

二阶导数红外光谱对羊毛/蚕丝混纺纤维成分的定性和定量检测

王 敏, 邵 敏

(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)

摘 要: 应用二阶导数红外光谱对羊毛纤维、蚕丝纤维及其混纺纤维进行鉴别, 并建立羊毛/蚕丝混纺纤维含量的二阶导数红外光谱定量分析模型。实验结果表明: 应用二阶导数谱图中的 $1\,265\pm 1$ 、 996 ± 1 、 $(974\pm 1)\text{ cm}^{-1}$ 一组吸收峰可以对蚕丝纤维进行定性。应用二阶导数红外谱图并结合偏最小二乘法(PLS), 选取 $835.00\sim 495.00\text{ cm}^{-1}$ 作为建模时的峰范围建立定量模型。该定量方法数据重复性较好, 标准偏差 ≤ 1.51 ; 定量模型的回归系数及定标均方根误差分别为 $R: 0.999\,43$ 和 $\text{RMSEC}: 1.16$; 与化学溶解法相比, 两者的定量结果与实际含量的绝对偏差相差不大, 但红外光谱法的回收率稍低, 在 $87.76\%\sim 107.82\%$ 之间。

关键词: 羊毛; 蚕丝; 二阶导数红外光谱; 定量; 纤维鉴别; 混纺纤维

中图分类号: TS107.8

文献标志码: A

0 引 言

近年来, 为提高纺织面料的性能, 越来越多的混纺纤维被开发和应用, 对不同混纺纤维的定性和定量方法的开发成了纺织业内的重要命题。目前, 纺织材料的成分定量分析方法主要有化学溶解法、手工拆分法^[1]和显微镜投影仪法^[2]等, 作为其拓宽和补充, 红外光谱也被尝试于纺织材料的定量分析。陶丽珍^[3]、沈振^[4]、Margart J. Clark^[5]和P. Bhamaiyer^[6]等采用了不同的制样方法分别研究了棉/涤、尼龙/玻纤、羊毛/腈纶和羊毛/棉等纤维的红外光谱定量分析方法。红外光谱测试方法具有制样简单、测试速度快、无损环保等优点, 但也有较大的局限性。目前大多数应用红外光谱分析混纺纤维成分的研究中, 涉及的混纺纤维一般均有较明显的特征红外吸收峰且混纺纤维的特征吸收峰互不干扰。而对于一些化学成分极其相似的混纺纤维, 如羊毛/蚕丝均为蛋白质纤维, 其红外谱图相似、特征吸收峰重叠, 应用红外光谱法对其定性和定量具有一定的难度。

二阶导数红外光谱是对原红外光谱求二阶导数得到的谱图, 二阶导数红外光谱既可以去除与波长线性相关的漂移^[7], 又可以提高分辨率、增大信息量、增强谱图的特征性, 能很好地分辨谱图中的重叠峰^[8]。这使得二阶导数红外光谱能够更加准确地鉴别化合物, 同时也可能使得定量分析的结果更加准确。本文应用二阶导数红外光谱并结合偏最小二乘法对羊毛/蚕丝进行定性和定量, 取得了较为理想的结果。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

羊毛纤维(华林绒毛制品原料有限公司)、蚕丝纤维(桐乡市凯歌家纺有限公司)、溴化钾(美国)、氨水(杭州高晶精细化工有限公司)、98%浓硫酸(浙江三鹰化学试剂有限公司)。

傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700, 美国赛默飞世尔公司), 万分之一电子天平(上海精密科学仪器有限公司), Y-172 型哈氏切片器(绍兴市元茂机电设备有限公司), YP-2 压片机(上海山岳科学仪器有限公司)、DGG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱

收稿日期: 2013-07-03

作者简介: 王 敏(1989-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事纺织检测新方法的研究。

通信作者: 邵 敏, 高级工程师, E-mail: sm8560@126.com

(上海森信实验仪器有限公司)。

1.2 红外光谱测试

采用溴化钾压片法制样时,要求样品颗粒尺寸小于 $2.5\ \mu\text{m}$,本文用哈氏切片器将不同混纺比的羊毛/蚕丝混纺纤维切成粉末,取 $0.0090\ \text{g}$ 混纺纤维与 $0.6000\ \text{g}$ 溴化钾在玛瑙研钵中充分研磨,然后均分成三份,用压片机制成均匀透明的薄片。对制成的薄片采集其红外光谱图,分别测试 5 个不同位置。测试条件:波数范围 $4000\sim400\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数 32 次,分辨率 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

