

SVENSKA TRÄSKYDDSinSTITUTET

SWEDISH WOOD PRESERVATION INSTITUTE

Meddelanden

Reports

Nr 143

1982

ISSN 0346-7090

Undersökningar av tennorganiska träskyddsmedel

Studier av fördelning och nedbrytning av tennorganiska
fungicider i vakuumimpregnerat trä

Analys av tennorganiska fungicider och dess nedbrytningsprodukter
med kvantitativ tunnskiktskromatografi

Investigations of organotin based wood preservatives

Studies of the distribution and degradation of organotin
fungicides in double-vacuum treated wood

Analysis of organotin fungicides and their degrade products
by High Performance Thin-Layer Chromatography

Marie-Louise Edlund, Wollmar Hintze, Jöran Jermer, Stefan Ohlsson

STOCKHOLM 1982

INNEHÅLL

FÖRORD 3

SAMMANFATTNING 5

1. STUDIER AV FÖRDELNING OCH NEDBRYTNING AV TENNORGANISKA FUNGICIDER I VAKUUMIMPREGNERAT TRÄ

1.1 Bakgrund 7

1.2 Material och metoder 8

1.2.1 Virke 8

1.2.2 Impregnering 9

1.2.3 Beskrivning av virkestorkarna 9

1.2.4 Torkning 11

1.2.5 Provtagning och kemisk analys 12

1.3 Resultat och diskussion 13

LITTERATUR 18

BILAGA Resultat från kemiska analyser av TBTN-impregnerade
prover 19

2. ANALYS AV TENNORGANISKA FUNGICIDER OCH DESS NEDBRYTNINGS- PRODUKTER MED KVANTITATIV TUNNSKIKTSKROMATOGRAFI

2.1 Bakgrund - val av analysmetod 21

2.2 High Performance Thin-Layer Chromatography - HPTLC 23

2.3 Beskrivning av analysmetodiken 24

2.3.1 Analys av träprover 25

2.3.2 Analys av impregneringslösningar 29

2.4 Undersökning av metodens tillförlitlighet 29

LITTERATUR 36

SUMMARY IN ENGLISH 37

FÖRORD

Som en följd av de omfattande rötskadorna på träfönster som rapporterats de senaste åren har bl a fönstervirkets kvalitet och behandling diskuterats.

Genom impregnering kan virkets varaktighet förbättras, och i Sverige har vakuumimpregnering med träskyddsmedel innehållande tributyltennoxid (TBT0) och tributyltennaftenat (TBTN) som aktiva komponenter nått relativt stor omfattning. Denna typ av impregnering har dock kommit att ifrågasättas av flera skäl. Bl a har de aktuella fungiciderna visat sig ha dålig stabilitet, och dessutom har lösningsmedlet orsakat såväl tillverkningstekniska som arbetsmiljömässiga problem. För att delvis komma till rätta med de senare har några företag installerat torkanläggningar för forcerad avdrivning av lösningsmedlet. Inverkan av denna forcerade lösningsmedelsavdrivning på fungicidernas fördelning och permanens i träet har därvid kommit att diskuteras.

Svenska Träforskningsinstitutet och Svenska Träskyddsinstitutet har i ett projekt finansierat av Statens Råd för Byggnadsforskning (projekt nr 791719-2) studerat dessa frågor. Inom projektets ram har också en ny metod för analys av tennorganiska träskyddsmedel utvecklats vid Lunds Tekniska Högskola.

Föreliggande rapport består av två delar. I del 1 redovisas undersökningen av hur olika sätt för lösningsmedelsavdrivning påverkar fungicidens fördelning och permanens, och i del 2 beskrivs den utvecklade analysmetoden.

(Denna rapport har även publicerats i Svenska Träforskningsinstitutets meddelandeserie A nr 773, 1982).

SAMMANFATTNING

Nyckelord: tennorganiska träskyddsmedel, lösningsmedelsavdrivning, nedbrytning, analysmetod.

Under 1981 vakuumimpregnerades i Sverige ca 18.000 m³ fönstervirke med oljelösliga träskyddsmedel innehållande tributyltennoxid (TBT0) eller tributyltennaftenat (TBTN) som aktiva komponenter. För att påskynda avdrivningen av lösningsmedel har några företag installerat torkanläggningar i vilka 30-60 % av lösningsmedlet kan drivas av på ett dygn.

Inverkan av den forcerade avdrivningen av lösningsmedlet på fördelning och nedbrytning av tennorganiska fungicider har undersökts.

3 m långa furureglar, 50 x 100 mm, impregnerades industriellt med Gori vac vätska 22.0.07 med TBTN som aktiv substans. Efter impregneringen bortkapsades 15 cm i vardera änden av reglarna, varpå dessa delades i 3 sektioner på 90 cm, som torkades på olika sätt: i kammartork av fabrikat Vico vid 40°C, i vandringstork av fabrikat Svenska Maskin AB Greiff vid 30°C samt lagerlokal vid 10-20°C.

Prov uttogs i fyra olika skikt ned till 8 mm från ytan och analyserades därefter på TBTN och dess nedbrytningsprodukter.

Resultaten visar att den forcerade lösningsmedelsavdrivningen dels inverkar på fördelningen av fungicid i träet, dels medför avdunstning av fungicid.

Vid torkning i virkestork erhålls en påtaglig utarmning av fungicid i yt-skiktet. Mängden tennförening är i genomsnitt lägre i de prover som torkats i virkestork, och koncentrationen blir i stort sett densamma vid ytan som längre in i träet.

Den relativt stora förlusten av fungicid från det yttersta skiktet som erhålls vid snabbtorkning kan nedsätta skyddseffekten gentemot rötsvampar. Vid impregnering måste man därför tillse att upptagningen med god marginal överstiger det för respektive medel godkända värdet om torkningen utförs på det i försöket beskrivna sättet.

Betydande nedbrytning av fungicid observerades i samtliga prover. Någon ökad nedbrytning av fungiciden till följd av den förhöjda temperaturen i torkarna har inte kunnat påvisas. Nedbrytningen är olika i olika reglar men lika stor på olika djup och i prover från samma regel torkade enligt olika metoder. Detta tyder på att ämnen i träsubstansen kan ha stor betydelse för nedbrytningen av fungiciden.

För att kunna genomföra denna undersökning har en ny analysmetod för tennorganiska träskyddsmedel utvecklats vid Lunds Tekniska Högskola. Metoden bygger på kvantitativ tunnskiktskromatografi (High Performance Thin-Layer Chromatography, HPTLC). Den är förhållandevis snabb och ger goda möjligheter att separera och kvantifiera TBT0/TBTN och deras nedbrytningsprodukter. Det utnyttjande extraktionsmediet, 0.5 % saltsyra i 95 %-ig etanol, har inte visat sig ge någon oönskad nedbrytning av fungiciderna.

1. STUDIER AV FÖRDELNING OCH NEDBRYTNING AV TENNORGANISKA FUNGICIDER I VAKUUMIMPREGNERAT TRÄ

1.1 Bakgrund

Träskyddsmedel bestående av de tennorganiska fungiciderna tributyltennoxid (TBT0) och tributyltennaftenat (TBTN) lösta i lacknafta har sedan 1974 fått stor användning i Sverige för impregnering av fönstersnickerier. Under 1981 impregnerades ca 18.000 m³ fönstervirke (Jermer, Nilsson) med denna typ av preparat.

Impregneringen utförs i regel enligt träskyddsklass B, SIS 05 61 10 eller motsvarande, vilket innebär att en inträngning av minst 10 mm i splintveden och en upptagning enligt Nordiska Träskyddsrådets godkännande för respektive träskyddsmedel eftersträvas.

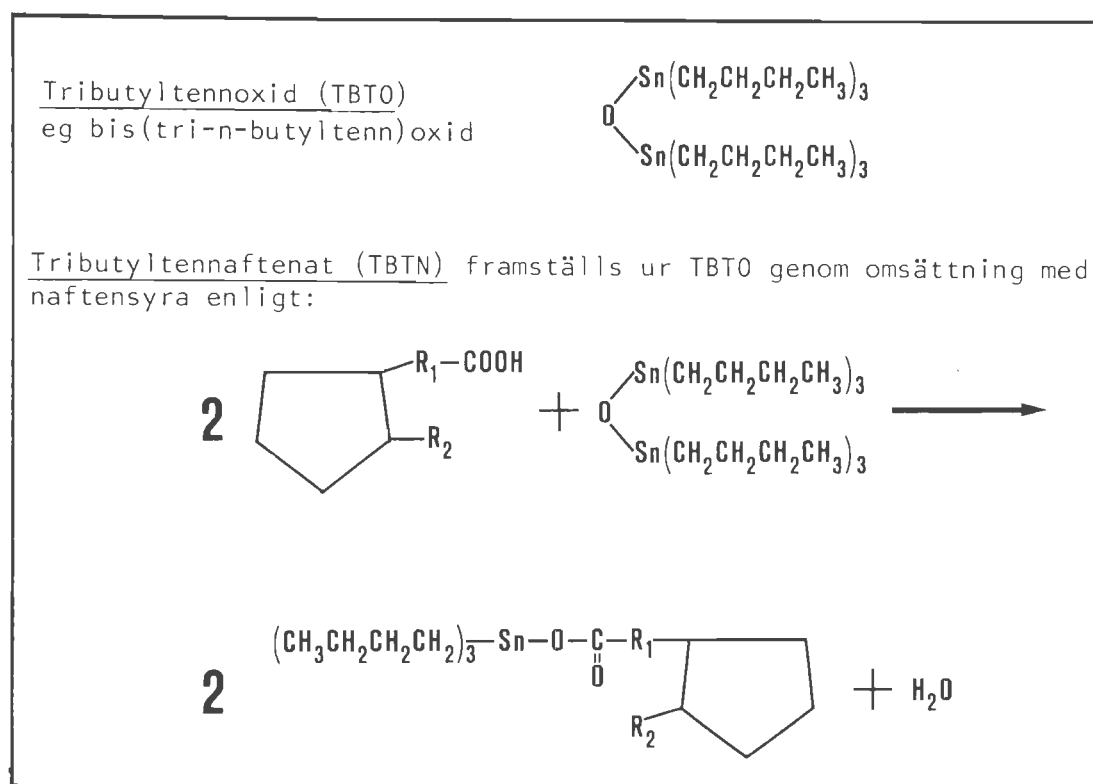


Fig 1.1. Strukturformler för tributyltennoxid (TBT0) och tributyltennaftenat.

Structural formulae of tributyltin oxide (TnBTO) and tributyltin naphthenate (TBTN).

Användningen av de tennorganiska träskyddsmedlen har inte varit helt utan problem för fönsterindustrin. Tillräcklig hänsyn har inte alltid tagits till lacknaftans avdunstningstid, vilket fått negativa konsekvenser för framför allt efterföljande ytbehandling av fönstren. Dessutom har själva avdunstningen i vissa fall givit upphov till betydande arbetsmiljöproblem.

För att reducera dessa problem har torkanläggningar för snabbavdrivning av lösningsmedlet installerats vid några fönsterfabriker. I torkarna kan 30-60 % av lösningsmedlet drivas av på ett dygn, vilket skall jämföras med drygt en vecka vid "konventionell" torkning* i lagerlokal.

Då man genomför en så snabb lösningsmedelsavdrivning som det är fråga om i en virkestork, finns det skäl att misstänka, att fördelningen av fungicid kan påverkas. Risken finns att man antingen får en utarmning p g a avdunstning, eller anrikning p g a en kromatografisk effekt, av fungiciden i skiktet närmast ytan. Jensen och Muller rapporterar visserligen att några sådana förändringar inte sker. Deras iakttagelser baseras emellertid på studier från torkning i laboratorieskala, och några försök utförda under praktiska driftsförhållanden finns inte redovisade i litteraturen.

De tennorganiska fungicidernas permanens har de senaste åren allt oftare ifrågasatts, och i flera undersökningar (t ex Henshaw m fl) har betydande nedbrytning konstaterats.

Då lösningsmedelsavdrivningen i virkestork vanligtvis utförs vid temperaturer mellan 30 och 50°C har misstankar riktats mot att den förhöjda temperaturen kan påskynda nedbrytningen.

Med hänsyn till oklarheterna beträffande den forcerade torkningens inverkan på de tennorganiska fungicidernas fördelning och permanens i impregnerat trä, tog Svenska Träforskningsinstitutet och Svenska Träskyddsinstitutet 1979 gemensamt initiativ till en undersökning.

För att möjliggöra genomförandet av denna, behövdes en tillförlitlig metod för att kemiskt kunna analysera de aktuella tennorganiska föreningarna (aktiva komponenter samt nedbrytningsprodukter), vilket existerande metoder inte ansågs medge.

Undersökningen inleddes därför med att utarbeta ett lämpligt analysförfarande, se del 2 av denna rapport, för vilket avd för teknisk analytisk kemi vid Lunds Tekniska Högskola (LTH) anlätades. Denna institution har lång erfarenhet av selektiv kemisk analys av metallorganiska föreningar i låga halter. De för undersökningen nödvändiga kemiska analyserna utfördes sedermera också vid denna institution.

Impregneringar och torkningar utfördes i samarbete med Elitsnickerier AB i Lenhovda och Kvillsfors Träindustri AB i Kvillsfors.

1.2 Material och metoder

1.2.1 Virke

Till försöket användes 28 st 3 m långa hyvlade reglar 50 x 100 mm av furu (*Pinus sylvestris*) från samma avverkningsområde i norra Småland. Efter sågningen torkades virket först i brädgård och därefter i virkestork ned till snickeritorrt. Fuktkvoten uppmättes med en elektrisk fuktkvotsmätare omedelbart före impregneringen till ca 14 %.

* Ordet "torkning" används genomgående i denna rapport för att beteckna avdunstning eller avdrivning av lösningsmedel.

1.2.2 Impregnering

Virket impregnerades med Gori vac vätska 22.0.07, som enligt varudeklarationen innehåller 1,8 vikts-% TBTN som aktiv substans, enligt processdata i tabell 1.1.

Tabell 1.1. Data över impregneringsprocessen.

Treatment schedule.

Förvakuum <i>Initial vacuum</i>	30 %, 5 min ¹
Tryck <i>Pressure</i>	0.13 MPa, 5.5 min
Eftervakuum <i>Final vacuum</i>	80 %, 25 min

¹Efter ca 2 min förvakuum fylldes impregneringskärlet under bibehållet vakuum.

After approximately 2 minutes of initial vacuum the impregnation vessel was filled with preservative without releasing the vacuum.

Ett prov av impregneringsmedlet uttogs för kemisk analys av innehållet av TBTN samt eventuella nedbrytningsprodukter. Denna utfördes inom en vecka från impregneringen och visade att lösningen innehöll 1,74 vikts-% (TBTN) och 0,04 % dibutyltenn uttryckt som TBTN.

1.2.3 Beskrivning av virkestorkarna

Två olika virkestorkar användes för försöket:

VMT-torkmodul, fabrikat VICO

Vandringstork, fabrikat Svenska Maskin AB Greiff.

VMT-modulen har måtten L = 5.6 m, B = 2.0 m, H = 2.7 m och är uppbyggd av galvaniserade, prefabricerade självbärande väggar med en högsta läckfaktor 5 m³/m² h vid 200 mm vp.

