

# 基于近红外特征波长反射率比值法鉴别塑料

张毅民<sup>1</sup>, 白家瑞<sup>1</sup>, 刘红莎<sup>1</sup>, 汤桂兰<sup>2</sup>, 胡彪<sup>3</sup>

(1. 天津大学化工学院, 教育部绿色合成与转化重点实验室, 天津 300072;  
2. 天津子牙环保产业园有限公司, 天津 301605; 3. 天津理工大学管理学院, 天津 300191)

**摘要:**提出了一种基于近红外光谱波长间反射率比值差异进行塑料鉴别的方法, 并确定了特征波长的选取范围, 建立了 ABS、PET、PVC、PP、PS 和 PE6 种塑料的自动快速鉴别工艺。结果表明, 运用主成分载荷系数取极值的方法可以有效选取特征区域。原始光谱不经预处理, 直接依次计算  $R(1661)/R(1715)$ 、 $R(1881)/R(1907)$ 、 $R(2014)/R(2128)$  和  $R(1881)/R(1907)$  比率, 即可实现 6 种塑料的鉴别, 识别准确率达到 96.6%。

**关键词:**光谱学; 塑料鉴别; 近红外光谱; 反射率比值; 特征波长

中图分类号: O657.33; X783.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0165-04

## Discrimination of plastics based on reflectance ratio between characteristic wavelengths of Near Infrared Spectrum

ZHANG Yi-min<sup>1</sup>, BAI Jia-rui<sup>1</sup>, LIU Hong-sha<sup>1</sup>, TANG Gui-lan<sup>2</sup>, HU Biao<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. Tianjin Ziya Environmental Protection Industrial Park Co., Ltd., Tianjin 301605, China;  
3. School of Management, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** A common plastics discrimination method is proposed through comparing the different reflectance ratio between two characteristic wavelengths. A discriminate process of the six plastics such as ABS, PET, PVC, PP, PS and PE is established. The selection of characteristic wavelength is also investigated by taking the extreme from loading coefficients of principal components. The results show that the method of taking the extreme has a positive effect on the selection of characteristic area. The six plastics can be discriminated after calculations of  $R(1661)/R(1715)$ ,  $R(1881)/R(1907)$ ,  $R(2014)/R(2128)$  and  $R(1881)/R(1907)$ , and the discrimination rate is 96.6%.

**Key words:** spectroscopy; discrimination of plastics; near infrared spectrum; reflectance ratio; characteristic wavelength

近年来,塑料制品在工农业、建筑业及日常生活等领域得到广泛应用,随之也产生大量固体塑料废弃物。塑料不易降解,若不加处理,不仅是对资源的浪费,还会对环境造成长期严重危害。在当今资源紧缺和重视环境的大背景下,废旧塑料资源的再生循环利用受到重视,而回收塑料的首要问题是如何将其分类。目前,我国废旧塑料分类识别方法有:浮选分离法、电选分离法、近红外光谱法(NIR)等<sup>[1]</sup>。

近红外光谱因其能高效、快速、准确地对固体粉末、颗粒等多种物质进行无损检测而得到广泛应用<sup>[2-3]</sup>。我国基于 NIR 技术并结合化学计量学方法用于材料鉴别已有大量研究<sup>[4-5]</sup>,然而进口设备昂贵限制了其产业化应用。因此,发展成本低、速度快、应用性广的分类方法成为这一领域研究重点。Scott 等<sup>[6]</sup>提出以双色固定滤波器为基础的塑料鉴别系统并区分 PVC 和 PET,该方法成本低、速度快。Masoumi 等<sup>[7]</sup>基于双色固定滤波器系统研究了塑料

鉴别的影响因素,并区分 PS、PP、PVC、PE 和 PET。然而,目前对于 ABS、PET、PVC、PP、PS 和 PE6 种塑料的一次分类研究甚少。事实上,这 6 种塑料为通用塑料,市场占有率高,回收价值大。笔者基于双色固定滤波器系统,通过计算光谱 2 个波长点反射率强度比值研究 6 种塑料的鉴别工艺。

