



多组分染液浓度分析方法的建立与应用

秦寒¹, 范艳林², 张亚茹¹, 赵强强^{1,3}, 沈一峰^{1,3}

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;
2. 浙江俏尔婷婷服饰有限公司, 浙江绍兴 312300; 3. 浙江理工大学上虞工业技术研究院有限公司, 浙江绍兴 312300)

摘要: 染液中染料浓度的实时分析是实现染色过程可控、节能、高效的关键。以紫外-可见吸收光谱为基础, 分别采用最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法测定了二组分、三组分染液的浓度, 比较了不同方法的准确度和适用性。结果表明: 二组分染液分析时, 三种方法计算浓度与实际浓度线性关系较好, 准确度高; 当染液浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L 时, 三种方法的相对误差小于 2.15%, 其中最大吸收波长-联立方程法数据处理简单、实用性最好。三组分染液分析时, 三种方法的准确性均小于二组分染液, 准确性顺序为零交点比光谱-导数法、吸收光谱峰面积法、最大吸收波长-联立方程法。零交点比光谱-导数法在染料浓度 $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L 时, 相对误差为 1.30%~6.47%。

关键词: 紫外可见吸收光谱; 多组分浓度分析; 酸性染料; 比值导数法

中图分类号: TS193.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0284-08

Establishment and application of concentration analysis method for multi-component acid dye solution

QIN Han¹, FAN Yanlin², ZHANG Yaru¹, ZHAO Qiangqiang^{1,3}, SHEN Yifeng^{1,3}

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;
1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Zhejiang Qiaoer Tingting Clothing Co., Ltd., Shaoxing 312300, China;
3. Zhejiang Sci-Tech University Shangyu Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Shaoxing 312300, China)

Abstract: Real-time analysis of dye concentration in the solution is the key to achieving controllable, energy-saving and efficient dyeing process. Based on the UV-Vis absorption spectroscopy, the maximum absorption wavelength-simultaneous equation method, peak area method and ratio derivative method were used to determine the concentration of the dye in the two-component and three-component solutions. The accuracy and applicability of these three methods were compared. For the analysis of the two-component solution, the three methods exhibit a high accuracy, and the calculated concentration has a linear relationship with the actual concentration. The relative error was less than 2.15% when the concentration was $1.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L. The maximum absorption wavelength-simultaneous equation method is a preferred method because of the higher practicability and convenience. The accuracy of the three methods for the analysis of the three-component solution was less than that for the analysis of the two-component

收稿日期: 2018-11-02 网络出版日期: 2019-04-02

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21606206); 浙江省基础公益研究计划(LGG18B060001)

作者简介: 秦寒(1989-), 男, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 主要从事染整新技术方面的研究。

通信作者: 赵强强, E-mail: qqzh@zstu.edu.cn

solution. The order of accuracy of these three methods is as follows: the zero intersection ratio spectroscopy-derivative method, the peak area method, and the maximum absorption wavelength-simultaneous equation method. The relative error for the zero intersection ratio spectroscopy-derivative method ranged from 1.30% to 6.47% when the concentration was $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L.

Key words: UV-Vis absorption spectroscopy; multi-component concentration analysis; acid dye; ratio derivative method

0 引言

染色加工过程中,实时掌控染料的上染情况,不仅可优化生产效率,提升染色一次准确率,实现物料的精确控制与生产的节能高效,也可作为染色残液的回用与处理奠定基础^[1-2]。染液中染料浓度的测定,是掌控染料上染过程的关键,备受工业界与学术界关注^[3]。目前,常用的染料浓度测定方法,可分为色谱法和光谱法。色谱法包括高效液相色谱法^[4-7]、气相色谱法^[8-10]和高效液相色谱-串联质谱法^[11]等;光谱法包括紫外-可见分光光度法^[12-13]和荧光分光光度法等^[14]。色谱法在染液浓度分析时,存在检测耗时长、受流动相影响大、成本高、易出现峰型差等问题。荧光分光光度法要求染料有一定的荧光强度,而浓度较高时会产生自淬灭现象,使用范围有限。紫外-可见分光光度法不受待测物限制,无需引入其他试剂、预分离,具有操作方便、快捷灵敏、精确度高等优点^[15-16],最具有工业应用前景。