Värmebatterierna är inkopplade på recirkulationssystemet och matas med hetvatten. Tillförseln av värme regleras med hjälp av temperaturmätare i torken.

Recirkulationssystemet är så utformat att avsugningsluften tas från två utsug symmetriskt placerade i torkens tak, och inblåsningen sker från två rörssystem placerade på vardera långväggen inne i modulen.

Evakueringsluften tas från ett utsug mitt emellan de två avsugningspunkterna för recirkulationssystemet. För spädlufttillskott finns en separat spjällreglerad inloppsstos på recirkulationssystemet.

VMT-modulen uppges av tillverkaren ge effektivare och energisnålare torkning jämfört med konventionella torksystem. Framför allt skulle detta bero på att man lyckas skapa jämna och överallt i modulen turbulenta luftrörelser.

Den aktuella torkanläggningen av fabrikat Greiff består av en 48 m lång tunnel, som är uppdelad i tre zoner. Bredden i zon 1 och 3 är 7.2 m och i zon 2 3.8 m. Tunneln är uppbyggd av isolerade, självbärande plåtpaneler. Isoleringen består av 50 mm mineralull. Värmebatterierna matas med hetvatten, 90°C, och den cirkulerade luften kan ges en temperatur av max 40°C.

Torktunneln matas i det aktuella fallet från impregneringscylindern, som är placerad vid tunnelns långsida, se fig 1.2.

Vid normal drift kommer virket först in i zon 1, där temperaturen är ca 30°C, cirkulerad luft 36.000 m³/h och evakuerad luft 6.000 m³/h. I denna zon avdrivs de största mängderna lösningsmedel under 3-4 timmar.

Lasten vandrar därefter in i zon 2, där temperaturen är densamma men luftomsättningen betydligt mindre; cirkulerad luft 36.000 m³/h, evakuerad luft 1.000 m³/h. Slutligen går lasten in i zon 3, där temperaturen är ca 20°C och luftomsättningen högre; cirkulerad luft 18.000 m³/h, evakuerad luft 10.000 m³/h.

Evakueringen sker via två utsug i zon 1 och 2 samt ett utsug i zon 3. Utsugen är placerade i tunnelns tak. Tio fläktar i tunnelns tak svarar för recirkulationen av luft.

Den totala omloppstiden i torktunneln är normalt ca 24 timmar.

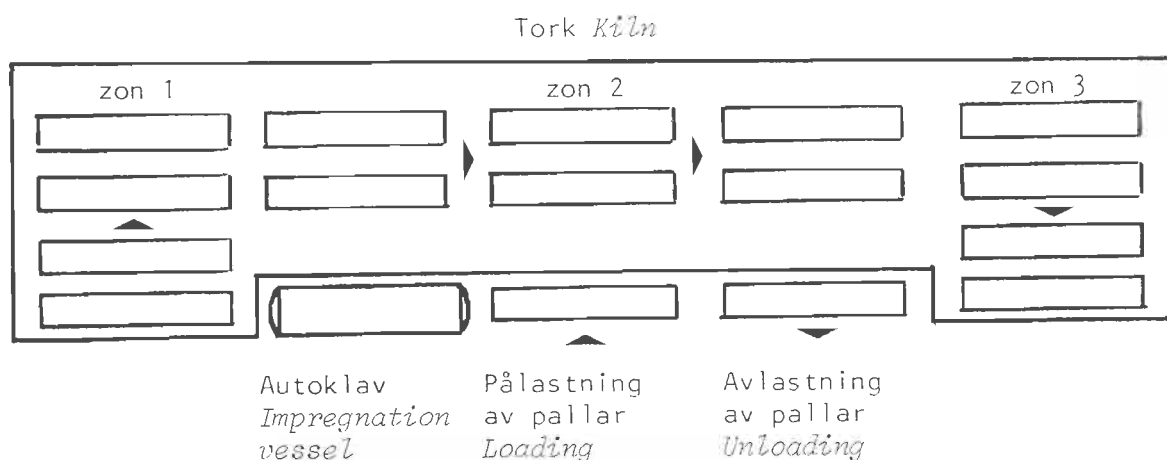


Fig 1.2. Principskiss över torkanläggningen av fabrikat Greiff.

Principal design of the kiln made by Greiff.

1.2.4 Torkning

Efter impregnering kapades virket enligt fig 1.3. De tre mittersta 90 cm långa sektionerna, som slumpmässigt betecknades A, B och C placerades strölagda i respektive tork samt i lagerlokalen, varvid prover betecknade med "A" placerades i lagerlokalen, med "B" i vandringstorken och med "C" i VMT-modulen.

1:1	1C	1A	1B	1:2
15	90	90	90	15

Fig 1.3. Mönster för kapning av det impregnerade virket för fördelning på olika torkningsförfaranden. Mått i centimeter.

The treated wood was cut according to the pattern shown above. The sections were labelled randomly A, B and C and subjected to solvent evaporation in three different ways:

A = by indoor storage

B = by kiln made by Svenska Maskin AB Greiff

C = by kiln made by Vico

Measurements in centimetres.

De två yttre, 15 cm långa, sektionerna sparades för en undersökning av den axiella inträngningen, se Träskydd-Aktuellt nr 4-1981 samt STF1-Information 1982-02-18.

På grund av att begränsad tid stod till förfogande för försökets genomförande kunde lösningsmedelsavdrivningen i vandringstorken inte genomföras på normalt sätt. Proverna fick således inte "vandra" genom torken som en normal beskickning. I stället placerades proverna i zonen med den högsta temperaturen (zon 2). De kunde inte placeras på rullbanan, där beskickningarna vandrar utan fick placeras mellan torkens vägg och rullbanan.

Temperatur och luftfuktighet registrerades med hjälp av en termohygrograf. Data över torkningarna presenteras i tabell 1.2.

Genom att proverna vägdes före och efter torkning i virkestorkarna konstaterades att 35-40 % av lösningsmedlet avdunstat, vilket motsvarar avdunstningen efter en knapp vecka i lagerlokal.

Tabell 1.2. Data över torkningarna.

Data of the solvent evaporation.

Processvariabel <i>Process parameter</i>	Lagerlokal <i>Indoor storage</i> A	Tork, Greiff <i>Kiln</i> B	Tork, Vico <i>Kiln</i> C
Torktid, h <i>Time</i>	38 dygn <i>days</i>	21	15
Temperatur, °C <i>Temperature</i>	10 - 20	30	40
Luftfuktighet, % RH <i>Relative humidity</i>	45 - 55	23	15
Cirkulerad luft, m ³ /h <i>Circulated air</i>	-	36 000 ¹	3 500
Evakuerad luft, m ³ /h <i>Evacuated air</i>	-	1 000 ¹	300 - 400

¹Gäller den sektion där proverna placerades.*Data for zone 2 where the samples were placed.*

1.2.5 Provtagning och kemisk analys

Från varje prov A-C uttogs ca 10 veckor efter impregneringen ett tvärsnitt ca 15 cm från änden för bestämning av impregneringsmedlets inträngning med hjälp av pyrokatekolviolett.

Om samtliga sektioner (A, B, C) som uttogs från samma regel, hade minst 10 mm lateral inträngning utsågades en provstav enligt fig 1.4. Med hjälp av en elektrisk hyvel (Derby Handhobel 2310) uttogs därefter fyra skikt, 0 - 0.3 mm, 0.3 - 2.0 mm, 2.0 - 5.0 mm samt 5.0 - 8.0 mm från ovansidan av respektive provstav. Hyvelspånen maldes i en knivkranskvarn (Retsch KG, typ SM1) till mjöl med mindre än 0,1 mm diameter.

Koncentrationen av TBTN och dess nedbrytningsprodukter bestämdes i respektive skikt med hjälp av kvantitativ tunnskiktskromatografi (High Performance Thin-Layer Chromatography) enligt den nya metod, som utvecklats vid LTH i anslutning till föreliggande undersökning. Se del 2 av denna rapport.

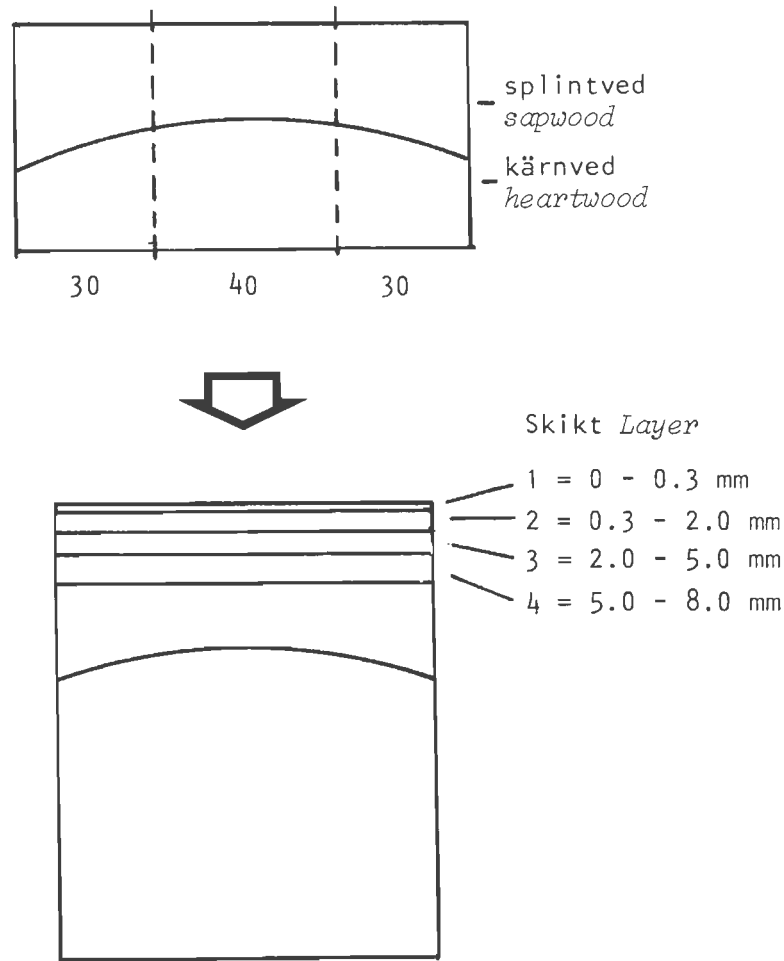


Fig 1.4. Uttagning av prover för kemisk analys.
Mått i millimeter.

*Sampling for chemical analysis. Samples
were taken from sapwood only.
Measurements in millimetres.*

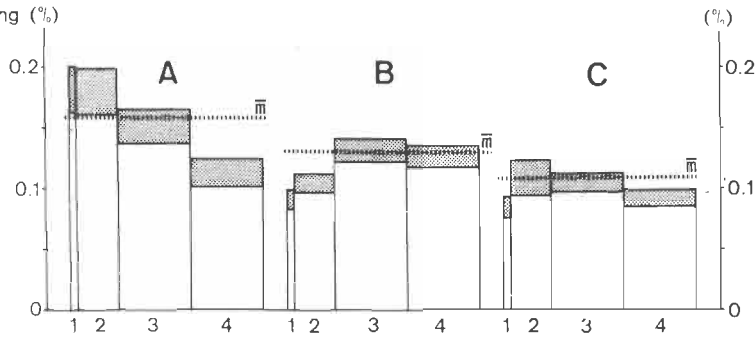
1.3 Resultat och diskussion

Resultaten från de kemiska analyserna redovisas grafiskt för varje provstav i fig 1.5. Detaljerade analysdata redovisas i bilaga. I fig 1.6 presenteras en sammanfattande jämförelse mellan de undersökta torkningsförfarandena.

Som framgår av fig 1.5 och 1.6 ger den forcerade lösningsmedelsavdrivningen, under de rådande omständigheterna, upphov till ändrad fördelning av fungicid i träet jämfört med torkning i lagerlokal. Någon signifikant skillnad mellan torkning i de båda olika virkestorkarna kan dock inte påvisas.

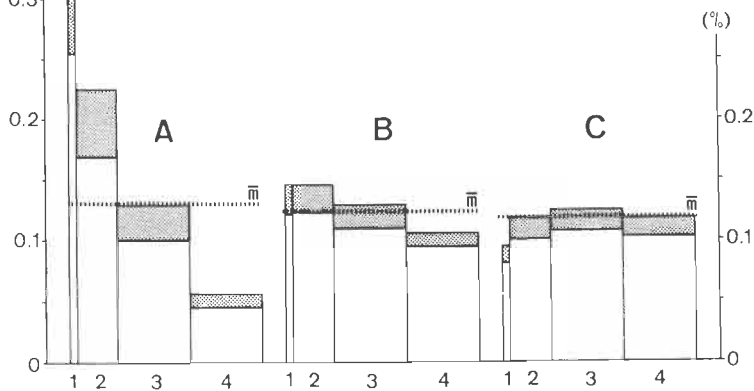
Koncentration
tennorganisk
förening (%)

Provstav 30



Koncentration
tennorganisk
förening (%)

Provstav 32



Koncentration
tennorganisk
förening (%)

Provstav 41

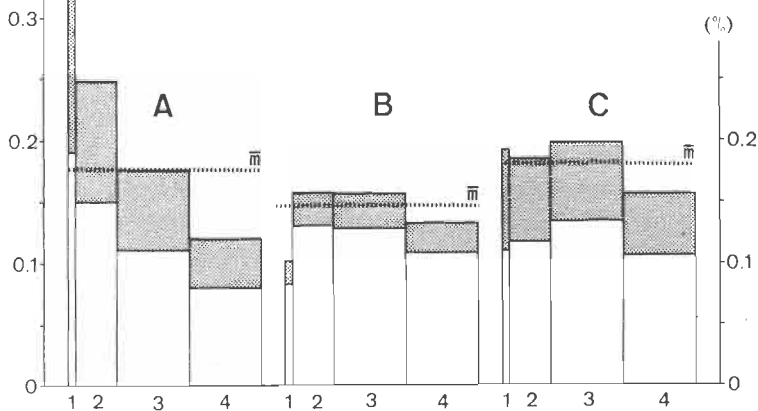


Fig 1.5. Redovisning av fördelning och nedbrytning av TBTN i impregnerade stavar som torkats på olika sätt efter impregnering. Skuggat område på staplarna motsvarar andelen TBTN som brutits ned till dibutyltenn.

A = torkning inomhus i lagerlokal

B = torkning i virkestork, fabrikat Greiff

C = torkning i virkestork, fabrikat Vico

Skikt 1 = 0 - 0.3 mm

Skikt 3 = 2.0 - 5.0 mm

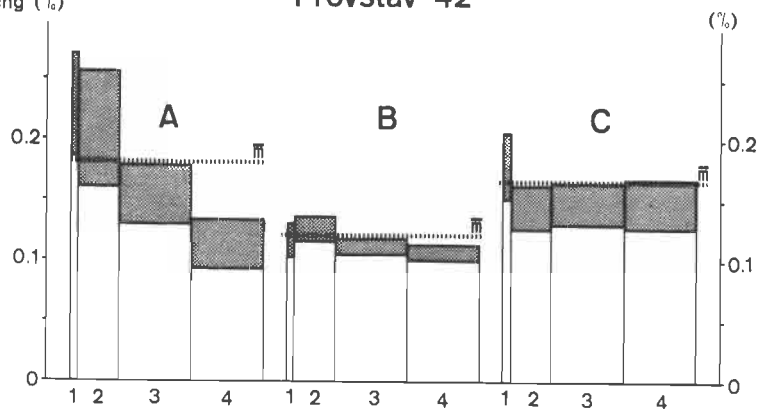
" 2 = 0.3 - 2.0 mm

" 4 = 5.0 - 8.0 mm

$\bar{m}$ = medelupptagningen för de undersökta skikten.

