

基于 FTIR 光谱技术对可生物降解材料中添加 PE/EVA 组分的定性定量分析

尚超男¹, 谢艳丽², 高 峡³, 周雪晴², 赵振东², 马佳鑫¹,
崔 芃³, 魏晓晓³, 冯玉红^{1, 2*}, 张名楠^{2*}

1. 海南大学化学工程与技术学院, 海南 海口 570228
2. 海南大学分析测试中心, 海口市新药研发检测中心, 海南 海口 570228
3. 北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心),
有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100089

摘 要 以海南禁塑名录(第一批)中禁用不可降解塑料聚乙烯(PE)和乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为目标物, 按不等质量梯度分别与聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)和聚乳酸(PLA)等可生物降解聚合物熔融共混, 进行复合物中 PE 和 EVA 的定性定量分析研究, 以为市场监督禁塑组分的违规添加提供数据。傅里叶变换红外光谱(FTIR)结合聚类分析, 对 PE-PBAT、EVA-PBAT、PE-PLA 和 EVA-PLA 二元共混体系中的 68 个自制样品进行目标物鉴别及定量分析。结果表明, 将所有光谱数据采用化学计量法分析研究, 其聚类分析法可将样品分为 3 类, 全波段下 $A=14$, $R^2 X(\text{cum})=0.997$, $Q^2(\text{cum})=0.992$ 。FTIR 解析以峰形和峰位置筛选定性特征峰, 以峰强变化筛选定量特征峰, 其中 PE-PBAT 和 EVA-PBAT 体系有定性特征峰 2918 和 2850 cm^{-1} , 定量特征峰 2918 , 2850 , 1714 和 727 cm^{-1} ; PE-PLA 体系有定性特征峰 2918 , 2850 和 718 cm^{-1} , 定量特征峰 2918 , 2850 和 1747 cm^{-1} , 另外 1460 cm^{-1} 谱带的强弱与组分比例不相关的特点可用于辅助定量; EVA-PLA 体系包含定性特征峰 2918 , 2850 , 1237 和 718 cm^{-1} , 定量特征峰 2918 , 2850 和 1740 cm^{-1} , 红外定性分类结果与化学计量分析一致。进而探究峰强度比与禁塑组分含量的相关性, Spectrum Quant 软件建立的定量模型表示: PBAT 基共混材料的 $2918/727$ 峰强度比与 PE 或 EVA 含量存在高度相关性, PE-PLA 共混材料中 $2918/1460$ 峰强比与 PE 含量存在高度相关性, EVA-PBAT 共混材料中 $2918/1740$ 峰强比与 EVA 含量有高度相关性; 盲样验证显示残差值在 $\pm 2.7\%$ 内。FTIR 技术在禁塑组分 PE 和 EVA 定性定量分析中方法可靠, 可实现简便快捷的半定量分析。

关键词 红外光谱技术; 聚类分析; 定性定量检测; 一次性不可降解塑料

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3380-07

引 言

塑料制品改善了我们的生活, 但其过度使用后的随意丢弃, 对环境造成的污染受到全球关注, 传统一次性不可降解塑料制品是主要的贡献源之一。有研究表明, 凡是含有不可降解组分的塑料, 短时间内都不能完全降解, 尤其以不可降解和可生物降解材料复合制备的塑料制品, 其崩解后, 不可降解组分形成塑料碎片或微塑料, 微塑料在水环境、生物链

和土壤生态系统之间有迁移和传递的风险^[1-3]。因此, 在一些减塑有限或难以回收领域推行可生物降解替代品极其必要。自海南省 2020 年 12 月 1 日起实施禁塑^[4], 明确禁止生产、销售和使用主要含有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、对苯二甲酸乙二酯(PET)等 6 种不可降解高分子材料的一次性膜、袋类和餐饮具类一次性塑料制品。禁塑实施后大量一次性可生物降解替代品进入市场, 目前其材料组分主要包括聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚乳酸(PLA)和淀

收稿日期: 2021-09-02, 修订日期: 2022-02-23

基金项目: 海南省重点研发计划项目(ZDYF2020024; ZDYF2020186; ZDYF2020009), 国家自然科学基金项目(22068011)资助

作者简介: 尚超男, 1995 年生, 海南大学化学工程与技术学院硕士研究生 e-mail: 19085216210035@hainanu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: fengyuhong@hainanu.edu.cn; zmn981004@hainanu.edu.cn

