

## 研究论文

## 麦秆皮层硅化物的 XPS 研究 ( )

邱玉桂<sup>1,2</sup> 欧海龙<sup>2</sup> 陈春霞<sup>2</sup> 云娜<sup>1,3</sup> 岑丹霞<sup>4</sup>

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州, 510640; 2. 国家纸制品质量监督检验中心, 广东东莞, 523808; 3. 广东轻工职业技术学院, 广东广州, 510300; 4. 厦门大学分析测试中心, 福建厦门, 361005)

**摘要:** 进行麦秆皮层硅化物的 XPS 测定及分峰拟合分析。结果表明, 麦秆不同部位皮层中的硅化物都是由有机硅化物和无机硅化物组成的。有机硅化物主要有线状 *p*-MethylSiI 树脂 *p*-PhenylSiI、 $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ 、 $\text{Ph}_4\text{Si}$ 、 $\text{Et}_3\text{SiCl}$ 、 $\text{Et}_2\text{SiCl}_2$  等。无机硅化物的种类更复杂, 主要有硅灰石、云母、钠长石、硅线石、高岭土、分子筛 A 型及 X 型物质以及 5 种结晶形式的  $\text{SiO}_2$  等。不同部位硅化物的组成、含量不同, 将影响其在制浆等处理过程中的稳定性。

**关键词:** 麦秆皮层; 硅化物; XPS; 分峰拟合; 有机硅化物; 无机硅化物

**中图分类号:** TS71<sup>+</sup>2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6842(2009)04-0001-04

我国是一个木材原料资源短缺的造纸大国, 但我国有大量禾本科原料可供制浆造纸工业利用<sup>[1]</sup>。造纸工业应用的主要禾本科原料有竹子、芦苇、蔗渣、麦草、稻草等。笔者应用扫描电子显微镜能谱仪 (即 SEM-EDXA) 对上述几种原料皮层的超微结构及硅等矿质元素的含量、分布进行了探讨<sup>[2-5]</sup>, 发现这些原料的皮层是超微结构复杂、硅等矿质元素高度密集的特殊层次。硅是禾本科植物生活所必需的元素, 是皮层中起关键作用的元素<sup>[6-7]</sup>。但是, 硅是“协同干扰”草浆黑液碱回收<sup>[8]</sup>, 降低碱回收效果, 造成草浆黑液严重污染我国生态环境的最主要元素。应该指出, 国内外在这些原料的皮层硅化物的组成、含量等方面研究尚未见报道。本实验用 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 即 XPS) 探讨麦秆皮层不同部位中硅化物的含量及分布, 以期加深对该原料的认识, 丰富相关基础理论, 进而为原料的环境友好、高效生产利用提供理论基础。

## 1 实验材料及方法

实验用麦草由河南省银鸽实业投资股份有限公司提供。选出干净、具有完整节的麦秆, 分别在节间中段切出小块样品供 XPS 测定用。XPS 测定样品: 1<sup>#</sup>皮层外表面 (点 541<sup>#</sup>)、深 10 mm (点 542<sup>#</sup>)、深 30 mm (点 543<sup>#</sup>) 处以及另一点外表面 (点 544<sup>#</sup>) 的 Si2P

峰; 3<sup>#</sup>横切面皮层中部的点 3 (点 545<sup>#</sup>)、点 5 (点 546<sup>#</sup>) 以及靠皮层外侧点 7<sub>up</sub> (点 547<sub>up</sub><sup>#</sup>)、内侧点 7<sub>low</sub> (点 547<sub>low</sub><sup>#</sup>) 的 Si2P 峰。

XPS 型号: PHI Quantum 2000, Scanning ESCA Microprobe, Al 靶, 单色器, 功率 25 W, 光电子入射角 45°, 分析室压力  $10^{-7}$  Pa。

实验所用通过能为 58.7 eV, 相应的半峰宽为 1.57; 测定后进行分峰拟合分析并根据厂家提供的 XPS 手册中硅化物部分<sup>[9]</sup>进行查证分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 麦秆 1<sup>#</sup>皮层的测定结果分析

#### 2.1.1 Si2P 峰的分峰拟合分析

测定所用的通过能为 58.7 eV, 相应的半峰宽为 1.57。但本实验所有测定点的 Si2P 峰的半峰宽均明显大于 1.57, 说明实验所测定范围内各测定点的硅化物均是由 2 种或 2 种以上的硅化物所组成的, 因此, 所有测定结果都需进行分峰拟合分析以便得出较为合适、正确的结论。

