

应用技术

X 射线在防腐木材有效成分测定中的应用

唐镇忠^{1,2}, 于丽丽¹, 韩玉杰², 宋常明², 曹金珍¹

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 中国物流与采购联合会木材保护质量监督检验测试中心, 北京 100834)

摘要: 采用 X 射线荧光光谱仪与原子吸收分光光度计, 分别测定铬化磷酸铜(CCA)以及氨/胺溶铜季胺盐(ACQ)处理木材中活性成分的含量, 并将两者的结果进行了比较和分析。结果表明, 用这 2 种方法所测得的结果差异较小, 但前者具备检测速度快、分析精度高、操作简便等优点, 可在实际应用中推广。

关键词: X 射线荧光光谱仪; 原子吸收分光光度计; 防腐木材

中图分类号: S782.33 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2008)05-0039-03

Application of X-ray Fluorescence in Determination Active Ingredients of Preservative-treated Wood

TANG Zhen-zhong^{1,2}, YU Li-li¹, HAN Yu-jie², SONG Chang-Ming², CAO Jin-zhen¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. China Federation of Logistics and Purchasing Wood Protection Quality Supervision and Testing Center, Beijing 100834, China)

Abstract: In this study, X-ray fluorescence (XRF) and atomic absorption spectrophotometer (AAS) were used to quantitatively determine the percentage of active ingredients in both CCA-treated and ACQ-treated wood samples. The results indicated that there was no significant difference between the two methods. However, the X-ray fluorescence had the advantage of being easier to use and fast in determining the chemical ingredients.

Key words: X-ray fluorescence (XRF); atomic absorption spectrophotometry (AAS); preservative-treated wood

目前我国木材防腐生产企业约有 200 家, 年处理木材约 80 万 m³[1]。铬化磷酸铜(CCA)和氨(胺)溶铜季胺盐(ACQ)是我国现阶段普遍使用的水溶性防腐剂, 其中, CCA 约占水溶性防腐剂使用量的 60%[2]。另外, 我国每年从美国、加拿大、芬兰等进口的防腐处理木材, 主要为结构用材及园林用材, CCA 处理材占进口总量的 90%以上[3]。CCA 主要含有 CuO、CrO₃ 和 As₂O₃ 等活性成分; ACQ 的主要活性成分是 CuO 和季铵盐(以 DDAC 或 BAC 表示)。为了保证防腐处理木材的质量, 有必要对 CCA 和 ACQ 以及防腐木材中的活性成分的含量及载药量进行测定, 以便对木材防腐剂的含量和防腐木材的处理效果

进行综合分析, 从而达到保护环境、规范木材防腐市场及维护行业健康发展的目的。

目前, 对木材防腐剂和防腐木材中有效活性成分的检测, 主要采用常规的湿灰化化学分析法[4-5], 以及借鉴国外木材防腐行业的检测标准, 采用原子吸收分光光度计(AAS)进行检测[6], 这 2 种分析方法对样品的前期处理非常繁琐, 整个检测过程时间长, 操作步骤多, 尤其是湿灰化化学分析法, 易产生误差。

X 射线荧光光谱仪(XRF)主要是利用 X 射线能量色散荧光技术, 对木材防腐剂中的金属成分进行分析。在国外的木材防腐行业已普遍利用, 但在国内还仅局限于科研院所等单位, 并且对其测量的准确性和精确性方面, 尚存有疑问。笔者通过采用 XRF 对 CCA 和 ACQ 处理木材中的 CuO 进行检测分析, 并与 AAS 的检测结果进行对照, 以考察 XRF 检测方法的准确性和

收稿日期: 2008-01-28; 修改日期: 2008-08-21

作者简介: 唐镇忠(1980—), 男, 北京林业大学硕士研究生, 中国物流与采购联合会木材保护质量监督检验测试中心助理工程师。

精确性,为其在行业中的应用提供依据。

1 X射线荧光光谱仪的工作原理

由于不同元素的原子结构不同,各电子层的能量也不同,在被激发跃迁时发出的X射线的能量也是特定的。通过测定X射线的能量,可以确定相应元素的存在,而X射线的强弱,则反映出样品中该元素的含量。X射线光子的能量与波长之间的关系式,可用波长或能量表示,两者转换关系如公式(1)^[7]。

$$E=\frac{hc}{\lambda e}=\frac{1239.6}{\lambda} \quad (1)$$

式中: E—X射线光子的能量, eV; λ—X射线的波长, nm; h—普朗克常量, 6.63×10⁻³⁴ J·s; c—光速, 2.9979×10⁸ m/s; e—电子电荷, 1.60×10⁻¹⁹ C。

