文章编号:1004 - 7964(2003)06 - 0023 - 03

皮革染色加脂废液中染料含量检测方法的研究

林芳,戴金兰,张廷有*
(皮革化学与工程教育部重点实验室(四川大学),四川 成都 610065)

摘　要:模拟皮革染色加脂废液,探索采用可见分光光度法测定废液中染料含量的可行性。并用实际的染色加脂废液进行验证。结果表明:染色加脂时,若加脂剂吸收较好,废液中油脂的含量低,从而在可见光区吸光度很小,而染料的吸光度相对较高,可用可见分光光度法监测皮革染色加脂废液中染料的含量。若废液中染料的含量太低或加脂剂吸收太差,加脂剂的吸光度对染料吸光度的影响不能忽略,则不能用该方法监测废液中染料的含量。

关键词:皮革;染色加脂;测试
中图分类号:TS57　　**文献标识码**:A

Study of Testing Method of Dye Amount in Leather Dyeing and Fat-liquoring Wastewater

LIN Fang, DAI Jin-lan, ZHANG Ting-you
(Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering (Sichuan University), Ministry of Education, Chengdu 610065, China)

Abstract: Leather dyeing and fat-liquoring wastewaters were imitated to find out whether it was feasible to use visible spectrometry in testing dyes amount in effluent. Wastewaters from practical dyeing and fat-liquoring were used to verify the result. The result shows that if fatliquor agents completely absorbed and their absorbance can be omitted compared to dyes', visible spectrometry can be used to test dyes amount in waste liquor. This method isn't proper if the amount of dyes was too low in spent liquor or fatliquor agents were absorbed poorly.

Key words: leather; dyeing and fat-liquoring; determine

随着社会对可持续发展的紧迫需要,以及皮革工业污染严重的现实,皮革行业正面临着严峻的挑战,清洁化生产的呼声越来越高[1,2,3]。在皮革生产中,大量使用油脂和染料,废液中大量的油脂和色度引起的环境污染十分严重[4],因而,采用各种各样的助剂以促进油脂与染料的吸收的研究不断出现。但如何定量地判断染色加脂废液中油脂和染料的量是一件很困难的事。鉴于染色加脂废液中各组分分离的困难,以及中性盐、各种复鞣材料等物质的干扰。本实验尝试用分光光度法估价废液中染料的量,以评判染料的吸收情况。

本实验以染红色(酸性大红、直接耐晒红)及染黑色(ATT、直接耐晒黑)为研究对象,采用磺化型、硫酸酯化以及合成加脂剂加脂,分析了油脂对测试方法的影响。

1　试验

1.1　主要材料和设备

酸性大红,工业品;酸性耐晒红,工业品;ATT,工业品;直接耐晒黑,工业品;实验室配制;高吸收染色加脂助剂,自制;Trumpler OST,工业品;Trumpler EZR,工业品;ST 加脂剂,工业品;L - 3,工业品;磺化鱼油,工业品;ST 加脂剂,工业品;Trumpol RD,工业品;722 型光栅分光光度计,上海第三分析仪器厂;杜式转鼓 Φ120cm,锡山市矿山皮机厂。

1.2　试验方案

1.2.1　模拟染料、加脂废液的吸光度测定

收稿日期:2003 - 08 - 20
基金项目:国家高新技术研究发展计划(国家"863"项目)(2001AA647020)
第一作者简介:林芳,女,1980 年生,硕士生
*通讯联系人

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

本实验模拟染红色与黑色两种方案,液比为 1,红色染料总用量为 2 %(以蓝湿皮重计,下同),黑色染料总用量为 3 %,加脂剂总用量为 20 %;假定染料的吸收率为 90 %,加脂剂的吸收率为 80 %。稀释一定倍数(此实验选定为 50 倍)以便于测定。用可见分光光度计在 330 - 800nm 波长范围内以 10nm 为间隔进行扫描,并做吸收光谱曲线,以确定吸收峰的位置。染料及加脂剂的配方见表 1。

1.2.2 皮革的染色加脂

取 4 张猪蓝湿皮对剖,分别编号为 1_a、1_b、2_a、2_b、3_a、3_b,4_a和 4_b。具体工艺如下:

蓝皮称重

铬复鞣	液比	1.0	
	KMC - 1	4 %	180min
	温度	38 ℃	
排液			
中和:	液比	1.5	
	温度	常温	
	中和复鞣剂	2 %	
	小苏打	0.8 %	60min
	pH 值	5.8	
水洗			
复鞣:	液比	1.0	
	温度	40 ℃	
	CAR - 1	1.5 %	
	CAR - 2	1.5 %	40min
	荆树皮栲胶	2.0 %	90min
	pH 值	5.2	
水洗			
助剂处理(仅针对 3_b与 4_b)			
	液比	1.0	
	温度	38 ℃	
	高吸收染色加脂助剂	2.0 %	60min
排液			

