

基于拉曼光谱技术鉴别 ABS 废旧塑胶原料的方法研究

赵迎^{1,2}, 林君峰³, 刘佳², 谢堂堂³, 李晓鹏², 崔飞鹏², 李小佳^{1,2*}

1. 钢铁研究总院, 北京 100081
2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100094
3. 深圳海关, 广东 深圳 518067

摘要 塑胶微粒原料已渗透到人类衣食住行的方方面面, 并广泛应用于能源、工业、农业、交通乃至航空航天和海洋开发等各重要领域不可或缺的材料。在利益的诱惑下, 废旧塑胶的走私现象屡禁不止。我国作为塑胶原料进口大国, 现有检测方法耗时长, 难以实现现场检测, 因此, 开发一种用于现场的废旧塑胶微粒判别方法, 对快速通关和海关缉私有重要意义。拉曼光谱技术具有快速、无损、样品用量小、无需前处理且适应性强等优点, 已在现场快速鉴别领域得到广泛应用。在研究塑胶废旧机理的基础上, 将拉曼光谱技术结合化学判别方法, 应用于废旧塑胶原料识别。选取两类成分相似的实际通关塑胶原料样品, 包含标准品及废旧品各 160 份, 并对样品的拉曼光谱信息进行了采集。对比分析了两种塑胶原料的原始拉曼光谱, 并对样品的拉曼光谱特征峰进行了归属分析。选取 1603 cm^{-1} 作为归一化参照峰位, 进一步探究废旧塑胶的成分变化, 对比统计了废旧塑胶原料及标准塑胶原料的相对峰强变化, 结果表明废旧塑胶原料发生了化学老化。基于主成分分析法(PCA)对原始拉曼光谱及预处理拉曼光谱进行降维处理, 结果表面预处理拉曼光谱的前 2 主成分空间分离度较好, 通过对原始拉曼光谱数据进行背景扣除及平滑预处理, 可减少荧光背景及噪声对鉴别的影响, 提高鉴别的准确度。将样品一半划分为校正集用于模型建立, 另一半划分为预测集用于模型验证, 基于偏最小二乘判别分析(PLS-DA), 建废旧塑胶原料鉴别模型, 该模型对建模训练集鉴别正确率为 100%, 模型验证集鉴别正确率为 99.06%。研究表明, 基于拉曼光谱技术, 结合测试数据预处理及偏最小二乘判别分析方法, 可以有效地实现塑胶原料的现场、快速、准确鉴别, 为开发现场检测装备及方法提供理论参考。

关键词 拉曼光谱; ABS 塑胶; 主成分分析; 偏最小二乘判别法

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0122-05

引言

近年来, 为坚决打赢蓝天保卫战, 着力打好碧水保卫战, 扎实推进净土保卫战, 我国全面禁止洋垃圾入境, 严厉打击走私, 大幅减少固体废物进口种类和数量, 力争 2020 年年底前基本实现固体废物零进口。塑胶原料作为进口大类, 目前已被广泛的用于工业、电子、农业等各个领域, 我国作为塑胶的生产和使用大国, 塑胶原料进口量巨大。在利益的诱惑下, 废旧塑胶的走私现象屡禁不止, 严重危害我国环境及生态文明建设。目前海关监管废旧颗粒的手段以《GB34330—2017 固体废物鉴别标准通则》为准, 在现场检测

实施过程中仍以“三个一致”为主。仅以颜色一致、颗粒大小和形状一致、包装一致作为检测标准, 存在检测准确性差等问题。因此, 探究一种快速、准确、高效的鉴别方法, 用于废旧塑胶原料现场快速筛查显得尤为重要^[1-3]。

激光拉曼光谱分析法具有快速、无损、样品用量小、无需前处理且适应性强等优点被广泛应用, 可通过分析样品中的烯烃和芳环的 C—H 振动、C—C 伸缩振动、C=C 重键伸缩振动、含苯环的基频振动等, 适合塑胶等聚合物的研究。本研究将激光拉曼光谱分析方法与化学计量学方法结合, 建立了定性模型, 实现了可对废旧塑胶原料进行快速筛查。激光拉曼光谱技术用于不同成分的塑胶制品检测已有部分报道, 马泉等人利用便携式拉曼光谱仪对塑胶打包带(绳)