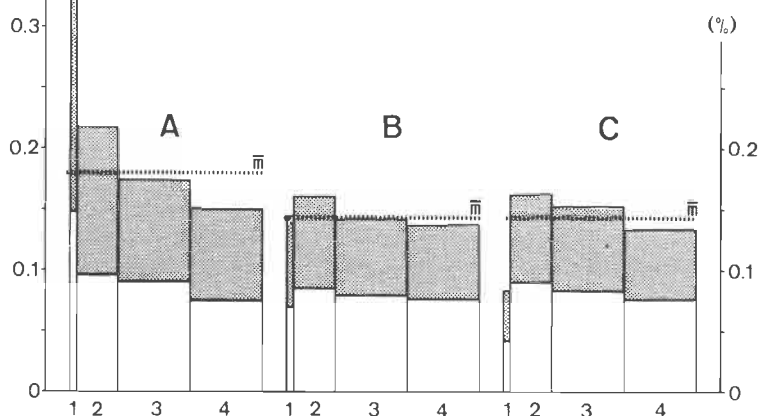
Koncentration
tennorganisk
förening (%)

Provstav 42



Koncentration
tennorganisk
förening (%)

Provstav 49



Koncentration
tennorganisk
förening (%)

Provstav 53

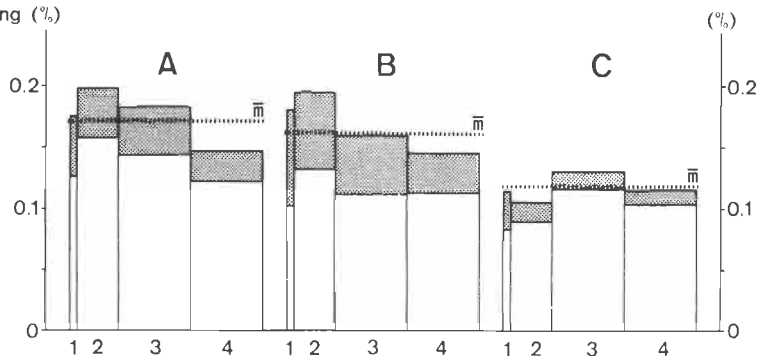


Fig 1.5. Radial distribution and degradation of TBTN in impregnated samples. The shaded top of each column corresponds to the breakdown of TBTN.

A = solvent evaporation indoors

B = " " in kiln made by Greiff

C = " " in kiln made by Vico

Layer 1 = 0 - 0.3 mm

Layer 3 = 2.0 - 5.0 mm

" 2 = 0.3 - 2.0 mm

" 4 = 5.0 - 8.0 mm

$\bar{m}$ = average loading of butyltins.

Koncentration
tennorganisk
förening (%)

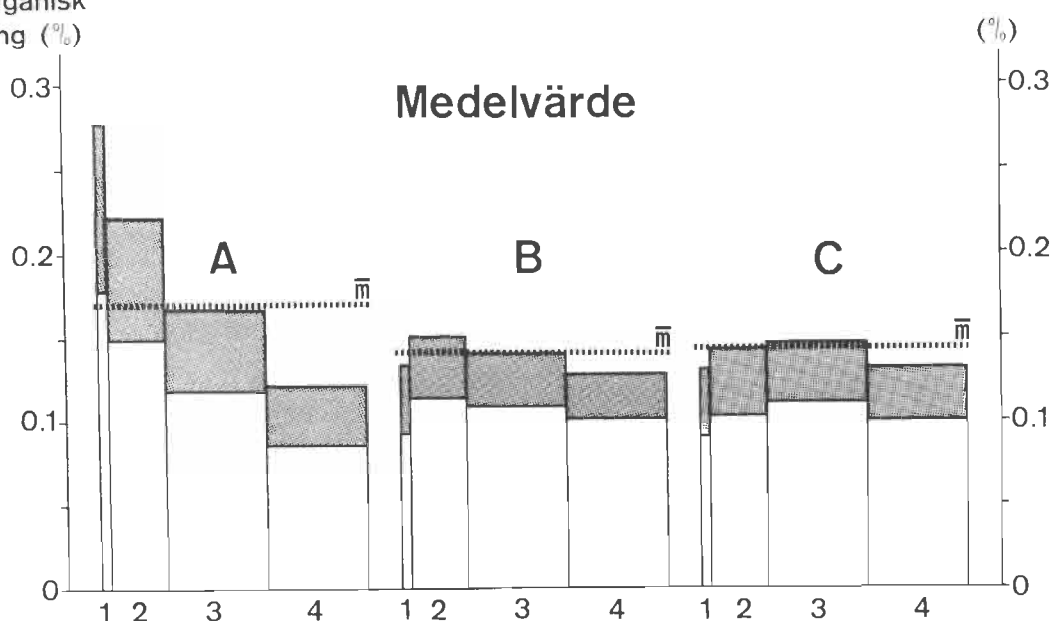


Fig 1.6. Redovisning av fördelning och nedbrytning av TBTN i impregnerade stavar som torkats på olika sätt efter impregnering. Medelvärden av de sex provstavar som redovisas i fig 1.5.

Beteckningar enligt fig 1.5.

Radial distribution and breakdown of TBTN in impregnated samples. Average values for the six samples shown in Fig 1.5.

Vid torkning i virkestork erhålls en påtaglig utarmning av fungicid i yt-skiktet. Mängden tennförening är i genomsnitt lägre i de prover som torkats i virkestork och koncentrationen blir i stort sett densamma vid ytan som längre in i träet.

Den relativt stora förlusten av fungicid från det yttersta skiktet som erhålls vid snabbtorkning kan nedsätta skyddseffekten gentemot rötsvampar. Vid impregnering måste man därför tillse att upptagningen med god marginal överstiger det för respektive medel godkända värdet om torkningen utförs på beskrivet sätt.

Det avvikande resultat som erhöles av Jensen och Muller i det inledningsvis nämnda laborieförsöket visar att man under vissa förhållanden kan snabbtorka utan förlust av fungicid. Det kan därför finnas anledning att i fullskaleförsök ytterligare utreda under vilka förhållanden impregnering och torkning kan utföras på ett optimalt sätt såväl från träskydds- som ekonomisk synpunkt.

Nedbrytningen är som framgår av fig 1.5 och 1.6 samt bilagan av storleksordningen 20-40 %. Endast dibutyltenn erhöles som nedbrytningsprodukt, medan monobutyltenn inte kunde påvisas.

Ingen skillnad i nedbrytningsgrad kan noteras mellan prover som torkats i virkestork respektive lagerlokal. Däremot finns skillnader mellan de olika provstavarna, jfr t ex stav nr 32 och 49. Detta förhållande, samt att nedbrytningen för varje provstav i stort sett var densamma i samtliga skikt ned till 8 mm från träytan, tyder på att vedsubstansen (t ex förekomst och halt av extraktivämnen m m) har en betydelsefull roll när det gäller organotennfungicidernas nedbrytning i impregnerat trä.

De måttligt förhöjda temperaturer, 30-40°C under ca ett dygn, som användes i virkestorkarna tycks inte ha någon nämnvärd inverkan på nedbrytningen. Högre temperaturer påskyndar emellertid nedbrytningen, vilket bl a visats i samband med utvecklingen av analysmetoden, jfr tabell 2.3 och 2.4 i del 2 av denna rapport. Av dessa båda tabeller framgår också att nedbrytningen är i stort sett densamma för TBT0 som för TBTN varför de slutsatser som kan dras av föreliggande försök där TBTN ingick äger giltighet även för TBT0.

Den funna, anmärkningsvärt höga, nedbrytningen i relativt nyimpregnerat trä (mindre än 6 mån) och den med högre temperaturer tilltagande nedbrytningen, väcker naturligtvis frågan om vilken långtidsverkan de tennorganiska träskyddsmedlen har. Trots att betydande nedbrytning observerats i fler undersökningar har man hittills under de ca 20 år de tennorganiska fungiciderna använts haft mycket goda erfarenheter med TBT0- och TBTN-impregnerade fönster. De få rötskador som rapporterats har kunnat hänföras till undermålig impregnering. Detta och andra försök understryker betydelsen av att ytterligare undersöka de tennorganiska träskyddsmedlens verkningsmekanism och vilka faktorer som påverkar deras nedbrytning.

LITTERATUR

Henshaw, B G et al:
Records of the BWPA Annual Convention 1978.

Jensen, B, Muller, M J:
Holz als Roh- und Werkstoff 37, 1980.

Jermer, J, Nilsson, K:
Träskydd-Aktuellt 2, 1982.

STFI-Information 1982-02-18, Svenska Träforskningsinstitutet, 1982.

Svenska Träskyddsinstitutet:
Förteckning över godkända träskyddsmedel.

Sveriges Standardiseringskommission:
SIS 05 61 10.

Tiedemann, W et al:
STU-projekt 78-3343, slutrapport.

BILAGA
APPENDIX

RESULTAT FRÅN KEMISKA ANALYSER AV TBTN-IMPREGNERADE PROVER

RESULTS OF CHEMICAL ANALYSES OF TBTN-TREATED SAMPLES

Haltangivelser i vikts-% TBTN-ekvivalent

Concentrations expressed in % w/w TBTN equivalent; data also presented in Fig 1.5.

Prov nr <i>Sample no</i>	Skiktdjup, mm <i>Depth from surface</i>	Koncentration organotennförening, % <i>Concentration of butyltins</i>	
		Tributyl <i>Tributyltin</i>	Dibutyl <i>Dibutyltin</i>
30 A	0 - 0.3	0.1623	0.0384
	0.3 - 2.0	0.1612	0.0384
	2.0 - 5.0	0.1375	0.0284
	5.0 - 8.0	0.1020	0.0232
30 B	0 - 0.3	0.0831	0.0163
	0.3 - 2.0	0.0969	0.0155
	2.0 - 5.0	0.1221	0.0192
	5.0 - 8.0	0.1177	0.0183
30 C	0 - 0.3	0.0759	0.0181
	0.3 - 2.0	0.0946	0.0294
	2.0 - 5.0	0.0974	0.0156
	5.0 - 8.0	0.0854	0.0139
32 A	0 - 0.3	0.2552	0.0971
	0.3 - 2.0	0.1692	0.0561
	2.0 - 5.0	0.0998	0.0289
	5.0 - 8.0	0.0447	0.0118
32 B	0 - 0.3	0.1213	0.0256
	0.3 - 2.0	0.1235	0.0229
	2.0 - 5.0	0.1100	0.0192
	5.0 - 8.0	0.0944	0.0113
32 C	0 - 0.3	0.0809	0.0140
	0.3 - 2.0	0.1005	0.0178
	2.0 - 5.0	0.1059	0.0180
	5.0 - 8.0	0.1023	0.0152
41 A	0 - 0.3	0.1911	0.1285
	0.3 - 2.0	0.1502	0.0982
	2.0 - 5.0	0.1108	0.0655
	5.0 - 8.0	0.0804	0.0405
41 B	0 - 0.3	0.0834	0.0197
	0.3 - 2.0	0.1299	0.0282
	2.0 - 5.0	0.1277	0.0292
	5.0 - 8.0	0.1087	0.0238

Prov nr <i>Sample no</i>	Skiktdjup, mm <i>Depth from surface</i>	Koncentration organotennförening, % <i>Concentration of butyltins</i>	
		Tributyl <i>Tributyltin</i>	Dibutyl <i>Dibutyltin</i>
41 C	0 - 0.3	0.1099	0.0827
	0.3 - 2.0	0.1172	0.0680
	2.0 - 5.0	0.1336	0.0644
	5.0 - 8.0	0.1058	0.0508
42 A	0 - 0.3	0.1856	0.0856
	0.3 - 2.0	0.1605	0.0955
	2.0 - 5.0	0.1298	0.0487
	5.0 - 8.0	0.0932	0.0410
42 B	0 - 0.3	0.1025	0.0287
	0.3 - 2.0	0.1160	0.0211
	2.0 - 5.0	0.1049	0.0136
	5.0 - 8.0	0.1000	0.0136
42 C	0 - 0.3	0.1512	0.0556
	0.3 - 2.0	0.1258	0.0368
	2.0 - 5.0	0.1300	0.0346
	5.0 - 8.0	0.1272	0.0401
49 A	0 - 0.3	0.1480	0.1972
	0.3 - 2.0	0.0960	0.1213
	2.0 - 5.0	0.0901	0.0835
	5.0 - 8.0	0.0746	0.0753
49 B	0 - 0.3	0.0693	0.0751
	0.3 - 2.0	0.0849	0.0756
	2.0 - 5.0	0.0791	0.0623
	5.0 - 8.0	0.0758	0.0613
49 C	0 - 0.3	0.0421	0.0413
	0.3 - 2.0	0.0899	0.0722
	2.0 - 5.0	0.0833	0.0681
	5.0 - 8.0	0.0759	0.0565
53 A	0 - 0.3	0.1254	0.0495
	0.3 - 2.0	0.1574	0.0412
	2.0 - 5.0	0.1430	0.0395
	5.0 - 8.0	0.1209	0.0262
53 B	0 - 0.3	0.1022	0.0786
	0.3 - 2.0	0.1322	0.0621
	2.0 - 5.0	0.1117	0.0483
	5.0 - 8.0	0.1132	0.0333
53 C	0 - 0.3	0.0832	0.0315
	0.3 - 2.0	0.0889	0.0164
	2.0 - 5.0	0.1159	0.0148
	5.0 - 8.0	0.1034	0.0117

2. ANALYS AV TENNORGANISKA FUNGICIDER OCH DESS NEDBRYTNINGS- PRODUKTER MED KVANTITATIV TUNNSKIKTSKROMATOGRAFI

2.1 Bakgrund - val av analysmetod

Olika upparbetnings- och analysmetoder för tennorganiska föreningar som tributyltennoxid (TBT0) och tributyltennaftenat (TBTN) i trä finns redovisade i litteraturen. De flesta syftar till bestämning av totalhalten tenn, och exempel på sådana är:

- Torrinskning med efterföljande upplösning i syra; halten tenn bestäms med atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) (Gori Research aps).
- Våtinaskning av det impregnerade träet; tennet reduceras och titreras därefter med en kaliumjodatlösning med stärkelse som indikator (M & T Chemicals).
- Våtinaskning av det impregnerade träet; tenn (IV) får reagera med fenylarseniksyra i sur lösning, varefter halten tenn bestäms turbidimetriskt. (AWPA).
- TBT0 lakas ur det nedmalda träet med en lösning bestående av 0.05 % v/v HCl i etanol (99.9 %). Lösningen, som gjorts 1.000 ppm med avseende på Li, analyseras därefter på tenn med AAS (Princes Risborough Laboratory).

De senaste åren har betydande nedbrytning av tennorganiska fungicider i impregnerat trä observerats. Särskild uppmärksamhet har en av Henshaw m fl vid BWPA's kongress 1978 redovisad undersökning väckt. Flera faktorer antas kunna orsaka nedbrytningen: UV-ljus, luftens syre, svampangrepp samt vedens extraktivämnen.

