

近红外技术在自然纺织纤维品种鉴别及成分预测上的应用

周莹, 徐惠荣*, 应义斌

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘要 近红外光谱技术由于其检测方便、信息量大、无损等特性受到人们越来越多的关注,并且与化学计量学结合时能在一定程度上抵消其光谱峰重叠、信息弱等缺点。在纺织纤维的品种鉴别及化学性质鉴定方面,国家标准中较为常见的主要有电镜目测法及化学溶解法,但这些方法的测试周期长,测试步骤烦琐,不适宜大批量样本的分析,也不适用于在线检测。文章着重就近红外在自然纤维中的应用进行了综述,包括自然纺织纤维的品种鉴别、纤维内杂质检验以及生产过程中染料的鉴别等。

关键词 近红外; 无损; 检测; 纺织原料

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2804-04

引言

纺织品与人们的生活息息相关,随着生活水平的日益提高,人们开始更加关心纺织品的质量,由此,纺织品从原料到成品的整个过程的质量监控就显得愈发重要。各种纺织原料都有自己特殊的性质和检测方法,纺织纤维较为共通的性质和需要检测的参数主要有物理性质(纤维长度、纤维度、强伸度等)和化学性质(回潮率、含油率等)指标。另外还有纺织品中甲醛、重金属及偶氮染料等有害物质的检验,也包括混合纤维和异性纤维的检测分离。

在纺织纤维的品种鉴别及化学性质鉴定方面,国家标准中较为常见的主要有电镜目测法及化学溶解法,而且各种纤维鉴定标准方法中的共通特性为原理简单,结果比较准确,但是很多方法的测试周期长,有的甚至需要一两天才能得到一个样品的数据结果,而且测试步骤烦琐,不适宜大批量样本的分析,也不适用于在线检测,近年来,各种新的检测方式层出不穷,这些检测方式测试周期短,操作方便,且其中的很多种都拥有较高的检测精度。

近红外光谱是20世纪90年代以来发展最快、最引人注目的光谱分析技术,其与化学计量学结合时能在一定程度上抵消其光谱峰重叠、信息弱等缺点^[1,2]。近红外技术已经应用于医药、化工、农产品检测等各个行业和部门。在近红外谱区,对纺织工业中纺织材料,纺织化学品,织物上的整理剂的分析以及反应过程、反应机理的研究都已经成功应用在实际生产过程中,随着近红外光谱技术的发展,及其分析速

度快,无需前处理,分析过程中无需化学试剂属于绿色分析等优点,纺织工业中应用近红外光谱技术进行质量监控和定量、定性分析织物的组分及物理参数等越来越广泛^[3]。

近红外在纺织工业中的定性分析主要结合模式识别方法可以区别和鉴定不同聚合物的形状和性状差别。如对尼龙66和尼龙6的鉴别,不同厂家聚酯纤维的鉴别。Warren等用人工神经网络定性鉴别过390个样品中17种不同类型的织物^[4]。结果证明此种方法是一种快速可靠的织物定性鉴别方法。

1 羊毛加工产业中的应用

羊毛中的成分主要是纯蛋白质纤维,杂质主要是羊新陈代谢过程中产生的羊毛蜡(羊脂肪腺体的分泌物)和脂汗(主要成分为钾的有机盐和无机盐)。另外还有环境中的草叶、种子、异性纤维等。其检测过程如图1所示^[5],显得十分复杂和费时。

近红外在羊毛工业中的应用始于20世纪70年代末。澳大利亚和新西兰的研究人员们首先利用近红外技术鉴别羊毛的净毛率,残脂率,纤维直径,髓度大小甚至水分含量。用近红外光谱分析混纺毛织品中毛的质量分数必须研究两个问题。

(1)近红外光谱分析必须首先建立数学模型,建模必须具备一批含量已知的标准样品,但收集毛质量分数已知且质量分数范围较宽的毛混纺织品有一定困难。研究人员用混纺毛织品的原料(纯羊毛、粘胶、涤纶)依不同的比例人工混合