收稿日期: 2019-12-06, 修订日期: 2020-04-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(重大科学仪器设备专项 2017YFF0108900, 2018YFF0101200), 海关总署科研项目(2019HK075)资助

作者简介: 赵迎, 1989 年生, 钢铁研究总院中级工程师 e-mail: 1095828437@qq.com

* 通讯作者 e-mail: lixiaojia@ncschina.com

样品进行区分,可用于公安机关实际办案^[4];朱晓晗等利用便携式拉曼光谱仪,根据不同样品拉曼光谱图的出峰位置、填料以及特征峰相对峰高比,可对一次性塑胶手套进行区分^[5]。在前者研究的基础上,进一步将评判同种成分或相似成分的塑胶原料是否废旧,以及引起塑胶变化机理探究。

本研究以 ABS 及 ABS+PC 两种成分相似的塑胶原料为研究对象,分析样品对应峰位的振动形式,拟采用拉曼光谱技术直接探测,结合主成分分析法(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(partial least square discriminant analysis, PLS-DA)^[6-8],建立和优化了废旧塑胶原料判别模型,以期对塑胶原料海关进口快速判别提供参考。

1 实验部分

1.1 样品

某海关提供的废旧 ABS 微粒及 ABS 微粒标样、废旧 ABS+PC 微粒及 ABS+PC 微粒标样各 160 份。样品均为实际海关通关样品,其中,废旧 ABS 塑胶原料通过色相光谱分析确定为废旧塑胶原料。共 640 份塑胶原料样品,用自封袋密闭盛装。

1.2 仪器

Smart200 便携式激光拉曼光谱仪(钢研纳克检测技术股份有限公司),采用空间光路及大数值孔径设计,激光器:785 nm@450 mW,光谱采集范围:200~3 000 cm^{-1} ,分辨率 6 cm^{-1} 。对每个塑胶原料样品进行拉曼测试,共采集 640 份样品的拉曼光谱数据,取每个样品的平均光谱分析识别。

1.3 样品集划分及拉曼光谱采集

对收集的塑胶原料样品光谱采用 1:1 进行样品集划分,每种塑胶原料样品分别划分 80 张谱图为校正集和预测集。实验前需对拉曼光谱仪预热 30 min,为提高样品的代表性及测量准确性,用酒精对样品进行清洗并烘干。将塑胶原料放入密闭的样品室,尽量保证测试样品表面平整,选取最优的激光器强度、积分时间及聚焦位置。

1.4 数据分析及评价方法

PCA 是通过线性变换将高维数据信息降低到低维数据信息,可以有效去除冗余数据信息,降低分析数据的复杂度。结合偏最小二乘判别分析(PLS-DA),将降维数据与类成员信息结合,可以被广泛应用于分类判别问题。通过校正集拉曼数据与分类变量进行模型训练,生成判别模型,再通过预测集可检验其可信度^[6-8]。

正确率是一个常用于评价判别模型优劣的指标,采用正确率可直观的评价新旧塑胶判别模型的精度。

正确率(accuracy): $\text{accuracy} = (\text{TP} + \text{TN}) / (\text{P} + \text{N})$
式中: True positives(TP): 被正确地划分为新塑胶的个数; True negatives(TN): 被正确地划分为旧塑胶的个数; 正例(positive): 参与判别的新塑胶总体个数; 负例(negative): 参与判别的旧塑胶总体个数; 正确率接近于 100%, 判别模型的精度越高。

2 结果与讨论

2.1 光谱预处理

在拉曼检测过程中,不可避免的会受到杂散光干扰及仪器自身的噪声干扰,采集的原始拉曼光谱如图 1 所示。由图可知,塑胶原料标准品的荧光背景信号均低于废旧塑胶原料的荧光背景信号。塑胶原料在使用过程中,受环境影响,自身出现材料老化现象,分子间排列由非平衡态的不稳定结构(有序),逐渐趋向于稳定的平衡态(无序),从而引起荧光背景信号提高。背景信号的提高,可以作为塑胶原料废旧的指征,但仅参考背景信号的强弱判别样品的废旧,会引入误差。为提高模型的鉴别的正确率,减少背景噪声信号干扰,在模型建立之前,需对原始拉曼光谱进行预处理操作。对拉曼光谱进行归一化、平滑滤波等处理,最终得到拉曼光谱图如图 2 所示。