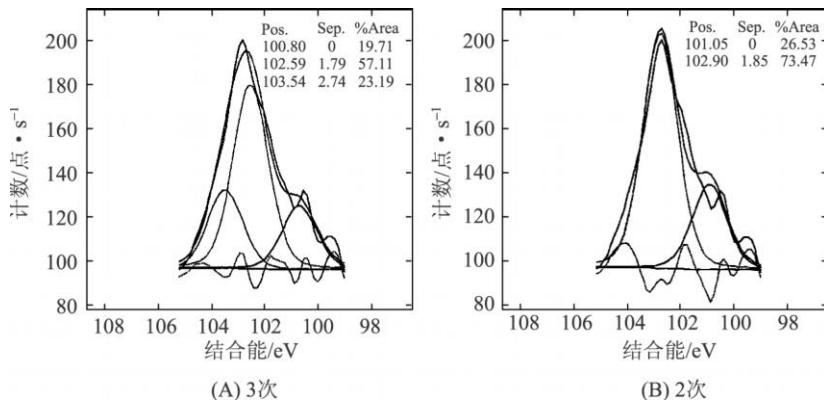
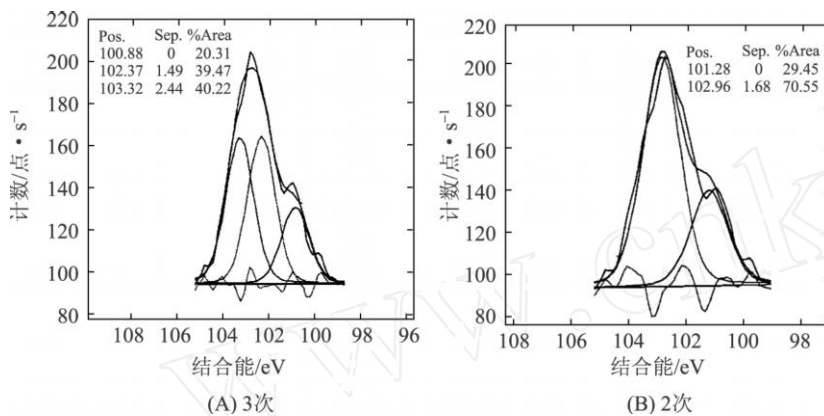
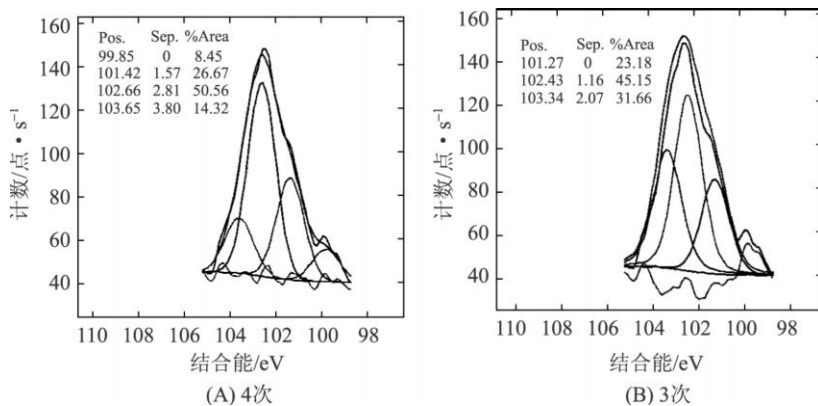
由于点 541<sup>#</sup> Si2P 峰的峰形光滑、规正, 左右对称性好, 且半峰宽值较小 (仅 1.74), 故点 541<sup>#</sup> 选择 2 次分峰是合适的; 2 次分峰中, 又以表 1 中的 2 次分峰拟合效果最好。点 542<sup>#</sup> 的 Si2P 峰的 3 次分峰拟合效果要比 2 次分峰拟合效果好些 (见图 1); 对点

收稿日期: 2009-07-22 (修改稿)

