

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

Hamburg 2002

1 Problemstellung

Für die bauaufsichtliche Zulassung von chemischen Holzschutzmitteln sowie zur Bewertung von imprägnierten Produkten bei Gebrauch sind analytische Methoden notwendig, die eine Bestimmung des Holzschutzmittels in Holz ermöglichen.

Für den Holzschutzmittelwirkstoff Kupfer-HDO, der bereits seit 1988 bauaufsichtlich zugelassen ist, stehen für die Quantifizierung der anorganischen Komponente Kupfer seit Jahren analytische Methoden zur Verfügung. Für die Erfassung der organischen Komponente HDO wurden zwar schon vor 1990 Methoden für flüssige Matrix publiziert, ein Nachweis in Holz war jedoch zu Beginn der Arbeit nicht möglich und es lag deshalb auch kein Datenmaterial zum Verhalten von HDO in Holz vor. Der Hersteller des Holzschutzmittels hatte im Jahr 1998 das verstärkte Interesse zur Entwicklung einer Analysenmethode, nicht zuletzt durch das bevorstehende Inkrafttreten der „Biozidrichtlinie“. In enger Zusammenarbeit mit der Industrie sollte die DTD-GC-MS als mögliche Analysenmethode untersucht werden, nachdem eigene Untersuchungen vorab vielversprechende Ergebnisse gezeigt hatten. Dennoch konnte die Eignung des Gerätes im Vorfeld nicht abgeschätzt werden, da vor allem aufgrund der Matrixbelastung Schwierigkeiten erwartet wurden. Das Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, Möglichkeiten und Grenzen einer Bestimmung von HDO im Holz unter Verwendung der DTD-GC-MS aufzuzeigen, wobei eine einfache Probenvorbereitung und ein vergleichsweise geringer Probenbedarf als Vorteile gegenüber anderen analytischen Methoden gesehen wurden. Mit einer derartigen Methode sollten systematische Untersuchungen, beispielsweise zum Penetrations-, Auswaschungs- oder Langzeitverhalten des Wirkstoffes, möglich sein.

2 Analysenverfahren

Als Analysenverfahren wurde die DTD-GC-MS eingesetzt, wobei es sich um ein handelsübliches GC-MS-Gerät handelte, welches mit einem speziellen Injektorsystem zur Thermodesorption (DTD) nachgerüstet wurde. Für Analysen werden Holzspäne in Thermodesorptionsröhrchen gefüllt und diese einem gesteuerten und auf den Anwendungsfall ausgerichteten Temperaturprogramm ausgesetzt, wodurch aus den Holzpartikeln ein Gasmisch, bestehend aus Zielsubstanz und Nicht-Zielsubstanzen thermodesorbiert wird. Dieses Gemisch wird dann mittels GC-MS analysiert.

3 Ergebnisse zum Analysenverfahren

Zunächst wurde untersucht, inwiefern der organische Teil des Kupfer-HDO mittels DTD-GC-MS erfasst werden könne. Es zeigte sich bei Analyse kristalliner Reinsubstanz ein scharfes Signal, welches auf Basis des korrespondierende Massenspektrums auf HDO zurückzuführen war. In mit HDO-haltigen Mitteln behandeltem Kiefernspint-, Kiefern- und Fichtenholz war ein Nachweis ebenfalls möglich (siehe Abbildung). Bei Untersuchungen von behandeltem Holz zeigten sich jedoch verschiedene Signale, die auf eine Thermodesorption holzeigener thermodesorbierter Substanzen zurückzuführen sind. Das Signal der Zielsubstanz konnte durch die Wahl geeigneter Chromatographieparameter von den weiteren Signalen sauber getrennt werden. Im Massenspektrum des HDO wurde ein Massenfragment als spezifisch ausgemacht und für eine HDO-Bestimmung herangezogen.

Für die Bestimmung von HDO wurde die Methode des externen Standards gewählt, um möglichen Matrixeinflüssen Rechnung zu tragen. Die Untersuchungen zeigten Einflüsse sowohl durch den Holztyp als auch die Feuchte des Spanmaterials. Demzufolge müssen Kalibrierungen des Gerätes unter Berücksichtigung des Holztyps erfolgen. Um einen Einfluss der Probenfeuchte auszuschließen, wurden alle Proben zusammen mit HDO-haltigen Standards vor der Analyse im Normklima gelagert. Da jedoch keine zertifizierten Standardmaterialien zur Verfügung stehen, wurden diese selbst hergestellt. Hierbei ergab sich die Problemstellung, dass mögliche ungleichmäßige Wirkstoffaufnahmen bei der Tränkung von Holz, wie sie für andere Holzschutzmittel bekannt sind, berücksichtigt werden mussten. Deshalb wurden die Analysenmethoden zur Bestimmung von Kupfer und HDO in Flüssigkeiten geprüft und angepasst. Mit verschiedenen Kupfer-HDO haltigen Formulierungen hergestellte Standards zeigten in dem für diesen Holzschutzmittelwirkstoff wichtigen Konzentrationsbereich zwischen 100 und 400 mg

HDO / kg Holz eine mit $r=0,986$ starke Korrelation zwischen dem HDO-Gehalt im Holz und der Signalfläche für das zur Bestimmung ausgewählte Fragment.

