

拉曼光谱在纺织检测中的应用及其发展前景

孙晓宇¹ 武宁宁² 龚葵^{1,2*}

(¹北京服装学院 纺织化学与染整工程 北京 100029; ²东华大学纺织材料与纺织品设计 上海 201620)

摘要 纺织品检测一直受到社会各界的共同关注,因为其不仅关系到人们生活安全问题,也关系到国际交易的公平问题。拉曼光谱技术虽然发展时间较短,但却非常迅速地在纺织品检测领域占有了重要位置。这种技术存在着特有的快捷、便携、对样品无损、无二次污染和不受溶剂水影响等优点,当然也存在荧光较强、谱库不完善的问题。在纺织行业,拉曼光谱技术可以用于检测纤维组分、偶氮染料和甲醛等物质的快速检测。随着新的技术的不断融合,拉曼光谱在纺织行业的作用也会越来越大。

关键词 拉曼光谱技术;纺织品检测;应用

中图分类号 TH744.1

Application and Development of Raman Spectrum Testing in Textile Field

Sun Xiaoyu¹, Wu Ningning², Gong Yan^{1,2}

(¹Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; ²Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract Textile testing has been received attentions from various circles of society. It is not only related to people's life safety issues, but also related to international trade equity. Raman spectroscopy has a short development time, but it occupies an important position very rapidly in the field of textile testing. It has its unique advantages such as fast, portable, no damage to sample, no secondary pollution and without effect of the solvent water. And it has the problems of strong fluorescence and imperfect spectral library. In the textile industry, Raman spectroscopy can be used for rapid detection of fiber components, Azo dyes and formaldehyde and other substances. With the integration of new technology, the role of Raman spectroscopy in textile industry will be more and more important.

Key words Raman spectroscopy; Textile testing; Application

纺织品已应用到人们衣、食、住、行的各个领域,并在不断的扩张;无论是纤维的开发、改性还是后续的相关产业都在迅猛发展,染整业产品种类正在逐年增加。而与之相伴随的便是安全监测负担的增加,如仅广东纤维检验局2012年一所检验的纺织品及其相关的物品安全项目就达到几十万项次^[1]。自从加入WTO,生态纺织品成为我国与国际上发达国家进行纺织品交易的绿色壁垒,每年国内的企业为申请加入几个绿色纺织品标准组织,所花费的资金足以让许多小型企业面临倒闭破产^[2]。现阶段的生态纺织品检测中主要是通过气相色谱和液相色谱^[3]等手段完成,这两种手段都是使用高耗材的设备,且需要消耗大量的氮气或有机溶液,尤其是液相色谱检测过程中还会造成有机溶剂的再污染。所以找一种没有二次污染,检测快捷方便,便携无损,价格适中的方法就成为一种必要。在这种大的环境下,X荧光^[4]及与其联用的检测技术^[5]在纺织品重金属检测方面展示了突出的优势,同时拉曼光谱检测技术以其高效、无损、无二次污染等优点展示了其强大的

生命力^[6]。

1 拉曼光谱应用于纺织领域检测的优势

拉曼光谱是一种光学的检测手段,其基本原理就是当具有一定能量的光源打在分子上,在分子震动和旋转的过程中,将能量以其特有的波长散射出来,这个能量反应了被照射的分子之间的结合键的键能情况,也能反映某些特有的基团的震动情况,从而进行物质的分析。然而自发拉曼的信号相当弱,拉曼光谱技术的所有进步都是建立在激光的出现以后,拉曼信号的可检测性增强后实现的。显微技术及其他技术应用于拉曼检测是整个行业关注拉曼发展的必然结果。高倍光学显微镜可获得高分辨率的三维图像,而光导纤维的引入,使拉曼光谱仪用于工业在线分析以及现场遥测分析成为可能。此外针尖增强拉曼光谱、壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱、傅里叶变换拉曼光谱^[7]、共振拉曼光谱、高温拉曼光谱、高压拉曼光谱、相干反斯托克光谱等不断引入到纺

投稿日期 2013-6-1

作者简介:孙晓宇,男,硕士研究生,主要研究方向为传统植物染料应用研究;武宁宁,女,硕士研究生,研究方向为纺织品改性设计;龚葵,男,副教授,博士,主要从事生态纺织品开发与评价、生态纺织品检测、环保标准制定及检测方法等方向的研究