在溶液浓度测定时,紫外-可见分光光度法需要对吸收光谱数据计算处理,建立浓度与吸光度之间的关系。目前,最常用的计算处理方法有最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法等。汪晨^[17]采用最大吸收波长-联立方程法对二组分染液浓度进行分析;房文杰^[18]采用最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法对两组分活性染料进行染液浓度测定;朱昱等^[19]采用比值导数法测定了红色彩笔墨水中的曙红和酸性大红3R含量。但现有研究多集中于二组分染液浓度测定,三组分染液浓度分析应用的准确性与可靠性研究鲜有报道。

本文以酸性染料为例,选用紫外-可见分光光度法,采用最大吸收波长-联立方程法(θ 法)、吸收光谱峰面积法(μ 法)和比值导数法(比光谱-导数吸光度法(ψ 法)、零交点比光谱-导数吸光度法)三种计算方法分别对二组分、三组分染液进行浓度分析,比较了三种计算方法的适用性与准确度,以期建立高适用性的多组分染液浓度分析方法,为染料浓

度在线监测系统的建立提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

兰纳洒脱酱红 B、兰纳洒脱黄 2R、兰纳洒脱藏青 PA-01(工业级,亨斯迈纺织染化(中国)有限公司),紫外可见分光光度计(Lambda 35 型,美国珀金埃尔默公司)。

1.2 溶液配置

标准溶液:称取 0.40 g 染料稀释定容于 1 L 容量瓶中,配置成 0.40 g/L 单一组分的母液酱红 B、黄 2R 和藏青 PA-01。

溶液 A:选用适宜度数的移液管分别移取标准溶液 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、17.5、20.0、22.5、25.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,配置成浓度为 0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10 g/L 的单组份待测液。

溶液 B(二组分):一组分浓度固定为 0.02 g/L,另一组分浓度(变动)分别为 0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08 g/L。选用移液管移取 0.40 g/L 的固定组份母液 5.0 mL 于 100.0 mL 容量瓶中,依次加入另一组份母液 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、17.5、20.0 mL,用蒸馏水定容。

待测溶液:选用移液管定量量取若干酱红 B、黄 2R、藏青 PA-01 标准溶液,于 100.0 mL 容量瓶中定容,配置成多组分混合溶液,将溶液摇匀待测。

1.3 溶液紫外可见吸收光谱测定

测试条件:去离子水为参比溶液,波长扫描间隔为 1 nm,石英比色皿光程为 10 mm。扫描波长范围为 300~750 nm。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的建立

标准溶液 A 用于建立最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法浓度计算标准线性方程;标准溶液 B 用于建立比光谱-导数吸光度法(二组分染液)、零交点比光谱-导数吸光度法(三组分染液)

浓度计算标准线性方程。

2.1.1 最大吸收波长-联立方程法与吸收光谱峰面积法

溶液 A 对应的紫外可见分光光谱,如图 1 所示。由图 1 可知,酱红 B、黄 2R 和藏青 PA-01 单一组分最大吸光度 A_{\max} 对应的波长分别为 519、437、577 nm。吸收光谱峰面积法选取 $0.9 A_{\max}$ 对应的波长区间,则酱红 B、黄 2R、藏青 PA-01 区间分别为 [499 nm, 543 nm](X)、[412 nm, 452 nm](Y)、[552 nm, 606 nm](Z)。

根据不同浓度下最大吸收波长处的吸光度或 $0.9 A_{\max}$ 区间的曲线积分面积,建立其与浓度间的线性方程: $A = kC + b$ (R^2), $S = kC + b$ (R^2), 其中 A 为吸光度, S 为 $0.9 A_{\max}$ 波长下对应的吸光度积分区间面积, k 为斜率, C 为浓度, b 为截距值, R^2

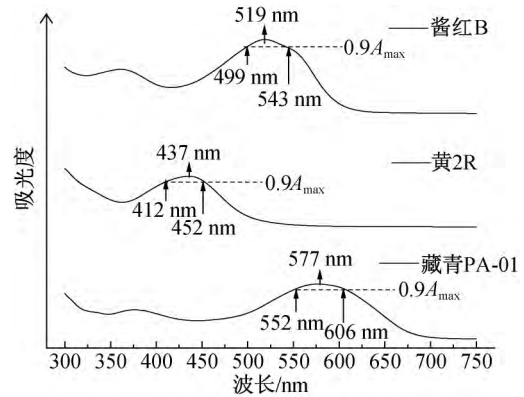


图 1 吸光度与波长的关系曲线

为相关性系数,三种染料对应的线性方程如表 1 和表 2 所示。根据线性方程,通过波长点对应的吸光度或积分区间对应的峰面积与浓度建立三元一次方程组,解方程即可得到各组分浓度。