染色/加脂 操作按常规方法进行,各种方案见表 1

1.2.3 染色/加脂废液的吸光度测定

将以上 8 组的染色/加脂废液(染色/加脂后)稀释一定的倍数(此实验选定为 50 倍)以便于测定,用可见分光光度计在 330 - 800nm 波长范围内以 10nm 为间隔进行扫描,并做吸收光谱曲线,以确定染色加脂废液中染料与加脂剂的吸收光谱有无变化,进而确定染料的测试波长。

表 1 各猪皮染色/加脂配方及总用量

Tab. 1 The formulation and amoant of pig skins' dyeing/fat-liquoring

编号	配方	总用量
1_a	酸性大红:直接耐晒红 = 2:3	2 %
1_b	加脂剂 Ⅰ	20 %
2_a	ATT:直接耐晒黑 = 2:3	3 %
2_b	加脂剂 Ⅱ	20 %
3_a,3_b	酸性大红:直接耐晒红 = 2:3	2 %
	加脂剂 Ⅰ	20 %
4_a,4_b	ATT:直接耐晒黑 = 2:3	3 %
	加脂剂 Ⅱ	20 %

注:加脂剂 Ⅰ的配方为:Trumpler OST 10 %, Trumpler EZR 6 %, ST 加脂剂 4 %

加脂剂 Ⅱ的配方为:L - 3 6 %, 磺化鱼油 4 %, ST 加脂剂 4 %, Trumpol RD 4 %

2 结果与讨论

图 1 与图 2 是模拟染色加脂废液的吸收光谱曲线。

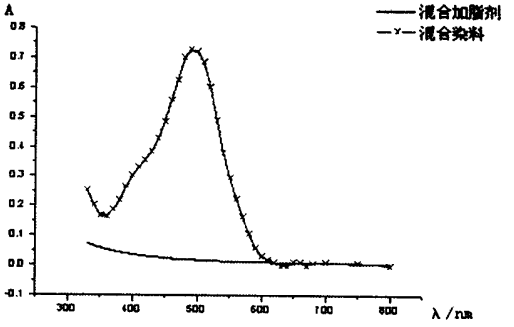

图 1 红色染料与加脂剂 Ⅰ的吸收光谱曲线

Fig. 1 The absorbing curve of mixture solution of red dyestuff and fat - liquoring agent(Ⅰ)

图 1 是红色染料与加脂剂 Ⅰ的吸收光谱曲线。图 2 是黑色染料与加脂剂 Ⅱ的吸收光谱曲线。从这两个图中可以看出,染料在 450nm 以上都有一个或两个吸收峰,而加脂剂在可见光区没有吸收峰,且其吸光度随波长的增加而递减,在 450nm 以后几乎不变。由图中可以看出,在染料的吸收峰处加脂剂的吸光度与染料相比可以忽略不计。因此,在该情况下可以在染料的最大吸收波长处测定染色加脂废液的吸光度,从而用比色法测定染料的含量。

图 3 是红色染料原液及加酸固定前后的吸收光谱曲线,图 4 是黑色染料原液及加酸固定前后吸收光谱曲线;图 5 是加脂剂 Ⅰ的原液及加脂酸固定前

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

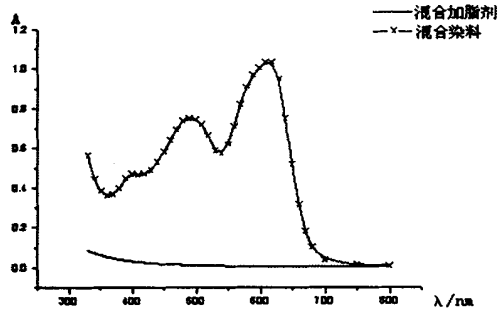

图 2　混合黑色染料与加脂剂 II的吸收光谱曲线

Fig. 2 The absorbing curve of mixture solution of black dyestuff and fat - liquoring agent(II)

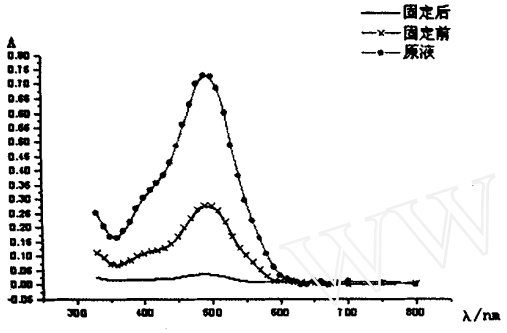

图 3　染料原液及染色废液酸固定前后吸收光谱曲线

Fig. 3 The absorbing curve of dyestuff solution before and after (fixed and unfixed) dye

