

利用二维相关红外光谱研究竹原纤维的热微扰作用

黄安民¹, 王戈², 周群³, 刘君良^{1*}, 孙素琴^{3*}

1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091
2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102
3. 清华大学化学系, 北京 100084

摘要 采用红外光谱法和二维相关光谱分析技术, 对竹原纤维的热微扰作用进行了研究。通过竹材和服用竹原纤维的红外光谱图的比较, 可以看出, 和竹材相比, 服用竹原纤维木质素和半纤维素含量明显降低。从不同温度(50~120 °C)服用竹原纤维的动态红外光谱图得出, 在这个缓慢升温的过程中, 温度只是一种微扰, 并没有发生剧烈的氧化作用。最后, 借助于二维相关光谱分析, 研究了服用竹原纤维和竹材在温度微扰作用下, 红外光谱中各基团的相关变化情况。二者的二维相关红外光谱分析结果表明, 服用竹原纤维和竹材都在1655 cm⁻¹处出现最强自相关峰, 说明其对应的化学基团对于温度变化十分敏感。二者的区别在于, 在800~1300 cm⁻¹波段, 竹原纤维只有几个较弱的自相关峰和交叉峰, 而竹材在这一波段出现一个较强的5@5峰组, 说明服用竹原纤维和竹材的化学成分具有显著的差别, 其对热微扰的敏感性大大降低。初步的研究结果表明, 二维相关红外分析可以作为分析服用竹原纤维热微扰过程中结构动态变化的一种新方法, 也为竹原纤维氧化机理的研究提供了一种新手段。

关键词 二维相关分析; 傅里叶红外光谱; 竹原纤维

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)06-1237-05

引言

二维红外相关光谱是建立在对红外信号在时间分辨检测基础上, 用于研究分子内官能团间和分子间相互作用的新方法, 是用来描绘两种相互独立的光学变量, 如: 波长、频率、波数的相关函数的技术^[1]。先前 Noda^[2, 3]等用一个低频率的扰动作用在样品上, 通过测定比振动弛豫慢许多, 但与分子尺寸运动紧密相关的不同弛豫过程的红外光谱, 将数学相关分析技术用于红外光谱中得到二维红外相关光谱图。在此基础上, Noda 又提出了广义二维相关谱的概念, 从而将二维相关光谱从普通的红外光谱推广到近红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、电子自旋共振谱和凝胶色谱等^[1]。

二维相关光谱指对一般光谱进行相关性分析, 得到光谱的二维尺度信息, 包括同步相关光谱和异步相关光谱。对于一个待分析体系, 对其施加一个外部微扰, 则体系会产生一个动态的变化, 其红外光谱行为就会发生变化, 运用相关分析对其谱图进行处理, 可得到二维相关红外光谱, 它对重叠

信号有很强的分辨能力, 在特征分析、结构分析、相互作用、化学反应等研究领域重叠信号分析方面有很广泛的用途。目前, 已经广泛应用于中药鉴别、分子动力学、聚合物材料、光化学反应等领域^[4, 5]。

服用竹原纤维又称天然竹纤维, 是采用机械、物理的方法, 通过浸煮和软化等多道工序, 去除竹子中的木质素、多戊糖、竹黏和果胶等杂质, 从竹竿中直接提取原生的纤维。整个制取过程对人体无有害, 无环境污染, 制得纤维洁白光亮、挺直滑爽, 手感、光泽、长度和细度等与苧麻纤维十分相似。天然竹纤维表面有竹节, 粗细分布很不均匀, 纤维表面有无数微细凹槽, 横截面呈椭圆形和腰圆形等, 内有的环状中腔横截面上布满了大大小小的空隙, 且边缘有裂纹。它的这些空隙、凹槽与裂纹, 犹如毛细管, 可以在瞬间吸收和蒸发水分, 故有“会呼吸的纤维”之称^[6, 17]。同时具有较强的抗菌和杀菌、除臭、保健等功能, 抗菌效果具有一定的光谱效应。还具有良好的防紫外线作用。是理想的生态纺织品原料。

