

紫外-可见光谱测定马尾松纸浆树脂中甘油三酯含量

石海强^{1,2}, 何北海¹

1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640

2. 大连轻工业学院化工与材料学院, 辽宁 大连 116034

摘 要 用紫外光谱法测定马尾松 TMP 浆和酸性亚硫酸盐浆正己烷抽出物中甘油三酯的含量, 探讨了三油酸甘油酯标准物与纸浆树脂的紫外吸光谱图特征与特征峰位置以及测试时间对吸光度值的影响。结果表明, 在实验试剂用量范围内, 三油酸甘油酯在 412 nm 的吸光度与浓度成线性关系, 线性相关系数为 0.971; 吸光度随测试时间呈线性降低关系, 相关系数为 0.990。再现性实验回收率 98%~104%, 精确度 1.27%~4.03%。利用该方法测定了纸浆与酶处理后纸浆抽提物中甘油三酯的含量, 评价了酶处理纸浆降解甘油酯的效果。马尾松 TMP 与酸性亚硫酸盐浆中甘油三酯含量较高, 约占总抽提物的 50%。酶处理后 TMP 浆与酸性亚硫酸盐浆中甘油三酯降解率分别达到 46.31% 和 35.55%。

关键词 紫外光谱; 树脂控制; 甘油三酯; 显色; 酶; 测量方法

中图分类号: TS 749, 1-34

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)01-0135-04

引 言

树脂障碍是我国南方以马尾松机械浆为主要原料生产新闻纸各大型企业面临的一大难题。马尾松树脂含量高, 作者对我国南方某大型造纸厂木片仓堆放的马尾松木片进行了树脂测定, 发现二氯甲烷(DCM)抽提物含量高达 10% 以上。在制浆时大量的树脂成分从原料中释放出来而进入造纸过程中。因其浓度高, 传统的助留剂及树脂控制方法不能有效地防止树脂沉积而导致纸机各部出现频繁的断头, 严重危害生产的正常运行。研究证实, 纸机上出现的树脂障碍, 大多数是由树脂中的非极性成分甘油三酯(TG)造成的。在树脂障碍控制技术的研究中, 如何准确迅速的定量分析纸浆树脂中甘油三酯的含量是控制树脂障碍必须解决的问题^[1-4]。

目前能够测定纸浆中树脂含量的方法主要有凝胶渗透色谱、薄层色谱、气相色谱、¹³C 核磁共振光谱、高效液相色谱等。以上各种测定方法的优点及存在的不足之处见文献^[5-7]。

紫外光谱法测定有机物含量具有样品用量少, 重现性好, 操作方便和测量精度高的优点。本文利用甘油三酯经过系列处理后, 能够与显色试剂发生显色反应而产生光谱吸收的原理, 探讨了利用该方法测定马尾松纸浆正己烷抽提物中甘油三酯含量, 评价脂肪酶对纸浆中甘油三酯降解效果的可性。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

实验中所使用的马尾松 TMP (Thermomechanical process: 热磨机械制浆法) 浆和酸法浆均取自广州造纸有限公司, 其中 TMP 浆为一段磨后浆, 酸法浆为漂前浓缩浆。酶试剂由深圳绿微康微生物工程有限公司提供微褐色粉状物。

1.2 主要试剂与实验方法

实验过程中用到的主要试剂见于表 1。

Table 1 Reagent in experiment

名称	树脂溶剂	皂化剂	氧化剂	显色剂	协同试剂
代号	A	B	C	D	E

本实验的原理为利用溶剂 A 配制一定浓度的甘油三酯溶液, 与试剂 B 反应后, 使甘油三酯水解为甘油和脂肪酸, 其中甘油在试剂 E 的协同作用下与试剂 C 发生氧化反应, 反应产物与试剂 D 发生显色反应, 生成黄色的有机物质, 在 412 nm 处有最大紫外光谱吸收, 其颜色的深浅与甘油三酯的含量成正比例关系。

