

采用近红外光谱技术定性鉴别混合浆料中 PVA 的研究

孙 赫¹, 傅宏俊¹, 陈娇娇², 马崇启¹

(1. 天津工业大学 纺织学部, 天津 300387; 2. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 天津 300387)

摘 要: 利用近红外光谱法建立一种定性分析 PVA 存在的方法. 将不同 PVA 含量的混合浆料样品与纯变性淀粉浆料样品进行近红外全波普段的光谱扫描, 通过一阶导数法+中心化的方法进行光谱预处理, 建立 PVA 的 PLS 近红外定性分析数学模型. 所建模型的阈值为 0.20, 建模集的样品识别准确率达到 100%, 检验集的样品识别率、误判率分别为 96.67%、3.33%. 实验结果表明: 应用近红外光谱技术建立 PVA 定性分析模型的方法是可行的.

关键词: 近红外光谱; 混合浆料; PVA; 定性分析

中图分类号: TS103.846

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2013)01-0026-03

Study on qualitative analysis of existence of PVA in sizing mixture by near infrared spectroscopy

SUN He¹, FU Hong-jun¹, CHEN Jiao-jiao², MA Chong-qi¹

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A method of qualitative analysis of the existence of PVA in sizing mixture by near infrared spectroscopy is established. The pure modified starch and the sizing mixture of different PVA content are taken as test samples, and their near infrared spectra are scanned, then the spectra are treated by using the methods of first-order derivative+centralized, and the threshold is 0.20, finally the qualitative analysis mathematical model of PVA being by PLS is established. The recognition accuracy rate of the modeling set can attain 100%, and the recognition accuracy rate, misjudgment rate of testing set are 96.67% and 3.33% respectively. The results of this experiment show that the method of qualitative analysis of the existence of PVA in sizing mixture by near infrared spectroscopy is feasible.

Key words: near infrared spectroscopy; sizing mixture; PVA; qualitative analysis

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)是一种水溶性合成粘着剂,也曾是纺织浆纱工艺过程中所使用的重要浆用粘着剂. PVA 浆液粘度稳定,对各种纤维都具有良好的粘附性,尤其是对合成纤维纱上浆时,其浆膜的强力、耐磨性、弹性和屈曲能力均优于其他浆料,能够较为理想地达到提高经纱耐磨性能、减少毛羽、改善纱线织造性能的目的^[1]. 然而因其不易降解,使得 PVA 成为一种“不洁浆料”,纺织企业在织造过程中使用的 PVA 浆料最终存在于染整废水中,是印染废水中

重要的污染源,给污水处理造成非常大的压力. 鉴于此,近年来欧洲国家已禁止使用 PVA,我国也提出了少用或者不用 PVA 浆料的目标. 但是目前,仍然有许多纺织企业使用 PVA 或者 PVA 混合浆料进行上浆,因此, PVA 的检测就显得尤为重要,浆料中或者织物中是否含有 PVA 已经成为纺织企业环保与否的重要考察指标^[2]. PVA 浆料的测试方法主要有硬挺法、吸水法、上染法、失重法、显色法和光谱法等,其中只有显色法和光谱法具有一定的正确性,但测试过程较繁

收稿日期: 2012-09-27 基金项目: 国家自然科学基金项目(51003075)

第一作者: 孙 赫(1987—),女,硕士研究生.

通信作者: 傅宏俊(1975—),男,博士,副教授,硕士生导师. E-mail: fuhongjun@tjpu.edu.cn

琐,对样品的采集与制备有较高要求.找到一种可以准确、快速鉴别混合浆料中是否含有 PVA 的方法,对于纺织检测部门具有重要的意义.近红外光谱分析技术是近年来分析化学领域迅猛发展的分析技术,它是一种间接分析技术,通过建立校正模型来实现对未知样品的定性或定量分析.其一般的分析过程为:①选择具有代表性的样品并测量其近红外光谱;②采用标准或认可的参考方法测定所关心的组分或性质;③将测量的光谱和基础数据用适当的化学计量学方法建立校正模型;④对未知样品组分或性质进行预测.作为一种测试分析技术,近红外光谱具有一系列的优点:分析速度快、效率高、测试成本低;属无损检测,待测样品无需进行预处理;无需化学试剂、不造成污染;可用于在线实时检测、可满足现场测量快速、简便的要求^[9].近红外光谱技术在浆料检测领域具有潜在的应用前景,这一方向的应用研究尚不多见.本文探讨利用近红外光谱技术快速检测混合浆料中 PVA 的存在与否,通过数字化偏最小二乘法(DPLS)建立数学模型,对混合浆料中的 PVA 进行定性分析其存在性.

