

便携式纺织品纤维成分快速筛查 拉曼光谱仪研制及其应用

罗峻¹, 杨欣卉¹, 吴淑焕¹, 范伟²

(1. 广州纤维产品检测研究院, 广东 广州 511447;

2. 湖南农业大学, 湖南 长沙 410128)

摘要: 便携式纺织品纤维成分快速筛查拉曼光谱仪采用先进的光纤光谱作为分光及检测部件, 配合 1 064 nm 半导体激光光源, 可应用在 $120\text{ cm}^{-1} \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 的纺织品拉曼测试, 最短测量时间 0.01 s; 通过 USB2.0 接口与计算机通讯, 并配置有齐全的纺织品拉曼数据库, 可以独立完成纺织品纤维成分的光谱扫描、定性测定及定量检出。特别适用于纺织品现场应急检测、在线监测、外出快速测量, 具有广泛的应用前景。

关键词: 便携式; 纤维成分快速筛查; 拉曼光谱仪; 纺织品检测

中图分类号: TS103.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2017)06-0025-04

0 引言

快速、简便、准确地检测出纺织面料中的纤维成分及含量是纺织生产管理、产品分析设计中密切关注的问题, 同时也大大方便了监督抽查、质量验证等监督部门执法工作^[1]。目前纺织纤维常用的定性鉴别方法有燃烧法、显微镜法、化学溶解法、熔点试验法等, 都存在着检测周期长、检测环境要求高、检测成本高、人为影响大、使用有毒有害化学试剂、需破坏样品等缺点, 无法满足各检验监督部门包括生产企业对纺织品进行大量检测的需求^[2-7]。

拉曼光谱分析技术非常适合用于物质性质的快速检测, 具有快速、高通量、无损、无污染、高精度、低成本和操作方便等优点^[8]。与红外和近红外等分析光谱技术相比较, 拉曼光谱对水及二氧化碳不敏感, 因此测试前无需特殊前处理过程, 可提供快速、简便无损伤的定性定量分析^[9-12]。国内外利用拉曼光谱对纺织制品成分研究也有一些报道^[13-18], 证明了方法的可行性。但是, 当前国内利用拉曼光谱分析技术在纺织品检测方面的应用存在一些问题: (1) 基本依靠国外进口仪器, 价格昂贵, 售后维修周期长; (2) 不同品牌仪器的参数各不相同, 研究所建立的大量数据库不能实现传递和共享, 妨碍了民生质量检测体系的检测; (3) 由于知识产权等限制, 进口仪器商对数据接口及数据处理程序

不开源, 使后续软件及数据库的应用造成困难; (4) 没有纺织品检测的专用拉曼光谱仪及适用于纺织品的条件优化; (5) 缺少纺织品材料拉曼光谱数据库。本研究开发了一种专用于纺织品纤维成分快速筛查的便携式拉曼光谱仪, 针对纺织品特有的物料性质、工作环境、检测指标, 挑选合适的专用检测器件及附件。通过化学计量学, 选择合适的光谱处理技术, 减少仪器对环境时间的依赖性, 建立普适用于纤维成分快速筛查的计算模型, 及一个开源的纺织品材料拉曼光谱检测终端及配套的数据系统。该仪器系统由激光器、光谱仪、光纤传导系统、样品检测探头、数据处理系统等组成, 可独立完成光谱扫描、定性测定、定量检出等功能。该仪器填补了国内空白, 是我国第一款拥有自主知识产权的纺织品纤维成分快速筛查专用仪。

1 光谱仪的研制

1.1 仪器概述

纺织品纤维成分快速筛查拉曼光谱仪是基于光纤光谱模块的便携式仪器。系统由激光器、光谱仪、光纤传导系统、样品检测探头、数据处理系统等组成, 可独立完成光谱扫描、定性测定及定量检出等功能。可根据市场需求扩充其他附件及功能。

仪器集成在一个工程塑料手提箱中, 使用外部交流直接供电的方式。系统中包括了一个最大输出功率为 655 mW 的 1 064 nm 激发波长拉曼激光器; 一台波长范围为 1 047~1 450 nm 的光纤光谱仪(对应于拉曼位移从 -150 cm^{-1} 到 $2\,500\text{ cm}^{-1}$); 一个实验室级的光纤拉曼探头。仪器可提供 $115\text{ cm}^{-1} \sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 的纺

收稿日期: 2017-05-10

基金项目: 国家质检总局科技项目(2015QK159); 广东省科技厅协同创新与平台环境建设专项(2016A040403073)

作者简介: 罗峻(1983-), 男, 博士研究生, 主要从事纺织品检测及研发工作, Email: luoj@gtt.net.cn.

