

用分光光度计测定CMC水不溶物的探讨

楼益明 邹立国 张瑞生

(上海青东化工厂)

【提要】 作者分析了 CMC 中水不溶物的组成和国内普遍采用的容量分析法存在的问题, 提出用分光光度计测定 CMC 中水不溶物含量。通过对三组不同浓度和纯度的 CMC 溶液用目测与容量分析法比较, 证明用分光光度计测定方便、迅速, 是可靠的。提出用分光光度计时要注意的问题。

在浆纱过程中, 希望所使用的 CMC 水溶性好, 溶解后液体清澈透明, 放置后不易分层, 要求 CMC 水不溶物愈少愈好。因水不溶物少的 CMC, 在上浆过程中不易粘结在浆纱机滚筒上而影响操作, 且使上浆后的纱线表面光滑, 质量提高, 故水不溶物含量是 CMC 浆料的一项重要指标。本文就 CMC 水不溶物组成及其测定方法的改进作一探讨。

一、水不溶物的组成

1. 低取代度的 CMC (取代度即在纤维素中每一个无水葡萄糖基的羟基被羧甲基取代的平均数目, 因每个葡萄糖基有三个羟基, 故最高取代度为 3)。据测定取代度在 0.4~2.0 之间的 CMC 是水溶性的, 取代度低于 0.4 时呈碱溶性, 不溶于水, 故低取代度 CMC 通常在水不溶物中占较大的比例。在 CMC 溶液放置过程中所观察到的半透明部分, 即为此物。

2. 游离纤维。它为未反应的纤维素, 在溶液中呈丝状或颗粒状。

3. 当溶液为酸性时, 部分 Na-CMC 变为 H-CMC。该物质在水中不溶解, 但遇碱时能生成钠盐而溶解。

4. 原料及工艺过程中所夹入的杂质, 如砂粒等, 量极少。

二、目前国内使用的水不溶物测定方法

目前国内使用的是容量分析法。为便于与分光光度法比较, 现将该法阐述如下:

1. 操作步骤

准确称取已烘至绝对干燥的试样 2 克 (称准至 0.0002 克, 下同), 置于 600 毫升的洁净烧杯中, 加水至 400 毫升左右, 加热搅拌至试样充分溶解。冷却后移入 500 毫升容量瓶中, 仔细洗涤烧杯, 并将洗涤液并入容量瓶中, 然后用蒸馏水调节至规定容量, 充分震荡后放置 36 小时或更长时间, 用 25 毫升移液管吸取上层的澄清液, 移入已烘至恒重的洁净称量瓶内。然后, 将称量瓶放入干燥箱内, 在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥, 按常规移入保干器内, 冷却至室温后称量至恒重。

2. 计算公式

$$\text{水不溶物} = [(W - 20S) / W] \times 100\%$$

式中: W 为试样重量 (克); S 为溶于 25 毫升溶液内的样品重量 (克)。

上述容量分析法虽然设备简单, 使用普遍, 但缺点很多, 如: (1) 沉降及干燥时间过长, 如作为成品分析手段, 跟不上生产进度; (2) 取样量少, 操作步骤多, 尤其是所取 25 毫升清液干燥后数量极微, 难于称准, 而且要扩大 20 倍, 对结果影响很大; (3) 移液时, 吸液部位上下, 液体粘壁程度变化 (高粘度、低取代度的试样尤甚) 等因素都会对测定的结果带来影响; (4) 人为误差较大。