Utan att ta hänsyn till nedbrytningens orsaker eller till hur TBT0/TBTN föreligger i trä efter impregneringen, finns risk för följande dealkyleringsmönster:

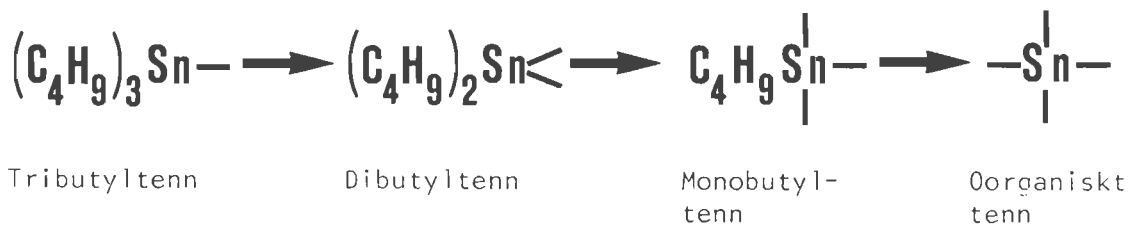


Fig 2.1. Dealkyleringsmönster för tributyltennföreningar.

Pathway of dealkylation of tributyltin compounds.

För att kunna studera i vilken utsträckning de tennorganiska fungiciderna bryts ned i trä är det därför nödvändigt med en analysmetod som baseras på analys av respektive komponent och inte på totalhalten tenn. En sådan metod ställer stora krav på provberedning och upparbetning, som ska ge höga utbyten men inte påverka fördelningen mellan tributyltenn och dess nedbrytningsprodukter. Analysmetoden bör inte heller var alltför tidskrävande, eftersom det i regel är fråga om att samtidigt analysera en stor mängd prover.

I litteraturen finns flera metoder redovisade:

I ett ofta refererat arbete av A I Williams extraherades TBTÖ och dess nedbrytningsprodukter ur träet som motsvarande klorider med en lösning bestående av 0.05 % v/v HCl i etanol (97.5 %). Efter separation på en kolonn packad med katjonbytare utnyttjades polarografi och AAS för kvantifiering av tri- och dibutyltennföreningar.

S Kojima separerade tributyltenn och dibutyltenn genom att utnyttja deras olika löslighet i hexan respektive en metanolbuffert. De två tennorganiska föreningarna kvantifierades med AAS. Separationsmetodiken utnyttjades för analys av tennorganiska föreningar i textilier. Extraktionen utfördes med metanol innehållande 0.05 % HCl, vilket uppgavs ge fullständiga utbyten för både tri- och dibutyltenn. Det visades att HCl-tillsatsen var en förutsättning för att dibutyltenn överhuvudtaget skulle lämna tygprovet vid extraktionen.

Gaskromatografisk (GC) metodik har också använts vid analys av TBTÖ. Plum m fl extraherade träprov med etanol + 0.05 % v/v HCl i 100 timmar. Därefter indunstades lösningen till torrhet, varefter återstoden löstes i eter. De i eterlösningen erhållna butyltennkloriderna metylerades med metylmagnesiumklorid och kromatograferades på GC-kolonnen. Några kromatogram redovisades inte.

Även tunnskiktskromatografiska (TLC) metoder för studier av TBTÖ i impregnerat trä finns redovisade. B G Henshaw m fl använde TLC för separation och visuell, kvalitativ utvärdering av olika organiska träskyddsmedel, däribland TBTÖ. Detta förfaringssätt användes också av H Plum m fl vid kvalitativa studier av TBTÖ och dess nedbrytningsprodukter.

Ingen av dessa eller andra i litteraturen redovisade metoder kan anses helt uppfylla de tidigare nämnda kraven. Främst beror detta på att det företrädesvis används extraktionsmediet, 0.05 % HCl i etanol, inte ger fullständiga utbyten, något som är särskilt uttalat för äldre träprover. (Laidlaw; Hintze och Ohlsson).

I föreliggande rapport beskrivs en ny analysmetodik som baseras på extraktion av tennföreningarna med saltsyra-etanol och separation och kvantifiering med kvantitativ tunnskiktskromatografi. (High Performance Thin-Layer Chromatography - HPTLC).

2.2 High Performance Thin-Layer Chromatography - HPTLC

HPTLC erbjuder möjligheter som är svåra eller omöjliga att erhålla med andra kromatografiska metoder (Fenimore, Davis) och allt fler laboratorier, som arbetar med rutinanalyser med krav på stor provkapacitet, väljer att använda denna metod.

Bland fördelarna med HPTLC kan nämnas:

- Flera prover kan analyseras samtidigt. På en tunnskiktsplatta 10 x 20 cm kan 72 prover separeras samtidigt.
- Kemiska och/eller fysikaliska metoder kan användas för att höja känsligheten och/eller selektiviteten vid detekteringen av de studerade föreningarna.
- Tunnskiktsplattan kan "elueras" flera gånger i samma eller olika lösningsmedel för att få bort störande substanser och öka systemets separationsförmåga.
- Detekteringen sker inte direkt efter den kromatografiska processen och är därmed inte tidsberoende av denna. Detekteringen kan därför vara så snabb som detekteringssystemet tillåter eller så långsam att man hinner inhämta all den information man önskar för att därmed erhålla önskad känslighet.
- Val av rörlig fas begränsas ej av sättet att detektera föreningarna eftersom lösningsmedlet ej är närvarande vid detekteringen.
- Provsustansernas rörelser är lätta att kontrollera.
- Tunnskiktsplattorna ("den kromatografiska processen") kan sparas.

Dessa fördelar, och särskilt de tre förstnämnda, var avgörande för valet av HPTLC för kvantifiering av de tennorganiska föreningarna.

Jämfört med vanlig TLC behövs mindre påsättningsvolymmer och kortare separationssträckor, och dessutom erhålls bättre detektionsgränser (Halpaar, Ripphahn). Tunnskiktsplattorna är mindre och belagda med finare fraktion kiselgel. Det finns dessutom plattor belagda med opolära kemiskt bundna stationära faser (C-2, C-8, C-18) samt cellulosa.

De kemiska skillnaderna mellan tributyltenn och nedbrytningsprodukterna är så stora att det är svårt att separera dem på en TLC-platta, om man enbart använder en rörlig fas. Vid extraktion av träprover erhålls en stor mängd "föroreningar", som kan störa en kolonnkromatografisk metod. Kolonnen kan exempelvis förstöras genom att man får minneseffekter från störsustanser. Eftersom man kastar sin "kolonn" (tunnskiktsplatta) efter analysen med HPTLC, behövs ingen eller liten upparbetning av provet innan det appliceras på tunnskiktsplattan. Vid analys av tennorganiska föreningar i träextrakt behövs endast en koncentrerings av extraktet före separationen på tunnskiktsplattan.

Genom att efter separationen belysa tunnskiktsplattan med UV-strålning bryts de tennorganiska föreningarna ned till oorganiska modifikationer, vilka kan färgas med en metallindikator, i detta fall pyrokatekolviolet.

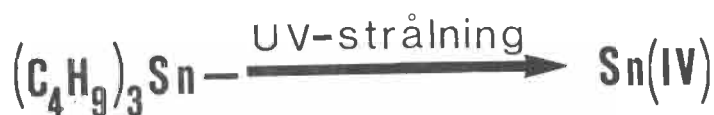


Fig 2.2. Spjälkning av tributyltinn med UV-strålning.

Breakdown of tributyltin by means of UV-light.

Man erhåller en blå fläck där det tidigare funnits en tennorganisk förening. Förutom att de tennorganiska föreningarna nu kan kvantifieras vid 577 nm (den våglängd som ger absorptionsmaximum) med en tunnskiktsscanner, erhålls på detta sätt även ett för metallorganiska föreningar selektivt detekterings-system. För att kunna förflytta störsubstanser och alla provsubstanser från påsättningsfläcken och få dem på lämpliga avstånd från varandra elueras HPTLC-plattan flera gånger i olika rörliga faser.

2.3 Beskrivning av analysmetodiken

Den utvecklade analysmetodiken kan sammanfattas i följande schema:

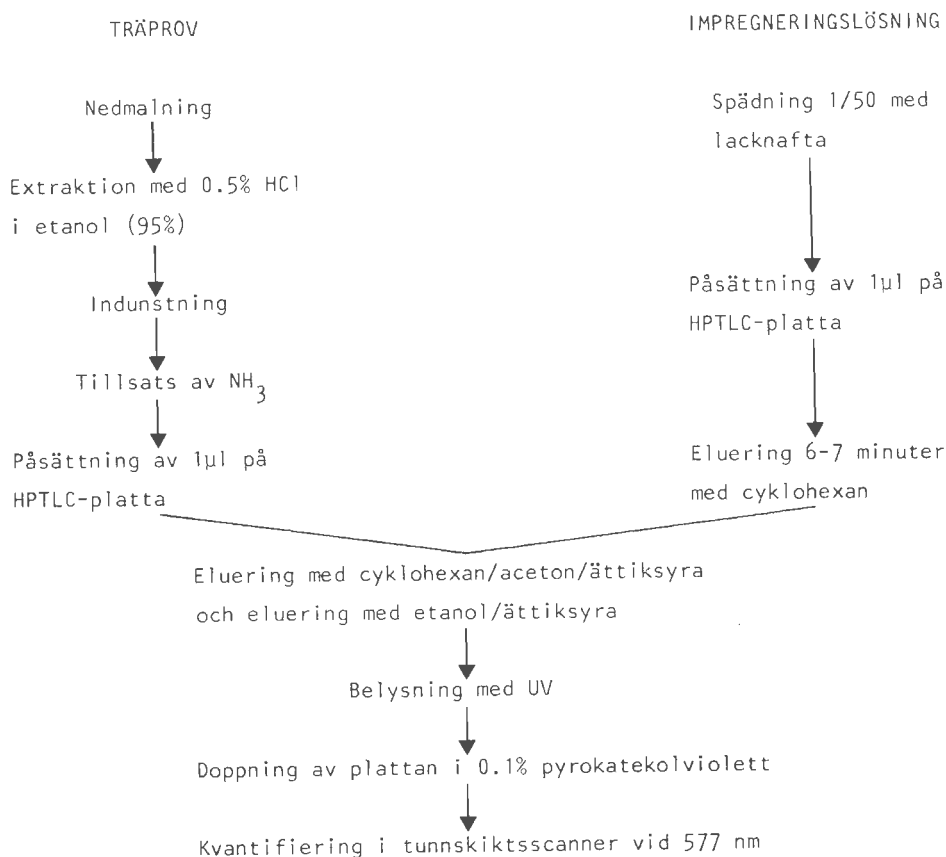


Fig 2.3. Sammanfattande beskrivning av analysmetodik för tennorganiska fungicider i impregnerat trä och impregneringslösningar.

De olika stegen i analysmetodiken beskrivs mer ingående i avsnitt 2.3.1 och 2.3.2.

2.3.1 Analys av träprover

Nedmalning

Träprov i form av spån, stickor, små klotsar etc nedmales i en kvarn av lämpligt slag (t ex knivkranskvarn, typ SM1, Retsch KG) till mjöl med en diameter < 0,1 mm för att få så gynnsamma extraktionsbetingelser som möjligt.

Extraktion

Extraktionen utförs med 0,5 % v/v HCl i etanol (95 %) i en E-kolv vid rumstemperatur under kraftig omrörning i 15 min. Detta extraktionsmedium har visat sig ge de bästa utbytena (Hintze och Ohlsson).

Extraktet separeras från trämjölet genom filtrering i en glasfiltertratt. Trämjölet och glasfiltertratten tvättas med 95 % etanol.

Separation på HPTLC-platta

Extraktet koncentreras i en rotavapor och justeras till 50 ml. Därefter appliceras 1 µl av extraktet på HPTLC-plattan. Olika plattor kan användas, t ex Nano-Platten SIL-20 (Macherey-Nagel) eller Kieselgel 60 HPTLC Fertigplatten (E Merck). Före påsättningen tillsättes 35 µl ammoniak per ml extrakt för att erhålla små påsättningsfläckar, vilket är en förutsättning för symmetriska provfläckar och god separation.

Provpåsättningen på tunnskiktsplattorna görs med hjälp av glaskapillärer (t ex Microcaps, Drummond Scientific Co) och en särskild provpåsättningsapparat (t ex Nanomat, Camag), som är nödvändig för att erhålla god reproducerbarhet, eftersom den möjliggör exakta provpåsättningar med väl definierade avstånd mellan provbanorna.

Som referenslösningar används kända mängder av TBTÖ samt dibutyltenndiklorid (TBTCl) och monobutyltenntriklorid (MBTCl₃) lösta i HCl-etanol-extrakt av oimpregnerat trä.

Vid provpåsättningen används den s k data pair tekniken (Fenimore).

Efter påsättning av prov- och referenslösningar behandlas plattan med ättiksyraånga under 30 min. Detta utförs genom att plattan placeras i en excikator, vars botten fyllts med ättiksyra. Detta förbättrar separationen på plattan och medför bl a att kortare elueringssträcka krävs för god separation mellan de tennorganiska föreningarna.

Elueringen utförs i två steg. Först elueras tributyl- och dibutyltennföreningarna med en cyklohexan/acetan/ättiksyrablandning (39/6/1), varefter monobutyltennföreningen elueras med etanol/ättiksyralösning (2/1).

UV-bestrålning

Plattorna belyses med en kraftig UV-ljuskälla för att de tennorganiska föreningarna skall brytas ned.

Erforderlig belysningstid varierar beroende på UV-källans effekt. Under utvecklingsarbetet användes en specialkonstruerad fotokemisk reaktor, bestående av en aluminiumlåda (60 x 50 x 40 cm) innehållande en UV-lampa på 700 W (Hg-lampa tagen från Osram HQL 700 gatubelysningslampa utan skyddshölje). Som framgår av fig 2.4 räckte en belysningstid på ca 45 min för att med denna lampa fullständigt bryta ned de tennorganiska föreningarna.

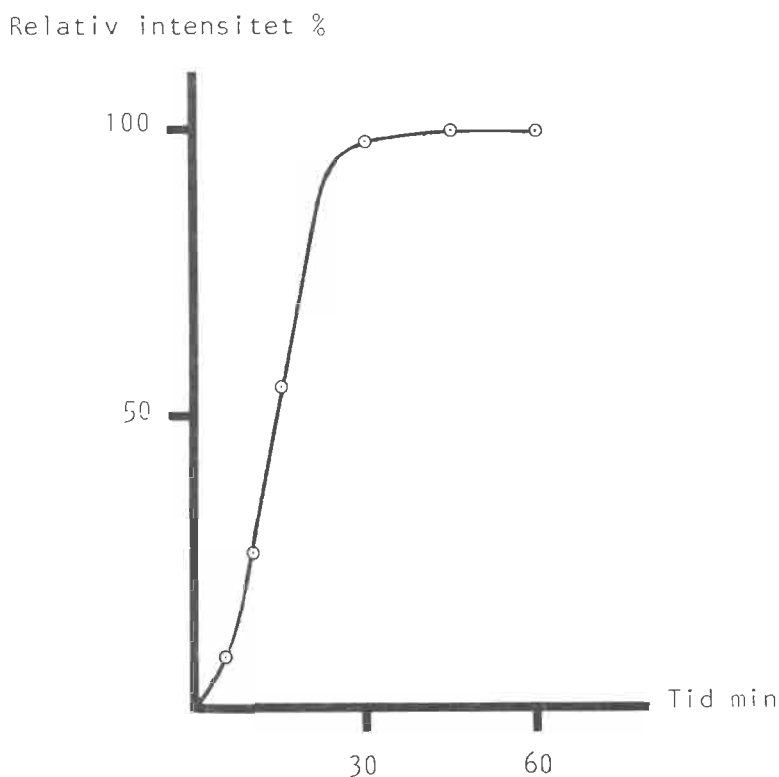


Fig 2.4. Relativa intensiteten hos en fläck av tributyltinn som funktion av belysningstiden med den i föreliggande arbete använda UV-lampan på 700 W. Intensitet 100 % betyder fullständig nedbrytning av tennföreningen.