本文利用温度变化对竹原纤维进行微扰, 得到其动态红

收稿日期: 200705210, 修订日期: 200708220

基金项目: / 十一五科技支撑计划项目(2006BAD19B07, 2006BAD19B04), 中央级公益性科研院所基金(CAFIN T2007C04)和国家林业局/9480项目(200324227)资助

作者简介: 黄安民, 1975年生, 中国林业科学研究院木材工业研究所博士 E-mail: ham2003@cafi.ac.cn * 通讯联系人

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

外光谱,并借助于二维相关红外光谱分析研究竹原纤维在热微扰过程中的结构动态变化规律,为竹原纤维氧化机理的揭示提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器

红外光谱仪为 PerkinElmer 公司生产的 SpectrumGX 型傅里叶变换红外光谱仪,光谱范围 4 000~ 400 cm^{-1} ,中红外 DTGS 检测器,光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。扫描时扣除 H_2O 的干扰。

变温附件为北京市朝阳区自动化仪表厂的 CKW20 型程序升温仪,Portable Controller 可编程温度控制单元(50886 型 Love Control 公司)。控温范围:50~ 120 e,升温速度:2 e # min^{-1} 。

2.2 样品来源

竹材采自于浙江杭州,服用竹原纤维来源于浙江南方竹木制品有限公司。

2.3 实验方法与数据处理

红外图谱:对样品以 KBr 压片进行普通的红外光谱测定,并对所得谱图进行相应处理分析;动态光谱:对样品以 KBr 压片置于变温的样品架上测定光谱图,温度范围为 50~ 120 e,变温测定间隔 10 e,每次测定信号累加 16 次。实验所获得的动态谱图,按照 Noda 提出的广义二维红外相关光谱原理,采用清华大学分析中心红外拉曼光谱组设计的二维相关分析软件,对系列动态红外光谱进行分析,获取二维相关红外谱图。

3 结果与分析

3.1 竹原纤维和竹材的红外光谱图^[18]

图 1 为竹材和竹原纤维在 20 e 下测定的红外光谱,表 1 给出了其主要吸收峰的归属。由二者红外光谱的比较可以看出,在 1 000~ 1 800 cm^{-1} ,它们有明显的不同。在 1 605, 1 514, 1 464, 1 163 cm^{-1} 处,竹材有比较明显的吸收峰,而竹原纤维则没有,由于和竹原纤维相比,竹材含有大量的木质素;竹材在 1 735 cm^{-1} 有较弱的吸收峰,而竹原纤维没有,说明竹原纤维中半纤维素的含量也明显低于竹材;二者的共性在于,位于 3 351 cm^{-1} 处的最强的羟基吸收峰和位于

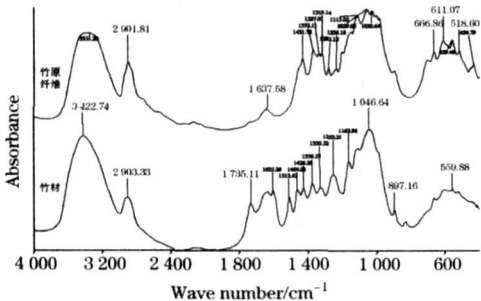


Fig 1 FTIR spectra of natural bamboo fiber and bamboo at room temperature (20 e)

1 059 cm^{-1} 处 C) O 强吸收峰, 2 900, 1 425, 1 370 和 895 cm^{-1} 附近的吸收峰说明,竹原纤维和竹材都含有大量的纤维素。

Table 1 FTIR band assignments of natural bamboo fiber and bamboo at 20 e

波数/ cm^{-1} (20 e)		主要吸收带归属
竹原纤维	竹材	
3 351	3 409	O) H 伸缩振动
2 901	2 898	C) H 伸缩振动
	1 735	C=O 伸缩振动
1 643		
	1 605	苯环的碳骨架运动
	1 514	
	1 464	C) H 弯曲振动, 苯环的碳骨架运动
1 431	1 426	CH_2 剪式振动
1 372	1 375	C) H 弯曲振动
1 337	1 331	O) H 面内弯曲振动
1 319		
1 282	1 253	C) O 伸缩振动
	1 163	C) O) C 伸缩振动
1 150		
1 059	1 032	C) O 伸缩振动
1 030		
984	897	异头碳振动频率
	835	C) H 面外弯曲振动