## 1 实验检测与分析

### 1.1 实验材料

实验样本包括 ABS、PET、PVC、PP、PS 和 PE6 种塑料 129 个样品。其中,校正集 71 个,包括 ABS 样本 8 个, PET 样本 7 个, PVC 样本 10 个, PP 样本 14 个, PS 样本 15 个, PE 样本 17 个;预测集 58 个,包括 ABS 样本 10 个, PET 样本 8 个, PVC 样本 8 个, PP 样本 9 个, PS 样本 13 个, PE 样本 10 个。6 种塑料的标准样品来源于市售,塑料制品来源于国内外废旧家电(电视机、冰箱、洗衣机等)、汽车和生活垃圾等。

收稿日期:2013-09-04

基金项目:国家“863”计划(2012AA063007)资助项目

作者简介:张毅民(1961-),男,博士,副教授,从事废弃资源和材料回收鉴别分类,绿色化学工艺研究, zhangym@tju.edu.cn。

### 1.2 光谱采集

在进行近红外光谱采集前,实验样品均进行表面 360# 砂纸打磨,标号,剪碎处理。采集在 FT S6000 型傅里叶红外光谱仪(美国 Bio-rad(伯乐)公司生产)上进行,使用漫反射附件,碘钨灯光源,InSb 检测器。仪器参数设定如下:波数范围为 11 000 ~ 3 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描速度为 5 kHz,每个样品重复扫描次数为 32 次,对称扫描,分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ ,以 KBr 作为参比材料,直接在室温 20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$  条件下测定。6 种塑料典型近红外光谱曲线如图 1 所示。

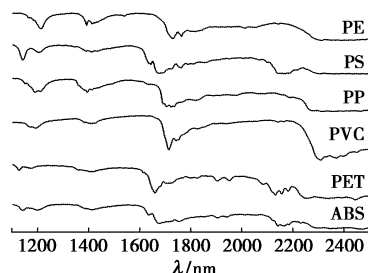


图 1 6 种塑料典型近红外光谱曲线

### 1.3 数据分析方法

根据 2 个波长点反射率强度比值实现 6 种常用塑料的快速鉴别,因此选取波长点与建立鉴别工艺是本课题研究的关键。首先采用观察法和主成分分析-载荷系数取极值法从原始光谱中选取 2 个特征波长点<sup>[8-9]</sup>,然后计算他们的反射率强度比值,根据不同种类塑料的相对反射率比的取值范围不同进行鉴别<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱分析

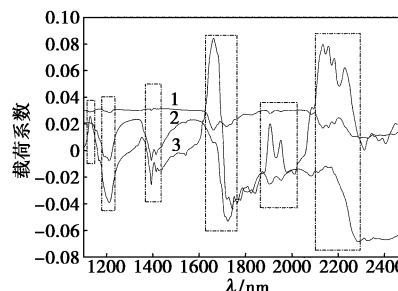
#### 2.1.1 特征波长选取

邹小波等<sup>[11]</sup>提出采用遗传算法提取近红外光谱特征区域和特征波长。笔者用观察法和主成分载荷系数取极值法来选取特征波长。由图 1 可知,ABS 在 1 676 nm 处有 1 个特征峰,PET 在 1 661 nm 处有 1 个特征峰,PVC 在 1 715 nm 处有 1 个特征峰,PP 分别在 1 191、1 396、1 706 nm 和 1 724 nm 处各有 1 个特征峰,PS 在 1 682 nm 处有 1 个特征峰和 PE 分别在 1 215 nm 和 1 731 nm 处各有 1 个特征峰。采集到的近红外光谱数据不经过任何处理直接进行主成分分析。特征值及累计贡献率见表 1,根据最简单的特征值“1”规则,确定主成分数为 9。由表 1 可知,9 个主成分能够解释原始数据 99.79% 的特征信息。由于第 1 ~ 第 3 主成分方差累贡献率已

达 96.43%,足以代表绝大部分原始数据,因此绘制第 1、第 2、第 3 主成分载荷图,如图 2 所示,根据载荷系数极大、极小值确定虚线框内的波长范围为区别 6 种塑料的波长范围,光谱特征波长范围为 1 116 ~ 1 151、1 182 ~ 1 237、1 372 ~ 1 437、1 626 ~ 1 770、1 868 ~ 2 022 nm 和 2 100 ~ 2 300 nm。

