

动态紫外光谱法检测湿巾无纺布对苜蓿素氯铵杀菌剂的吸附

张舒心¹, 蒋然², 云娜^{1*}, 柴欣生³, 郭纬¹

1. 广东轻工职业技术学院轻化工技术学院, 广东 广州 510300
2. 珠江水利委员会珠江水利科学研究院, 广东 广州 510611
3. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640

摘要 生产中苜蓿素氯铵在湿巾中的添加是通过药液浸渍的方式, 即无纺布对药液中苜蓿素氯铵分子的吸附而实现的。由于苜蓿素氯铵的吸附是一个时间很短的动力学过程, 目前关于无纺布对苜蓿素氯铵吸附速率的研究还未见报道。以湿巾无纺布对溶液中苜蓿素氯铵的吸附为研究对象, 根据苜蓿素氯铵在波长 269 nm 处存在特征吸收峰, 通过搭建在线动力学紫外监测平台, 利用蠕动泵将溶液输送到紫外分光光度计的流动比色皿进行循环检测, 可实现对吸附过程中苜蓿素氯铵溶液吸光度值的在线实时检测; 根据苜蓿素氯铵吸光度值与浓度的关系, 推导计算得出苜蓿素氯铵吸附量, 从而实现了无纺布对苜蓿素氯铵吸附速率的快速准确检测。该方法适用于在线监测无纺布对苜蓿素氯铵吸附时药液浓度变化。结合 Weber and Morris 内扩散动力学模型, 对苜蓿素氯铵的吸附过程进行理论分析, 为深入研究无纺布对苜蓿素氯铵的吸附做指导。结果表明: 无纺布对苜蓿素氯铵的吸附是一个连续性的分散过程; 第一阶段的苜蓿素氯铵线性吸附与表层扩散有关, 第二阶段为苜蓿素氯铵扩散过程, 第三阶段是苜蓿素氯铵吸附与脱附的平衡动态过程, 且第一阶段扩散率常数(41.60)远大于第二阶段的扩散率常数(15.63), 说明表层扩散在整个吸附过程中起了很重要的作用。研究工作对于湿巾生产过程中及时合理的添加苜蓿素氯铵及优化湿巾生产工艺具有现实的指导意义。

关键词 动态紫外光谱技术; 苜蓿素氯铵; 吸附; 无纺布; 湿巾

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3084-04

引言

卫生湿巾是人们日常生活中的一种清洁用品, 它通常是由含水的纸或无纺布构成^[1-2]。鉴于湿纸巾比无纺布强度低、易掉尘等问题, 因此我国目前市售的卫生湿巾主要是以无纺布为主。为了达到皮肤清洁、润肤、消毒和杀菌的效果, 卫生湿巾产品中通常加入一定量的杀菌剂^[3]。与传统的消毒剂例如碘类(如聚维酮碘)、醛类(如戊二醛)、酚类(如滴露)、醇类(如酒精)、过氧化物类(如双氧水)等相对比, 苜蓿素氯铵具有广谱强效、无腐蚀性等优点^[4-5], 因此在湿巾产品及各种卫生用品中被广泛使用。鉴于苜蓿素氯铵对皮肤仍有一定的刺激作用^[6-8], 杀菌剂添加量是厂商对产品控制的一个重要的质量指标。我国《化妆品卫生规范》规定其在化妆品中的限量为 0.1% (为质量百分比), 青岛普瑞森医药有限公司

发布的企业标准 Q/0222PRS001—2017 规定苜蓿素氯铵湿巾浸泡液中苜蓿素氯铵含量为 $1.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \pm 10\%$ 。

目前, 生产中苜蓿素氯铵在湿巾中的添加是通过药液浸渍的方式, 即由无纺布对药液中苜蓿素氯铵分子的吸附而实现的。因此, 湿巾生产工艺的参数, 如: 苜蓿素氯铵药液的浓度、无纺布对药液的接触时间、工艺的温度, 将直接影响湿巾浸渍过程中对苜蓿素氯铵的吸附量。研究无纺布对苜蓿素氯铵的吸附速率, 对于在实际生产中通过工艺参数的调节, 控制苜蓿素氯铵在产品中的添加量及添加量的稳定性, 进而保证湿巾产品质量, 提供科学的指导。很显然, 对药液或产品中苜蓿素氯铵的有效检测是进行上述研究的前提条件。目前, 苜蓿素氯铵的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)法^[9-10]、气相色谱法(GC)^[11]、紫外光谱法^[12-13]等。由于苜蓿素氯铵的吸附是一个时间很短的动力学过程, 因此, 上述这些离线检测的方法, 由于分析时间长, 因此难以满足在较短时间内对苜蓿素

