezeigt werden konnte, dass **sowohl ein Nachweis als auch eine Bestimmung** von HDO in Holz möglich sind.

Vor allem **Nachweise** sind in einfacher Weise durchführbar. Eine Probenvorbereitung im eigentlichen Sinn ist nicht notwendig, sondern beschränkt sich beispielsweise auf die Entnahme eines Spanes und eine Konditionierung des Materials auf einen Feuchtegehalt unter Fasersättigung. Folglich wird eine Probenmenge von nur wenigen Milligramm benötigt, welches punktgenaue Analysen ermöglicht. Die Analysen erfolgen automatisch durch das Gerät und nach nur fünf Minuten liegt das Ergebnis vor. Bereits qualitative Analysen ermöglichen unter anderem Untersuchungen zur Eindringtiefe von HDO oder dem Feststellen einer möglichen Behandlung von Holz und auch von Holzwerkstoffen.

Eine **Bestimmung** von HDO in Holz erfordert eine Kalibrierung des Systems sowie die Herstellung von Standardproben. Die diesbezüglichen Erfahrungen werden für zukünftige Anwendungen hilfreich sein. Die Quantifizierung erfordert eine gute Homogenisierung des Materials. Einflussparameter auf eine Bestimmung von HDO in Holz sind der Feuchtegehalt des Probenmaterials und der Holztyp, wobei dies auf chemische Ursachen zurückgeführt wird. Die Feuchte des Probenmaterials beeinflusst die effektiv eingewogene Probenmenge und vor allem die HDO-Bestimmung. Als Ursache wurde ein Mechanismus vorgestellt, der auch den Einfluss des Holztyps begründet, wobei im Vergleich zu Kiefernholz die Bestimmung von HDO in Fichtenholz durch höhere Nachweisgrenzen und

eine schlechtere Reproduzierbarkeit gekennzeichnet ist. An Laborproben und an Praxismaterial, wie Palisaden oder bewittertem Holz mit und ohne Erdkontakt, wurde gezeigt, dass die DTD-GC-MS erfolgreich für die Bestimmung von HDO in Holz eingesetzt werden kann.

Annähernd zeitgleich zu diesen Untersuchungen erfolgte bei der Dr. Wolman GmbH die Entwicklung einer Analysenmethode mittels HPLC nach vorhergehender Extraktion des Wirkstoffes aus dem Holz. Somit stehen zwei Analysenverfahren für die Bestimmung von HDO in Holz zur Verfügung. Jedes dieser Verfahren ist durch **Stärken und Schwächen** gekennzeichnet, wodurch sie sich gegenseitig ergänzen werden. So hat die schnellere DTD-GC-MS-Methode im Vergleich zum „zweistufigen“ HPLC-Analysenverfahren auch Vorteile in der Probenvorbereitung und dem geringen Probenbedarf. Hierdurch wird die Bearbeitung verschiedener Fragestellungen erleichtert oder gar erst möglich. Jedoch kann der geringe Probenbedarf auch negativ hinsichtlich quantitativer Analysen sein, da für das Bestimmen integraler Werte über einen Holzquerschnitt bedeutend mehr Messungen mittels DTD-GC-MS erforderlich sind. Mittels DTD-GC-MS sind Nachweisgrenzen von ca. 5 mg HDO / kg Kiefernspiltholz realistisch. Damit kann hinsichtlich der Nachweisgrenze ein Vorteil gegenüber der HPLC-Methode bestehen, auch wenn diese generell von den Leistungsparametern der verwendeten Systeme abhängig ist und die Grenzen bei der HPLC-Methode sicherlich noch nicht erreicht sind. Ein Nachteil der DTD-GC-MS-Methode ist die aufgezeigte Abhängigkeit vom Holztyp, die bei der HPLC-Methode nicht gegeben scheint. Weiterhin ist bei der DTD-GC-MS-Methode eine Probenverdünnung der festen Matrix schwieriger.

Die Kombination aus schneller Analyse, geringem Probenbedarf und hoher Empfindlichkeit eröffnet für die DTD-GC-MS-Analysenmethode ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten. Dieses Analysenverfahren und ebenso die HPLC-Methode können in Zukunft für eine Qualitätskontrolle / Qualitätssicherung und damit der Herstellung von Produkten mit bestimmbar Eigenschaften dienen, denn nach GRAF (1991) *„können bei einer weitsichtigen Holzpolitik unserem einheimischen Rohstoff Holz bestimmte Anwendungsbereiche nur erschlossen werden, wenn adäquater Holzschutz mit Produkten möglich ist, die durch ihre Wirksamkeit die Dauerhaftigkeit, Tragfähigkeit und damit Sicherheit der Konstruktionen sichern und ein möglichst geringes Risiko für Mensch und Umwelt bedeuten ...“*.

6 Literatur

ALTMANN, R.; BRANDES, G.; REGEN, O.; SCHNEIDER, J. 1987: Chemisch-technische Stoffwerte – eine Datensammlung. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 238 S.

ANGELI, A. 1896: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol. Chem. Berichte, 29, 1884-1885.

ANTOINE, R.; GIOT-WIRGOT, P. 1977: Untersuchungen über die Eindringung von Holzschutzmitteln durch die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDXA) der Zellwände. Holz Roh- Werkstoff 35, 59-61.

ASCHE, N.; BEESE, F. 1986: Untersuchungen zur Schwermetalladsorption in einem sauren Waldboden. Ztschr. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 172-180.

BAUCH, J.; LIESE, W.; WILLEITNER, H. 1983: Zum Tränkverhalten verschiedener Kiefernarten. Holz Roh- Werkstoff 41, 339-344.

BECKER, G. 1961: Beiträge zur Prüfung und Bewertung der natürlichen Dauerhaftigkeit von Holz gegen Termiten. Holz Roh- Werkstoff 19, 278-290.

BECKER, G. 1963: Versuche über den Einfluß einiger Kerninhaltsstoffe von Koniferen und analoger Verbindungen auf Hausbock-Eilarven. Holzforschung 17, 19-21.

BECKER, G.; BERGHOFF, W. 1966: Fluorwasserstoff-Abgabe bei Bichromat und Phosphat enthaltenden Holzschutz-Salzgemischen. Holz Roh- Werkstoff 24, 377-380.