粉(St)等。

少量 PE 和 EVA 的掺入即可大大降低替代品的成本, 并显著提高其使用性能, 曾有 PE 与 PBAT 复合制备地膜^[5]、气调保鲜膜^[6]; 具有低柔韧性和高达 800% 断裂伸长率的 EVA 与 PBAT 共混后, 复合材料呈现出较高的弹性体性能^[7]。聚乙烯类的柔性聚合物与 PLA 共混可达到增韧和耐冲击的效果^[8-9]。然而, 据海南禁塑措施, PE、EVA 等不可降解塑料不得用于可生物降解替代品中, 由此, 须建立相应检测技术作为防范储备。

傅里叶变换红外(FTIR)光谱作为快速检测技术, 是测定高聚物结构常用的技术之一。已有报道通过峰面积谱带比值法用于聚酰胺、聚碳酸酯和聚苯乙烯等高聚物单组分的定量研究^[10-11], 但目前 6 类禁塑组分的红外光谱定量法的研究未见报道。若根据禁塑组分的分子结构特征, 通过红外谱图的峰形与峰位置确定出定性特征官能团, 进而由聚类分析中的主成分分析(PCA)法进行分类判别来降低人为干扰; 进一步利用峰高比进行半定量分析, 将有效检出低含量禁塑组分, 降低峰面积计算的偶然误差, 提高定检测量精密密度这对监督潜在的违禁添加意义重大。故本研究结合海南省地方标准(DB 46/T 544—2021)制备 PE-PBAT、EVA-PBAT、PE-PLA、EVA-PLA 等 4 个二元共混体系。结合聚类分析采用 FTIR 识别共混材料中的官能团, 经二阶导数处理提高信噪比筛选出目标组分的定性特征峰; 通过 Spectrum Quant 软件遵循朗伯比尔定律原则对定量特征峰峰高比与禁塑组分含量的相关性建立定量模型并作盲样验证, 以期为一一次性可生物降解塑料制品中禁塑组分的分析和禁塑检测技术标准提供数据基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验样品均由塑料纯组分制得, 其中聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT, 801T)、聚乳酸(PLA, 6801)购于深圳光华伟业公司, 聚乙烯(PE, 7042)、乙烯-醋酸乙烯共聚物颗粒(EVA, 53001)购于中联塑化公司。

电子分析天平(日本岛津, AUW220D); 微量混合流变仪(美国赛默飞, HAAke Mini-Lab II)、傅里叶变换红外光谱仪 FTIR(美国赛默飞, Nicolet is50)。

1.2 样品制备

使用电子分析天平按配料总量为 5.00 g、不同比例称取适量的 PE 和 PBAT 于自封袋中, 得到 PE-PBAT 体系的预混料。探究加工转速 30~60 $r \cdot \min^{-1}$, 结合仪器性能和加工效果, 确定设置为 50 $r \cdot \min^{-1}$ 。当微量混合流变仪的温度和转速达到表 1 设定值后, 将预混料加入熔融, 双螺杆搅拌 15 min, 扭力达到恒定值, 记录于表 1 中。挤出并压片制得厚度约为 3 mm、呈乳白色或透明态样品, 置避光干燥柜中保存备用。EVA-PBAT、PE-PLA 和 EVA-PLA 样品的制备同上。严格参照样品加工工艺参数以确保其均匀性。

1.3 红外谱图采集及数据分析

使用 FTIR 的衰减全反射(ATR)模式采集样品振动谱,

波长范围为 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次; 每个样品采集 3 次。

表 1 样品加工工艺参数

Table 1 Sample machining process parameters

组分	加工温度 $T/^\circ\text{C}$	转速 n $/\text{min}^{-1}$	扭力 M $/(\text{N} \cdot \text{cm})$
PE-PBAT, EVA-PBAT	145±5	50	22±5
PE-PLA, EVA-PLA	183±5	50	30±5

对比 PE, EVA, PBAT 和 PLA 等 4 种纯组分与 PE-PBAT, EVA-PBAT, PE-PLA 和 EVA-PLA 等 4 个共混体系的红外谱图, 对低含量共混材料进行二阶求导处理, 筛选出共混材料的定性特征峰; 部分特征峰的峰强度随不可降解或可生物降解材料的含量变化呈现出规律性增大或减小, 即定量特征峰; 使用 Spectrum Quant 软件在同一基线下计算特征峰峰强比, 建立定量模型, 筛选出最优峰强比-禁塑组分含量曲线; 基于重点检测低含量禁塑组分的现实意义, 对相同制备条件下二次制备的 20 个盲样对定量曲线进行验证。

