



# 浆纱棉织物中聚乙烯醇的 Py-GC/MS 快速鉴别研究

李晓莲<sup>1</sup>,郑海玲<sup>2</sup>,陈海相<sup>1</sup>,郎巧文<sup>1</sup>,冯 敏<sup>1</sup>,李 楠<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018;2. 中国丝绸博物馆,杭州 310002)

**摘 要:**通过裂解-气相色谱/质谱联用(Py-GC/MS)技术对聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,PVA)的裂解特征进行分析,提出了一种快速鉴别浆纱棉织物低含量 PVA 的方法,研究该方法的干扰因素和检出低限。结果表明:PVA 在 400 ℃下的裂解特征性较为显著,裂解产物含有乙醛、2,5-二氢呋喃、丁烯醛、3-戊-2-酮、2,4-己二烯醛、苯甲醛、苯乙酮、甲基苯甲醛和辛-2,4,6-三烯醛;结合质谱特征可从 PVA 浆纱棉织物的裂解总离子流图(TIC 图)中鉴定乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛,以这 4 种产物为 PVA 的裂解特征即可快速鉴别 PVA;而纯棉织物、淀粉、聚丙烯酸浆料、CMC 和海藻酸钠的裂解 TIC 图中均未检测到上述 4 种产物,不会干扰该方法的结果。该方法无需样品前处理,具有快速、准确、灵敏等特点。

**关键词:**聚乙烯醇;Py-GC/MS;浆料;快速鉴别;裂解特征;棉织物

**中图分类号:** TS103.84

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2024) 01-0047-08

**引文格式:**李晓莲,郑海玲,陈海相,等. 浆纱棉织物中聚乙烯醇的 Py-GC/MS 快速鉴别研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(1):47-54.

**Reference Format:** LI Xiaolian, ZHENG Hailing, CHEN Haixiang, et al. Rapid identification study of polyvinyl alcohol in sized cotton fabrics by Py-GC/MS[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(1):47-54.

## Rapid identification study of polyvinyl alcohol in sized cotton fabrics by Py-GC/MS

LI Xiaolian<sup>1</sup>, ZHENG Hailing<sup>2</sup>, CHEN Haixiang<sup>1</sup>, LANG Qiaoxwen<sup>1</sup>, FENG Min<sup>1</sup>, LI Nan<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;  
2. China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

**Abstract:** The pyrolysis characteristics of polyvinyl alcohol (PVA) were analyzed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) technique, a rapid method for the identification of low levels of PVA in sizing cotton fabrics was proposed, and the interference factors and low detection limits of the method were investigated. The results show that pyrolyzation characteristics of PVA at 400 ℃ are distinct, and the pyrolyzates include acetaldehyde, 2,5-dihydrofuran, butenal, 3-penta-2-ketone, 2,4-hexadienal, benzaldehyde, acetophenone, methyl benzaldehyde and octa-2,4,6-trienal. Acetaldehyde, butenal, 2,4-hexadienal and benzaldehyde can be extracted and identified from pyrolytic total ion current (TIC) of the PVA sized cotton fabric by using their mass spectrum characteristics; PVA can be quickly identified using these four pyrolyzates as the pyrolytic characteristics of PVA. However, these four characteristic pyrolyzates are not detected in the pyrolytic TIC of the cotton fabric, starch, polyacrylic acid size, CMC and sodium alginate, which would not interfere with the results of this method. To sum up, this method is fast, accurate and sensitive without sample pretreatment.

**Key words:** polyvinyl alcohol; Py-GC/MS; size; rapid identification; pyrolysis characteristics; cotton fabric

收稿日期: 2022-02-23 网络出版日期: 2023-07-25

基金项目: 浙江省文物保护科技项目(2022001);国家自然科学基金项目(51703201)

作者简介: 李晓莲(1998—),女,四川万源人,硕士研究生,主要从事高分子材料方面的研究。

通信作者: 陈海相,E-mail: chx@zstu.edu.cn

## 0 引言

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)难以生物降解;为减少退浆废水对环境的污染,欧洲国家已禁止使用 PVA 为纺织浆料,中国也提出要少用或不用 PVA 浆料<sup>[1-3]</sup>。无 PVA 上浆可避免 PVA 对后续退浆、染色等生产及环境造成影响,现已成为下游印染企业评价纺织厂质量控制能力的一个重要指标<sup>[2-3]</sup>。PVA 分子中含有大量羟基,主链规整度较高,柔顺性好,分子间的氢键缔合能力强,具有优良的成膜性、黏附性、耐磨性和相容性等上浆性能,因此仍有企业在继续使用,故需要对浆纱织物中是否含有 PVA 进行快速鉴别<sup>[4]</sup>。

