

应用技术

防腐木材抽提液中杀菌剂(BAC)的测定

李晓文, 李志强, 蒋明亮

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 建立了防腐木材抽提液中十二烷基二甲基苄基氯化铵(BAC)的高效液相色谱分析方法。通过使用 Venusil SCX 柱, 将氯化铵溶于 V(甲醇): V(水)=5:1 混合液作为流动相, 检测波长 262 nm, 在质量浓度 10~1 000 mg/L 的相关系数为 0.999 7, 相对标准偏差 0.235%, 平均加标回收率为 100.9%, 检出限 1.0 mg/L。该方法适用于分析防腐木材抽提液中 BAC 的含量。

关键词: 十二烷基二甲基苄基氯化铵(BAC); 木材防腐; 抽提液; 高效液相色谱

中图分类号: TS6; S782.39 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2009)06-0043-03

Determination of Benzyl-dimethyl-dodecyl-Ammonium Chloride in an Extracted Solution of Preservative-treated Wood

LI Xiao-wen, LI Zhi-qiang, JIANG Ming-liang

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: The authors developed a high performance liquid chromatography (HPLC) method to analyze Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammonium chloride (BAC) from an extracted solution of preservative-treated wood. The parameters of this method were as follows: a venusil SCX separating column; a 5:1 methanol to water volume ratio, ammonium chloride and acetic acid was used as a mobile phase; and a 262 nm wavelength UV detector. The linear correlation of this method was 0.999 7 at a 10 to 1000 mg/L BAC concentration. The average recovery of spiked samples was 100.9%. The relative standard deviation was 0.235% and the detection limit was 1.0 mg/L.

Key word: BAC; treated wood; extracted solution; HPLC

十二烷基二甲基苄基氯化铵(Benzyl-dimethyl-dodecyl-ammonium chloride, BAC), 是季铵盐杀菌剂中具有代表性的常用杀菌剂, 已列入国内木材防腐的相关标准^[1-2], 也可用于环保型防腐剂 ACQ 的生产。目前, 国内对于防腐木材中 BAC 的分析方法研究较少, 常用的两相滴定法, 只能分析季铵盐的总量, 且滴定终点不易观察。

笔者采用液相色谱法, 对防腐木材抽提液中的 BAC 进行定量分析方法的探讨, 并建立简便的检测手段, 以期促进环保型木材防腐剂在我国的推广。

1 材料与方法

1.1 材料

BAC 标准品(99%), 购自上海恰姆仪器科技有限公司; 甲醇, 色谱纯; 二次蒸馏水, 经 0.45 μm 聚四氟乙烯膜过滤; 改性乙醇, 用甲酸调节 pH 值至 5.0 $\pm$ 0.1。

1.2 设备

P230 型高效液相色谱仪, AW220 型电子天平,

收稿日期: 2009-03-23; 修改日期: 2009-09-10

基金项目: 科研院所社会公益研究专项(2005DIB5J143); 引进国际先进林业科学技术“948 计划”(2006-4-95)。

作者简介: 李晓文(1983—), 男, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

通讯作者: 蒋明亮, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员。

744 型 pH 计, C3860A 型超声波振荡仪。

1.3 分析方法

1) 色谱条件

色谱柱 强阳离子交换柱: Allsphere SCX 5u (250 mm×4.6 mm) 和 Venusil 300-SCX(100 mm×4.6 mm, 5 μ m);

流动相 选用 V(甲醇): V(水)=7:1, 5:1, 3:1 三种配比, 分别加入 0.60 g 的 NH_4Cl 和 10 mL 的乙酸至 1 L 容量瓶, 充分溶解后, 通过 0.45 μ m 聚四氟乙烯膜过滤, 超声震荡 30 min 脱气。流动相流速为 1~3 mL/min。

检测波长 262 nm^[3]。

2) 标准溶液配制

精确称量 0.250 g BAC 标准品, 移入 50 mL 容量瓶中, 加入改性乙醇定容至刻度, 摇匀, 配制成质量浓度为 5 000 mg/L 的标准溶液。准确移取不同体积的标准溶液至 5 mL 容量瓶中, 加改性乙醇定容至刻度, 分别得到质量浓度为 10, 20, 40, 60, 80, 100, 300, 500, 1 000 mg/L 的系列标准溶液。

