

杨木和桉木的二维相关红外光谱

黄安民¹, 周群², 费本华^{1*}, 孙素琴^{2*}

1 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

2 清华大学化学系, 北京 100084

摘要 采用红外光谱结合二维相关分析技术, 对两种速生阔叶树杨木和桉木进行了快速鉴别研究。结果表明, 二者在一维红外光谱图上差别不明显, 而二维相关红外谱图具有较大的差别。在 $800\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内, 二者的同步二维相关光谱图还比较类似, 都在 $1\,221, 954, 879\text{ cm}^{-1}$ 处出现较强的自动峰, 在 $1\,470, 1\,150, 1\,105, 1\,008\text{ cm}^{-1}$ 处出现微弱的自动峰。在 $1\,500\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内, 杨木在 $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 处有一个非常强的自动峰, 在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个很弱的自动峰, 二者形成了一对正的交叉峰; 桉木在 $1\,725, 1\,650$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处均出现较强的自动峰, 并形成较强的 $3@3$ 峰组。除此之外, 桉木还在 $1\,580$ 和 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 出现 2 个弱的自动峰, 其中 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 和其余 4 个自动峰形成了较弱的负交叉峰, $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 和其他 3 个自动峰形成正的交叉峰。这说明, 桉木在 $1\,500\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ 波段对应的官能团比杨木相应的官能团对热微扰更为敏感, 杨木和桉木的二维相关红外光谱差别, 快速鉴别这两种木材的。

关键词 二维相关分析; 傅里叶红外光谱; 杨木; 桉木

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-0593(2008)08-1749-04

引言

二维相关光谱学(two dimensional correlation spectroscopy, 简称 2DCOS)的基本概念起源于 30 年前的核磁共振(NMR)领域。通过多脉冲技术激发核自旋, 采集时间域上原子核自旋弛豫过程的衰减信号, 经双傅里叶变换可以得到二维核磁共振谱。Noda^[1] 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, 将相关分析技术用于红外光谱中得到二维红外相关光谱图。这些慢的弛豫过程可以用现有的普通红外光谱仪, 通过简单的时间分辨技术加以研究。于是, 最初的二维红外相关光谱技术的理论就此诞生。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、凝胶色谱等^[2, 3]。二维相关红外光谱通过对一系列动态红外光谱进行数学分析, 不仅提高了光谱的分辨率, 而且提供了基团之间相关性的详细结构信息, 可用于鉴别和研究物质成分或基团间的相互作用。该方法目前得到越来越广泛的应用^[4, 12]。

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素三种天然有机高分子物质组成, 此外含有烃类、羧酸、酯类、多酚类等少量而种类繁多的抽提物, 其化学组成和结构都极为复杂^[13, 14], 不同树种木材的化学组成和结构各有不同。木材的鉴别经常根据不同树种木材的颜色、味道以及构造特征, 采用微观和宏观结合的方法进行, 而从光谱的角度研究木材鉴别则不多见。二维相关光谱将数学中的交叉相关分析用于光谱分析, 可以显著提高光谱的分辨率, 而且能够提供比一维光谱更多的结构信息, 可以将重叠峰甚至是被掩盖的一些小峰清晰地显示出来。目前, 已经应用于珍贵树种香枝木、紫檀、亚花梨以及竹纤维的分析中^[15, 16]。本文以温度作微扰, 对我国两个重要速生阔叶材树种杨木和桉木的红外光谱和二维相关光谱进行了分析, 发现二者的二维相关红外光谱差别十分明显, 从而为木材树种的鉴别提供了一种新的方法。

1 实验部分

1.1 仪器

红外光谱仪为 Perkin Elmer 公司的 SpectrumGX 型傅里叶变换红外光谱仪, 光谱范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 中红外

收稿日期: 200801208, 修订日期: 200803228

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(30730076), 中央级公益性科研院所专项基金项目(CAFINT2007C04), / 十一五科技支撑计划项目(2006BAD19B07)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.ad.cn * 通讯联系人

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

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)。控温范围为 $50 \sim 120 \text{ e}$ 。升温速度为 $2 \text{ e} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