PVA 主要用于涤棉混纺纱和细号棉纱上浆。为满足不同规格棉织物的上浆要求,PVA 与其他浆料混合上浆,如将 PVA 与淀粉或聚丙烯酸浆料混合作为主浆料,添加少量羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose, CMC)或海藻酸钠作为辅助浆料。PVA 的质量分数一般为 40%~60%,淀粉为 25%~30%,聚丙烯酸为 10%~30%,CMC 为 5%~10%,海藻酸钠为 5%;棉织物上浆率一般为 8%~16%,其中 PVA 浆料含量为 3.2%~9.6%<sup>[5]</sup>。由于浆纱棉织物中 PVA 的含量低,又有混合浆料中的其他组分干扰,PVA 的鉴别难度很大。目前浆纱织物中 PVA 的鉴别方法有上染法、失重法、吸收法、硬挺法、显色法或光谱法,但这些方法繁琐复杂,费时费力,难以实现快速鉴别<sup>[3,6-9]</sup>。因此,开发快速准确鉴别浆纱棉织物中低含量 PVA 的分析技术具有现实意义。

裂解-气相色谱/质谱联用(Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, Py-GC/MS)技术具有高分辨、灵敏、准确、快速的特点,其原理是在高温下高聚物通过裂解成具有挥发性的小分子化合物,采用气相色谱进行有效分离,再利用质谱鉴定特征裂解产物,从而能够对高聚物进行定性鉴别<sup>[10-11]</sup>。Py-GC/MS 能避免复杂的前处理而直接对样品进行分析,且可以同时快速鉴别混合高聚物及其添加剂的种类<sup>[12-17]</sup>。

本文通过 Py-GC/MS 技术对 PVA 的裂解特征进行了研究,提出了一种快速鉴别浆纱棉织物中低含量 PVA 的方法,并分析纯棉织物及淀粉、聚丙烯酸、CMC 和海藻酸钠浆料等干扰因素对方法的干扰,最后使用样品验证了方法的可靠性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

聚乙烯醇(PVA 1799,分析纯,上海化学试剂公司);可溶性淀粉(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);羧甲基纤维素(CMC,工业品,重庆力宏精细化工有限公司);海藻酸钠(工业品,郑州市德鑫化学有限公司);聚丙烯酸浆料(工业品,传化智联股份有限公司)和棉织物标准贴衬(符合 GB/T 7568.4—2002《纺织品 色牢度试验 聚酯标准贴衬织物规格》)。

7890B-5977A 型气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司)、PY-3030 D 型微炉式裂解器(日本 Frontier 公司)、AG135 型电子分析天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司)、P-AO 立式气压电动小轧车(佛山市亚诺精密机械制造有限公司)、FD-2 恒温可调电加热器(嘉兴市凤桥电热器厂)和 DHG-9030A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

### 1.2 浆纱棉织物的制备

PVA 浆料:称取 3 g PVA 加入水中加热溶解,配制成质量分数为 10%的 PVA 溶液。

混合浆料:取 4 g PVA、2.5 g 淀粉、2 g 聚丙烯酸、1 g CMC 和 0.5 g 海藻酸钠加入 30 mL 水中溶解,配制成混合浆料。

准备 2 份 8 cm×25 cm 的棉织物,使用 PVA 浆料和混合浆料分别上浆,按 1:30 的浴比,采用二浸二轧(压力为 0.2 MPa),60℃烘干后得到浆纱棉织物,通过增重计算得到两者的上浆率分别为 3.23%和 12.99%。

### 1.3 仪器分析

裂解条件:裂解温度为 300、400、500℃和 600℃,裂解时间为 30 s,接口温度为 300℃。

色谱条件:进样口温度 300℃;分流比 20:1;氮气载气流速为 1 mL/min;柱温程序为初始温度 40℃,保持 5 min,以 10℃/min 升温到 300℃,继续保持 5 min;色谱柱为 DB-5 MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)。

质谱条件:离子源温度为 230℃;四级杆温度为 150℃;质谱接口温度为 300℃;电子轰击能量为 70 eV;质量扫描模式为 SCAN/SIM,质量扫描范围为  $m/z$  15~450。

### 1.4 裂解实验方法

取 0.5 mg 浆料或织物放入样品杯中,置于裂解器上方,待仪器稳定后送入裂解器中进行 Py-

GC/MS 分析, 利用 NIST17 谱库对裂解产物的分子结构进行鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVA 的裂解特征分析

使用 Py-GC/MS 对 PVA 进行在线裂解分析, 得到不同温度下 PVA 裂解的总离子流图(TIC), 结果如图 1。由图 1 可知, 随着裂解温度越高, 保留时间短的组分丰度越强, 保留时间长的组分丰度越弱。

