

<b>Analyseblatt</b>	<b>IPBC</b> <b>3-Iod-2-propinylbutylcarbammat</b>	Stand 12/2012 Seite 1 von 8
---------------------	--	--------------------------------

## Analyse von IPBC aus Holz

### GC-Verfahren mit FID

#### Allgemeine Grundlagen

IPBC wird aus Holzspänen mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert und mittels Flammenionisationsdetektor (FID) nach gaschromatographischer Trennung des Extraktes unter Verwendung eines internen Standards quantifiziert. Alternativ können andere Detektoren eingesetzt werden.

#### Hinweise:

Untersuchungen zeigten, dass das Extraktionsverfahren für den Konzentrationsbereich von 50 bis 500 mg IPBC/kg Holz geeignet ist (s. Anhang).

Im Assessment Report (Anhang I der Europäischen Biozidrichtlinie 98/8/EG) werden GC/FID und HPLC/UV als mögliche Analysenverfahren genannt, HPLC-MS/MS dient zur Rückstandsanalyse.

HPLC-Trennungen können an RP-Phasen erfolgen. Bei UV-Detektion (210 – 230 nm) ist die Messempfindlichkeit relativ gering. Höhere Empfindlichkeit erreicht man durch Kopplung mit Massenspektrometrie. Bei HPLC-Verfahren werden häufig Störsignale in der Nähe des IPBC-peaks beobachtet.

#### Reagenzien und Geräte

##### Reagenzien

1. Methanol zur Rückstandsanalyse (CAS-Nr. 67-56-1)
2. IPBC (CAS-Nr. 55406-53-6)
3. Clofibrat (CAS-Nr. 637-07-0)

##### Geräte

1. Labormühle
2. Analysenwaage
3. Ultraschallbad
4. Verschließbare Glasgefäße
5. Glasvollpipetten
6. Kolbenhubpipetten
7. Rotationsverdampfer
8. Messkolben (10 ml)
9. 0,45 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter einschließlich Einwegspritzen
10. Gaschromatograph mit FID

**Extraktion von IPBC aus behandeltem Holz unter Verwendung von Methanol**

Zur Probenahme für Holz siehe DIN EN 212

1. Das zu untersuchende Holz wird mittels einer Labormühle auf eine Partikelgröße < 1 mm zerkleinert.
2. Etwa 2 g des gemahlene Holz wird in ein verschließbares Glasgefäß auf 2 Nachkommastellen genau eingewogen.
3. Anschließend werden 40 ml Methanol zugegeben. Das Verhältnis von Holzeinwaage zum Methanolvolumen von ca. 1:20 ist einzuhalten.
4. Die erhaltene Suspension wird für eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. Die Wassertemperatur soll 50 °C nicht übersteigen.
5. Nach Abkühlen und Absetzen der Holzpartikel wird die Suspension über einen 0,45 µm PTFE-Spritzenvorsatzfilter filtriert.
6. Die filtrierte Lösung kann normalerweise ohne weitere Bearbeitungsschritte für die gaschromatographische Analyse verwendet werden. In Abhängigkeit von dem zu erwartenden IPBC-Gehalt sind die Lösungen gegebenenfalls zu verdünnen oder aufzukonzentrieren.

Hinweise:

Der Feuchtegehalt wird parallel an gesondertem Material bestimmt (DIN EN 212).

Die Untersuchung von unbehandeltem, naturbelassenem Holz gleicher Art ermöglicht die Bestimmung eines Blindwertes. Daneben ist die Untersuchung von Holz mit definiertem IPBC-Gehalt zur Ermittlung einer internen Wiederfindungsrate empfehlenswert.

**Quantitative Bestimmung von IPBC im Extrakt****Durchführung / Probenvorbereitung**Reinigung der Geräte

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgt durch Waschen mit reinigungsmittelhaltigem Wasser. Danach werden die Glasgeräte mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet.