收稿日期: 2019-01-23, 修订日期: 2019-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(21576105), 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室项目(201739), 广东轻工职业技术学院云娜创新创业工作室项目(KYRC2017-0037)资助

作者简介: 张舒心, 女, 1991年生, 广东轻工职业技术学院轻化工技术学院博士研究生 e-mail: zhangshuxin2014@126.com

* 通讯联系人 e-mail: yunna@126.com

铵含量进行动力学检测的要求。受这些苜索氯铵检测方法的局限,迄今为止,关于无纺布对苜索氯铵吸附速率的研究还未见报道。

与 HPLC 和 GC 方法相比,直接检测的光谱法(即:不加显色剂)具有实现快速检测的潜力。鉴于苜索氯铵在紫外波长范围内有较强的吸收(其最大吸收波长为 269 nm),因此,可以通过对苜索氯铵在波长 269 nm 处存在特征吸收峰进行定量检测。在前期的工作中,我们采用流动紫外可见光谱技术,实现了对高吸水树脂吸水速率的在线准确测定^[14]。该流动紫外可见光谱技术也适合于无纺布对苜索氯铵吸附时药液浓度变化的实时检测。

通过动态光谱检测技术,实现对吸附过程中苜索氯铵溶液浓度的变化实时跟踪,得到无纺布对其吸附行为的动力学关系。研究的主要焦点是苜索氯铵溶液在线动力学紫外监测平台的搭建、苜索氯铵吸附速率的计算和吸附过程理论分析。本研究可为厂商根据湿巾生产工艺条件及时合理的添加苜索氯铵,提供了实验的依据。

1 实验部分

1.1 药品

苜索氯铵、NaCl、HCl、NaOH 等均为分析纯,购自广州市丛源仪器有限公司。实验用水为实验室自制去离子水。

1.2 仪器与设备

仪器:配备流动比色皿能进行在线光谱监测的 8453 型紫外-可见分光光度计(美国 Agilent 公司);蠕动泵(型号:LR 44845 M312,法国);250 mL 烧杯;自制的 400 目金属网过滤器;管线;HH-8 恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司)。

1.3 实验步骤

将一定量的无纺布放入到苜索氯铵溶液中,紫外分光光度计开始检测记录在苜索氯铵吸附过程中溶液吸光度值的变化,其设置参数为:检测总时间为 20 min;检测间隔时间为 10 s;检测波长为 269 nm。试验操作过程参数为:吸附过程温度为 25 °C, pH 值为 6.5,蠕动泵流速为 0.30 mL · min⁻¹,无纺布在溶液中形态为平铺,无纺布面积为 0.01 m²。

1.4 溶液中苜索氯铵浓度的计算

配置一组苜索氯铵的标准溶液,其标准校正溶液浓度分别为 0, 40, 80, 120, 200, 250 和 300 mg · L⁻¹。利用该配备流动比色皿的检测装置,在波长 269 nm 分别检测这些溶液的吸光值,可得到如下吸光值与浓度的数学关系,

$$A = 0.004\ 0(\pm 0.003\ 9) + 0.002\ 9(\pm 0.000\ 2)c \quad (1)$$

(n = 7, R² = 0.999)

式中: c 为苜索氯铵溶液浓度, mg · L⁻¹。

因此,可根据式(1)苜索氯铵吸光度值与浓度的关系对溶液中苜索氯铵含量进行准确定量。

2 结果与讨论

2.1 实时检测无纺布

苜索氯铵在波长 269 nm 处存在特征吸收峰,湿巾样品的背景光谱对其光谱检测不会产生影响。如图 1 是实时检测苜索氯铵溶液光谱变化的装置,即:将烧杯中药液通过蠕动泵流经紫外分光光度计的比色皿进行循环检测。其中装置中滤网的作用是过滤溶液中细小纤维和杂质,防止进入管线使管道堵塞或导致光谱基线漂移。