1.3 混纺纤维的化学定量分析

按照 GB/T 2910.18—2009《纺织品 定量化学

分析 第 18 部分 蚕丝与羊毛或其他动物毛纤维的混合物(硫酸法)》的方法对羊毛/蚕丝混纺纤维进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 羊毛和蚕丝纤维红外光谱定性分析

制作 100%羊毛、100%蚕丝及羊毛/蚕丝混纺纤维(分别含蚕丝约为 10%和 90%)溴化钾压片,进行红外光谱测试,将得到的红外谱图进行 13 点平滑,然后通过红外软件对其求二阶导数,得到二阶导数红外谱图。该四种纤维的红外光谱图及其二阶导数谱图如下图 1 所示。

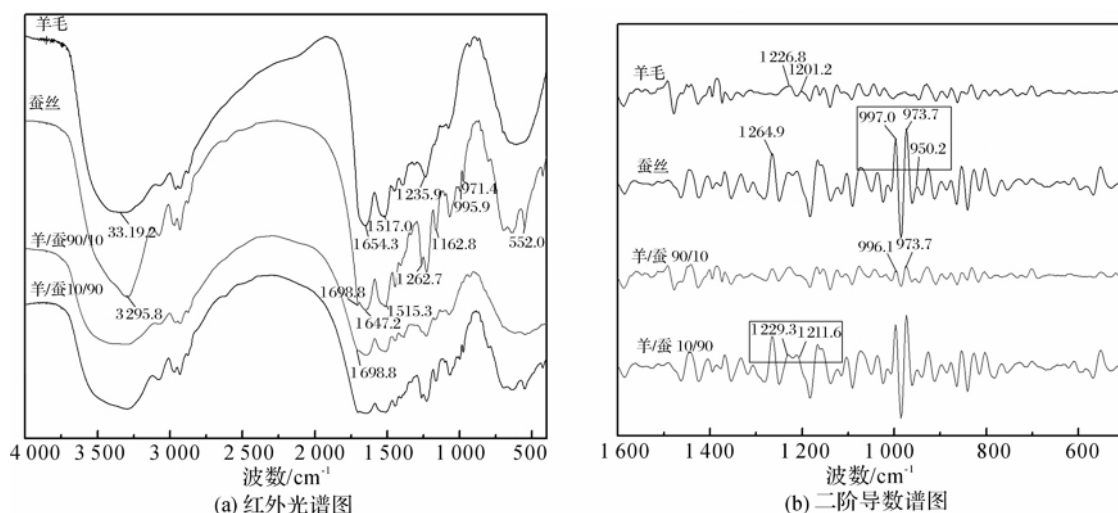


图1 羊毛、蚕丝和羊毛/蚕丝混纺纤维的红外光谱图

图 1(a)中, $3300\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为蛋白质分子上 NH 的伸缩振动, 酰胺 I、酰胺 II 和酰胺 III 振动吸收峰分别在 1650 、 1515 、 $1230\ \text{cm}^{-1}$ 附近^[9]; 从红外光谱图看, 100%蚕丝和 100%羊毛的主要区别为前者在 1698.8 、 1262.7 、 1162.8 、 995.9 、 $971.4\ \text{cm}^{-1}$ 和 $552.0\ \text{cm}^{-1}$ 有吸收峰而后者没有, 在 90/10 羊毛/蚕丝的谱图中很难分辨出蚕丝的这些特征峰, 10/90 羊毛/蚕丝则与 100%蚕丝的红外谱图又非常相似。由此可见, 应用红外光谱图可以对纯的羊毛和纯的蚕丝进行鉴别, 但对于羊毛和蚕丝的混纺纤维很难定性。

观察该四种纤维的二阶导数谱图(图 1(b))可以看出, 100%羊毛和 100%蚕丝的二阶导数谱图最为明显的区别是后者有 1265 ± 1 、 996 ± 1 、 $(974\pm1)\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰, 在 100%羊毛中该三处的吸收不明显, 而在 10/90 羊毛/蚕丝和 90/10 羊毛/蚕丝的二阶导