利用质谱与 NIST17 谱库检索鉴定了 PVA 的 9 种主要裂解产物, 并计算了不同温度下裂解产物的峰面积百分比, 结果见表 1。由表 1 可知, PVA 的裂解产物主要有乙醛、2,5-二氢呋喃、丁烯醛、3-戊-2-酮、2,4-己二烯醛、苯甲醛、甲基苯甲醛、苯乙酮和辛-2,4,6-三烯醛等组分, 其中甲基苯甲醛与苯乙酮保留时间相近彼此重叠; 温度对 PVA 的裂解影响较大, 乙醛和 2,5-二氢呋喃的含量随温度升高而增加; 丁烯醛、苯甲醛、甲基苯甲醛和苯乙酮的含量随温度升高先增加后减少, 3-戊-2-酮、2,4-己二烯醛和辛-2,4,6-三烯醛的含量随温度升高逐渐减少, 其中辛-2,4,6-三烯醛尤为显著, 在 500℃ 以上几乎未检出; 300℃ 时保留时间 5 min 内组分的峰宽异常增大, 原因可能是在 300℃ 时达不到瞬间裂解

PVA, 5 min 内的组分缓慢释放。综合分析认为 PVA 在 400℃ 下裂解特征性较为显著。表 1 进一步表明, 9 种裂解产物的含量各不相同, 400℃ 时的含量排序为: 乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛、苯甲醛、甲基苯甲醛+苯乙酮、2,5-二氢呋喃、3-戊-2-酮、辛-2,4,6-三烯醛; 乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛的含量总和高达 95.38%, 其余组分的含量均较低, 其中甲基苯甲醛和苯乙酮两组分未分离。因此可以确定, 当裂解产物中同时解析鉴定出乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛时则可判定样品中含有 PVA。

乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛的分子结构及质谱图见图 2, 与 NIST17 谱库中质谱图的匹配度均高达 90% 以上。这 4 种醛有着相似的质谱碎裂特征, 即均失去一个电子形成分子离子( $m/z$  44、 $m/z$  70、 $m/z$  96、 $m/z$  106), 碎裂一个—CHO 形成子离子( $m/z$  15、 $m/z$  41、 $m/z$  67、 $m/z$  77); 乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛均碎裂—CH<sub>3</sub> 形成子离子( $m/z$  29、 $m/z$  55、 $m/z$  81); 而苯甲醛碎裂—C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 形成分子离子( $m/z$  51)。