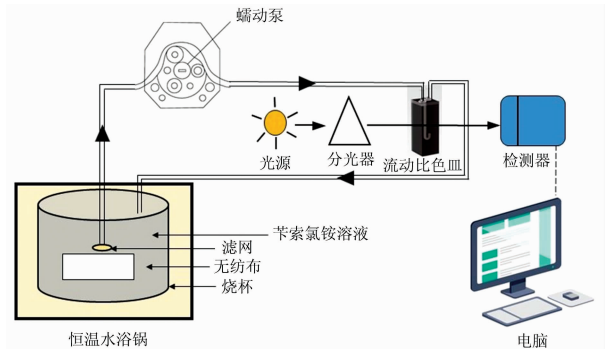


图 1 苜索氯铵溶液在线动力学紫外监测平台

Fig. 1 On-line kinetic ultraviolet-visible spectroscopy platform for monitoring benzethonium chloride solution

图 2 是利用在线动力学紫外设备在线检测无纺布放入苜索氯铵溶液后溶液在波长 269 nm 的吸光度值的变化情况。由图可知,在时间 400 s 之前,苜索氯铵吸光度值随吸附时间的延长而下降;在吸附时间 400 s 后,苜索氯铵吸光度值不再变化而趋于平稳。

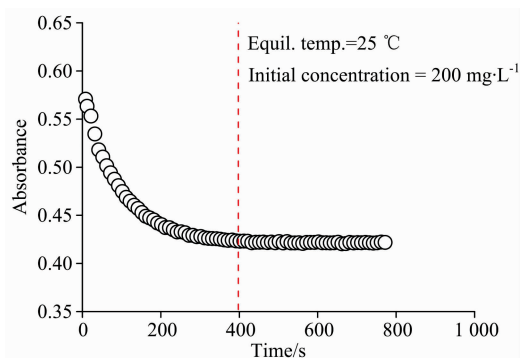


图 2 苜索氯铵溶液吸光度值随时间的变化

Fig. 2 Absorbance change of benzethonium chloride solution with time

2.2 无纺布对苜索氯铵吸附量的计算

苜索氯铵在无纺布上的吸附量可根据无纺布置入药液后苜索氯铵浓度变化的差值,按式(2)计算得出每平方米无纺布所吸附苜索氯铵的质量(吸附容量)。

$$c_{s,t} = \frac{(c_0 - c_{t,t})V}{S} \quad (2)$$

式中: $c_{s,t}$ 为在时间 t 时苜索氯铵吸附量, mg · m⁻²; c_0 和 $c_{t,t}$ 分别为苜索氯铵溶液初始浓度和在时间 t 时的浓度, mg · L⁻¹; V 为苜索氯铵溶液体积, L; S 为无纺布面积, m²。

结合式(1)和式(2),可得苜索氯铵吸附量计算公式

$$c_{s,t} = \frac{(A_0 - A_{t,t})V}{0.0029S} \quad (3)$$

式中： A_0 为苜索氯铵溶液初始吸光度值； $A_{t,t}$ 为在时间 t 时苜索氯铵溶液吸光度值。湿巾药液浸泡过程中无纺布对苜索氯铵的吸附速率可根据式(3)计算得出。

图 2 吸光度变化值可由式(3)分别得出，图 3 是无纺布对苜索氯铵吸附量随时间的变化。

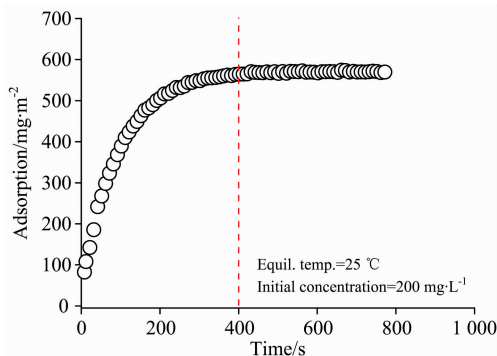


图 3 苜索氯铵吸附量随时间的变化

Fig. 3 Change of benzethonium chloride adsorption with time

由图 3 可以看出在吸附前期(400 s 之前)，无纺布对苜索氯铵吸附量随着吸附时间的延长而增加，并且由于无纺布上苜索氯铵吸附量逐渐增多，吸附速率逐渐下降；直至吸附时间 400 s 后苜索氯铵吸附量不再变化，此时无纺布对苜索氯铵吸附达到饱和。

