

ATR-FTIR 分析技术在制浆造纸工业中的研究与应用

张勇¹, 曹春昱^{1*}, 冯文英¹, 徐明¹, 苏振华¹, 刘晓萌², 吕卫军¹

1. 制浆造纸国家工程实验室, 中国制浆造纸研究院, 北京 100020

2. 自然资源学院, 北卡罗莱纳州立大学, 雷利 27695-8005, 美国

摘要 红外光谱技术在制浆造纸工业的原料分析、浆料检验及纸张检测等方面的应用已取得较大进展, 且发挥着重要的作用。但传统的透射红外光谱在分析检测上存在破坏样品结构、制样过程复杂、测定时间较长等缺点, 已不能满足现代制浆造纸工业即时检测的需要。为了实现待测样品的在线无损分析, 必须有一种快速而非破坏性的红外光谱技术予以辅助。傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析技术作为一项新的无损检测技术, 能够迅速、准确地对制浆造纸各生产工段的产品进行全面无损评价, 目前已开始介入制浆造纸领域的相关科学研究中。并较为详细地介绍了现阶段 ATR-FTIR 分析技术在制浆造纸工业各生产工段的研究与应用进展。

关键词 傅里叶变换衰减全反射红外光谱; 制浆造纸工业; 研究; 应用; 综述

中图分类号: Q433; TS745 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0652-04

引言

傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析技术是用于研究物质表层成分与结构信息且不受试样本体干扰的一种表面分析技术。与透射红外光谱一样, ATR-FTIR 能够给出待测物质的化学构造、立体结构、分子取向和氢键等信息, 同时由于红外辐射对试样本身无破坏作用, 因而属于无损检测的范畴^[1]。目前, ATR-FTIR 分析技术作为一种精确度和灵敏度较高的表面分析手段, 弥补了传统透射红外光谱破坏样品原有结构、制样效果不佳、制样过程复杂等不足, 已成为物质表面性能分析测试的重要手段之一。

在过去的 200 多年间, 世界造纸工业在工艺技术上和配套装备上, 都经历了一场前所未有的跨越式发展。红外光谱分析技术作为鉴定浆料和纸张特性的重要且常用手段之一, 其检测领域涵盖了制浆造纸工业的诸多方面。从预测原料特性, 到检测浆料性能, 再到分析纸张和填料组成, 及监测纸张衰变等领域, 红外光谱分析都具有独到之处。

随着制浆造纸工业的快速发展, 相关科学和应用研究的不断深入, ATR-FTIR 分析技术开始逐步介入制浆造纸领域的一些研发过程, 并有相关文献报道^[2-20]。但可查阅到的相关报道均仅限于对本身课题研究结论的阐述, 仅有徐琳^[4]综

述了 ATR-FTIR 在包括高分子、纺织、质检、公安等领域的总体应用情况, 目前未见有针对 ATR-FTIR 分析技术在整个制浆造纸工业中研究和应用的综述性报告出现。本文主要阐述了 ATR-FTIR 分析技术在制浆造纸工业中各生产工段, 主要包括制浆、造纸、环保、纸加工、纸张鉴定等过程的最新研究与应用进展, 为扩大该分析技术在制浆造纸领域的更广泛应用提供必要的理论基础和借鉴信息。

1 ATR-FTIR 分析技术概述

FTIR 由于能够提供丰富的物质结构信息, 已被广泛应用于除单质和无红外活性物质外的几乎所有物质的定性和定量分析中^[2]。但由于 FTIR 通常采用 KBr 或 NaCl 作为窗片, 在分析含水样品时会受到限制, 更无法应用于物质的定量测定^[3]。

衰减全反射(ATR)作为 FTIR 的一种重要辅助技术, 主要应用于样品表面结构的分析和研究过程。ATR 方法最早是由 Kretschman 和 Otto 共同提出的, 其基本工作原理是^[4]: 红外辐射经过棱镜投射到样品表面, 当光线的入射角比临界角大时, 光线完全被反射, 产生全反射现象, 此时棱镜材料的折射率大于样品的折射率。实际上, 光线并不是在样品表面被直接反射回来, 而是贯穿到样品表面内一定深度

收稿日期: 2010-04-27, 修订日期: 2010-06-28

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2006BAD32B07)和中国制浆造纸研究院青年预研项目资助