后的吸收光谱曲线 ,图 6 是加脂剂 II的原液及加脂酸固定前后的吸收光谱曲线。

从图 5 与图 6 中可以看出 ,加脂剂的原液及加脂废液酸固定前后的吸收光谱没有发生明显的变化 ,在可见光区吸收很小。从图 3 中可以看出 ,染色废液与原液相比 ,吸收光谱曲线没有发生明显的变化。图 4 中黑色染料的原液与加酸固定后的废液在 490nm 与 615nm 处都有一个吸收峰 ,但加酸固定后两个峰的相对强度发生了变化。因此可以用原液的最大吸收波长或重新扫描废液以确定最大吸收波长 ,从而用比色法测定染料的含量。

图 7 是染色加脂方案 3a 与 3b 废液的吸收光谱曲线。图 8 是染色加脂方案 4a 与 4b 废液的吸收光谱曲线。

从图 7 中可以看出 ,两条吸收光谱曲线基本上保持了原液的特征 ,因此可以选择最大吸收波长比色测定废液中染料的含量。在图 8 中的 4b 方案曲线完全没有染料吸收峰的特征 ,而呈现油脂吸收光

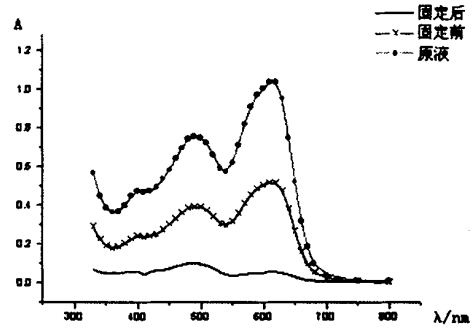

图 4　染料的原液及染色废液酸固定前后吸收光谱曲线

Fig. 4 The absorbing curve of dyestuff solution before and after dye

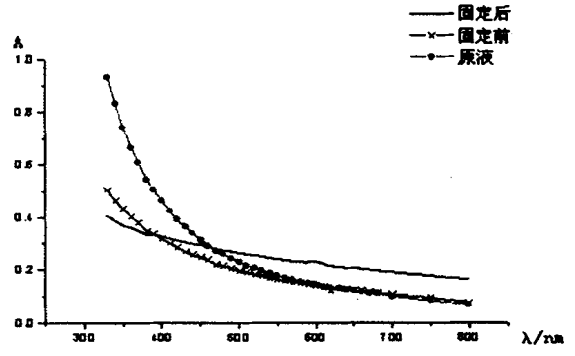

图 5　加脂剂 I的原液及加脂废液酸固定前后的吸收光谱曲线

Fig. 5 The absorbing curve of the solution after fated (fixed and unfixed)

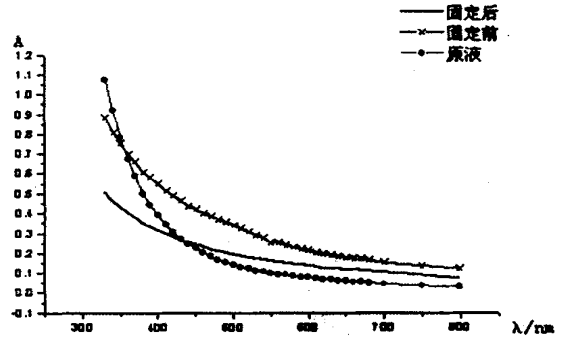

图 6　加脂剂 II的原液及加脂废液酸固定前后的吸收光谱曲线

Fig. 6 The absorbing curve of the solution after fated (fixed and unfixed)

谱曲线的特征。这是由于废液中染料的含量极低 ,测得的吸光度主要是加脂剂的贡献 ,这自然不能再使用比色法测定废液中染料的　　(下转第 29 页)

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

色差 ,同色异谱指数就是表示这种改变光源而造成色差改变的程度。同色异谱现象的原因是二个色样具有不同的反射率曲线或透过率曲线。同色异谱效应可以由于改变色度观察者条件或改变照明体而造成 ,但前者一般影响很小 ,主要是考虑照明条件改变而导致的同色异谱效应 ,用同色异谱指数来定量表示同色异谱效应的程度。因此 ,选择配方时 ,必须考虑同色异谱指数 ,一般在充分考虑了色差条件后 ,要选择多光源下同色异谱指数最小的配方 ,这对于减少光源色变、减少与客房户的颜色纠纷、减少退货有重要意义。