本课题为国家自然科学基金 (20277012) 资助项目。

作者简介: 邱玉桂, 男, 1943 年生; 教授; 主要从事植物纤维原料的形态及超微结构、制浆原理与工程、纸浆无污染漂白原理与技术等研究。

E-mail: lcygqiu@scut.edu.cn

图 1 点 542<sup>#</sup> Si<sub>2</sub>P峰分峰拟合效果比较图 2 点 543<sup>#</sup> Si<sub>2</sub>P峰分峰拟合效果比较图 3 点 544<sup>#</sup> Si<sub>2</sub>P峰分峰拟合效果比较

543<sup>#</sup>来说, 3次分峰的拟合效果明显好于 2次分峰拟合的效果 (见图 2)。因此, 点 542<sup>#</sup>、点 543<sup>#</sup>均选择 3次分峰拟合为宜。

对麦秆 1<sup>#</sup>样品的另一外表面皮层点 544<sup>#</sup>的测定结果也表明, 其半峰宽为 2.39, 几乎为点 541<sup>#</sup>半峰宽 (1.74) 的 2倍, 其 4次分峰拟合效果明显优于 3次及 2次分峰 (见图 3)。故点 544<sup>#</sup>选择 4次分峰为宜。

### 2.1.2 分峰结果分析

依 2.1.1分峰拟合的选择结果, 麦秆 1<sup>#</sup>样品的点

541<sup>#</sup>、542<sup>#</sup>、543<sup>#</sup>、544<sup>#</sup>的硅化物组成见表 1。

由表 1可见, 在点 541<sup>#</sup>至点 543<sup>#</sup>范围内, 硅化物的半峰宽呈现从小至大的变化特点。这一特点说明, 皮层内部硅化物的组成将比皮层外部的硅化物复杂。同时, 由表 1还可见, 皮层的硅化物包括了无机硅化物和有机硅化物两大类。无机硅化物中主要有各种形式的 SiO<sub>2</sub>, 如普通 SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> (耐热耐蚀玻璃)、SiO<sub>2</sub> (方英石)、SiO<sub>2</sub> (石英) 以及硅灰石、硅线石、沸石、云母、白云母、钠长石、高岭土、分子筛 A型及 X型物质等; 无机硅化物占总硅化物的 57.99%。有机硅化物主要包括 Ph<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiPh<sub>3</sub>、p-PhenylSil (树脂)、线状 pMethylSil、Et<sub>3</sub>SiCl、Et<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> 等, 有机硅化物占总硅化物 42.01%。

另一测定点 544<sup>#</sup>中, 半峰宽高达 2.39, 明显大于同为外表面的点 541<sup>#</sup>的半峰宽 1.74, 说明点 544<sup>#</sup>皮层外表面中硅化物的种类要比点 541<sup>#</sup>复杂些 (见表 1)。这种差异可能是由于麦秆外表面皮层的超微结构形态及硅化物分布的不均一性所造成的。因为麦秆外表面皮层中硅主要是呈高低相间的纵向条纹状分布的 (见图 4)。根据分峰拟合情况, 点 544<sup>#</sup>的 Si<sub>2</sub>P峰取 4次分峰, 点 541<sup>#</sup>取 2次分峰为宜。实验结果表明, 点 544<sup>#</sup>中的硅化物同样也是由有机和无机两类硅化物组成的。

## 2.2 麦秆 3<sup>#</sup>的测定结果分析

麦秆 3<sup>#</sup>所测定的是皮层横切面不同位置中的硅化物, 测定点 545<sup>#</sup> (点 3)、点 546<sup>#</sup> (点 5) 分别位于横切面中部, 点 547<sup>#</sup><sub>up</sub> (点 7<sub>up</sub>) 位于皮层外表面侧, 点 547<sup>#</sup><sub>low</sub> (点 7<sub>low</sub>) 位于皮层的内部侧与皮下纤维层相近处 (见图 5)。由于各测定点的 Si<sub>2</sub>P峰半峰宽都远大于 1.57, 故也应该进行分峰拟合分析。

### 2.2.1 Si<sub>2</sub>P峰的分峰拟合选择

根据测定点 545<sup>#</sup> (点 3) 的 Si<sub>2</sub>P峰的峰形和分峰拟合的效果可见, 3次分峰的拟合效果要比 2次分峰拟合效果好些 (见图 6), 故点 545<sup>#</sup>的 Si<sub>2</sub>P峰选择 3次分峰为宜。