表 1 最大吸收波长-联立方程法对应标准线性方程

参数	酱红 B			黄 2R			藏青 PA-01		
	519 nm	437 nm	577 nm	519 nm	437 nm	577 nm	519 nm	437 nm	577 nm
k	13.803	5.622	6.411	0.891	7.768	0.190	8.689	4.705	13.629
b	-0.029	-0.015	-0.029	0.002	-0.006	0.003	0.007	0.016	0.027
R^2	0.999	0.999	0.999	0.997	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999

表 2 吸收光谱峰面积法对应标准线性方程

参数	酱红 B			黄 2R			藏青 PA-01		
	区间 X	区间 Y	区间 Z	区间 X	区间 Y	区间 Z	区间 X	区间 Y	区间 Z
k	584.042	221.940	336.546	40.630	300.021	10.792	395.253	196.635	716.230
b	-1.260	-0.605	-1.267	0.097	-0.217	0.333	0.333	0.613	1.172
R^2	0.999	0.999	0.999	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

2.1.2 比值导数法

2.1.2.1 比光谱-导数吸光光度法

溶液 B 吸光度除以相对干扰组分吸光度值(干扰组分为 0.02 g/L)得到吸光度比值,再将其对波长求一次导数,得到比值导数-波长曲线(一阶比值导数)如图 2 所示。

某波长下,不同浓度对应的比值导数值与浓度间的线性方程为 $Y = kC + b$ (R^2), 其中 Y 为吸光度, k 为斜率, C 为浓度, b 为截距值, R^2 为相关性系数。选取比值导数值较大的波长点为计算波长点,其中图 2(a-f)波长点分别为 512、397、451、614、410、553 nm。浓度计算线性方程,如表 3 所示。

2.1.2.2 零交点比光谱-导数吸光光度法

溶液吸光度数据除以相对应干扰组分 I 吸光度

(单一干扰组分 I 为 0.02 g/L)并对波长求一次导数,可得到比值导数,此时,比值导数只与组分 II、III 浓度有关,而当干扰组分 II 对应比值导数为 0 时,比值导数值则只与待测组分 III 浓度有关。如图 2(a)和(f),黄 2R 均为干扰组分,图 2(a)酱红 B 染料比值导数为 0 对应的波长点为 361、424、558、708 nm,而图 2(f)中 558 nm 比值导数值较大,于是选用 558 nm 作为零交点比光谱-导数吸光光度法中藏青 PA-01 浓度计算点。同理,图 2(a)中 602 nm 作为酱红 B 浓度计算点。由图 2(b)和图 2(d)可以得到,选用图 2(b)中 450 nm 作为零交点比光谱-导数吸光光度法中黄 2R 浓度计算点。浓度计算线性方程,如表 4 所示。