4.3　打样

用理论预报配方对皮样进行染色 ,并与标样进行对比 ,如果与标样的色差在可接受范围内 ,则可以通过。如果色差不符合要求 ,但色差不大 ,可凭经验对配方略加调整。若色差较大 ,需要调整的染料量较多 ,则采用配方修正程序对未达标的试样作进一步的修正 ,尽量减少与标样之间的色差 ,得到修正配方 ,继续打小样 ,直到符合要求。

5　结论

将计算机测色配色系统应用于皮革染色中部分代替人工配色辅助打样是可行的。在运用过程中 ,应严格规范工艺处方及操作规程 ,尽量减少各种误差 ,可大大提高初次预测处方的准确性 ,即使初次处方不够准确 ,经过 1～2 次矫正后 ,色差基本上可以达到要求。

参考文献

[1]张红鸣 ,徐捷. 工业产品着色与配色技术[M]. 北京 :中国轻工业出版社 ,1999. 122 - 123.

[2]张丽娟. 电脑测色配色在纺织工业中的应用 (1) [J]. 印染 ,1995 , 21(2) :20 - 22.

[3] Ravichandran. Colour Matching - The Computer Solutions [J]. Colourage , 1998 , 45(7) :23 - 28.

[4] 张丽娟. 电脑测色配色在纺织工业中的应用 (2) [J]. 印染 ,1995 , 21(3) :19 - 21.

[5] 金远同 ,李勤 ,黄唯炜 ,等. 测色配色 CAD 应用手册[M]. 北京 :中国纺织出版社 ,2001. 22 - 27

(上接第 25 页)

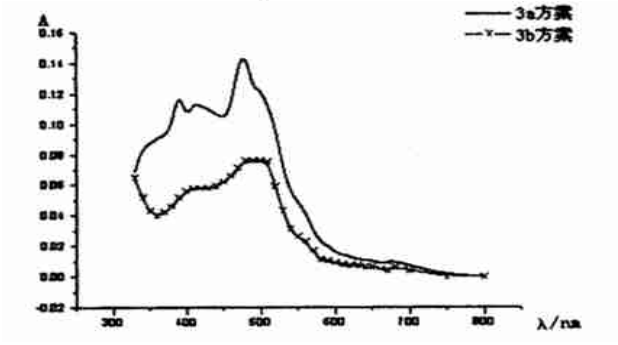

图 7　染色加脂方案 3a 与 3b 废液的吸收光谱曲线

Fig. 7 The absorbing curve of 3a and 3b dye and fat - liquoring's waste liquor

残存量。代表 4a 方案的曲线在 490nm 略有染料吸收峰的特征 ,但油脂的干扰大 ,因此也不能用比色法测定废液中染料的含量。

3　小结

染色加脂时 ,若加脂剂的吸收较好 ,废液中油脂的含量低 ,从而在可见光区吸光度很小 ,而染料的吸光度相对较高 ,可用可见分光光度法监测皮革染色加脂废液中染料的含量。若废液中染料的含量太低或加脂剂吸收太差 ,加脂剂的吸光度对染料吸光度

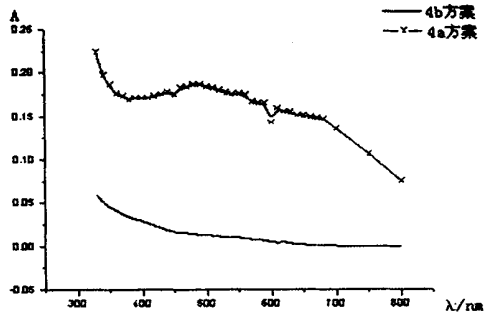

图 8　染色加脂方案 4a 与 4b 废液的吸收光谱曲线

Fig. 8 The absorbing curve of 4a and 4b dye and fat - liquoring's waste liquor

的影响不能忽略 ,则不能用该方法监测废液中染料的含量。

参考文献

[1]张宗才 ,戴红. 皮革清洁技术与环境[J]. 皮革科学与工程 ,1997 ,7(1) :24 - 28.

[2]戴红 ,张宗才. 制革清洁技术与环境(III) [J]. 皮革科学与工程 ,1997 ,7(1) :26 - 29.

[3]戴金兰 ,张廷有 ,王政 ,等. 高吸收染色加脂助剂的应用研究[J]. 皮革科学与工程 ,2003 ,13(5) :42 - 45.

[4]陆忠兵 ,石碧. 消除制革废水污染的研究进展[J]. 皮革科学与工程 ,2000 ,10(4) :19 - 22.

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net