3) 木材样品抽提液制备

钻取含 BAC 防腐木材的木粉, 过 30 目标准筛, 烘至绝干。准确称取 500 mg(精确至 1 mg) 木粉, 移入具塞三角瓶中, 精确加入 20 mL 改性乙醇, 超声振荡 3 h^[4]。取澄清溶液, 再用 0.45 μ m 聚四氟乙烯膜过滤。

4) 标准曲线的绘制和样品的分析

在上述色谱条件下, 取 20 μ L 标准溶液进行色谱分析。以标准溶液的质量浓度为横坐标, 色谱峰峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算线性回归方程。

取 20 μ L 木材样品抽提液, 进行色谱分析, 将峰面积代入线性方程, 计算样品的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱与流动相

目前分析季铵盐表面活性离子, 常采用离子对色谱法^[5]。由于木材样品的抽提液中含有多种有机物, 在使用离子对色谱法时, 易对 BAC 的分析结果造成干扰。参考美国木材防腐工作者协会制定的双烷基双甲基氯化铵(DDAC)的高性能液体色谱(HPLC)分析方法^[4], 笔者选用强阳离子交换柱, 甲醇-水混合液作为洗脱液, 可以有效地避免干扰。

为了取得较好的分离效果, 选择了两种不同规格的强阳离子交换柱: Allsphere SCX 5u(250 mm×

4.6 mm) 和 Venusil 300-SCX(100 mm×4.6 mm), 用不同体积比的流动相进行试验, 每 1 000 mL 加入 0.6 g 的 NH_4Cl 和 10 mL 乙酸, 流速为 1~3 mL/min。

对标准溶液的分析试验结果显示, 使用 Allsphere SCX 5u 强阳离子交换柱, BAC 峰形不规则, 不能满足本试验的要求; 而使用 Venusil 300-SCX 强阳离子交换柱, 则可以进行有效的分析。不同的流动相比, 仅影响 BAC 峰的保留时间, 对色谱峰的峰形无明显影响。

但水的比率越大, 保留时间则越短。当流动相中水的比率过大时, 抽提液中的各种木材抽提物难以有效洗脱, 将对 BAC 的色谱峰造成干扰。采用甲醇与水的体积比为 5:1, 可缩短保留时间, 分析效果较佳, 均可使色谱峰保持良好的峰形。而采用 3 mL/min 的流速, 可以提高分析效率, 出峰时间为 2.34 min。

质量浓度为 300 mg/L 标准溶液和木材样品抽提液的色谱图见图 1。

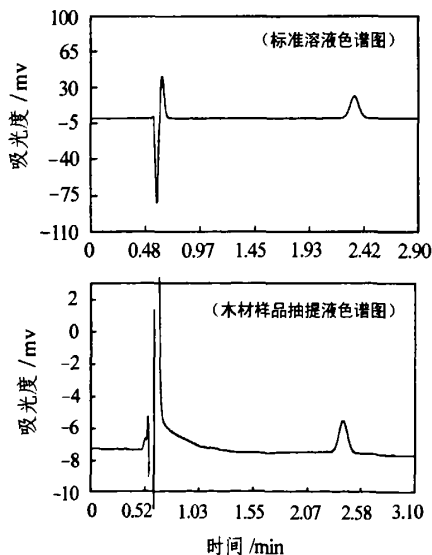


图 1 标准溶液和木材样品抽提液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard solution and wood samples

2.2 标准曲线和线性范围

配制的 10, 20, 40, 60, 80, 100, 300, 500, 1 000 mg/L 标准溶液, 分别进样 20 μ L 进行色谱分析, 所得数据绘制出标准曲线(见图 2)。在 10~1 000 mg/L 范围内, BAC 的质量浓度和色谱峰面积有良好的线性关系, 相关系数为 0.999 7。

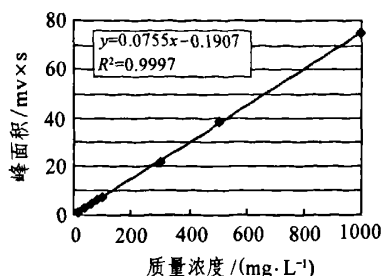


图2 10~1 000 mg/L质量浓度的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of mass concentration from

