

利用近红外光谱和 X 射线衍射技术分析木材微纤丝角

江泽慧, 黄安民, 费本华, 任海青*

中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

摘要 利用近红外光谱和 X 射线衍射法对木材的微纤丝角进行了快速预测。微纤丝角是影响木材性质的最重要的物理量之一, 木材资源利用和林木品质改良都要求能快速、方便地测定木材的微纤丝角。该实验首先利用 X 射线衍射仪, 快速测量和计算出 154 个杉木木材样品的微纤丝角。然后, 依据木材不同成分在近红外区的不同吸收特性, 在近红外光谱数据与 X 射线衍射仪测定的微纤丝角之间建立相关模型。结果表明, 二者之间具有很好的相关性, 其校正模型和预测模型的相关系数(r^2)分别达到 0.867 和 0.816。

主题词 微纤丝角; 近红外光谱; X 射线衍射

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1230-04

引言

近红外(near infrared, 简称为 NIR)光谱是指波长范围在 780~2 500 nm 之间的光谱。当物质分子受到红外线照射时, 光的一部分能量被吸收, 测量经物质吸收后的透射光谱或漫反射光谱, 可以获得含有大量被测物质特征信息的图谱。大多数有机物在近红外区域具有丰富的、特定的吸收光谱, 这为定性和定量分析物质成分提供了基础。木材是复杂的天然聚合物, 其主要组成为纤维素、半纤维素和木质素等高分子有机物。研究表明, 木材的 NIR 漫反射光谱不但包含纤维素、淀粉、木质素以及其他炭水化合物, 如葡萄糖、果糖、松醇、山梨醇、纤维醇等的分子信息, 而且木材的 NIR 光谱还负载了木材结构和组成方面的信息^[1]。因此, 人们就开始探索用近红外光谱来预测木材的化学性质和物理、力学以及解剖性质等。国外许多专家对近红外光谱技术在木材性质中的应用做了研究^[2,3]。

木材的微纤丝角(microfibril angle, 简称为 MFA)为细胞次生壁 S₂ 层微纤丝排列方向与细胞主轴所形成的夹角, 是木材性质中最重要的物理量之一。已有的研究表明, 微纤丝角是木材机械性能的主要决定因子之一, 特别影响木材的弹性模量和异向收缩性^[4]; 微纤丝角与木材密度也存在一定的相关关系, 并与木材强度和硬度密切相关^[5]。

微纤丝角是在细胞水平上的一个微量, 传统测定微纤丝角的方法主要有: 碘结晶法、偏光显微镜法、纹孔法等。传统测量方法测量样品准备繁琐, 测量速度慢, 而且难以对

大量个体纤维进行测量。而木材是生物性材料, 有极大的变异性, 为得到具有充分意义的平均值, 要求测定大量的个体纤维^[7]。因此, 人们尝试采用光谱来研究木材的微纤丝角, 近期新发展起来的方法有 X 射线衍射法和近红外法。X 射线衍射法, 主要是利用 X 射线(波长范围在 0.001 到 10 nm 之间)照射木材, 根据其衍射强度来计算木材微纤丝角。X 射线衍射在一次操作中得到的衍射图样, 即能反映出几百个细胞平均微纤丝角的测定数^[7]。

近红外光谱技术是一项新的无损检测技术, 具有快速、准确、低成本、无污染等众多优点, 在农产品、石油化工、制药、矿业等行业有着广泛的应用, 在我国林业科学研究中, 已有用近红外技术预测木材密度的报道^[8], 但用其预测木材微纤丝角的相关报道在我国还未见到, 本文应用 X 射线衍射仪和 FieldSpec 近红外光谱仪, 结合偏最小二乘法, 分析了近红外光谱和 X 射线衍射测定微纤丝角的相关性, 可以实现木材微纤丝角的快速测定和预测。

1 材料和方法

1.1 样品准备

154 个微纤丝角样品来自于 14 株杉木试材, 低海拔(300 m)和高海拔(800 m)各取 7 株。试材采自于安徽省黄山林场, 大约在东经 117°58'~119°40'、北纬 29°57'~31°19', 地处黄山与天目山结合带, 长江与钱塘江水系分水岭处, 树龄 28~36 年之间。在树木胸高处(1.3 m)截取 6 cm 圆盘, 在气干条件下, 沿南北向取径向条, 在北向截取试样规格为 1.5 mm

收稿日期: 2006-01-08, 修订日期: 2006-03-18

基金项目: 国家林业局“948”引进项目“人工林木材的 NIR 材性预测及增值利用”(2003-4-27)项目资助

作者简介: 江泽慧, 女, 1938 年生, 中国林业科学院教授 * 通讯联系人

(R)×15 mm(T)×45 mm(L), 精确到 0.1 mm。

1.2 利用 X 射线衍射仪测定微纤丝角

微纤丝角测定采用荷兰菲利普公司生产的带有高能检测器的 X'PERT PRO-X 射线衍射仪, X 光管铜靶, 镍滤波片消除辐射。电压 40 kV, 电流 40 mA, X 射线管大小为 4 m×2 m, 设置 $2\theta=22.4^\circ$, $\theta=11.2^\circ$, 试样旋转 360° , 测出衍射强度曲线图, 扫描时间 3 min 左右。根据衍射图谱, 采用 VB 语言编写的计算机程序计算微纤丝角。