数谱图中, 该三处的吸收均明显存在。显然, 在鉴别蛋白质纤维时, 应用二阶导数谱图中的 1265 ± 1 、 996 ± 1 、 $(974\pm1)\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰, 可以对蚕丝纤维进行定性, 即, 如果谱图中同时存在这一组峰, 可以断定该混纺纤维中含有蚕丝。

由于羊毛在 $1226.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1201.2\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰强度表现为前者大于后者, 蚕丝则反之, 表 1 列出了不同混纺比的羊毛/蚕丝纤维的红外二阶导数谱图中的 $1226.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1201.2\ \text{cm}^{-1}$ 的峰高的比值, 由表 1 可以看出, 随着羊毛含量的增加, $1226.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1201.2\ \text{cm}^{-1}$ 处的相对峰强度逐渐增加, 当羊毛含量 $\geq 10\%$ 时, 该比值大于 1。因此利用蛋白质混纺纤维红外二阶导数谱图中的 $1226.8\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1201.2\ \text{cm}^{-1}$ 的峰高比, 可以大致判断出该混纺纤维中是否含有羊毛。

表 1 羊毛/蚕丝不同混纺比样品在 1 226.8 cm⁻¹和 1 201.2 cm⁻¹处的峰高比

混纺比	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
A _{1 226.8} /A _{1 201.2}	0.926	1.040	1.083	1.250	1.338	1.602	1.985	2.495	6.441	15.833

2.2 羊毛/蚕丝混纺纤维的定量分析

2.2.1 定量模型的建立

分别对 0/100、10/90、20/80、30/70、40/60、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10、100/0 混纺比的 11 种羊毛/蚕丝的混纺纤维采集红外光谱,每组样品制成 3 个溴化钾薄片,对每个溴化钾压片的不同部位采集 5 张谱图,共得到红外谱图 165 张。应用定量软件 TQ Analyst 中的偏最小二乘法,选择二阶导数红外光谱作为建模谱图,以 120 张红外谱图作为校正集 (Calibration),45 张红外谱图作为验证集 (Validation)。对比羊毛、蚕丝的二阶导数红外谱图

可知,两者在指纹区有较明显的不同,因此建立测定两者混纺比的定量模型时分别选取 1 300~900 cm⁻¹和 835.00~495.00 cm⁻¹峰范围^[10],两者的主成分数均为 4,并比较两模型的优劣。

应用定标均方根误差 (root mean square error of calibration, RMSEC) 及回归系数 (regression coefficient, R) 作为评定模型优劣的参数。定标均方根误差越小,回归系数越接近 1,说明所建模型的预测能力越高,所建模型越优。图 2 为选取以上两峰范围所建模型得到的拟合值与真实值的比较。