1.3 纸浆的脂肪酶处理

量取 265 mL 含有 4 mg 酶试剂的水溶液, 在 pH 7.5, 温

收稿日期: 2005-12-08, 修订日期: 2006-03-26

基金项目: 教育部科学技术重点项目(C1302380)和教育部高等学校博士点学科专项科研项目(20050561006)资助

作者简介: 石海强, 1976 年生, 华南理工大学制浆造纸工程在读博士研究生

e-mail: shqnet95@126.com

度 40 下将 8 g 纸浆(绝干)悬浮于该溶液使纸浆浓度为 3 %。按同样的方法在无酶的条件下做空白试验。将纸浆酶混合物与空白混合物分别置于 500 mL 锥形瓶中在恒温摇床中反应 2 h^[8, 9]。

1.4 树脂样品的制备

取 8 g 纸浆(绝干)于 500 mL 索氏抽提器中用正己烷抽提 3 h(每小时回流不少于 4 次)。将抽提物 80 烘干,溶解在 25 mL 的试剂 A 中待测。酶处理纸浆真空过滤,自然烘干进行正己烷抽提,同样将抽提物溶解在 25 mL 试剂 A 中待测^[6, 10]。

1.5 标准曲线的绘制^[11]

用逐级稀释法分别配制浓度为 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 g · L⁻¹ 的三油酸甘油酯标准溶液。用表 1 中列举的试剂进行处理,反应产物进行紫外-可见分光光度扫描,并在 412 nm 处采用光度法测量吸光度。另移取 1 mL 试剂 A 于一同样的棕色反应瓶中按同样的过程处理作为参比溶液。

2 结果与讨论

2.1 标准三油酸甘油酯显色产物的紫外光谱

图 1 是不同浓度三油酸甘油酯显色产物的紫外吸收光谱图。

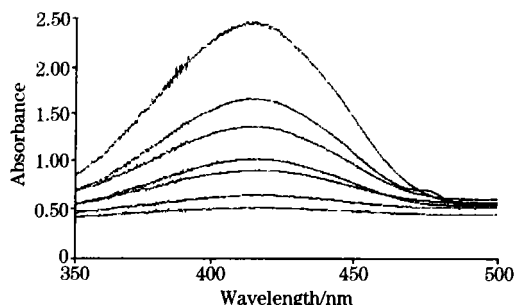


Fig 1 UV spectra of different triglyceride concentration

由图可知三油酸甘油酯的显色产物在 350 ~ 500 nm 范围内有明显的吸收峰出现,通过光度法测得最大吸收波长为 411.8 nm,与文献中报道的 412 nm 非常接近。因此可以在该波长利用紫外光谱法测定树脂混合物中甘油三酯的含量。此外由图还可以看出在实验配制的浓度范围内,三油酸甘油酯显色产物在 412 nm 的吸光度随浓度有显著而规律的变化。实验测试了在不同三油酸甘油酯浓度下其显色产物的光谱图的同时,通过光度法测得各浓度下显色产物的吸收值见表 2。

Table 2 Trial data for standard curve

实测溶液 浓度/(g · L ⁻¹)	0.188	0.250	0.312	0.375	0.438	0.500	0.625
吸收位置/nm	412	412	412	412	412	412	412
吸光度	0.52	0.64	0.92	1.05	1.40	1.67	2.45

注: 实测溶液浓度 = 标准溶液浓度 / (1 + 2 + 1 + 2 + 10)

由表 2 的实验数据绘制的标准工作曲线如图 2 所示。根据线性回归方程显示,吸光度值与三油酸甘油酯的浓度呈现

较好的线性关系,其相关系数为 0.971。

2.2 显色时间对光谱吸收的影响

图 3 为三油酸甘油酯在 412 nm 波长处显色产物在 2.5 h 内随时间的变化曲线图。由图可以发现在试验时间内,吸光度随着时间呈线性逐渐降低。回归方程的相关性为 0.990, 以此对吸光度随测试时间延长进行时间补偿计算是可靠的。由图还可以发现,以 5 min 作为测试时间间隔,虽然吸光度逐渐降低但降低的幅度并不大,显色反应结束后即刻进行测试与 40 min 后的吸光度值相比只降低了 0.04 左右,这说明本方法的显色反应稳定性较高,作为定量方法比较可靠。本实验在反应结束后冷却 3 min 至室温即刻进行测量。