2 材料与方法

2.1 试验材料

CCA、ACQ处理的南方松(Pinus spp.)木材, CCA和ACQ校正标样,铜标液。

2.2 仪器设备

原子吸收分光光度计(AAS),美国Thermo Electron公司产;X射线荧光光谱仪(XRF),德国斯派克分析仪器公司产;30 mm样品杯,样品杯窗膜;手动样品压片机;磨样机;电子分析天平;电热恒温鼓风干燥箱;超纯水机。

2.3 试验方法

取样部位应避开结疤、开裂和应力木,且应距端头30 cm以上。将木材样品粉碎至30目。用四分法减少样品,直到获得合适的样品量,将木粉试样在烘箱中以105℃干燥至恒重。

AAS分析 用感量为0.1 mg的电子分析天平,称取约0.3 g木粉试样,放置在消解瓶中,沿瓶壁慢慢加入硝酸使木粉湿润,低温抽气状态下慢慢消解(约100℃)待消化完全,冷却,按程序稀释后备用。

XRF分析 将木粉试样约1.5 g放入样品杯中,进行仪器校正后,用压片机以1.724 MPa的压力压实;选择XRF的检测模式,分析时间设定为100 s,将装有样品的样品杯置于分析仪的光阑上,按仪器面板上的ANALYZE键自动进行样品分析。

3 结果与讨论

3.1 精确度分析

仪器的精确度是评价其性能的重要指标。即同一样品的多次检测,其结果应有良好的一致性。笔者使用2台同型号的XRF,分别对ACQ和CCA处理木材样品进行测定,结果见表1。

表1 2台XRF对ACQ及CCA处理材中铜含量(以CuO%计)的测定结果

Tab. 1 The quantitative determination of CuO in treated wood samples using two different XRF analyzers

ACQ处理				CCA处理			
材样品	w(CuO)/%		△差	材样品	w(CuO)/%		△差
	仪器1	仪器2			仪器1	仪器2	
1	0.271	0.258	0.013	a	0.178	0.172	0.006
2	0.422	0.405	0.017	b	0.155	0.153	0.002
3	0.487	0.468	0.019	c	0.225	0.225	0.000
4	0.678	0.664	0.014	d	0.306	0.299	0.007
5	0.695	0.675	0.020	e	0.314	0.322	0.008
6	0.701	0.658	0.043	f	0.329	0.333	0.004
7	0.736	0.712	0.024	g	0.346	0.343	0.003
8	1.201	1.250	0.049	h	0.371	0.374	0.003
9	1.208	1.253	0.045	i	0.405	0.409	0.005
10	1.484	1.470	0.014	j	0.433	0.425	0.008
11	1.720	1.779	0.059	k	0.475	0.469	0.006
				l	0.479	0.464	0.015
				m	0.595	0.593	0.002

为了验证XRF的精确度,对4组不同载药量的ACQ处理木材样品分别重复测定5次,结果见表2。

表2 XRF对ACQ处理材中铜含量(以CuO%计)测定结果的精度

Tab. 2 Accuracy of determining CuO in ACQ-treated wood samples by XRF

样品	(CuO)/% ¹⁾	$\bar{w}$ 标准偏差 ²⁾	相对标准偏差/% ³⁾
1	0.1724	0.00292	1.694
2	0.3081	0.00425	1.379
3	0.6980	0.00656	0.939
4	0.7248	0.00350	0.483

注: 1) 为5次测量值的均值; 2) 标准偏差= $[\sum_{i=1}^n(w(\text{CuO})-\bar{w}(\text{CuO}))^2/(n-1)]^{1/2}$; 3) 相对标准偏差=标准偏差/ $\bar{w}(\text{CuO})\times 100\%$

由表1可知,采用XRF测定防腐木材中防腐剂活性成分含量的精度较高,测定结果的重复性较好,满足美国木材防腐者协会标准(AWPA)中常规湿灰化化学分析方法对同一样品检测结果重复性的要求^[8]。2台XRF对同一样品的测定值,亦具有较好的一致性。由表2也可看出,4组样品测定结果的重复性同样较好。

3.2 准确度分析

为了评定XRF测定结果的准确性,本试验1)采用XRF与AAS对同一样品进行测定,比较两者的

测定结果;2)采用 XRF 测定样品中有效成分的含量,并与给定值进行比较。

采用 AAS 和 XRF 对 ACQ、CCA 处理木材中有效活性成分铜含量的测定结果进行比较(见表 3)。

表 3 AAS 与 XRF 对 ACQ 及 CCA 处理材中铜含量(以 CuO%计)测定结果的比较
Tab. 3 Comparison of CuO determination in treated wood samples between XRF and AAS

