

文章编号: 1672-8785(2015)09-0030-05

棉麻纤维的中红外光谱的特异性探索

耿 响^{1,2} 桂家祥³ 刘秀红¹ 周丽萍³ 祝建新¹

(1. 江西出入境检验检疫局综合技术中心, 江西南昌 330038 ;

2. 江西省红外光谱应用工程技术研究中心, 江西南昌 330038 ;

3. 江西出入境检验检疫局, 江西南昌 330038)

摘 要: 棉、麻纤维鉴别是纺织纤维定性分析的一个难点。它对检测人员的要求高, 且检测结果易受人为因素影响。通过用相关分析法和峰强比值法对棉、麻的中红外光谱与反映棉、麻晶体结构的结晶度和取向度指标进行综合分析, 得到了棉和麻的特征光谱和基准光谱。由于棉、麻的取向度存在显著差异, 选取取向度的中红外特征波长, 然后通过回归分析, 得到了取向度与棉、麻中红外光谱的回归方程。该回归方程即可对棉、麻进行区分。该方法简便、快速、无损而且环保, 无纺织背景的检测人员也可在 1~2 min 内得到检测结果。研究结果表明, 该方法可有效简化棉、麻鉴别实验, 从而提高工作效率。

关键词: 中红外; 结晶度; 取向度; 峰强比值法; 相关分析法

中图分类号: TN219 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2015.09.007

Study of Specificity of Mid-infrared Spectra of Cotton and Linen Fabric

GENG Xiang^{1,2}, GUI Jia-xiang³, LIU Xiu-hong¹, ZHOU Li-ping¹, ZHU Jian-xin¹

(1. Technical Center of Inspection and Quarantine, Jiangxi Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330038, China;

2. Jiangxi Province Engineering Research Center of the Application of Infrared and Near-infrared Spectrometry, Nanchang 330038, China;

3. Jiangxi Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang 330038, China)

Abstract: Identification of cotton and linen fabric is difficult in the qualitative analysis of textile fibers. Its request to testers is high and its test result is easy to be affected by artificial factors. Through comprehensive analysis of the mid-infrared spectra of cotton and linen and the crystallinity and orientation degree which reflect the crystal structures of cotton and linen by the methods of correlation analysis and peaks' intensity ratio, the characteristic spectra and reference spectra of cotton and linen are obtained. Because there is a significant difference between cotton and linen in orientation degree, the mid-infrared characteristic wavelength of orientation degree is selected. Then, through regression analysis, the regression equation for orientation degree and mid-infrared spectra of cotton and linen is obtained. The regression equation can be used to identify cotton and linen. The method is simple, convenient, nondestructive and environmental. A test person even without any textile knowledge can complete the test in 2 minutes

收稿日期: 2015-06-30

基金项目: 江西省科技计划项目“纺织品原料组分快速鉴别技术研究”(20142BBE50032)

作者简介: 耿响(1981-), 女, 河北辛集人, 高级工程师, 从事快速检测技术研究与应用。

E-mail: gengxiang2005@sina.com

or less. The result shows that the method can simplify the identification of cotton and linen so as to improve operation efficiency.

Key words: mid-infrared; crystallinity; orientation degree; peaks' intensity ratio analysis; correlation analysis

0 引言

棉、麻纤维种植历史悠久, 种植区域广泛, 是人类使用的天然纤维中最重要的纺织纤维。棉麻混纺面料价格便宜, 保持了棉和麻独特的性能, 具有环保、透气、垂感好和穿着舒服等优点。由于该面料还具有防辐射、防静电、防过敏、抑制细菌和可减少排汗等优点, 因此, 在实际生活中已被广泛应用于服装和家纺产品。