作者简介: 张勇, 1980年生, 中国制浆造纸研究院博士后 e-mail: zhang_yong_127@126.com

* 通讯联系人 e-mail: caocy@cnppri.com.cn

后,再返回表面。如果样品在入射光的频率范围内有吸收,则反射光的强度会在被吸收的频率位置减弱,因而就产生和普通红外透射吸收相似的现象,所以得到的光谱被称为内反射光谱。内反射光谱中的谱带强度取决于样品本身的吸收性质及光线在样品表面的反射次数和穿透到样品内的深度。经过一次衰减全反射,光透入样品的深度有限,样品对红外光的吸收较少,因此光束能量的变化也很小,所得的光谱吸收带弱,信噪比差。现代ATR附件普遍采用增加全反射次数的方式使吸收谱带增强,这就是多重衰减全反射。ATR光谱具有类似于透射吸收光谱的特点和形状,使其便于与透射光谱进行比较。此外,ATR-FTIR分析技术还具有一些自身的特点:(1)属于非破坏性分析方法;(2)对样品的大小和形状没有特殊要求;(3)可测定含有水分和潮湿的样品;(4)操作简便、自动化程度高。

2 ATR-FTIR分析技术在制浆过程中的研究与应用

制浆就是利用化学、机械或二者结合的方法,使植物纤维原料解离,变成本色纸浆或漂白纸浆的生产过程,其具体包括原料采贮、备料、蒸煮/磨浆、洗涤、筛选、漂白等基本过程。随着现代表面分析技术的不断进步,快速准确的ATR-FTIR分析已开始介入制浆工段的基本过程。Kapara-ju^[5]采用ATR-FTIR分析配合显微技术鉴定了麦草和玉米秸秆分别经过热水水解和湿法爆破两种方式预处理后的化学组成,结果表明两种预处理方式均可有效地去除原料中的部分半纤维素,且热水水解去除效果较湿法爆破更为明显,原料中的纤维素和木素在预处理过程中并未受到影响,同时由于部分半纤维素的去除,使木素大量暴露并沉积于纤维素表面,从而更加有利于后期脱木素反应的进行。Bastidas采用ATR-FTIR分析配合化学力显微技术测定纤维素模型化合物和漂白针叶木硫酸盐浆的表面化学组成和结构时,发现待测物质各官能团的振动吸收会受其pH值的影响,但与待测物质的表面粗糙程度无关。Bhardwaj使用ATR-FTIR分析配合化学滴定法监测未漂硫酸盐浆纤维表面电荷时得出结论,在硫酸盐法制浆过程中,伴随着木素等被降解物质的溶出,纤维表面的可电离基团也会被去除,与此同时在纸浆纤维表面又会形成新的可电离基团,且这一现象与制浆原料中木素的含量无关。Jiang^[6]在表征Candida cylindracea脂肪酶预处理麦草的效果时,采用ATR-FTIR分析技术发现该脂肪酶可有效地去除麦草原料表层的疏水亲脂性抽出物和部分硅,同时可增加原料表层的羟基含量。Klash^[7]将ATR-FTIR分析配合原子力显微镜(AFM)的方法用于表征官能团在木材或纸浆中的分布状况,结果表明采用该方法可区分出木材或纸浆纤维表面的纤维素和木素存在情况,并可以此作为制浆过程木素去除效果的评价手段。Moigne^[8]在亚硫酸盐木浆的酶法剥皮反应中,采用ATR-FTIR分析测定酶处理前后纸浆结晶度的变化,结果表明ATR-FTIR分析与X射线衍射(XRD)分析在测定纸浆结晶度时得出的结果线性相关,证实ATR-FTIR技术可以用于纸浆结晶度的分析测定。在

Area^[9]对桉木未漂硫酸盐浆在洗浆过程中加入螯合掩蔽剂二乙三胺五甲叉磷酸(DTPMPA)降低后期打浆能耗,同时提高纸张光学和强度性能的研究中,同样使用了ATR-FTIR技术对纸浆的结晶度进行测定。Paquet^[10]将聚己内酯(PCL)接枝于针叶木漂白硫酸盐浆以增强纸浆的表面结合强度,ATR-FTIR分析被用于表征接枝前后纸浆表面的纤维结构变化以及纤维矩阵的形成情况。张爱萍在采用漆酶/介体系统改善磨石磨木浆纤维表面性能的研究中,采用ATR-FTIR技术分析改性前后纸浆表面的化学组成及官能团变化,发现改性后纸浆白度的下降是由其表面羰基含量的增加所致。