Herstellung der Stammlösungen

Die Stammlösungen werden durch Einwaage fester Substanzen höchster Reinheit hergestellt. Die Lösungen sind im Kühlschrank für maximal 3 Monate lagerfähig.

Konzentration der Stammlösungen:

Analysenstandard: IPBC: 10 mg/10 ml in Methanol

Interner Standard: Clofibrat: 25 mg/10 ml in Methanol

Konzentration der Kalibrierlösungen

Aus der IPBC-Stammlösung werden durch Verdünnen mit Methanol Kalibrierlösungen beispielsweise in einem Bereich zwischen 5 bis 25 mg/l hergestellt. Die Kalibrierlösungen sind maximal für eine Woche zu verwenden.

Kalibrierung

Es erfolgt eine Mehrpunkt-Kalibrierung mit mindestens 3 Konzentrationen unter Verwendung eines internen GC-Standards. Dazu werden 0,1 ml der Clofibrat-Stammlösung zu jeweils 10 ml sowohl der Kalibrierlösungen als auch der Proben zugesetzt (ergibt 25 ng/µl).

**Analyse mittels GC/FID**

GC – Bedingungen (Beispiel)

- Instrument: GC HP 5890 Series II mit Autosampler und split/splitless Injektion
- Säule: HP-5, Länge 30 m, i. D. 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm oder vergleichbare Säule
- Vorsäule: deaktivierte Leerkapillare (5 m)
- Trägergas: Helium (1,0 ml/min)
- Autosampler: Injektion: 1 µl, 250 °C
- Temperaturprogramm: 110 °C (1 min), 15°C/min, 290 °C (10 min)
- Detektor: FID, 310 °C

Folgende Messungen sind durchzuführen:

- Blindwerte: Methanolextrakt von IPBC-freiem Holz
- Kalibrierlösungen
- Extrakte der zu untersuchenden Proben

**Auswertung**

Es wird eine Mehrpunkt-Kalibriergerade mit den Standardlösungen erstellt und anschließend der IPBC-Gehalt der Probenextrakte mittels dieser Kalibriergerade bestimmt.

Berechnung des Gehaltes an IPBC im Holz (bezogen auf die Trockenmasse):

$$C_{IPBC} = \frac{a_{IPBC} \times V}{m_H} \times F \quad [mg/kg]$$

- $C_{IPBC}$  Massekonzentration an IPBC im Holz [mg/kg]
- $a_{IPBC}$  gemessene Konzentration im Analysenextrakt [µg/ml]
- $V$  Extraktionsvolumen [ml]
- $m_H$  Einwaage an Holzspänen (berechnete Trockenmasse) [g]
- $F$  Verdünnungs- bzw. Konzentrierungsfaktor

In einem Vergleichsversuch wurde eine Wiederfindungsrate von  $100 \pm 10 \%$  ermittelt (siehe Anhang).

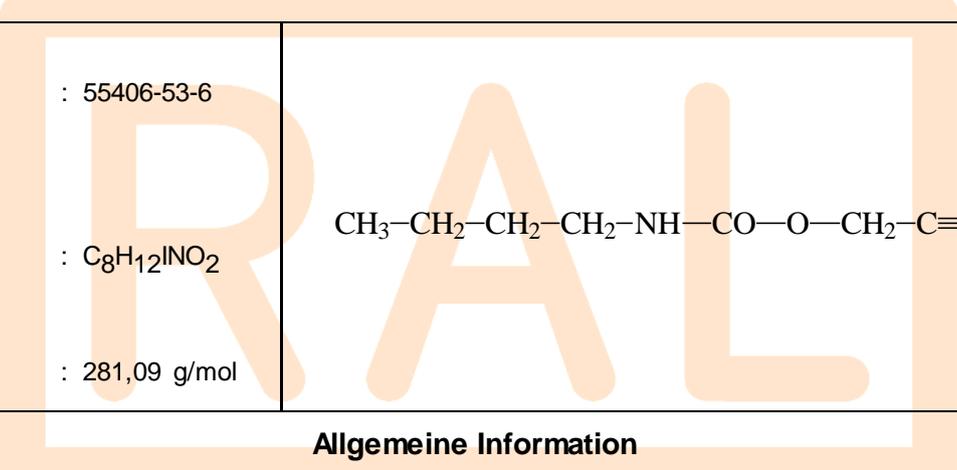
**Diese Version des Analysenblattes\* wurde erstellt durch**