三、分光光度计测定法

CMC 水不溶物与其溶液透明度直接有关, 我们通过测定其溶液的透射率来衡量水

不溶物的多少。对三组不同浓度与纯度的 CMC 溶液, 用目测、容量分析、分光光度法进行测试对比。现将方法与结果叙述如下。

1. 仪器: 721 型分光光度计及容量分析用仪器各一套。

2. 测定: 试样编组, 用容量分析法测定其水不溶物, 同时按分光光度计的浓度要求配制 100 毫升溶液备用。用 721 型分光光度计的步骤是: 先将仪器预热 20 分钟, 选好波长, 调节好“0”和“100”, 取比色皿, 装入蒸馏水, 测其透射率, 记下读数。再将已配好的溶液倒入皿内进行测定, 重复操作数次, 待指针稳定后, 记下读数。将此读数与装入蒸馏水的读数相除, 即得 CMC 试样溶液的透射率。测定结果见表 1。

从表 1 可见, 三组试样的透射率都与水不溶物的含量成正比, 两者基本呈线性关系。所以, 我们认为用分光光度计代替容量分析法来测定比较 CMC 溶液中水不溶物的含量

是可取的。尤其在水不溶物含量很低的情况下, 容量分析法无法测出时, 分光光度法仍能分辨得出。在试验中, 我们发现分光光度法具有下列优点: (1) 迅速、简便, 试样溶解后不需放置即可测定, 完全可作为成品分析手段用于生产。(2) 只要保持电压稳定, 仪器正常, 溶液配制得当, 误差较小。(3) 称量要求低于容量分析法。

四、使用分光光度计测量时应注意的问题

我们认为, 使用分光光度计测量 CMC 水不溶物含量时应掌握好下列各项技术条件。

1. 选好较能反映实际情况和分辨率较高的波长, 曾分别对 7~11 和 15~17 号试样用不同的波长进行测定, 结果见表 2。

从上述结果看, 我们认为, 测定 CMC 溶液透射率时以选择波长 500m μ 为宜(较利于比较)。如波长选择不当, 将影响测定结果。

表 1 水不溶物与透光率关系

编组	序号	水不溶物 (%)	透射率 (%)	溶液浓度 (%)	比色皿厚度 (毫米)	试样成品分析结果				目测情况
						纯度 (%)	D.S.	粘度 (厘泊)	pH 值	
第一组	1	7	25.6	10	5	57.9	0.712	—	>10	↓ 浊度依次加深
	2	8	24.4	10	5	56.8	0.726	—	>10	
	3	12	17.8	10	5	54.3	0.700	—	>10	
	4	17	16.4	10	5	53.1	0.720	—	>10	
第二组	5	6	79.4	4	10	57.9	0.712	448	>10	两试样浊度明显可分
	6	22	75.6	4	10	54.0	0.723	564	>10	
第三组	7	0~1	94.4	2	10	—	1.45	90	7.9	7号试样略带棕色, 各试样透明度均很好, 放置30天均无沉淀发现。 11号试样沉淀72小时仅见底部有游离纤维沉淀, 溶液较清, 无明显分层。 14号试样调节pH至8.0时透射率上升至89.4, 但未用容量法测不溶物。 17号试样溶液很浑浊, 且沉淀36小时后容量瓶上仅见少量清液, 故沉淀72小时抽样。
	8	0~1	93.3	2	10	79.9	0.688	1600	7.0	
	9	0~1	91.1	2	10	99.3	0.670	—	7.2	
	10	0~1	90.5	2	10	97.6	0.720	—	7.5	
	11	3	89.4	2	10	99.0	0.766	—	7.0	
	12	5	86.7	2	10	93.8	0.763	—	7.0	
	13	7	85.9	2	10	91.2	0.809	1550	7.0	
组	14	12	84.4	2	10	92.8	0.754	—	5.8	
	15	19	74.4	2	10	—	0.640	—	7.2	
	16	20	73.3	2	10	88.8	0.575	513	7.2	
	17	39	72.2	2	10	88.5	0.640	629	6.7	

注: (1)一、二组所用的 CMC pH>10, 纯度为<60%的粗制品, 称 B 粉; 三组所用的 CMC 的 pH 接近中性, 纯度在 88.5% 以上, 属精制品, 称 A 粉。(2) D.S. 为 CMC 取代度的平均值。(3) 表中所示透射率是以 500m μ 波长在 721 型分光光度计上测得的。(4) 试验都在 25℃ 下进行。(5) 一、二、三组的水不溶物测定值都是用容量分析法测得的。