1 实验部分

1.1 实验仪器与样品

实验所用的仪器为 S400 型光栅积分球漫反射近红外光谱仪,上海棱光技术有限公司、中国农业大学合作开发研制.采用光栅分光、固体漫反射型测量方式,适用于粉末状、颗粒状样品的无损检测.信噪比(S/N) $\geq 1\ 000$,波长准确度 $\leq 1\ \text{nm}$,光谱扫描区间为 1 300~2 500 nm,分辨率为 16 nm.分析软件为中国农业大学近红外光谱分析软件 CAUNIR6.0 版.

自制试验样品:2 g 变性淀粉粉末 15 份,不同 PVA 含量(质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%)的变性淀粉和 PVA 的混合浆料分别 15 份.

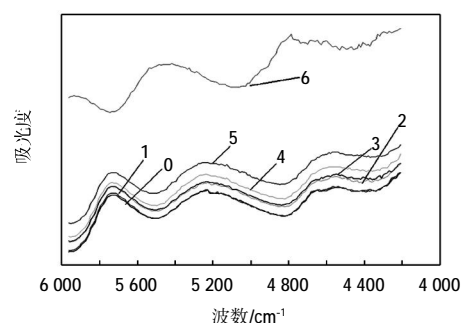
1.2 试验方法

使用电子天平称取试验样品(共计 90 份)装入自封口塑料袋中备用.近红外光谱仪开机预热 0.5 h 后,将样品装入样品池后用一个砝码对样品进行压样处理^[9],以保持装样样品松紧度的一致性.实验仪器采用光栅分光、固体漫反射型工作方式,在扫描范围为 1 300~2 500 nm 的全谱区,对变性淀粉和变性淀粉与 PVA 混合浆料的粉末进行扫描,波长间隔为 2 nm,分辨率为 16 nm,扫描次数为 3 次.每个样品扫描 3 次的平均值作为建立 PVA 定性分析近红外样品集光谱.

2 结果与分析

2.1 光谱的获取及光谱的预处理

利用 S400 型积分球漫反射近红外光谱仪扫描试样样品,包括纯变性淀粉光谱和不同 PVA 含量的混合浆料的光谱.原始光谱图如图 1 所示.



(0 表示变性淀粉浆料光谱,1-5 表示不同含量 PVA 混合浆料光谱,6 表示 PVA 浆料光谱)

图 1 变性淀粉与变性淀粉和 PVA 混合浆料光谱
Fig.1 Spectra of modified starch and sizing mixture of modified starch and PVA

由图 1 可见,光谱的形状相似,但是峰值点高低不同,即对光的吸收强度不同.PVA 与变性淀粉中都含有大量的一OH 基团,聚乙烯醇(PVA)与变性淀粉的合频吸收带均在 5 000 cm^{-1} 附近,原始光谱不能够轻易分辨出来.

由于近红外光谱具有背景复杂、谱峰重叠、波谱变动大、信息弱的特点,在使用化学计量学方法建立数学模型时,使用预处理方法消除光谱无关信息与噪音是必要的.一阶导数法可以有效地消除基线漂移和其他背景的干扰,提高分辨率和灵敏度^[9].均值中心化方法可以提高模型的稳健性和预测能力.试验选取一阶导数法和中心化方法作为预处理方法.

图 2、图 3 是 PVA 和变性淀粉的原始光谱通过进行数学预处理后得到的光谱.

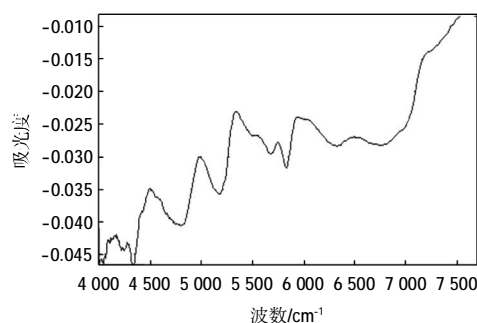


图 2 预处理后 PVA 光谱
Fig.2 Pretreatment PVA spectrum

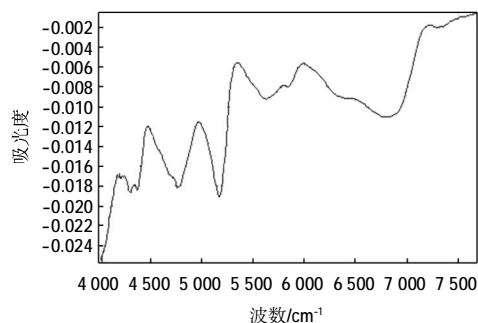


图 3 预处理后变性淀粉光谱

Fig.3 Pretreatment modified starch spectrum

由图 2、图 3 可知, PVA 的典型吸收峰在 4400 cm^{-1} 附近, 而变性淀粉的典型吸收峰在 5200 cm^{-1} 附近.