织品检测中来。共振拉曼、表面增强拉曼和非线性拉曼光谱以及它们的联用将成纺织品检测领域^[6]具有重要价值的研究方法。

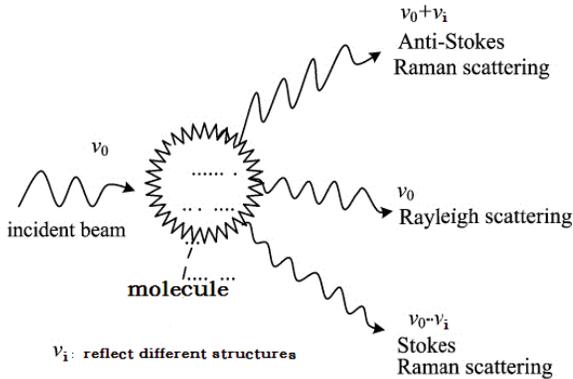


图1 拉曼现象模型
Fig.1 Appearance of Raman

目前,生态纺织品研究的重点是控制有害物质的含量,主要有偶氮染料^[7]、甲醛、重金属、整理剂等。当然面料成分和pH值也在纺织品检测范围内。在这些项目中偶氮染料、甲醛含量、整理剂种类和纤维成分等,都可以通过拉曼光谱进行分析。

相比于气相、液相等方法,拉曼光谱技术减少了有机溶剂等物质的使用,避免了二次污染,还可以满足用一个设备进行多种检测;而且在检测过程中不需要对样品进行前处理,避免了一些人为误差的产生;并且在分析过程中操作简便,测定时间短,不受溶剂水的影响,灵敏度高等优点突出,这些使其在纺织检测中优势尤其明显^[6]。

2 拉曼在纺织领域检测的应用

2.1 常见纤维的检测

常见纺织品的检测中,棉等天然纤维有较高的结晶构象,会使得同形结构的重复链段有序排列,在激光的照射下,产生与入射光频率不同的散射光会增强,这就使得它们的结构检出性大大提高。与天然纤维相比,合成纤维的组分更加纯粹,结晶度也性对较高,所以应用拉曼技术合成纤维的结构检出^[8]比天然纤维更加容易。

通过拉曼光谱我们可以看到,棉织物在 1100cm^{-1} 附近有特征双峰;锦棉混纺织物不仅存在棉的双峰,还有锦纶特有的四个特征峰,分别在 $1066, 1284, 1457, 1615\text{cm}^{-1}$ 处;同时我们还测出羊毛纤维在 $1004, 1310, 1452, 1655\text{cm}^{-1}$ 处同时存在四个特征峰;真丝纤维^[9]在 $1084, 1227, 1451, 1667\text{cm}^{-1}$

处存在四个特征峰,涤纶^[10]纤维在 $850, 1278, 1616, 1730\text{cm}^{-1}$ 处同时存在四个特征峰;腈纶纤维在 2240cm^{-1} 处存在特征峰。都可以成为纤维鉴别的标准,为纤维鉴别提供依据。

