

# 基于近红外光谱技术的亚麻纤维化学成分含量快速测定

管丽媛<sup>1</sup>, 王钟<sup>1</sup>, 祁宁<sup>1,2</sup>, 李辛<sup>1</sup>, 王国和<sup>1,2\*</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215006; 2. 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

**摘要:** 在推进亚麻纤维的纺纱及其产业化生产过程中, 快速、准确的定量分析纤维的化学成分是关键趋势。该研究利用近红外光谱技术分析亚麻纤维化学成分, 以化学分析法测定值为对照, 采用偏最小二乘法(PLS)建立亚麻纤维化学成分的近红外模型, 从而实现了其化学成分的高效、快速定量分析。结果表明, 建立的亚麻纤维纤维素、半纤维素、木质素和果胶近红外模型的校正相关系数( $R_C$ )与验证相关系数( $R_{CV}$ )均在0.9以上, 校正均方根误差(RMSEC)小于预测均方根误差(RMSEP)且均小于1。外部验证和双尾 $t$ 检验表明模型预测结果较为准确, 预测值与化学分析法得到的实测值无显著性差异, 故该模型可用于相关化学成分含量的快速预测。

**关键词:** 亚麻纤维; 化学成分; 近红外光谱; 定量分析

**中图分类号:** O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2020)06-0795-05

## Rapid Determination of Chemical Composition of Flax Fiber by Near Infrared Spectroscopy

GUAN Li-yuan<sup>1</sup>, WANG Zhong<sup>1</sup>, QI Ning<sup>1,2</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, WANG Guo-he<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215006, China; 2. National Engineering Laboratory for Modern Silk, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** In this work, a near infrared (NIR) spectroscopy was developed for detection of the chemical composition of flax fiber, as it had become a development trend to rapidly and accurately analyze the chemical composition of flax fiber used for spinning in the process of promoting the preparation and industrial production. Compared with the determination value by chemical analysis, a NIR model for the chemical composition was set up by partial least square method, which could be used in rapid and efficient quantitative analysis of the composition. Results showed that the correction correlation coefficient ( $R_C$ ) and the verification correlation coefficient ( $R_{CV}$ ) of the established NIR model for cellulose, hemicellulose, lignin and pectin were all above 0.9. The corrected root mean square error (RMSEC) was less than the predicted root mean square error (RMSEP), and they both were smaller than 1. External verification and double-tailed  $t$ -test showed that the model prediction results were relatively accurate, and there was no significant difference between the predicted values and the measured values obtained by chemical analysis. Therefore, the NIR based model could be used for rapid prediction of the chemical composition of flax fiber.

**Key words:** flax fiber; chemical composition; near infrared spectroscopy; quantitative analysis

亚麻纤维作为最早使用的天然纤维之一, 已广泛应用于纺织、复合材料等领域<sup>[1-4]</sup>。亚麻纺织品因其吸湿散热、保健抑菌等优点深受大众喜爱, 但在生产流程中, 制备可用于纺纱的亚麻纤维脱胶工艺存在定量分析纤维化学成分效率低的问题。目前, 亚麻纤维化学成分含量的测定方法主要为化学分析法, 但其费力、费时且需使用多种化学试剂, 一定程度上阻碍了亚麻纤维的纺纱研究进展。因此为更好地制备适用于纺纱的亚麻纤维材料, 需建立亚麻纤维的各化学成分含量的高效测定方法, 从而快

收稿日期: 2020-01-18; 修回日期: 2020-04-22

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51503137); 2018年江苏省双创博士项目(企业博士后); 江苏省博士后科研资助计划(1701050B); 盐城工学院省级科研平台开放研究基金(KF11580219)

\* 通讯作者: 王国和, 博士, 教授, 研究方向: 纺织材料与纺织品设计, E-mail: wangguohe@suda.edu.cn

速地制定出恰当的脱胶工艺。

近红外光谱技术作为一种新兴检测技术,具有便捷、快速、环保、适用范围广和可同时测定多种化学成分等优点<sup>[5-8]</sup>,在大量样品化学成分的快速定量分析中具有重要作用,弥补了化学分析法测量化学成分含量方面的不足,在农业、工业、医学等多个领域得到了广泛应用<sup>[9-12]</sup>。随着近红外光谱技术的快速发展,纤维化学成分含量的预测更加精确,因此,建立近红外预测模型也成为纤维化学成分定量分析的研究热点<sup>[13-15]</sup>。