我国强制要求市场上的纺织产品必须标注纤维成分。随着纺织技术的发展和人们生活水平的提高, 纺织产品更加多样化。用不同种类纤维制成的纺织产品, 在功能和售价方面会有较大差异。为了保持市场秩序和保护消费者的合法权益, 纺织品纤维成分的鉴定备受关注。目前, 纺织品纤维成分的定性鉴别方法主要有燃烧法、显微镜法和化学溶解法等^[1]。但上述方法存在检测周期长、对操作人员要求高、会破坏样品和所使用的化学试剂有毒有害等缺点。因此, 开发一种快速、高效、环保的检测技术是政府监管部门、纺织行业和消费者的迫切需求。

在面料的鉴别方面, 很多学者进行了大量的研究。许鹤群等^[2,3]通过选取多种纺织纤维的显微图的截面直径、长度等参数, 建立了识别模型, 从而对纤维进行自动识别。于伟东等^[4,5]先后研究了多种化学纤维与非化学纤维的显微图特征, 确定了最优的测定方法; 同时, 探讨了不经过预处理获得各种纺织纤维图像的方法, 并建立了对纤维进行分类识别和统计的方法。郭彩霞等^[6]采用 BP 神经网络对棉花和棉花中的非棉物质进行鉴别, 得到了较好的分辨结果。贾立锋等^[7-9]先后采用 BP 神经网络和 SVM 方法, 结合棉花纤维着色差异, 对各种棉纤维进行分类识别。付腾等^[10]提出了利用基于空间模型的示教算法和检测算法进行棉花异性纤维识别, 两种方法均在实践中取得了较好的分析结果。

殷士勇^[11]通过比较不同的核函数, 选择适合于棉、麻分类识别的核函数, 通过 Fisher 判别分析方法建立了棉、麻纤维分类识别模型。

中红外光是指波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的电磁波。中红外光谱分析技术的应用涉及领域广泛。利用该光谱可鉴别同分异构体、确定有机物原子基团的空间排列、分析无机物的晶体结构、鉴定络合物的顺式异构体和研究高聚物的老化问题^[12]。中红外光谱用于有机化合物的基团及基团空间结构的判定时, 一般将待检测样品的中红外谱图与数据库中的标准谱图进行比较, 确定待检测物质的结构^[13]。从 20 世纪末开始, 随着化学计量学方法的发展, 中红外光谱技术的应用由单纯的有机物结构分析扩展到样品的定量分析^[14-16]。利用红外吸收光谱还可以测定纤维的结晶度、结晶形态及取向度等信息。熊磊^[17]利用中红外光谱法测定纺织纤维的结晶度和取向度, 方法简单, 测定速度快。Liu Y^[18]利用中红外光谱技术结合 X 射线衍射分析棉纤维的结晶度, 得到了较好的结果。但截止到目前, 尚未有利用中红外光谱技术对棉、麻这类同质异构纤维进行识别的相关研究。

本研究根据棉、麻分子构成基团相同, 但晶体空间结构不同的特点, 利用 X 射线衍射测定棉、麻纺织产品的结晶度和取向度, 利用峰强比值法和相关分析法得到棉、麻的特征波长及基准波长, 建立取向度与特征波长和基准波长的回归方程, 通过回归方程预测得到的取向度数值来对棉、麻进行快速鉴别, 从而实现利用中红外光谱分析技术对棉和麻的快速鉴别。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所用的棉、麻样品共 131 个, 其中 57 个为全棉样品, 74 个为纯麻样品 (包括苧麻和亚麻两种)。为确保样品成分的准确性, 由江西入境

检验检测局技术中心按照 FZ/T 01057.3-2007 方法对样品的成分进行确认。

1.2 实验仪器与光谱采集

所用的光谱仪器为美国热电公司生产的 Thermo FT-380 型中红外光谱仪, 带有单次反射 ATR, 波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。试验过程中室内温度保持在 $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 65%。



图 1 Thermo FT-380 型中红外光谱仪

为了保证每个样品的中红外光谱能充分包含样品的有效信息, 对每个样本采集三条中红外光谱, 取平均后作为该样品的光谱数据。棉、麻样品的原始中红外光谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 棉、麻的原始中红外光谱出峰位置基本一致, 因此无法通过原始光谱进行区分。