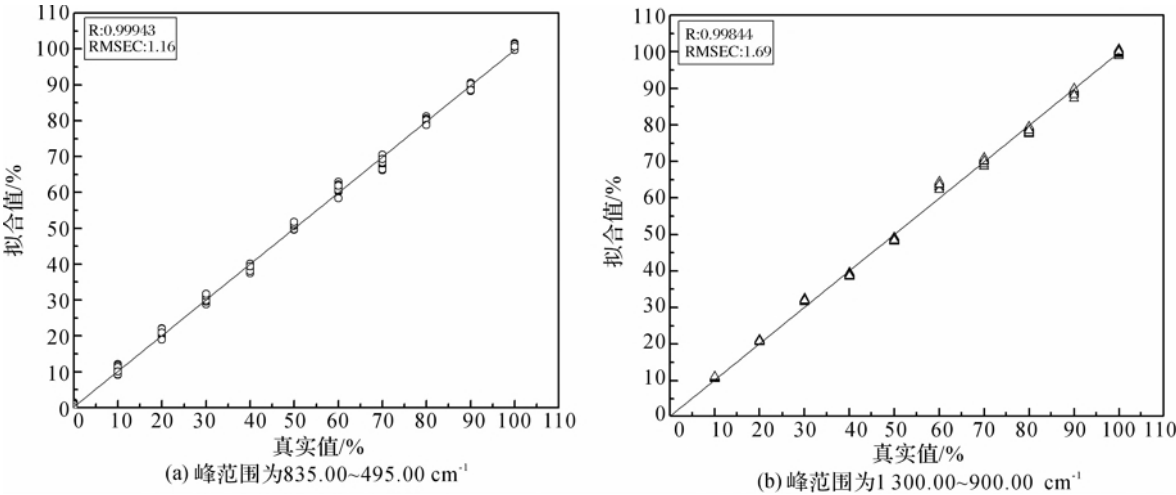


图 2 混纺比真实值与校正模型拟合值的比较

由上图 2 可知,选取 835.00~495.00 cm⁻¹作为峰范围建立模型的回归系数为 0.999 43,均方根误差为 1.16 优于选取 1 300.00~900.00 cm⁻¹建立模型的回归系数 0.998 44 和均方根误差 1.69,因此,835.00~495.00 cm⁻¹更适合作为羊毛/蚕丝混纺比测定时的峰范围。

2.2.2 制样的均匀性

分别称取羊毛/蚕丝纤维 86.00/14.00、75.56/

24.44、54.44/45.56、38.89/61.11 和 22.22/77.78 混合比的混纺纤维 0.009 0 g 分别与 0.600 0 g 溴化钾在玛瑙研钵中充分研磨,均分成三份,分别得到 A、B、C 三个压片,每个压片随意选取 3 个不同的位置进行红外测试,因此,每组样品得到 9 个测定值,用其标准偏差来反映制样的均匀性。实验数据如下表 2 所示。

表 2 制样均匀性实验数据

蚕丝实际含量	测量值									平均值	标准偏差
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3		
14.00	13.77	12.87	13.69	13.89	14.73	14.97	14.50	13.95	13.89	14.01	0.60
24.44	26.79	27.46	26.25	25.95	26.31	26.44	26.99	26.70	26.18	26.56	0.47
45.56	44.31	43.99	43.88	45.76	45.54	45.96	44.28	46.78	44.98	45.05	1.01
61.11	62.56	59.70	61.66	60.50	60.41	61.21	62.16	62.74	62.82	61.53	1.14
77.78	76.55	74.19	74.72	78.23	76.49	76.08	78.25	76.68	78.41	76.62	1.51

由表2数据可见,每组样品的纤维在A、B、C三组溴化钾压片基本得到均分,同时纤维在每个溴化钾片中,每组压片的9个测定值可知,样品均匀分布在三组溴化钾中,且在每个压片中也均匀分布;同时,所测几组数据的标准偏差控制在0.47%~1.51%,说明应用哈氏切片器对纤维切碎,溴化钾压片制样的均匀性良好。

2.2.3 重复性实验

为减小称量误差,采取扩大三倍称量的方法,称取两份总量为0.0090g,蚕丝质量分别为0.0022g、0.0070g的羊毛/蚕丝混合纤维,分别与0.6000g溴化钾在玛瑙研钵中充分研磨,取其总量的三分之一,压片,采集红外谱图,测试蚕丝的含量。每种混合比例的混纺纤维都测试五组,计算其标准偏差,实验数据如下表3所示。

由表3数据可知,蚕丝含量为24.44%时,标准偏差为0.62;蚕丝含量为77.78%时,标准偏差为0.77;由此说明此方法重复性较好。

表3 重复性实验数据

蚕丝实际含量	蚕丝测定值					标准偏差
	1	2	3	4	5	
24.44	26.56	25.21	25.67	24.95	25.40	0.62
77.78	76.62	77.21	76.90	78.01	78.45	0.77

2.2.4 方法准确度

自行配置一定混合比例的羊毛/蚕丝混纺纤维,将其进行充分混合。准确称取不同比例总量为0.0090g的羊毛/蚕丝试样分别与0.6000g溴化钾在玛瑙研钵中均匀混合,压片,进行红外光谱测试。计算出羊毛纤维与蚕丝纤维的含量。

回收率是反应待测物在样品分析过程中的损失的程度,损失越少,回收率越高。将含量的测试值与真实值相比即可得到样品的回收率。以绝对偏差及回收率反映方法的准确度,并将此方法测得蚕丝含量的绝对偏差及回收率与化学溶解法进行对比,实验数据如下表4所示。