Relative intensity of a spot of tributyltin as a function of time of illumination by the 700 W UV-light source. 100 % relative intensity means complete breakdown of tributyltin.

Färgning av plattorna med metallindikator

För att erhålla synliga provfläckar doppas plattorna i en 0.1 %-ig pyrokatekolviolett-lösning (pyrokatekolviolett löst i 95 % etanol). Detta förfarings-sätt är att föredra, eftersom handsprayning av plattorna ger ojämn infärg-

ning, vilket medför dålig bakgrund vid den efterföljande scanningen. Plattorna tillåts torka före kvantifiering i TLC-scanner.

Kvantifiering

För kvantifiering av de tennorganiska föreningarna används en tunnskikts-scanner med våglängden 577 nm på det infallande ljuset. Signalen från scannern registreras på en skrivare.

Under utvecklingsarbetet utnyttjades en Camag TLC-Scanner Modell 76510. Som ljuskälla användes en Hg-lampa med spänningsaggregat Camag Power Supply 100 V, 6A. Intensiteten av det från plattan spridda ljuset mättes i normalens riktning med en fotomultiplikator R 663 av fabrikat Hamamatsu TV Co.

Scanning kan göras antingen i elueringsriktningen genom att varje provbana scannas var för sig, eller parallellt med plattans baslinje. I det första fallet erhålls en graf liknande ett kromatogram, se fig 2.5a. I fig 2.5b visas en graf från scanning vinkelrätt mot elueringsriktningen.

Vid infärgningen av TLC-plattorna kan en färggradient erhållas över plattorna, vilket medför en dålig baslinje och försvårar kvantifieringen. Denna underlättas i så fall genom scanning vinkelrätt mot elueringsriktningen. Varje förening (prov och referens) kvantifieras då var för sig. Detta spar tid och ger bättre resultat t ex vad gäller reproducerbarheten.

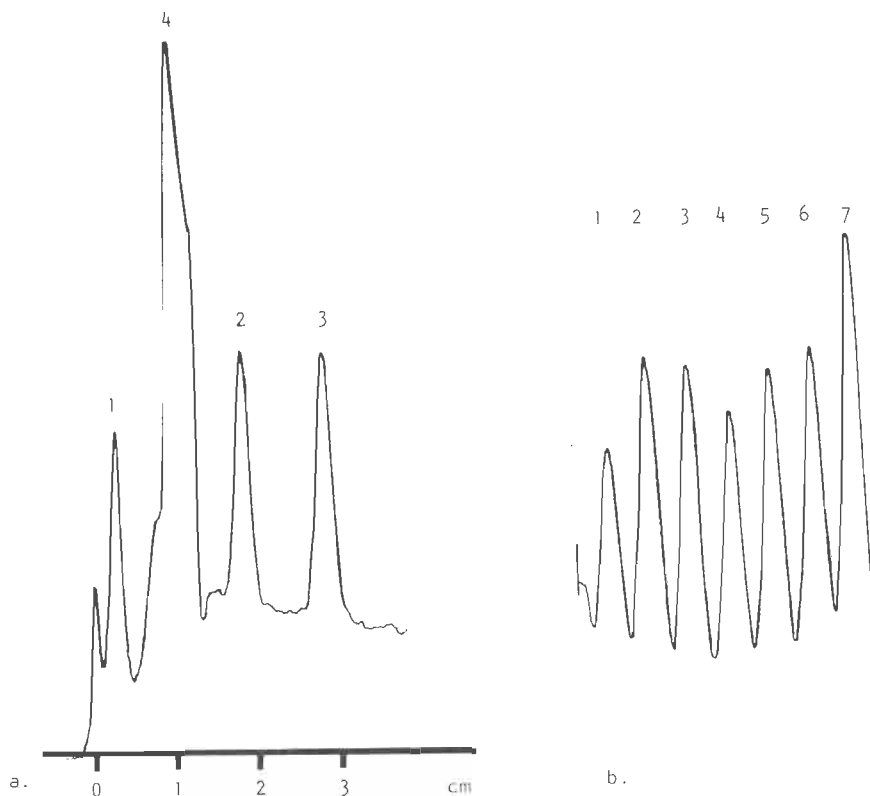


Fig 2.5. Tunnskiktsscan av tennorganiska föreningar. Påsatt volym är 1 μ l.

a. visar ett scan i elueringsriktningen. Tributyltenntoppen (3), dibutyltenntoppen (2) och monobutyltenntoppen (1) utgörs av 28 ng, 22 ng resp 18 ng Sn. Topp nr (4) härrör från en missfärgning av plattan efter elueringen med etanol-ättiksyra.

b. visar principiellt utseende av ett scan vinkelrätt mot elueringsriktningen. Topparna 2, 3, 5 och 6 hänförs till prov, medan topparna 1, 4 och 7 hänförs till referenslösningar.

Scanhastighet 0.5 mm/s, pappershastighet 1 mm/s.

TLC scans of organotin compounds. Spotted volume 1 μ l.

a. A scan parallel to the direction of solvent travel. The tributyltin (3), dibutyltin (2) and monobutyltin (1) peaks correspond to 28 ng, 22 ng and 18 ng Sn respectively. Peak no (4) originates from a discolouration of the TLC plate after the development with ethanol/acetic acid.

b. A principal scan perpendicular to the direction of solvent travel. Sample and standard solutions are spotted according to the data pair principle. The peaks 2, 3, 5 and 6 originates from samples, while the peaks no 1, 4 and 7 correspond to standard solutions.

Scan rate 0.5 mm/s, recorder speed 1 mm/s.

Kvantifieringen baseras på jämförelser mellan topparna från prov- och referenslösningarna. I fig 2.6 visas exempel på kalibreringskurvor för tri-, di- och monobutyltenn.

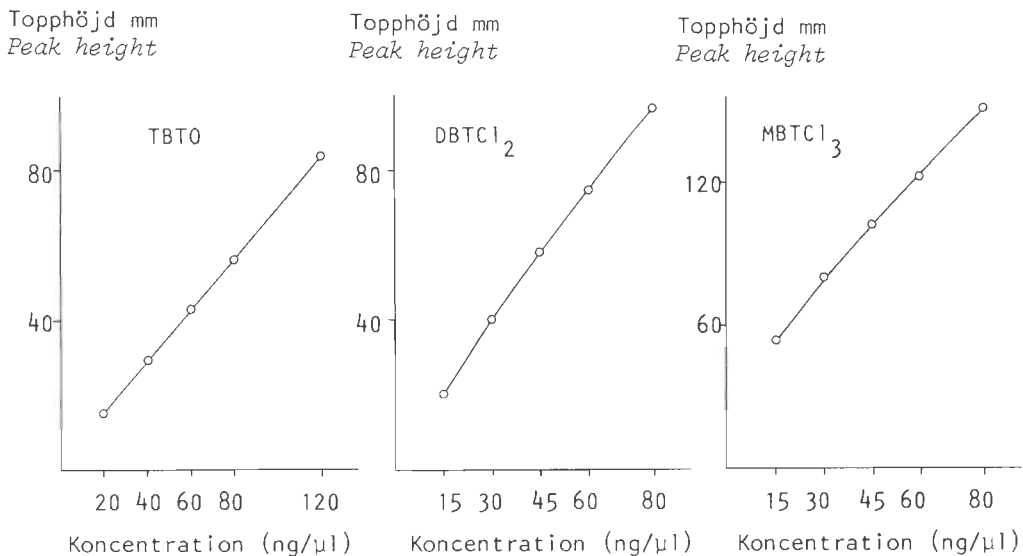


Fig 2.6. Kalibreringskurvor för TBTO, dibutyltenn (DBTCI₂) och monobutyltenn (MBTCI₃). Samtliga koncentrationer är uttryckta i TBTO-ekvivalenter. Påsättningsvolym 1 μl.

Calibration curves for 1 μl TnBTO, dibutyltin (DBTCI₂) and monobutyltin (MBTCI₃). The concentrations are expressed in TnBTO equivalents.

2.3.2 Analys av impregneringslösningar

Eftersom halten tennorganisk förening i kommersiella impregneringslösningar är relativt hög (ca 1 %) görs ingen upparbetning av provet utöver en spädning med lacknafta (1:50) före applicering på tunnskiktsplattan. I impregneringslösningar med TBTO/TBTN finns i regel tillsatser av bindemedel och vattenavvisande komponenter, som kan påverka kvantifieringen av tributyltenn, varför en föreluering med cyklohexan görs. Denna föreluering påverkar inte de tennorganiska föreningarna, medan däremot nämnda tillsatser elueras effektivt. Som referenslösningar används TBTO, DBTCI₂ och MBTCI₃ lösta i lacknafta. Den fortsatta kvantifieringen av de på tunnskiktsplattan applicerade tennorganiska föreningarna följer därefter samma rutiner som för träprover.

2.4 Undersökning av metodens tillförlitlighet

De moment i den här beskrivna analysmetoden, som eventuellt kan påverka tributyltennmodifikationen så att sönderfall sker till mindre aktiva eller helt inaktiva former, är nedmalningen av träprovet samt det efterföljande extraktionssteget.

Nedmalningen av träprovet, som får anses vara det mest kritiska steget, skulle kunna resultera i en nedbrytning av tributyltenn om temperaturen blir för hög. Inget talar dock för detta. Dels var uppehållstiden för provet i den knivkranskvarn som användes mycket kort (bara ca två sekunder), dels hade ingen mätbar temperaturhöjning skett på trämjölet som lämnade kvarnen.

För att kontrollera olika nedmalningsförhållanden med avseende på fördelningen mellan tributyltenn och dess nedbrytningsprodukter gjordes nedmalning i två olika kvarnar. Därvid delades en trækloss impregnerad med Protim 130 WR Alkyd i två halvor. Den ena halvan maldes hos A/S Cheminova i en knivkranskvarn av typ Brabender 880804 Wiley, och den andra hyvlades och maldes därefter med den i detta arbete använda knivkranskvarnen (typ SM1, Retsch KG).

Temperaturen på det nedmalda träet var i båda fallen under 30°C efter nedmalningen. Trämjölet från de två nedmalningarna analyserades med avseende på tributyltenn och eventuella nedbrytningsprodukter. Av tabell 2.1 framgår att ingen signifikant skillnad i förhållande mellan tributyltenn och nedbrytningsprodukter kunde påvisas. Detta visar att nedmalningen inte påverkar provet på ett sådant sätt att förhållandet mellan aktiv komponent och nedbrytningskomponenter förändras.

Tabell 2.1. Jämförelse mellan nedmalning i två olika kvarnar.
Haltangivelser i vikts-% TBT0-ekvivalent.

*Chemical analysis of TnBTO-treated sample, divided into
two parts and ground in two different mills.
Concentrations expressed in % w/w TnBTO equivalent.*

Kvarn <i>Mill</i>	Halt tennorganisk förening, % <i>Concentration of butyltins</i>		
	TBT0 <i>TnBTO</i>	Dibutyltenn <i>Dibutyltin</i>	Monobutyltenn <i>Monobutyltin</i>
SM1, Retsch KG	0.194	0.033	< 0.0002
Brabender 880804 Wiley	0.201	0.031	< 0.0002

Själva extraktionsförfarandet med den relativt höga saltsyrakoncentrationen kan också tänkas påverka förhållandet mellan aktiv komponent och nedbrytningsprodukter. För att undersöka detta bereddes lösningar med kända halter TBT0, dibutyltenndiklorid och monobutyltenntriklorid som sattes till trämjöl från oimpregnerat trä. Dessa blandningar fick därefter genomgå analysmetodens olika steg. Ingen förlust eller omfördelning av de tennorganiska föreningarna kunde därvid påvisas.

För att få en uppfattning om det använda extraktionsmediets effektivitet gjordes utbytesförsök på för ändamålet impregnerade provstavar. 15 st stavar av ren furusplintved med måtten 20 x 50 x 500 mm genomimpregnerades, 7 av dem med Protim 130 WR Alkyd (TBT0) och 8 med Gori vac vätska 22.0.07 (TBTN). I samband med impregneringen togs prov från impregneringslösningarna för kemisk analys. Resultaten redovisas i tabell 2.2.

Tabell 2.2. HPTLC-analys av träskyddsmedel använda vid impregneringsförsök. Haltangivelser i vikts-% TBT0- resp TBTN-ekvivalent.

*HPTLC-analysis of the preservatives later used for calculation of the yield when analysing treated wood.
Concentrations expressed in % w/w TnBTO (TBTN) equivalent.*

Träskyddsmedel <i>Preservative</i>	Aktiv substans, % <i>Active component</i>	Nedbrytningsprodukter, % <i>Degradation products</i>	
		Dibutyltenn <i>Dibutyltin</i>	Monobutyltenn <i>Monobutyltin</i>
Protim 130 WR Alkyd (TBT0, 1.0 %)	0.9	< 0.005	< 0.005
Gori vac vätska 22.0.07 (TBTN, 1.8 %)	1.73	0.05	< 0.005

Provstavarna vägdes före och efter impregneringen. Med utgångspunkt från viktökningen och halten aktiv substans i impregneringslösningen beräknades upptagningen av TBT0 respektive TBTN.

De impregnerade provstavarna förvarades i rumstemperatur i ca 3 månader, innan de hyvlades ned fullständigt och maldes. För varje provstav uttogs 8 g trämjöl som extraherades i 15 min under kraftig omrörning i 0.5 % HCl i etanol (95 %), varefter halterna av de tennorganiska föreningarna bestämdes med HPTLC. Extraktionsutbytet, som redovisas i tabell 2.3 och 2.4, beräknades som summan av tennorganiska föreningar bestämd enligt HPTLC i förhållande (%) till halten tennorganisk förening bestämd gravimetriskt.

Resultaten i tabell 2.3 och 2.4 indikerar att extraktionsutbytet är större än 90 %. Variationerna i extraktionsutbyte kan dels hänföras till ett fel vid vägningen av provstavarna (p g a detta anges den gravimetriskt bestämda TBT0-halten i tabell 2.3 och 2.4 bara med två siffror), dels ett fel vid den kemiska analysen. Vägningen av provstavarna kan uppskattas ge ett fel i TBT0-halten på ± 5 % och TBTN-halten på ± 3 %. Felet i den kemiska analysen (extraktion, kromatografering och detektering) kan för respektive tennorga-

nisk föreningen uppskattas till ca ± 3 %. Vid analyserna har inte heller tagits hänsyn till eventuell avdunstning av tennorganiska föreningar från träytan.