织品拉曼测试应用(如图 1 所示)。

整个系统的体积: $512 \times 415 \times 200$ (mm³), 重量: 14.5 kg。

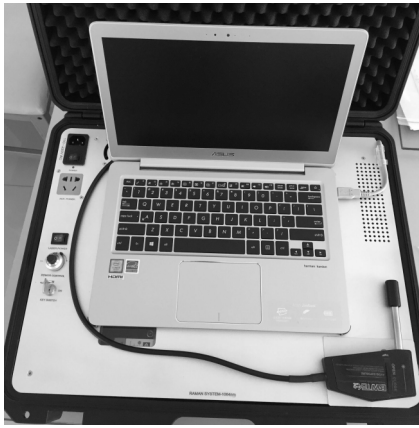


图 1 仪器外观配置图

1.2 仪器结构

检测仪构造原理图如图 2 所示。

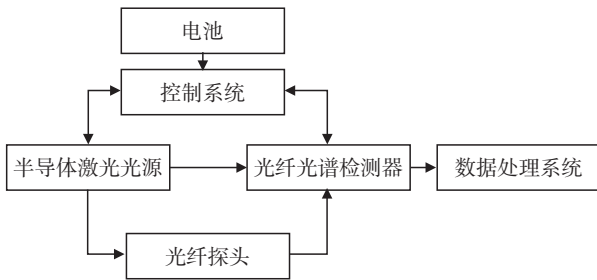


图 2 仪器构造原理图

1.2.1 激光光源

光源采用窄带半导体激光器, 由 SMA905 接口光导纤维将光信号引出。鉴于纺织品样品具有较为明显的荧光背景, 需采用中心波长为 1 064 nm 的激光器, 输出功率 0~655 mW, 功率波动 < 0.1%, 预热时间小于 10 min, 激光线宽小于 0.1 nm。

1.2.2 光纤探头

拉曼光纤探头的功能是将激光引出, 并聚焦至待测样品。同时接收散射的拉曼信号并滤除包括激光在内的非拉曼信号, 之后将信号传导至检测器。图 3 为拉曼探头结构图。

1.2.3 光纤光谱检测器

检测器部分采用的是 InGaAs 阵列光谱仪。接收光谱范围 1 047~1 450 nm, 光谱分辨率小于 1.27 nm, 光谱仪由入射狭缝、反射镜、光栅、InGaAs 阵列组成。采用 TEC 制冷, 制冷温度为 -15 ℃。

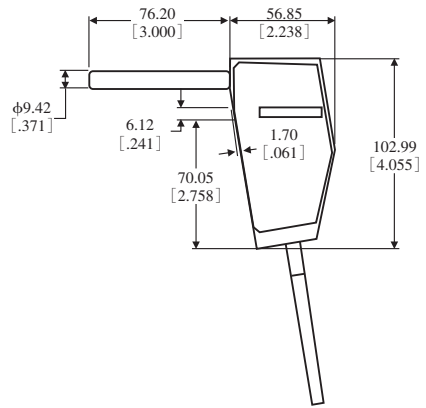


图 3 拉曼探头结构图

1.2.4 控制系统

电子控制系统控制仪器各个部分的工作状态, 如控制光源系统的激发状态、调制或补偿, 控制检测器的数据采集、A/D 转换以及通讯系统等。

1.2.5 数据处理系统

数据处理系统主要分为微处理器测控软件(下位机)和数据处理软件(上位机)。下位机软件完成电路系统测量控制以及与上位机的通讯; 上位机软件主要由测控通讯和数据处理两部分组成。

测控通讯软件部分包括通讯设置、系统自检、全谱扫描、数据存储、显示和打印。

数据处理软件的主要功能是进行数学建模和预测, 经过筛选保存合适的纺织品识别预测模型, 然后用这些模型来对未知样品进行分析。

(1)特征拉曼波段选择: 拉曼光谱的不同波段范围表征不同物质或者基团的特性。不同的物质选择不同的波段范围对定性及定量分析, 可以得出更好的预测结果。本系统采用的为随机蛙跳特征波段选择方法。

(2)预处理方法: 在纺织样品的拉曼光谱采集过程中, 外界环境(温度、湿度、杂散光等)因素会对数据造成干扰, 进而影响预测结果。因此需对光谱数据进行平滑、求导等处理改善数据质量, 获得更好的定性及定量分析结果。本系统包含了一阶导数、二阶导数、数据中心化、荧光背景扣除等几种常用预处理方法。