### 2.2 浆纱棉织物中 PVA 的鉴别

图 3 是浆纱棉织物和纯棉织物在 400℃ 下进行 Py-GC/MS 分析裂解的 TIC 图。浆纱棉织物和纯棉织物的裂解 TIC 图几乎无差别, 裂解谱图复杂,

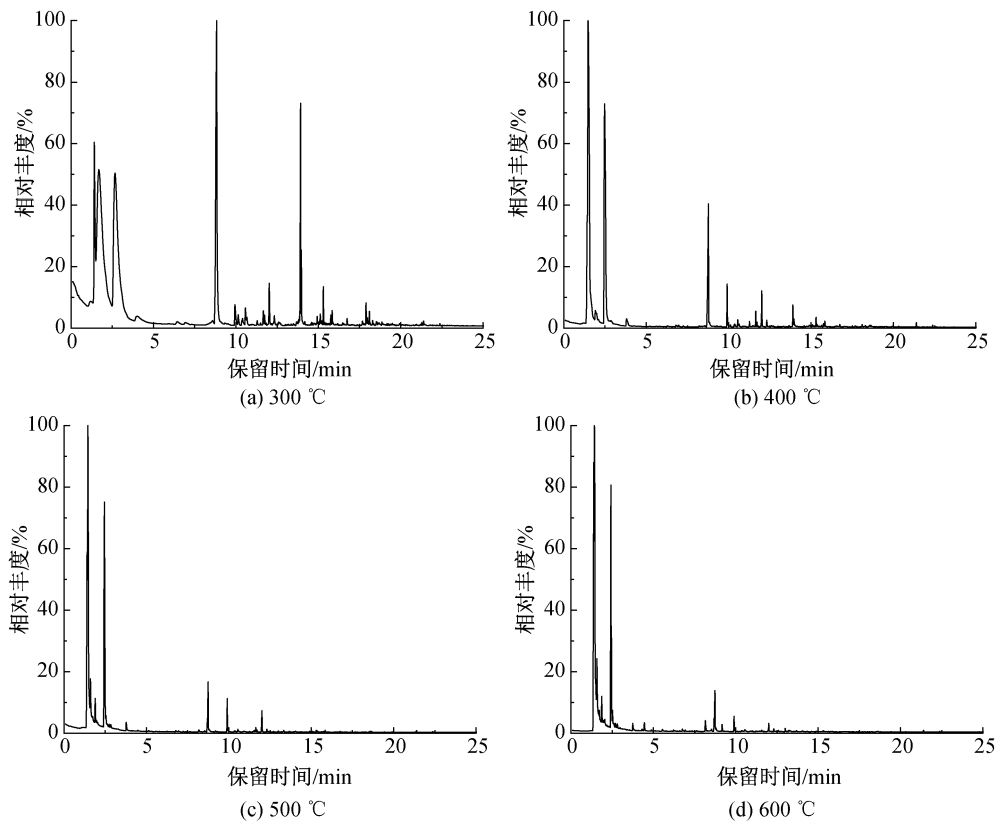


图 1 不同温度下 PVA 的裂解 TIC 图

表 1 PVA 裂解产物在不同保留时间和温度下的峰面积百分比

保留时间/min	裂解产物	化学式	峰面积百分比/%			
			300 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃
1.65	乙醛	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	40.27	45.17	50.53	55.94
1.92	2,5-二氢呋喃	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	0.25	1.78	4.28	4.64
2.51	丁烯醛	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	32.19	36.25	34.66	32.46
3.81	3-戊-2-酮	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	1.29	1.22	1.20	1.02
8.78	2,4-己二烯醛	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	18.99	11.66	5.57	4.55
9.91	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	1.03	2.30	2.95	1.69
12.01	甲基苯甲醛, 苯乙酮	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	1.28	1.90	2.01	1.11
13.90	辛-2,4,6-三烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	4.71	0.94	—	—