本文通过测试样品的近红外光谱,运用化学计量学软件将样品的实际化学成分含量与近红外光谱数据相关联,建立亚麻纤维中各化学成分含量的近红外模型,从而实现了亚麻纤维化学成分含量的高效预测。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

亚麻纤维,品种为法国雨露麻,由江苏楼尼伽进出口有限公司提供。

氢氧化钠、硫酸、石油醚、氯化钡(江苏强盛功能化学股份有限公司),过氧化氢(质量分数 30%,上海凌峰化学试剂有限公司),亚氯酸钠(上海泰坦科技股份有限公司),草酸铵(上海精纯生化科技股份有限公司),无水氯化钙(国药集团化学试剂有限公司),以上试剂均为分析纯。

Carry 5000 紫外可见近红外分光光度计(美国安捷伦公司);BAS224S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);DHG-9241A 电热恒温鼓风干燥箱(上海浦东荣丰科学仪器有限公司);FCD-10 无油隔膜真空泵。

### 1.2 亚麻纤维样品的制备

采用化学脱胶法对亚麻纤维进行脱胶处理,在固液比 1:25 的条件下,以氢氧化钠浓度、亚氯酸钠浓度、过氧化氢含量、时间和温度为变量,通过单因素试验和正交试验分别得到 2~13 号和 14~29 号样品,经不同化学处理后得到的 29 个样品各化学成分的含量均有差异,基本覆盖了其可能出现的含量,扩大了各化学成分含量的分布范围。脱胶处理的具体设计见表 1。

表 1 化学脱胶处理试验设计  
Table 1 Design of chemical degumming treatment

No.	NaOH (g/L)	NaClO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL/L)	Time (min)	Temperature (°C)	No.	NaOH (g/L)	NaClO <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Time (min)	Temperature (°C)
1	0	0	0	-	-	16	5	15	15	120	90
2	5	0	0	90	90	17	5	20	20	150	100
3	0	5	0	90	90	18	10	5	10	120	100
4	0	0	5	90	90	19	10	10	5	150	90
5	10	0	0	90	90	20	10	15	20	60	80
6	0	10	0	90	90	21	10	20	15	90	60
7	0	0	10	90	90	22	15	5	15	150	80
8	15	0	0	90	90	23	15	10	20	120	60
9	0	15	0	90	90	24	15	15	5	90	100
10	0	0	15	90	90	25	15	20	10	60	90
11	20	0	0	90	90	26	20	5	20	90	90
12	0	20	0	90	90	27	20	10	15	60	100
13	0	0	20	90	90	28	20	15	10	150	60
14	5	5	5	60	60	29	20	20	5	120	80
15	5	10	10	90	80						

### 1.3 化学成分测定

根据 GB/T 5889-1986《苕麻化学成分定量分析方法》对脱胶处理得到的 29 个样品进行化学成分含量测定,在脂蜡质含量的测定中用石油醚替代苯乙醇,每个样品重复测定 3 次取平均值。

### 1.4 近红外光谱的扫描以及模型的建立与优化

从 29 个样品中选取 1~26 号样品作为建立各成分近红外模型的校正集,剩余 3 个为验证集。每个样品随机选出 3 g 亚麻纤维,剪碎,过 60 目分样筛 2 次,于 105 °C 下连续烘干 3 h。

使用 Carry 5000 紫外可见近红外分光光度计对 29 个样品进行近红外光谱扫描, 用 Scan 软件对光谱进行采集和存储。参数设置为: 扫描范围  $4\ 000 \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描时间  $0.1\ \text{s}$ , 数据间隔  $5\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描速度  $3\ 000\ \text{cm}^{-1}/\text{min}$ , 带宽  $2\ \text{nm}$ , 光束模式为双光束, 狭缝高度为低狭缝, 设置 Y 模式为吸光度。每份样品均扫描 3 次, 参比为积分球附件自带的标准空白样品。

采用 OPUS、The Unscrambler 化学计量学软件, 运用偏最小二乘法(PLS)将样品的实际化学成分含量与近红外光谱数据相关联, 建立亚麻纤维各化学成分的近红外模型。并对模型进行内部交叉验证及优化, 从中选择最佳的预处理方式与主成分数目。预测效果根据校正相关系数( $R_C$ )、验证相关系数( $R_{CV}$ )、校正均方根误差(RMSEC)和预测均方根误差(RMSEP)进行综合评测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 校正集样品成分分析

对校正集 26 个样品的各化学成分含量测定结果进行统计分析, 结果如表 2 所示。

表 2 校正集亚麻纤维各化学成分含量数据统计  
Table 2 Statistics of calibration data on chemical composition of flax fibers