表2 波长与透射率的关系

波长 (mμ)	试 样							
	7	8	9	10	11	15	16	17
450	91.7	91.1	87.2	87.2	86.1			
460	92.4	91.1	88.3	87.8	86.6			
470	92.8	91.7	88.9	88.9	87.8			
480	93.3	92.2	89.4	89.4	88.3			
490	93.9	92.8	90.9	90.0	88.9			
500	94.4	93.3	91.1	90.5	89.4	74.4	73.3	72.2
510	94.7	93.4	91.7	91.1	89.7	75.0	73.9	73.3
520	95.0	93.9	92.9	91.1	90.3	76.7	74.4	74.4
530	95.0	93.9	92.8	91.7	90.6	77.2	75.6	76.1
540	95.6	94.4	92.8	92.2	90.6	78.2	76.1	76.7
550	96.1	94.4	93.3	92.8	91.1	79.4	76.7	77.8
560	96.1	95.0	93.3	93.3	91.7	79.4	77.8	78.9
570	96.1	95.0	93.3	93.3	91.7	80.0	78.3	80.0
580	96.7	95.0		93.3	92.2	80.5	78.9	80.5
590	96.7	95.6			92.2	80.5	78.9	81.7
600	96.7	95.6			92.2	80.5	79.4	82.8
610		95.6			92.2	80.0	80.0	82.8
620						80.0	80.0	83.3
630						80.0	80.2	83.3
640							80.2	83.9
650							80.2	84.4
660								84.4
670								84.4

注：测试条件： $t=25^{\circ}\text{C}$ ，浓度=2%。

2. 溶液浓度是影响测定的关键之一，浓度对透射率的影响见表3。溶液浓度高，透射率低，分辨率也低，且装入比色皿困难。更主要的是高粘度溶液浓度高时，溶液稍一搅动将产生气泡。气泡对透射率的影响见表4。为了排除气泡，需要静置较长时间，所以不能用太浓的溶液。但溶液也不宜太稀，因太稀时易使游离纤维沉淀而影响测定。我们推荐低粘度试样（2%溶液的粘度小于50厘泊）用4%溶液浓度；中粘度试样（2%溶液的粘度为200~800厘泊）用2%或1%溶液浓度；特高粘度试样（2%溶液的粘度大于800厘泊）用1%或0.5%溶液浓度。但对比的试样浓度必须一致。

3. 比色皿厚度：选取合适比色皿厚度的目的是为了选择合适的透射率及使用方便。

表3 不同溶液浓度和比色皿厚度对透射率的影响

浓度	皿 厚		
	5毫米	10毫米	20毫米
1%	96.7	95.5	92.2
2%	95.5	92.2	83.3

表4 气泡对透射率的影响

序号	有大气泡	有小气泡	无气泡
1	84.4	88.3	89.4
2	85.6	87.2	93.3
3	86.7	90.0	90.7

按溶液的不同浓度，推荐使用厚度为10或20毫米的比色皿。比色皿厚度与透射率的关系见表5。

4. 试样pH值：pH值对透射率的影响

表5 比色皿厚度与透射率的关系

序号	厚度			
	10毫米	20毫米	30毫米	50毫米
1	66.7	63.3	35.6	—
2	92.2	80.0	71.1	—
3	76.0	—	39.0	29.0
4	71.0	—	34.0	27.0

表6 pH值与透射率的关系

序号	pH								
	2	4	5	6	7	8	9	11	12
1	6.1	94.4	—	—	92.2	—	95	—	93.9
2	—	80.6	76.7	80.0	73.9	76.9	—	—	—
3	—	—	76.6	76.6	78.3	80.0	—	—	—
4	—	—	88.8	88.3	88.8	87.8	87.8	—	—
5	85.0	86.7	85.5	85.0	85.0	84.4	82.2	86.1	—