BECKER, G.; BUCHMANN, C. 1966: Vergleichende chemische Prüfung der Auswaschbarkeit von Schutzsalz-Gemischen aus verschiedenen Holzarten. Holzforschung 20, 199-204.

BECKER, R. 2000: Besonderheiten der PCP-Bestimmung, erste Erfahrungen eines Rundversuches. In: Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz. Probenahme, Analysemethoden, Schnellerkennungsverfahren, Erfahrungen aus der Praxis. WKI-Bericht Nr. 36, Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, 3 S.

BECKERS, E. P. J.; MILITZ, H.; STEVENS, M. 1994: Resistance of acetylated wood to basidiomycetes, soft rot and blue stain. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Preserv. (IRG), IRG/WP/94-40021, 11 pp.

BELLMANN, H. 1988: Zur Bedeutung der Holzfeuchte bei der Kesseldrucktränkung von Nadelhölzern. Sonderdruck aus Holz-Zentralblatt, Stuttgart, 113 (1987), Nr. 126/143/151 und 114 (1988), Nr. 18, 23 S.

BREYNE, S.; KLAUCKE, R.; WORMUTH, E. W. 2000: Modifiziertes Wechseldruckverfahren (Hamburger Verfahren); Ergebnisse aus der Praxis mit der Holzart Fichte. In: Vorträge der 22. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Bad Kissingen, 153-166.

BUCHWALD, G.; METZNER, W. 1977: Vergleichende Betrachtung über das Verhalten von Schutzsalzlösungen bei verschiedenen technischen Imprägnierverfahren. Holz Roh-Werkstoff 35, 155-158.

BULL, D. C. 2000: The chemistry of chromated copper arsenate I. Characterisation of timber treatment plant chemical sludge. Wood Scien. Technol. 34, 367-376.

BULL, D. C. 2001: The chemistry of chromated copper arsenate II. Preservative-wood interactions. Wood Scien. Technol. 34, 459-466.

BURGER, T.; RAFF, P.; REUTHER, W. 1983: Zum Eindring- und Fixierverhalten organischer Wirkstoffe. Holz Roh- Werkstoff 41, 277-280.

BURO, A. 1954: Die Wirkung von Hitzebehandlung auf die Pilzresistenz von Kiefern- und Buchenholz. Holz Roh- Werkstoff 12, 297-304.

BUTTE, W.; WALKER, G. 1992: The determination of wood preserving agents on the surface of wood by gas chromatography and gas-chromatography-mass spectrometry. Fres. Z. Anal. Chem. 343, 144.

CAS 2001: Overview for Press and Media. Homepage des Chemical Abstracts Service, Ohio, USA, www.cas.org/New1/cas2001.html, 24.10.2001.

COLLETT O. 1992: Comparative tolerance of the brown-rot fungus *Antrodia vaillantii* (DC.:Fr.) Ryv. isolates to copper. *Holzforschung* 46, 293-298.

CUI, F.; RUDDICK, J. N. R. 1994: A new procedure for the analysis of chlorophenols in preservative treated utility poles. *Int. J. Environmm. Anal. Chem.* 57, 73-82.

DAHLGREN, S.-E.; HARTFORD, W.H. 1972a: Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Part I. pH behaviour and general aspects of fixation. *Holzforschung* 26, 62-69.

DAHLGREN, S.-E.; HARTFORD, W.H. 1972b: Kinetics and mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Part III. Fixation of tanalith C and comparison of different preservatives. *Holzforschung* 26, 142-149.

DE KONING, S.; VAN LIESHOUT, M.; JANSSEN, H.-G.; BRINKMAN, U. A. T. 2000: Programmable temperature vaporization interface for on-line trace-level enrichment – GC-MS of micropollutants in surface water. *J. Microcolumn Separations* 12, 153-159.

DENGG, J. 2000: Umsetzung der EG-Richtlinie über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten; Konsequenzen für den zukünftigen Holzschutz. In: 22. Holzschutz-Tagung der DGFH, Bad Kissingen, 167-182.

DEUTSCHER BUNDESTAG 2002: Tagesordnung – Entwurf zur 73, Sitzung am 21.01.2002. Deutscher Bundestag, Ausschuss für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, www.bundestag.de/gremien/a16/a16_to/to_umw.html, 08.01.2002.

DICKINSON, D. J.; COGGINS, C. R. 1975: Xyligen NCH, an organoaluminium compound: a study of its activity against wood rotting fungi. *Internat. Pest Control* 17, 10-11.

DIX, B.; ROFFAEL, E. 1997: Einfluß der Verkernung und des Baumalters auf die Eigenschaften von Spanplatten aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris*). *Holz Roh- Werkstoff* 55, 103-109.

DIX, B.; ROFFAEL, E.; OKUM, J.; PEEK, R.-D.; LEITHOFF, H. 1999: Untersuchungen zur Herstellung von feuchtebeständigen Spanplatten mit hoher biologischer Resistenz aus Kernholz einheimischer, extraktstoffreicher Baumarten. Zwischenbericht zum

Forschungsprojekt 96NR128, gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Februar 1999, Braunschweig, 35 S.

EDLUND M.L.; NILSSON T. 1999: Performance of copper and non-copper based wood preservatives in terrestrial microcosms. *Holzforschung* 53, 369-375.

EHRENTREICH, W. 1991: Die Chrom-Ära im Holzschutz neigt sich dem Ende zu. Umrüstung der Imprägnieranlagen und Entsorgung des verseuchten Materials in einem Holzbetrieb. *Holz-Zentralblatt* 5, 60.

EVANS, F. G. 2001: Restriction for use and waste management for pressure treated wood – The current situation in Norway. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Preserv. (IRG), IRG/WP/01-50175, 7 pp.

FENGEL, D.; WEGENER, G. 1984: Wood - Chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 613 S.

FERLAZZO, D. E. 1999: Analysis of tebuconazole in wood treated with Tanalith™ E. Stockholm: Int. Res. Group on Wood Pres.; Doc. No. IRG/WP/99-20158, 21 pp.

FINK, M. 1996: Aufbau und Erprobung einer Spektren-Datenbank für organische Holzschutzmittel-Wirkstoffe mit Hilfe der Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 41 S.