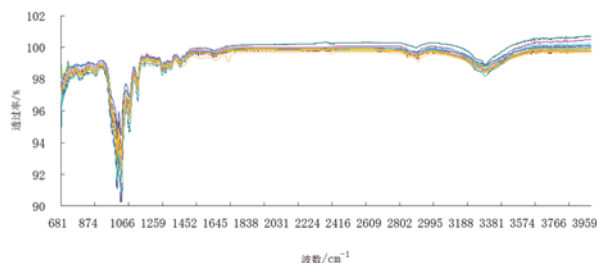


图 2 棉、麻样品的中红外光谱

为了测定棉、麻的晶体结构, 选择 21 个全棉和 20 个 100% 麻 (包括苧麻和亚麻) 样品, 委托中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心对 41 个样品的取向度和结晶度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 数据处理与分析

图 3 和图 4 给出了 41 个棉和麻的结晶度和取向度的测定结果。由图 2 可知, 棉取向度大小位于 $60.0\%\sim 70.0\%$ 之间, 麻的取向度均位于 $75.0\%\sim 85.0\%$ 之间。棉、麻在取向度上存在明显差异。图 3 说明棉、麻的结晶度大小均位于 $75\%\sim 87\%$ 之间, 两种材料的结晶度值没有明显的分界线, 无法通过该指标对棉、麻进行区分, 所以本研究选择取向度指标作为区分棉和麻的依据。

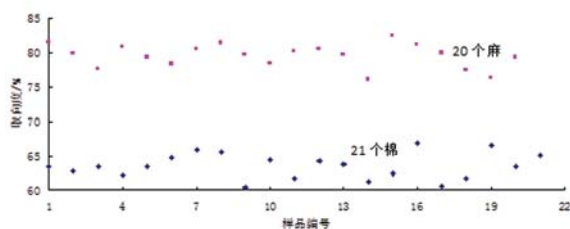


图 3 棉、麻的取向度测定结果

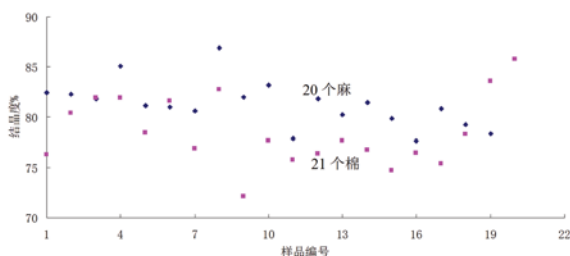


图 4 棉、麻的结晶度测定结果

采用峰强比值法和相关分析法, 对棉、麻的中红外光谱数据以及 X 射线衍射测得的取向度进行分析, 得到棉、麻的特征波长和基准波长, 具体结果如图 5 和图 6 所示。为了对棉、麻的取向度进行快速分析, 通过线性回归, 得到棉、麻的特征波长、基准波长与取向度之间的回归方程, 峰强比值法及相关分析的具体参数见表 1。

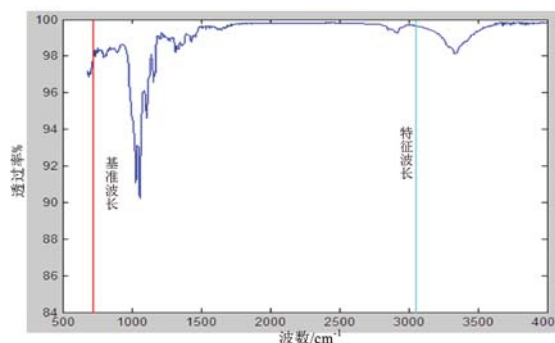


图 5 棉的取向度分析

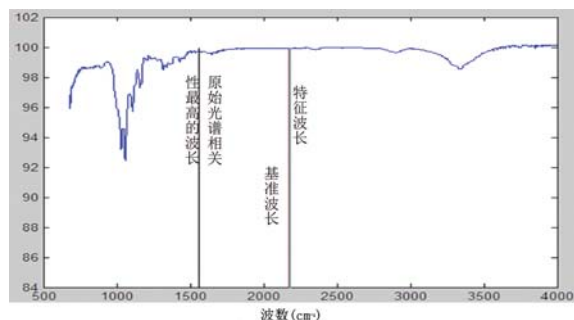


图 6 麻的取向度分析

表 1 说明棉的中红外光谱在 725 cm^{-1} 处与其取向度的相关性为 0.906, 相关性较大, 说明这一波数是棉取向度的敏感波数。利用峰强比值法和相关分析法得到棉的特征波长和基准波