表 1 麦秆 1# 样品各测定点的硅化物组成

样品点	半峰宽	结合能 /eV	离开	面积 /%	归属
点 541# (外表面)	1.74	101.3	0	69.68	Ph <sub>3</sub> SiOSiPh <sub>3</sub> , 分子筛 A
		102.1	0.86	30.32	Et <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub>
点 542# (深 10 nm)	1.94	100.8	0	19.71	—
		102.6	1.79	57.11	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (硅线石)、NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (钠长石)
		103.5	2.74	23.19	SiO <sub>2</sub> (Vycor, 耐热耐蚀玻璃)
点 543# (深 30 nm)	2.13	101.9	0	20.31	Me <sub>3</sub> SiOSMe <sub>3</sub>
		102.4	1.49	39.47	p-MethylSil (线状), Ca <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (硅灰石), 云母, 白云母
		103.3	2.44	40.22	SiO <sub>2</sub> (方英石), NiSiO <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、沸石
		99.9	0	8.45	—
点 544# (另一外表面)	2.39	101.4	1.57	26.67	Et <sub>3</sub> SiCl, 分子筛 A
		102.7	2.81	50.66	p-PhenylSil (树脂)、分子筛子 X (Ca 型) Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (硅线石)、高岭土
		103.7	3.80	14.32	SiO <sub>2</sub> (石英)

注 Ph—苯基, Me—甲基, Et—乙基, “—”表示未查到相应化合物(下同)。

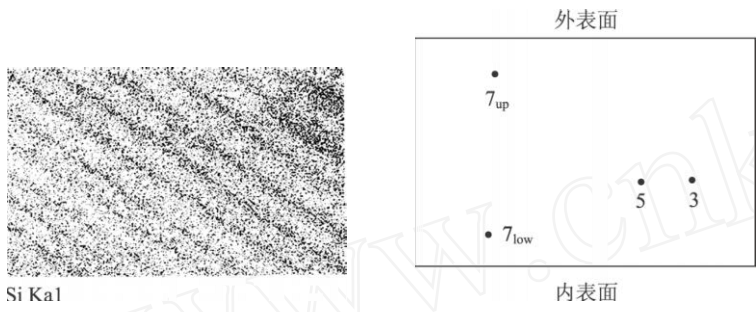


图 4 麦秆皮层外表面的硅呈纵向条纹状分布

图 5 麦秆皮层横切面测定点示意图

同样, 点 546# 及点 547#<sub>up</sub> 的 Si2P 峰的分峰拟合情况也表明, 由于这 2 个峰各在峰顶处存在大的分叉, 说明该点中存在 2 种主要的硅化物。但由于这 2 个峰的对称性稍差, 在峰的左侧具有一个小峰(点 547#<sub>low</sub> 也一样), 说明这两个测定点中都存在含量较低的硅化物(见图 7 (A)、表 2)。因此, 3 次分峰的拟合效果比 2 次分峰的拟合效果好, 故这 2 个测定点的 Si2P 峰均选择 3 次分峰。点 547#<sub>low</sub> 的 Si2P 峰的分峰拟合情况也表明, 3 次分峰的拟合效果比 2 次分峰好些。因此, 点 547#<sub>low</sub> 的 Si2P 峰也应选择 3 次分峰为好。但是, 从点 547#<sub>up</sub> 与点 547#<sub>low</sub> 的 Si2P 对比可见, 这两个峰的峰形差别较大(见图 7), 这意味着样品 3# 皮层内、外侧的硅化物组成可能会有些差异。