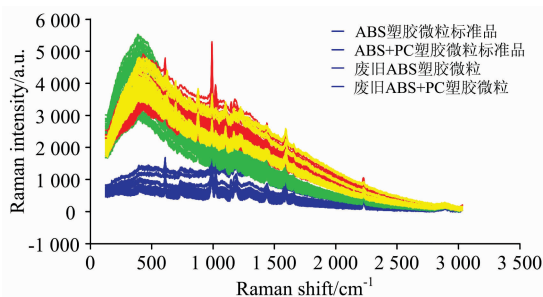


图 1 塑胶微粒样品的原始拉曼光谱

Fig. 1 Raw Raman spectra of plastic cement sample

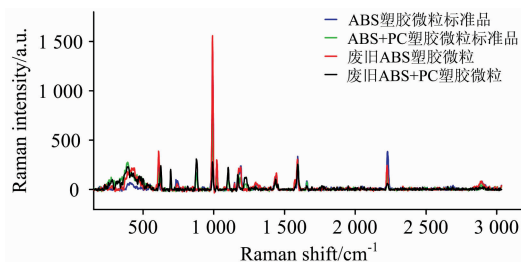


图 2 经过平滑及扣背景处理的塑胶微粒样品拉曼光谱

Fig. 2 Raw spectrum after smoothing and baseline correction

2.2 塑胶原料的拉曼光谱特征

ABS 塑胶原料为丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种单体的三元共聚物,ABS 塑胶微粒的拉曼峰为以上单体的拉曼光谱组合,其主要拉曼峰出现在 620, 1 001, 1 032, 1 156, 1 186, 1 197, 1 452, 1 585, 1 603, 1 663, 2 238 和 2 900 cm^{-1} ,不同峰位代表不同的化学键及其振动形式,其中,620 cm^{-1} 拉曼峰为为苯环上 C 原子间对称弯曲引起;1 001 cm^{-1} 拉曼峰为苯环的环“呼吸”振动所致;1 032 cm^{-1} 振动峰为苯环内碳原子间对称伸缩振动所致;1 156 cm^{-1} 处振动峰苯环与碳链原子间伸缩振动引起;1 186 cm^{-1} 振动峰为 CH 变形振动所致;1 452 cm^{-1} 拉曼峰为 CH_2 剪切变形振动所致;1 585 及 1 603 cm^{-1} 拉曼峰为烯烃类及苯环类的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动所

致; 1 663 cm^{-1} 拉曼峰为烯烃及其取代产物的 C=C 伸缩振动所致; 2 238 cm^{-1} 拉曼峰为 C=N 伸缩振动所致; 2 900 cm^{-1} 拉曼峰为 CH_2 不对称伸缩振动所致^[9-11]。

ABS+PC 塑胶原料为 ABS 与 PC 的共聚物, ABS+PC 塑胶微粒的拉曼峰除 ABS 塑胶原料的拉曼特征外, 还包含: 695, 879, 1 100 和 1 232 cm^{-1} , 其中, 其中, 695 cm^{-1} 为 COCOC 变形振动; 879 cm^{-1} 为 R—C=O 伸缩振动; 1 100 cm^{-1} 为 C—O 不对称伸缩振动; 1 232 cm^{-1} 为 COC 面外伸缩振动^[9-11]。

2.3 废旧塑胶原料机制分析

为对比塑胶微粒标准品与废旧塑胶原料的拉曼光谱变化, 选取 1 603 cm^{-1} 拉曼峰强为参照峰位, 由于该峰位为苯环及取代衍生物 C=C 伸缩振动所致, 化学键能较强, 因此在废旧过程中成分含量基本保持不变。ABS 塑胶原料标准品与废旧 ABS 塑胶原料的拉曼光谱进行参比处理后, 结果如表 1 所示。由表可知, 620, 1 001, 1 032, 1 197 及 1 452 cm^{-1} 处拉曼振动峰, 相对于参照峰强提高; 1 156, 1 186, 2 238 及 2 900 cm^{-1} 处拉曼振动峰, 相对于参照峰强降低; 其余拉曼特征峰, 相对参照峰强度变化不大。

表 1 ABS 塑胶原料相对峰强变化统计表
Table 1 Statistical table of relative peak strength change of ABS plastic raw materials