3 ATR-FTIR分析技术在造纸过程中的研究与应用

纸是一种特殊的材料,是由纤维(主要是植物纤维)和其他固体颗粒物质(如胶料、填料、助剂等)交织结合而成的、具有多孔性网状物性质的特殊薄张材料。造纸过程主要包括纸料制备、打浆、加填、抄纸、脱水、干燥、压光和卷取等基本过程。目前,ATR-FTIR分析技术在造纸工段的一些基本过程中已开始有所应用。Bhardwaj在研究磨浆对阔叶木硫酸盐浆游离度、比表面积、比容、表面电荷、弹性模数等特性的影响时,使用ATR-FTIR分析揭示了纸浆纤维表面的电荷增加是由于磨浆过程使纤维之间的桥联作用增强而引起的;同时,Bhardwaj采用相同方法对针叶木高得率硫酸盐浆磨浆程度与纤维表面电荷之间的关系进行了研究,ATR-FTIR分析同样用于解释磨浆后纤维表面电荷增加的原因,最终得出相似的研究结论。Canals^[11]采用ATR-FTIR分析配合近红外光谱(NIR)技术针对各种成品纸的光谱特性进行数学建模,以期利用该表面分析技术对现有的纸产品进行快速、无损、准确的分类与鉴别。Ganzerla^[12]在研究19世纪造纸原料和添加助剂的演变过程时,使用ATR-FTIR等手段对当时纸产品的原料结构和施胶剂种类进行了分析与鉴定。Sequeira在采用纳米级Ca(OH)₂异丙醇溶液对纸浆进行脱氧处理以延缓其老化速度的研究中,使用ATR-FTIR技术对脱氧处理前后及老化前后纸张表面纤维的官能团进行了表征,从分子层面揭示了纸张老化的主要原因。Dolmatova在利用人工神经网络定量分析纸张表面涂层的成份及用量时,使用各种涂料的ATR-FTIR光谱特性对纸张表面涂层的种类和用量进行了数学建模,以快速准确地分析和检测纸张表面的涂料组成和用量。Dupuy为了预测铜版纸的印刷适性,同样使用ATR-FTIR技术对纸张表面涂层成份(主要包括碳酸钙、苯乙烯、丁二烯等)的光谱特性进行了数学建模,以利用该数学模型在线检测铜版纸的涂布质量。Sahin在使用RF-CF₄等离子处理改善纸张表面性能的研究中,使用ATR-FTIR技术对改性前后纸张的表面化学组成进行了分析,得出结论RF-CF₄等离子处理对纸张表面的分子碎片有明显作用,且纸张正面作用效果要强于反面。Ahokas^[13]在研究苯乙烯-马来酰亚胺共聚体和十八烯-马来酰亚胺共聚体的合成工艺及其在纸张涂布中的应用时,使用ATR-FTIR分析配合核磁共振氢谱(¹H NMR)技术对两种共聚体产物的组

成成份及化学结构进行了分析鉴定。李建文在使用苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸酐乙基三甲基氯化铵及高分子表面活性剂合成高浓度阳离子表面施胶剂,用于替代氧化淀粉进行纸张表面施胶时,同样采用了 ATR-FTIR 技术对合成的共聚产物的化学结构进行了分析与鉴定。

4 ATR-FTIR 分析技术在造纸环保过程中的研究与应用

制浆造纸是工业生产中污染较为严重的行业之一,其排放的废水、废气及固体废物对自然环境均会造成危害。世界各国除运用相关环境法律和法规对制浆造纸工业的污染源进行控制和治理外,还在积极研发各种造纸环保新技术。与此同时,借助新的仪器分析手段会使造纸环保技术的研发过程更加快速有效。目前,ATR-FTIR 技术已被应用在少数造纸环保新技术的研发过程中。Gosselink 使用 ATR-FTIR 技术配合传统化学方法对一年生作物(亚麻、大麻、稻草)硫酸盐法制浆黑液中的酸化沉淀木素和可溶木素的化学组成及官能团进行了分析,结果表明三种原料制浆黑液中的酸化沉淀木素和可溶木素,在化学组成、官能团结构及分子量分布上均存在较大差异,这也验证了酸化沉淀和溶剂萃取两种方式制取的木素具有不同的功能特性这一事实。Vilaseca^[14]在聚丙烯高聚物的合成中加入 50% 质量分数的回收硫酸盐浆纤维(源于废旧包装袋),使高聚物内部形成纤维矩阵结构以增强聚丙烯产品的机械强度,过程中使用 ATR-FTIR 技术监测与鉴定产品表面纤维矩阵结构的形成情况,结果表明经改性的聚丙烯产品极限抗张强度较改性前产品增加 2 倍,各项性能指标与“E”型玻璃纤维基本相当。Gong 在研究废纸脱墨过程中,环境气体对亲水性硅和疏水性硅在纤维表面吸附的影响时,使用 ATR-FTIR 技术对两种性能硅粒子的表面结构进行了分析与鉴别。徐清华在研究旧报纸漆酶/介体系统脱墨效果时,使用 ATR-FTIR 技术对漆酶/介体系统处理前后纸浆的表面化学结构进行了分析,结果表明在纸浆脱墨过程中采用漆酶/介体系统处理会有利于纸浆表面羰基的形成,同时在处理过程中会有残余木素溶出。