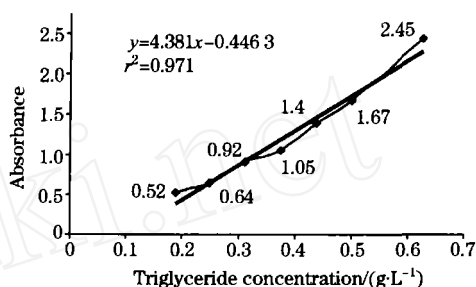


Fig. 2 Relation between absorbance and triglyceride concentration

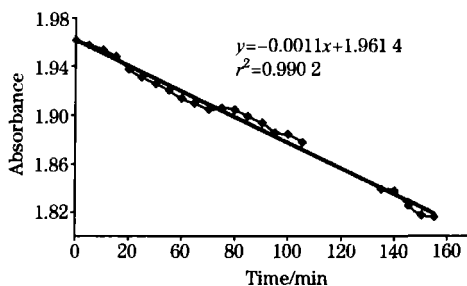


Fig. 3 Change of absorbance with measure time

2.3 回收率与精确度

分别配制浓度为 4, 6, 8 g · L⁻¹ 的三油酸甘油酯溶液。按照上述方法分别测定 3 次取平均值, 计算其平均回收率和相对标准偏差(RSD), 如表 3 所示。

Table 3 Results of reproductive experiment

实测溶液 浓度/(g · L ⁻¹)	吸光度	计算浓度 /(g · L ⁻¹)	平均 回收率/%	相对标准 偏差/%
0.250	0.69	0.257	104.00	4.03
0.375	1.18	0.370	98.78	1.27
0.500	1.70	0.488	98.13	1.31

其中计算浓度为根据工作曲线的回归方程计算得到的, 回收率为计算浓度与实测浓度的比值。3 种浓度下, 平均回收率为 98 % ~ 104 %, 说明本方法准确度较高。相对标准偏差为 1.27 % ~ 4.03 %, 精密度也基本满足要求。

2.4 纸浆抽提物中甘油三酯含量的测定

图 4 是马尾松 TMP 浆和酸性亚硫酸盐浆的正己烷抽提

物经显色反应后的紫外吸收光谱图。

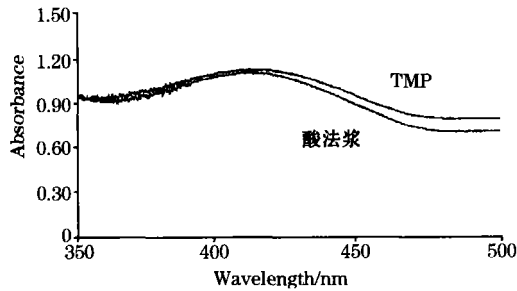


Fig 4 UV spectra of extractive in TMP and acid SP

可以发现两种纸浆抽提物在 412 nm 处均具有明显的最大吸收峰,说明在纸浆的正己烷抽提物中含有甘油三酯。实验过程所涉及的数据如表 4 所示。表中的数据为皂化后测试的吸光度,试验中同时进行了未经皂化处理的测试,但发现在 412 nm 处没有吸收峰出现,因此可以肯定在抽出物中没