GERSONDE, M.; BECKER, G. 1965: Aufnahme, Eindringtiefe und quantitative Verteilung eines Chrom- Fluor- Arsen- Schutzsalzgemisches in Fichten- und Kiefernmasten nach Kesseldrucktränkung. *Holz Roh- Werkstoff* 23, 369-381.

GISBAU 1998: Holzschutzmittel, vorbeugend, Kupfer-, Bor- und Kupfer-HDO-Verbindungen. Wolmanit CX-S. Gefahrstoff Informationssystem der Berufsgenossenschaften der Bauwirtschaft. Elektronische Version. V1.90

GÖTTSCHE, R. 1982: Tauch- und Trogtränkung mit CKB-Salzen. In: Vorträge der 16. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Münster, 20 S.

GÖTTSCHE, R.; MARX, H.-N. 1989: Kupfer-HDO – ein vielseitiger Wirkstoff im Holzschutz. *Holz Roh- Werkstoff* 47, 509-513.

GÖTTSCHE, R.; BORCK, H.-V.; PEEK, R.-D.; STEPHAN, I. 1992: Zur Reaktion von kupferhaltigen Holzschutzmitteln mit oxalsäurebildenden Basidiomyceten. In: Vorträge der 19. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Rosenheim, 33-80.

GRAF, E. 1991: Zur Problematik der Verbrennung von mit Schutzmitteln behandeltem Holz. Holz Roh- Werkstoff 49, 291-297.

GROHS, B.-M.; KUNZ, B. 1998: Studie zur Nutzung von Kernholzextrakten als potentielle biologische Holzschutzmittel. Holz Roh- Werkstoff 56, 217-220.

GROSSER, D.; TEETZ, W. 1985a: Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung, Blatt 1). Fichte. Informationsdienst Holz, Centrale Marketinggesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft, Bonn, und Arbeitsgemeinschaft Holz e.V., Düsseldorf, 6 S.

GROSSER, D.; TEETZ, W. 1985b: Einheimische Nutzhölzer (Loseblattsammlung, Blatt 2). Kiefer. Informationsdienst Holz, Centrale Marketinggesellschaft der deutschen Agrarwirtschaft, Bonn, und Arbeitsgemeinschaft Holz e.V., Düsseldorf, 6 S.

GUNSCHERA J. 2000: Bestimmung von in Holzschutzmitteln eingesetzten Wirkstoffen in festen und flüssigen Matrices. In: Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz. Probenahme, Analysemethoden, Schnellerkennungsverfahren, Erfahrungen aus der Praxis. WKI-Bericht 36, Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, 11 S.

HACKBARTH, W. 1974: Untersuchungen zur Kesseldruckimprägnierung von Fichtenholz mit wasserlöslichen Holzschutzmitteln. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 115 S.

HETTLER, W.; BREYNE, S.; MAIER, M. 1992: Gesundheits- und Umweltaspekte bei der Anwendung von Cu-HDO-haltigen Holzschutzmitteln im Kesseldruckverfahren. In: Vorträge der 19. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Rosenheim, 217-239.

HICKMANN, E.; HÄDICKE, E.; REUTHER, W. 1979: "Isonitramines": nitrosohydroxylamines or hydroxydiazonium oxides?. Tetrahedron Letters 26, 2457-2460.

HOLZ-LEXIKON 1988: DRW-Verlag, Stuttgart, 3. Auflage.

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

HÜBSCHMANN, H.-J. 1996: *Handbuch der GC/MS. Grundlagen und Anwendung.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 586 S.

ILLNER, H. M. 2000a: Optimierung und Evaluierung von Lärmschutzwänden aus Holz nach langjähriger Standdauer. Konstruktion – Zustand – Entsorgung – Schutzmittelauswaschung. Abschlussbericht zum Forschungsprojekt G-99/06a, gefördert durch DGfH-Innovations- und Service GmbH aus Mittels des Holzabsatzfonds, 90 S.

JANSEN, A.; PIZZI, A.; CONRADIE, W. E. 1985: The penetration characteristics of CCA preservatives in wood-radial/tangential, processes and species effects. *Holz Roh-Werkstoff* 43, 181-186.

JOHANSSON, P.; JERMER, J.; JOHANSSON I. 1999: Field trial with wood preservatives for class AB. Progress Report No 1. Results after 3 year's exposure. SP Report 1999:27E, SP Swedish National Testing and Research Institute, Borås, Schweden, 38 pp.

JORGE, F. S.; SANTOS, T. M.; DE JESUS, J. P.; BANKS, W. B. 1999: Reactions between Cr(VI) and wood and its model compounds. Part 1: A qualitative kinetic study of the reduction of hexavalent chromium. *Wood Scien. Technol.* 33, 487-499.

JÜNGEL, P. 1997: Untersuchungen zur selektiven Aufnahme und quantitativen Verteilung der Schutzmittelkomponenten Chrom und Kupfer in Fiefernholz am Beispiel eines CKB-Salzes. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 131 S.

JÜNGEL, P.; MELCHER, E. 2000: Zwischenbericht für das Forschungsvorhaben: Untersuchungen zum Nachweis und dem Verhalten von mit HDO-haltigen Holzschutzmittelformulierungen behandeltem Holz: Entwicklung einer Methode zum Nachweis des Bis-N-cyclohexyl-diazoniumdioxy-Anion (HDO) in Holz und anderen Matrices. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, 59 S.

JÜNGEL, P.; MELCHER, E. 2001a: Abschlussbericht für das Forschungsvorhaben: Untersuchungen zum Nachweis und dem Verhalten von mit HDO-haltigen Holzschutzmittelformulierungen behandeltem Holz: Entwicklung einer Methode zum Nachweis des Bis-N-cyclohexyl-diazeniumdioxy-Anion (HDO) in Holz und anderen Matrices. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, 20 S.

JÜNGEL, P.; MELCHER, E. 2001b: The identification of organic compounds in wood using Thermal Desorption GC-MS – possibilities and limitations. Intern. Res. Group on Wood Pres., Stockholm, IRG/WP 01-20224, 8 pp.