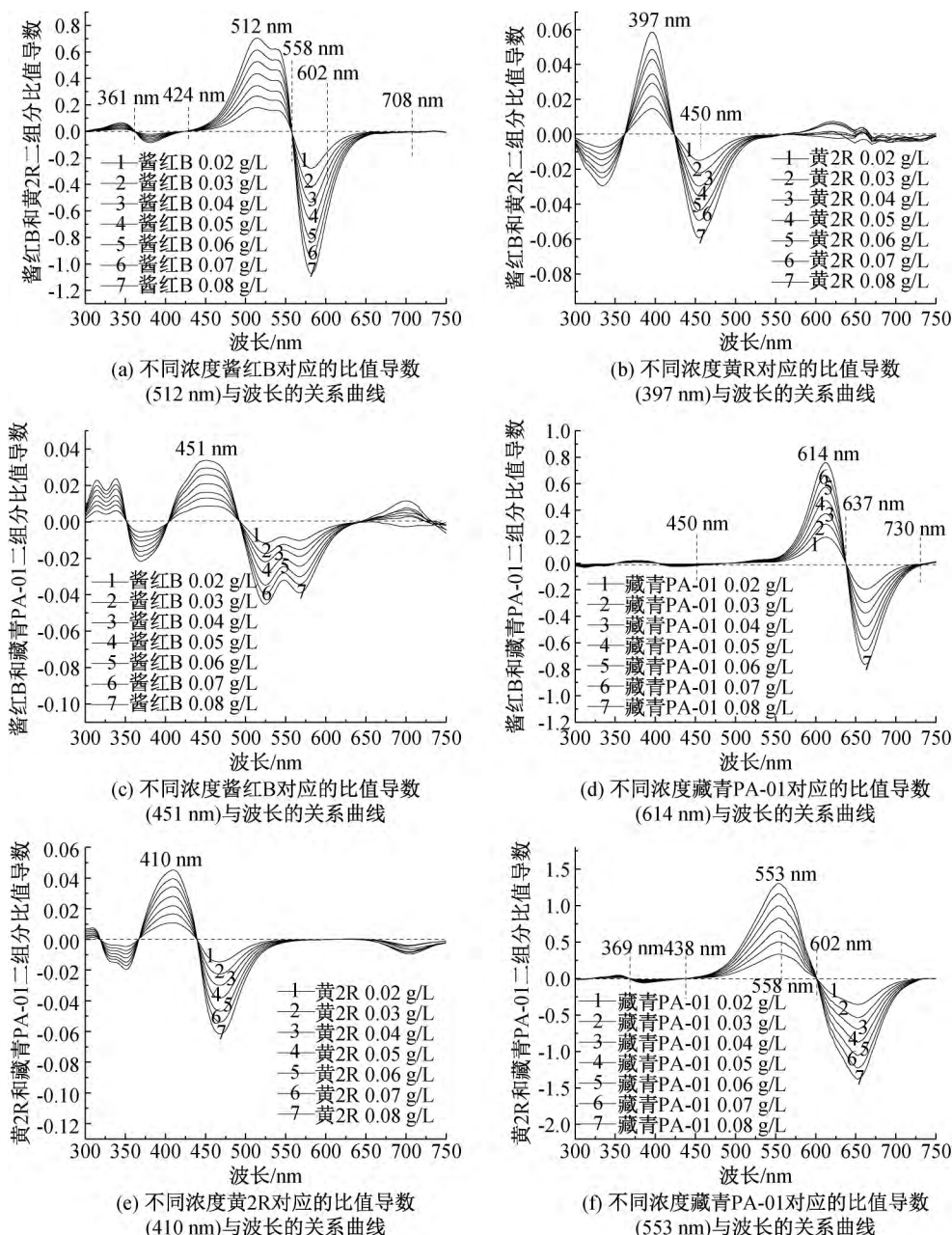


图 2 混合二组分比值导数与波长的关系曲线

表 3 比光谱-导数吸光光度法对应标准线性方程

参数	酱红 B 和黄 2R 混合		酱红 B 和藏青 PA-01 混合		黄 2R 和藏青 PA-01 混合	
	512 nm	397 nm	451 nm	614 nm	410 nm	553 nm
<i>k</i>	8.691	0.708	0.420	9.332	0.576	16.316
<i>b</i>	0.002	0.000	0.000	0.008	0.000	0.008
<i>R</i> ²	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999

表 4 零交点比光谱-导数吸光光度法对应标准线性方程数值

参数	酱红 B、黄 2R 和藏青 PA-01 三组分混合		
	602 nm	450 nm	558 nm
<i>k</i>	-7.675	-0.691	16.070
<i>b</i>	0.001	0	0.009
<i>R</i> ²	0.999	0.996	0.999

2.2 二组分混合染液浓度分析

配置不同比例的二组分溶液,采用上述三种方法计算得到实测浓度,建立实配浓度与实测浓度间的线性关系图,如图 3 所示。由图 3 可以看出,三种方法计算的待测组分浓度在 $1.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L 时,实测值与实配值线性相关性较好。说明三种计

算方法在二组分浓度分析时,均具有较高的准确性。由于二组分染液中染料种类较少,紫外光谱之间的叠加有限,吸光度间的干扰较易排除。在线性关系中,斜率 k 值对应于计算方法的实测浓度与实配浓度的比值,即相对误差为 $(1-k) \times 100\%$ 。可以看出,最大吸收波长法-联立方程法的相对误差值在 2.15% 以内,吸收光谱峰面积法相对误差在 0.42% 以内,比光谱-导数吸光光度法误差在 0.44% 以内。

