

丝光棉/天丝 A 混纺比的分光光度法测定^①

王成云^② 李丽霞 刘彩明 唐莉纯 李燕华 褚乃清 沈雅蕾

(深圳出入境检验检疫局 广东省深圳市福强路 1011 号 518045)

摘 要 用 65% 硫酸溶解天丝 A 和丝光棉混合物, 测定其溶液的吸光度值, 根据 Lasbeli 定理计算其混纺比, 分析结果与实际配比的偏差范围为 -2.74%—1.80%, 误差全部在标准 FZ/T 01053-2007 的允差范围内, 说明采用该方法来进行定量测定是可行的。

关键词 天丝 A; 丝光棉; 分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)05-4915-05

1 引言

纤维素纤维是新世纪最理想的纺织原料之一。近年来, 出现了众多新型再生纤维素纤维, 其中以再生竹纤维、木代尔纤维、天丝纤维、丽赛等纤维的开发利用成效最为突出, 并被广泛应用于服装面料的生产。与新型纤维开发技术相比, 相应的检测技术明显落后。新型再生纤维素纤维的化学成分与粘胶基本相同, 但其溶解特性已发生了较大的变化, 原适用于粘胶含量检测方法已无法适用于上述新型再生纤维素纤维的分析。纤维定性、定量分析是纺织品在加工、贸易和使用过程中不可缺少的重要检测指标, 也是反欺诈检验工作的重要部分。目前棉与各类新型再生纤维素纤维的定量分析方法只有溶解法, 但是这些纤维化学性能极为相近, 在方法的可操作性方面存在一定的问题, 这给我们的检验工作带来了极大麻烦。因此, 新型再生纤维素定性、定量分析方法的研究具有迫切性和实用意义。

文献报道可采用紫外-可见分光光度法对混纺产品进行混纺比的测定^[1-3]。本文利用紫外分光光度法对以最难用溶解方法进行分离的天丝 A 与丝光棉的混合物为代表进行了定性、定量分析尝试, 通过大量实验寻找出了简便可行的快速分析方法, 以供从事这方面检验工作人员及相关进出口企业及贸易部门参考。

2 实验部分

2.1 主要仪器和样品

UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); SW 22 数字式恒温水浴振荡器(瑞士 Julabo 公司); HG 63 卤素水分烘干仪(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

65% 硫酸由实验室自己配制; 天丝 A (1.4dtex/38) 由英国兰精公司提供; 丝光棉由山东德州棉花厂提供。

① 国家质检总局科研项目(2007IK116)

② 联系人, 电话: (0755) 83886224; E-mail: wangchengyun2009@126.com

作者简介: 王成云(1969—), 男, 湖南省新化县人, 博士, 高级工程师, 主要从事光谱、色谱分析工作。

收稿日期: 2010-01-12; 接受日期: 2010-02-16

2.2 测试条件

超低速扫描, 采样间隔: 0.1nm, 扫描波长范围: 200—500nm, 狭缝宽度: 0.2nm; 光源波长转换波长: 300nm, 吸收池光程: 10mm。

2.3 测试方法

将在卤素水分烘干仪上烘干称取好的样品置于 150mL 磨口锥形瓶中, 加入 50mL 65% 硫酸, 在 70℃ 恒温水浴振荡 30min, 然后用冰水混合物迅速冷却至室温, 立即测定其紫外-可见吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 测定原理

紫外-可见吸收光谱是一种常用的定量分析手段, 其原理是根据 Lamber-Beer 定律, 溶液的吸光度值与溶液的浓度成正比。对于溶液中含有两种组分的体系, Lasbeli 等人的研究成果表明, 在二元体系中, 当两种物质之间的作用是相互独立时, 其溶解度存在一定的关系, 关系式可以表述如下:

$$K = \frac{K_A + (K_A - K_B)F}{F + \alpha(1 - F)} \quad (1)$$

式中: K ——二元体系的溶解度; K_A ——组分 A 的溶解度; K_B ——组分 B 的溶解度; F ——组分 A 的比例; α ——系数。

根据 Lamber-Beer 定律, 溶液的吸光度值与溶液的浓度成正比, 在其他条件一定的条件下, 溶液对光的吸收量只与溶液中物质的浓度有关, 因此成立以下关系:

$$A = \frac{A_A + (A_A - A_B)F}{F + \alpha(1 - F)} \quad (2)$$

式中: A ——二元体系的吸光度; A_A ——组分 A 的吸光度; A_B ——组分 B 的吸光度。

由公式 (2) 可以得到下列两个关系式:

$$F = \frac{1}{1 + \frac{A_A - A}{\alpha(A - A_B)}} \quad (3) \quad \alpha = \frac{A_A - A}{A - A_B} \times \frac{F}{1 - F} \quad (4)$$