Tabell 2.3. HPTLC-analys av träextrakt från TBT0-impregnerade stavar. Proverna 6 och 7 torkades två dygn i värmeskåp (104 °C) efter vägningen. Haltangivelser i vikts-% TBT0-ekvivalent.

*HPTLC-analysis of extract of TnBTO-treated samples. The samples no 6 and 7 were placed in a drying cabinet (104 °C) for 48 hours immediately after impregnation. The yield is calculated as the percentage of the sum of butyltin found by HPTLC and the concentration of butyltin found gravimetrically at the time of treatment.
The concentrations are expressed in % w/w TnBTO equivalent.*

Provstav nr Sample no	Halt tennorganisk förening gravimetriskt bestämd Concentration of butyltin, gravimetric %	Halt tennorganisk förening, % enligt HPTLC-analys Concentration of butyltin, HPTLC				Extraktions- utbyte, % Yield of extraction
		TBT0 TnBTO	Dibutyltenn Dibutyltin	Monobutyltenn Monobutyltin	Summa Total	
1	0.10	0.087	0.013	< 0.0002	0.10	100
2	0.099	0.082	0.011	< 0.0002	0.093	94
3	0.084	0.073	0.011	< 0.0002	0.084	100
4	0.12	0.099	0.007	< 0.0002	0.106	88
5	0.13	0.105	0.018	< 0.0002	0.123	95
6	0.083	0.006	0.041	0.027	0.074	89
7	0.077	0.021	0.033	0.014	0.068	88

Tabell 2.4. HPTLC-analys av träextrakt från TBTN-impregnerade stavar. Proverna 14 och 15 torkades två dygn i värmeskåp (104 °C) efter vägningen. Haltangivelser i vikts-% TBTN-ekvivalent.

*HPTLC-analysis of extract of TBTN-treated samples. The samples no 14 and 15 were placed in a drying cabinet (104 °C) for 48 hours immediately after impregnation. The yield is calculated as the percentage of the sum of butyltin found by HPTLC and the concentration of TBTN found gravimetrically at the time of treatment.
The concentrations are expressed in % w/w TBTN equivalent.*

Provstav nr Sample no	Halt TBTN gravimetriskt bestämd Concentration of TBTN, gravimetric ¹ %	Halt tennorganisk förening, % enligt HPTLC-analys Concentration of butyltin, HPTLC			Summa Total	Extraktions- utbyte, % Yield of extraction
		TBTN	Dibutyltenn ¹ Dibutyltin	Monobutyltenn Monobutyltin		
8	0.19	0.166	0.035	0.0002	0.201	106
9	0.20	0.168	0.034	0.0002	0.202	101
10	0.20	0.154	0.031	0.0002	0.185	93
11	0.19	0.161	0.028	0.0002	0.189	99
12	0.17	0.135	0.030	0.0002	0.165	97
13	0.25	0.184	0.029	0.0002	0.213	85
14	0.20	0.027	0.098	0.066	0.191	96
15	0.21	0.020	0.105	0.061	0.186	89

¹Exklusive andelen dibutyltenn som finnsmed i impregneringslösningen från början, se tabell 2.2.
Minus the amount of dibutyltin found in the preservative solution, see table 2.2.

Av tabell 2.3 och 2.4 framgår vidare att andelen dibutyltenn ökat jämfört med i de ursprungliga impregneringslösningarna. I impregneringslösningarna var andelen dibutyltenn 0.6 % och 3 % av tennmängden uttryckt som tributyltenn för TBTO respektive TBTN, medan motsvarande andel dibutyltenn i de lufttorkade provstavarna var 10-20 %. I de provstavar som torkades i värme-skåp vid 104°C var andelarna dibutyltenn och monobutyltenn så höga som ca 50 % respektive 30 %.

Extraktionsmediet (0.5 % HCl i 95 % etanol) tillsammans med den relativt korta extraktionstiden (15 minuter) ger således fullt acceptabla utbyten. Den korta extraktionstiden är en väsentlig förbättring jämfört t ex med de extraktionstider på 100 timmar som tidigare använts. Provåtgången är också liten, endast 2 g trämjöl behövs om koncentrationen av den tennorganiska föreningen är större än 0.005 %.

För att bekräfta extraktionsutbytet gjordes ytterligare undersökningar. En restanalys på totalhalten tenn gjordes på extraherade träprov efter våt-inaskning. Tennanalysen utfördes med en kolorimetrisk metod, den s k dithiolmetoden (Sandell). Av tabell framgår att extraktionsutbytet är större än 98 %. Dithiolmetodens känslighet är den begränsande faktorn.

Tabell 2.5. Bestämning av extraktionsutbytet genom resthaltsanalys på tenn i det extraherade träprovet med dithiolmetoden.
Haltangivelser i mg TBTO-ekvivalent.

*Determination of yield of extraction by analysis of residual tin in the extracted wood by the dithiol-method.
Concentrations expressed in mg TnBT0 equivalent.*

Provstav nr <i>Sample no</i>	Invägd mängd trä, g <i>Wood sample</i>	Analyserad mängd tennorganisk förening, mg <i>Butyltin compound extracted</i>				Restmängd tenn i det extraherade träprovet, mg <i>Residual tin in extracted sample</i>	Extraktions- utbyte, % <i>Yield of extraction</i>
		BT0 <i>TnBT0</i>	Dibutyltenn <i>Dibutyltin</i>	Monobutyltenn <i>Monobutyltin</i>	Summa <i>Total</i>		
1	4.015	3.49	0.52	0.008	4.01	< 0.04	> 99
16	4.311	0.91	2.50	1.11	4.52	0.086	98
16	4.059	0.87	2.39	1.03	4.29	< 0.04	> 99

För att bedöma analysmetodens noggrannhet och precision utan att ta hänsyn till extraktionssteget gjordes kemisk analys på kända halter av de tennorganiska föreningarna lösta i etanol-saltsyraextrakt av oimpregnerat trä. I tabell 2.6 framgår att den relativa standardavvikelsen är 2-3 % för de tre tennorganiska föreningarna och att metodens noggrannhet ligger inom ca ± 3 %.

Tabell 2.6. Kemisk analys av två lösningar innehållande kända halter av TBTO, DBTCl₂ och MBTCl₃.
Haltangivelser i µg/ml TBTO-ekvivalent.

Chemical analysis of two solutions with known concentrations of TnBTO, dibutyltin (DBTCl₂) and monobutyltin (MBTCl₃) in order to determine the accuracy and precision of the HPTLC method, without taking the initial extraction into account. Concentrations expressed in µg/ml TnBTO equivalent.

Tennorganisk förening <i>Butyltin</i>	Verklig halt, µg/ml <i>True concentration of butyltin</i>	Halt motsvarande prov nr <i>Concentration corresponding to sample no</i>	Analyserad halt (medelvärde av sex analyser), µg/ml <i>Found concentration (average of six analyses)</i>	Fel, % <i>Dev.</i>	Relativ standardavvikelse <i>Relative standard deviation %</i>
Tributyl <i>Tributyltin</i>	71.94	1	73.40	+ 2.0	1.0
Dibutyl <i>Dibutyltin</i>	7.47 ¹	1	7.88	+ 5.5	3.7
Monobutyl <i>Monobutyltin</i>	-	1	-	-	-
Tributyl <i>Tributyltin</i>	33.51	7	33.42	- 0.3	2.6
Dibutyl <i>Dibutyltin</i>	50.14	7	50.65	+ 1.0	1.7
Monobutyl <i>Monobutyltin</i>	18.18	7	17.53	- 3.7	2.7

¹Under lägsta standardpunkten i kalibreringskurvan.
Below the lowest calibration point

Precisionen i hela analysmetoden inkluderande det inledande extraktionssteget framgår av tabell 2.7. Eftersom den verkliga halten tennorganisk förening i det träprov som analyserades inte är känd går det inte att få en uppfattning om metodens noggrannhet vid detta försök. Försöket visar däremot att den relativa standardavvikelsen inte påtagligt försämras när hänsyn även tas till den inledande extraktionen.

Tabell 2.7. Precisionen i hela analysmetoden inkluderande det inledande extraktionssteget. Analysen gjordes på ett träprov innehållande TBTN (provstav nr 17). Haltangivelser i vikts-% TBTN-ekvivalent.

Precision of the method of analysis including the initial extraction. The analyses were carried out on a sample treated with TBTN (sample no 17). Concentrations expressed in % w/w TBTN equivalent.

Typ av tennorganisk förening	Analyserad halt (medelvärde av fem analyser), %	Relativ standardavvikelse, %
<i>Butyltin</i>	<i>Found concentration (average of five analyses)</i>	<i>Relative standard deviation</i>
Tributyl <i>Tributyltin</i>	0.0846	3.7
Dibutyl <i>Dibutyltin</i>	0.0912	2.3
Monobutyl <i>Monobutyltin</i>	0.0300	3.1

LITTERATUR

American Wood-Preservers' Association Standard:
Standard A6-76. Method for the Determination of Oil-Type Preservatives and water in wood (1976).

D.C. Fenimore and C.M. Davis:
Anal. Chem. 53 (1981) 252A-266A.

D.C. Fenimore:
Föreläsning vid temadag om High Performance Thin-Layer Chromatography,
16 nov 1981, Uppsala.

Gori Research Aps:
Standard metod (1980).

H. Halpaap and J. Ripphahn:
Kontakte (Merck) 3 (1976) 16-39.

B.G. Henshaw, R.A. Laidlaw, R.J. Orsler, J.K. Carey and J.G. Savory:
Records of the Annual Convention of the British Wood Preserving Association 1978.

B.G. Henshaw, J.W.W. Morgan and N. Williams:
J. of Chromatogr. 110 (1975) 37-41.

B. Jensen and M.J. Muller:
Holz als Roh- und Werkstoff 37 (1980) 1-6.

S. Kojima:
Analyst 104 (1979) 660-667.

R.A. Laidlaw:
Princes Risborough Laboratory, Private discussion (1979).

M & T Chemicals Inc:
Standard metod (1971).

S.V. Ohlsson and W.W. Hintze:
Under publicering.

H. Plum and H. Landsiedel:
Holz als Roh- und Werkstoff 38 (1980) 461-465.

Princes Risborough Laboratory:
Analytical Method Sheet No. 9.

E.B. Sandell:
Colorimetric Determination of Traces of Metals
Interscience Publishers, New York (1965) 854-861.

A.I. Williams:
Analyst 98 (1973) 233-242.

INVESTIGATIONS OF ORGANOTIN BASED WOOD PRESERVATIVES

SUMMARY IN ENGLISH

Key words: organotin fungicides, solvent evaporation, degradation, method of analysis

1. STUDIES OF THE DISTRIBUTION AND DEGRADATION OF ORGANOTIN FUNGICIDES IN DOUBLE-VACUUM TREATED WOOD

Introduction

Some 18 000 m³ of window joinery were treated with organotin based wood preservatives by the double vacuum process in Sweden in 1981. The treatment is normally carried out according to the specifications of preservation class B in Swedish Standard SIS 05 61 10; i.e. at least 10 mm penetration of the sapwood and to a retention specified by the Nordic Wood Preservation Council for the particular preservative in question.

Before the treated timber can be painted, glued etc the solvent must be allowed to evaporate. In order to achieve faster evaporation some joinery manufacturers have installed various types of kilns where approximately 50 % of the solvent can be evaporated within 24 hours.

This study was carried out by the Swedish Forest Products Laboratory and the Swedish Wood Preservation Institute to investigate the possible effects of forced solvent evaporation with regard to distribution and degradation of the fungicide.

Experimental

3 m long studs (50 x 100 mm) of Baltic redwood (*Pinus sylvestris*) containing both heart- and sapwood were treated according to the treatment schedule in Table 1.1 with Gori vac 22.0.07. This preservative contains 1.8 % tributyltin naphthenate (TBTN) as the active ingredient. Chemical analysis (by the method described in part 2) of the preservative solution showed a content of 1.74 % TBTN and 0.04 % dibutyltin (expressed as TBTN equivalent).

After treatment the studs were cut as shown in Fig 1.3. The sections were labelled A, B and C randomly, and subjected to solvent evaporation in three different ways:

- A = by indoor storage
- B = by kiln, made by Svenska Maskin AB Greiff, see Fig 1.2
- C = by kiln, made by Vico

Data of the evaporation conditions are given in Table 1.2.

Approximately 10 weeks after the impregnation samples were taken from four depths as shown in Fig 1.4 for chemical analysis, using the thin-layer chromatography technique described in part 2.

Results

The results show (see Fig 1.5, 1.6 and Appendix) that the forced evaporation had a considerable influence on the distribution of fungicide. If the evaporation is carried out in a kiln at the described conditions, fungicide is lost from the outermost layers, resulting in an even concentration across the inner and outer layers rather than the gradient observed after normal storage.

This loss of fungicide from the outer layers during solvent evaporation in kilns may well decrease the efficacy of protection against decay fungi.

Jensen and Muller in a laboratory study showed that solvent evaporation in a kiln did not cause any losses of fungicide. The conclusion which can be drawn from both studies indicate that the conditions under which forced drying is carried out are critical as it appears that under certain conditions little or no loss may occur whereas in our practical trial losses did occur.

There was considerable breakdown of TBTN in all analysed samples. No difference could be observed, however, between samples subjected to slow or forced solvent evaporation. The different levels of breakdown observed in different stakes, e.g. no 32 and 49 (Fig 1.5), and the consistency of the breakdown within the different layers in any one stake indicates that the wood substance itself (which will vary between samples) may play an important role in effecting the breakdown of organotin fungicides.

The moderate temperatures in the kilns, 30-40°C for less than 24 hours, did not increase the degradation, but higher temperatures do, see Tables 2.3 and 2.4 in part 2. These tables also show that tributyltin oxide (TnBTO) degrades to the same extent as TBTN, yielding dibutyltin and monobutyltin. The conclusions in this report are therefore valid also for TnBTO.