(3)建模方法: 软件包含偏最小二乘(PLS)^[9-10]建模算法, 基本原理为 PLS 法, 首先将 n 个样品 m 个组分的浓度矩阵 $Y = (y_{ij})_{n \times m}$, 和仪器测定 n 个样品 p 个波长点处吸光度矩阵 $X = (x_{ij})_{n \times p}$ 分解成特征向量形式:

$$Y = UQ + F$$

$$X = TP + E$$

其中, U 和 T 分别是 n 行 d 列 (d 为主成分数) 的浓度特

征因子矩阵和吸光度特征因子矩阵, Q 为 $d \times m$ 阶浓度载荷阵, P 为 $d \times p$ 阶吸光度载荷阵, F 和 E 分别 $n \times m$, $n \times p$ 阶浓度残差阵和吸光度残差阵。

PLS 法是根据特征向量的相关性分解 Y 和 X , 建立回归模型 $U = TB + E_d$, 其中 E_d 为随机误差阵, B 为 d 维对角回归系数阵。对待测样品, 如果吸光度向量为 x , 则浓度为:

$$y = x(UX)'BQ$$

分析时选择合适的模型对未知含量的样品进行预测。如图 4、图 5 及图 6 所示。

纤维成分拉曼光谱分析系统



图 4 数据分析系统界面

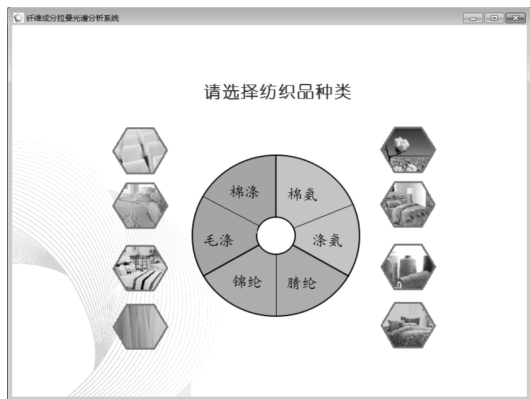


图 5 模型选择界面

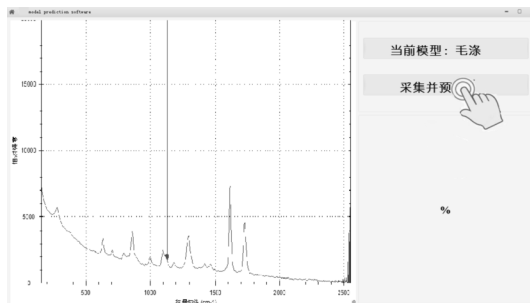


图 6 预测界面

2 光谱仪的应用

同一实验条件下, 使用 B&WTEK 仪器和自主研

发的便携式纤维成分快速筛查拉曼光谱仪分别进行扫描。纤维成分预测对比结果如表 1 所示。

表 1 不同设备棉涤纺织品纤维成分预测表

样品名	真值 /%	预测值 (B&WTEK) /%	差值 /%	预测值 (自主仪器) /%	差值 /%
1	13.60	15.272	1.672	15.191	1.591
2	26.00	29.625	3.625	29.421	3.421
3	33.60	35.273	1.673	35.358	1.758
4	35.60	38.687	3.087	38.381	2.791
5	52.40	50.166	-2.234	52.989	0.589
6	52.70	52.964	0.264	50.421	-2.279
7	62.60	61.485	-1.115	64.682	2.082
8	83.40	85.508	2.108	85.407	2.007
9	84.00	85.484	1.484	85.042	1.042
10	99.40	99.086	-0.314	99.500	0.100

由表 1 可以看出, 使用自主仪器及软件预测的结果与 B&WTEK 仪器的预测结果很相近, 与真值的差额均在 $\pm 5\%$ 范围内, 有的甚至比 B&WTEK 仪器预测效果更好一些。

3 结语

基于拉曼光谱的纤维成分分析方法可有效应用于成分鉴别与定量分析, 为纤维成分检测提供一种新的技术解决途径。开发的纺织品纤维成分快速筛查拉曼光谱仪可将该新技术应用于实际检测, 准确性高, 可大大提高检测效率, 降低检测成本与难度, 具有广阔的市场前景。

参考文献:

- [1] 孙晓宇, 武宁宁, 龚 聿. 拉曼光谱在纺织检测中的应用及其发展前景[J]. 现代科学仪器, 2013, (4): 84-87.
- [2] 纺织纤维鉴别试验方法: FZ/T 01057-2007[S].
- [3] 于伟东. 纺织材料学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005.
- [4] 吴俭俭, 孙国君, 戴连奎, 等. 纺织纤维拉曼光谱定性分析法[J]. 纺织学报, 2011, 32(6): 28-33.
- [5] 李 蕾. 纺织纤维的鉴别方法研究进展[J]. 印染助剂, 2015, (4): 5-10.
- [6] 李晓春. 质量标准下的纺织纤维鉴别探究[J]. 现代营销, 2015, (3): 79.
- [7] 李青山. 纺织纤维鉴别手册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
- [8] 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [9] 伍 林, 欧阳兆辉, 曹淑超, 等. 拉曼光谱技术的应用及研究进展[J]. 光散射学报, 2005, 17(2): 180-186.
- [10] 董琳琳, 肖宏晓. 简介拉曼光谱在纺织纤维定性中的应用

[J].中国纤检, 2014, (3): 108—109.