3.2 溶剂的选择

丝光棉和天丝 A 均是纤维素纤维, 纤维素纤维的结构单元是 D-吡喃式葡萄糖基, 每个结构单元中含有 3 个羟基, 分别处于 C_2 、 C_3 、 C_6 位, 其中在 C_6 上的羟基为伯醇羟基, 而在 C_2 、 C_3 上的羟基是仲醇羟基, 这些不同羟基的存在直接影响到纤维素的化学性质。纤维素纤维通常可采用甲酸/氯化锌、各种浓度的硫酸等作为溶剂来溶解^[1,2], 但是甲酸/氯化锌不能溶解棉, 因此采用硫酸来溶解丝光棉/天丝 A 混合物。

硫酸是一种用于溶解纤维素纤维的常用试剂, 用硫酸溶解纤维素纤维时, 与这些羟基发生酯化反应, 生成硫酸氢酯, 在 450nm 附近产生紫外吸收峰。同时纤维素在葡萄糖残基之间以氧原子连接的地方逐渐水解为较小的分子, 从而使纤维素溶解。硫酸在室温下和较短的时间内往往只能溶解纤维表面一层。纤维的部分水解产物是分子量大的粉纤维和水解纤维素等, 这些水解产物往往较牢固地粘附在纤维的表面。只有对硫酸做振荡加

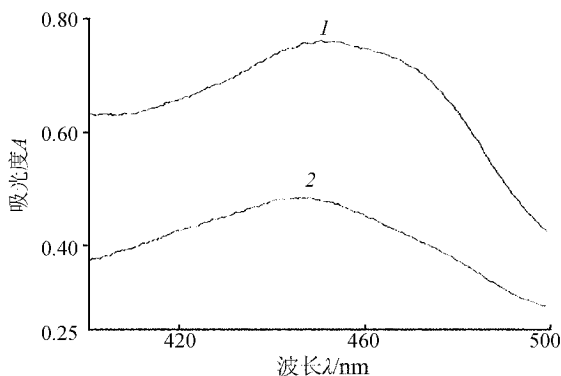


图 1 紫外-可见吸收光谱局部放大图

1——丝光棉; 2——天丝 A。

热处理, 才能使纤维素完全溶解。

硫酸对纤维素的溶解是一个持续作用的过程, 因此其在特定波长处的吸光度总会随着放置时间的增加而增加。不同浓度的硫酸对纤维素的溶解能力各不相同。为了寻找合适的定量测量溶液体系, 本文针对不同浓度的硫酸处理时的紫外-可见吸收光谱进行了研究, 结果发现, 随着硫酸浓度的降低, 其紫外-可见吸收光谱随时间变化而增加的程度也降低。当采用65% 硫酸溶液时, 即使放置4h 后再测试, 其吸光度的增加均不会超过10%。实际测定时, 一般在很短的时间内就可以完成。因此, 本文选定65% 硫酸作为纤维素的溶剂。

图1 是65% 硫酸中浓度均约为0.6% 的天丝 A 和丝光棉的紫外-可见吸收光谱的局部放大图, 它们均在450nm 附近出现一个吸收峰, 且其吸光度相差约2 倍。本文利用其吸光度的差异, 根据Lasbeli 定理来测定天丝 A/ 丝光棉混合物的混纺比。

3.3 样品的前处理

市售的各种纤维素产品形态各异, 在实验中发现, 必须对待测样品进行适当的预处理, 使之充分疏松并去除非纤维物质, 才能保证吸光度测定值的稳定。

3.4 水浴温度的选择

硫酸氢酯化是一个热力学吸热过程, 较高的反应温度可以加快该反应的进行。在实验中发现, 随着水浴温度的提高, 450nm 附近紫外吸收峰的强度迅速增大。但如果温度过高, 则反应过于剧烈, 使溶液的吸光度过大。经优化, 最终选择的水浴温度为70℃。

3.5 方法的线性关系

不同浓度的天丝 A、丝光棉在447nm 处测定的吸光度见表1, 从表1 数据可知, 当天丝 A 的浓度为0.132%—1.222%时, 其吸光度与浓度呈线性关系, 其线性方程为 $A = 0.8761C - 0.0589$, $r = 0.9971$ 。当丝光棉的浓度为0.124%—1.216%时, 其吸光度与浓度呈线性关系, 其线性方程为 $A = 1.4261C - 0.0736$, $r = 0.9991$ 。

表 1 吸光度数据

丝光棉	浓度 $C(\%)$	0.124	0.200	0.300	0.402	0.498	0.610	0.718	0.820	0.914	1.000	1.114	1.216
	吸光度 A	0.144	0.210	0.351	0.511	0.626	0.757	0.950	1.055	1.237	1.342	1.498	1.687
天丝 A	浓度 $C(\%)$	0.132	0.200	0.282	0.396	0.514	0.604	0.700	0.806	0.876	0.992	1.090	1.222
	吸光度 A	0.075	0.129	0.184	0.284	0.370	0.484	0.545	0.628	0.733	0.806	0.894	1.043