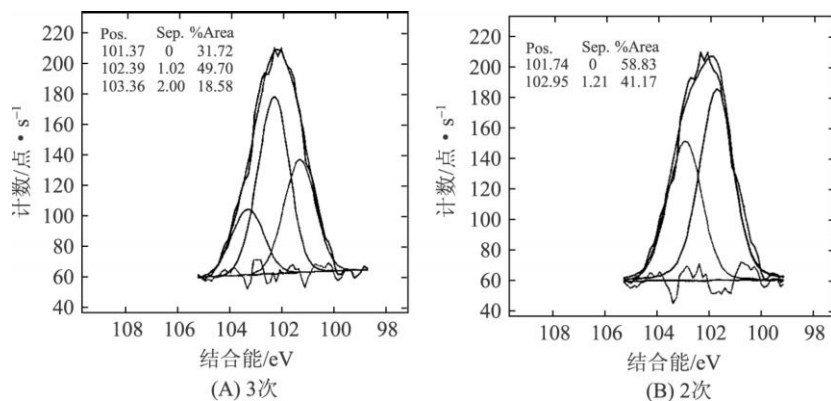


图 6 点 545# Si2P 峰分峰拟合效果比较

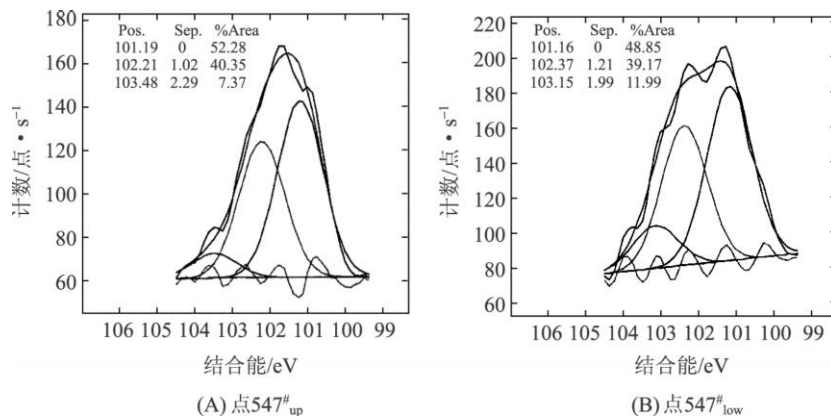


图 7 靠近皮层的 Si2P 峰比较

2.2.2 皮层横切面硅化物组成比较

根据 2.2.1 选择出的各测定点的分峰情况, 麦秆 3# 皮层横切面的硅化物组成如表 2 所示。

由表 2 可见, 麦秆横切面皮层的硅化物同样也是由有机硅化物和无机硅化物所组成的。有机硅化物中主要有 Ph<sub>4</sub>Si 线性 p-MethylSil, Et<sub>3</sub>SiCl 等; 无机硅化物主要含硅灰石、Ca<sub>3</sub>SiO<sub>9</sub>、云母、SiO<sub>2</sub> (耐热耐蚀玻璃)、SiO<sub>2</sub> (凝胶)、钠沸石、Si<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、分子筛 A 型及 X 型物质等。有机硅化物占总硅化物的 56.38%, 无机硅化物占 43.62%。

表 2 麦秆 3<sup>#</sup>外表面皮层横切面不同位置中硅化物组成

测定点	半峰宽	结合能 /eV	离开	面积 /%	归属
点 545 <sup>#</sup> (点 3)	2.22	101.4	0	31.72	E <sub>t</sub> SiCl <sub>1</sub> 分子筛 A
		102.4	1.02	49.70	p-MethylSil (线状), Ca <sub>3</sub> SiO <sub>9</sub> (硅灰石), 云母, 白云母
		103.4	2.00	18.58	SiO <sub>2</sub> (凝胶), SiS <sub>2</sub>
点 546 <sup>#</sup> (点 5)	2.58	101.2	0	44.75	Ph <sub>4</sub> Si
		102.4	1.18	46.51	p-MethylSil (线状), Ca <sub>3</sub> SiO <sub>9</sub> , 云母, 白云母
		103.4	2.17	8.74	SiO <sub>2</sub> (凝胶), SiS <sub>2</sub>
点 547 <sup>#</sup> <sub>up</sub> (点 7 <sub>up</sub> )	2.22	101.2	0	52.28	Ph <sub>4</sub> Si
		102.2	1.02	40.35	分子筛 X, 钠沸石
		103.5	2.29	7.37	SiO <sub>2</sub> (Vycor 耐热耐腐蚀玻璃)
点 547 <sup>#</sup> <sub>lw</sub> (点 7 <sub>lw</sub> )	2.04	101.2	0	78.85	Ph <sub>4</sub> Si
		102.4	1.21	39.17	p-MethylSil (线状), Ca <sub>3</sub> SiO <sub>9</sub> , 云母, 白云母
		103.2	1.99	—	—

综上所述, 麦秆皮层不同部位中的硅化物都不是单一的, 即都是由 2 种或 2 种以上的硅化物所组成的; 每个部位的硅化物均包括有机硅化物和无机硅化物两大类。众所周知, 不同硅化物的化学稳定性是不同的, 麦秆不同部位皮层中硅化物的含量及组成的不同, 将造成麦秆皮层中不同硅化物在碱法制浆等处理过程中的稳定性差异。