收稿日期: 2007-09-26, 修订日期: 2007-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(30671197)和教育部“新世纪优秀人才支持计划”基金项目(NCET-04-0524)资助

作者简介: 周莹,女,1984年生,浙江大学生物系统工程与食品科学学院研究生 * 通讯联系人 e-mail: hrxu@zju.edu.cn

后作为标准样品,纯羊毛的添加量即为该标准样品中毛的质量分数,以此质量分数和标准样品的近红外光谱建立数学模型,研究预测混纺毛织品中毛的质量分数的可能性。

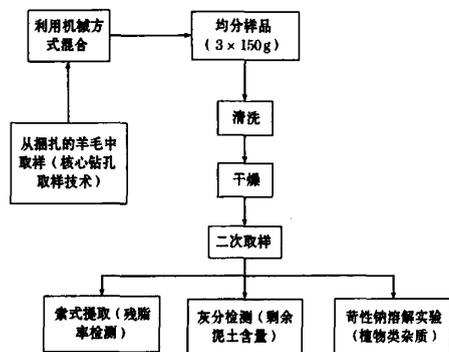


Fig. 1 Summary of the wool content tests

(2)各种毛织品用的染料不同,而且纺织技术也不同.这些因素是否会影响数学模型的应用.应研究建立包括染色和未染色的人工混合标样的数学模型,研究预测染色的毛织品中毛的质量分数的可能性。

李晓薇等^[6]将用混纺毛织品的原料,依不同比例手工混合配制标样,用于建立近红外定量分析的数学模型.标样集中近红外预测值与实际值之间的相关系数是 0.982;对待测样品检验结果,预测值变异系数 CV 为 4.1%。实验证明这样的数学模型可以用于预测不同颜色(染料)的混纺毛织成品,并得到了较好的结果,这说明近红外漫反射光谱技术可以通过二阶导数等光谱预处理方法,校正样品状态(纤维的人工混合状态与纺织品状态)的差别.另外建立预测模型的标样集的背景最好与待测样品一致.印染纺织品的染料不同对数学模型的影响不大,其原因可能是染料虽然在可见光谱区造成纺织品颜色的极大差别,但这种差别只是在可见光区,在近红外区,差异并不是很大(经过对质地相同颜色不同的织物进行近红外光谱比较证实).样品光谱在 BRUKER 公司的 22N 型傅里叶变换近红外光谱仪上用直径 3 mm 的微量漫反射池取得。

赵国梁^[7]利用近红外技术进行羊毛羊绒的鉴别分析,对每个样品扫描 20 次,利用 Vision 软件,随机选取每批 6 个光谱图,即羊绒 3 批 18 个谱图,羊毛 2 批 12 个谱图建成数据库,用定性方法建立模型.结果表明,建立模型对羊毛羊绒的分类基本正确。

Church 等^[8]研究了利用近红外技术检测松散羊毛里面含有聚合物的方法.在纺织品工业中经常会受到一些聚合物的污染,例如聚乙烯和聚丙烯等.实验中将 5 g 羊毛样品放置于蒸发皿中,并将不同种类、不同大小的污染物分布在羊毛的不同深度.纯羊毛、污染物和带污染物的羊毛的区别在光谱图中就能被区别出来,使用 PCA 方法也能区别羊毛中是否含有污染物.证明在 1 000~1 700 nm 光谱区域能用来检测隐藏在羊毛中的微小聚合物污染物.他们的初步实验证明了典型的污染物即使埋藏在羊毛层以下 2 cm 深处也能被

检测到.此外,他们还进行了移动样品的快速数据分析和在线检测研究,表明样品在 2 m 长,0.2 m 宽的铝带上以 2 m·min⁻¹ 的速度移动时,能检测出大部分的污染物。