11.2 样品

桉木从广东湛江采集, 杨木采自安徽安庆。木材样品取自胸高处圆盘, 辟成小薄片后粉碎, 混合均匀过 100 目筛后, 用于红外光谱分析。

11.3 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 $50 \sim 120 \text{ e}$, 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 Isao Noda 提出的广义二维相关红外光谱原理, 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, 获取二维相关红外图谱。

2 结果与讨论

2.1 室温下杨木和桉木的红外光谱

杨木和桉木同属阔叶树木材, 主要成分都是纤维素、半纤维素和木质素, 它们的红外谱图(图 1)比较相似, 谱峰的位置和峰形也十分接近。20 e 时, 在 3427 , 2936 , 1736 , 1595 , 1463 , 1330 , 1241 , 1159 , 1054 cm^{-1} 附近都有较强的吸收峰。在二者的主要吸收峰位置, 只有几个波数的差别。如杨木在 3427 cm^{-1} 的吸收峰和桉木 3423 cm^{-1} 的吸收峰相差了 3 个波数; 杨木在 1054 cm^{-1} 的吸收峰和桉木 1050 cm^{-1} 的吸收峰相差了 4 个波数。

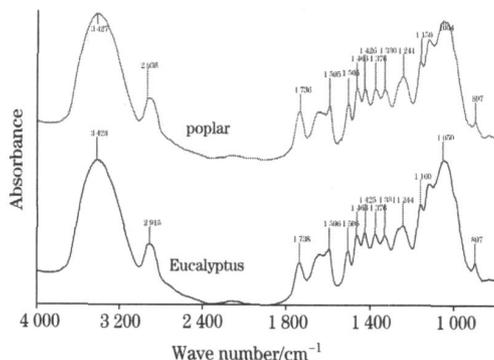


Fig 1 FTIR spectra of Poplar and Eucalyptus wood at room temperature(20 e)

2.1.2 不同温度下, 杨木和桉木样品的红外光谱

对杨木和桉木样品实施热微扰。从 $50 \sim 120 \text{ e}$, 逐渐升温, 每隔 10 e 记录一张木材样品的 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 和图 3)。

从杨木不同温度的红外光谱图可以看出, 随着温度的升高, 3427 cm^{-1} 处吸收峰的强度逐渐减弱, 其对应于样品中 O) H 伸缩振动, 说明随着温度升高, 羟基含量逐渐减少。而对于桉木来说, 随着温度的升高, 3423 cm^{-1} 处吸收峰的强度呈现无规律的变化。总的来说, 在 $50 \sim 120 \text{ e}$ 低温变化过程中, 木材样品红外光谱图变化不明显, 说明实验过程中的温度变化对木材样品只是一种微扰。

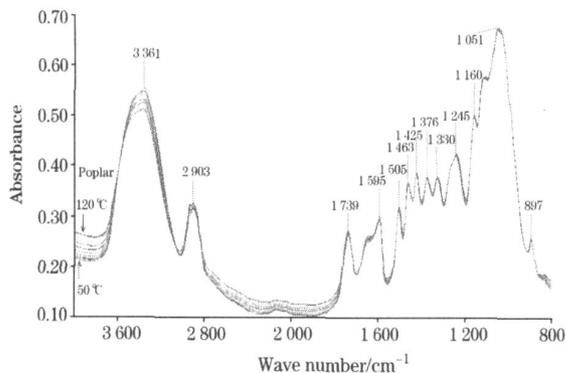


Fig. 2 Variable-temperature ($50 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$) FTIR spectra of Poplar wood

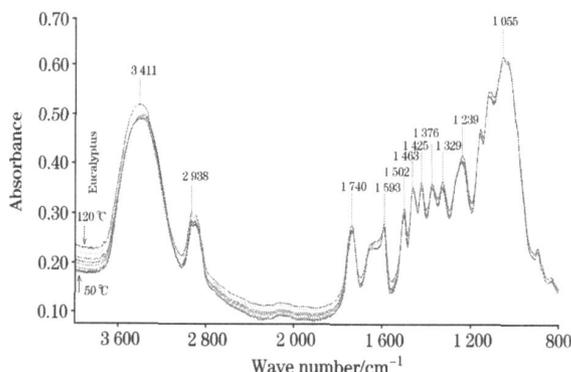


Fig. 3 Variable-temperature ($50 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$) FTIR spectra of Eucalyptus wood