2.2 PVA 近红外光谱定性模型的建立

将样品分为两类, 变性淀粉定义为 1, 含有 PVA 的混合浆料定义为 2^[6], 使用仪器所配的 CAUNIR6.0 版软件进行建模. 变性淀粉分别与不同含量 PVA 的混合浆料建立模型, 所建的 5 个模型结果如表 1 所示. 其中 20 个样品进行建模集, 10 个样品作为检验集.

表 1 建模结果摘要

Tab.1 Modeling results summary

样品来源	识别准确率/%	识别错误率/%	识别混淆率/%	识别异常率/%
10%PVA	90.00	5.00	5.00	0.00
20%PVA	95.00	0.00	5.00	0.00
30%PVA	100.00	0.00	0.00	0.00
40%PVA	100.00	0.00	0.00	0.00
50%PVA	100.00	0.00	0.00	0.00

从建模数据可以看出, 模型的识别准确率最低也能够达到 90%, 最高能够达到 100%, 随着 PVA 含量的增加准确率越高, PVA 质量分数在 30% 以上准确识别率都能够达到 100%.

检验集的结果如表 2 所示. 同样可以看出, 随着 PVA 含量的增加, 识别率显著提高, 误判率、无法识别率降低. 建模集和检验集都能够达到 95% 以上, 说明 PVA 近红外光谱定性分析是可行的.

表 2 检验集信息报告

Tab.2 Information report of test set

样品来源	识别率/%	误判率/%	无法识别率/%
10%PVA	85.00	10.00	5.00
20%PVA	85.00	0.00	15.00
30%PVA	95.00	0.00	5.00
40%PVA	96.67	3.33	0.00
50%PVA	95.00	5.00	0.00

2.3 未知样品的预测

用建立的数学模型 (选取 PVA 质量分数为 30% 的混合浆料所建立的模型) 对未知样品进行鉴别, 检验样品是否含有 PVA. 称取 10 份含有不同 PVA 含量的变性淀粉混合浆料与 1 份纯变性淀粉浆料用于对建好的模型进行未知样品的预测, 预测结果见表 3.

表 3 未知样品的预测结果

Tab.3 Forecast results of unknown samples

序号	样品名	预测类别(编号)	Note1	Note2
1	混合浆料	note1(2)	-0.62	1.62
2	混合浆料	note(1)	0.60	0.40
3	混合浆料	无法识别(3)	-1.92	2.92
4	混合浆料	note(2)	0.24	0.76
5	混合浆料	note(2)	0.28	0.72
6	混合浆料	note(2)	-0.18	1.18
7	混合浆料	无法识别(3)	-1.20	2.20
8	混合浆料	note(2)	-0.01	1.01
9	混合浆料	note(2)	0.03	0.97
10	混合浆料	note(2)	-0.18	1.18
11	变性淀粉	note(1)	0.22	0.78

由表 3 可以看出, 试验所建立的模型预测能力较好. 有 1 个样品预测错误, 可能是由于 PVA 的含量过低, 有 2 个样品无法识别, 可能是模型的稳定性或实验条件的差异, 准确的原因需进一步研究. 但结果已能说明所建模型可以用于对 PVA 的存在进行定性分析.

3 结 论

本文对混合浆料进行近红外光谱分析研究, 用以对浆料中是否含有 PVA 进行定性鉴别, 通过实验研究与建模分析, 可得结论如下:

(1) 利用 DPLS 定性分析软件建立 PVA 混合浆料的快速 PVA 定性分析模型, 从模型的结果来看, 不同 PVA 含量的样品所建立的模型结果有所不同, PVA 质量分数 30% 以上的模型的识别准确率均可以达到 100%.

(2) 对未知样品进行预测分析可以看到, 模型的预测能力较好, 对于 11 个未知样品, 只有 1 个样品的预测结果出现误判.

(3) 混合浆料中的 PVA 含量对预测结果有重要影响, 如何对模型加以优化, 使得模型可以对较少含量 PVA 也可准确预测, 是未来工作中需重点加以解决的问题.