10 to 1 000 mg/L

2.3 测量精密度和检测限

将质量浓度为80 mg/L的标准溶液连续进样12次,每次进样20 μ L,计算相对标准偏差RSD值,结果为0.235%。

在选定的色谱条件下,配制质量浓度为0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mg/L的标准溶液,分别进样20 μ L。以噪音的3倍峰高所对应的质量浓度为最低检测限,计算出最小检测限为1.0 mg/L。

2.4 加标回收率

对ACQ防腐处理木材抽提液进行检测分析,并进行加标回收率试验。加标回收率在99.1%~103.0%之间,平均加标回收率100.9%(见表1)。表1中的数据表明,本分析方法的准确度可以满足实际定量分析的要求。

表1 加标回收试验结果

Tab. 1 Spiked sample recovery

本底值/ (mg·L ⁻¹)	测定值/ (mg·L ⁻¹)	加标量/ (mg·L ⁻¹)	加标回收 率/%
19.04	39.64	20	103.0
71.93	92.12	20	100.9
136.70	156.53	20	99.1
17.48	58.38	40	102.2
69.73	109.50	40	99.4
134.94	175.18	40	100.6

3 结论

高效液相色谱检测BAC的分析方法,实现了对BAC的定量检测。经试验检验,本方法精密度、检测限和回收率满足分析要求,操作简便,准确性高,为实际生产中的防腐木材的质量监控提供了可靠的方法,已列入国家标准《水载性木材防腐剂分析方法》中。

参考文献:

- [1] LY/T 1635-2005. 木材防腐剂[S]. 2005.
- [2] LY/T 1636-2005. 防腐木材的使用分类和要求[S]. 2005.
- [3] 李晓旭. 季铵盐类消毒剂的质量检测[J]. 山西农业大学学报, 2007, 27(1): 99-102.
- [4] American Wood-Preservers, Association Standard; A16-93 Standard for HPLC Method for Didecylidimethyl Decyldimethyl Ammonium Chloride (DDAC) Determination in Treated Wood [S]. 2007.
- [5] 杨艳伟, 张卫强, 朱英. 高效液相色谱法同时测定消毒剂中的4种季铵盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(7): 823-824.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第39页)

3) 经过3种竹醋液制剂处理的竹材,防腐性能得到提高。

4) 3种竹醋液制剂的抗流失性、吸湿性,及对处理竹材各项物理力学性能的影响有待进一步探索。

参考文献:

- [1] 蒋明亮. 国内外木材防腐新技术的开发与应用[J]. 木材工业, 2006, 20(2): 23-25.
- [2] 姜卸宏, 曹金珍. 新型木材防腐剂的开发和利用[J]. 林产工业, 2008, 35(2): 10-12.
- [3] 孙芳利, 段新芳, 王桂峰, 等. CMC系列防腐剂对毛竹材防腐效果[J]. 林业科学, 2006, 42(3): 13-16.
- [4] 鲍滨福, 王品维, 张齐生, 等. 竹醋液与农药助剂对表面张力的联合效应[J]. 浙江林学院学报, 2008, 25(5): 569-572.
- [5] 张文标, 李文珠, 张宏, 等. 竹炭和竹醋液的工业利用[M]. 北京: 中国林业出版社, 2006.

(责任编辑 姜征、张一萍)

征订启事

《木工机床》杂志2010年征订通知

《木工机床》创刊于1979年,报道:制材机械、细木工机床、木工刀具、家具和木制品设备的设计计算、工艺装备、改装维修、标准与检测、行业信息与综述、技术讲座、国内外新产品介绍和技术发展趋势等。

读者对象:从事木材加工的科技人员、管理人员、工人和高校师生(木工机床制造业、木工刀具、制材、家具、建筑施工、造船、车辆制造、机械配套件、电气元器件、轻工、包装等部门)。

季刊,大16开本,40页,中文核心期刊,国内外公开发刊,全国各地邮局都可订阅,国内统一刊号:CN 35-1105/TH;国标标准代号:ISSN 1005-1937;邮发代号:34-29;每期定价:6元,全年24元。

地址:福建省福州六一中路115号
邮编:350005 电话:0591-83361121
电子信箱:majc115@126.com