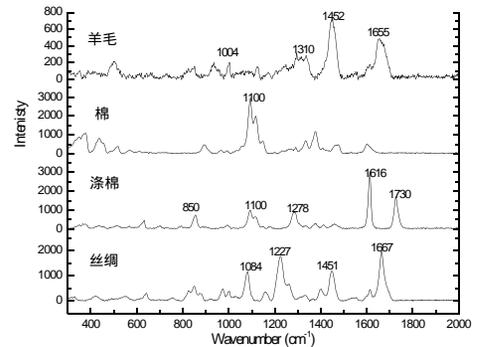


图2 几种常见纤维的拉曼光谱
Fig.2 Raman spectra of a few common fibers

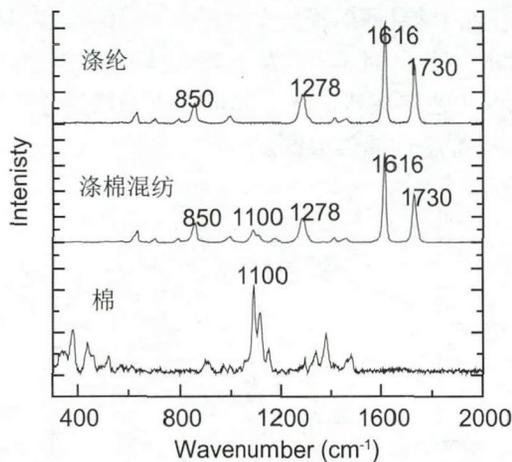
混纺织物是两种或两种以上的纤维混合织成的纺织产品。涤棉混纺织物就是纺织品中最常见的一种。混纺织品因其具有几种纤维的性能而受到人们的喜欢,但是在一些纯毛纺织品中,掺杂如其他的纤维就必然会影响到其自身的价值。图3中(a)为涤棉混纺织物(涤纶65%棉35%)的拉曼谱图。从图中可以看出,涤棉混纺织物的拉曼图谱中既有涤纶的拉曼特征峰 $850, 1278, 1615\text{cm}^{-1}, 1730\text{cm}^{-1}$,又有棉的拉曼特征峰 1100cm^{-1} 。

图3中(b)为一市售羊毛布料的拉曼光谱与纯棉、纯羊毛拉曼谱图的对比,通过对比可知,市售羊毛面料中既有羊毛的拉曼特征峰 $1452, 1655\text{cm}^{-1}$ 又有棉的拉曼特征峰 1100cm^{-1} ,所以这块羊毛布料中混有棉的成分,故这块布料并非100%纯羊毛。

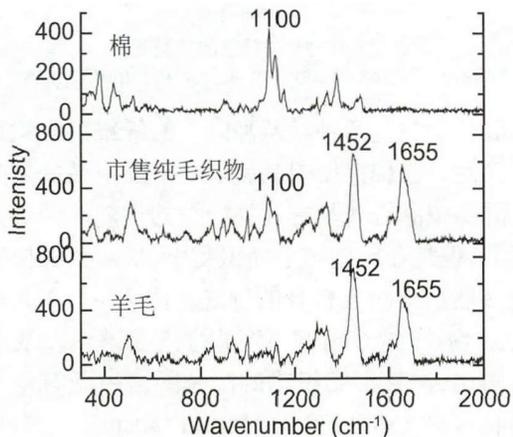
由以上两个例可以看出,利用拉曼光谱技术,可以快速准确地鉴别混纺织物的纤维种类。

2.2 纺织品染料鉴定

随着人们对纺织品功能性、美观性要求的增加,大多数纺织品都经过染色处理或者功能性整理。纺织品经过染料印染或整理剂处理后,会在原有拉曼谱图中引入染料及整理剂的拉曼信号。已经被人们所熟知的几种染料中,偶氮化合物^[11]是它们主要成分。偶氮结构的存在使得纺织品色彩变得艳丽多姿,然而多种偶氮结构在其合成和分解时的中间产物都有致癌的作用,所以偶氮化合物的检测成为一个重要的检测指标。天然染料近几年内又重新受到人们的关注,因其安全环保的特性也成为现在市场发展的一个重大方向,所以确定天然染料的真实性成为



(a)



(b)

图3 混纺织物的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of blended fabric

新的课题。

2.2.1 纺织品附着染料的鉴定

我们对多种纤维染色前后进行拉曼检测,发现在原有面料拉曼光谱的基础之上引入了染料的拉曼特征峰^[12],图4中为锦纶与氨纶混纺的织物、该织物用酸性红染料染色后以及酸性红染料的拉曼谱图,通过对比发现锦氨混纺织物在酸性红染色后,多出了酸性红染料特征峰 1329 和 1574 cm^{-1} 两个酸性红的特征峰。而图5中靛蓝染色前后的棉织物和靛蓝拉曼谱对比。靛蓝染色后的棉织物的拉曼图谱为棉的拉曼图谱的基础上增加了靛蓝的特征峰 541 和 1575 cm^{-1} 两个特征峰,但是相对于之前酸性红染色染料特征峰,靛蓝染棉织物的靛蓝特征峰更佳明显。

通过这两个实验的验证可知,纺织品经过染色后,除了自身的拉曼特征峰外,还叠加了染料的拉曼峰,通过图中的对比可以看到,染料特征峰会根据引入染料种类的不同、引入量的不同而发生很大的变