JÜNGEL, P.; DE KONING, S.; BRINKMAN, U. A. T.; MELCHER, E. 2002: Analyses of the wood preservative component N-cyclohexyl-diazeniumdioxide in impregnated pine sapwood by direct thermal desorption - gas chromatography - mass spectrometry. J. Chromatogr. A 953, 199-205.

KAMDEM, D. P.; McINTYRE, C. R. 1998: Chemical investigation of 23-year-old CDDC-treated southern pine. Wood Fiber Sci. 30, 64-71.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. 2002: Durability of heat-treated wood. Holz Roh- Werkstoff 60, 1-6.

KARATHANASIS, A. D. 1999: Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. Soil Sci. Soc. Am. J. 63, 830-838.

KARPE, P.; KIRCHNER, S.; ROUXEL, P. 1995: Thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry-flame ionization detection-sniffer multi-coupling: A device for the determination of odorous volatile organic compounds in air. J. Chromatogr. A 708, 105-114.

KAZI, F. K. M.; COOPER, P. A.; CHEN, J. 2000: Kinetic model of CCA fixation in wood. Part II. The main reaction zone. Wood Fiber Sci. 32, 442-449.

KERCHER, A. K.; NAGLE, D. C. 2001: TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste. Wood Scien. Technol. 35, 325-341.

KERNER, G.; GOTTWALD, S.; RITTER, H. 1992: Temperaturabhängiges Auswaschverhalten von CF-Salzen und Umweltbelastung. Holz Roh- Werkstoff 50, 207-211.

KLEBE G.; HÄDICKE, E.; BOEHN, K. H.; REUTHER, W.; HICKMANN, E. 1996: Die Molekül- und Kristallstruktur der Kupfer-, Aluminium- und Kaliumkomplexe des Cyclohexyl-hydroxy-diazeniumoxids. Ztschr. Kristallographie 211, 798-803.

KLEIN, P.; BAUCH, J. 1981: Studies concerning the distribution of inorganic wood preservatives in cell wall layers based on LAMMA. Fresenius Z. Anal. Chem. 308, 283-286.

KLEIST, G. 2000: Über die natürliche Dauerhaftigkeit ausgewählter Wirtschaftsholzarten unter besonderer Berücksichtigung von Sapelli (*Entandrophragma cylindricum* Sprague). Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 155 S.

KLIPP, H. 1994: Auswaschung von Holzschutzmitteln aus behandelten Produkten und der Eintrag ihrer Wirkstoffe in die Umwelt. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 108 S.

KNÖRR A. 2000: Qualitätssicherung für Gebrauchtholz in einem Holzwerkstoffbetrieb. In: Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz. Probenahme, Analysemethoden, Schnellerkennungsverfahren, Erfahrungen aus der Praxis. WKI-Bericht 36, Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, 6 S.

KOCH, K. H. 2001: Standortfaktor Analytik. Die analytische Information als Grundlage technologischer, ökonomischer und ökologischer Entscheidungen. LABO, August 2001, 8-12.

KOLLMANN, F. 1982: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Reprint, Springer Verlag Berlin, 1050 S.

KÜNNIGER, T.; RICHTER, K. 2001: Ökobilanz von Konstruktionen im Garten- und Landschaftsbau. EMPA, Forschungs- und Arbeitsbericht 115/43, 171 S.

LAWRENCE, A. H.; BARBOUR, R.J. SUTCLIFFE, R. 1991: Identification of wood species by Ion Mobility Spectrometry. Anal. Chem 63 (13) 1217-1221.

LAY, J. P. 2000: Schnellerkennungsverfahren für Holzschutzmittel als Förderschwerpunkt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt. In: Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz. Probenahme, Analysemethoden, Schnellerkennungsverfahren, Erfahrungen aus der Praxis. WKI-Bericht 36, Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, 6 S.

LAY, J. P.; STOCK, R. 2001: Schnellerkennung von Holzschutzmitteln im Altholz. Erich Schmidt Verlag GmbH, Berlin, 209 S.

LEITHOFF, H.; PEEK, R.-D. 1998: Hitzebehandlung – eine Alternative zum chemischen Holzschutz? In: Vorträge der 21. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Rosenheim, 97-108.

LEIßE, B. 1992: Holzschutzmittel im Einsatz: Bestandteile, Anwendungen, Umweltbelastungen. Bauverlag Wiesbaden, 223 S.

LEVSEN, K.; MUßMANN, P. 1993: Analyse von Nitroaromaten in Wasserproben von ehemaligen Sprengstoffproduktionsbetrieben und anderen militärischen Einrichtungen. In: Themen der Umweltanalytik, Tagungsband der Supelco Umwelttage 1992, VCH Weinheim, 40-53.

LIESE, J. 1954: Holzschutz. VEB Verlag Technik Berlin, 140 S.

LIESE, W. 1956: Die Feinstruktur des Holzes und ihr Einfluß auf die Imprägnierung. Holzindustrie 8, 18-23.

LIESE, W. 1961: Über die natürliche Dauerhaftigkeit einheimischer und tropischer Holzarten gegenüber Moderfäulepilzen. Mitt. DGfH 48, 18-28.

LIESE, W.; DUJESIEFKEN, D. 1986: Das Holz der Fichte. In: SCHMIDT-VOGT, H.: Die Fichte, Band II/1: Wachstum, Züchtung, Boden, Umwelt, Holz. Verlag Paul Parey, Hamburg, 373-444.

LIESE, W. 1989: 50 Jahre Holzschutzforschung in der DGfH. Holz Roh- Werkstoff 47, 501-507.

LÖBE, K.; LUCHT, H.; KREUCHWIG, L.; UHL, A. 2000: Schnellanalyse von Schadstoffen in Althölzern mittels Laser-Plasma-AES. In: Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz. Probenahme, Analysemethoden, Schnellerkennungsverfahren, Erfahrungen aus der Praxis. WKI-Bericht 36, Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, 13 S.

LOCONTO, P. R.; YANLYANG, P.; KAMDEM, D.-P. 1998: Isolation and recovery of 2-Aminoethanol, and N,N-Dimethyl-2-Aminoethanol from a copper amine aqueous matrix and from Amine-treated sawdust using Liquid-Liquid Extraction and Liquid-Solid Extraction combined with Capillary Gas Chromatography-Ion-Trap Mass Spectrometry. J. Chromatogr. Sci. 36, 299-305.

