

Potentiometrische Mannit-Borsäure-Titration in Chromat-freien Holzschutzmittel-Formulierungen

H.-J. Petrowitz; C. Hoffmann

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 5.1, Biologische Materialprüfung, Unter den Eichen 87,
1000 Berlin 45

Subject: Potentiometric analysis of mannite-boric acid in chromium-free wood preservative products.

Material und Methode: Im Zusammenhang mit Bestrebungen Chromat-haltige Holzschutzmittel aus Gründen des Umweltschutzes zu ersetzen, werden seit einigen Jahren wässrige Formulierungen bei der großtechnischen Imprägnierung im Kesseldruckverfahren erprobt, die als wirksame Komponente Bis-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxy)-Kupfer neben Borsäure enthalten. Durch Zugabe von Komplexbildnern auf der Basis von organischen Säuren und Aminen gelingt der Eintrag der wasserunlöslichen Kupfer-Verbindung als Kupferaminkomplex in wässrige Formulierungen. Immerhin ist die Gesamtmenge der Komplexbildner in dem Holzschutzmittel nicht unerheblich und kann qualitative und quantitative Analysen stören, sofern zur Kupfer- bzw. Borbestimmung nicht die Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS) Anwendung findet.

So gelingt es z. B. nicht, die Kupfer-Verbindung mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie in gebrauchsfertigen Holzschutzmittel-Zubereitungen, wohl aber als Substanz nachzuweisen (an Kieselgel mit Toluol/Alkohol (Methanol, Ethanol, Propanol) 95 + 5 v/v); und bei der Borsäure-Analytik konnten wir feststellen, daß ihre Bestimmung nach destillativer Abtrennung als Borsäure-trimethylester nicht gelingen kann, weil infolge partieller Veresterung auch komplexbildende Carbonsäuren abdestillieren und das Ergebnis verfälschen (zu hohe Werte). Es ergab sich daher die Notwendigkeit, ein Verfahren zu erproben, welches alternativ zur AAS angewandt werden kann.

Resultate: 1. Auf Grund erfolgreicher Vorversuche erschien uns die Potentiometrie nach Mannit-Zugabe, die sich bereits bei Analysen von Cr/Cu-B-Holzschutzmitteln bewährt hat, als aussichtsreiches Verfahren. **2.** Weder das organisch bzw. anorganisch gebundene Kupfer noch die Komplexbildner stören den Analysengang. **3.** Zur Bestimmung wird eine Probe der in ihrer Anwendungskonzentration alkalischen Lösung zunächst mit 0,1 N Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Nach Zugabe von Mannit-Lösung zur Bildung der Mannit-Borsäure in der nur schwach sauer reagierenden Analysenprobe erfolgt die potentiometrische Titration mit 0,1 N Natronlauge bis sich wieder ein konstant bleibender pH-Wert von 7,2 eingestellt hat.

Liegt der Borsäuregehalt der Probe bei 10 mg, so ist mit einem Fehler von -2 bis -3,0% zu rechnen. **4.** An Parallelproben erfolgte zum Vergleich die Borsäurebestimmung mittels AAS. Dabei wurde die Emission bei einer Wellenlänge von 249,7 nm (Spaltbreite 0,7) unter Verwendung einer Lachgas/Azetylen-Flamme reduzierend gemessen. Die ermittelten Analysen-Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung.

Göttsche, R., Marx, H.-N.: Holz als Roh- und Werkst. 47 (1989) 509-513.

Schäfer, H.: Z. anorg. allg. Chem. 247 (1991) 96-112.

Schulz, W. O., Cefig, G.: Holz als Roh- u. Werkst. 33 (1975) 74-78

Bestimmung der phenolischen OH-Gruppen des Lignins mittels FTIR-Spektroskopie

G. Wegener; C. Strobel

Institut für Holzforschung, Universität München
Winzererstraße 45, W-8000 München 40

Subject: The aliphatic and aromatic IR ester bands at 1745 and 1765 cm^{-1} of acetylated lignins of different origin were evaluated for the quantification of the number of phenolic hydroxyl groups. The determination of these functional groups is of interest for indicating the extent of fragmentation and/or condensation reactions of lignins.

Material und Methode: Die Untersuchungen erfolgten an 28 Ligninen bzw. Ligninfraktionen unterschiedlicher Molmassen, wobei neben Organocell-Ligninen auch Kraft-Lignin und Milled-Wood-Lignine verschiedener Holzarten analysiert wurden. Für die IR-Messungen wurden die Lignine acetyliert und in KBr-Tabletten gepreßt. Als Maß für den Gehalt an phenolischen OH-Gruppen wurde der Quotient der Intensitäten der aliphatischen und aromatischen Esterbanden (1745 bzw. 1765 cm^{-1}) bestimmt (Aromatenbande bei 1510 cm^{-1} = 100%). Die ermittelten IR-Quotienten wurden korreliert mit dem Gehalt an phenolischen OH-Gruppen, der mittels Aminolyse und Gaschromatographie, einer sehr genauen aber aufwendigen chemischen Methode, bestimmt worden war.

Resultate: 1. Die Korrelation zwischen dem IR-Index (1765/1745 cm^{-1}) und dem phenolischen OH-Gehalt (% oder bezogen auf die C_9 -Einheit) ist hoch signifikant (Abbildung).

2. Der Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen läßt sich nach der Gleichung:

Phenolische OH-Gruppen (%) = $5,66 \times \text{IR-Index} - 1,37$ berechnen.

3. Die IR-spektroskopische Methode stellt eine schnelle, einfache und zuverlässige Möglichkeit dar, die phenolischen OH-Gruppen ohne aufwendige Analytik oder Geräte (z. B. NMR) quantitativ zu bestimmen.