3.2 不同温度下木材样品的红外动态光谱

实验采用步进升温的方法,对竹原纤维样品进行热微扰。从 50~ 120 e,逐渐升温,每隔 10 e 记录一张竹原纤维的 KBr 压片的红外谱图,并相应做出不同温度下木材样品的红外光谱图(图 2)。

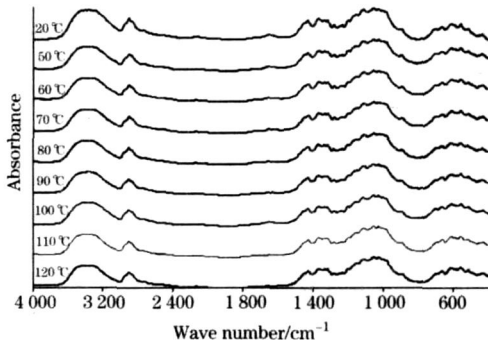


Fig 2 Variable-temperature (50~ 120 e) FTIR spectra of natural bamboo fiber

从竹原纤维不同温度的红外光谱图可以看出,随着温度的升高,竹原纤维样品不同温度的红外光谱图谱峰的位置和强度变化不明显,温度相差 10 或 20 e 主要吸收峰变化很小,相差 50~ 70 e 时,一些谱峰平均位移都在 2~ 3 个波数之间,说明在此温度区间内仅能引起竹原纤维中各官能团偶极跃迁矩的微小变化,并没有引起剧烈的氧化反应。变化比较明显的是在 1 638 和 1 742 cm^{-1} 处,50 和 70 e 时,1 638

cm^{-1} 处的吸收峰较强, $1\,742\,\text{cm}^{-1}$ 较弱; 而在 $100\sim 120\,\text{e}$ 时, $1\,638\,\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰变弱, $1\,742\,\text{cm}^{-1}$ 较强, 说明 $\text{C}=\text{O}$ 受温度影响变化较大。(后面我们用二维相关分析来分析这个波段对温度微扰的影响, 见 3.3 节)。不同温度这些谱峰的归属见表 2 所示。在这个过程中, 竹原纤维分子结构中肯定有细微的变化, 但由于变化非常小, 在红外谱图上很难体现出来。

Table 2 FTIR band assignments of natural bamboo fiber at 50, 70, 100 and 120 e

波数/ cm^{-1}				主要吸收带归属
50 e	70 e	100 e	120 e	
3 351	3 352	3 351	3 352	O) H 伸缩振动
2 901	2 902	2 902	2 903	C) H 伸缩振动
2 135	2 132	2 132	2 132	R) CS CH 的伸缩振动
		1 742	1 743	C=O 伸缩振动
1 638	1 637			C=O 伸缩振动
1 432	1 431	1 430	1 430	CH_2 剪式振动
1 372	1 372	1 372	1 372	C) H 弯曲振动
1 337	1 337	1 336	1 336	O) H 面内弯曲振动
1 319	1 319	1 319	1 319	O) H 面内弯曲振动
1 282	1 282	1 282	1 282	C) O 的伸缩振动
1 115	1 114	1 113	1 112	C) O) C 伸缩振动
1 059	1 059	1 058	1 058	C) O 伸缩振动
1 031	1 031	1 030	1 030	C) O 伸缩振动
898	896	897	896	异头碳振动频率

31.3 竹原纤维竹材的二维相关光谱分析

二维相关光谱表达的是不同吸收峰之间的相关性, 同步相关表征波数不同的两个信号的协同性; 异步相关表征在波数不同的两个信号的独立性。二维相关分析通过对一系列瞬时谱图的数学相关运算, 可以将红外谱图上相互重叠甚至被掩盖的峰, 清楚的显示出来。数据处理过程中选取了纤维素活跃的 $800\sim 1\,800\,\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱进行二维相关分析。

同步图上的谱峰是基团的红外振动峰相关分析的结果。对角线上的相关峰称为自动峰, 是同一基团的同种振动峰自相关分析的结果。官能团对微扰的响应越强, 相关值越大, 自动峰越强。