峰位/ cm^{-1}	ABS 塑胶原料标准品	废旧 ABS 塑胶原料
620	0.841 7	1.340 6
1 001	4.333 1	4.889 6
1 032	0.931 7	1.043 3
1 156	0.262 3	0.217 7
1 186	0.717 3	0.648 1
1 197	0.513 5	0.669 2
1 452	0.454 1	0.531 4
1 585	0.317 3	0.318 2
1 663	0.175 6	0.181 7
2 238	0.933 2	0.796 1
2 900	0.217 5	0.179 2

ABS+PC 塑胶原料标准品与废旧 ABS+PC 塑胶原料的拉曼光谱进行参比处理后, 结果如表 2 所示。由表可知, 695, 879, 1 100, 1 186, 1 232 和 1 603 cm^{-1} 处拉曼振动峰, 相对于参照峰强提高; 620, 1 001, 1 032, 1 156, 1 197, 2 238 和 2 900 cm^{-1} 处拉曼振动峰, 相对于参照峰强降低; 其余拉曼特征峰, 相对参照峰强度变化不大。

塑胶原料相对峰强的变化是其使用过程中, 内部分子结构发生不可逆反应, 导致高分子材料分子结构及组成的变化, 即化学老化。化学老化引起的分子结构及组成变化, 是相对峰强变化的主要原因。通过对比塑胶微粒标准品与废旧塑胶原料的拉曼光谱, 苯环对应的拉曼特征峰为主要变化因素, 因此, 苯环发生断裂从而引发自由基连锁反应, 是塑胶原料废旧的本质原因^[12-13]。

2.4 新旧塑胶拉曼光谱主成分分析

在分析新旧塑胶原料机理的基础上, 选取引起新旧塑胶

原料拉曼峰强变化的特征峰位, 对原始拉曼光谱数据及处理后拉曼光谱数据, 进行主成分分析, 聚类分析后的前 2 主成分空间分布如图 3(a) 所示。从原始拉曼光谱数据的前 2 主成分空间可知, 塑胶微粒标准品分布较为离散, 废旧物料微粒交织在一起, 难以完全分离。拉曼数据经过扣背景及平滑处理后的前 2 主成分空间分布如图 3(b) 所示, 新旧塑胶原料样品的分离度较好。但是, PCA 仍然属于探索型数据分析方法, 无法进行监督模型模式识别, 因此需进一步采用 PLS 识别模式对其进行识别分析。

表 2 ABS+PC 塑胶原料相对峰强变化统计表

Table 2 Statistical table of relative peak strength change of ABS+PC plastic raw materials

峰位/ cm^{-1}	ABS+PC 塑胶原料标准品	废旧 ABS+PC 塑胶原料
620	0.461 7	0.159 5
695	0.228 7	0.667 7
879	0.517 4	1.253 8
1 001	2.823 5	1.174 9
1 032	0.504 7	0.123 5
1 100	0.324 6	0.834 6
1 156	0.081 8	0.008 3
1 186	0.432 1	0.548 0
1 197	0.393 5	0.132 7
1 232	0.169 7	0.561 7
1 452	0.301 1	0.280 9
1 585	0.201 4	0.194 1
1 663	0.167 1	0.187 2
2 238	0.523 0	0.251 6
2 900	0.163 6	0.110 2

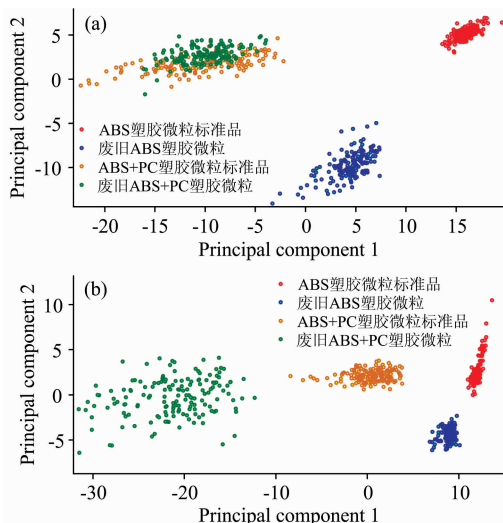


图 3 四种塑胶原料的前 2 主成分分布图

(a): 原始拉曼光谱数据; (b): 数据预处理后的拉曼光谱数据

Fig. 3 Principal component analysis score plots of samples

(a): Raw Raman spectra; (b): Raw spectrum after Smoothing and baseline correction