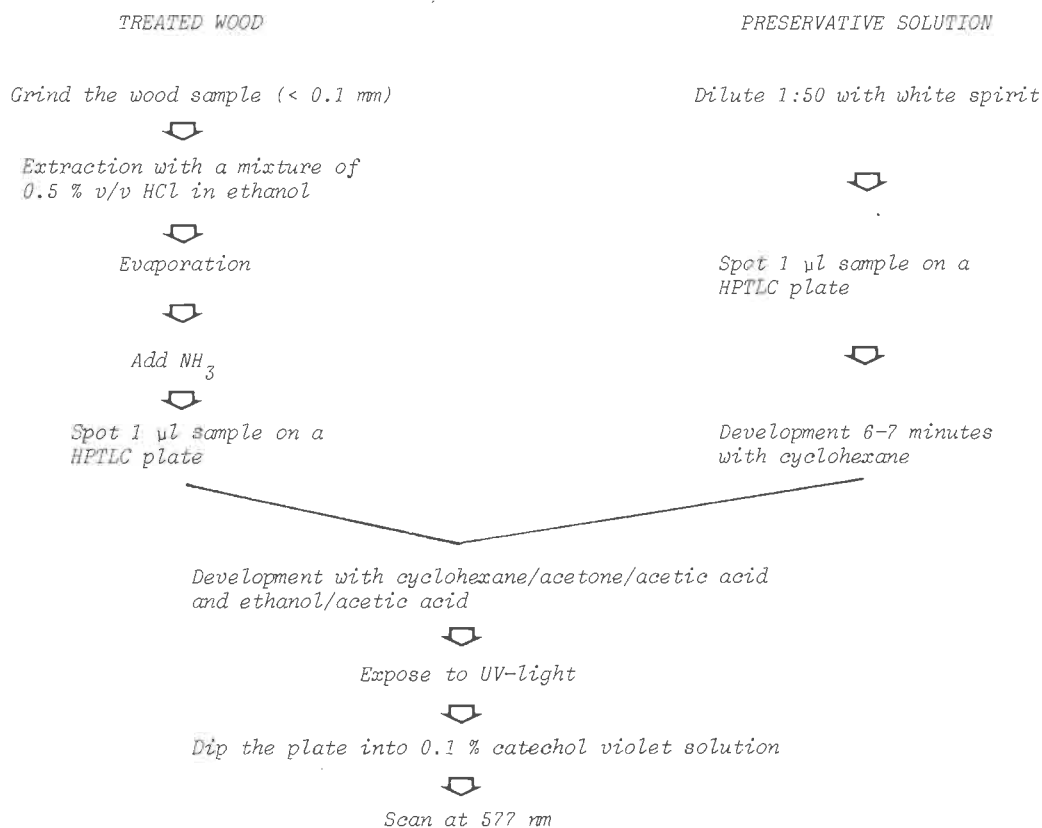
This fairly high degradation in freshly treated wood and the increased degradation with higher temperatures naturally raises the question of the long term performance of the organotin based wood preservatives. Although no serious failures have yet been demonstrated of organotin-treated wood in service, it is prudent to carry out further studies to determine the long term decay resistance and the factors influencing degradation.

2. ANALYSIS OF ORGANOTIN FUNGICIDES AND THEIR DEGRADE PRODUCTS BY HIGH PERFORMANCE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

Principle of the method

Before the investigation (part 1) on distribution and breakdown of organotin based wood preservatives was carried out a new method for the determination of organotin compounds in preserved wood and preservative solutions was developed at the Lund Institute of Technology.

The organotin compounds are extracted from sawdust with a mixture of hydrochloric acid and ethanol. The active component and possible degradation products are then determined by High Performance Thin-Layer Chromatography (HPTLC). The principle of the method is summarized in the following figure:



Samples of treated wood are ground in a mill to particles with a diameter less than 0.1 mm. The extraction is carried out in an erlenmeyer flask with a mixture of 0.5 % hydrochloric acid and ethanol (95 %) with vigorous stirring at room temperature.

The mixture is filtered through a glass frit and the extract concentrated by evaporation in a rotary-film evaporator. The volume is then adjusted to 50 ml.

Before spotting, 35 μ l ammonia is added per millilitre of the extract. This is done in order to get small symmetrical spots on the HPTLC-plates which is necessary for good separation.

1 μ l of the extract is spotted on the HPTLC-plate (e.g. Nano-Platten SIL, Macherey-Nagel) by means of glass capillaries (e.g. Microcaps, Drummond Scientific Co) and a sample applicator (e.g. Nanomat, Camag) which allows exact spotting.

Known amounts of pure TnBTO, dibutyltin chloride (DBTCl_2) and monobutyltin chloride (MBTCl_3) dissolved in HCl-ethanol extract of untreated wood are used as standard solutions (Fig 2.6).

The data pair technique (Fenimore) is used when spotting samples and standard solutions on the plates.

To improve the separation the plates are then exposed to acetic acid vapour in a glass vessel for 30 minutes.

The development is carried out in two steps. First the tributyltin and dibutyltin compounds are developed with a mixture of cyclohexane, acetone and acetic acid 39/6/1 and then the monobutyltin is developed by ethanol/acetic acid 2/1. The plates are then exposed to UV light, see Fig 2.4, and dipped into a 0.1 % catechol violet solution.

In order to get a quantitative determination of the organotin compounds the TLC-plate is scanned in a TLC scanner at a wavelength of 577 nm. The peak heights from the sample and standard solutions are compared. In Fig 2.6 an example of calibration curves is shown.

Scanning can be carried out either in the same direction as or across the direction of the solvent travel, see Fig 2.5. Scanning across the direction of solvent travel is preferred as a colour gradient is obtained on the plates after the dipping in catechol violet solution.

For analysing commercial preservative solutions the same principle can be applied. The preservative solution is diluted 1:50 before being spotted on the HPTLC-plate and pre-developed with cyclohexane to eliminate interference from water-repellents and other additives. Pure TnBTO, DBTCl_2 and MBTCl_3 dissolved in white spirit are used as standard solutions.

Limits of method

The only steps that could possibly cause breakdown of tributyltin during the preparation for analysis are the grinding and extraction.

The grinding could be critical if the temperature increases. However, this is not very likely as the duration was so short and no measurable increase in temperature was noticed with the mill used.

A comparative study with two different mills was carried out, but no significant difference was observed between the two mills, see Table 2.1.

The influence of the extracting acid on the ratio of tributyltin and its degradation products was investigated. Solutions of known concentrations of TnBTO, DBTCl_2 and MBTCl_3 were added to powder of untreated wood which was submitted to the various steps of the method. No loss or redistribution between the organotin compounds was observed.

The yield of extraction was investigated by a comparative study where the retention of organotin compounds in stakes (20 x 50 x 500 mm) of Baltic redwood (*Pinus sylvestris*) was determined gravimetrically at the time of impregnation and by HPTLC-analysis. Results of the chemical analyses of the preservative solutions and the stakes are given in Tables 2.2 - 2.4. The yield of extraction was calculated as the percentage of organotin compounds determined by HPTLC in relation to organotin compounds determined gravimetrically. The results in Tables 2.3 and 2.4 indicate that the yield is more than 90 %. The variations can be explained by errors in weighing and the chemical analyses.

From the tables (2.3 and 2.4) it can also be seen that considerable breakdown of the organotin fungicides has occurred, particularly in those samples that were stored in a drying cabinet (104°C) for two days.

Further studies were carried out to confirm the yield of extraction. Total tin analyses were carried out on previously extracted wood using wet ashing and the dithiol-method (Sandell). The results presented in Table 2.5 confirm a very high yield of more than 98 %.

The accuracy and precision of the method of analysis were studied by chemical analyses of known concentrations of organotin compounds dissolved in hydrochloric acid/ethanol extract of untreated wood. The relative standard deviation found was 2 - 3 % for the three organotin compounds and the accuracy within approximately ± 3 %, see Table 2.6.

The precision of the method, with extracted solutions was also investigated and the results are given in Table 2.7. As the actual concentration of butyltins in the wood is unknown it is impossible to get an idea of the accuracy of the method with material extracted from treated wood. However, it shows that the relative standard deviation is not remarkably increased even when the extraction procedure is used.

The extraction procedure and method of analysis therefore appear to have no effect on the degradation of organotin fungicides and give high yields with accurate and precise results.

Meddelanden*

1. Holmgren, H. o. Rennerfelt, E., 1952. — Jämförande laboratorieundersökningar av några träimpregneringsmedel.
2. Rennerfelt, E., 1952. — Revidering av Träskyddskommitténs provtyper för fält- och rötksammarförsök sommaren 1952, omfattande försöken 1A, 1B, 2A, 3A, 4A och 4B.
3. Rennerfelt, E., 1952. — Översikt över pågående försök på Träskyddskommitténs provtyper.
4. Holmgren, H., 1952. — Om impregneringens beroende av furuvirkets förbehandling med hänsyn till barkningsmetoder och vattenläggning.
5. Rennerfelt, E., 1953. — Redogörelse för fältförsöken nr 5 och 6.
6. Holmgren, H., 1953. — Orsaker till smetighet på oljeimpregnerat virke och möjligheter att förminska densamma.
7. Rennerfelt, E., 1953. — Angrepp av röttsvampar i jord från de olika provtyperna.
8. Edén, J., 1953. — Redogörelse.
9. Edén, J., 1953. — Särtryck ur Era. Stolpskydd med diffusions- och osmosmetoden: Svenska erfarenheter och planerade försök.
10. Danielsson, E., 1953. — Anteckningar från en studieresa till Tyskland, som i första hand avsåg studium av metoder för s.k. efterimpregnering av sliprar.
11. Rennerfelt, E., 1953. — Revidering av Träskyddskommitténs provtyper för fältförsök sommaren 1953, omfattande försöken 1A, 2A, 3A, 4A, 4B.
12. Edén, J., 1953. — Rapport från en resa i Tyskland i sept. 1953 för deltagande i en kongress angående träskydd och från besök hos firman Allgemeine Holzimprägnierung, Dr Wolman G.m.b.H.
13. Nilsson, G. o. Holmgren, H., 1954. — Fältförsök för undersökning av korrosion på metallföremål i kontakt med impregnerat virke.
14. Rennerfelt, E., 1953. — Redogörelse för fältförsöken nr 7A, 7B och 11A.
15. Edén, J., 1954. — Träskydd I och II. Något om dess betydelse ur allmän och enskild ekonomisk synpunkt.
16. Träskyddskommittén 1954. — (Se även nr 23). Virkesimpregnering. Allmänna villkor och förutsättningar, anvisningar för erhållande av en god kvalitet på virke impregnerat under tryck antingen med kreosotolja enligt Rüpings sparmetod eller med saltlösningar — även kreosotolja — vid s.k. fullimpregnering.
17. Rennerfelt, E., 1954. — Revidering av Träskyddskommitténs provtyper för fältförsök sommaren 1954, omfattande försöken 1A, 1B, 2A, 4A, 4B.
18. Edén, J. o. Holmgren, H., 1954. — Betr. smetighet hos kreosotimpregnerat virke.
19. Holmgren, H., 1954. — Metoder för impregnering av virke.
20. Rennerfelt, E., 1955. — Revidering av Träskyddskommitténs fältförsök sommaren 1955, omfattande försöken 1A, 1B, 2A, 3A och 4B.
21. Holmgren, H., 1955. — Fältförsök för undersökning av korrosion på metallföremål i kontakt med impregnerat virke.
22. v. Schoenberg, W. o. Holmgren, H., 1955. — Försök med kreosotimpregnering av furustolpar.
23. Träskyddskommittén, 1955. — Allmänna villkor och förutsättningar för tryckimpregnering av virke.
24. Rennerfelt, E., 1955. — Fältförsök med Bolidensalterna S och S 25, försök 8A och 8B.
25. Rennerfelt, E., 1956. — Undersökningar över uppträdandet av lagringsskador i stolpar mellan avverkning och impregnering.
26. Rennerfelt, E., 1956. — Uppgifter över kvantiteter impregnerat virke.
27. Rennerfelt, E., 1956. — Revidering av kommunikationsverkens fältförsök med olika impregneringsmedel.
28. Rennerfelt, E., 1956. — Iakttagelser över mögelröta.
29. Rennerfelt, E., 1956. — Redogörelse för fältförsöken med Bolidensalterna K 33, S och S 25 samt försök med dubbelimpregnering och Höganäsolja.
30. Rennerfelt, E., 1957. — Undersökning av hämningssgränserna hos några olika träimpregneringsmedel.
31. Rennerfelt, E., 1957. — Röttningsförsök med vedprov uttagna ur virke impregnerat i praktisk drift.
32. Rennerfelt, E., 1957. — Revidering av stavförsök med salterna S 25, KP och Celcure och med kreosot.
33. Rennerfelt, E., 1957. — Redogörelse för försök med oimpregnerat virke från olika delar av landet, fältförsök nr 11A.
34. Rennerfelt, E., 1957. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1955.
35. Rennerfelt, E., 1957. — Revidering av fältförsök med olika impregneringsmedel.
36. Rennerfelt, E., 1957. — Revidering av stavförsök med salterna S 25, KP, Celcure och kreosotolja.
37. Holmgren, H. o. Roots, E., 1958. — Fältförsök för undersökning av korrosion på metallföremål i kontakt med impregnerat virke.
38. Holmgren, H. o. v. Schoenberg, W., 1958. — Några försök rörande eftersvettning och smetighet hos kreosotimpregnerade furustolpar.
39. Rennerfelt, E., 1958. — Revidering av fältförsöken med Bolidensalterna S och S 25 samt försöken med dubbelimpregnering och Höganäsolja.
40. Rennerfelt, E., 1958. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1956.
41. Rennerfelt, E., 1958. — Revidering av stavförsök med S 25, K 33, KP, Celcure och kreosotolja.
42. Holmgren, H., 1958. — Böjningsförsök med trästolpar.
43. Rennerfelt, E., 1958. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1957.
44. Holmgren, H. o. Rennerfelt, E., 1958. — Fältförsök med virke som doppats i eller bestrukits med träkonserveringsmedel.
45. Rennerfelt, E., 1958. — Revidering av fältförsök med olika impregneringsmedel.
46. Rennerfelt, E., 1958. — Revidering av stavförsök med S 25, K 33, KP, Celcure och kreosotolja.
47. Holmgren, H., 1959. — Försök med högfrekvensuppvärmning av furustolpar.
48. Borup, L., Holmgren, H. o. Rennerfelt, E., 1959. — Översikt över Träskyddskommitténs verksamhet 1941—1959.
49. Rennerfelt, E., 1959. — Revidering av fältförsök med olika impregneringsmedel.

* T.o.m. 1973 utgavs meddelandena i Träskyddskommitténs regi.