5 ATR-FTIR 分析技术在纸张特殊加工过程中的研究与应用

纸张经过化学、物理或机械等方式特殊加工处理,原有物理、化学和其他性能得到了改变或提高,并赋予其新的特殊性能,便制成了特种纸。随着纸张作为片状材料其应用领域的日益拓宽,不断有具备新功能的特种纸被开发并得以利用。在纸张的诸多特殊加工过程中,ATR-FTIR 技术被应用到不同功能纸张的表面分析研究中。Laguardia 采用等离子处理以减缓历史书籍的老化降解程度,ATR-FTIR 技术配合 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析被用于处理前后纸张表面改性程度的评估,结果表明处理后纸张表面的羟基和甲基数量明显减少,原因可能是由于等离子处理使纸浆纤维表面产生了脱层现象。Chia^[15]在研究磁性纸的加工过程时,使用

ATR-FTIR 技术配合傅里叶变换红外外光声光谱(FTIR-PAS)监测纸张表面加载磁性材料前后化学组成的变化情况,发现随着磁性材料加入量的增加,红外光谱的吸收强度不断增强,但纸张的抗张强度却不断下降,同时发现 ATR-FTIR 的监测效果要优于 FTIR-PAS。

6 ATR-FTIR 分析技术在纸张鉴定过程中的研究与应用

纸张作为传递文字和信息的载体,在人类文明的传承上起着重要的作用。但以植物纤维等有机化合物作为基质的纸张,在保存过程中必然会受到日光氧化、化学侵蚀和生物降解等作用而老化损毁。同时纸张作为重要的载体工具,其唯一性和真伪性的鉴别,在侦查等特殊过程中可起到至关重要的作用。目前,ATR-FTIR 技术在以上的纸张鉴定领域均已得到初步的研究与应用。Mozina 在研究历史原版书籍和再版书籍区别的过程中,使用 ATR-FTIR 技术无损表征两种书籍纸张在表面化学组成上的区别,从而建立原版书籍的光谱图库,作为鉴定历史书籍真伪的重要指标。Derieux^[16]在研究古代韩国蜡纸的老化降解方式时,利用 ATR-FTIR 技术分别对韩国蜂蜡、新版蜡纸和原版蜡纸的表面结构进行了表征,发现原版蜡纸经过长期保存后,较蜂蜡和新版蜡纸表面羟基和醛基含量大幅增加而长链烷烃和单酯数量减少,说明蜡纸表面的老化降解主要发生在烷烃分子链及与酯类分子结构的连接处。Causin^[17]利用不同纸张表面结构的各异性,将 ATR-FTIR 技术配合 XRD 分析应用于纸质文件的鉴别过程并取得较好效果,该分析手段可直接对质疑文件、合同和档案材料的真实性进行鉴定。Zotti^[18]在研究 18 世纪蚀刻版画的真菌腐蚀过程时,使用 ATR-FTIR 技术表征蚀刻版画的真菌降解程度、画面及油墨化学结构的变化情况,最终将纸张的化学组成、版画的保存方式和真菌的降解途径等因素关联起来,优化出蚀刻版画的适宜存放环境。Espejo^[19]在研究不同时期意大利造纸工艺的技术演变过程中,利用 ATR-FTIR 分析对自 15 世纪以来不同年代纸张的纤维结构和化学组成进行了分析,以利于墩不同时期的意大利造纸工艺在形成时间、使用原料和技术改进等方面进行界定与标记。孙光利用 ATR-FTIR 技术系统检验激光打印和静电复印的纸张文件,分别获得纸和纸加墨谱图,再用差谱法获得墨粉谱图,以此鉴别同一厂家不同品牌的激光打印或静电复印机制作的纸质文件。崔连义^[20]采用 ATR-FTIR 技术无损测定纸张表面的 10 种红色印油,并根据各自的谱图特征将其进行分类,为印油的快速无损识别提供了一种适用的检测方法。

7 发展趋势

ATR-FTIR 分析技术具有快速、无损的特点,是一种很具发展前景的分析方法。在制浆造纸科研与应用领域,一定程度上可替代或弥补传统透射红外光谱的不足,实现对非破坏性或制样复杂样品的快速、无损分析。目前,ATR-FTIR 技术已开始被应用在制浆造纸过程的制浆、造纸、环保、纸