LORENZ, W.; BAHADIR, M.; KORTE, F. 1985: Zum Einsatz synthetischer Pyrethroide im vorbeugenden Holzschutz. Holz Roh- Werkstoff 43, 339-343.

MARUTZKY, R. 1990: Entsorgung von mit Holzschutzmitteln behandelten Hölzern. Möglichkeiten und Probleme. Holz Roh- Werkstoff 48, 19-24.

MARUTZKY, R. 1991: Kesseldruckimprägnierte Hölzer für Spielplatzgeräte: Auswaschungs- und Entsorgungsprobleme. Holz-Zentralblatt 116, 1806.

MARR, I. L.; CRESSER, M. S.; OTTENDORFER, L. J. 1988: Analytische Chemie für die Praxis. Umweltanalytik. Thieme Verlag, Stuttgart, 364 S.

MARX, H. N.; WACHE, C. 1990: Chrom im Holzschutz. Wechsel zu chromfreien Salzen sollte mit Umsicht erfolgen. Holz-Zentralblatt 105, B+H 8, 4.

MARX, H.-N. 1991: In der Chromat-Frage nichts überstürzen. Holz-Zentralblatt 150, B+H 8, 7.

MATZ G.; KESNERS, P. 1993: Spray and trap method for water analysis by Thermal Desorption Gas Chromatography/Mass Spectrometry in field applications. Anal. Chem. 65, 2366-2371

MATZ, G.; SCHRÖDER, W. 2001: Field analytical techniques for the analysis of contaminated soil. In: Treatment of Contaminated Soil. Fundamentals Analysis Applications. Springer-Verlag, Berlin, 16 p.

McDONALD, W. C.; ERICKSON, M. D.; ABRAHAM, B. M.; ROBBAT, A. 1994: Developments and applications of Field Mass Spectrometers. *Env. Sci. Technol.* 28, 336-343.

McLAFFERTY, F. W.; TUREČEK, F. 1995: Interpretation von Massenspektren. Aus dem Engl. übers. von B. SCHENK, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 380 S.

MEHRTENS, H.-J. 1995: Verhalten von chromfreien Holzschutzmitteln in Böden. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 85 S.

MELCHER, E.; PEEK, R.-D. 1996: Dimension of lysimeters and the evaluation of the migration of wood preservative components in soil. Stockholm: Intern. Res. Group Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/96-5006, 15 pp.

MELCHER, E.; WEGEN, H.-W. 1999: Biological and chemical investigations for the assessment of the environmental impact of wood preservative components. Stockholm: Intern. Res. Group Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/99-50127, 17 pp.

MELCHER, E.; WEGEN, H.-W. 2000: The remaining concentration of organic wood preservative components in EN 252 stakes after ground contact. Stockholm: Intern. Res. Group Wood Pres., Doc. No. IRG/WP/00-50159, 9 pp.

METZNER, W.; BELLMANN, H. 1976: Holzschutz. In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 4. Aufl., 685-702.

MEYER, R. C. 1980: Determination of benzalkonium chloride by reversed-phase high-pressure liquid chromatography. *J. Pharmaceut. Scie.* 10/69, 1148-1150.

MILITZ, H. 1993: Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve their dimensional stability and durability. *Wood Scie. Technol.* 27, 347-355.

MILITZ, H. 2000: Alternative Schutz- und Behandlungsverfahren. In: Vorträge der 22. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Bad Kissingen, 139-152.

MÖLLENDORF, B. 2000: Mikroskopische und chemische Untersuchungen der Wundreaktionen im Xylem von Linde und Esche. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 72 S.

NG, L.-K.; HUPÉ, M.; HARRIS, A.G. 1986: Direct gas chromatographic method for determining the homologue composition of benzalkonium chlorides. *J. Chromatogr.* 351, 554-559.

NIST 1999: About NIST MS Search. The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, Software Version 1.7, build 11.05.1999.

OHLS, K. 2000: Analytik 2000. Sind analytische Ergebnisse noch richtig. *LABO Trend* 2000, 34-39.

OHLS, K.; SOMMER, D. 1982: Über die Beurteilung quantitativer Analysendaten. *Fres. Z. Anal. Chem.* 312, 195-220.

OTTO, M. 1995: Analytische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 668 S.

PARAMESWARAN, N.; WILLEITNER, H.; WISCHER, B. 1984: Micromorphology and microanalysis of blooming on the surface of CCB-treated pine roundwood. *Holzforschung* 38, 271-276.

PETRIČ, M.; POHLEVEN, F.; TUREL, I.; ŠEGEDIN, P.; WHITE, A. J. P.; WILLIAMS, D. J. 1998: Complexes of copper(II) carboxylates with 2-aminoethanol – syntheses, characterization and fungicidal activity; crystal structure of $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_8\text{H}_{17})_2(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$. *Polyhedron* 17, 255-260.

PETROWITZ, H.-J. 1986: Zur Abgabe von Holzschutzmittel-Wirkstoffen aus behandeltem Holz an die Raumluft. *Holz Roh- Werkstoff* 44, 341-345.

PETROWITZ, H.-J. 1971: Fortschritte auf dem Gebiet der Analyse öliger Holzschutzmittel. *Holzforschung und Holzverwertung* 23, 49-53.

PETROWITZ, H.-J.; WAGNER, M. 1981: Dünnschicht-Chromatographie von insektiziden und fungiziden Wirkstoffen in öligen Holzschutzmitteln. *Fres. Z. Anal. Chem.* 305, 196-199.

PETROWITZ, H.-J.; BERGMANN, H.; KRÜGER, K. 1992: Zur Bestimmung von Holzschutzmittelwirkstoffen in Wasser. Ein Beitrag zur Umweltanalytik. Die Bestimmung

von Pentachlorphenol, Lindan und Dichlofluanid nach Auswaschung aus frisch behandeltem Holz. Holz Roh- Werkstoff 50, 411-415.

PETROWITZ, H.-J.; WAGNER, M. 1992: Einsatz von Dünnschicht-Chromatographie. Nachweis von Fungiziden in Holzproben, Prakt. Schädlingsbekämpfer 6 , 140-141.