采用 soft independent modeling of class analogy (SMICA) 统计软件对原始光谱矩阵进行统计。按不同配比收集 95 个样品, 优化选取 56 个代表性样本组成训练集, 通过对比全波段和分波段聚类分析结果, 选出最佳波段。

2 结果与讨论

2.1 纯组分的定性分析

PE、EVA、PBAT 和 PLA 的红外谱图如图 1; 各自的定性特征峰及其对应基团振动如表 2 所示。

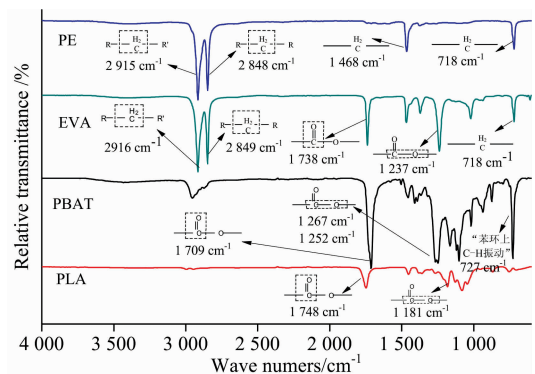


图 1 PE, EVA, PBAT 和 PLA 的 ATR-FTIR 谱

Fig. 1 ATR-FTIR spectra of PE, EVA, PBAT and PLA

2.2 共混物的定性分析

共混材料的红外谱图分别如图 2(a,b)—图 5(a,b), 与纯组分相比, 其部分特征峰被覆盖或叠加。故为加强特征信号, 减小背景干扰, 对谱图进行二阶导数(SD)处理; 在 SD 谱图中特征峰表现出更高识别度和更小的极小值。其共混体系中禁塑组分的定性定量特征峰波数见表 3。

PBAT 基共混体系的红外谱图如图 2(a)和图 3(b)所示, 两体系的特征峰相同且无法区分。EVA 和 PBAT 共混后,

在 1738 和 1709 cm^{-1} 处的酯基双键 $\text{C}=\text{O}$ 相差约 30 cm^{-1} ，由于在 1732 cm^{-1} 存在 PBAT 上游离 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收，故酯基 $-\text{COO}-$ 信号差异经二阶导数放大后仍重叠[见图 2(b)和图 3(b)]。随 PE 或 EVA 含量增加， 2918 和 2850 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰增强，PBAT 中 2957 cm^{-1} 处的肩状峰形开始转为缓坡形，当 PE 或 EVA 含量添加至

$5\text{ Wt}\%$ 时， $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动明显，这在 SD 图中进一步体现，故将 2918 和 2850 cm^{-1} 作为 PBAT 基材料中 PE 或 EVA 的定性定量特征峰。随 PE 或 EVA 由 $0\sim 100\text{ Wt}\%$ 增加的过程中， $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和苯环上 CH 振动逐渐减弱，故将 1714 和 727 cm^{-1} 峰同时作为定量特征峰。

表 2 纯组分的红外定性特征峰及其基团振动归属

Table 2 Qualitative characteristic peaks and group's vibration of pure materials

样品名称	定性特征峰/ cm^{-1}	基团振动
PE	$2915\pm 5, 2848\pm 5, 1468\pm 5, 718\pm 5$	长链烷烃中 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动、弯曲振动、面内摇摆振动
EVA	$2916\pm 5, 2849\pm 5, 718\pm 5, 1738\pm 5, 1237\pm 5$	长链烷烃中 $-\text{CH}_2-$ 的不对称和对称伸缩振动、面内摇摆振动； $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动
PBAT	$1709\pm 5, 1267\pm 5, 1252\pm 5, 727\pm 5$	$\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动；对位双取代苯环上的 CH 面外弯曲振动
PLA	$1748\pm 5, 1181\pm 5$	$\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动

注： $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动表示酯基 $-\text{COO}-$ 伸缩振动，不同高聚物的酯基特征峰受环境影响而有所偏移，也表明四种塑料有各自的特征峰，且谱峰不重叠