化,故通过拉曼光谱技术可以辨别纺织品印染所用的染料。

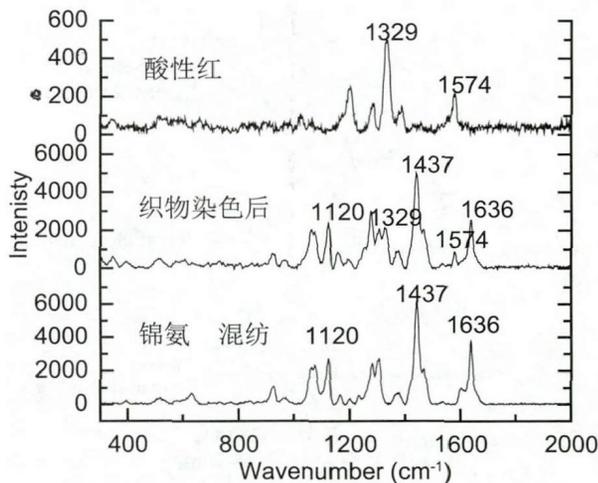


图4 锦纶/氨纶混纺织物酸性红染色拉曼谱图

Fig.4 Raman spectra of dyed nylon/spandex blended fabric

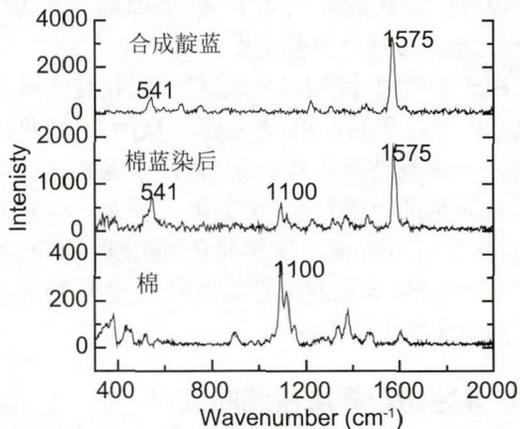


图5 棉织物靛蓝染色的拉曼谱图

Fig.5 Raman spectra of cotton fabric dyed by indigo

2.2.2 天然染料和合成染料的鉴别

通过拉曼光谱还可以对天然染料和合成染料做初步的鉴别,如图6所示,a为天津光复试剂厂出品的合成靛蓝染料,b为蜡染村的合成靛蓝染料,c为自己从廖兰中提取的天然靛蓝染料,d常州云卿公司提取的天然靛蓝染料,e为印度产靛蓝染料。

通过分析合成染料和天然染料的图谱,可见无论是合成靛蓝还是天然靛蓝,在 541 和 1572 cm^{-1} 处都有相同的特征峰。

然而在 1530 cm^{-1} 处,天然染料比合成染料多出来一个峰,此峰推测为靛玉红的特征峰。这是因为在天然靛蓝中,除了靛蓝(indigo),另含靛玉红^[13](indirubin)。这二者分子式一样,均为 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$,

但构型上有区别(图7)。由此,可以将 1530cm^{-1} 这一靛玉红的特征峰,作为区别天然靛蓝和合成靛蓝的依据。

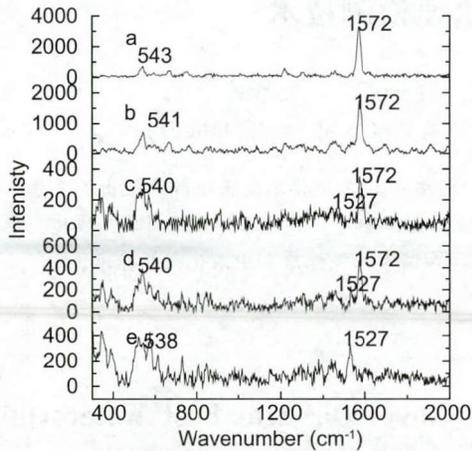


图6 不同靛蓝染料的拉曼谱图对比

Fig.6 Raman spectra of different indigo dyestuff

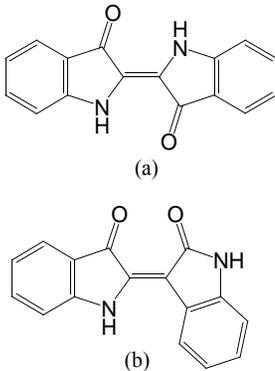


图7 靛蓝中主要成分的分子构型 a 靛蓝, b 靛玉红

Fig.7 Molecular configuration of indigo(a) and indirubin(b)