50. Rennerfelt, E., 1959. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1958.
51. Rennerfelt, E., 1959. — Revidering av stavförsök med Bolidensalterna S, S 25, K 33, KP, Celcure och kreosotolja.
52. Rennerfelt, E., 1959. — Fältförsök med bestrykningsmedel.
53. Rennerfelt, E., 1960. — Revidering av försök nr 12 B: S 25 — impregnerade stolpar med och utan tak.
54. Rennerfelt, E., 1960. — Revidering av stav- och stolpförsök i växthuset.
55. Rennerfelt, E., 1960. — Rapporter från internationella möten och kongresser.
56. Rennerfelt, E., 1960. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1959.
57. Borup, L., Lekander, B. o. Rennerfelt, E., 1960. — Skador på obarkade slipersämen under lagringstiden i skogen.
58. Rennerfelt, E., 1960. — Revidering av fältförsök med olika impregneringsmedel.
59. Rennerfelt, E., 1960. — Revidering av stavförsök med Bolidensalterna S, S 25 och K 33, KP, Celcure och kreosotolja.
60. Rennerfelt, E., 1960. — Försök med impregnering av gran och furu enligt OPM-metoden (försök 14A och B).
61. Rennerfelt, E., 1960. — Fältförsök med bestrykningsmedel (försök 13A och C).
62. Rennerfelt, E., 1961. — Fältförsök med bestrykningsmedel (försök 13A, B och C), rapport nr 4.
63. Rennerfelt, E., 1961. — Revidering av fältförsök med olika impregneringsmedel.
64. Rennerfelt, E., 1962. — Revidering av stavförsök med Bolidensalterna S, S 25 och K 33, med KP, Celcure och kreosot, med Wolmanit UA Reform 67.
65. Rennerfelt, E., 1962. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1960.
66. Rennerfelt, E., 1962. — Fältförsök med bestrykningsmedel (försök 13A, B och C), rapport nr 5.
67. Holmgren, H. o. Hedqvist, T., 1963. — Revidering av fältförsök med olika impregneringsmedel.
68. Hedqvist, T., 1963. — Revidering av stavförsök med Bolidensalterna S, S 25 och K 33 med KP, Celcure och kreosot, med Wolmanit UA Reform 67.
69. Hedqvist, T. o. Möller, B., 1963. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1961.
70. Hedqvist, T. o. Möller, B., 1963. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1963 års revision. Field experiments with different preservatives applied by pressure. Revised in 1963.
71. Möller, B., 1964. — Fältförsök med bestrykningsmedel. 1963 års revision. Field Tests with Brush Treatment Preservatives. Revised in 1963.
72. Möller, B., 1964. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1962. English Summary.
73. Rennerfelt, E. †, 1964. — En jämförelse mellan svenska fältförsök och laboratorieexperiment med några träkonserveringsmedel. A Comparison between Swedish Field Tests and Laboratory Experiments with Some Wood Preservatives. English Summary.
74. Möller, B., 1964. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1963 års revision, nr II. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No II. Revised in 1963.
75. Rennerfelt, E. †, 1964. — Provning av träskyddsmedel mot svampar. Testing of Wood Preservatives against Fungi.
76. Johansson, M., 1964. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1963. English Summary.
77. Johansson, M., 1965. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1964 års revision, nr I. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No I. Revised in 1964.
78. Johansson, M., 1965. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1964 års revision, nr II. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No II. Revised in 1964.
79. Johansson, M., 1965. — Fältförsök med bestrykningsmedel. 1964 års revision. Field Tests with Brush Treatment Preservatives. Revised in 1964.
80. Johansson, M., 1965. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1964. English Summary.
81. Holmgren, H. o. Fjelkegård, G., 1965. — Rötundersökningar i Televerkets stolplinjer. English Summary.
82. Johansson, M., 1965. — Träskyddskommitténs fält- och röt-kammarförsök med olika träimpregneringsmedel. Redogörelse nr V. The Wood Preservation Committee's Field and Rot-Chamber Experiments with Wood Preservatives. Report No V.
83. Nordiska forskarmötet i Stockholm 1965. Protokoll.
84. Nordiska träskyddsmötet i Stockholm 1965. Protokoll.
85. Johansson, M., 1966. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1965 års revision, nr I. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No I. Revised in 1965.
86. Johansson, M., 1966. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1965 års revision, nr II. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No II. Revised in 1965.
87. Johansson, M., 1966. — Fältförsök med bestrykningsmedel. 1965 års revision. Field Tests with Brush Treatment Preservatives. Revised in 1965.
88. Johansson, M., 1966. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1965. English Summary.
89. Johansson, M., 1967. — Internationellt fältförsök med impregnerade furustavar. 1966 års revision. International Field Test with Treated Pine Stakes. Revised in 1966.
90. Johansson, M., 1967. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1966 års revision, nr I. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No I. Revised in 1966.
91. Johansson, M., 1967. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1966 års revision, nr II. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No II. Revised in 1966.
92. Johansson, M., 1967. — Fältförsök med bestrykningsmedel. 1966 års revision. Field Tests with Brush Treatment Preservatives. Revised in 1966.
93. Johansson, M., 1967. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1966. English Summary.

94. Henningsson, B., 1967. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1967 års revision, nr I. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No. I. Revised in 1967.
95. Henningsson, B., 1968. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1967 års revision, nr II. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No. II. Revised in 1967.
96. Henningsson, B., 1968. — Internationellt fältförsök med impregnerade furustavar. 1967 års revision. International Field Test with Treated Pine Stakes. Revised in 1967.
97. Henningsson, B., 1968. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1967. English Summary.
98. Henningsson, B., 1969. — Internationellt fältförsök med impregnerade furustavar. 1968 års revision. International Field Test with Treated Pine Stakes. Revised in 1968.
99. Henningsson, B., 1969. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1968. Quantities of timber assortments treated with pressure in 1968.
100. Henningsson, B., 1969. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1968 års revision, nr I. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure, No. I. Revised in 1968.
101. Lundström, H., 1970. — Epixylor på impregnerade trästolpar i Bogesund. Epixyls on treated wooden posts at Bogesund.
102. Henningsson, B., 1970. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1969. Quantities of pressure treated wood 1969.
103. Henningsson, B., 1970. — Fältförsök med virke som genom dopning eller bestrykning behandlats med träkonserveringsmedel. Field tests with wood treated by steeping or brushing.
104. Henningsson, B., 1971. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1970. Quantities of pressure treated wood 1970.
105. Henningsson, B., 1972. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1971. Quantities of pressure treated wood 1971.
106. Henningsson, B., 1973. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke år 1972. Quantities of pressure treated wood 1972.
107. Bergman, Ö., 1974. — Faktorer som påverkar barrvedens impregnerbarhet. En litteraturstudie. Factors affecting the permeability of softwood. A literature study. Särtryck från Rapport Nr R 89, 1973, från Inst. för virkeslära, Stockholm.
108. Henningsson, B., Bergman, Ö., 1974. — Internationellt fältförsök med impregnerade furustavar. 1972 års revision. International Field Test with Treated Pine Stakes. Revised in 1972.
109. Jermer, J., 1974. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke 1973. Quantities of Pressure Treated Wood 1973.
110. Bergman, Ö., Henningsson, B., 1974. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1972 års revision. Field Experiments with Different Preservatives Applied by Pressure. Revised in 1972.
111. Nylinder-Norman, E., Henningsson, B., Hellström, O., Gunnarsson, L., 1974. — Provning av impregnerat virke i havet. Marine Wood Borer Tests on the West Coast of Sweden.
112. Henningsson, B., 1975. — Användning av impregnerat virke i de nordiska länderna. The Use of Impregnated Timber in the Nordic Countries.
113. Dahlgren, S-E., 1975. — Fixering av Cu-Cr-As baserade träimpregneringsmedel. Fixation of Cu-Cr-As based Wood Preservatives.
114. Bergman, Ö. o. Henningsson, B., Efterbehandling av stolpar med kreosotemulsionspasta enligt bandagemetoden. Mätning av inträngningen. Ground-line Treatment of Poles with a Creosote Emulsion Paste according to the Bandage Method. Measurement of Penetration.
115. Jermer, J., 1975. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke 1974. Quantities of Pressure Treated Wood 1974.
116. Dahlgren, S-E., 1975. — Effect of Pre-steaming on the CCA Treatment of Spruce and Redwood Grown in Southern Sweden. Inverkan av ångning på CCA-impregnering av gran och furu från södra Sverige.
117. Henningsson, B., Nilsson, T., Hoffmeyer, P., Friis-Hansen, H., Schmidt, L., Jacobsson, S., 1975. — Soft rot i saltimpregnerade ledningsstolpar från åren 1940—1954.
- 117 E. Henningsson, B., Nilsson, T., Hoffmeyer, P., Friis-Hansen, H., Schmidt, L., Jacobsson, S., 1976. — Soft Rot in Utility Poles Salt-treated in the Years 1940—1954.
118. Norman, E., Henningsson, B., 1975. — Description of a Trial with Wood Preservatives against Marine Wood Boring Organisms. Försök med olika impregneringsmedel som skydd mot angrepp i virke av skeppsmask och borrhärfä.
119. Bergman, Ö., Henningsson, B., Persson, E., 1975. — Vattenlagring — en metod att minska utsvettning hos kreosotimpregnerade stolpar. Water-storage — A method to Reduce Bleeding of Creosote Treated Poles.
120. Hickin, N. E., 1976. — Termites-their Natural History and their Control. Termiter-biologi och bekämpning.
121. Boutelje, J., Jonsson, Ulla, 1976. — Effekterna av vattenlagring av timmer. I. Inverkan på impregnering av sågat virke. Effects of Water-storage of Logs. I. Effect on the Impregnation of Sawn Goods.
122. Jermer, J., 1976. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke 1975. Quantities of Pressure Treated Wood 1975.
123. Ivansson, B-O., 1976. — Tryckimpregnering i samband med fingerskarvning av virke. Pressure impregnation of timber in conjunction with finger jointing.
124. 1976. — The Performance of Treated Wood and Untreated Durable Species. Report of Working Party S5.03.05 Biodeterioration. XVI IUFRO World-Congress, Oslo 1976.
125. Boutelje, J., Johansson, Solveig, Jonsson, Ulla, 1977. — Effekterna av vattenlagring av timmer. II Inverkan på stolpimpregnering. Effects of Water-storage of Logs. II Effect on the Impregnation of Poles.
126. Bergman, Ö., 1977. — Faktorer som påverkar lövvedens impregnerbarhet. En litteraturstudie. Factors affecting the permeability of hardwoods. A literature study.
127. Boutelje, J., Henningsson, B., Lundström, H., 1977. — Effekterna av vattenlagring av timmer. III. Inverkan på impregneringens effektivitet mot röta. Effects of Water-storage of Logs. III. Effect upon the Effectiveness of Preservative Treatment against Decay.
128. Omér, S., 1977. — Uppgifter över impregnerade kvantiteter virke 1976. Quantities of Pressure Treated Wood 1976.

129. Johansson, Solveig, 1977. — Fuktupptagning i impregnerat trä. The Absorption of Water into Preservative-Treated Wood.
130. Blümer, H., Henningsson, B., Jermer, J., 1978. — Spånskivor av CCA-impregnerat trä. Mekaniska och biologiska provningar. Particle Boards of CCA-Treated Wood. Mechanical and Biological Tests.
131. Berglund, F., Wallin, T., 1978. — Korrosion av spik och skruv i impregnerat virke. Corrosion of Nails and Screws in Preservative-Treated Wood.
132. Bergman, Ö., Martinsson, S., 1979. — Försök med vattenlagring och bevattning av stolpar för att undvika utsvevning av kreosotolja. Experiments with water-storage and water-spraying of poles to avoid bleeding of creosote.
133. Henningsson, B., Bergman, Ö., 1979. — Internationellt fältförsök med impregnerade furustavar. 1976 års revision. International field test with treated pine stakes. Revised 1976.
134. Bergman, Ö., Henningsson, B., 1979. — Fältförsök med olika tryckimpregneringsmedel. 1976 års revision. Field tests with different preservatives applied by pressure. Revised 1976.
135. Bechgaard, C., Borup, L., Henningsson, B., Jermer, J., 1979. — Försök med efterimpregnering av kreosotimpregnerade järnvägssliprar genom selektiv behandling med borsyra.
- 135 E. Bechgaard, C., Borup, L., Henningsson, B., Jermer, J., 1979. — Remedial treatment of creosoted railway sleepers of redwood by selective application of boric acid.
136. 1979. — Screening techniques for potential wood preservative chemicals. Proceedings of a special seminar held in association with the 10th annual meeting of the IRG, Peebles 1978.
137. Jermer, J., Omér, S., 1980. — Utveckling av kraftledningsstolpar av impregnerat limträ i Sverige 1975—1980. Development of glulam transmission structures of preserved wood in Sweden 1975—1980.
138. Mansikkamäki, P., Vihavainen, Tuija, 1980. — Termiter och termitskydd av träkonstruktioner.
139. Jermer, J., Nilsson, K., 1981. — Träimpregneringsindustrin i Sverige. Produktion m m 1980. The wood preserving industry in Sweden. Facts and figures 1980.
140. Qvarnström, K., 1982. — Undersökningar rörande fytotoxiska effekter av träskyddsmedel. Investigations on phytotoxic effects of wood preservatives.
141. Henningsson, B., Käärik, Aino, 1982. — Kartläggning av rötsvampar i träfönster. Survey of decay fungi in window joinery.
142. Bergman, Ö., Mazur, F., 1982. — Fältförsök med träskyddsmedel. 1980 års revision. Field tests with wood preservatives. Revised in 1980.

Uppsatser

- U1. Jermer, J. — Paineekyllästetyn puun käyttö ja tulevaisuus Ruotsissa (Impregnerat virke — utveckling och användning i Sverige). Lahontorjunta 3, 1975.
- U2. Jermer, J. — Termiter — ett hot på nya exportmarknader. Skog & Trä 1, 1976.
- U3. Jermer, J., Kumlin, S. — Ny svensk standard för impregnerat trä. Byggnadstidningen 5, 1977. Träindustrin 2, 1977.
- U4. Jermer, J. — Det nya byggnadsmaterialet — impregnerat trä. Väg- och Vattenbyggaren 4, 1977.
- U5. Jermer, J. — Impregnera det egna virket. Lantbrukspraktika 1978.
- U6. Jermer, J. — Skeppsmask, hussvamp och husbock — allvarliga skadegörare på träkonstruktioner. Väg- och Vattenbyggaren 6—7, 1978.
- U7. Jermer, J. — Tillverkningskontroll av impregnerat trä. Standard 6/7, 1979.
- U8. Omér, S. — Erfarenheter av limträstolpar i Sverige 1974—1979. Nordiska Träskyddsmötet, 1979.
- U9. Jermer, J. — Nordiska Träskyddsmötet — 200 deltagare utbytte forskningserfarenheter. Träindustrin 12, 1979.
- U10. Henningsson, B., Jermer, J. — Impregneringskontroll ökar träfönstrens konkurrenskraft. Träindustrin 3, 1980.
- U11. Jermer, J. — Träimpregnering — mål och metoder. Kemisk Tidskrift 7, 1980.
- U12. Jermer, J., Leightley, L. — The inspection and protection of poles in service. BWPA News Sheet no 167, 1982.
- U13. Jermer, J. — Försurningen och arsenikimpregnering. Sägverken 6, 1982.

Informationer

1979:1. Jermer, J., Lekander, B. — Virkesförstörande insekter inomhus. Husbocken.

1979:2. Jermer, J., Lekander, B. — Virkesförstörande insekter inomhus. Vedsteklar, trägnagare, blåhjon, splintbaggar, hästmyror och praktbaggar.

1982:1. Jermer, J., Johannesson, C. M. — Röta — orsaker, förebyggande åtgärder, sanering. Denna skrift är även utgiven på norska med titeln »Råteskader i bygninger — årsaker, forebyggende tiltak, utbedring». Norsk Treteknisk Institutt, Teknisk småskrift 30, 1982.

Övriga publikationer

Omér, S. — Träimpregnering. STU Information 85, 1978.

Jermer, J., Söderlind, J. — Träskydd. AB Svensk Byggtjänst, 1979.

Omér, S. — Råd och anvisningar för intern driftkontroll vid impregneringsanläggningar (Riktad till ansvarig driftledare). Svenska Träskyddsinstitutet, 1979.

Omér, S. — Anvisningar för intern driftkontroll vid impregneringsanläggningar (Riktad till impregneringspersonal). Svenska Träskyddsinstitutet, 1979.

Butcher, J. A. — Wood preservation in New Zealand.

Träskyddsseminarium 1980-10-29, Svenska Träskyddsinstitutet.

Rötskadebesiktning av stolpar. Träskyddsseminarium 1981-05-06, Svenska Träskyddsinstitutet.

Omér, S. — Anvisningar för intern driftkontroll vid impregnering med oljelösliga impregneringsmedel godkända för klass B. Svenska Träskyddsinstitutet, 1981.

Den synliga kvalitén och den osynliga. Informationsblad om impregnerade trädgårdsmöbler. Svenska Träskyddsinstitutet, 1982.

Omér, S., Samuelsson, I. — Fukt och mögel. Rutin för fältbesiktning. Statens Institut för Byggnadsforskning, Meddelande M82:7, 1982.