从竹原纤维的二维相关光谱图上(图 3)可以看出, 在 $1\,655\,\text{cm}^{-1}$ 处出现一个特别强的自动峰, 说明这个波段 ($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动) 对温度的微扰极为敏感, 这与上文 3.2 节中不同温度下竹原纤维红外谱图的分析结果一致。同时, 同步图上在 $1\,460, 1\,225, 941, 880\,\text{cm}^{-1}$ 处有 4 个较弱的自动峰。由于自动峰的强度说明了官能团对微扰的响应的强弱程度, 所以, 在竹原纤维加热过程中, $1\,655\,\text{cm}^{-1}$ 对应的基团 ($\text{C}=\text{O}$) 对温度十分敏感, $1\,460, 1\,225, 941, 880\,\text{cm}^{-1}$ 对应的基团比较敏感。而在一维红外光谱中有较强吸收峰的其他基团对温度的微扰不敏感。从竹材的二维相关光谱图(图 4)上可以看出, 除在 $1\,655\,\text{cm}^{-1}$ 处出现一个最强的自动峰外, 在 $833\sim 1\,230\,\text{cm}^{-1}$ 波段出现一个较强的 5@5 峰组, 这一波段反应了半纤维素和木素部分基团对热微扰较为敏

感, 也说明了竹材中还有大量的半纤维素和木质素。

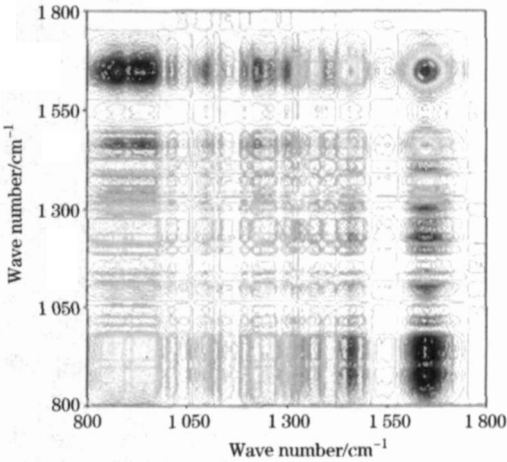


Fig. 3 2D correlation spectra of natural bamboo fiber in the range from 800 to 1800 cm^{-1}

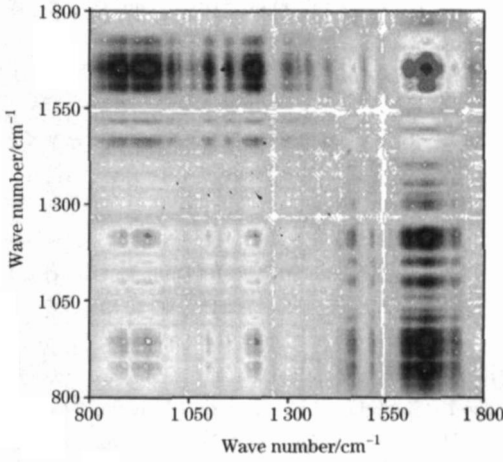


Fig. 4 2D correlation spectra of bamboo in the range from 800 to 1800 cm^{-1}

在同步图中, 除了对角线上的自动峰外, 还有对角线外的交叉峰。交叉峰是不同基团振动峰或者同种基团不同振动峰相关分析的结果。当两个独立波数处的动态红外信号彼此相关或者反相关(变化同向或者反向)时, 就会出现交叉峰。与自动峰不同, 交叉峰有正峰、负峰。交叉峰的出现说明在分子内或者分子间的官能团之间可能存在着相互作用, 而且这些作用会限制官能团变化的独立性。当两个不同官能团的两个瞬态偶极矩的变化方向一致(动态信号的相差为 0), 在相关谱图中则观察到相应的正交叉峰, 二者一致性越高, 交叉峰越强; 如果它们的变化方向相反(动态信号的相差为 π), 则相应地可以观察到一对负峰, 二者变化趋势差距越大, 交叉峰越强。同步图上的谱峰是关于对角线对称分布的。结合上面规则分析同步图中的交叉峰。 $(1\,655, 880\,\text{cm}^{-1})$ $(1\,655, 941\,\text{cm}^{-1})$ $(1\,655, 1\,228\,\text{cm}^{-1})$ $(1\,465, 880\,\text{cm}^{-1})$ $(1\,465, 941\,\text{cm}^{-1})$ 出现负交叉峰, 说明在温度变化过程中, 它们所对应的化学基团变化趋势是相反的; 在 $(1\,655, 1\,460\,\text{cm}^{-1})$