2.1.3 杨木和桉木的二维红外相关光谱分析

杨木和桉木在 $800 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1500 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 的二维红外相关同步光谱如图 4 和图 5 所示。图中红色相关强度等高线为正相关峰, 蓝色相关强度等高线为负相关峰。按照二维相关光谱理论, 同步相关谱是关于主对角线对称的谱图, 处于主对角线位置上的峰, 是动态红外光谱信号自身相关而得到的, 称为自动峰。自动峰总是正峰, 它们代表了样品中各化学基团对温度微扰的敏感程度。对温度微扰越敏感, 自动峰强度越高。位于非主对角线位置处的峰称为交叉峰, 当两个独立波数处的动态红外信号彼此相关或者负相关时, 就会出现交叉峰, 交叉峰有正峰和负峰之分。当两个不同官能团在温度变化过程中振动方向一致(动态信号的相差为 0)时, 出现一对正交叉峰; 如果两个不同官能团在温度变化过程中振动方向相反(动态信号的相差为 P), 则出现一对负交叉峰。

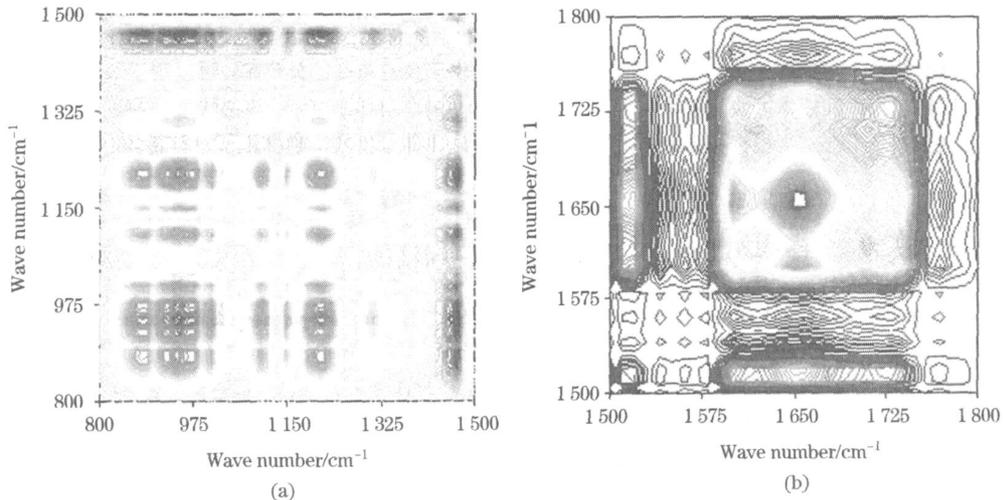


Fig. 4 2D correlation synchronous spectra of *Poplar* wood

(a): In the range from 800 to 1 500 cm^{-1} ; (b): In the range from 1 500 to 1 800 cm^{-1}