Pielesz^[9]等利用拉曼和近红外转换光谱对使用偶氮染料处理过的羊毛中的角蛋白变化进行了分析.偶氮染料可以分解为致癌的芳香胺,如对二氨基联苯等.实验分析了染料和对二氨基联苯在原始光谱中的差异,原始羊毛、染料和经过染色的羊毛在谱图中的吸光度差异等.实验证明,即使羊毛经过了细微的化学处理,利用拉曼光谱和近红外转换光谱都能检测出来.在酪氨酸和蛋氨酸吸收区域内能辨别出羊毛样品是否经过偶氮染料染色处理。

Hammersley 等^[10]在可见近红外光范围内对羊毛的残脂率和水分含量进行预测,并比较了透射方式和反射方式对结果的影响,残脂率鉴别实验共采用 348 个样本(其中 225 个用来建模,123 个用作预测集);水分分析实验共采用 302 个样本(193 个样本用来模型建立,109 个样本用作预测集).结果表明,就总体而言,对残脂率的预测结果比水分的预测结果要好些,并且采用反射方式检测得到的 SEP 值比透射方式的 SEP 值小.作者还采用了不同的分析模型对实验数据进行分析,得到的预测集的标准差在 0.047 和 0.59 之间.说明利用近红外对残脂率和水分的检验是切实可行的。

Fleet^[11]等利用近红外对羊毛中的染色毛和有髓毛进行检测,采用的样本分为人为混合的样本和含有自然杂质的样本.人为混合时,在 5 g 的羊毛样本中分别混入 1~50 根的染黑羊毛,染棕羊毛和有髓羊毛,然后进行建模分析,结果表明,3 类样本得到的 R^2 值分别为 0.96, 0.88 和 0.82,交互验证的标准偏差为 4.34, 6.97 和 7.17.但是利用上述模型对含有自然杂质的样本没有很好的预测效果.他们又单独利用自然样本进行建模预测,得到 R^2 分别为 0.99, 0.71 和 0.92, SECV 分别为 0.923, 6.43 和 4.54.对自然样本而言,一个好的数据结果取决于参考方法数据的准确性和样本的预处理方法。

2 棉花工业中的应用

冯红年^[12]等用岛津 UV3150 型分光光度计,对含有棉和涤纶两种成分不同含量的面料进行漫反射光谱检测.根据面料的光谱特性,选取 1 300~1 800 nm 作为回归光谱波段.样品的近红外漫反射光谱原始数据作平滑和一阶导数处理.用逐步回归程序分析,从 500 个波长采集点挑出最佳回归波长,分别建立棉和涤纶的含量与最佳回归波长处相应光谱数值的多元线性回归方程.棉在 1 400 和 1 434 nm 处光谱数值与含棉量的相关系数最大,分别为 0.91 和 0.90;涤纶在 1 365 和 1 660 nm 处相关系数最大,分别为 0.84 和 0.92.这种方法同样也适用于其他的纺织面料,如真丝、亚麻、锦纶、粘胶等.分析表明,样品中某种待测成分的特征波长不是唯一的,采用不同的分析方法可能会得到不同的特征吸收波长,但是这种不同只是附近位置上的偏差,不会脱离待测成分的特征吸收谱带。

杨建忠等^[13]使用近红外方法对棉纤维中的含糖量进行

了检测。高含糖棉由于其黏性一直困扰着纺织业,他们选取了棉纤维样品的特征波长 1 640 和 2 100 nm 处的近红外吸光度与其含糖量进行回归分析,证明含糖量值与其吸光度有很好的相关性。

郑东耀等^[14]研究了近红外技术在皮棉杂质检测中的应用。由于棉花在采摘、收购、加工等过程中容易混入大量的异性纤维。研究给出了棉纤维、尼龙、白头发红外吸收谱图,并做了吸收带的比较分析。实验选用无色塑料、黄麻、编织袋(化纤)、白头发丝、白羊毛、猪鬃六种异性纤维。这些异性纤维杂质在皮棉中出现频率较高,肉眼极难识别。将此六种异性纤维扯碎后散落在皮棉表面,以此作为检测对象。利用显微近红外成像方法获取棉花杂质图像,从中可以较清楚的看到异性纤维杂质的灰度及形态特征。显微近红外图像中,异性纤维特征仍不明显,而且表现为部分异性纤维灰度值较皮棉高,而部分异性纤维灰度值较皮棉低。由此提出一种自适应的异性纤维图像增强方法。