Bornkessel C., Wegner R., MPA Eberswalde, Materialprüfanstalt Brandenburg GmbH, Eberswalde  
Fischer M., Institut für Holztechnologie (IHD), Dresden  
Fürhapper Ch., Prantl S., Holzforschung Austria, Wien  
Gunschera J., Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI), Braunschweig  
Drescher P., Härtner H., RÜTGERS Organics GmbH, Mannheim  
Hill R., Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, TU Darmstadt  
Melcher E., Thünen-Institut für Holzforschung, Hamburg  
Schoknecht U., Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin  
Wilken U., Bernhard Remmers Institut für Analytik GmbH, Lönigen  
Witzenzellner J., BASF Wolman GmbH, Sinzheim  
Wobst M., Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Braunschweig

\* Die Firmenbezeichnungen wurden gegenüber der Ausgabe 12/2012 im März 2017 aktualisiert.



<b>Anhang</b>	<b>IPBC</b> <b>3-Iod-2-propinylbutylcarbamat</b>	Stand 12/2012 Seite 5 von 8
---------------	---	--------------------------------

CAS-Nr.	: 55406-53-6	
Summenformel	: $C_8H_{12}INO_2$	
M	: 281,09 g/mol	

### Allgemeine Information

#### Chemische Bezeichnung

IUPAC	:	3-Iodo-2-propinyl butyl carbamate
CA	:	3-Iodo-2-propinyl butyl carbamate
Synonyme	:	IPBC, Troysan Polyphase
Wirkung	:	Fungizid
übliche Anwendungs- konzentrationen	:	0,1 - 3,0 % in wässrigen und lösemittelhaltigen Systemen
Kennzeichnung (GHS)	:	T, N

### Chemisch-physikalische Daten

Schmelzpunkt	:	65,8 – 66,5°C (Reinheit ≥ 98,8 %)	
Siedepunkt	:	nicht destillierbar	
Dampfdruck	:	2,36 – 4,5 · 10 <sup>-3</sup> Pa (25°C)	
Löslichkeit (g/l) bei 20 °C	:	0,168 in Wasser (pH 7)	3,5 in Heptan
		3,6 in Petroleumether	281 in Ethylacetat
		150 in Octanol	> 1000 in Methanol
Stabilität	:	stabil im leicht sauren bis neutralen Milieu unbeständig in Gegenwart von Aminen und Metallverbindungen stabil bei Raumtemperatur und für 14 Tage bei 54°C stabil in Methanol für 9 Tage bei 25°C	

Daten aus dem Assessment Report zur Aufnahme in den Anhang I der BPD

Anhang	<p style="text-align: center;"><b>IPBC</b></p> <p style="text-align: center;"><b>3-Iod-2-propinylbutylcarbamate</b></p>	<p style="text-align: right;">Stand 12/2012 Seite 6 von 8</p>
--------	---	---