2.5 基于 PLS-DA 的新旧塑胶原料定性判别模型分析

四种塑胶原料共计 640 份, 随机选取其中 1/2 样品数据用于模型建立训练, 1/2 样品数据用于验证模型可靠性。按样品的实际类别, 对校准样本赋值分类变量值: 新 ABS 塑胶原料赋值 1, 废旧 ABS 塑胶原料赋值 2, 新 ABS+PC 塑胶原

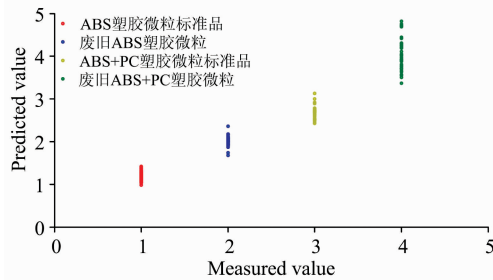


图 4 废旧塑胶的鉴别模型

Fig. 4 Identification model of waste plastics

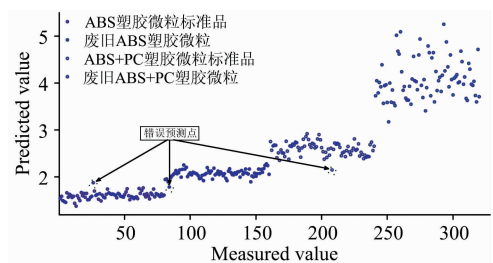


图 5 废旧塑胶的预测结果

Fig. 5 Predictive result of waste plastics

料赋值 3, 废旧 ABS+PC 塑胶原料赋值 4。在相同测量条件下测得拉曼光谱数据, 通过预处理后, 基于 PLS-DA 建立废旧塑胶原料判别模型, 结果如图 4 所示。

对已建立的废旧塑胶原料模型准确性进行验证, 将验证样品数据集输入模型得到结果如图所示。结果表明: 验证样品集中, 仅有 3 个样品预测错误, 模型综合判断率为 99.06%。由此可见, 该模型的预测准确性较好, 拉曼光谱结合化学计量学对废旧塑胶微粒具有较好的判别预测效果。

3 结 论

(1) 通过对比样品的原始拉曼光谱数据, 废旧塑胶原料的拉曼光谱的荧光背景较大, 物理老化是引起荧光背景增大的主要原因; 通过对比样品的归一化拉曼光谱数据, 化学老化使得塑胶原料中化学成分分解, 是塑胶原料各个特征峰相对峰强变化的根本原因。

(2) 塑胶原料的拉曼光谱数据通过预处理后, 结合拉曼光谱技术及化学分析方法, 建立 ABS 及 ABS+PC 塑胶原料废旧的快速鉴别模型。结果表明, 光谱经过扣除背景及平滑预处理后, 四类塑胶微粒样品在前 2 个主成分空间得到了较好的分离。PLS-DA 结合预处理光谱数据得到的废旧塑胶原料判别模型, 该模型的正确识别率为 99.06%。该检测方法采用便携式拉曼光谱仪器, 具有现场、快速、无污染、易操作等优点, 可为塑胶原料的废旧鉴别提供参考。