有游离状态的甘油存在,即测定值完全是纸浆中的甘油三酯含量。在纸浆抽提物中,甘油酯含量非常高,2 种纸浆中均占到树脂总量的 50 % 左右。

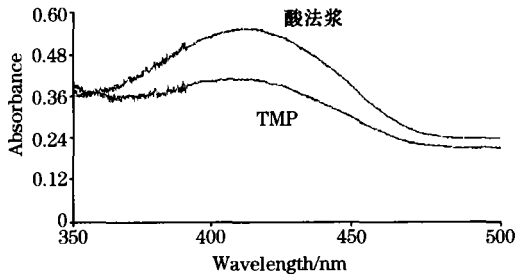


Fig 5 UV spectra of extractive in pulp treated by enzyme

其中测试浓度为根据工作曲线计算得出的甘油三酯浓度, m 为测试溶液中加入的树脂溶液的体积,实验中标准溶液的加入量为 1 mL,纸浆抽提物的加入量为 2 mL。

Table 4 Results of triglyceride consistency in extractives of pulp

	总抽提物含量 /(g · g ⁻¹)	测试吸光度	测试浓度 /(g · L ⁻¹)	换算甘油三酯浓度 /(g · L ⁻¹)	纸浆中甘油三酯含量 /(g · g ⁻¹)
TMP/ 8 g	0.022 6	1.12	0.357 5	3.04	0.009 50
酸性亚硫酸盐浆/ 8 g	0.019 8	1.09	0.350 6	2.98	0.009 31

2.5 脂肪酶处理后纸浆抽提物中甘油三酯含量的测定

图 5 是酶处理后马尾松 TMP 和酸法浆正己烷抽提物经过处理后的紫外吸收光谱图,图 6 为酶处理同时所作空白实验的纸浆正己烷抽提物的紫外吸收光谱图。由图可以发现空白实验的吸收光谱图与图 4 相似只是吸收峰略有降低,说明空白实验时所起到的洗浆作用,能够部分的去除纸浆中的甘油三酯,但去除的量非常少。而酶处理后的 2 种纸浆的吸收峰明显降低,特别是 TMP 浆由原浆的 1.12 降低到 0.405,说明酶处理过程对甘油三酯的降解起到了显著的作用。实验过程中的数据如表 5 所示。在本实验条件下酶处理后纸浆中的甘油酯含量的降解率比较高,TMP 浆和酸法浆的甘油酯

降解率分别为 46.31 % 和 35.55 %。

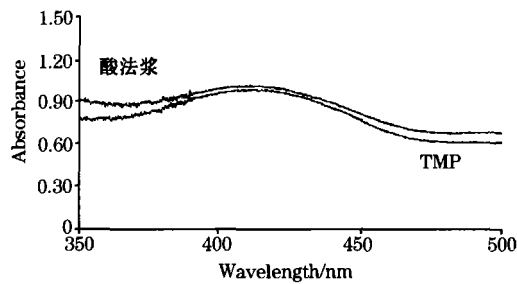


Fig 6 UV spectra of extractive in in pulp of blank experiment

Table 5 Result of triglyceride consistency in extractives of pulp treated by enzyme and blank experiment

	总抽提物含量 /(g · g ⁻¹)		测试吸光度		测试浓度 /(g · L ⁻¹)		换算甘油三酯浓度 /(g · L ⁻¹)		纸浆中甘油三酯含量 /(g · g ⁻¹)	
	酶处理	空白	酶处理	空白	酶处理	空白	酶处理	空白	酶处理	空白
TMP/ 8 g	0.014 8	0.019 3	0.405	0.961	0.194	0.321	1.649	2.728	0.005 1	0.008 5
酸性亚硫酸盐浆/ 8 g	0.016 3	0.018 5	0.545	1.020	0.226	0.334	1.921	2.844	0.006 0	0.008 8

3 结 论

(1)用甘油三酯处理后与显色剂发生显色反应的原理,可以用紫外-分光光度计定量测定纸浆抽出物中甘油三酯的含量。本方法具有测定结果重现性好,准确性较高,精密度的基本满足要求,可用于实际生产过程中定量监测纸浆中甘油三酯含量变化。