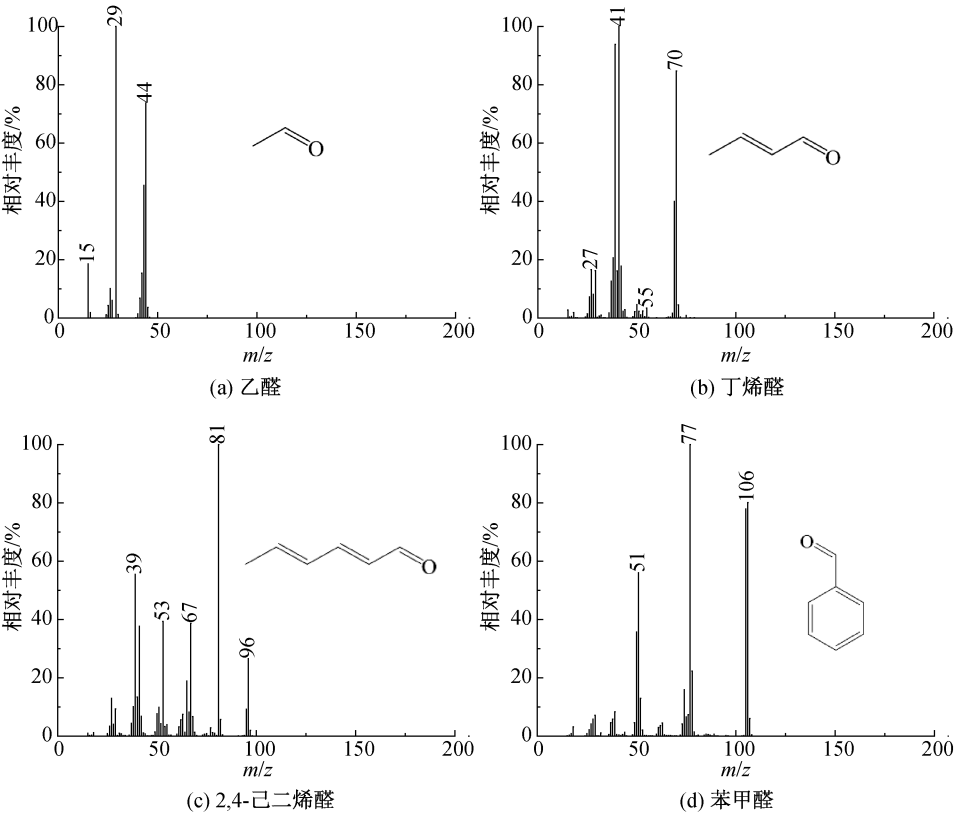


图 2 乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛的分子结构及质谱图

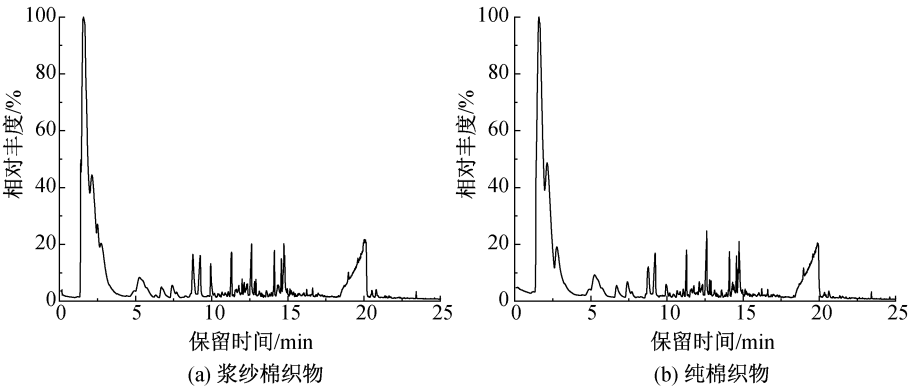


图 3 浆纱棉织物和纯棉织物的裂解 TIC 图

与图 1 差异显著,其原因可能是浆纱棉织物中 PVA 含量低(3.23%),导致 PVA 裂解特性的部分信息被棉织物所覆盖,因此较难直接用裂解 TIC 图鉴别浆纱棉织物中的 PVA。因此,可通过提取定性离子的方法鉴定 PVA 裂解特征组分,从而准确鉴别浆纱棉织物中的 PVA。

定性离子通常选择分子离子,当分子离子丰度太低时可选择其他丰度较高的子离子<sup>[18]</sup>。根据 4 种醛组分的质谱特征,乙醛选择子离子  $m/z$  29,丰度较高又可避免二氧化碳的干扰;2,4-己二烯醛的分子离子  $m/z$  96 丰度较低,可选择丰度较高的子离子  $m/z$  81;丁烯醛和苯甲醛直接选择分子离子  $m/z$  70 和  $m/z$  106。图 4(a)~(d)是采用  $m/z$  29、

$m/z$  70、 $m/z$  81、 $m/z$  106 从图 3(a)浆纱棉织物裂解 TIC 图中获得的提取离子色谱图,最强色谱峰的保留时间分别在 1.63、2.53、8.76 min 和 9.93 min,与表 1 中乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛、苯甲醛的保留时间基本一致,质谱图也基本一致。对图 3(b)中纯棉织物的裂解产物进行分析鉴定,裂解产物主要为二氧化碳、羟乙醛、丙酮醇、丙醛、糠醛、糠醇、2(5H)-呋喃酮、2-羟基-2-环戊烯-1-酮、5-甲基呋喃醛、3-甲基环戊烷-1,2-二酮、戊醛、左旋葡萄糖酮和左旋葡萄糖等组分,但未发现乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛这 4 个组分。因此,纯棉织物不影响本方法对浆纱棉织物中低含量 PVA 的准确鉴别。