2.3 苜索氯铵吸附过程分析

无纺布是由纤维和孔隙构成的一种非连续、非均质的多孔体，由于其多孔结构的特征，对药液中成分的吸附过程可分为吸附剂表面吸附和孔道缓慢扩散两个过程，并可用 Weber and Morris 内扩散动力学模型^[15-16]对其动力学吸附量进行描述和计算，即

$$c_t = k_{ip}t^{1/2} + F \quad (4)$$

式中： c_t 为在时间 t 时吸附量， $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ； k_{ip} 是内扩散率常数； F 是涉及到厚度、边界层的常数；其中 k_{ip} 和 F 分别为拟合直线的斜率和截距。

在 Weber and Morris 内扩散模型中，分为 3 种情况：第一种为 c_t 对 $t^{1/2}$ 作图是直线且经过原点，说明内扩散由单一速率控制；第二种为 c_t 对 $t^{1/2}$ 作图若直线均不过原点，说明内扩散不是控制吸附过程的唯一因素；第三种为若颗粒内扩散模型拟合图是三段式非线性图，说明吸附是一个连续性的分散过程，第一阶段的线性吸附与表层扩散有关，第二阶段为

粒内扩散过程，第三阶段是吸附与脱附的平衡动态过程^[17-18]。

将图 3 中的数据按照 Weber and Morris 内扩散模型式(4)进行拟合，可得到苜索氯铵吸附过程可分成 3 段式图(见图 4)。由图 4 可以看出，在第一阶段和第二阶段中 c_t 与 $t^{1/2}$ 均具有较好的线性关系(R^2 分别为 0.995 6 和 0.969 9)，且内第一阶段扩散率常数(41.60)远大于第二阶段的扩散率常数(15.63)，说明在苜索氯铵吸附过程中表层扩散据有很重要的作用。

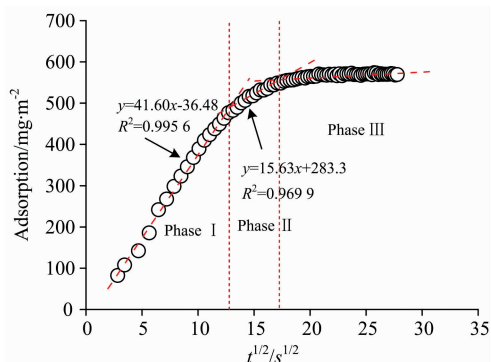


图 4 苜索氯铵吸附拟合

Fig. 4 Fitting of benzethonium chloride adsorption

结合图 3 苜索氯铵吸附量变化可以得出，无纺布对苜索氯铵的吸附在初始阶段吸附速率较快，随后逐渐减慢直至降低为零；这是由于初始阶段主要在无纺布表面吸附，吸附速率比较快，随着吸附的进行，表层吸附接近饱和，加上溶液中苜索氯铵浓度的不断减小，吸附推动力减弱，苜索氯铵由无纺布表层向其微孔内扩散阻力增大，导致吸附速率变慢，最后达到吸附/脱附平衡，即吸附速率为零。

3 结 论

利用动态光谱检测技术，根据苜索氯铵在波长 269 nm 处存在特征吸收峰，通过搭建在线动力学紫外监测平台，实现了无纺布对苜索氯铵吸附的快速准确检测，该方法适用于在线监测无纺布对苜索氯铵吸附时药液浓度变化。根据 Weber and Morris 内扩散动力学模型，对苜索氯铵的吸附过程进行理论分析，结果表明：无纺布对苜索氯铵的吸附是一个连续性的分散过程，且表层扩散在整个吸附过程中据有很重要的作用。该研究为湿巾生产过程中苜索氯铵添加量和工艺优化以及无纺布对苜索氯铵吸附行为的深入探讨提供指导。

References

- [1] LIU Na, XU Ya-min, WEI Tian-zhu(刘娜, 徐亚民, 魏天柱). China Fiber Inspection(中国纤检), 2008, (2): 68.
- [2] YANG Yu-xi(杨玉喜). Detergent & Cosmetics(日用化学品科学), 2013, 36(5): 10.
- [3] WANG Dan-feng, CHAI Xin-sheng, CHEN Chun-xia, et al(王丹锋, 柴欣生, 陈春霞, 等). Paper Science & Technology(造纸科学与技术), 2018, 37(2): 43.
- [4] Bährle-Rapp M. Springer Lexikon Kosmetik und Körperpflege, 2007. 62.
- [5] Karumbamkandathil A, Ghosh S, Anand U, et al. Chemical Physics Letters, 2014, 593(6): 115.