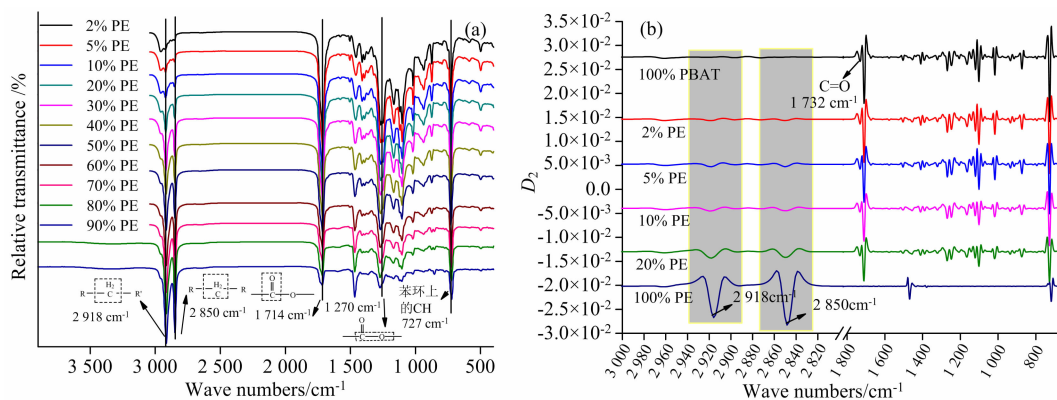


图 2 PE-PBAT 体系的 ATR-FTIR 谱图

(a): FTIR 谱图; (b): 低含量组分的二阶导数处理图

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of PE-PBAT system

(a): FTIR spectra; (b): Second-order derivative processing diagram of low content components

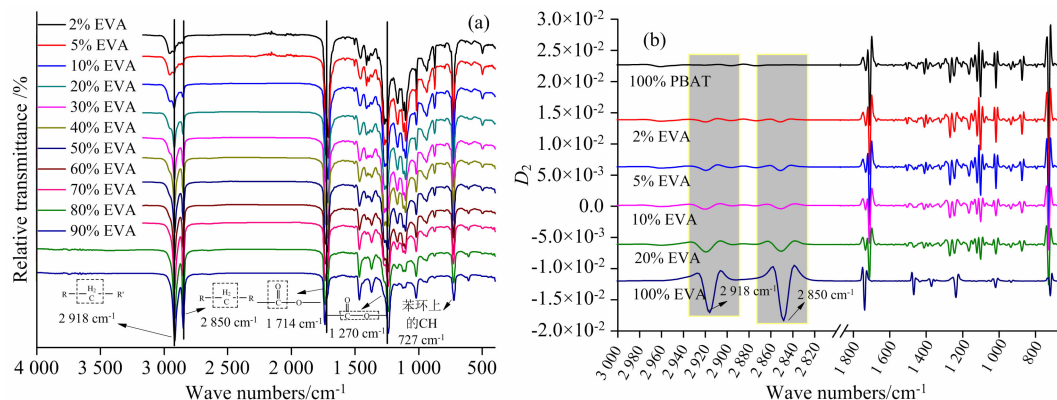


图 3 EVA-PBAT 体系的 ATR-FTIR 谱图

(a): FTIR 谱图; (b): 低含量组分的二阶导数处理图

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of EVA-PBAT system

(a): FTIR spectra; (b): Second-order derivative processing diagram of low content components

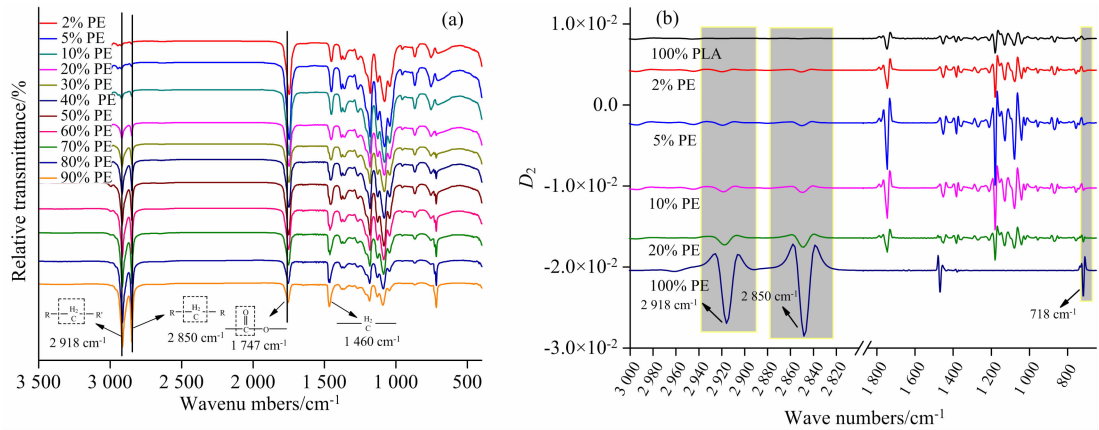


图 4 PE-PLA 体系的 ATR-FTIR 谱图

(a): FTIR 谱图; (b): 低含量组分的二阶导数处理图

Fig. 4 ATR-FTIR spectra of PE-PLA system

(a): FTIR spectra; (b): Second-order derivative processing diagram of low content components