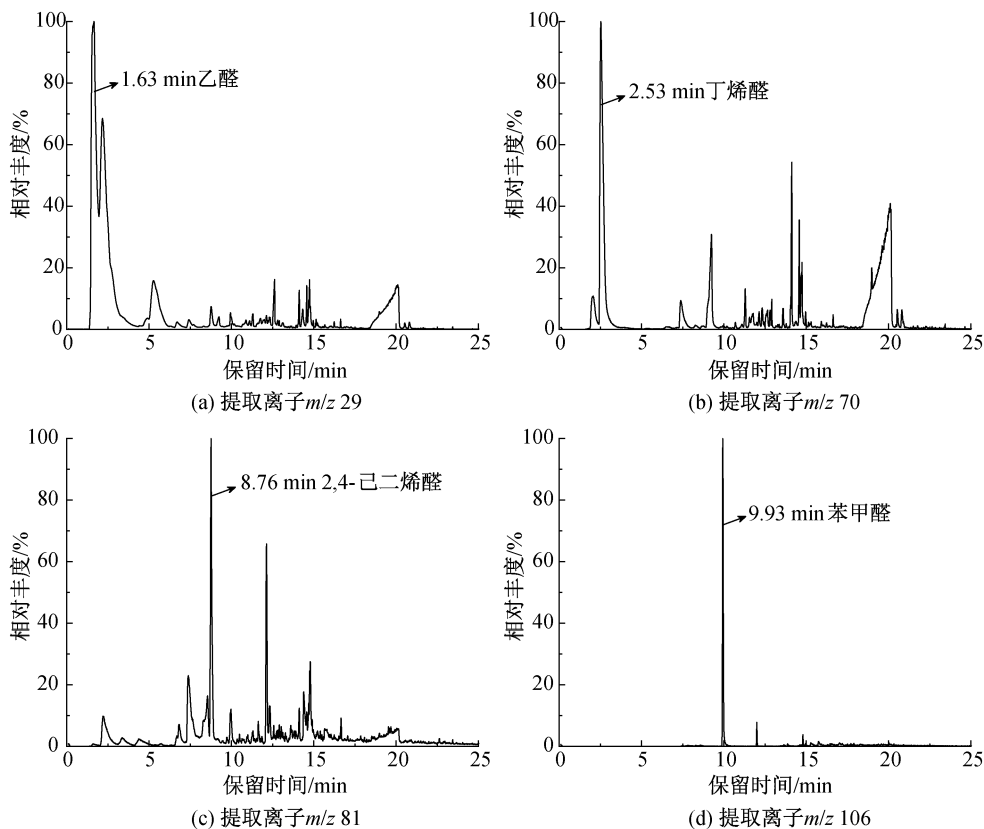


图 4 PVA 浆纱棉织物裂解 TIC 中提取离子色谱图

### 2.3 其他浆料的干扰分析

为提高上浆性能,PVA 经常与淀粉或聚丙烯酸浆料混合作为主浆料,添加少量 CMC 或海藻酸钠作为辅助浆料,这些浆料可能对 PVA 的鉴别造成干扰。为此,在 400 °C 下对淀粉、聚丙烯酸、CMC 和海藻酸钠进行 Py-GC/MS 试验分析,其裂解 TIC 如图 5 所示。从图 5(a)可以发现,淀粉裂解 TIC 图与纯棉织物的非常相似,两者都是由葡萄糖组成的大分子多糖结构,通过质谱解析发现主要裂解产物也相同。聚丙烯酸浆料的裂解产物主要有丁醇、甲基

丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、戊二酸二甲酯、4-苯丁酸甲酯等组分,见图 5(b)。从图 5(c)和图 5(d)可以看出,CMC 和海藻酸钠的裂解 TIC 图相似,两者都是聚糖醛酸类物质,主要裂解产物都有二氧化碳、丙酮、羟乙醛、2,3-丁二酮、丙酮醇和 2-羟基-3,4-二甲基-2-环戊烯酮等组分。以上结果表明,淀粉、聚丙烯酸浆料、CMC 和海藻酸钠的裂解产物中均未发现乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛这 4 种组分,因此都不会影响 Py-GC/MS 方法对 PVA 的鉴别结果。