3.6 α 值的测定

按表2 所设计的比例配制天丝 A/ 丝光棉混合物, 在447nm 处测定溶液的吸光度值, 结果见表2。根据表2 中的混合物浓度, 从天丝 A、丝光棉的线性方程计算得到该配比下各自的吸光度, 再根据公式(4) 计算每个配比下的 α 值, 计算得到的 α 值也列于表2 中。从表2 可以看出, 计算得到的 α 值分布范围较窄, 为2.2561—2.5393, 其平均值为2.4100, RSD 为3.40%。

3.7 准确度实验

按表3 设计了一系列的天丝 A(用 A 表示)/ 丝光棉(用 C 表示) 混合物, 在447nm 处测定溶液的吸光度值, 结果见表3。根据表3 得到的吸光度值, 利用公式(3) 计算丝光棉的比例 F_M , 计算结果及其与真实配比 F_C 的差值也列于表3 中。从表3 的数据可以看出, 分析结果与实际配比的偏差范围为-2.74%—1.80%, 根据FZ/T 01053-2007 《纺织品 纤维含量的标识》的规定, 纺织品成分分析结果应该在 $\pm 5\%$ 的允差范围内。表3 的数据表明, 采用分光光度法对已知比例的天丝 A/ 丝光棉二组分混合物进行定量分析, 实际测量结果的比例误差全部在标准的允差范围内, 这充分说明采用该方法来

进行定量测定是准确可靠的。

表 2 α 值的测定

丝光棉(g)	天丝 A(g)	吸光度	α	丝光棉(g)	天丝 A(g)	吸光度	α
0.073	0.426	0.850	2.4780	0.259	0.247	0.995	2.3481
0.084	0.414	0.855	2.4158	0.266	0.236	0.996	2.3289
0.100	0.401	0.868	2.4779	0.284	0.210	1.002	2.3084
0.115	0.386	0.877	2.4551	0.290	0.207	1.012	2.3245
0.130	0.373	0.889	2.4724	0.308	0.195	1.029	2.5393
0.147	0.363	0.912	2.4578	0.315	0.189	1.039	2.5211
0.166	0.335	0.909	2.4562	0.330	0.176	1.067	2.3712
0.179	0.320	0.917	2.3831	0.340	0.155	1.065	2.3361
0.191	0.316	0.936	2.4763	0.355	0.147	1.086	2.4779
0.214	0.284	0.937	2.5043	0.373	0.127	1.112	2.3960
0.230	0.270	0.954	2.4815	0.389	0.111	1.142	2.2712
0.245	0.248	0.963	2.3096	0.408	0.092	1.172	2.2561

表 3 方法的准确度实验

C(g)	A(g)	$F_C(\%)$	$F_M(\%)$	偏差(%)	C(g)	A(g)	$F_C(\%)$	$F_M(\%)$	偏差(%)
0.075	0.427	14.94	12.20	-2.74	0.261	0.241	51.99	52.78	0.79
0.091	0.411	18.13	19.92	1.80	0.281	0.222	55.86	56.48	0.62
0.114	0.387	22.75	23.97	1.21	0.301	0.198	60.32	59.74	-0.58
0.142	0.359	28.34	26.90	-1.45	0.324	0.178	64.54	63.85	-0.70
0.152	0.351	30.22	28.84	-1.38	0.343	0.158	68.46	69.24	0.78
0.169	0.330	33.87	35.00	1.13	0.362	0.141	71.97	72.38	0.41
0.182	0.320	36.25	36.72	0.46	0.372	0.129	74.25	73.21	-1.04
0.201	0.302	39.96	38.09	-1.87	0.391	0.111	77.89	79.60	1.71
0.221	0.281	44.02	42.28	-1.74	0.411	0.091	81.87	80.86	-1.01
0.242	0.257	48.50	47.44	-1.06	0.426	0.075	85.03	82.39	-2.64

3.8 精密度实验

本文采用测定值与实际配比值的百分比作为判断方法精密度的依据, 为了对方法的精密度进行研究, 本课题配制了 30%、50%、70% 丝光棉的 3 个级别的天丝 A / 丝光棉混合物, 每个级别测定 9 个平行样。实验结果表明, 对于 3 个级别的天丝 A / 丝光棉混合物, 测定值与实际配比值相差很少, 测定值为实际配比值的 96.39%—103.55%, 其相对标准偏差分别为 3.05%、2.17% 和 2.26%。由此可见, 该方法的精密度相当高。

参考文献

[1] Dou Y K, Ma Z Y. Blending Ratio of Cotton/Jute Textiles by Half Dissolving-Light Absorption[J]. *Journal of Qindao University*, 2001, 16(2): 35—37.