Chemical composition(化学成分)	Max/%	Min/%	Mean/%	SD/%
Cellulose(纤维素)	89.97	75.49	82.53	4.21
Hemicellulose(半纤维素)	14.95	6.00	10.83	2.78
Lignin(木质素)	2.79	1.61	2.56	0.33
Hydrotrope(水溶物)	2.91	1.11	1.80	0.50
Pectin(果胶)	2.50	0.45	1.43	0.52
Fat wax(脂蜡质)	2.09	0.17	0.85	0.66

从表 2 可以看出, 各成分含量变幅均较大, 覆盖范围较宽。各成分含量的标准差(SD)越大, 表明离散程度越大, 由表 2 数据可得各成分离散度顺序为纤维素 > 半纤维素 > 脂蜡质 > 果胶 > 水溶物 > 木质素。由此可见, 纤维素和半纤维素含量的分布区间大且分布范围广, 离散度较大, 具有较好的代表性, 有利于建立近红外光谱预测模型。

### 2.2 亚麻纤维近红外光谱测试结果

分别对 29 个样品进行光谱扫描, 用 OPUS 5.5 处理软件得到每个样品的平均谱图(图 1)。

由图 1 可见, 各样品的近红外谱图趋势相似, 但吸收强度有差别, 表明每个样品所含的化学成分相同, 但化学成分的含量略有不同。同时, 由于噪音的影响, 各谱图之间会存在平移, 但又紧密排列, 平移较小, 表明样品的近红外光谱数据具有较好的相似性。在波数  $4\ 000 \sim 5\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处有一簇峰, 其中波数小于  $4\ 300\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—C 的组合振动,  $4\ 300 \sim 4\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰主要为水的 O—H 叠加基团 C—C 的伸缩振动引起,  $5\ 000 \sim 5\ 550\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为含氢基团振动所致,  $6\ 500\ \text{cm}^{-1}$  和  $8\ 500\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰主要由 C—H、O—H 的伸缩振动引起<sup>[16]</sup>。因此, 结合图 1 各样品的近红外谱图及相关文献<sup>[17]</sup>可知, 糖类(纤维素、半纤维素)的特征吸收波段为  $4\ 000 \sim 5\ 100\ \text{cm}^{-1}$  和  $6\ 900 \sim 8\ 500\ \text{cm}^{-1}$ , 木质素为  $5\ 400 \sim 6\ 900\ \text{cm}^{-1}$ , 脂蜡质为  $4\ 000 \sim 8\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 。

### 2.3 亚麻纤维各成分近红外模型的建立

2.3.1 平均谱图预处理 光谱的预处理准确性对模型的精确度具有较大影响。为减少噪音和基线漂移对光谱的影响, 并增强光谱的分辨率, 本研究采用矢量归一化、一阶微分 9 个平滑点和标准正态变量变换预处理(SNV)对各样品的平均谱图进行预处理。

2.3.2 模型的建立 在  $4\ 000 \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$  波数范围内, 通过运用 PLS 中的 PLS1 法, 以及确定各成

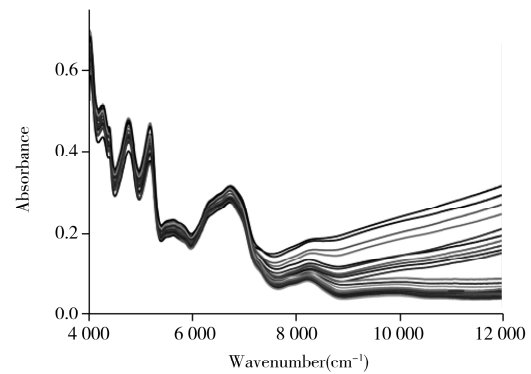


图 1 29 个样品的近红外光谱平均谱图  
Fig. 1 Average spectra of 29 samples

分的最佳主成分数( PCs), 分别建立纤维素、半纤维素、木质素、水溶物、果胶和脂蜡质的近红外模型, 并通过剔除个别异常值对模型优化, 优化后的最佳参数如表 3 所示。

表 3 亚麻纤维各化学成分近红外模型参数  
Table 3 NIR model parameters of chemical composition of flax fiber