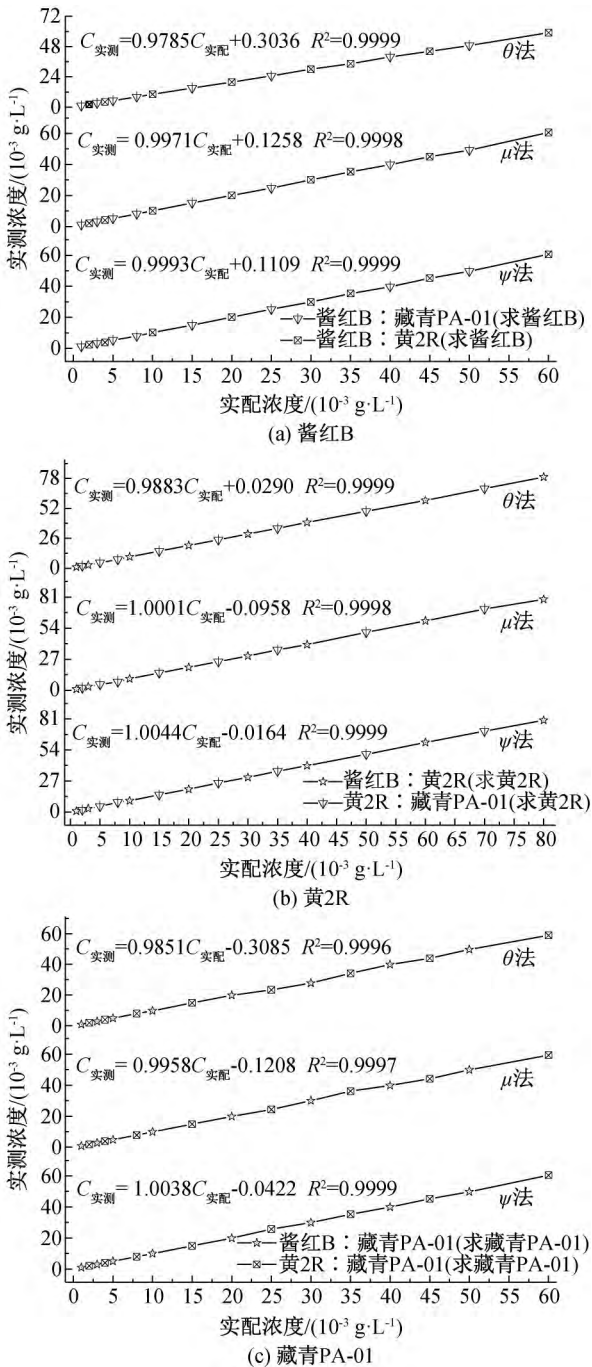


图3 二组分染料实测浓度与实配浓度间的关系

故比光谱-导数吸光光度法准确性较高,同时由于线性关系存在,可以通过相关系数的调整实现浓

度的准确测量。

2.3 三组分混合染液浓度分析

待测三组分染液中各组分的浓度比例,如表5所示。三种计算方法所得的实测浓度值如图4—6所示。

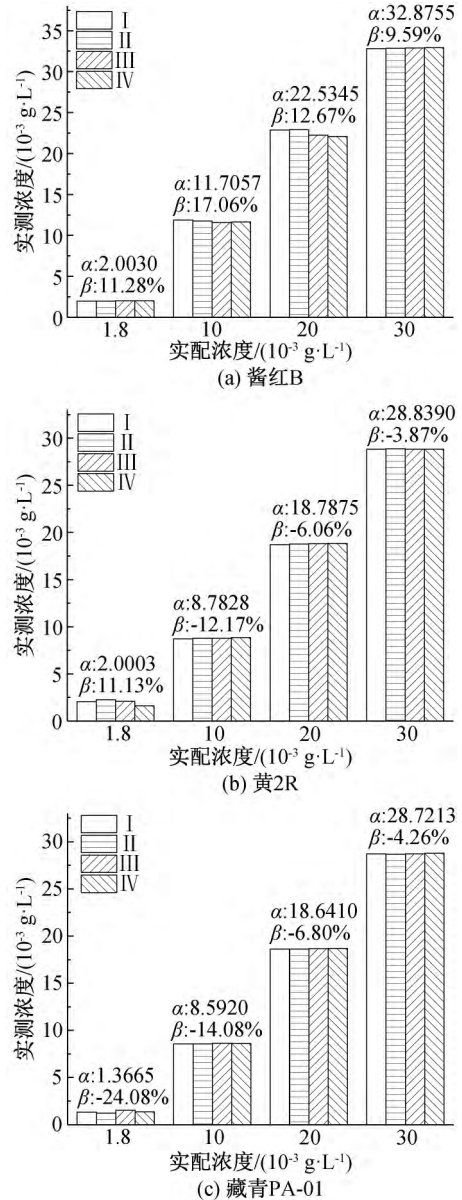


图4 实测浓度柱状图(最大吸收波长-联立方程法)