PETTY, J. A.; PRESTON, R. D. 1968: Electron probe microanalysis of metals in cell walls of conifer wood treated with preservatives. Holzforschung 22, 174-177.

PIZZI, A. 1982: The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives. IV. Fixation of CCA to wood. J. Polymer Science: Polymer Chem. Edit. 20, 739-764.

RAPP 1999: Physikalische und biologische Vergütung von Vollholz durch Imprägnierung mit wasserverdünnbaren Harzen. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 230 S.

RAPP, A.O.; AUGUSTA, U. 2000: Dauerhaftigkeit in den Gefährdungsklassen unter besonderer Berücksichtigung von Lärchen- und Douglasien-Kernholz. In: Vorträge der 22. Holzschutz-Tagung der Dtsch. Ges. f. Holzforsch., Bad Kissingen, 21-32.

RAPP, A. O.; PEEK, R.-D. 1994: Testing Method for the Treatability of Wood. Stockholm: Int. Res. Group on Wood Pres.; Doc. No. IRG/WP/94-40031, 14 pp.

REZZONICO, S. 1995: Analyse von synthetischen Pyrethroiden im Materialschutz. Chimia 49, 189-192.

RHEKER, R. 1998: Problemfeld TRGS 618 und chromathaltige Holzschutzmittel. „Ideologisch“ überfrachtete Diskussion verunsichert Betroffene – die Sachlage aus Sicht der Berufsgenossenschaft. Holz-Zentralblatt 135, 2009.

RICHTER, H.G.; TROCKENBRODT, M. 1995: Computergestützte Holzartenbestimmung unter Einsatz des DELTA/INTKEY-Programmpaketes. Holz Roh- Werkstoff 53, 215-219.

ROBBAT, A; LIU, T.-Y.; ABRAHAM B. M. 1992: Evaluation of a Thermal Desorption Gas Chromatograph/ Mass Spectrometer: On-site Detection of Polychlorinated Biphenyls at a Hazardous Waste Site. Anal Chem, 64, 356-364.

ROCKTÄSCHEL, C. 1993: Chromverbot - eine völlig unnötige Überlegung. Holz-Zentralblatt 150, B+H 12, 6.

RÖMPP 1995: Chemie-Lexikon. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Aufl., 5314 S.

SAILER, M. 2001: Anwendung von Pflanzenölimprägnierungen zum Schutz von Holz im Außenbereich. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 166 S.

SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. 1963a: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Stand der Forschung. Holz Roh- Werkstoff 21, 256-265.

SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. 1963b: Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse. Holz Roh- Werkstoff 21, 305-315.

SCHEIKL, M. 1994: Elektrometrische Messung des Oberflächen-pH-Wertes von Holzarten. Holzforschung Holzverwertung 6, 105-106.

SCHMIDT, O. 1994: Holz- und Baupilze Biologie, Schäden, Schutz, Nutzen. Springer-Verlag, Berlin, 246 S.

SCHMIDT, O.; MORETH, U. 1996: Biological characterization of *Poria* indoor brown-rot fungi. Holzforschung 50, 105-110.

SCHMIDT, O.; SCHMITT, U.; MORETH, U.; POTTSCH, T. 1997: Wood decay by the white-rotting basidiomycete *Physisporinus vitreus* from a cooling tower. Holzforschung 51, 193-200.

SCHNEIDER, A. 1960: Neue Diagramme zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit über gesättigten wässrigen Salzlösungen und wässrigen Schwefelsäurelösungen bei verschiedenen Temperaturen. Holz Roh- Werkstoff 18, 269-272.

SCHOKNECHT, U.; GUNSCHERA, J.; MARX, H.-N.; MARX, G.; PEYLO, A.; SCHWARZ, G. 1998: Holzschutzmittelanalytik. Daten- und Literaturzusammenstellung für Wirkstoffe in geprüften Holzschutzmitteln. Forschungsbericht 225 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin, 156 S.

SCHOKNECHT, U.; BERGMANN, H. 2000: Eindringtiefenbestimmung für Holzschutzmittelwirkstoffe. Holz Roh- Werkstoff 58, 380-386.

SCHULZE, B. 1958: Wirkstoffverluste von Holzschutzmitteln durch Regen. Holz Roh- Werkstoff 16, 235-239.

SPECHT, W.; TILLKES, M. 1985: Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. Fres. Z. Anal. Chem. 322, 443-455.

STEPHAN, I. 1994: Untersuchungen zur biologischen und chemisch-technischen Entgiftung von schutzsalzgetränktem Holz. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 156 S.

TAYLOR, D. K.; BYTHEWAY, I.; BARTOM, D. H. R.; BAYSE, C. A.; HALL, M.B. 1995: Toward the generation of NO in biological systems. Theoretical studies of the N₂O₂ grouping. J. Org. Chem. 60, 435-444.

UBA 1999: Anforderungen an den Antrag auf umweltbezogene Bewertung von Holzschutzmitteln. Umweltbundesamt, Berlin, Text 39/99, 66 S.

UÇAR, G.; BALABAN, M. 2002: Cyclohexane extracts of black pine wood naturally grown in eastern Thrace. Holz Roh- Werkstoff 60, 34-40.

VENÄLÄINEN, M.; HARJU, A.M.; NIKKANEN, T.; PAAJANEN, L. VELLING, P., VIITANEN, H. 2001: Genetic variation in the decay resistance of sibirian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) wood. Holzforschung 55, 1-6.

VIDAL, C. 1995: Abbauverhalten von Explosivstoffen in Böden – mikrobiologischer und photochemischer Abbau. Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, 111 S.

VOß, A. 1998: Aufkommen und Zusammensetzung schutzmittelbehandelter Althölzer und ihre Entsorgung. Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft 188, Max Wiedebusch, Hamburg, 224 S.

VOß, A.; RUDDICK, J. N. R.; HOMAN, W. J.; MILITZ, H.; WILLEITNER, H. 1994: An evaluation of the potential of Ion Mobility Spectrometry for detection of organic wood preservative components in solutions and treated wood. Stockholm: Int. Res. Group on Wood Pres.; Doc. No. IRG/WP/94-20038, 11 pp.