NIR model( 近红外模型)	PCs	$R_C$	RMSEC	$R_{CV}$	RMSEP
Cellulose( 纤维素)	4	0.98	0.64	0.96	0.89
Hemicellulose( 半纤维素)	4	0.99	0.35	0.96	0.55
Lignin( 木质素)	8	0.97	0.12	0.92	0.23
Hydrotrope( 水溶物)	5	0.97	0.10	0.89	0.21
Pectin( 果胶)	5	0.98	0.10	0.96	0.15
Fat wax( 脂蜡质)	3	0.82	0.41	0.67	0.54

由表 3 可知, 亚麻纤维纤维素、半纤维素、木质素、水溶物、果胶和脂蜡质的  $R_C$  分别为 0.98、0.99、0.97、0.97、0.98、0.82,  $R_{CV}$  分别为 0.96、0.96、0.92、0.89、0.96、0.67。纤维素、半纤维素、木质素和果胶的  $R_C$  和  $R_{CV}$  均在 0.9 以上, 表明这 4 种化学成分含量的近红外模型预测值与化学分析法测定值具有较好的相关性。水溶物和脂蜡质的近红外模型未达到  $R_C$  和  $R_{CV}$  均在 0.9 以上的要求, 可能是此 2 种成分在亚麻纤维中含量较少所致, 使模型的预测值有所偏差。

此外, 纤维素、半纤维素、木质素和果胶的 RMSEC 分别为 0.64、0.35、0.12、0.10, RMSEP 分别为 0.89、0.55、0.23、0.15, 两者均小于 1, 且 RMSEC 小于 RMSEP, 同时两参数数值相差不大, 表明所建立的纤维素、半纤维素、木质素和果胶的近红外模型稳定可靠, 预测效果较理想。因此通过采集样品的近红外光谱, 并导入到该成分的近红外模型中, 便可快速得到较精确的成分含量, 从而实现化学成分的高效、快速定量分析。

## 2.4 亚麻纤维各成分近红外模型的验证

为验证近红外模型的准确性, 采用验证集对亚麻纤维纤维素、半纤维素、木质素和果胶的近红外模型进行外部验证, 并将模型预测结果与化学分析法实测结果比较(表 4)。

表 4 各成分含量预测值与实测值对比分析  
Table 4 Comparison of predicted and measured values of chemical composition

NIR model ( 近红外模型)	No.	Predicted value	Measured value	Deviance	Relative deviation /%	Mean relative deviation /%
Cellulose( 纤维素)	27	82.72	82.51	0.21	0.25	0.66
	28	88.08	88.56	-0.48	0.54	
	29	85.58	86.61	-1.03	1.20	
Hemicellulose( 半纤维素)	27	10.23	10.43	-0.2	1.96	3.42
	28	7.12	6.84	0.28	3.93	
	29	8.94	8.55	0.39	4.36	
Lignin( 木质素)	27	2.09	2.15	-0.06	2.87	3.72
	28	1.78	1.68	0.10	5.62	
	29	1.88	1.83	0.05	2.66	
Pectin( 果胶)	27	1.75	1.76	-0.01	0.57	6.97
	28	0.84	0.75	0.09	10.71	
	29	1.04	0.94	0.10	9.62	

从表 4 中数据可知, 纤维素、半纤维素、木质素和果胶的预测平均相对偏差分别为 0.66%、3.42%、3.72%、6.97%。其中纤维素的相对偏差较小, 表明其近红外模型具有较高的精确度, 可用于该成分的快速预测。半纤维素、木质素和果胶的相对偏差较大, 可能是由于亚麻纤维中此 3 种成分含量较少, 模型预测值与化学分析法测定值间的偏差对相对偏差造成一定影响, 但仍在可接受范围内, 因此建立的近红外模型仍适用于相关成分的预测。

为进一步检验亚麻纤维各化学成分近红外模型的预测能力, 对 4 种化学成分的预测值和实测值进行双尾  $t$  检验。在自由度  $df=2$  和显著水平  $\alpha=0.05$  的情况下, 查表得  $t_{0.05(2)}=2.920$ 。通过双尾  $t$  检验得到亚麻纤维纤维素、半纤维素、木质素和果胶的  $|t|$  值分别为 1.208、0.865、0.635、1.708, 均小于  $t_{0.05(2)}$ , 表明纤维各化学成分含量预测值与实测值无显著性差异, 所建立的亚麻纤维纤维素、半纤