(941, 880 cm^{-1}) 出现正交叉峰, 说明在温度变化过程中, 它们所对应的化学基团的变化趋势是相同的。

值得说明的是, 二维图上振动峰的峰位和一维光谱相比可能存在微小的差异, 这主要是因为二维相关光谱中的峰位并不完全代表真实的偶极矩跃迁距, 只代表给定波数所对应的动态信号的纯角度变化。

4 结 论

采用傅里叶红外光谱并结合二维相关光谱分析技术, 研

究了竹原纤维在热微扰过程中的细微变化。通过比较竹材和竹原纤维红外光谱, 说明竹材比竹原纤维含有更多的木素和半纤维素; 通过不同温度下竹原纤维的红外光谱变化以及利用二维相关分析处理竹原纤维在 20~120 范围内的一系列瞬时红外光谱, 发现 1 655 cm^{-1} 对应的化学基团对热微扰作用十分敏感, 同时, 讨论了竹原纤维在热微扰过程中的结构动态变化的微观信息。

参 考 文 献

- [1] PENG Yun, SHEN Yi, WU Peizhi, et al(彭云, 沈怡, 武培怡, 等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2005, 33(10): 1499.
- [2] Noda I. Bull. Am. Phys., 1986, 31: 520.
- [3] Noda I. Appl. Spectro., 1993, 47: 1329.
- [4] SUN Suqin, ZHOU Qun, LIU Jun, et al(孙素琴, 周群, 刘军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 427.
- [5] DENG Yue, ZHOU Qun, SUN Suqin(邓月娥, 周群, 孙素琴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 636.
- [6] DENG Yue, SUN Suqin, ZHOU Qun(邓月娥, 孙素琴, 周群). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1242.
- [7] YU Lu, SUN Suqin, ZHOU Qun(郁露, 孙素琴, 周群). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2181.
- [8] ZHOU Qun, LI Jing, LIU Jun, et al(周群, 李静, 刘军, 等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2003, 31(9): 1058.
- [9] Zhou Q, Sun S Q, Zuo L. Vib. Spectro., 2004, 36(2): 207.
- [10] HUA Rui, SUN Suqin, ZHOU Qun(华瑞, 孙素琴, 周群). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2003, 31(5): 541.
- [11] LB Guanghua, SUN Suqin, LIANG Xiyun, et al(吕光华, 孙素琴, 梁曦云, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 311.
- [12] Li Y M, Sun S Q, Zhou Q, et al. Vib. Spectro., 2004, 36(2): 227.
- [13] Zuo L, Sun S Q, Zhou Q, et al. J. Pharm. Biomed. Anal., 2003, 30(5): 1491.
- [14] Liu H X, L G H, Sun S Q. Vib. Spectro., 2006, 40(2): 202.
- [15] GU Weixing, WU Peizhi, YANG Yuliang(顾伟星, 武培怡, 杨玉良). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62(20): 2123.
- [16] YANG Zhongkai, SHI Limin, JIANG Jianxin, et al(杨中开, 史丽敏, 蒋建新, 等). Plant Fibers and Products(中国麻业), 2007, 27(6): 319.
- [17] ZHOU Jianping(周建萍). Shanghai Textil Science and Technology(上海纺织科技), 2006, 34(5): 59.
- [18] LI Jian(李坚). Wood Spectroscopy(木材波谱学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 104.