WAGENFÜHR, R. 1985: Holzatlas. Fachbuchverlag Leipzig, 2. Aufl., 720 S.

WÄLCHLI, O. 1982: Möglichkeiten einer biologischen Bekämpfung von Insekten und Pilzen im Holzschutz. Holz-Zentralblatt 108, 1946, 1948.

WÄLCHLI, O.; TSCHOLL, H.P. 1975: Möglichkeiten der Bekämpfung holzerstörender Insekten ohne Gifanwendung. Holz Roh- Werkstoff 33, 49-53.

WALKER, G.; KELLER, R.; BECKERT, J.; BUTTE, W. 1994: Anreicherung von Bioziden in Innenräumen am Beispiel der Pyrethroide. Zbl. Hygiene Umweltmedizin, 195, 450-456.

WENDLANDT, W. W.; ALI, S. I.; STEMBRIDGE, C. H. 1964: The thermal dissociation of some metal cupferrate chelates. Anal. Chem. Acta 31, 501-508.

WIBERG, N. 1985: Holleman-Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie/Holleman-Wiberg. Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 1451 S.

WILLEITNER, H. 1973: Die Beurteilung von Holzschutzmaßnahmen unter dem Gesichtspunkt der Umweltbelastung. Holz Roh- Werkstoff 31, 137-140.

WILLEITNER, H. 1980: Möglichkeiten und Grenzen des chemischen Holzschutzes. Holz Roh- Werkstoff 38, 265-268.

WILLEITNER, H. 1984: Was bedeuten natürlicher, biologischer und alternativer Holzschutz? Holz-Zentralblatt 110, 698-699.

WILLEITNER, H.; ILLNER, H.-M. 1986: Auswaschung von Holzschutzmitteln im praktischen Betrieb. Holz Roh- Werkstoff 44, 347-350.

WILLEITNER, H. 1999: Welche Zukunft hat der Holzschutz? Die (umwelt)kritische Haltung gegenüber dem Holzschutz wächst – die Akzeptanz holzschützender Maßnahmen jedoch auch. Holz-Zentralblatt 142, 110.

WITTENZELLNER, J.; HETTLER, W.; MAIER, M. 1999: Determination of bis-(N-cyclohexyl-diazeniumdioxy)-copper in different matrices by photometer, thermal energy analyzer and HPLC. Intern. Res. Group on Wood Pres., Stockholm, IRG/WP 99-20179, 12 pp.

WOHL, A. 1894: Über die Reduction der Nitroverbindungen. Chem. Ber. 27, 1432-1437.

ZÖFEL, P. 1992: Statistik in der Praxis. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 422 S.

Anleitungen, Merkblätter, Mitteilungen, Normen, Regelwerke:

AI CAMBRIDGE LTD 1996: OPTIC 2 Programmable GC Injector. User Manual.

AXEL SEMRAU GmbH 1996: Erweiterte Bedienungsanleitung für Anwender des GCQ Ion-Trap-GC/MS-Systems. Revision 3.2.

BASF 1975: Offenlegungsschrift DT 2410603 A1. Bundesrepublik Deutschland, Deutsches Patentamt, 9 S.

BASF 1998: Technisches Merkblatt M 6098 d. Xyligen® 25 F. Xyligen 30® F. 4 S.

DIBt 1999: Holzschutzmittelverzeichnis. Verzeichnis der Holzschutzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung und Auflistung der Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen. Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik, Reihe A, Heft 3, 49. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 294 S.

DIBt 2001: Holzschutzmittelverzeichnis. Verzeichnis der Holzschutzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung und Auflistung der Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen und Auflistung der Bläueschutzmittel nach VdL-Richtlinie. Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik, Reihe A, Heft 3, 50. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 326 S.

DIN 52161-7, 1985-9: Prüfung von Holzschutzmitteln. Nachweis von Holzschutzmitteln im Holz. Bestimmung des Gehaltes von kupfer- und chromathaltigen Holzschutzmitteln. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1991, 16-18.

DIN 52183, 1977-11: Prüfung von Holz. Bestimmung des Feuchtegehaltes. DIN-Taschenbuch 31, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1992, 87-88.

DIN 68800-3, 1990-04: Holzschutz. Vorbeugender chemischer Holzschutz. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, 30-38.

DIN EN 47, 1988-11: Bestimmung der Giftwerte gegenüber Larven von *Hylotrupes bajulus* (Linnaeus). Laboratoriumsverfahren. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, 74-84.

DIN EN 113, 1986-2: Prüfung von Holzschutzmitteln. Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegenüber holzerstörenden Basidiomyceten, die auf Agar gezüchtet werden. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1991, 106-120.

DIN EN 212, 1986-06: Holzschutzmittel. Anleitung für die Probenahme und Probenvorbereitung von Holzschutzmitteln und von behandeltem Holz für die Analyse. CEN, Brüssel, 17 S.

DIN EN 252, 1989-6: Holzschutzmittel. Freiland-Prüfverfahren zur Bestimmung der relativen Schutzwirkung eines Holzschutzmittels im Erdkontakt. Deutsche Fassung EN 252 : 1989. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1991, 157-166.

DIN EN 350-2, 1994-10: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten. Natürliche Dauerhaftigkeit von Vollholz. Teil 2: Leitfaden für die natürliche Dauerhaftigkeit und Tränkbarkeit von ausgewählten Holzarten von besonderer Bedeutung in Europa. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, 189-216.

DIN EN 351-1, 1995-08: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten. Mit Holzschutzmitteln behandeltes Vollholz. Teil 1: Klassifizierung der Schutzmitteleindringung und -aufnahme. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, 217-226.

DIN EN 599-1, 1996-09: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten. Anforderungen an Holzschutzmittel, wie sie durch biologische Prüfungen ermittelt werden. Teil 1: Spezifikationen entsprechend der Gefährdungsklasse. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, 242-263.

DIN EN 599-2, 1995-08: Dauerhaftigkeit von Holz und Holzprodukten. Anforderungen an Holzschutzmittel, wie sie durch biologische Prüfungen ermittelt werden. Teil 2: Klassifikation und Kennzeichnung. DIN-Taschenbuch 132, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1998, 264-272.