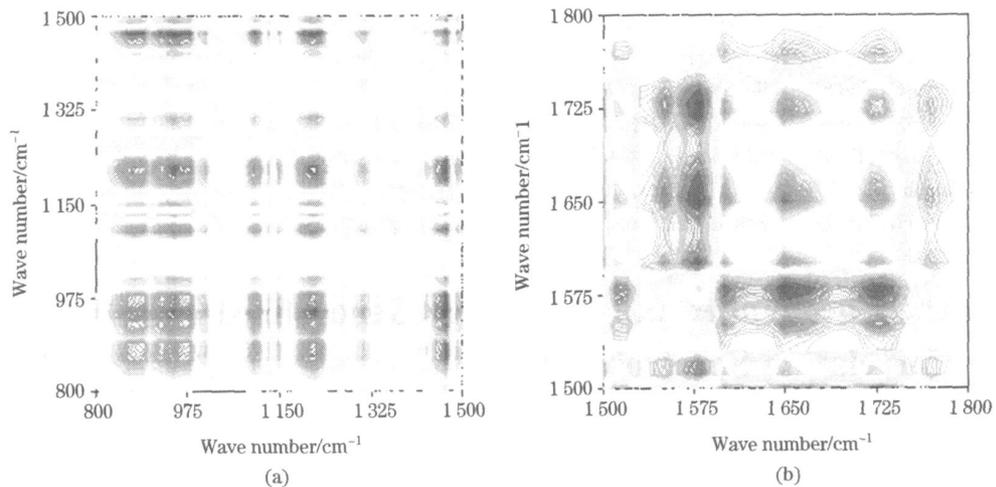


Fig. 5 2D correlation spectra of *Eucalyptus* wood

(a): In the range from 800 to 1 500 cm^{-1} ; (b): In the range from 1 500 to 1 800 cm^{-1}

基于以上原理,分析图 4 和图 5 所示的二维相关谱图,可以看出,尽管它们的一维红外光谱图中没有明显的差异,但是它们的二维相关红外光谱图在波段 1 500~1 800 cm^{-1} 范围内却有明显的差别。在 800~1 500 cm^{-1} 波段范围内,二者的同步二维相关光谱图比较类似,都在 1 221, 954, 879 cm^{-1} 处出现较强的自动峰,在 1 470, 1 150, 1 105, 1 008 cm^{-1} 处出现微弱的自动峰,每两个自动峰都形成了交叉峰,1 470 cm^{-1} 与其他自动峰对应的波段形成了负交叉峰,其余都形成正交叉峰,说明在温度变化时,1 470 cm^{-1} 波段处对应的官能团和其他自动峰对应的官能团是沿着相反方向振动;桉木 1 470 cm^{-1} 处自动峰的强度要比杨木自动峰的强度高许多。在 1 500~1 800 cm^{-1} 波段范围内,桉木和杨木的二维相关红外光谱具有明显的差别。杨木在 1 655 cm^{-1} 处有一个非常强的自动峰,在 1 600 cm^{-1} 附近有一个很弱的自动峰,二者形成了一对正交叉峰;桉木在 1 725, 1 650 和 1 600

cm^{-1} 处均出现较强的自动峰,并形成一个较强的 3@3 峰组,它们的交叉峰都为正峰,说明这几个官能团不仅对温度比较敏感,而且在温度变化时,它们的振动方向也是一致的,其中以 1 650 cm^{-1} 所对应的官能团对温度最为敏感。除此之外,桉木还在 1 580 和 1 510 cm^{-1} 出现 2 个弱的自动峰,其中 1 580 cm^{-1} 和其余 4 个自动峰形成负交叉峰,1 510 cm^{-1} 和其他 3 个自动峰形成正交叉峰。所以,温度变化时,1 580 cm^{-1} 对应的官能团和其他自动峰对应的官能团是沿着相反方向振动,1 510 cm^{-1} 对应的官能团和其他自动峰对应的官能团是沿着相同方向振动。综合分析说明,桉木 1 500~1 800 cm^{-1} 波段对应的官能团比杨木相应的官能团对热微扰更为敏感。

3 结 论

综上所述,杨木和桉木的一维红外光谱差别不大;它们

的二维相关红外光谱, 在 $800\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$ 波段差别不大, 但是, 在 $1\ 500\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 波段, 无论在自动峰的数量和强度上, 还是在交叉峰的数量、强度以及交叉峰的正负上都出现了较大差别, 可以用于杨木和桉木的快速鉴别。

利用二维相关红外光谱技术, 根据杨木和桉木化学成分

的差异以及对温度敏感性的不同, 可以研究在热微扰过程中, 不同波段对应官能团的变化规律。二维相关红外光谱, 由于具有更高的分辨率, 可以用于一维红外谱图差别不甚明显的木材样品鉴别。该法快速、准确, 结果直观、可靠, 为不同树种木材的鉴别提供了一种新的方法和手段。