此外在 400cm^{-1} 以下的区域,天然染料有多个不规则的峰信号,而合成染料在这一区域基本无信号。通过这个两个区域的拉曼信号的情况,也可作为判断天然靛蓝和合成靛蓝的辅助依据。而且在之后的研究中将化学计量学方法^[14]应用于天然染料的检测中,检测效果会变的快速而有效。结合仪器的改进,一定能区分越来越多的天然染料和化学染料。

3 总结

拉曼在纺织领域的运用是一个大的趋势,也是检测技术不断进步的一个证明。目前的状况来看,已经有激光、纳米技术等许多的手段应用到了拉曼的检测中来,并且也取得了丰硕的成果。然而拉曼检测仍然还没有完善,比如在样品检测对焦的过程中,大多数时候还是需要人为的手动对焦,这就造成了检测的不精确,这时我们就可以把电子自动对焦的手段引用其中。现在的拉曼光谱主要应用 CCD 检测器,检测效

率较高,但是多功能检测方面仍有待加强,例如北京服装学院龚葵教授实验室在将 X 荧光检测技术^[4]应用于服装安全方面就取得了丰硕的成果。或许我们可以将 X 荧光的 SDD 检测器集成到 CCD 检测器中,或开发新的检测器同时具有拉曼检出能力和 X 荧光检出能力,那么此种光谱技术就更加强大。

据预计,纺织品检测市场已经快速增长到 20 亿的市场,并且仍在持续增长中。未来的几年,纺织品检测机构也将面临更加艰巨的挑战。所以,纺织品快速检测是前沿发展方向,光谱技术替代传统方法,也是仪器发展的趋势。现在通过拉曼光谱检测研究面料成分、助剂、染料等是十分有价值的研究方向,也已经取得了突出的成果。由现在的研究成果和遇到的问题我们可知:不断融入新技术,扩展拉曼技术的检测能力,不断增强方法研究,提高拉曼光谱的检出性能,完善谱库,更便于新物质的检测等,是未来拉曼技术在纺织品检测中大显身手的主要手段。相信随着越来越多的高新技术能量的加入,拉曼光谱技术不仅会在纺织领域有所建树,在其它地方也会大放异彩。

参考文献

- [1] 王建平. 对绿色和平组织“时尚之毒”报告思考[J]. 印染, 2011(20):36-42
- [2] 罗琳. 我国纺织业出口影响因素及发展对策[J]. 商场现代化, 2008(11):8-9
- [3] 李琳, 薛秀玲, 连小彬. 加速溶剂萃取--高效液相色谱法测定皮革和纺织品中含氯苯酚的含量[J]. 2010,38(10):1469-1473
- [4] 林素君, 王永胜, 贺睿晖, 聂素双, 龚葵. 光谱技术在纺织品检测中的应用(一)[J]. 中国无机分析化学, 2011,1(2):58-62
- [5] 林素君, 刘白茹, 史丽芳, 张玉凤, 龚葵. EDXRF/TYLAB-100 联用技术在纺织品重金属检测中的应用[J]. 实验技术与管理, 2012,29(4):39-44
- [6] 胡继明, 胡军. 拉曼光谱在分析化学中的某些应用[J]. 光散射学报, 1998,10(3):141-144
- [7] 周光明, 何立芳. 四种新偶氮染料结构的 FT-IR 和 FT-R 表征及性质研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 1998,23(6):677-682
- [8] 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[J]. 光谱学与光谱分析, 2010,4(30):975-978
- [9] 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):1514-1522
- [10] Leonardo Puppulin, Yasuhito Takahashi, Wenliang Zhu and Giuseppe Pezzotti. Raman polarization analysis of highly crystalline polyethylene fiber[J]. Research Article, 2011,42,482-487
- [11] 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
- [12] 罗仪文, 孙其然, 奚建华, 徐彻. 显微激光拉曼光谱鉴别染料及其染色纤维[J]. Chinese Journal of Forensic Sciences, 2012,6:28-33
- [13] 何秋菊. 一组古代丝织品上蓝色植物染料的分析鉴定[J]. 文物保护与考古科学, 2012,3(24):59-66
- [14] 袁玉峰, 陶站华, 刘军贤. 化学计量学结合拉曼光谱在生物材料检测中的应用[J]. 光谱实验室, 2012,6(27):2442-2448