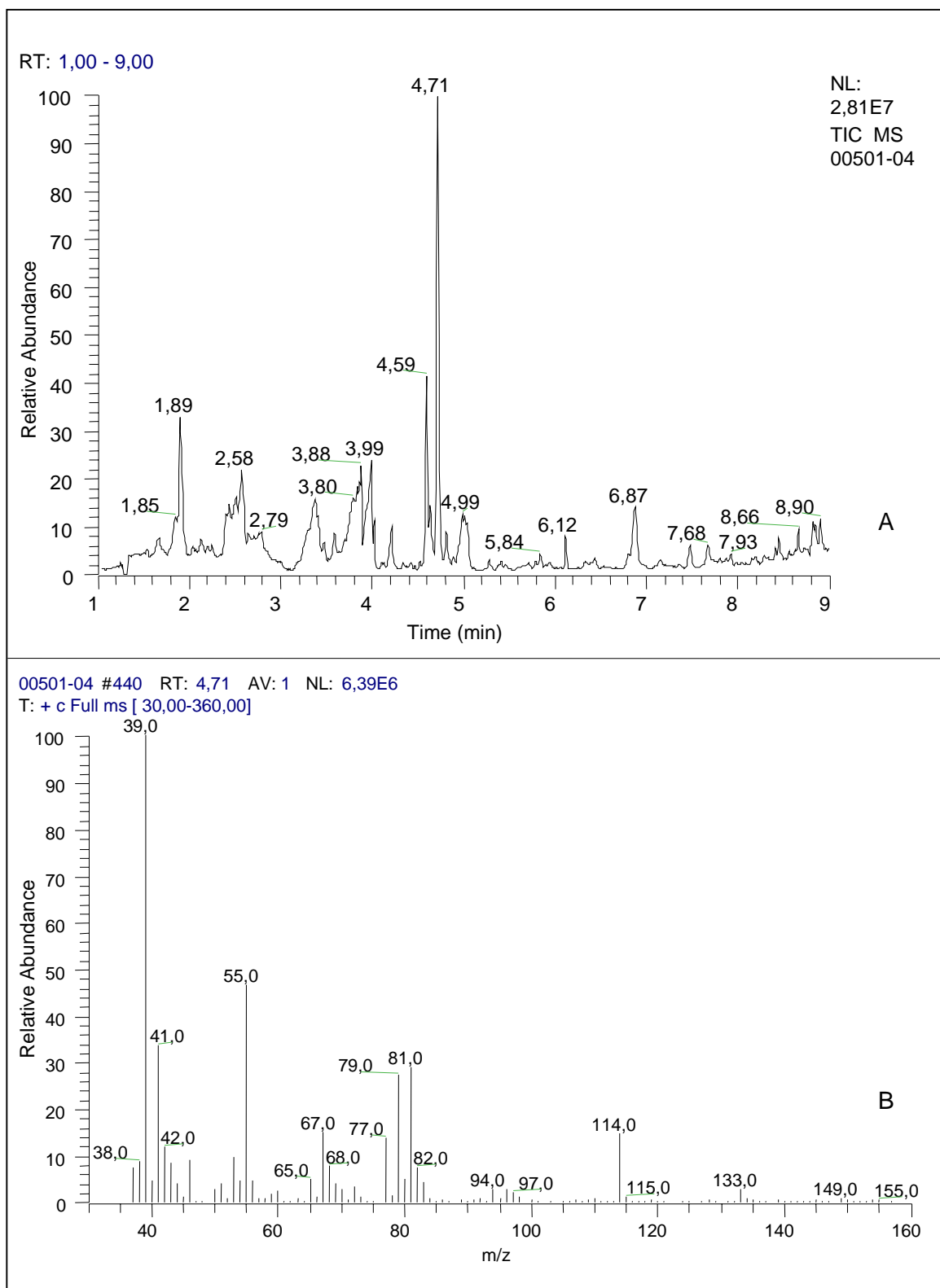


Abbildung: Chromatogramm einer Wolmanit[®] CX-SD-haltigen Kiefernspiltholzprobe (A) und das Massenspektrum (B) für HDO bei $t_R = 4,71$ min

Wie die Untersuchungen ergaben, wird der aus dem Holz thermodesorbierbare HDO-Anteil bei der Analyse vollständig in die Gasphase überführt. Die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen kann für Kiefernholz als sehr gut eingestuft werden, obwohl bei der Thermodesorption ein Teil des HDO im Holz verbleibt. Für Fichtenholz zeigte sich zwar eine vergleichsweise schlechtere Reproduzierbarkeit, bei 7-Punkt-Kalibrierung wurde mit $r=0,9868$ dennoch eine hohe Korrelation erzielt.