### 3 结 论

3.1 麦秆每个部位皮层中硅化物均由有机硅化物和无机硅化物所组成。

3.2 不同部位中硅化物的组成、含量有差异, 但都是由 2 种或 2 种以上的硅化物所组成的。

3.3 在测定范围内, 皮层不同深度的硅化物中有机硅化物占 42.01%, 无机硅化物占 57.99%; 皮层横切面中, 有机硅化物占 56.38%, 无机硅化物占 43.62%。

3.4 皮层中所含有机硅化物主要有 p-MethylSil (线状)、p-PhenylSil (树脂)、Ph<sub>4</sub>SiPh<sub>3</sub>SiOSiPh<sub>3</sub>、E<sub>t</sub>SiCl<sub>1</sub>、E<sub>t</sub>SiCl<sub>2</sub> 等。

3.5 皮层中所含无机硅化物种类较多, 主要有硅灰石、云母、钠沸石 (及沸石)、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> (石英)、SiO<sub>2</sub> (凝胶)、SiO<sub>2</sub> (耐热耐腐蚀玻璃)、SiO<sub>2</sub> (方英石)、钠长石、硅线石、高岭土、分子筛 A 型及 X 型物质等。

### 参 考 文 献

- [1] 曹朴芳, 曹振雷, 邝仕均. 我国造纸工业原料结构调整战略研究 [J]. 中国造纸, 2003, 22(5): 55.
- [2] 邱玉桂, 云 娜, 蒋李萍. 麦秆皮层矿质元素的微区分布 [J]. 中国造纸学报, 2003, 18(2): 6.
- [3] 邱玉桂, 蔡联生. 芦苇茎皮层的 SEM-EDXA 研究 [J]. 中国造纸学报, 2005, 20(1): 1.
- [4] 邱玉桂, 陈春霞. 稻草皮层的 SEM-EDXA 研究 (I) [J]. 中国造纸学报, 2006, 21(3): 6.
- [5] 邱玉桂, 楼晓光. 竹茎皮层的 SEM-EDXA 研究 (I) [J]. 中国造纸学报, 2007, 22(3): 5.
- [6] 徐汉卿. 植物学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.
- [7] 孙 羲. 植物营养原理 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [8] 邱玉桂, 云 娜, 陈锋源, 等. 麦草原料矿质元素在碱法制浆中的转移 (II) [J]. 中国造纸, 2004, 23(5): 10.
- [9] John F Moulder, William F Stickle, Peter E Sobol, et al Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Physical Electronics, Inc Flying Cloud Drive, USA.

### Study on the Silicides in Cuticle of Wheat Straw Stem by Means of XPS (I)

Q U Yu-gui<sup>1,2,\*</sup> O U Hai-long<sup>2</sup> C H E N C h u n - x i a <sup>2</sup> Y U N N a <sup>1,3</sup> C E N D a n - x i a <sup>4</sup>

(1. State Key Lab of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640; 2. National Paper Products Quality Supervision Testing Center, Dongguan, Guangdong Province, 523808; 3. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou, Guangdong Province, 510300; 4. Analytical & Testing Center, Xiamen University, Xiamen, Fujian Province, 361005)

(\* E-mail: lcygqiu@scut.edu.cn)

Abstract: The silicides in the cuticle of wheat straw stem were studied by means of XPS-peak-differentiating analysis. The results showed that silicides in every part of the wheat straw stem are composed of two sorts of silicides, i.e. organic silicides and inorganic silicides. The main components of the organic silicides are p-MethylSil (linear), p-PhenylSil (resin), Ph<sub>3</sub>SiOSiPh<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>SiSiPh<sub>3</sub>, E<sub>t</sub>SiCl<sub>1</sub>, E<sub>t</sub>SiCl<sub>2</sub> etc. The inorganic silicides are very complex, and the major sorts are Wollastonite, Mica, albite, Kaolinite, sillimanite, materials of Mol Sieve A and X, SiO<sub>2</sub> (Vycor), SiO<sub>2</sub> (alpha cristobal), SiO<sub>2</sub> (quartz), H Zeolite etc. The components of silicides in different part's cuticle are different.

Key words: cuticle of wheat straw stem; silicides; XPS; peak-differentiating-analysis; organic silicides; inorganic silicides

(责任编辑: 梁 川)