### Literaturangaben

- DIN EN 212: 2003-09: Holzschutzmittel – Allgemeine Anleitung für die Probenahme und Proben-  
vorbereitung von Holzschutzmitteln und von behandeltem Holz für die Analyse; Deutsche  
Fassung EN 212:2003*
- DIN 38407-2: 1993-02: Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Gaschromatographische  
Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)*
- DIN ISO 14507: 2004-07: Bodenbeschaffenheit - Probenvorbehandlung für die Bestimmung von  
organischen Verunreinigungen in Böden (ISO 14507:2003)*
- Assessment Report IPBC Product-type 8 (Wood Preservatives) vom 22.02.2008; Inclusion of active  
substances in Annex I or IA to Directive 98/8/EC. <http://ec.europa.eu/environment/biocides/>*
- Cargill, A. M.; Elverum, J.; Dowse, J.; Zirrolli, J. A. (1997): Determination of 3-iodo-2-propinyl-butyl-  
carbamate (IPBC), a fungicide, in commercial products by HPLC-UV and LC-MS. Abstracts of  
Papers of the American Chemical Society 213: 54-Anyl Part 1*
- Frauen, M.; Steinhart, H.; Rapp, C.; Hintze, U. (2001): Rapid quantification of iodopropinyl  
butylcarbamate as the preservative in cosmetic formulations using high-performance liquid  
chromatography-electrospray mass spectrometry. Journal of Pharmaceutical and Biomedical  
Analysis. 25 (5-6): 965-970*
- Hansen, J. (1984): IPBC - A new fungicide for wood protection, Modern Paint and Coatings 90/11, 50-  
56 und IRG/WP/3295*
- Horn, W.; Jann O.; Wilke, O. (2003): Suitability of small environmental chambers to test the emission  
of biocides from treated materials into the air. Atmos. Environ. 37 (39-40): 5477-5483.*
- Juergensen, L.; Busnarda, J.; Caux, P. Y.; Kent, R. (2000): Fate, behavior, and aquatic toxicity of the  
fungicide IPBC in the Canadian environment. Environmental Toxicology 15 (3): 201-213*
- Karaisz, K. G.; Snow, N. H. (2001): The use of solid-phase microextraction/gas chromatography-mass  
spectrometry for the determination of degradation products of volatile and semivolatle  
compounds. Journal of Microcolumn Separations 13 (1): 1-7*
- Matz, G; W. Schroder (1997): Fast detection of wood preservatives on waste wood with GC/MS,  
GC/ECD and ion mobility spectrometry. Field Anal. Methods Hazard. Wastes Toxic Chem.,  
Proc. Spec. Conf.: 793-801.*
- Nakashima, H.; Matsunaga, I.; Miyano, N.; Kitagawa, M. (2000): Determination of organoiodine  
antimicrobial ingredients in commercially available antimicrobial/deodorant agents. Journal of  
Health Science 46 (6): 459-466*
- Singer, H.; Jaus, S., Hanke, I.; Lück, A.; Hollender, J.; Alder, A.C. (2010): Determination of biocides  
and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their  
behaviour in wastewater and surface water. Environ. Pollut. (Oxford, U. K.) 158 (10): 3054-  
3064*
- Van Eetvelde, G.M.V.; Stevens, M. (1993): Laboratory experiments on aerial emissions from wood  
treated with wood stains, IRG/WP/93-50001/6*
- Volkmer, T.; Schwarze, F. (2008): Diffusionsverhalten von IPBC in wasserbasierten  
Beschichtungssystemen auf Holzfassaden. Holz als Roh- und Werkstoff 66(3): 181-189*
- Volkmer, T.; Landmesser, H.; Genoud, A.; Schwarze, F.W.M.R. (2010): Penetration of 3-iodo-2-  
propinyl butylcarbamate (IPBC) in coniferous wood pre-treated with *Physisporinus vitreus*. J.  
Coat. Technol. Res. DOI 10.1007/s11998-010-9259-0*

### Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen

Zeitraum: Oktober 2001 bis April 2003

Untersuchungsmaterial: dotiertes Fichtenholzmehl

Sollwert: 200 mg/kg

Tabelle: Übersicht über die durchgeführten Analysen

Labor-Nr.	Extraktion	Messverfahren	Detektor	Ergebnis in mg/kg	
				alle Messverfahren	nur GC/FID
L1	Ultraschall	GC	FID	199	199
L2		GC	FID	217	217
L3/a		GC	FID	204	204
L3/b		GC	ECD	173	
L3/c		HPLC	UV	193	
L4/a	Ultraschall	GC	ECD	191	
L4/b	Magnetrührer	GC	ECD	194	
L5		HPLC	UV	203	
L6	Ultraschall	HPLC	UV	224	
Mittelwert in mg/kg				<b>200</b>	<b>207</b>
Mittelwert in % vom Sollwert				<b>100</b>	<b>103</b>
Standardabweichung in mg/kg				14,9	9,3
Standardabweichung in %				7	4

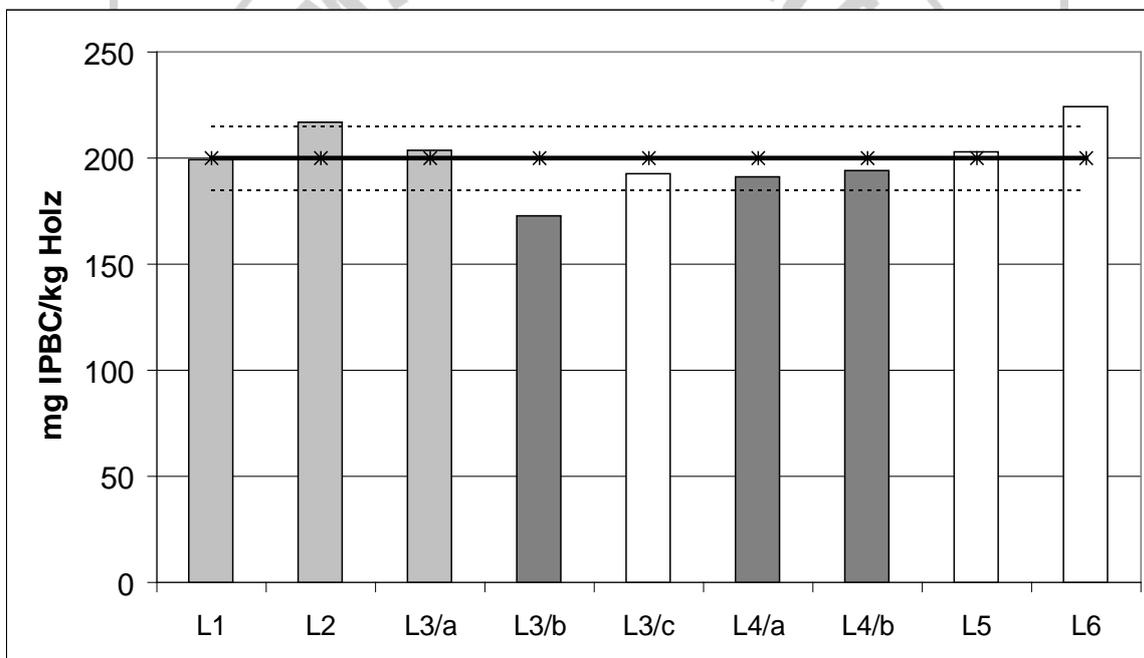


Abbildung: Analysenergebnisse der beteiligten Laboratorien. Die Säulen zeigen die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien (GC/FID: hellgrau, GC/ECD: dunkelgrau, HPLC/UV: weiß), die durchgezogene Linie zeigt den Mittelwert aller Ergebnisse, die gestrichelten Linien kennzeichnen die einfache Standardabweichung.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

**Teilnehmer**

Leitgeb P., Holzforschung Austria, Wien

Hill R., Staatliche Materialprüfungsanstalt Darmstadt, TU Darmstadt

Hahn L., Troy Chemie GmbH, Seelze

Schoknecht U., Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

Schwarz G., Sachverständigenbüro Marx, Bühl

Wilken U., Remmers Baustofftechnik GmbH, Lönigen

Wobst M., Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Braunschweig