- [6] JIANG Yun-shen(姜允申). Family Medicine(家庭医学), 2014, (11): 37.
- [7] Benjamin B, Chris F, Salvador G, et al. Skin Research & Technology, 2012, 18(3): 272.
- [8] Dao H, Fricker C, Nedorost S T. Dermatitis, 2012, 23(4): 162.
- [9] Wang H, Del Grosso A V, May J C. Biologicals, 2006, 34(4): 257.
- [10] Jin G L, Shin S Y, Shin H J, et al. Journal of Pharmaceutical Investigation, 2012, 42(1): 47.
- [11] Spinosi V, Semprini P, Langella V, et al. Veterinaria Italiana, 2007, 43(1): 109.
- [12] Bekiroglu S, Myrberg O, Östman K, et al. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2008, 47(4): 958.
- [13] YE Si-kuan, QIU Yu-chao, WEI Li-ping, et al(叶思款, 邱玉超, 韦莉萍, 等). Journal of Branch Campus of the First Military Medical University(第一军医大学分校学报), 2005, 28(2): 190.
- [14] Zhang S X, Jiang R, Chai X S, et al. Polymer Testing, 2017, 62: 110.
- [15] Hameed B H, Salman J M, Ahmad A L. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(1): 121.
- [16] Weber W J, Morris J C. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, 89(2): 31.
- [17] Vasiliu S, Bunia I, Racovita S, et al. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(2): 376.
- [18] Huang J, Deng R, Huang K. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 951.

Adsorption of Benzethonium Chloride Fungicide on Nonwoven Wipes by Kinetic Ultraviolet-Visible Spectroscopy

ZHANG Shu-xin¹, JIANG Ran², YUN Na^{1*}, CHAI Xin-sheng³, GUO Wei¹

1. School of Chemical Technology, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China

2. The Pearl River Hydraulic Research Institute, Guangzhou 510611, China

3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract In the process of production, the addition of benzethonium chloride to the wipes is achieved by impregnation of the pharmaceutical solution, that is, the adsorption of benzethonium chloride molecules in the pharmaceutical solution by nonwovens. Because the process of benzethonium chloride adsorption is a very short time, the study about the adsorption rate of benzethonium chloride by nonwovens has not been reported. In our work, the adsorption of benzethonium chloride by nonwoven was as research subject, and according to the fact that the characteristic absorption peak of benzethonium chloride was at 269 nm, by building an on-line kinetic ultraviolet-visible spectroscopy monitoring system and using a peristaltic pump to transport the solution to the flow cuvette of the spectrophotometer for cyclic detection, the absorbance value of benzethonium chloride solution in the adsorption process can be determined online. Based on the relationship between the absorbance value and benzethonium chloride, the adsorption of benzethonium chloride was deduced and calculated. Therefore, a method for the accurate and rapid determination of benzethonium chloride adsorption by nonwoven was established, which is suitable for on-line monitoring of the concentration of benzethonium chloride solution. The adsorption process of benzethonium chloride was theoretically analyzed by Weber and Morris diffusion model, which provides guidance for further study on the adsorption of benzethonium chloride by nonwovens. The results showed that the adsorption of benzethonium chloride is a continuous dispersion process; The first stage of linear adsorption is related to the surface diffusion, the second stage is the intergranular diffusion process and the third stage is the equilibrium dynamic process of adsorption and desorption. The diffusivity constant of the first stage (41.60) is much higher than that of the second stage (15.63), indicating that surface diffusion plays an important role in the whole adsorption process. This paper can provide good guidance for rational selection of benzethonium chloride concentration and optimization of process in production of wet wipes.

Keywords Kinetic ultraviolet-visible spectroscopy; Benzethonium chloride; Adsorption; Nonwoven; Wipes

(Received Jan. 23, 2019; accepted May 5, 2019)

* Corresponding author