表4 化学溶解法和红外光谱定量分析法测试结果比较

蚕丝实际含量	化学溶解法测试结果			二阶导数红外光谱法测试结果		
	测定值	回收率	绝对偏差	测定值	回收率	绝对偏差
8.66	9.00	103.91	0.34	7.60	87.76	-1.06
24.44	24.55	100.45	0.11	26.56	108.67	2.12
45.56	46.42	101.89	0.86	45.05	98.88	-0.51
61.11	62.78	102.73	1.67	61.53	100.69	0.42
77.78	78.34	100.72	0.56	76.62	98.51	-1.16

由表4可知,所测几组数据中,二阶导数红外光谱法测得的蚕丝回收率为87.76%~108.67%;化学溶解法的回收率为100.45%~103.91%,化学溶解法好于二阶导数红外光谱法。然而所测结果的绝对偏差相差不是很大,前者在-1.16%~2.12%,后者为0.11%~1.67%。

3 结论

二阶导数红外光谱较红外谱图更容易地对羊毛、蚕丝及羊毛/蚕丝混纺纤维进行鉴别,同时,结合偏最小二乘法可以对羊毛/蚕丝混纺比进行测定,且其定量结果与化学溶解法定量结果相差不大。因此,二阶导数红外光谱可以用于羊毛/蚕丝混纺纤维的定性分析及其混纺比的测定,且红外光谱法制样简单、快速、环保,作为一种新的纺织纤维定量分析方法具有较好的开发和应用前景。

参考文献:

[1] 王桂玲,海勇,薛飞.羊毛与蚕丝混纺产品纤维含量

显微镜测定方法探讨[J].中国纤检,2009(7):64-65.
 [2] 陈莉,孙卫国,聂欣,等.棕棉/白棉混纺纱线中纤维定量分析方法的研究[J].上海纺织科技,2008,36(9):21-23.
 [3] 陶丽珍,潘志娟,蒋耀光,等.基于红外光谱的涤/棉混纺比定量分析[J].纺织学报.2010,31(2):19-23.
 [4] 沈振.傅里叶红外光谱分析测定尼龙材料中玻纤含量[J].中国测试技术,2004,3(5):69-70.
 [5] Clart M J, Hickie T S. 25-the quantitative analysis of some binary mixtures of fibres by methods of infrared spectroscopy[J]. Journal of the Textile Institute, 1975, 7(7): 243-248.
 [6] Bhamaiyer P, Krishnaiyer K R, Patil N B. An infrared technique for the quick analysis of cotton-polyester blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1976, (20): 591-595.
 [7] 马兰芝,管亮,田松柏,等.一种基于改进最小偏二乘算法的中红外光谱测定在用润滑油酸值的新方法[J].润滑与密封,2012,37(5):96.
 [8] 侯艳艳,张丽,马林,等.傅里叶变换红外光谱技

- 术鉴别 4 种中药材的不同来源[J]. 中国药房, 2011, 22 (15): 1390.
- [9] 冯计民. 红外光谱在微量物证分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 181.
- [10] 刘便霞. PLS 校正集对 FTIR 光谱定量分析精度的影响[D]: 北京: 中国科学技术大学, 2011.

The Qualitative and Quantitative Detection of Wool/Silk Blend Fibers with Second Derivative Infrared Spectra

WANG Min, SHAO Min

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper applies second derivative infrared spectroscopy to distinguish wool, silk fibers and wool/silk blend fibers and establishes second derivative infrared spectroscopy quantitative analysis model of wool/silk blend fiber ratio. The experimental results show that a group of absorption peak in second derivative infrared spectroscopy ($1\,265\pm 1$, $(996\pm 1)\text{cm}^{-1}$ and $(974\pm 1)\text{cm}^{-1}$) can be used to determine the nature of silk fiber. The quantitative model is established through selecting $835.00\sim 495.00\text{cm}^{-1}$ as the peak scope in combination of second derivative infrared spectroscopy and partial least squares (PLS). This quantitative method owns good data repeatability with the standard deviation ≤ 1.51 . The regression coefficient and root-mean-square error of the model are R: 0.999 43 and RMSEC: 1.16 respectively. Compared with chemical dissolution method, the absolute deviation of the quantitative results and the actual content is not large, but the recovery rate of infrared spectroscopy is slightly lower, between 87.76% and 107.82%.

Key words: wool; silk; second derivative infrared spectroscopy; fiber identification; blend fiber

(责任编辑: 张祖尧)