1.3 获取杉木木材近红外光谱

采用美国 ASD 公司生产的 FieldSpec 光谱仪, 光谱波长范围在 350~2 500 nm。采用光纤探头采集样品表面的近红外光谱, 光谱空白校准采用商用聚四氟乙烯制成的白色材料, 照射光源用 DC 直流灯, 在样品上方与样品成 60° 夹角, 并与样品纵轴保持平行。每个样品扫描 30 遍全光谱(350~2 500 nm), 历时 1 秒钟, 并自动平均为一条光谱。在采样过程中, 实验室内的温度、湿度基本保持恒定。

1.4 多元数据分析及建立预测模型

利用 ASD 开发的 Indico 数据采集及预处理软件, 完成对杉木近红外光谱数据的采集, 对数据进行基线校正及一阶微分预处理。将所选样品不同侧面的光谱数据与 X 射线衍射仪测定的微纤丝角联立, 利用 The Unscrambler 9.2 计量化学软件中的偏最小二乘(PLS1)和完全交互验证法建立杉木微纤丝角的校正和预测模型。

2 结果和讨论

2.1 杉木木材的 X 射线衍射图谱

2.1.1 选择近红外光谱波段

由于木材不同官能团的特征吸收波长不同, 其倍频及合频的特征吸收波长也不同。可以借助计算机软件计算功能强大的特点, 通过大量计算从全波长范围内自动筛选出定量关系最佳的特征波段来建立数学模型。本实验采用全波长范围的数据进行校验和预测, 利用 The Unscrambler 9.2 多元分析软件, 选择其中有效且最佳的特征波长范围, 删除波长为 1 738~1 882 nm 部分波段, 从而避免近红外光谱数据通常存在的严重的波峰重叠和共线现象引起的误差, 以此提高预测模型的预测精度和准确性。