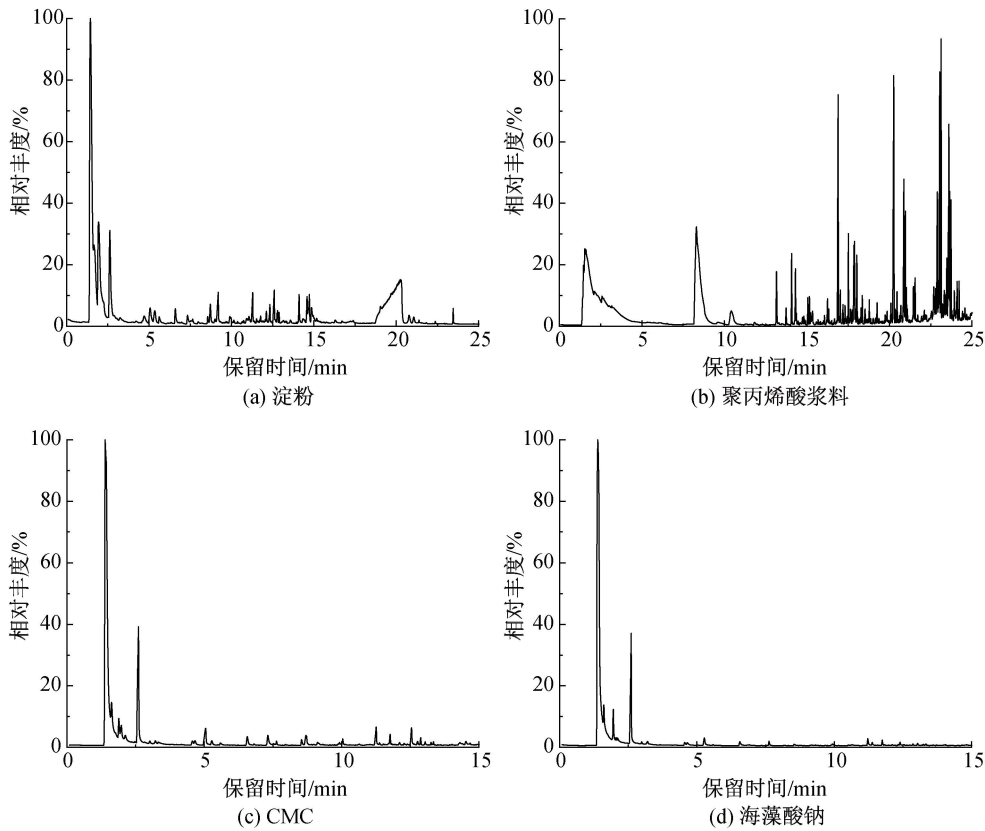


图 5 淀粉、聚丙烯酸浆料、CMC 和海藻酸钠的裂解 TIC 图

2.4 样品验证试验

图 6 是用混合浆料制备的浆纱样品裂解 TIC，采用  $m/z$  29、 $m/z$  70、 $m/z$  81、 $m/z$  106 从 TIC 提取的色谱图如图 7 所示。图 7(b)–(d)中最强色谱峰保留时间分别为 2.53、8.77 min 和 9.93 min，质谱鉴定结果分别为丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛；而图 7(a)中最强色谱峰保留时间为 2.16 min，质谱鉴定为归属淀粉和纯棉织物的羟乙醛，而保留时间 1.65 min 的次强色谱峰，质谱鉴定为归属 PVA 的乙醛，表明本方法能有效准确鉴别浆纱样品中的 PVA，混合浆料中的其他组分不影响鉴别结果。

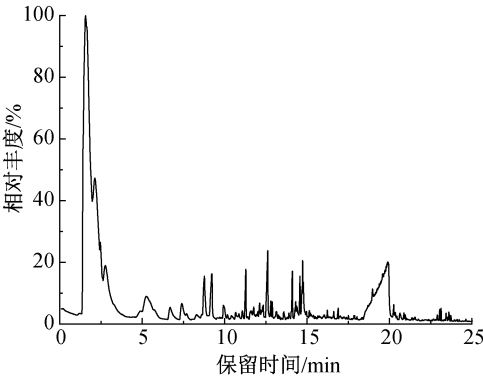


图 6 混合浆料浆纱样品的裂解 TIC 图

2.5 方法的检出低限

为保证鉴别方法的可靠性，对 PVA 的检出低限进行考察。在 400 °C 时 0.5 mg PVA 的裂解 TIC 中，乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛的信噪比分别为 51015、48645、11762 和 6484。若以 3 倍信噪比进行计算，鉴别 PVA 的检出低限分别为 0.029、0.031、0.127  $\mu\text{g}$  和 0.231  $\mu\text{g}$ ，远低于浆纱棉织物中 PVA 的常规含量。

3 结 论

本文采用 Py-GC/MS 技术建立了浆纱棉织物中 PVA 的快速鉴别方法。分析 PVA 的裂解特征，再利用裂解特征组分的质谱特性对浆纱棉织物中的 PVA 进行鉴别，同时研究了方法的干扰因素及检出低限。该方法可直接取样分析，准确灵敏，实现了浆纱棉织物中低含量 PVA 的快速鉴别。主要结论如下：

- a)不同温度下 PVA 的裂解产物种类基本相同，但相对含量不同，在 400 °C 时裂解特征性较为显著，裂解产物有乙醛、2,5-二氢呋喃、丁烯醛、3-戊-2-酮、2,4-己二烯醛、苯甲醛、苯乙酮、甲基苯甲醛和辛-2,4,6-三烯醛。
- b)确定乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛为