Dr. WOLMAN GmbH 1986: Offenlegungsschrift. DE 3520394 A1. Bundesrepublik Deutschland, Deutsches Patentamt, 8 S.

Dr. WOLMAN GmbH 1990: Dokumentation Wolmanit CX-50, Stand 25.04.1990, 47 S.

Dr. WOLMAN GmbH 1995a: HOLZ INFO Tips und Ideen zur Gartengestaltung mit Holz. Blatt 01 07 15 95, 19 S.

Dr. WOLMAN GmbH 1995b: Sicherheitsdatenblatt 29.06.1995. Wolmanit® CX-SD. 4 S.

Dr. WOLMAN GmbH 1997: Technisches Merkblatt 01 01 12 97. Wolmanit® CX-10. 4 S.

Dr. WOLMAN GmbH 1998a: Technisches Merkblatt 01 01 03 98. Wolmanit® CX-SD. 6 S.

Dr. WOLMAN GmbH 1998b: Technisches Merkblatt 01 01 01 98. Wolmanit® CX-H 200. 5 S.

EG 1999: Richtlinie 1999/11/EG der Kommission vom 08.03.1999 zur Anpassung der Grundsätze der Guten Laborpraxis an den technischen Fortschritt gemäß Richtlinie 87/18/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Anwendung der Grundsätze der Guten Laborpraxis und zur Kontrolle ihrer Anwendung bei Versuchen mit chemischen Stoffen. L 77/8 - L 77/21.

IfBt 1990: Holzschutzmittelverzeichnis. Verzeichnis der Prüfzeichen für Holzschutzmittel und Auflistung der Holzschutzmittel mit RAL-Gütezeichen im nichtamtlichen Teil. Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik, Reihe A, Heft 3, 43. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 96 S.

ILLNER, H. M. 2000b: Schriftliche Mitteilung, Ingenieur- und Gutachterbüro für Holz- und Umweltfragen, 1 S.

LEITHOFF, H. 2000: Persönliche Mitteilung. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg

PERKIN-ELMER 1981: Analytische Methoden für die Atom-Absorptions-Spektroskopie. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen, Methodensammlung

STEWIG, H. 1999: Persönliche Mitteilung. Axel Semrau GmbH, Berlin

TGL 4424 1976-8: Fachbereichsstandard. Holzschutz. Nachweis und Eindringtiefenbestimmung von Holzschutzmitteln durch Farbreaktion. Verlag für Standardisierung, Berlin, 7 S.

TRGS 618, 1997-12: Ersatzstoffe und Verwendungsbeschränkungen für Chrom(VI)-haltige Holzschutzmittel. Ausg. Dez. 1997.

WITTENZELLNER, J. 1999: Persönliche Mitteilung. Dr. Wolman GmbH

WITTENZELLNER, J. 2000: Persönliche Mitteilung. Dr. Wolman GmbH

Lebenslauf

Name: Peter Jünger
Geburtsdatum: 18.06.1970
Geburtsort: Lutherstadt Wittenberg
Eltern: Karl Jünger und Ursula Jünger, geb. Hackel
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig, 1 Kind

Schulbildung:

1977 – 1987 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule „Karl Marx“, Lutherstadt Wittenberg
1987 – 1989 Erweiterte Oberschule „Lucas Cranach“, Lutherstadt Wittenberg, Abschluss Abitur

Wehrdienst:

1989 – 1990 Militärdienst

Studium:

1991 – 05/1997 Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg, Abschluss Diplom-Holzwirt

Berufstätigkeiten:

seit 1997 Wissenschaftlicher Angestellter an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzbiologie und Holzschutz in Hamburg
seit 1998 Geschäftsführender Gesellschafter der Synergy-Network Manfred Jung & Peter Jünger GbR

Publikationen

JÜNGEL, P. 1997: Untersuchungen zur selektiven Aufnahme und quantitativen Verteilung der Schutzmittelkomponenten Chrom und Kupfer in Kiefernholz am Beispiel eines CKB-Salzes. Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Univers. Hamburg, 131 S.

JÜNGEL, P.; MELCHER, E.; PEEK, R.-D. 1998: The non-uniform uptake of chromium and copper during the impregnation of wood using the example of a CCB-salt. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Preserv. (IRG), IRG/WP/98-20137, 11 pp.

JÜNGEL, P.; RAPP, A. O.; MELCHER, E. 1999: The ecotoxicology assessment of wood preservatives and their active ingredients by means of germination tests using cress - a critical consideration. Stockholm: Intern. Res. Group on Wood Pres. (IRG), IRG/WP/99-50125, 14 pp.

JÜNGEL, P.; WITTENZELLNER, J.; MELCHER, E. 2000: Determination of N-cyclohexyl-diazeniumdioxide (HDO) containing compounds in treated wood using GC-MS. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Preserv. (IRG), IRG/WP/00-20201, 11 pp.

JÜNGEL, P.; WITTENZELLNER, J.; MELCHER, E. 2001: The quantitative determination of N-cyclohexyl-diazeniumdioxide (HDO) containing compounds in treated wood using TD-GC-MS. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Preserv. (IRG), IRG/WP/01-20223, 9 pp.

JÜNGEL, P.; MELCHER, E. 2001: The identification of organic compounds in wood using Thermal Desorption-GC-MS. Stockholm: Inter. Res. Group on Wood Preserv. (IRG), IRG/WP/01-20224, 8 pp.

JÜNGEL, P.; DE KONING, S.; BRINKMAN, U. A. T.; MELCHER, E. 2002: Analyses of the wood preservative component N-cyclohexyl-diazeniumdioxide in impregnated pine sapwood by direct thermal desorption - gas chromatography - mass spectrometry. J. Chromatogr. A 953, 199-205.

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Arbeit selbständig verfasst zu haben. Hierbei wurden nur die in der Arbeit angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt. Die Inanspruchnahme persönlicher Hilfen habe ich namentlich aufgeführt.

Außerdem erkläre ich hiermit, dass ich mich weder an einer anderen Universität um eine Promotion beworben, noch die Dissertation an einer anderen Universität eingereicht habe.

Hamburg, 18. März 2002

A handwritten signature in black ink that reads "Peter Jüngel". The signature is written in a cursive style with a horizontal line above the "ü".

Peter Jüngel