Liu 等^[15]利用近红外和 PCA 方法的结合对两种天然彩棉(Green cotton and brown cotton)和五种白棉(Pima S-7, Sicala-34, CS-189+, Siokra-15, and (DP)-5415)的光谱特性进行分析研究,图 2 为各个棉花品种的二阶导数近红外光谱示意图。在吸收带的分析中可以看出,白色和棕色棉花样品性质相近,并在某一些吸收波段区域内和绿棉差异较为显

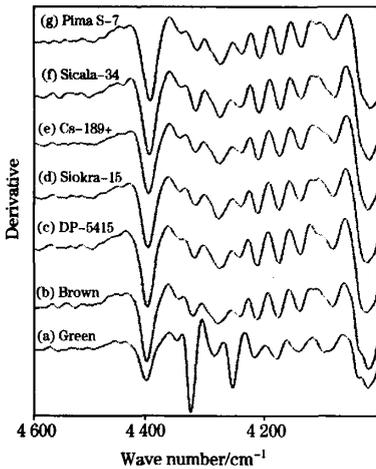


Fig. 2 Second derivative of the FT-NIR spectra of cotton cellulose fibres

著。白棉的谱峰主要与纤维素结构有关,而绿棉在 4 250 cm^{-1} 处存在一个尖锐峰。分析表明绿棉与其他品种棉花相比含有较多的 C—H 含量和较少的 C—C/O 和 O—H 含量,说明绿棉的氧化方式和其他品种有别。

PCA 的分析选择了 3 个主成分(占 97.6%),按第一、第二主成分作图结果也显示两种彩棉和白棉中的一种(Pima S-7)能被较好得区别开来,而其他几种白棉则很难被区分。这篇文章的优越性在于不但使用化学计量学方法取得较好效果,而且主要致力于吸收带的判别研究,从原理上找出差异,不足之处在于样本量太少。

纺织加工厂常常将几种不同属性的材料混合在一起使成品具有某种特性,在棉花中混有聚酯纤维(PET)可以增加成品的耐久性并且使织物容易保养,通常分析过程是将混纺制品在 70% 的硫酸溶液中溶解。Wayne 等^[16]经过研究,选用 3~4 个波长进行回归就能准确的测定两者的比例,在实际的含糖量和近红外分析结果间进行相关分析,相关系数达 0.99,预测标准差为 0.85。

3 丝织品中的应用

陈斌等^[17]利用 NIR 技术对快速检测纺织原料的真丝含量进行了研究。样品为自行混合的真丝-腈纶混合品和真丝-涤纶混合品,浓度梯度为 2%,每组样品中任取 14 个作为预测集,其他 36 个作为定标集。用偏最小二乘法(PLS)建立校正模型,经过相关分析后模型的预测精度有所提高,模型的预测平均绝对误差小于 2.5(标准差小于 1.5),测量值与浓度参考值具有良好的相关性(相关系数 0.995)。近红外光谱快速检测法可以满足纺织材料含丝量的实际测量要求。

4 皮革制品(纺织原料)中的应用

Cantero 等^[18]做了关于近红外技术用于羊皮制品的脱脂过程的研究。脂肪检测在制革业中是一个很重要的环节,现今的官方分析法需要耗费 5 h 的检测时间。研究利用 12 种来自不同产地,不同品种的羊皮进行分析,羊毛处理过程经历了脱酸、脱毛、干燥、脱脂、洗涤等 12 个步骤。在脱脂工序和磨成粉前后分别用官方测定法和近红外仪器对样品进行检测,近红外数据的分析采用 PLS 方法进行分析,相对标准误差约在 10%,各种样品集的相关系数都约在 95%。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Lu-da, SU Shi-guang, WANG Lai-sheng(张录达,苏时光,王来生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 33.
- [2] HAO Yong, CHEN Bin, ZHU Rui(郝勇,陈斌,朱锐). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1838.
- [3] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄,赵龙莲,韩东海,等). Basic and Application of NIR Analysis(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京:中国轻工业出版社), 2005.
- [4] Warren J Jasper, Eva T Kovacs. Textile Research Journal, 1994, 64(8): 444.
- [5] Donald A Burns, Emil W Ciurczak. Handbook of Near-Infrared Analysis. New York: M. Dekker, 2001.