Study of Thermal Perturbation of Natural Bamboo Fiber by Two Dimensional Correlation Analysis and Fourier Transform Infrared Spectroscopy

HUANG Anmin¹, WANG Ge², ZHOU Qun³, LIU Junliang^{1*}, SUN Suqin^{3*}

1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China
2. The International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China
3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) combined with generalized two-dimensional correlation analysis was applied to study the heating process of natural bamboo fiber. The absorption peaks of natural bamboo fiber and bamboo in the FTIR spectra were different, which showed the contents of lignin and hemicelluloses of natural bamboo fiber was lower

than those of bamboo. The changes in absorption peaks of natural bamboo fiber in the FTIR spectra at different temperatures were inconspicuous during heating up from 50 to 120 °C, which showed that there was not oxidation reaction in natural bamboo fiber during the process. With the help of 2D correlation analysis, the changes of different groups of natural bamboo fiber and bamboo during heating process were reflected. The strongest autopeak of them was all aroused at 1 665 cm^{-1} in synchronous spectrum. The difference was that there were several weak autopeaks and cross peaks in the natural bamboo fiber, but in the bamboo, one stronger S-Q group was aroused in the 832 1 230 cm^{-1} . Region the reason was the difference in chemistry composition and the change degree during heating process. In conclusion, the 2D correlation analysis of FTIR can be a new method to analyze the microcosmic dynamic change in the structure of natural bamboo fiber and bamboo during the heating process and also offers an important theory gist for the study of oxidation mechanism of them.

Keywords Two-dimensional correlation analysis; Fourier transform infrared spectroscopy; Natural bamboo fiber

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)

* Corresponding author

第15届全国分子光谱学学术会议 (第一轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办, 清华大学、北京大学、北京师范大学、北京理工大学、中国林业科学研究院联合承办的第15届全国分子光谱学术报告会, 将于2008年10月17~20日在北京清华大学召开。

这次会议正值中国分子光谱会议走过三十年的历程, 会议将本着继往开来、与时俱进的精神, 全力展示我国在分子光谱及相关领域所取得的最新研究进展及成果, 增进广大分子光谱科学工作者和支持分子光谱事业的人们之间的交流与合作, 促进我国分子光谱事业的发展。届时我们将邀请国内外的知名专家学者到会作学术报告, 同时还邀请在分子光谱界作出突出贡献的老前辈共庆我国分子光谱30年来取得的成就, 这次会议是我国在分子光谱学术领域层次最高, 学术信息容量最大, 参加人数最多的一次盛会。

征文范围

分子光谱理论研究, 红外光谱、拉曼光谱、荧光光谱、磷光光谱、紫外-可见吸收光谱、激光光谱、光谱成像等各类光谱技术在催化及表面/界面科学、分析化学、生物科学、医学、药学、新材料、矿物、农林、地学、工业过程、环境和其它领域的创新性基础和应用研究。同时也欢迎相关的光谱技术(如质谱、核磁共振等)的最新研究成果。

论文要求

1. 论文内容必须是未在期刊杂志上发表过或其它全国或国际会议宣读过的。
2. 提交论文扩展摘要一份, 纸张大小用A4纸版式(用Office word软件排版, 页边距为2 cm, 单倍行距)。
3. 扩展摘要按以下顺序排版: 文题(三号黑体居中); 作者(四号仿宋居中); 单位(小四号宋体居中, 含所在省市、邮政编码、电子邮址(如有)); 论文的创新性, 研究意义与结果(五号宋体); 关键词和主要参考文献(自版芯左起, 五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片, 图题、图注和表题、表注一律用英文表述。摘要的字数, 包括图、表、参考文献, 总共不能超过4500字。
4. 具体投稿要求可参看模板及《光谱学与光谱分析》征稿简则。稿件一经录用, 将由《光谱学与光谱分析》以增刊形式全文发表。
5. 论文摘要截稿日期: 2008年6月30日, 若以信件方式投稿, 日期以邮戳为凭。

论文提交方式

欢迎大家通过网站提交论文, 请您注册登陆我们的会议和中国光谱网(网址为: <http://chem.tsinghua.edu.cn/ncms15/>; <http://www.sinospectroscopy.org.cn>)点击论文提交上传您的论文。论文将采用网上评审的方式, 您可在网上浏览对您论文的评审结果和修改意见。

您也可以通过电子邮件和邮寄的方式提交论文。若电子邮件, 请发往: sunsq@chem.tsinghua.edu.cn; 若以信件方式投稿, 信封上请注明/第15届全国分子光谱学学术会议征文0字样; 收稿地址: 100084 北京海淀区清华园; 清华大学化学系; 孙素琴收。

(下转1268页)