长, 特征波长、基准波长与取向度的相关性可提高至 0.979, 说明利用峰强比值法能使波数与取向度之间的相关性变得更加明显。麻的原始中红外光谱与取向度间的相关性较小, 在 1560 cm^{-1} 处与取向度的相关性最大, 也仅为 0.419, 说明麻的原始光谱很难找到对取向度变化敏感的波数。通过峰强比值法, 得到麻的特征波长与基准波长分别为 2170 cm^{-1} 和 2180 cm^{-1} , 该处与麻的取向度的相关性提高至 0.851, 相关性增加到了原来的 2 倍多。本研究选择基准波长、特征波长与取向度进行回归分析, 得到回归方程, 用于预测未知纤维的取向度, 再根据取向度所在的范围进行棉、麻的判定。

表 1 棉、麻的取向度分析结果

指标	原始光谱相关性最高波数	相关性最高处的相关系数	特征波长 / 基准波长	峰强比值法得到的最高相关系数	特征波长 / 基准波长与取向度的拟合方程
棉取向度	725 cm^{-1}	0.906	$727\text{ cm}^{-1}/3049\text{ cm}^{-1}$	0.979	$Y=472.64X-401.33$
麻取向度	1560 cm^{-1}	0.419	$2170\text{ cm}^{-1}/2180\text{ cm}^{-1}$	0.851	$Y=38205X-38124$

2.2 结果验证

为了验证取向度回归方程, 判定棉、麻的准确性, 利用得到的两个回归方程对 74 个未参与回归分析的样品分别进行了判定。其中 74 个样品包括 36 个全棉和 54 个纯麻样品。根据两个回归方程的预测结果所处的取向度范围, 判定样品的属性, 图 7 给出了回归方程预测样品的取向度结果。

由图 7 可以发现, 54 个纯麻样品的取向度均位于 75.0%~85.0% 之间, 而 36 个全棉样品的取向度均位于 60.0%~70.0% 之间。该预测结果证明, 利用取向度可以判定棉、麻的属性。

该结论也说明, 棉和麻虽同属纤维素纤维, 分子组成相同, 但由于链长及晶体的空间结构不同, 在分子的晶体结构上存在差异, 取向度作为反映分子晶体结构的一项指标, 准确体现了这种差异。本研究将此规律数字化, 用于棉、麻纤维的鉴别, 得到了一种无损、快速的棉、麻鉴别方法。

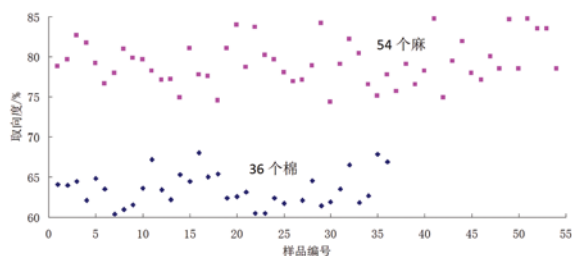


图 7 棉、麻的取向度预测结果

3 结论

通过用峰强比值法和相关分析法对棉、麻的中红外光谱数据和反映晶体结构的取向度和结晶度指标进行分析, 确定了能准确反映棉、麻晶体结构差异的敏感指标 - 取向度。在进一步将该指标数字化后, 得到了用于棉、麻鉴别的中红外光谱与取向度的回归方程。本方法是一种无损、快速、环保的光谱分析方法。该方法的建立一方面解决了棉、麻的鉴别必须由具有纺织知识和实验经验的人员操作, 存在较大的人为影响