- [6] LI Xiao-wei, ZHAO Huan-huan, ZHAO Long-lian, et al(李晓薇, 赵环环, 赵龙莲, 等). Journal of China Textile University(中国纺织大学学报), 2000, 26(3): 72.
- [7] ZHAO Guo-liang, XU Jing(赵国梁, 徐静). Wool Textile Journal(毛纺科技), 2006, (1): 42.
- [8] Charch J S, O'Neill J A. Vibrational Spectroscopy, 1999, 19: 285.
- [9] Pieleśza A, Weselucha-Birczyn'ska A. Journal of Molecular Structure, 2000, 555(10): 325.
- [10] Hammersley M J. Textile Research Journal, 1995, 65(4): 241.
- [11] Fleet M R, Li L, Ru Y. Australian Journal of Experimental Agriculture, 2006, 46(5): 605.
- [12] FENG Hong-nian, GAN Bin, JIN Shang-zhong(冯红年, 甘彬, 金尚忠). Laser & Infrared(激光与红外), 2005, 35(10): 768.
- [13] YANG Jian-zhong, YAO Mu, JIANG Su-chan, et al(杨建忠, 姚穆, 蒋素婵, 等). Journal of Northwest Institute of Textile Science and Technology(西北纺织工学院学报), 2001, 15(2): 194.
- [14] JIA Dong-yao, DING Tian-huai(郑东耀, 丁天怀). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2004, 20(3): 104.
- [15] LIU Yong-liang, Kokot Serge. Analyst, 1998, 123: 1725.
- [16] Wayne C, Tincher Anderaluk. Spectroscopic Analysis, 1985, 17(10): 200.
- [17] CHEN Bin, WANG Xiao-tian, NI Kai(陈斌, 王小天, 倪凯). Chinese Spectral Instrument and Analysis(光谱仪器与分析), 2007, 26: 52.
- [18] Cantero R, Canals T, Iturriaga H. Talanta, 2006, 71(4): 1.

NIR Analysis of Textile Natural Raw Material

ZHOU Ying, XU Hui-rong*, YING Yi-bin

College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract NIR technology has gained more and more attention of researchers because of its advantage of simplicity, quickness and non-destructive property of detection. And combined with chemometrics method, it could remedy some disadvantages such as overlapping of peaks and feebleness of information. Now, NIR has been applied in many fields such as medicine and chemical industry. Textile is an important part in human life. With the development of society, people pay more attention to this field. Using microscope to discriminate textile fibre by man and using solution method to detect content of fibre are two main detection methods in textile national standards. These methods of discrimination demand a lot of training and practical experience. At the same time, many artificial factors in the process may result in different examination results of the same sample. In addition, they are time-consuming (6 hours on average) and not suitable for large quantity of sample detection. Therefore, doubtless finding another more quickly and nondestructive way to complete detection of textile fibre makes great sense. Compared with microscope method and chemical method, NIR technical could decrease test time down to about 30 seconds. Because the structure of natural fibre is more complex than artificial fibre, NIR application in this field is much more difficult and demands more experience. So many researches were done by experts domestically and abroad in this field. The scope of these researches includes differentiation of foreign substance in natural fibre such as wool, cotton, and silk; prediction of natural fibre content such as residual grease content, mean fibre diameter (MFD) and moisture content. The present paper focuses mainly on the application of NIR in the textile industry, especially the analysis of textile natural raw material, including discrimination of natural fibre variety and detection of foreign fibre.

