

CPA—矩阵法测定组合浆料中变性 聚乙烯醇和淀粉醋酸酯

钱和生 吴药镜 夏健祥

(中国纺织大学测试中心) (上海科技大学)

【摘要】 本文研究了用 CPA—矩阵法同时测定变性聚乙烯醇和淀粉醋酸酯的一种新方法。选择 530、550、570、670、715 和 730nm 为测定波长。当聚乙烯醇和淀粉醋酸酯的含量分别为 4~24 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，17~123 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内，两者比值为 1.5~15，由 P 矩阵计算出两者含量与加入量接近吻合。所拟定的方法可用于测定组合浆料中变性聚乙烯醇和淀粉醋酸酯含量。

定量测定浆料中聚乙烯醇可用红外光谱法^[1-2]。

聚乙烯醇(PVA)在硼酸存在下可与碘形成紫红色络合物，可测定混合物中聚乙烯醇的含量^[3]。当淀粉与 PVA 共存时，可在盐酸介质中将淀粉完全水解，消除其干扰作用再用光度法测定 PVA 含量。1982 年，Brown 等^[9]提出了用作多组份分析的 CPA 矩阵法。只要两种组份的吸收光谱并不完全叠加，选择适宜的且足够多的测定波长，可获得较佳的精密度和准确度。

本文研究了用 CPA—矩阵法同时测定 PVA 和淀粉醋酸酯的实验条件及测定波长。所拟定的方法可用于测定组合浆料中两者含量。

一 实验条件

1. 仪器：UV-365 型自动记录分光光度计(日本岛津)；IBM-PC 微机。

2. 试样和试剂

(1) 变性聚乙烯醇：醇解度 > 99%。称取烘干试样，于温水浴上加热溶解，浓度 0.1mg/ml 的水溶液。

(2) 淀粉醋酸酯：称取烘干试样，于沸水浴上加热 30 分钟，用水稀释至所需浓度。

(3) 硼酸：4.0% 水溶液。

(4) 碘—碘化钾溶液：升华过 12.7g 碘溶解于 25.0g 碘化钾水溶液中，用蒸馏水稀释至 1L。

3. 测定方法：于 25 毫升容量瓶中依次加入 PVA 和淀粉醋酸酯(或者两者)，7.5ml 4% 硼酸溶液和 1.5ml 碘—碘化钾溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。放置 30 分钟后，用 1cm 比色皿、以试剂空白为参比，在 UV-365 型自动记录分光光度计上测量不同波长时吸光度。

二 数学原理

对于多组份体系而言，分光光度法的比耳定律经

扩展, 在吸光度和浓度之间的关系可以写成下述形式:

$$A_i = \sum_j K_{ij} C_j$$

其中, A_i 是第 i 分析波长时吸光度; C_j 为第 j 组份浓度; K_{ij} 为正比常数。该方程可改写成下述矩阵运算式:

$$A = KC$$

矩阵 A 中的元素的数目等于测定时所采用的波长数目; 矩阵 C 中元素的数目等于化合物数目; 矩阵 K 中行数等于波长数目, 而列数等于化合物数目。Brown 引入 P 矩阵概念, 由此可得到下述矩阵运算式:

$$C = PA$$

由该公式可知, 依据未知物的吸光度和 P 矩阵可求出未知物浓度。其中, P 矩阵可由下式计算:

$$P = CA'(AA')^{-1}$$

P 矩阵标定时, 关键是选择适宜的分析波长。选择波长基于下述原则: (1) 为保证较高灵敏度, 尽量选择吸光度较高的波长, (2) 特定波长时两者的吸光系数差值较大, (3) 两组份的吸光度具有较佳的线性关系, 且有相加性, (4) 标样数目至少等于测定波长数。

三 实验结果及数据处理

1. 吸收光谱: 在硼酸存在下, 碘和 PVA、淀粉醋酸酯形成的络合物的吸收峰位于 670 和 590nm (见图)。波长 530~730nm 范围内, 两者的吸光度有较大差异, 且与浓度成线性关系。该显色反应极为迅速。吸光度在 8 小时内是稳定的。