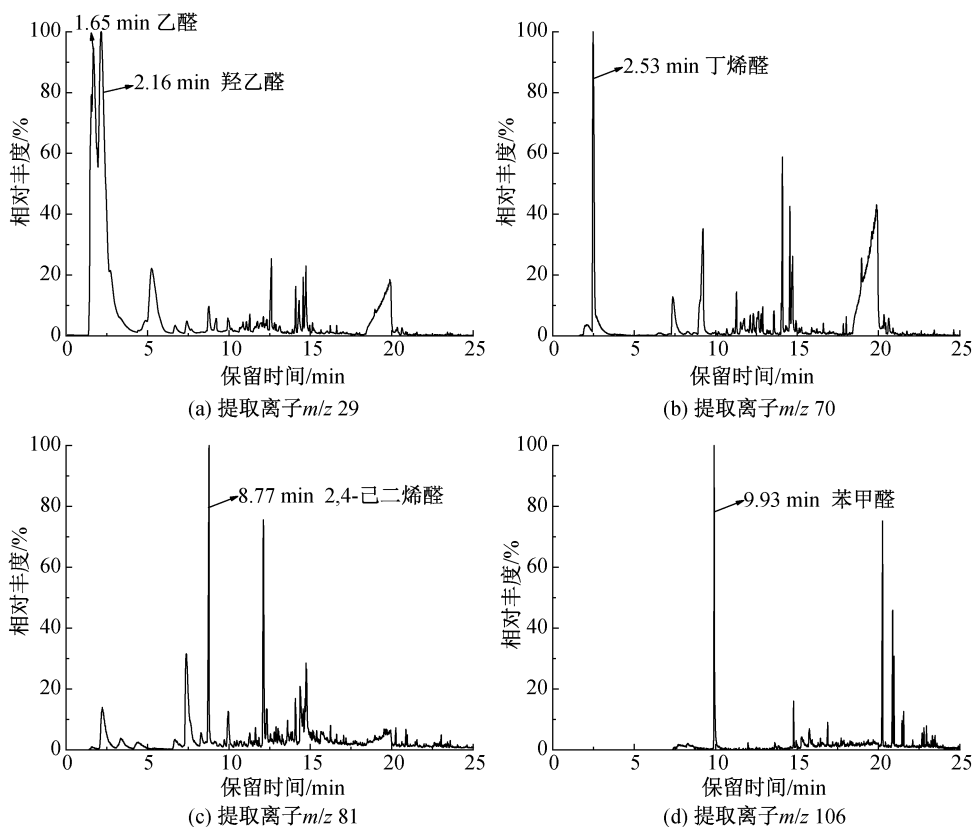


图 7 混合浆料浆纱样品裂解 TIC 中提取离子色谱图

PVA 的裂解特征组分,结合这 4 个组分质谱特征及提取离子色谱和保留时间可准确灵敏地鉴别浆纱棉织物中的低含量 PVA,检出低限达  $0.231 \mu\text{g}$ 。

c)该方法无需预处理浆纱棉织物样品可直接取样分析,样品瞬间裂解,可快速完成 PVA 的鉴别,纯棉织物及其他浆料的裂解产物中都没有乙醛、丁烯醛、2,4-己二烯醛和苯甲醛这 4 组分,不影响鉴别结果。

## 参考文献:

- [1] 刘荣荣,李松良,李国栋. PVA 退浆废水的生物降解及资源化研究[J]. 印染助剂, 2021, 38(10): 7-10.
- [2] 李少华,赵聪,朱谱新. 常见纺织浆料的生物降解性分析[J]. 产业用纺织品, 2011, 29(8): 29-31.
- [3] 李桂春,郭建生. PVA 检测中干扰因素的确定与排除[J]. 广西纺织科技, 2007, 36(1): 28-30.
- [4] 石煜,沈兰萍,宋红,等. PVA 浆料对纯棉纱上浆性能的影响研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(3): 19-23.
- [5] 肖大君. 低上浆率条件下经纱的可织性研究[D]. 西安: 西安工程大学, 2017: 2-3.
- [6] 钱柿汝,姚金龙,孙月玲,等. 色织物残留浆料的定性检测[J]. 印染, 2014, 40(18): 36-40.

- [7] 孙赫,傅宏俊,陈娇娇,等. 采用近红外光谱技术定性鉴别混合浆料中 PVA 的研究[J]. 天津工业大学学报, 2013, 32(1): 26-28.
- [8] 刘优昌,宁霞,商大伟,等. 纺织浆料中聚乙烯醇(PVA)含量测定方法探讨[J]. 中国纤检, 2010(18): 48-50.
- [9] 曹连平,王力民,刘江波,等. PVA 浆料定性测试最小量的探讨[J]. 染整技术, 2008, 30(4): 41-42.
- [10] Ghelardi E, Degano I, Colombini M P, et al. Py-GC/MS applied to the analysis of synthetic organic pigments: Characterization and identification in paint samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(5): 1415-1431.
- [11] Fu Y, Xiao Q, Zong S, et al. Characterization and quantitation study of ancient lacquer objects by NIR spectroscopy and THM-Py-GC/MS [J]. Journal of Cultural Heritage, 2020, 46: 95-101.
- [12] 董海峰,刘伟丽,高峡,等. 热裂解气相色谱-质谱联用技术在材料检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4299-4306.
- [13] 魏晓晓,张梅,刘伟丽. 热裂解气相色谱/质谱联用快速分析聚合物中添加剂[J]. 分析仪器, 2018(1): 204-207.
- [14] 汪杰,夏萌,张海江. 利用热裂解气相色谱-质谱对未知涂料中树脂的分析[J]. 合成材料老化与应用,

2022, 51(3): 57-59.

[15] Li Z, Tian X. Effects of divalent calcium ion on the flame retardancy and pyrolysis products of synthetic polyvinyl alcohol[J]. Journal of Applied Science and Engineering Innovation, 2020, 7(3): 125-131.

[16] Akoueson F, Chbib C, Monchy S, et al. Identification and quantification of plastic additives using pyrolysis-GC/MS: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145073.

[17] 尹喆, 徐红, 赵海浪, 等. Py-GC/MS 联用技术在纺织品限用物质检测中的应用[J]. 纺织检测与标准, 2022, 8(1): 5-10.

[18] 杨睿, 周啸, 罗传秋, 等. 聚合物近代仪器分析[M]. 第 3 版. 北京: 清华大学出版社, 2010: 124-125.

(责任编辑:张会巍)