ACQ 处理 材样品	w(CuO)/%		△差	CCA 处理 材样品	w(CuO)/%		△差
	AAS	XRF			AAS	XRF	
1	0.268	0.271	0.003	a	0.156	0.178	0.022
2	0.424	0.422	0.002	b	0.159	0.155	0.004
3	0.717	0.701	0.016	c	0.204	0.225	0.021
4	0.748	0.736	0.012	d	0.281	0.306	0.025
5	1.183	1.208	0.025	e	0.284	0.314	0.030
6	1.187	1.201	0.014	f	0.301	0.329	0.028
7	1.456	1.484	0.028	g	0.336	0.346	0.010
8	1.739	1.720	0.019	h	0.332	0.371	0.039
				i	0.393	0.405	0.012
				j	0.413	0.433	0.020
				k	0.442	0.475	0.033
				l	0.447	0.479	0.032
				m	0.617	0.595	0.022

由表 3 可知,采用 XRF 与 AAS 测定 CCA 处理木材同一样品时,偏差可以控制在 0.004~0.039,能满足实验室产品质量的检测,及企业控制产品质量的要求。但从表 3 也可以看出,AAS 的测定值偏低,这可能与木材树种有关,因为南方松的纤维比较短小,粉碎后样品的颗粒度比较小,压制的样品比较密实,这样无形中增大了 XRF 的测定值。

采用 XRF 对已知含量的 CCA、ACQ 处理木材样品进行分析,测定值与给定值的比较结果见表 4。

表 4 XRF 对 CCA、ACQ 处理材中铜含量(以 CuO%计)的测定值与给定值的差异
Tab. 4 Difference between measured values using XRF and their corresponding given CuO values in treated wood samples

活性 成分	w(CuO)/%		标准 偏差	相对标准 偏差/%
	给定值	平均值		
CCA 处 理木材	CrO ₃	0.16	0.138 2	0.001 06
	CuO	0.07	0.061 3	0.000 29
	As ₂ O ₅	0.11	0.105 0	0.000 54
	CrO ₃	1.12	1.086 7	0.003 43
	CuO	0.41	0.402 2	0.001 11
ACQ 处 理木材	As ₂ O ₅	0.77	0.761 3	0.002 91
	CuO	2.24	2.244 1	0.005 43
	CuO	0.21	0.210 3	0.000 45

由表 4 可看出,XRF 对防腐处理木材样品测定结果的准确性较高,对 2 种处理材样品的测定结果,标准偏差最大值分别为 0.003 43 和 0.005 43,相对标准偏差最大值分别为 0.76%和 0.22%。根据 t 检

验,在 95%的置信度条件下,测定值间无显著性差异,满足常规分析测定的要求。但在表 4 中,CrO₃ 的给定值是 0.16,而 XRF 的测定值为 0.138 2,原因是当样品中活性成分含量过低或过高时(即含量不在校正曲线的线性范围之内),利用 XRF 测定时,数值会少许偏离给定值。

4 结论

利用 XRF 对 CCA 和 ACQ 处理木材进行检测具有以下优异的性能:

1) 对 CCA 处理木材和木材防腐剂,达到快速、准确分析的目的;操作简便,实用性强,通常的分析时间为 100 s,可同时完成多种有效成分的测定;

2) XRF 比 AAS 检测精确度高,在木材防腐工业生产中完全能达到控制产品质量的要求;

4) 针对性强,每种元素的 X 射线激发能量是唯一确定的,干扰源少,并且发出的荧光强度随着元素浓度的增加而增强;

5) 不受试样形状和大小的限制,不破坏试样;

6) 若不考虑设备的购置成本,XRF 平均对每一样品的单次检测费均低于用化学分析和 AAS 检测。

参考文献:

[1] 苏海涛,张燕君,刘磊,等.我国防腐木材生产存在的问题与建议[J].木材工业,2007,21(6):31-33.
[2] 周慧明.木材防腐[M].北京:中国林业出版社,1991.
[3] 蒋明亮.室外用防腐材的概况、存在的问题及其建议[D].新世纪生物材料与木材工业的可持续发展研讨会集,中国林学会木材工业分会,2004,182-185.
[4] SB/T 10405-2006,防腐木材化学分析前的湿灰化方法[S].
[5] SB/T 10404-2006,水载型防腐剂和阻燃剂主要成分的测定[S].
[6] AWWA A11-93, American Wood-preservers, Association Standard [S].
[7] Helena Solo-Gabriele, Vandin Calitu,Monika Kormienko,et al. Disposal of CCA-treated wood: An evaluation of existing and alternative management options[R]. Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, 1999.
[8] AWWA A2-05, American Wood-preservers Association Standard [S].

(责任编辑 鲍加芬)