2. 试剂用量影响: 当碘-碘化钾用量在 1.0~2.0ml 范围内, PVA 和淀粉醋酸酯与碘形成的络合物的吸光度基本上无明显变化。本文选用 1.5ml。实验表明, 硼酸溶液用量在 3~10ml 范围内, 淀粉与碘形成的络合物的吸光度基本不变; 然而在该条件下, PVA 与碘形成的络合物吸光度逐渐上升, 直至 6~10ml 硼酸用量时, 吸光度无明显变化。实验选用 7.5ml 4% 硼酸水溶液。

3. 淀粉醋酸酯制备方式影响: 室温下, 淀粉与碘的显色作用极其微弱, 必须将淀粉加热使其溶解。在沸水浴上加热, 可使吸光度明显上升。实验结果表明, 在沸水浴上将试样加热 20~75 分钟, 吸光度达最大值且稳定。本文选用 30 分钟加热方式。

4. 共存物影响: 浆料中除主体组份外, 常含各

$$P = \begin{bmatrix} -1.132 & -280.174 & 598.334 & -505.02 & 417.849 & -310.457 & 79.213 \\ 3.009 & 1003.282 & -2967.436 & 3111.291 & -2468.328 & 1200.097 & 243.981 \end{bmatrix}$$

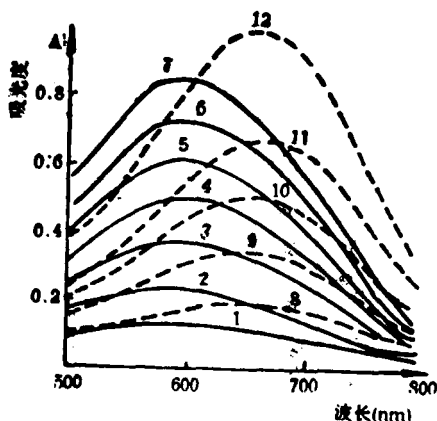


图 1 吸收光谱

曲线 1~7, 淀粉醋酸酯 17.6、35.3、53.0、70.6、88.3、105.9、123.7µg/ml;
8~12, PVA 4、8、12、16、24µg/ml。

种助剂以改善性能。当测定 20µg/ml PVA 和 80µg/ml 淀粉醋酸酯, 吸光度在实验误差允许范围内时, 可允许下述化合物存在(以 µg/ml 表示):

(1) 对 PVA, 十二烷基磺酸钠(0.4), 十六烷基三甲基溴化铵(0.4), 乳化油(1.6), 甲基丙烯酸甲酯(0.8), 聚酰胺(0.8), 羧甲基纤维素(4)。

(2) 对淀粉醋酸酯, 十二烷基磺酸钠(4), 十六烷基三甲基溴化铵(0.4), 乳化油(1.6), 甲基丙烯酸甲酯(0.8), 聚酰胺(0.8), 羧甲基纤维素(4)。

5. 比耳定律范围: 实验结果表明, PVA 0~30µg/ml, 淀粉醋酸酯 0~130µg/ml 范围内服从比耳定律。两者吸收峰处浓度和吸光度关系可用下述计算式表示:

$$C_{PVA}(\mu\text{g/ml}) = 24.65A_{670} + 0.06$$

$$C_{st}(\mu\text{g/ml}) = 145.0A_{590} + 0.81$$

式中, C_{PVA} 和 C_{st} 分别为 PVA 和淀粉醋酸酯浓度; A_{670} 和 A_{590} 分别为 670nm 和 590nm 处两者吸光度。

6. P 矩阵标定: 如前所述, P 矩阵标定关键在于选择波长。依据基本原则, 取 12 分钟配比的标准混合试样按标准操作程序进行试验, 分别在 530, 550, 590, 670, 715 和 730nm 六种波长处测定吸光度。其值列于表 1。依据公式在 IBM-PC 微机上计算出 P 矩阵。以 BASIC 语言编制程序, 采用双精密法以减少计算过程中产生的误差, 计算程序如下。

由此计算出的 P 矩阵为:

输入浓度矩阵 $C(n \times m)$
 输入吸光度矩阵 $A(k+1 \times m)$
 PRINT C,A

↓
 求 $A(t)(m \times k+1)$

↓
 计算 $E = (n \times k+1) = C * A(t)$
 $F = (k+1 \times k+1) = A * A(t)$

↓
 求逆 $G = (k+1 \times k+1) = F^{-1}$

↓
 标定 P 矩阵 $P(n \times k+1) = E * G$

↓
 四舍五入后 PRINT P

↓
 计算 $C(n \times m) = P * A$

↓
 四舍五入后 PRINT C

↓
 END

(n 为组分数, m 为试样个数, K 为测量级长数)

由表 1 数据可知, 当淀粉醋酸酯与 PVA 比值在 1.5—15 范围内, 两者计算值与加入量之间的实验相对偏差在 4% 以下。本法与双波长分光光度法计算结果相比较, 其准确度可明显提高。

7. 试样分析: 称取组合浆料 100mg 于三角烧瓶中, 加入适量蒸馏水, 于沸水浴上加热 30 分钟, 待冷却后转移至 1 升容量瓶中, 用水定容, 摇匀备用。取适量待测液按标准程序测定。将 530, 550, 590, 670, 715 和 730nm 的吸光度输入 IBM-PC 微机, 求得相应含量。曾对某类型的组合浆料的测试结果列于表 2。由表 2 可知, 样品回收率为 103~107%。其值略高于试样原始组份。

表 1 P 矩阵计算

编号	加入量 (μg/ml)		st/PVA	吸光度 A						计算值		误差 (%)	
	PVA	Starch		λ ₅₃₀	λ ₅₅₀	λ ₅₉₀	λ ₆₇₀	λ ₇₁₅	λ ₇₃₀	PVA	Starch	PVA	Starch
1	4.00	35.3	8.83	0.272	0.317	0.385	0.368	0.279	0.241	4.14	34.67	3.5	1.8
2	8.00	35.3	4.41	0.333	0.392	0.493	0.521	0.420	0.369	7.68	35.78	4.0	1.4
3	12.0	35.3	2.94	0.435	0.512	0.648	0.688	0.546	0.478	11.92	35.99	0.7	2.0
4	16.0	35.3	2.20	0.498	0.593	0.768	0.850	0.686	0.603	16.26	34.61	0.6	2.8
5	20.0	35.3	1.77	0.579	0.690	0.897	0.995	0.798	0.702	20.12	34.91	0.6	1.1
6	24.0	35.3	1.47	0.657	0.787	1.031	1.149	0.918	0.804	23.80	35.69	0.8	1.1
7	8.00	17.1	2.13	0.253	0.305	0.391	0.418	0.330	0.286	7.88	17.52	1.5	2.5
8	8.00	53.0	6.63	0.427	0.502	0.619	0.621	0.490	0.427	8.17	52.66	2.1	0.6
9	8.00	70.6	8.83	0.526	0.612	0.741	0.710	0.547	0.474	7.86	71.28	1.8	1.0
10	8.00	88.6	11.0	0.639	0.739	0.880	0.816	0.620	0.533	8.29	87.39	3.6	1.4
11	8.00	105.9	13.2	0.718	0.831	0.993	0.915	0.691	0.593	8.21	105.4	2.6	0.5
12	8.00	123.6	15.5	0.817	0.940	1.105	0.988	0.740	0.634	7.67	124.3	4.1	0.6

表 2 组合浆料组份测定

试样 原始组成	测试结果	回收率测试	
		PVA 加入量 (μg/ml)	回收率 (%)
PVA30%	PVA 33%	4	104.3
Starch 68%	Starch 72%	8	103.0
其他组份 2%		20	107.3

[2] <Textile Chemist & Colorist>, 1985, 17, 105.

[3] <Anal. Chem.> 1961, 33, 1925.

[4] <Anal. Chem.> 1982, 54, 1472.

勘 误

本刊 1991—9 期第 48 页 19 行, 增水性应为憎水性。

参 考 资 料

[1] <Textile Chemist & Colorist>, 1981, 13, 235.