- [11] 吴俭俭, 孙国君, 谢维斌, 等. 红外光谱与拉曼光谱技术在纤维定性分析中的应用[J]. 丝绸, 2013, 50(7): 27—33.
- [12] 乔西娅. 拉曼光谱特征提取方法在定性分析中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [13] PUPPULIN L, TAKAHASHI Y, ZHU W, *et al.* Raman polarization analysis of highly crystalline polyethylene fiber[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2011, 42(3): 482—487.
- [14] LEPOT L, DE W K, GASON F, *et al.* Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases [J]. Science

and Justice, 2008, 48(3): 109—117.

- [15] 周文, 陈新, 邵正中. 红外和拉曼光谱用于对丝蛋白构象的研究[J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1 514—1 522.
- [16] 罗仪文, 孙其然, 奚建华, 等. 显微激光拉曼光谱鉴别直接染料及其染色纤维[J]. 中国司法鉴定, 2012, (6): 28—32.
- [17] 谢剑飞, 罗峻, 许敏, 等. 拉曼光谱结合随机森林方法应用于全棉纺织品真伪鉴别的研究[J]. 中国纤检, 2014, (22): 76—78.
- [18] 刘妙丽, 李强林. 偶氮染料的禁用与环保型酸性染料的研究进展[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2007, 33(3): 554—557.

Development and Application of Portable Raman Spectrometer for Rapid Screening of Textile Fiber

LUO Jun¹, YANG Xin-hui¹, WU Shu-huan¹, FAN Wei²

(1. Guangzhou Fiber Product Testing and Research Institute, Guangzhou 511447, China;

2. Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Portable Raman spectrometer for rapid screening of textile fiber used advanced optical fiber spectrophotometry as spectroscopy and detection components. It could be applied in 120 cm^{-1} — $2\ 500\text{ cm}^{-1}$ Raman testing of textile with $1\ 064\text{ nm}$ semiconductor laser light source, the shortest measurement time was 0.01 s . Via USB2.0 interface and computer communications, a complete textile Raman database was equipped. Spectral scanning, qualitative determination and quantitative detection of textile fiber composition were completed independently. It was suitable for on-site emergency inspection, on-line monitoring and rapid measurement of textile products and had broad application prospect.

Key words: portable; rapid screening of fiber composition; Raman spectra instrument; textile testing

科技部发布《“十三五”材料领域科技创新专项规划》

科技部印发《“十三五”材料领域科技创新专项规划》(以下简称《规划》), 明确“十三五”时期材料领域科技创新的思路目标、任务布局和重点方向, 规范和指导未来5年国家材料科技发展。

《规划》指出, 要加强我国材料体系的建设, 大力发展高性能碳纤维与复合材料、高温合金、军工新材料、第三代半导体材料、新型显示技术、特种合金和稀土新材料等, 满足我国重大工程与国防建设的材料需求。大力推进钢铁、有色、石化、轻工、纺织、建材等量大面广的基础性原材料技术提升, 实现重点基础材料关键共性技术的重点突破, 提升产业整体竞争力。加强材料领域人才队伍建设, 形成材料领域核心领军人才、研究开发人才、工程技术人才和技能人才组成的材料人才体系及其评价机制, 提升创新创业人才队伍的整体素质和水平。

《规划》目标是初步建立我国自主的基础材料与新材料体系; 建立材料领域的产学研用结合的技术创新

体系, 开发全面覆盖我国产业应用的高性能结构与复合材料、特种功能与智能材料, 关键材料的自给率超过80%; 培育8~10个战略性新兴产业的增长点。

《规划》指出, 纺织材料技术方面。要重点发展化纤柔性化高效制备技术, 高品质功能纤维及纺织品制备技术, 高性能工程纺织材料制备与应用, 生物基纺织材料关键技术, 纺织材料高效生态染整技术与应用等。石墨烯碳材料技术方面, 要发展单层薄层石墨烯粉体、高品质大面积石墨烯薄膜工业制备技术, 柔性电子器件大面积制备技术, 石墨烯粉体高效分散、复合与应用技术, 高催化活性纳米碳基材料与应用技术。高性能纤维与复合材料方面, 要发展高性能碳纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、特种玻璃纤维、耐辐照型聚酰亚胺纤维、耐超高温陶瓷纤维、玄武岩纤维等, 新型基体树脂、增强织物、纤维预浸料等, 复合材料构件成型与应用。

(摘自: 中国纺织经济信息网)