表 1 特征值及累计贡献率

| 特征值    | 贡献率%  | 累积贡献率% |
|--------|-------|--------|
| 990.84 | 75.06 | 75.06  |
| 177.05 | 13.41 | 88.48  |
| 105.00 | 7.95  | 96.43  |
| 16.50  | 1.25  | 97.68  |
| 14.55  | 1.10  | 98.78  |
| 6.60   | 0.50  | 99.28  |
| 2.66   | 0.20  | 99.49  |
| 2.32   | 0.18  | 99.66  |
| 1.69   | 0.13  | 99.79  |



1—第一主成分载荷系数;2—第二主成分载荷系数;  
3—第三主成分载荷系数

图 2 主成分载荷系数图

通过以上分析,选择 7 个波长点区分 6 种塑料。他们分别是 1 661、1 706、1 715、1 881、1 907、2 014 nm 和 2 128 nm,均落在特征波长区间内。

#### 2.1.2 相对反射比计算

首先计算原始近红外光谱在 1 661 nm 和 1 715 nm 的相对反射率,如表 2 所示。ABS、PET、PVC、PP、PS、PE 的比值范围分别为 1.094 ~ 1.375、<0.557、1.832 ~ 11.942、1.798 ~ 8.747、0.954 ~ 1.164、1.623 ~ 9.243;平均相对反射率分别为:1.242、0.352、3.762、4.666、1.070、4.061。通过分析比值范围,将 6 种塑料分成 PET (<0.600);PS、ABS(0.900 ~ 1.500);PVC、PP、PE (>1.600) 3 组。只有 2 个 PVC 塑料样品的相对反射率不在  $R_{\text{相对}} > 1.600$  的范围内。因此,通过计算相对反射率可以实现塑料的分离。依照此方法,对于 PS 和 ABS 组,可通过计算  $R(1881)/R(1907)$  实现鉴别;对于

PVC、PP 和 PE 组,通过计算  $R(2014)/R(2128)$  可将 PE 鉴别,再计算  $R(1715)/R(1706)$  将 PP 和 PVC 鉴别。对于原始光谱,依次计算  $R(1661)/R(1715)$ 、 $R(1881)/R(1907)$ 、 $R(2014)/R(2128)$  和  $R(1881)/R(1907)$  可实现 6 种塑料的鉴别。

表 2 塑料原始光谱的相对反射率  $R(1661)/R(1715)$

| ABS   | PET       | PVC    | PP    | PS    | PE    |
|-------|-----------|--------|-------|-------|-------|
| 1.216 | 0.446     | 2.458  | 2.944 | 1.043 | 9.243 |
| 1.241 | 0.557     | 1.356  | 3.677 | 1.118 | 3.216 |
| 1.375 | 0.442     | 6.374  | 3.046 | 1.132 | 2.718 |
| 1.103 | 0.437     | 11.942 | 3.039 | 1.059 | 4.270 |
| 1.144 | 0.198     | 1.832  | 4.552 | 1.164 | 3.442 |
| 1.136 | 0.387     | 3.232  | 2.642 | 1.060 | 3.149 |
| 1.205 | 2.254E-08 | 2.731  | 3.014 | 1.011 | 5.418 |
| 1.094 |           | 3.252  | 3.448 | 1.052 | 5.126 |
|       |           | 1.252  | 6.542 | 1.044 | 2.616 |
|       |           | 3.189  | 6.305 | 1.143 | 4.493 |
|       |           |        | 4.668 | 0.970 | 4.260 |
|       |           |        | 5.278 | 1.132 | 6.223 |
|       |           |        | 8.747 | 0.954 | 3.418 |
|       |           |        | 1.798 | 1.070 | 4.786 |
|       |           |        |       | 1.095 | 1.673 |
|       |           |        |       |       | 3.358 |
|       |           |        |       |       | 1.623 |