注: α 为不同比例对应的实测浓度均值; β 为均值的相对误差

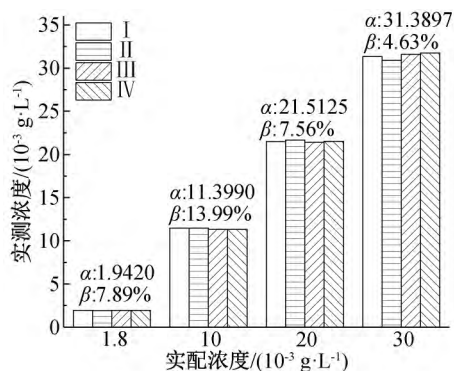
2.3.1 最大吸收波长-联立方程法浓度分析

采用最大吸收波长-联立方程法计算所得实测值,如图4所示。由图4可知,与二组分染液计算对比,三组分染液浓度分析时最大吸收波长-联立方程法准确度下降,其相对误差在 3.87% 以上,浓度为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ 时,相对误差高达 24.08%。三种染料吸收光谱的叠加导致计算方法的准确性下降。对

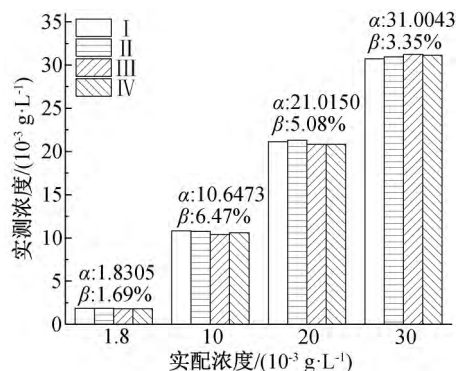
表 5 待测三组分染液的配方

染料类别	浓度/(g·L ⁻¹)	I	II	III	IV
酱红 B	1.8×10 ⁻³	1 _{st} :25:25	1 _{st} :20:20	1 _{st} :10:10	1 _{st} :5:5
	1.0×10 ⁻²	1 _{st} :3:1	1 _{st} :3:2	1 _{st} :1:3	1 _{st} :2:3
	2.0×10 ⁻²	2 _{st} :3:2	2 _{st} :3:1	2 _{st} :2:3	2 _{st} :1:3
	3.0×10 ⁻²	3 _{st} :1:1	3 _{st} :2:2	3 _{st} :2:1	3 _{st} :1:2
黄 2R	1.8×10 ⁻³	25:25:1 _{st}	20:20:1 _{st}	10:10:1 _{st}	5:5:1 _{st}
	1.0×10 ⁻²	3:1:1 _{st}	3:2:1 _{st}	1:3:1 _{st}	2:3:1 _{st}
	2.0×10 ⁻²	3:2:2 _{st}	3:1:2 _{st}	2:3:2 _{st}	1:3:2 _{st}
藏青 PA-01	1.8×10 ⁻³	25:25:1 _{st}	20:20:1 _{st}	10:10:1 _{st}	5:5:1 _{st}
	1.0×10 ⁻²	3:1:1 _{st}	3:2:1 _{st}	1:3:1 _{st}	2:3:1 _{st}
	2.0×10 ⁻²	3:2:2 _{st}	3:1:2 _{st}	2:3:2 _{st}	1:3:2 _{st}
	3.0×10 ⁻²	1:1:3 _{st}	2:2:3 _{st}	2:1:3 _{st}	1:2:3 _{st}

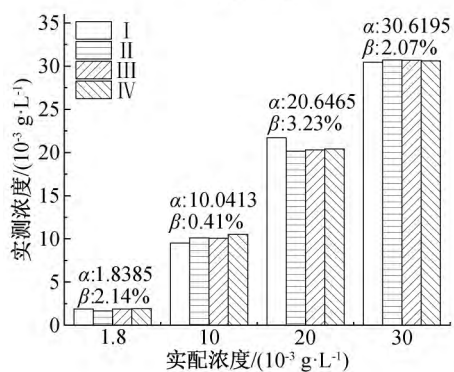
注：“st”为待测组分对应的浓度比例。例如，酱红 B:黄2R:藏青 PA-01 比例为 1_{st}:25:25 时，1_{st}对应的溶液浓度 1.8×10⁻³ g/L。