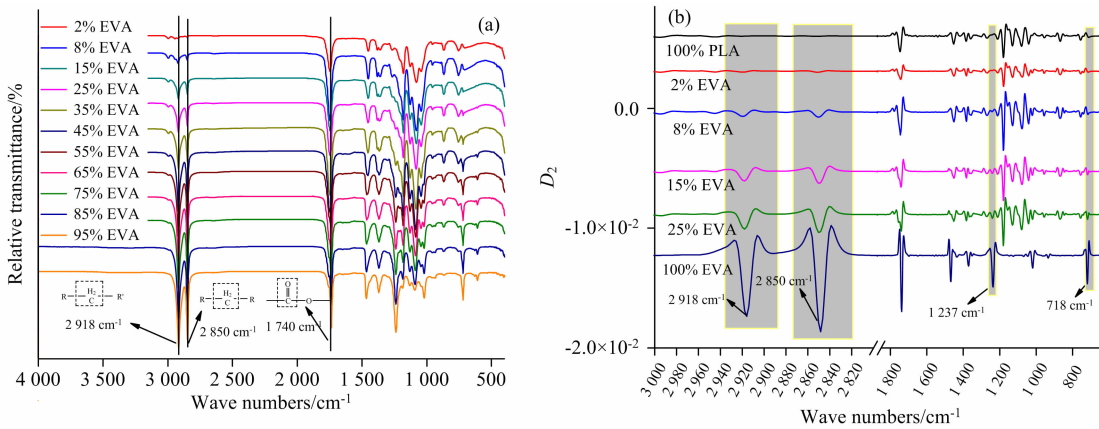


图 5 EVA-PLA 体系的 ATR-FTIR 谱图

(a): FTIR 谱图; (b): 低含量组分的二阶导数处理图

Fig. 5 ATR-FTIR spectra of EVA-PLA system

(a): FTIR spectra; (b): Second-order derivative processing diagram of low content components

表 3 共混材料的定性定量特征峰

Table 3 Qualitative and quantitative characteristic peaks of blend material

样品名称	禁塑组分定性特征峰/cm ⁻¹	禁塑组分定量特征峰/cm ⁻¹
PE-PBAT, EVA-PBAT	2 918±5, 2 850±5	2 918±5, 2 850±5, 1 714±5, 727±5
PE-PLA	2 918±5, 2 850±5, 718±5	2 918±5, 2 850±5, 1 747±5, 1 460±5
EVA-PLA	2 918±5, 2 850±5, 718±5, 1 237±5	2 918±5, 2 850±5, 1 740±5

对图 4(a,b)和图 5(a,b)所示的 PLA 基共混体系, 随 PE 或 EVA 增加, 2 918 和 2 850 cm⁻¹处逐渐由“齿状”发展成两个尖峰, 对应强度增强, 同时 718 cm⁻¹处长链烷烃的特征明显; 不同的是, EVA-PLA 体系中 1 237 cm⁻¹处 EVA 的—COO—基团的特征吸收也明显增强。随 PLA 减少开始, 两体系中酯基双键 C=O 吸收峰呈减弱趋势, 而 PE-PLA 体系中 1 460 cm⁻¹处—CH₂—的弯曲振动吸收强度基本不随组分分配比改变的现象可用于辅助测定 PE 含量。

2.3 共混物的聚类分析

为降低红外定性特征峰可能产生假阳性或漏检误差, 使

用主成分分析法(PCA)对样品原始光谱矩阵进行统计分析, 经样本诊断、模型诊断得到 4 000~400 cm⁻¹ 全波长范围内可实现最大分离的聚类分析结果, 如图 6, A = 14, R²X (cum) = 0.997, Q²(cum) = 0.992。

在 PCA 模型中, EVA-PLA 和 PE-PLA 两体系分别位于不同区域, 且没有交叉, 表示完全分离; EVA-PBAT 和 PE-PBAT 重叠为同一区域, 少数 PE-PBAT 样品点散落在另一区域, 表示 PBAT 基的两体系基本为同一类, 这可能与 EVA、PE 和 PBAT 的分子结构相关: EVA 与 PE 的差异官能团为酯基, 而 PBAT 中较丰富的酯基团使得类间最大化