Keywords NIR; Nondestructive; Detection; Textile fibre

(Received Sep. 26, 2007; accepted Dec. 28, 2007)

* Corresponding author

近红外技术在自然纺织纤维品种鉴别及成分预测上的应用

作者: [周莹](#), [徐惠荣](#), [应义斌](#), [ZHOU Ying](#), [XU Hui-rong](#), [YING Yi-bin](#)
作者单位: [浙江大学生物系统工程与食品科学学院](#), 浙江, 杭州, 310029
刊名: [光谱学与光谱分析](#)    
英文刊名: [SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS](#)
年, 卷(期): 2008, 28(12)
被引用次数: 1次

参考文献(18条)

1. [张录达;苏时光;王来生](#) [支持向量机\(SVM\)在傅里叶变换近红外光谱分析中的应用研究](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#) 2005(01)
2. [郝勇;陈斌;朱锐](#) [近红外光谱预处理中几种小波降噪方法的分析](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#) 2006(10)
3. [严衍莲;韩东海](#) [近红外光谱分析基础与应用](#) 2005
4. [Warren J Jasper;Eva T Kovacs](#) [查看详情](#)[外文期刊] 1994(08)
5. [Donald A Burns;Emil W Clurczak](#) [Handbook of Near-Infrared Analysis](#) 2001
6. [李晓薇;赵环环;赵龙莲](#) [查看详情](#) 2000(03)
7. [赵国梁;徐静](#) [查看详情](#) 2006(01)
8. [Charch J S;O'Neill J A](#) [The detection of polymeric contaminants in loose scoured wool](#)[外文期刊] 1999(2)
9. [Pielesza A;Weselucha-Birczyn'ska A](#) [The identification of structural changes in the keratin of wool fibre dyed with an azo dye using the Raman and Fourier transform infrared spectroscopy methods](#)[外文期刊] 2000(10)
10. [Hammersley M J](#) [Visible/Near Infrared Spectroscopy of Scoured Wool](#)[外文期刊] 1995(04)
11. [Fleet M R;Li L;Ru Y](#) [查看详情](#)[外文期刊] 2006(05)
12. [冯年红;甘彬;金尚忠](#) [查看详情](#) 2005(10)
13. [杨建忠;姚穆;蒋素婵](#) [近红外法测定棉纤维还原糖的探讨](#)[期刊论文]-[西北纺织工学院学报](#) 2001(02)
14. [郑东耀;丁天怀](#) [纤维红外吸收特性及其在皮棉杂质检测中的应用](#)[期刊论文]-[农业工程学报](#) 2004(03)
15. [LIU Yong-liang;Kokot Serge](#) [Vibrational spectroscopy investigation of Australian cotton cellulose fibres. Part 2. A Fourier transform near-infrared preliminary study](#)[外文期刊] 1998(8)
16. [Wayne C;Tincher Anderaluk](#) [查看详情](#) 1985(10)
17. [陈斌;王小天;倪凯](#) [查看详情](#) 2007
18. [Cantero R;Canals T;Iturriaga H](#) [查看详情](#) 2006(04)

本文读者也读过(4条)

1. [周莹](#), [徐惠荣](#), [应义斌](#) [近红外技术在自然纤维纺织上的应用](#)[会议论文]-2007
2. [吴桂芳](#), [何勇](#), [WU Gui-fang](#), [HE Yong](#) [应用可见/近红外光谱进行纺织纤维鉴别的研究](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#)2010, 30(2)
3. [王小天](#) [相关分析技术在纺织纤维近红外快速检测中的应用](#)[学位论文]2007
4. [王戈](#), [黄安民](#), [胡小霞](#), [陈复明](#), [WANG Ge](#), [HUANG An-min](#), [HU Xiao-xia](#), [CHEN Fu-ming](#) [利用近红外光谱鉴别纺织用竹纤维和麻纤维](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#)2010, 30(9)

引证文献(1条)

1. [乔西娅](#), [戴连奎](#), [吴俭俭](#) [拉曼光谱特征提取在化学纤维定性鉴别中的应用](#)[期刊论文]-[光谱学与光谱分析](#) 2010(4)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gpxygpfx200812016.aspx