的问题; 另一方面解决了利用中红外光谱分析方法无法对棉、麻进行区分的问题。

参考文献

- [1] 李青山. 纺织纤维鉴别手册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2003, 303-305.
- [2] 许鹤群, 黄健. 棉纤维成熟度的图像分析[J]. 中国纺织大学学报, 1992, 18(1): 78-83.
- [3] 许鹤群, 章纪红, 黄健. 混纺纱截面图像的识别和分析[J]. 中国纺织大学学报, 1993, 19(1): 67-71.
- [4] 于伟东, 谭冬梅. 化纤异形度的计算机数字图像处理[J]. 纺织学报, 1994, 16(5): 225-227.
- [5] 夏林, 于伟东. 多目标聚集状态下的羊绒纤维自动识别[J]. 纺织科技进展, 2010(2): 60-63.
- [6] 郭彩霞, 袁建畅, 金守峰. 基于 BP 网络的棉花中异性纤维识别算法[J]. 西安工程科技学院学报, 2006, 20(5): 542-544.
- [7] 贾立锋, 孟会娟, 孟凡辉. 棉麻纤维自动识别技术研究[J]. 现代仪器, 2006(3): 60-62.
- [8] 贾立锋. 应用支持向量机进行棉麻纤维自动识别的研究[J]. 现代仪器, 2009(1): 34-35.
- [9] 贾立锋, 饶高昶, 孟会娟. 基于着色法的棉与苧麻混纺含量测定[J]. 纺织学报, 2011, 32(7): 28-34.
- [10] 付腾, 赵建军, 张磊. 基于空间模型的棉花异性纤维识别算法[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2009, 24(1): 87-90.
- [11] 殷士勇, 王文仲. 核 Fisher 判别分析在棉麻纤维识别中的应用[J]. 天津工业大学学报: 自然科学版, 2012, 31(4): 32-35.
- [12] 刘志广, 张华, 李亚明. 仪器分析[M]. 第二版. 大连: 大连理工大学出版社, 2007.
- [13] 吴瑾光. 近红外傅里叶变化红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学文献出版社, 2001.
- [14] 常敏. 应用红外光谱技术进行牛奶成分检测的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [15] 谷筱玉. 红外光谱法中药成分检测研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [16] 刘密新, 罗国安, 张新荣等. 仪器分析[M]. 第二版. 北京: 清华大学出版社, 2002.
- [17] 熊磊, 于伟东. 红外光谱法测定纤维的结晶度与取向度[J]. 上海纺织科技, 200, 31(6): 55-57.
- [18] Liu Y, Thibodeaux D, Gamble G, et al. [J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(8): 983.

(上接第 24 页)

参考文献

- [1] 袁艳艳. 基于热像仪的原油储罐多相界面检测技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009, 1-5.
- [2] 孙正鼎, 张国亮, 徐德强, 等. 基于红外热像仪的油罐液位测量系统设计[J]. 微计算机信息, 2010, 26(6): 1-2.
- [3] 石宏臣. 张晓怀. 孙丰瑞. 等. 基于红外成像测温的储罐液位传热反问题识别方法[J]. 化工学报, 2012, 63(12): 3771-3775.
- [4] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2010: 86-89.
- [5] Fan C L, Sun F R, Yang L. An Algorithm Study on Inverse Identification of Interfacial Configuration in a Multiple Region Domain[J]. ASME Journal of Heat Transfer, 2009, 131(2): 020301.
- [6] 范春利, 孙丰瑞, 杨立. 基于红外测温的试件内部缺陷的识别算法研究[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(2): 304-306.
- [7] Levenberg K. A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares[J]. Quarterly of Applied Mathematics, 1944, 2: 164-168.
- [8] Marquardt D W. An Algorithm for Least-squares Estimation of Nonlinear Parameters[J]. SIAM Journal on Applied Mathematics, 1963, 11: 431-441.