减弱。

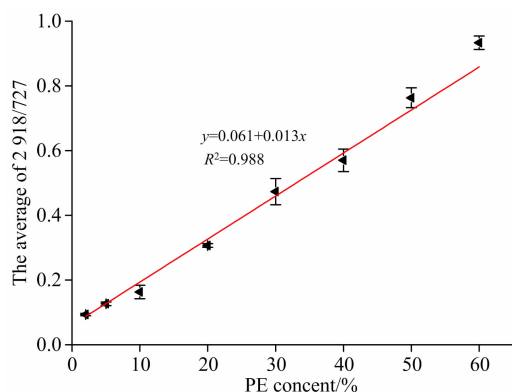


图 6 EVA-PBAT 体系中 2 918/727 与 PE 含量关系

Fig. 6 The curve of 2 918/727 and PE content in PE-PBAT system

四个体系被分为三类,与 ATR-FTIR 据定性特征峰得出的分类结果一致,表明 ATR-FTIR 定性识别具有较好的可靠性。ATR-FTIR 官能团识别定性分析结合 PCA 对分类样品进行了具体特征的分析,实现了混合物的快速、简单分类及内部剖析。

2.4 定量曲线建立

依据朗伯-比尔定律原理 $[A = \lg(1/T) = Kbc]$ 对本研究 4 个体系进行定量分析,探究了特征峰峰高比与禁塑组分含量的关系。为降低手动基线校正、手动标峰、手动计算峰高等操作引起的偶然误差,采用红外光谱检测系统原装 Spectrum Quant 软件在同一基线下使用峰高谱带比值法进行数据建模处理,筛选出最优峰高比与禁塑组分含量的线性相关性。对 PE-PBAT 和 EVA-PBAT 体系的峰高比确定为 2 918/727,对 PE-PLA 体系确定为 2 918/1 460,对 EVA-PLA 体系确定为 2 918/1 740,得到的标准曲线如图 7—图 9,图 10 为四个体系聚类分析结果。