(3) 实验使用的样品种类及数量有限, 因此, 在今后研究及推广过程中, 需进一步加大样本量, 并建立多种不同塑胶原料的区分, 以提高模型的预测准确性。

References

- [1] Padmini Devi G, Chaitanya Kumari M S, et al. J. Chem. Pharm. Sci., 2014, Special Issues(3): 56.
- [2] LI Chao, LI Jia, XU Zhen-ming(李超, 李佳, 许振明). Plastics(塑料), 2017, 46(5): 27.
- [3] TANG Gui-lan, HU Biao, KANG Zai-long, et al(汤桂兰, 胡彪, 康在龙, 等). Renewable Resources and Circular Economy(再生资源与循环经济), 2013, 6(1): 31.
- [4] MA Xiao, JIANG Hong, YANG Jia-qi, et al(马泉, 姜红, 杨佳琦, 等). Shanghai Plastics(上海塑料), 2018, (4): 29.
- [5] ZHU Xiao-han, JIANG Hong, CUI Ao-song, et al(朱晓晗, 姜红, 崔傲松, 等). Shanghai Plastics(上海塑料), 2019, (1): 40.
- [6] YAO Zhi-xiang, SU Hui, HAN Ying, et al(姚志湘, 粟晖, 韩莹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(7): 2034.
- [7] LIANG Yi-zeng, WU Hai-long, YU Ru-qin, et al(梁逸曾, 吴海龙, 俞汝勤, 等). Handbook of Analytical Chemistry(分析化学手册), 2015, 10: 12.
- [8] Galan-Freyre N J, Figueroa-Navedo A M, Pacheco-Londoño Y C. Anal. Chem. Res., 2014, 2: 15.
- [9] Bower D I, Maddams W F. Cambridge University Press, 1992.
- [10] KE Yi-kan, DONG Hui-ru, et al(柯以侃, 董慧茹, 等). Handbook of Analytical Chemistry(分析化学手册), 2015, 3B: 12.
- [11] Allen V, Kalivas J H, Rodriguez R G. Appl. Spectrosc., 1999, 53(6): 672.
- [12] HUANG YA-jiang, YE Lin, LIAO Xia, et al(黄亚江, 叶林, 廖霞, 等). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报), 2017, (10): 52.
- [13] LI Zong-sheng(李宗胜). Technology Innovation and Application(科技创新与应用), 2019, (16): 121.

Study on the Method of Identifying Waste Plastic Materials Based on Raman Spectroscopy

ZHAO Ying^{1,2}, LIN Jun-feng³, LIU Jia², XIE Tang-tang³, LI Xiao-peng², CUI Fei-peng², LI Xiao-jia^{1,2*}

1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100094, China

3. Shenzhen Customs, Shenzhen 518067, China

Abstract As an indispensable material widely used in various important fields such as information, energy, industry, agriculture, transportation, and even aerospace and marine development, plastic particle raw materials have penetrated into all aspects of human food, clothing, housing and transportation. China is a large importer country of plastic raw materials. The existing test methods often cost too much time and barely achieve on-site testing. Therefore, the development of a discriminating model for waste plastic particles used in the field is of great significance for fast clearance and anti-smuggling in customs. Raman spectroscopy has the advantages of fast, non-destructive, small sample consumption, non-pre-treatment and strong adaptability, and has been widely used in rapid on site identification. Firstly, this research establishes a Raman spectroscopy reproducibility test method. On the basis of ensuring the real and effective Raman spectroscopy data, Raman spectroscopy combined with chemical discrimination method is applied to the identification of waste plastic materials. Two kinds of actual customs clearance plastic materials with similar composition were selected, each including 40 standard and wasted products. The Raman spectrum information of the samples was collected by NCS Smart 200 Raman spectrometer. A total of 640 samples of data of plastic raw materials were collected. The original Raman spectra of the two kinds of plastic materials were compared and analyzed. To further explore the composition changes of waste plastics, $1\ 001\ \text{cm}^{-1}$ was selected as the normalized reference peak position. The relative peak intensity changes of waste plastic raw materials and standard plastic raw materials were compared. The changes of relative peak intensity indicated that the waste plastic raw materials had chemical aging causes a change in its molecular structure and composition. Based on the principal component analysis (PCA), the original Raman spectroscopy and pre-processed Raman spectroscopy are subjected to dimensionality reduction. The first two principal component spaces of the original Raman spectroscopy have intertwined, which is difficult to completely separate. The spatial separation of the first two principal components of the pre-treatment Raman spectrum conducts well. Therefore, by performing background subtraction and smoothing pre-processing on the original Raman spectral data, the influence of the fluorescence background and noise on the discrimination can be reduced, and the accuracy of the discrimination can be improved. Half of the sample is divided into a calibration set for model building, half is divided into prediction sets for model verification, and partial least square discriminant analysis (PLS-DA) is used to build a waste plastic raw material identification model. The correctness rate is 100% for the modeling training set and 99.06% for the model verification set. The research shows that based on Raman spectroscopy technology, combined with test data pre-processing and partial least squares discriminant analysis method, it can effectively achieve the on-site, fast and accurate identification of plastic raw materials, and provide theoretical reference for the development of on-site testing equipment and methods.

Keywords Raman spectroscopy; ABS plastic; PCA; PLS-DA

(Received Dec. 6, 2019; accepted Apr. 20, 2020)

* Corresponding author