4 Ergebnisse bei Anwendung des Analysenverfahrens

Zur Beurteilung der Übertragbarkeit der Methode auf andere Geräte erfolgten Vergleichsmessungen mit einem vom Bautyp abweichenden DTD-GC-MS. Es ergaben sich für HDO-haltiges Kiefernspiltholz Standardabweichungen von in der Regel unter 10% ($n=3$) bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,98 (10-Punkt-Kalibrierung). Die Nachweisgrenze betrug 4 mg HDO / kg Holz. Damit wurde gezeigt, dass die Methode auf andere Geräte übertragbar ist. DTD-GC-Untersuchungen unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) ergaben, dass ein Nachweis von HDO auch mittels FID-Detektion möglich ist, jedoch geringe Nachweisgrenzen nicht zu erzielen sind.

Da die Bildung von Kupfer-HDO in Holz ein gleichartiges Eindringen der Komponenten voraussetzt, kommt dem Penetrationsverhalten beider Komponenten Bedeutung zu. Deshalb erfolgten erste Untersuchungen zur Beurteilung des Penetrationsverhaltens von Kupfer-HDO unter Anwendung der neuen Analysenmethode. An Laborproben wurde zunächst gezeigt, dass ein tiefes Eindringen von HDO in Kiefernholz gegeben ist. Proben mit Praxisdimensionen zeigten eine Eindringung des HDO in das Holz bis zur Kern-/Splintgrenze. Ebenso wurden im kommerziellen Tränkbetrieb behandelte Palisaden untersucht, wobei sich im Vergleich zu den Laborproben etwas geringere Eindringtiefen ergaben.

Weiterhin wurden erste Ergebnisse für bewittertes Holz erhalten, um mögliche Aspekte, wie photochemischer oder biologischer Abbau der organischen Komponente zu erfassen. Analysen für Proben aus einer bereits 10 Jahre bewitterten Lärmschutzwand ergaben hierbei:

- HDO-Analysen sind auch bei Verwendung von Formulierungen der „1.Generation Kupfer-HDO-haltiger Formulierungen“ möglich.
- HDO ist in Holz auch nach 10 jähriger Bewitterung nachweisbar und semi-quantitativ erfassbar.
- Kupfer und HDO zeigten gleichartige Schwankungen im jeweiligen Gehalt.

Da der Nachweis von HDO in Holz mit Erdkontakt und hierbei speziell die Erd-Luft-Zone des Holzes von Interesse ist, wurden Proben nach unterschiedliche Standdauer im Freilandtestfeld analysiert. An einem Beispiel wurde gezeigt:

- HDO-Analysen sind auch in Proben nach Erdkontakt möglich,
- Kupfer und HDO zeigten prinzipiell einen gleichartigen Verlauf im Wirkstoffgehalt innerhalb der Probe,
- die geringsten Gehalte für beide Komponenten wurden in Segmenten unterhalb der Erdgleiche ermittelt, wobei das Wirkstoffverhältnis Kupfer / HDO zwischen 1,3 und 2,2 variierte.

Es erfolgten weiterhin Untersuchungen an Holzwerkstoffen, wobei als Wirkstoff K-HDO verwendet wurde. Auch in Holzwerkstoffen ist ein Nachweis von HDO möglich, wie an verschiedenen Plattentypen gezeigt werden konnte.

5 Zusammenfassung

Obwohl Kupfer-HDO bereits seit 1988 bauaufsichtlich zugelassen ist, fehlte eine Analysenmethode zur Bestimmung von des organischen Teil im Holz. Deshalb wurde ein neues Verfahren unter Anwendung der Direkten Thermodesortions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (DTD-GC-MS) erarbeitet, 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 zum Feststellen einer möglichen Behandlung von Holz und auch 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 Holztyp und

der Feuchtegehalt des Probenmaterials, 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.

Die Kombination aus schneller Analyse, geringem Probenbedarf und hoher Empfindlichkeit eröffnet für die DTD-GC-MS-Analysenmethode ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten. Dieses Analysenverfahren könnte in Zukunft für eine Qualitätskontrolle und -sicherung und damit der Herstellung von Produkten mit bestimmaren Eigenschaften dienen.