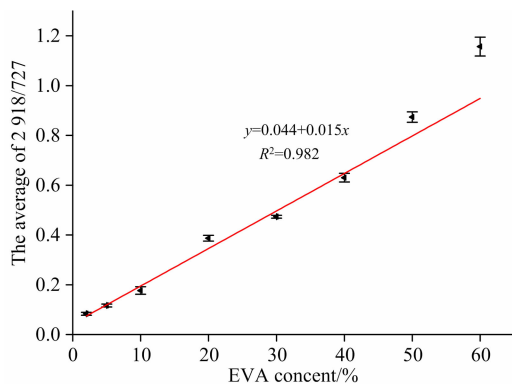


图 7 PE-PBAT 体系中 2 918/727 与 PE 含量关系

Fig. 7 The curve of 2 918/727 and PE content in PE-PBAT system

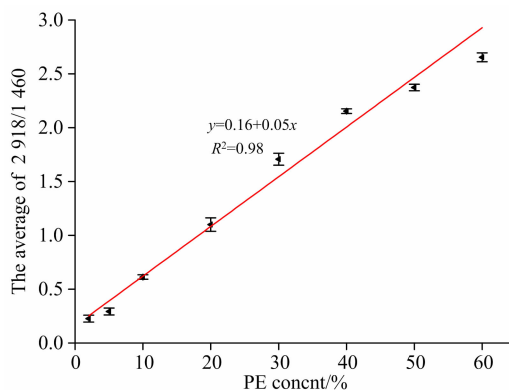


图 8 EVA-PBAT 体系中 2 918/727 与 EVA 含量关系

Fig. 8 The curve of 2 918/727 and EVA content in EVA-PBAT system

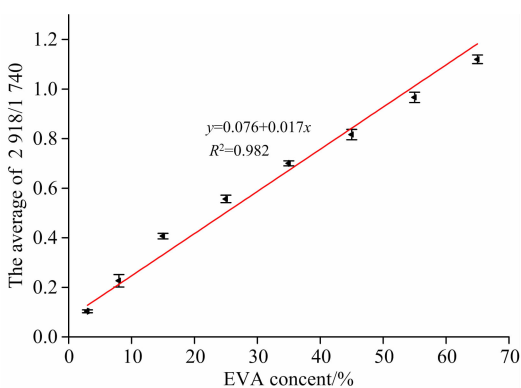


图 9 PE-PLA 体系中 29 18/1 460 与 PE 含量关系

Fig. 9 The curve of 2 918/1 460 and PE content in PE-PLA system

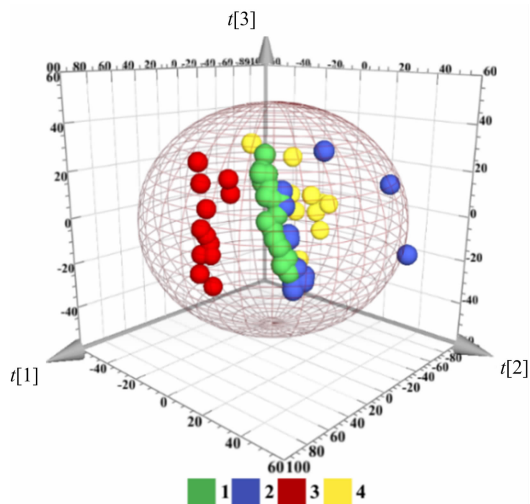


图 10 四个体系的聚类分析结果

[1]: EVA-PBAT; [2]: PE-PBAT; [3]: EVA-PLA; [4]: PE-PLA

Fig. 10 The classification results of four systems

[1]: EVA-PBAT; [2]: PE-PBAT; [3]: EVA-PLA; [4]: PE-PLA

表 4 盲样验证 ($n=3$)
Table 4 Blind sample verification ($n=3$)

共混体系	配制真实值	平均预测值	平均残差值	标准偏差
PE-PBAT	8% PE	7.85	0.15	0.005 7
	15% PE	13.77	1.23	0.015
	25% PE	23.00	2.00	0.021
	35% PE	37.62	-2.62	0.026
	45% PE	46.08	-1.08	0.026
EVA-PBAT	8% EVA	7.73	0.27	0.03
	15% EVA	13.07	1.93	0.03
	25% EVA	23.73	1.27	0.03
	35% EVA	32.40	2.60	0.03
	45% EVA	45.07	-0.07	0.03
PE-PLA	8% PE	7.20	0.80	0.015
	15% PE	14.80	0.20	0.021
	25% PE	24.40	0.60	0.006
	35% PE	34.40	0.60	0.01
	45% PE	44.60	0.40	0.098
EVA-PLA	5% EVA	4.94	0.06	0.006
	10% EVA	9.06	0.94	0.02
	20% EVA	20.24	-0.24	0.025
	30% EVA	30.24	-0.24	0
	40% EVA	39.06	0.94	0.078

且精密度和重复性也是影响定量方法优劣的必要因素, 故采用盲样验证的方法对各曲线进行了测试, 每个样品平行测三次, 得到均值如表 4。平均残差值, 表示 FTIR 技术定量的残差在 $\pm 2.7\%$ 以内。

3 结 论

采集可生物降解塑料-禁塑组分共混材料的分子结构振动图谱, 通过 ATR-FTIR 技术结合聚类分析, 将 PE-PBAT, EVA-PBAT, PE-PLA 及 EVA-PLA 等 4 个体系分类判别为三类, 结果有效可靠, 明确分离了 PBAT 基与 PLA 基等不同基材的二元共混物, 且 PE 或 EVA 的加入可明显引起 PLA 基材料不同位置的吸收振动, 这减小了因部分特征峰重叠而引起假阳性的概率; 在二阶导数处理下分析出每一类对应的定性定量特征峰; 为提高定量分析可靠性, 通过 Spectrum Quant 软件采用峰高谱带比值法进行数据建模处理, 选出最优峰高比与 PE 或 EVA 等禁塑组分含量的相关性, 定量曲线的相关因子均在 98% 以上; 重复性和精密密度表示定性在 100% 准确率下, 盲样检测的残差值在 $\pm 2.7\%$ 以内。