2.1.2 根据 X 射线衍射仪测定的微纤丝角结果建立校正和预测模型

根据 X 射线衍射仪测定的微纤丝角和从木材径切面采

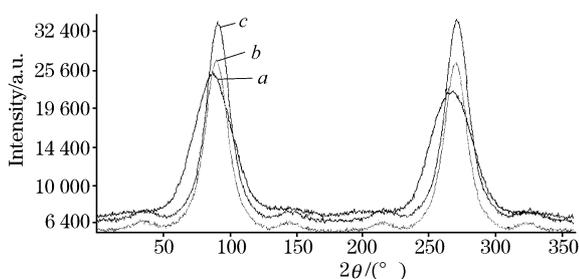


Fig. 1 X-ray diffractometry diagram of wood

a: 2; b: 8; c: 26 years

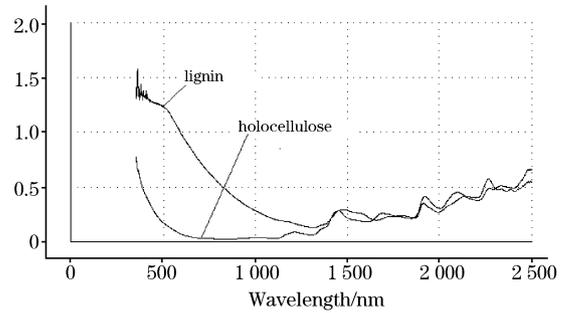


Fig. 2 Absorption NIR spectrum diagram of lignin and holocellulose

集的光谱数据, 结合偏最小二乘法(PLS1), 利用 The Unscrambler 9.2 建立了相互关系模型, 得到如图 3, 图 4 和图 5 所示。

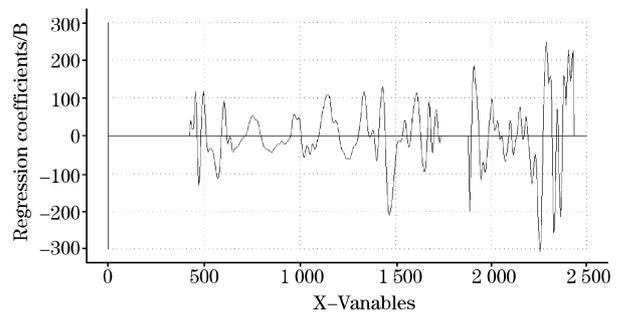


Fig. 3 Regression coefficients between NIR spectrum and MFA determined by X-ray

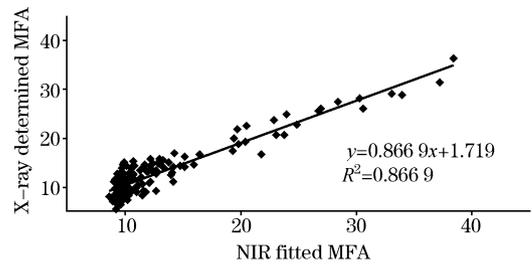


Fig. 4 Relationship between MFA by NIR and X-ray of calibration model

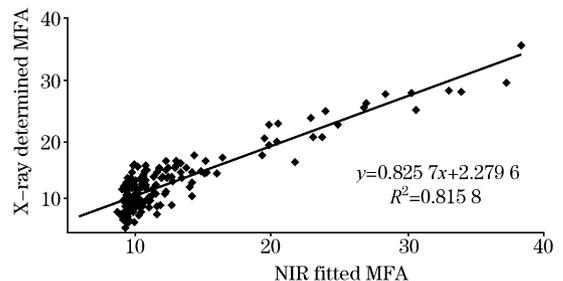


Fig. 5 Relationship between MFA by NIR and X-ray of prediction model

由 NIR 光谱与 X 射线衍射仪测定的微纤丝角的回归相

关系数图(见图 5)可以看出,在整个近红外波长和部分可见光范围内,都和 X 射线衍射仪测定的微纤丝角具有较大相关性,在木材木质素和综纤维素吸收较强的 2 260, 1 920, 1 450 nm 附近,其相关系数也较大。从相关系数图来看,在 1 738~1 882 nm 这段光谱数据对模型贡献不大,主要是冗余信息,因此删除了这部分波段以及其余的噪声信息(见图 3)。从校正模型(见图 4)和预测模型(见图 5)的相关系数可以看出,近红外光谱法预测微纤丝角和 X 射线衍射仪测定的微纤丝角具有很强的相关性,其校正模型和预测模型的相关系数 r^2 分别达到了 0.867 和 0.816,校正标准误差和预测标准误差分别为 2.24 和 2.82。因此,可以用近红外光谱技术分析木材微纤丝角。

综上所述,利用 X 射线衍射仪和近红外光谱法测定木材微纤丝角,样品制备容易,操作简单,测定速度快,对样品无损耗,是两种理想的微纤丝角快速测定方法。

3 结 论

微纤丝角是木材性质中最重要的物理量之一,传统的测

量方法速度慢,样品准备时间长,无法满足木材利用和林木培育中大量测定微纤丝角的要求。本实验利用 X 射线衍射仪,样品制作简单,测定速度快,得到一个样品的微纤丝角仅需 5~10 min。依据木材特征基团在近红外区的不同吸收特性,结合化学计量学,在近红外光谱数据与 X 射线衍射仪测定的微纤丝角之间建立相关模型,分析结果表明,二者之间具有较好的相关性,其校正模型和预测模型的决定系数 r^2 分别达到 0.867 和 0.816。说明利用近红外光谱分析和 X 射线衍射仪可以实现木材微纤丝角的快速预测。此研究对于木材的加工利用和林木遗传改良提供了重要的微纤丝角测试方法。

致谢: 实验工作得到了国际竹藤网络中心王戈博士、余雁博士、覃道春博士以及美国林务局南方研究院许忠允研究员的指导和帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍,袁洪福,徐广通,等). Modern Near Infrared Spectroscopy Analysis Technology(现代近红外分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京:中国石化出版社), 2001. 73.
- [2] Brian K Via. Doctor Thesis. Louisiana State University, 2004. 12.
- [3] Laurence R Schimleck, Robert Evans. IAWA Journal, 2002, 23(3): 225.
- [4] Donaldson L A. IAWA Journal, 1996, 17(4): 421.
- [5] Wimmer R. IAWA Journal, 1992, 13(3): 265.
- [6] Sake. Cellulose Chemistry and Technology, 1987, 21(3): 225.
- [7] FU Xiang-xiang, YANG Wen-zhong, FANG Sheng-zuo(符香香,杨文忠,方升佐). Journal of Nanjing Forestry University-Natural Sciences Edition(南京林业大学学报·自然科学版), 2002, 26(6): 83.
- [8] JIANG Ze-hui, HUANG An-min, WANG Bin(江泽慧,黄安民,王斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1034.
- [9] CHEN Da, WANG Fang, SHAO Xue-guang, et al(陈达,王芳,邵学广,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 672.

The Analysis of Wood Microfibril Angle by Near Infrared Spectroscopy and X-Ray Diffractometry

JIANG Ze-hui, HUANG An-min, FEI Ben-hua, REN Hai-qing*

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

Abstract In the present paper, near infrared (NIR) spectroscopy and X-ray diffractometry were used to rapidly predict the microfibril angle (MFA). MFA is one of the most important factors affecting wood properties. Wood resource utilization and tree improvement programs require cost-effective methods for the rapid analysis of thousands of samples. In the experiment, the average MFA of each sample were rapidly measured by X-ray scanning diffractometry. Then, the PLS model was built between NIR data and MFA by the X-ray measured. As a result, a very strong linear relationship has been found between NIR spectra fitted and X-ray measured, and the coefficients (r^2) of calibration and prediction models were 0.867 and 0.816 respectively.

Keywords Microfibril angle (MFA); Near infrared (NIR) spectroscopy; X-ray diffractometry

(Received Jan. 8, 2006; accepted Mar. 18, 2006)

* Corresponding author