[2] Gao S. The Alkali Dissolving Method to Measure the Blending Ratio of the Wool/Rabbit Hair[J]. *Journal of Textile Research*, 1997, 8(2): 44—45.

[3] Smith B F, Davison S, Smith F. Determination of Cellulose in Textile Fibers [J]. *Textile Research Journal*, 1962, 32(1): 29—38.

Determination of the Blending Ratio of Tencel A/Mercerized Cotton by Spectrophotometry

WANG Cheng-Yun LI Li-Xia LIU Cai-Ming TANG Li-Chun

LI Yan-Hua ZHU Nai-Qing SHEN Ya-Lei

(Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen, Guangdong 518045, P. R. China)

Abstract Tencel A and mercerized cotton were dissolved in 65% H_2SO_4 and the absorption spectra were measured. The blending ratio of tencel A/mercerized cotton was determined applying Lasbeli theorem. The results showed that the derivation between analysis values and actual ratio changed from - 2.74% to 1.80%, all satisfy the demand of FZ/T 01053-2007. The method is accurate and applicable for the quantitative determination of the blending ratio of tencel A/mercerized cotton.

Key words Tencel A; Mererized Cotton; Spectrophotometry

穷酸的西南联大与 3 位诺贝尔奖得主 ——真正意义上的世界一流大学

西南联大的历史,前后不过 8 年半(1937 年 9 月至 1946 年 5 月)。当年的物质条件可够穷酸的:学生宿舍无一砖一瓦,全是夯黄土为墙,堆茅草为顶,窗户没有一块玻璃,仅有几根树枝聊以象征。绝大多数师生经常是食不果腹,衣不蔽体,不时还要在敌机轰炸下逃生。在校学生不超过 2000。可是当年的西南联大,在三不管的地方,坚守大学理想,主张“教授是大学的灵魂”,实行“不妄用一钱,不妄用一人”,教师为爱国而教,学生为救国而学,吃红薯干,点桐油灯,以苦为乐,励精图治,弦歌不辍,为人师表,一身正气,人格独立,不党不官,沉潜专注,甘于寂寞。一言以蔽之,“五·四”运动所倡导的“科学和民主”精神之传承与发扬光大也!因此,培养出 3 位诺贝尔奖得主——杨振宁和李政道,另一位则是朱棣文(其父朱汝瑾是联大助教,其姑朱汝华是教授——曾昭抡的得意门生)。

拥有一流的教授阵容;运行一套科学高效的学校管理制度;推行一种通才教育的培养目标;有一位深孚众望的校长——这些因素奠定了西南联大堪称世界一流大学的基础。

西南联大身后的三校(北大、清华和南开),当今在校学生总数当在 60000—70000 之间,相当于当年的 30 多倍,三校校园内高楼大厦林立,与当年西南联大的茅屋草舍相比,真是天壤之别。所耗费的资金当在西南联大的数百倍以上。三校的年寿,从 1950 年算起,已有 59 年,若从改革开放算起,亦有 30 年,为当年西南联大寿命的 4 倍至 5 倍。以人力、财力和时间来看,都是当年西南联大无法望其项背的。以如此优越的条件和实力,却又无 1 人获得诺贝尔奖,其故安在!?

清华大学 1 位教授在美国访问时发现,世界一流的哈佛大学大门,却是十分古旧俭朴的:拱型的门洞是用红砖砌的,中间是铁制的大门,门框上面是三角形的尖顶。两边的围墙也是红砖砌的,中间是陈旧的铁制护栏。但是而今中国学校的大门,甭说大学,就是一些重点中学的校门,也比哈佛大学的壮观。在一些国人看来,似乎要成为世界一流大学、一流中学就在于校门以及办公大楼的气派和壮观!?

我国是世界最大的发展中国家(最大的穷国),美国是世界最大的发达国家(最大的富国)。这位清华大学教授还看到在这世界最大的富国中,名牌大学的办公大楼和办公家具仍是俭朴的:楼房大多是 3 层的,上个世纪的转盘电话和用过多的木制家具还在使用。而在这个世界最大的穷国中的某些名牌大学,转盘电话和古朴的木制家具早已(淘汰)不见踪影!仿佛这些“过时”的东西,与名牌大学的“身份”太不相称了吧!。

清华大学前校长梅贻琦说过:“大学者,非谓有大楼之谓也,有大师之谓也”。靠浮华的“形象工程”能建成世界一流名牌大学吗?

(本刊摘编自《随笔》杂志 2008 年第 2 期何兆武《关于诺贝尔奖情节》等文)