References

- [1] Li Jingyi, Liu Huihui, J. Paul Chen. *Water Research*, 2018, (137): 362.
- [2] Naegelen, Isabelle. *Biologie in Unserer Zeit*, 2019, (49): 241.
- [3] Arjay A Arpia, Wei-Hsin Chen, Aristotle T. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, (418): 126381.
- [4] Department of Ecology and Environment of Hainan Province, Soil and Rural Environmental Management Office(海南省生态环境厅, 土壤和农村环境管理处). *Prohibit Production, Sales and Useusing One-Time Non-Degradable Plastic Product List in Hainan Province (First Batch)(海南省禁止生产销售使用一次性不可降解塑料制品名录(第一批))*, 2020.
- [5] Jung Gu Han, Seung Joon Park. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2020, 32(1): 79.
- [6] SHAO Jun-yan(邵俊艳). *Digital Printing(数字印刷)*, 2021, (3): 137.
- [7] Thongpin Chanchai, Theanchai Kanyapak, Riangpha Pattama, et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 965(1): 012032.
- [8] Vedrana Lovinčić Milovanovic, Ivana Hajdinjak, Ivona Lovriša, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(7): 1395.
- [9] Tamás Tábi. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(2): 1287.
- [10] Verónica Fernández-González, Jose Manuel Andrade, Borja Ferreiro, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2021, (263): 120162.
- [11] Rosi Francesca, Miliani Costanza, Gardner Peter, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1169: 338602.

Research on Qualitative and Quantitative Analysis of PE and EVA in Biodegradable Materials by FTIR

SHANG Chao-nan¹, XIE Yan-li², GAO Xiao³, ZHOU Xue-qing², ZHAO Zhen-dong², MA Jia-xin¹, CUI Peng³, WEI Xiao-xiao³, FENG Yu-hong^{1, 2*}, ZHANG Ming-nan^{2*}

1. College of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China

2. Analysis and Test Center of Hainan University, Haikou Municipal Key Laboratories of Analysis and Test for Neo-drug Research & Development, Haikou 570228, China

3. Institute of Analysis and Testing, Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis), Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology and Quality Evaluation, Beijing 100089, China

Abstract A law on the one-time use of plastics was carried out as one measure of protecting the ecological environment in Hainan Province of China. The Hainan Forbidden Plastic List (first batch) is regulated to prohibit six non-degradable plastic compositions. The polyethylene (PE) and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) were selected as detection targets in this simulating illicit-adding system. Poly(butylene adipate-co-terephthalate (PBAT) and polylactic acid (PLA) were chosen as the blend portions of simulating composites for their extensive application in bio-degradable plastics products. Then PE was blended with PBAT and PLA, respectively, according to the different mass percentages. Moreover, EVA was also blended with PBAT and PLA with the same formula, respectively. These simulating samples were provided for qualitative and quantitative testing of PE and EVA by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and cluster analysis (CLA). Their spectra screened the qualitative characteristic peaks by peak shape and wavenumbers. Furthermore, the characteristic quantitative peaks were screened for the correlation of peak-high ratios and the content of the non-degradable plastic components. Their quantitative curves were obtained and used for blind verification. The results showed that the mixture can be divided into three categories by applying all original spectral data in a chemometric method within 4 000 to 400 cm^{-1} and the parameter of the classification model are $A=14$, $R_X^2(\text{cum})=0.997$, $Q^2(\text{cum})=0.992$. The qualitative characteristic peaks of the PE-PBAT and EVA-PBAT systems were 2 918 and 2 850 cm^{-1} , while the characteristic quantitative peaks were 2 918, 2 850, 1 714 and 727 cm^{-1} . The characteristic qualitative peaks of the EVA-PLA system were 2 918, 2 850, 1 237 and 718 cm^{-1} , and the characteristic quantitative peaks were 2 918, 2 850 and 1 740 cm^{-1} . For the PE-PLA system, the characteristic qualitative peaks were 2 918, 2 850 and 718 cm^{-1} , and the characteristic quantitative peaks were 2 918, 2 850 and 1 747 cm^{-1} . Otherwise, the 1 460 cm^{-1} band intensity could be used to assist in quantification that was not related to component distribution. The qualitative classification results of ATR-FTIR were consistent with principal component analysis (PCA) classification. Furthermore, the quantitative models were established by the Spectrum Quant software. Peak-high ratios and non-degradable components had a great a high correlation. The peak-high ratio of 2 918/727 and PE or EVA content had high correlation in PBAT-base blend material. The peak-high ratio of 2 918/1 740 was determined as the dependence of the EVA content in the EVA-PBAT material. The peak-high ratio of 2 918/1 460 was defined as the dependence of the PE content in the PE-PLA material. The blind verification results indicated that the inaccuracy is within $\pm 2.7\%$. Therefore, the FTIR technology showed good reliability in the qualitative and quantitative analysis of prohibited non-degradable plastic components, which could provide a scientific basis for identifying of non-biodegradable materials.

Keywords Infrared spectroscopy; Cluster analysis; Qualitative quantitative detection; Disposable non-degradable plastic

(Received Sep. 2, 2021; accepted Feb. 23, 2022)

* Corresponding authors