(下转第 37 页)

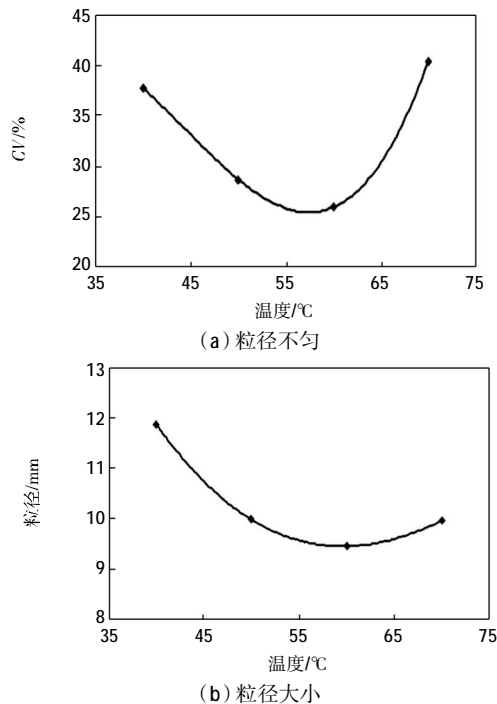


图 6 超声温度对微胶囊粒径的影响

Fig.6 Effect of ultrasonic temperature on microcapsules size and size uniformity

电势,形成不同分子的渗透运动,从而促进分散. 本实验的结果表明超声波对微胶囊的平均粒径和粒径均匀性都有很大影响,超声波使自身容易团聚的二氧化钛在水溶液中能分散成更加细小的颗粒,因此使所制备的微胶囊粒径更小. 超声作用的效果与超声时间、超声功率和超声温度等因素有关.

3 结 论

(1) 采用超声波来分散二氧化钛芯材,可明显降

低微胶囊的粒径. 未采用超声波所得胶囊平均粒径为 20.71 μm , 采用超声波后的胶囊粒径除有一个实验为 19 μm 左右外,其他都小于 13 μm (在本实验的研究范围内).

(2) 影响超声效果的因素有超声时间、超声功率和超声温度,但超声效果并不随这些因素量值的增加而一直增加.

(3) 综合考虑胶囊的粒径和粒径不匀,较佳的超声分散条件为:超声时间 20 min,超声功率 80 W,超声温度 60 $^{\circ}\text{C}$.

将所获得的微胶囊整理到聚丙烯纺粘非织造布上,经摩擦和紫外光照射后发现非织造布的强力明显下降,这说明所制微胶囊对聚丙烯材料具有光催化效果. 在以后的研究中,我们将对超声波的工艺进行优化,并深入研究聚丙烯非织造布的微胶囊整理工艺.

参考文献:

- [1] 王晓梅,李孙辉. 可光催化降解的聚丙烯纺粘非织造布的研究[J]. 天津工业大学学报,2010,29(1):36-38.
- [2] 宋健,陈磊,李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:127-158.
- [3] 李廷盛,尹其光. 超声化学[M]. 北京:科学出版社,1995:189-192.
- [4] 董华强,古元标. 超声波处理促进番茄红素微胶囊制备[J]. 中国食品学报,2003(Z1):140-151.
- [5] WANG Xiao-Mei. Preparation of gelatin/acacia/TiO₂ microcapsule used for photo-catalytic degradation of polypropylene spun-bonded Nonwovens[C]//Textile Bioengineering and Informatics Symposium Proceedings, 2011: 337-343.
- [6] 冯文昭. 棉织物的温敏变色整理[D]. 天津:天津工业大学,2008:45-46.

(上接第 28 页)

本文仅以变性淀粉与 PVA 的混合浆料为例进行了初步建模与分析,已经可以看出,采用近红外光谱技术进行浆料中是否含有 PVA 的定性鉴别是可行的,这为 PVA 鉴别提供了一种新的检测方法. 由于浆料种类繁多,配方成分复杂,因此,有必要在未来的工作中不断进行更细致深入的研究,尽快建立起一种基于近红外光谱技术的 PVA 无损、快速、准确鉴别的新方法.

参考文献:

- [1] 周永元. 纺织浆料学[M]. 北京:中国纺织出版社,2004.

- [2] 陈丽华,吴少英. 纺织浆料的应用与发展[J]. 天津纺织工学院学报,1999,18(1):98-102.
- [3] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2006.
- [4] 李军会,秦西云,张文娟,等. 样品装样、测试条件等因素对近红外检测结果的影响与分析误差源比较研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(9):1571-1573
- [5] 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. 化学进展,2004,16(4):528-542.
- [6] 臧鹏,李军会,于燕波,等. 六味地黄丸近红外光谱定性分析方法的建立 [J]. 中华中医药杂志,2011,26(12):2951-2954.