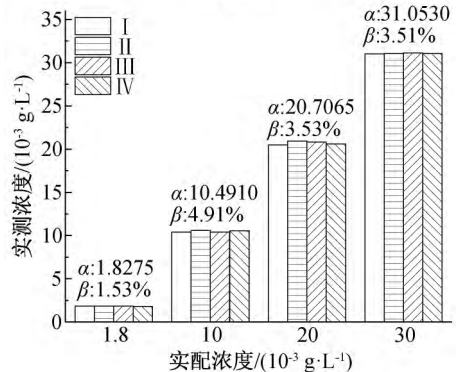
(a) 酱红 B



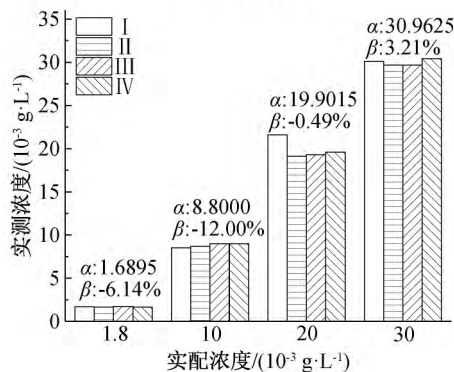
(a) 酱红 B



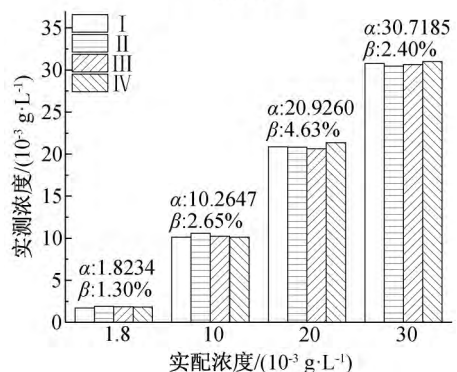
(b) 黄 2R



(b) 黄 2R



(c) 藏青 PA-01



(c) 藏青 PA-01

图 5 实测浓度柱状图(吸收光谱峰面积法)

图 6 实测浓度柱状图(零交点比光谱-导数吸光度法)

比不同组份的计算准确性可知:红色染料的实测值偏大,相对误差均在9.59%以上;藏青组分的实测值均低于实配值,随着浓度的增大,准确性稍有提升;黄色组分的准确性最好,相对误差在12.17%以下。图1中各组分染料吸收光谱曲线可知,红色染料的最大吸收波长介于黄色与藏青染料之间,故在计算时黄色、藏青组分均会对其产生干扰,导致计算的准确性下降;红色与藏青组分吸收光谱的主峰位置较近,光谱叠加较多,从而引起红色组分对藏青组分的干扰相对大于黄色组分。

2.3.2 吸收光谱峰面积法浓度分析

采用吸收光谱峰面积法计算所得实测值,如图5所示。由图5可知,三种组分的计算相对误差均小于14.00%,明显优于最大吸收波长-联立方程法。相对于最大吸收波长-联立方程法,吸收光谱峰面积法采用了更多的光谱数据,能够更好地反映波长对光谱的影响,从而准确性提高。计算黄色组分时,不同浓度下的相对误差均小于3.23%,与二组分溶液计算时相当;计算红色组分时,相对误差在4.63%~13.99%范围内;计算藏青组分时,浓度为 $2.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L时,相对误差小于3.21%,浓度为 1.8×10^{-3} g/L时,相对误差为6.14%。染料种类对计算准确性的影响与使用最大吸收波长-联立方程法时一致,这是由于两种方法的计算均基于吸光度的加和性,均采用浓度与吸光度数值间的关系,解三元一次方程得到浓度值,故各组分间的光谱叠加干扰相同。

2.3.3 零交点比光谱-导数吸光光度法浓度分析

采用零交点比光谱-导数吸光光度法计算所得实测值,如图6所示。由图6可知,三组分染液实测值准确度进一步提升,相对误差均在6.47%以下,但仍大于二组分染液。三组分染液浓度分析时,零交点比光谱-导数吸光光度法克服了组分间吸收光谱相近引起的干扰及吸光度非等位叠加,相对于其他两种方法的计算精确度有一定的提高。与二组分染液相比,三组分染液光谱数据处理时,较多的组分限制了波长的选择范围,导致波长对应的导数数值较小,进而计算准确度下降。