参 考 文 献

- [1] Noda I. Bull. Am. Phys., 1986, 31: 520.
- [2] Noda I. Appl. Spectro., 1993, 47: 1329.
- [3] SUN Siqin, 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.
- [4] Zhou Q, Sun S Q, Zuo L. Vib. Spectro., 2004, 36(2): 207.
- [5] DENG Yue, ZHOU Qun, SUN Siqin(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] 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.
- [7] LB Guanghua, SUN Siqin, 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.
- [8] HUA Rui, SUN Siqin, ZHOU Qun(华瑞, 孙素琴, 周群). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2003, 31(5): 541.
- [9] PENG Yun, SHEN Yi, WU Peiyi, et al(彭云, 沈怡, 武培怡, 等). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2005, 33(10): 1499.
- [10] Li Y M, Sun S Q, Zhou Q, et al. Vib. Spectro., 2004, 36(2): 227.
- [11] Zuo L, Sun S Q, Zhou Q, et al. J. Pharm. Biomed. Anal., 2003, 30(5): 1491.
- [12] Liu H X, L G H, Suo S Q. Vib. Spectro., 2006, 40(2): 202.
- [13] LI Jian(李坚). Wood Spectroscopy(木材波谱学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003.
- [14] CHENG Junqing(成俊卿). Wood Science(木材科学). Beijing: China Forestry Publishing House(北京: 中国林业出版社), 1985.
- [15] HUANG Anmin, ZHOU Qun, LIU Junliang, et al(黄安民, 周群, 刘君良, 等). J. Mol. Struct. (In Press).
- [16] HUANG Anmin, WANG Ge, ZHOU Qun, et al(黄安民, 王戈, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(6): 1237.

Study on the Eucalyptus and Poplar by Generalized Two-Dimensional Infrared Correlation Spectroscopy

HUANG Anmin¹, ZHOU Qun², FEI Benhua^{1*}, SUN Siqin^{2*}

1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract Poplar and Eucalyptus were identified fast by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) combined with two-dimensional correlation spectroscopy (2D) in the present paper. The two kinds of wood were similar to each other in one-dimensional IR spectra but quite different in 2D FTIR spectra. In the range between 800 and $1\ 500\text{ cm}^{-1}$, they are similar and three strong autopeaks were aroused around $1\ 221$, 954 and 879 cm^{-1} in synchronous spectrum and four weak autopeaks were aroused around $1\ 470$, $1\ 150$, $1\ 105$ and $1\ 008\text{ cm}^{-1}$, respectively. In the range between $1\ 500$ and $1\ 800\text{ cm}^{-1}$, one strong autopeak appeared with Poplar around $1\ 665\text{ cm}^{-1}$ and one weak autopeak appeared around $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ in synchronous spectrum. They formed one pair of crosspeaks, whereas three autopeaks not only at $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ but also at $1\ 725$ and $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ appeared with Eucalyptus and they became one 3@3 peak cluster. In addition, Eucalyptus has two weak autopeaks at $1\ 580$, $1\ 510\text{ cm}^{-1}$ and four negative crosspeaks at $(1\ 725$ and $1\ 580\text{ cm}^{-1})$, $(1\ 650$ and $1\ 580\text{ cm}^{-1})$, $(1\ 600$ and $1\ 580\text{ cm}^{-1})$ and $(1\ 510$ and $1\ 580\text{ cm}^{-1})$ and three positive crosspeaks at $(1\ 725$ and $1\ 510\text{ cm}^{-1})$, $(1\ 650$ and $1\ 510\text{ cm}^{-1})$ and $(1\ 600$ and $1\ 510\text{ cm}^{-1})$, respectively, which suggests that corresponding absorbance bands of Eucalyptus are more susceptible to the thermal perturbation than that of Poplar. The difference of 2D correlation between Eucalyptus and Poplar was obvious. The results proved that 2D correlation spectra could enhance the resolution of infrared spectra and increase the capacity of identification, which make it a powerful, rapid and new approach to identifying Eucalyptus and Poplar.

Keywords Two-dimensional correlation analysis; Fourier infrared spectroscopy; Eucalyptus; Poplar

* Corresponding author

(Received Jan. 8, 2008; accepted Mar. 28, 2008)

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