(2)利用本方法对脂肪酶处理马尾松 TMP 和酸性亚硫酸盐浆前后浆中甘油三酯含量变化的评价结果表明,在 pH 7.5、温度 40 °C、时间 2 h、酶用量 5 mg · (10 g)⁻¹ (绝干浆)条件下,TMP 纸浆抽出物中甘油三酯的含量由 0.009 5 g · g⁻¹ (绝干浆)降低为 0.005 1 g · g⁻¹ (绝干浆),酸性亚硫酸盐浆抽出物中甘油三酯含量由 0.009 31 g · g⁻¹ (绝干浆)降低为 0.006 0 g · g⁻¹ (绝干浆),降解率分别达到了 46.31 % 和 35.55 %。

参 考 文 献

- [1] CHEN Shi-guang(陈世光). Paper Science and Technology(造纸科学与技术), 2001, 20(6): 78.
- [2] HUANG Min-li, GAN Yi(黄闽荔, 甘 毅). China Pulp and Paper Industry(中华纸业), 2003, 24(12): 26.
- [3] LI Sheng-shu(李胜树). China Pulp and Paper Industry(中华纸业), 2003, 24(7): 32.
- [4] QIN Meng-hua, CHEN Jia-xiang, YU Jia-lan(秦梦华, 陈嘉翔, 余家鸾). Transactions of China Pulp and Paper(中国造纸学报), 1997, 12(增刊): 29.
- [5] Ian D Suckling, Richard Mede. Appita J., 1990, 43(1): 77.
- [6] Suvi Pietartnen, Stefan Willfor, Bjarne Holmbom. Appita J., 2004, 57(2): 146.
- [7] Bruce B Sithole. Appita J., 1992, 45(4): 260.
- [8] Kurt fischer. Tappi J., 1992, 75: 130.
- [9] Fujita Y. Tappi J., 1992, 75: 117.
- [10] Sundberg K, Pettersson C, Eckerman C, et al. Journal of Pulp and Paper Science, 1996, 22(7): 248.
- [11] XU Wen-lin, SHA Ou, QIAN Jun-hong, et al(许文林, 沙 鸥, 钱俊红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 933.

Measurement of Triglyceride Content of Resin in Masson Pulp by UV Spectral Method

SHI Hai-qiang^{1,2}, HE Bei-hai¹

- 1. State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China
- 2. Faculty of Chemical Engineering and Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China

Abstract Pitch deposit is one of the most troublesome problems for the paper mills in South China that use the masson pine as a raw material to make paper. The triglyceride has been identified as the main composition accounting for pitch problem. In order to set down effective pitch control scheme, the triglyceride content in papermaking process must be measured quantitatively. A method to measure the content of triglyceride in masson wood pulp was developed based on UV spectrophotometer in the present work. The UV spectrogram and characteristic peak location of standard glycerol trioleate as well as the effect of measuring time on absorbency were discussed. The results showed that at 412 nm the relation between absorbency and consistency of glycerol trioleate was linear and the pertinent coefficient reached 0.971 in the range of reagent dosage and consistency in this experiment. The absorbency decreased linearly with measuring time and the pertinent coefficient reached 0.990 2. The results of reproductive experiment showed that the recoveries were 98 %-104 % and the accuracy was 1.27 %-4.03 % for the samples in consistency 1.25-0.50 g · L⁻¹. With this method, the content of triglyceride in hexane extractive of masson TMP and acid SP were measured respectively. The degradative effect of triglyceride before and after enzyme treatment for masson wood pulp was also evaluated. The results showed that the triglyceride content was relatively high, about 50 % both in the total extractive of masson TMP and acid SP. After enzyme treatment, the content of triglyceride in masson TMP and acid SP was reduced by 46.31 % and 35.55 % respectively.

Keywords UV-spectrogram; Pitch control; Triglyceride; Color development; Enzyme; Measurement

(Received Dec. 8, 2005; accepted Mar. 26, 2006)