3 结论

本文选用紫外-可见分光光度法,采用最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法三种浓度计算方法,对酸性染料二组分、三组分染液中各组分的浓度进行了分析,得出以下结论:

a)基于紫外可见光吸收光谱的三种计算方法,均可建立相关性较高的浓度计算标准线性方程。

b)三种计算方法分析二组分染液时,实测浓度与实际浓度具有良好的线性关系,三种方法的准确性相差不大,其中比值光谱法准确性最高。溶液浓度在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L时,三种方法的相对误差均可控制2.15%以下。由于线性关系的存在,可通过相关系数的调整进一步提高准确性。考虑到计算方法的方便性,最大吸收波长-联立方程法最具实用性。

c)三组分染液分析时,由于各组分紫外吸收光谱间的叠加,导致三种计算方法的准确性均小于二组分染液,料浓度计算准确性顺序为零交点比光谱-导数吸光光度法、吸收光谱峰面积法、最大吸收波长-联立方程法。采用零交点比光谱-导数吸光光度法,浓度为 $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L的溶液,相对误差可控制6.50%以下,该方法可用于三组分染液浓度分析。

参考文献:

- [1] 胥朝阳,王晨晨.基于可持续发展的印染业环境成本控制研究[J].武汉纺织大学学报,2016,29(2):8-11.
- [2] 贾艳萍,姜成,郭泽辉,等.印染废水深度处理及回用研究进展[J].纺织学报,2017,38(8):172-180.
- [3] 靳晓松,屠天民,张明明.染料浓度在线监测技术[J].印染,2012,38(14):50-53.
- [4] 叶梦妮,邵敏.蚕丝纤维表层酪氨酸含量及其与活性染料染色性能的关系[J].浙江理工大学学报,2015,33(5):596-600.
- [5] 王海瑞,陈少波,徐振东.高效液相色谱法同时测定染发剂中10种染料组分[J].分析测试技术与仪器,2018,24(1):28-33.
- [6] 李兰,刘俊,王丰.高效液相色谱-二极管阵列检测器法测定胶囊壳中20种禁用工业染料[J].分析化学,2016,44(7):1112-1118.
- [7] 丁燕,邵建中,邵敏.高效液相色谱研究C.I.Reactive Blue194的水解性能[J].浙江理工大学学报,2011,28(3):328-332.
- [8] 胡灿,朱军,石慧霞,等.纤维染料分析方法的研究进展[J].色谱,2017,35(2):143-149.
- [9] 朱然,张旭龙,王吉德,等.气相色谱法测定染发剂中13种染料及杂质[J].理化检验(化学分册),2012,48(5):526-529.
- [10] 朱英,杨艳伟,李静.气相色谱-质谱法同时测定氧化型染发剂中的多种染料中间体[J].色谱,2005,23(5):566.

- [11] 邵超英, 秦婷, 孙多志, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定染发剂中11种苯胺和苯酚类染料[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 781-782.
- [12] 蒋德敏, 黄美英, 方荣美, 等. 分光光度法测定水样中偶氮染料刚果红[J]. 分析实验室, 2017(3): 264-268.
- [13] 朱同贺, 陈思浩, 楼建中, 等. 一种光度法测定双组分染料浓度的方法研究[J]. 化学世界, 2013, 54(11): 652-655.
- [14] 姜红. 荧光分光光度法无损检验纤维上的染料[J]. 印染助剂, 2004, 21(6): 49-50.
- [15] Sohrabi M R, Mirzabeygi V, Davallo M. Use of continuous wavelet transform approach for simultaneous quantitative determination of multicomponent mixture by UV-Vis spectrophotometry[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 201(8): 306-314.
- [16] 缪宏超, 陈远洋, 赵连英, 等. 负载氧化物的羊毛活性炭对模拟染料废水吸附效果[J]. 纺织学报, 2017, 38(2): 146-151.
- [17] 汪晨. 紫外-可见光谱技术在连缸染色浓度分析中的应用研究[D]. 杭州: 中国计量学院, 2013: 17-18.
- [18] 房文杰. 染液中染料组分的浓度分析[D]. 上海: 东华大学, 2011: 49-53.
- [19] 朱昱, 史晓凡, 王俭, 等. 比值光谱-导数分光光度法同时测定红色彩笔墨水中的曙红和酸性大红 3R[J]. 光谱仪器与分析, 1997(2): 19-21.

(责任编辑:刘国金)