表7 温度与透射率的关系

序号	温度(℃)			
	25	30	35	40
1	63.3	63.3	65.6	73.5
2	80.0	82.2	84.4	83.3

见表6。

5. 温度：透射率与温度有关，见表7，故测定时要保持一定的温度条件。建议用25℃。

6. 白度：试样的白度与透射率的关系见表8。在测定样品透射率的同时需测定白度，在制订透射率标准时，应注明白度，以利

表8 试样白度与透射率的关系

序号	白度 B_1 (%)	白度 B_2 (%)	ΔB	透射率 T_1 (%)	透射率 T_2 (%)	ΔT	$\Delta T/\Delta B$
1	78.5	78.1	0.4	92.2	92.2	0	0
2	79.3	77.3	2.0	13.3	11.1	2.2	1.1
3	84.0	82.8	1.2	92.2	90.0	2.2	1.8
4	64.7	56.9	7.8	81.6	72.2	9.4	1.2
5	64.8	61.2	3.6	79.5	77.2	2.3	0.6
6	70.3	65.1	5.2	38.0	33.5	4.5	0.9
7	70.6	66.9	3.7	38.0	34.5	3.5	1.0
8	79.8	76.0	3.8	37.0	32.5	4.5	1.2
9	74.1	70.3	3.8	80.0	76.6	3.4	0.9
10	74.1	71.8	2.3	81.7	78.8	2.9	1.3

注：(1)表2~8的透射率都用721型分光光度计在500 μ 处测得；白度用ZB-65双光光电白度计测得。(2)所有透射率都是实测值与蒸馏水空白值之比。(3)未注明浓度者，都为2%溶液。(4)未注明比色皿厚度者，都用10毫米厚的比色皿。(5)测定时温度都用25℃。

比较。通常所测透射率应换算成标准状况。换算式推荐用：

$$T_{标准} = T_x + K(B_{标准} - B_x)$$

式中： $T_{标准}$ 为试样规定白度的透射率； T_x 为所测试样的透射率； $B_{标准}$ 为标准规定的白度； B_x 为所测试样白度； K 为常数，推荐采用1。

从表面现象看(表1)，似乎CMC溶液的不溶物与D.S.无相关性。实际不然，因为通常测定的D.S.是CMC的平均D.S.，而要进一步鉴别试样时，就要求进行D.S.的分级测定，确定低取代度部分的多少及高、低取代度的差距，才能判断该试样品质的优劣。

本文由楼益明执笔，刘建民、周天安同志也参加了部分工作。

《中国大百科全书·纺织》

中国大百科全书出版社编辑出版，新华书店上海发行所发行，16开，130万字，约450页，精装特种本估价28元，精装甲种本估价19元，精装乙种本估价11元。

《中国大百科全书·纺织》，由[陈维稷]同志担任编委会主任，何正樟、钱宝钧、陈受之、严灏景、杜燕孙担任副主任，纺织界260多位专家、学者为本卷撰稿。本卷包括纺织史、天然纤维、化学纤维、丝绸、纺纱、机织、针织、染整、纺织品和综合共10个分支学科。它以条目的形式向读者介绍古今中外纺织史；纤维科学和纺织、染工程技术的知识；棉、麻、丝、毛和化学纤维等各类纺织品的组成、结构以及服用性能；中外纺织高等院校、科研机构、学会和纺织期刊等等。本卷在历史和产品部分突出了中国的特点，介绍中国古代纺织史和出土纺织文物，资料翔实，内容丰富。具有中国传统特色的丝织品占有相当比重。本卷附有纺织大事年表、条目汉字笔画索引、条目英文索引、内容分析索引等。本卷预计84年6月出版，即日起开始征订。欢迎向当地新华书店办理预订，或向上海古北路650号中国大百科全书出版社上海分社邮购部邮购。