加工及纸张鉴定等生产工段。在我国,制浆造纸工业现处于全速发展时期,但行业内相关科研人员对 ATR-FTIR 分析技术的认识和了解有的还处在起步阶段,相关研究的文献报道也比较有限。ATR-FTIR 作为一项新的无损检测技术,其自身特点决定了在制浆造纸领域有着广阔的应用前景。随着

研究开发的不断深入,借助 ATR-FTIR 分析技术有望实现造纸原料、纸张产品及工业废水的实地检测、性能预测、在线监测和质量控制,这将为我国制浆造纸工业的实时无损检测提供新的研究手段,同时也会带来可观的经济和社会效益。

References

- [1] CHEN Han-jia, ZHU Ya-fei, ZHANG Yi, et al(陈汉佳, 祝亚非, 张艺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(8): 1799.
- [2] Zhang P D, He J S, Zhou X. Polym. Test., 2008, 27: 153.
- [3] ZHANG Pu-dun, DONG Wei-xiao(张普敦, 董蔚潇). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2009, 21(3): 334.
- [4] XU Lin, WANG Nai-yan(徐琳, 王乃岩). Infrared Technology(红外技术), 2008, 30(12): 702.
- [5] Kaparaju P, Felby C. Bioresource Technology, 2010, 101: 3175.
- [6] Jiang H, Zhang Y, Wang X F. Industrial Crop and Products, 2009, 30: 304.
- [7] Klash A, Ncube E, Meinchen M. Applied Surface Science, 2009, 255: 6318.
- [8] Moigne N Le, Jardeby K, Navard P. Carbohydrate Polymers, 2010, 79: 325.
- [9] Area M C, Carvalho M G V S, Ferreira P J, et al. Bioresource Technology, 2010, 101: 1877.
- [10] Paquet O, Krouit M, Bras J, et al. Acta Materialia, 2010, 58: 792.
- [11] Canals T, Riba J R, Cantero R, et al. Talanta, 2008, 77: 751.
- [12] Ganzerla R, Gambaro A, Cappelletto E, et al. Microchemical Journal, 2009, 91: 70.
- [13] Ahokas M, Wilén C E. Progress in Organic Coatings, 2009, 66: 377.
- [14] Vilaseca F, Méndez J A, López J P, et al. Chemical Engineering Journal, 2008, 138: 586.
- [15] Chia C H, Zakaria S, Nguyen K L, et al. Material Chemistry and Physics, 2009, 113: 768.
- [16] Derieux A L, Egasse C, Regert M, et al. Journal of Cultural Heritage, 2009, 10: 422.
- [17] Causin V, Marega C, Marigo A, et al. Forensic Science International, 2010, 1: 67.
- [18] Zotti M, Ferroni A, Calvini P. International Biodeterioration and Biodegradation, 2008, 62: 186.
- [19] Espejo T, Duran A, Montes A L, et al. Journal of Cultural Heritage, 2009, 12: 589.
- [20] CUI Lian-yi, ZHANG Jin-zhuang, LI Guo-ping(崔连义, 张金庄, 李国平). Journal of Liaoning Police Academy(辽宁警专学报), 2009, 1: 76.

Application of Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy in Analysis of Pulp and Paper Industry

ZHANG Yong¹, CAO Chun-yu^{1*}, FENG Wen-ying¹, XU Ming¹, SU Zhen-hua¹, LIU Xiao-meng², LÜ Wei-jun¹

1. National Engineering Laboratory for Pulp and Paper Technology, China National Pulp and Paper Research Institute, Beijing 100020, China

2. College of Natural Resources, North Carolina State University, Raleigh NC 27695-8005, United States

Abstract As one of the most powerful tools to investigate the compositions of raw materials and the property of pulp and paper, infrared spectroscopy has played an important role in pulp and paper industry. However, the traditional transmission infrared spectroscopy has not met the requirements of the producing processes because of its disadvantages of time consuming and sample destruction. New technique would be needed to be found. Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR) is an advanced spectroscopic tool for nondestructive evaluation and could rapidly, accurately estimate the production properties of each process in pulp and paper industry. The present review describes the application of ATR-FTIR in analysis of pulp and paper industry. The analysis processes will include: pulping, papermaking, environmental protecting, special processing and paper identifying.

Keywords Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-FTIR); Pulp and paper industry; Research; Application; Review

* Corresponding author

(Received Apr. 27, 2010; accepted Jun. 28, 2010)