纤维素、木质素和果胶的近红外模型均可用于相关化学成分的快速预测。

### 3 结 论

本文采用近红外光谱技术建立亚麻纤维化学成分的近红外预测模型, 并对模型进行优化及验证。结果表明, 建立的亚麻纤维纤维素、半纤维素、木质素和果胶的近红外模型的  $R_C$  与  $R_{CV}$  均在 0.9 以上, RMSEC 小于 RMSEP 且均小于 1, 表明各成分模型具有较广泛的适用性。采用验证集对模型进行外部验证和双尾  $t$  检验发现模型预测值和化学分析法测定值无显著性差异, 模型预测结果较为准确, 可用于快速预测各化学成分的含量。本文为亚麻纤维化学成分含量的高效、快速测定提供了新方法, 同时为纺纱用亚麻纤维脱胶工艺的快速制定奠定了良好的基础。

#### 参考文献:

- [1] Tian Y H, Zhang Y F, Liu X L, Wang L, Wu H Y. *J. Cell. Sci. Technol.* (田英华, 张羽飞, 刘晓兰, 王路, 吴红艳. 纤维素科学与技术), **2019**, (4): 1-5.
- [2] Musa C, Kervoelen A, Danjou P E, Bourmaud A, Delattre F. *Mater. Lett.*, **2020**, 258(3): 126818.
- [3] Wang H G, Xian G J, Li H. *Composites A*, **2015**, 76: 172-180.
- [4] Tian Y H, Zhang Y F, Liu X L, Wang L. *Wool Text. J.* (田英华, 张羽飞, 刘晓兰, 王路. 毛纺科技), **2019**, 47(4): 34-37.
- [5] Huang X Y, Zhou Z Y, Li W D, Wu G H. *Chin. Fiber Inspection* (黄兴阳, 周兆懿, 李卫东, 吴国华. 中国纤检), **2016**, (1): 84-87.
- [6] Xu X, Wang Y N. *Light Text. Ind. Technol.* (徐霞, 王亚妮. 轻纺工业与技术), **2020**, 49(2): 77-79.
- [7] Luo J, Wu S H, Nie F M, Xu M, Fan W, Liang Y Z. *Chin. Meas. Test. Technol.* (罗峻, 吴淑焕, 聂凤明, 许敏, 范伟, 梁逸曾. 中国测试), **2016**, 42(8): 44-47.
- [8] Zhao M H, Hu G, Liu Y. *Chin. Fiber Inspection* (赵明慧, 胡广, 刘洋. 中国纤检), **2019**, (7): 70-72.
- [9] Du Y J, Li W X, Wang H P, Han X. *J. Instrum. Anal.* (杜宇君, 李文霞, 王华平, 韩熹. 分析测试学报), **2019**, 38(10): 1163-1170.
- [10] Chu X L, Shi Y Y, Chen P, Li J Y, Xu Y P. *J. Instrum. Anal.* (褚小立, 史云颖, 陈瀑, 李敬岩, 许育鹏. 分析测试学报), **2019**, 38(5): 603-611.
- [11] Sun K Q, Wang J L, Liao J, Zhao Z Y. *Light Text. Ind. Technol.* (孙克强, 王京力, 廖佳, 赵珍玉. 轻纺工业与技术), **2019**, 48(8): 189-191.
- [12] Jin D, Zhang D K, Wang S K, Chen X, Li Y X, Xu H R. *Guangdong Chem. Ind.* (金丹, 张大奎, 王守凯, 陈兴, 李懿轩, 许浩然. 广东化工), **2018**, 45(3): 118-119.
- [13] Zhao X F, Li W J, Huang W, Cao Z, Rong Y P. *Spectrosc. Spectral Anal.* (赵秀芳, 李卫建, 黄伟, 曹喆, 戎郁萍. 光谱学与光谱分析), **2008**, (9): 2094-2097.
- [14] Ma X L. *Mod. Sci. Instrum.* (马晓龙. 现代科学仪器), **2005**, (5): 81-83.
- [15] Li X. *Near Infrared Model Construction of Flax Chemical Composition and Its Physical Properties Prediction Based on Grey Model*. Suzhou: Soochow University (李辛. 亚麻纤维化学成分的近红外建模及基于灰色模型的物理性能预测. 苏州: 苏州大学), **2018**.
- [16] Gao H Y, Wang G D, Men J H, Wang Z. *J. Hyg. Res.* (高慧宇, 王国栋, 门建华, 王竹. 卫生研究), **2017**, 46(3): 461-466, 471.
- [17] Zhang Q. *Determination of Moulds and Toxins in Paddy Rice Based on Near-infrared Spectroscopy*. Harbin: Northeast Agricultural University (张强. 基于近红外光谱技术的稻谷中霉菌和毒素检测研究. 哈尔滨: 东北农业大学), **2015**.

(责任编辑: 周启动)