## 2.2 鉴别工艺

### 2.2.1 校正集样品建立鉴别工艺

塑料鉴别工艺步骤是,第 1 步采集所有校正集塑料样品在 1661 nm 和 1715 nm 的反射率强度并计算  $R_{\text{相对}1} = R(1661)/R(1715)$ ,将 6 种塑料分成 PET ( $<0.600$ ); PS、ABS ( $0.900 \sim 1.500$ ); PVC、PP 和 PE ( $>1.600$ ) 3 组;第 2 步采集 PS、ABS 组样品在 1715 nm 和 1706 nm 的反射率强度并计算  $R_{\text{相对}2} = R(1881)/R(1907)$ ,得到 PS 和 ABS 的相对反射率分别为:1.039 ~ 1.254 和 0.961 ~ 0.999。因此,根据节点 1.000 可以鉴别 PS 和 ABS;第 3 步计算 PVC、PP 和 PE 组在样品在 2014 nm 和 2128 nm 的反射率强度并计算  $R_{\text{相对}3} = R(2014)/R(2128)$ ,得到 PVC、PP 和 PE 的相对反射率范围分别为:0.932 ~ 1.282 和 0.607 ~ 0.893。根据节点 0.900 将 3 种塑料分为 2 组 PVC、PP ( $>0.900$ ) 和 PE ( $<0.900$ )。然后,采集和计算 PVC 和 PP 最显著特征峰的  $R_{\text{相对}4} = R(1715)/R(1706)$  值,PVC 光谱数据在 1706 ~ 1715 nm 范围内递减,因此比值  $R_{\text{相对}} < 1.000$ ,相反 PP 对应的比值  $R_{\text{相对}} > 1.000$ ,至此,完成了 6 种塑料的鉴别,流程如图 3 所示。

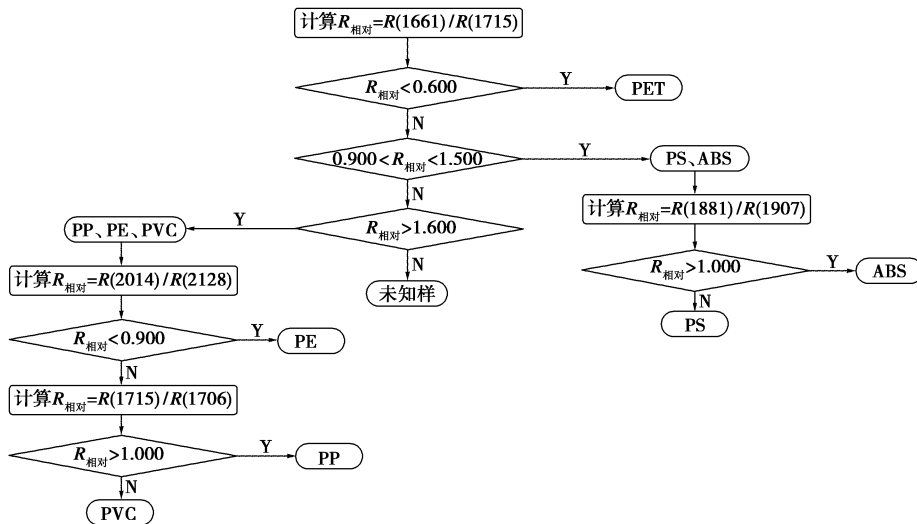


图 3 6 种塑料鉴别流程

### 2.2.2 预测集样品验证工艺稳定性

为了检验该工艺对未知样品的分类准确性,用随意采集的 58 个预测集未知塑料样品进行验证,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,第一步鉴别时 PS3 的  $R_{\text{相对}}$  为 3.000,超出了  $0.900 < R_{\text{相对}} < 1.500$  的范围,将误判为其他类。第二步 ABS 和 PS 得到完全准确的鉴别。第三步 PVC、PP 和 PE 鉴别时,PE1 的  $R_{\text{相对}}$  为

表 3 未知塑料样品的鉴别结果

| 预测塑料 | 第一步              | 第二步  |                  | 第三步  |                  |      |                  |
|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|
|      | $R_{\text{相对}1}$ | 预测塑料 | $R_{\text{相对}2}$ | 预测塑料 | $R_{\text{相对}3}$ | 预测塑料 | $R_{\text{相对}4}$ |
| ABS1 | 1.137            | ABS1 | 1.056            | PVC1 | 0.953            | PVC1 | 0.825            |
| ABS2 | 1.103            | ABS2 | 1.103            | PVC2 | 1.005            | PVC2 | 0.824            |
| ABS3 | 1.243            | ABS3 | 1.116            | PVC3 | 1.056            | PVC3 | 0.611            |
| ABS4 | 1.118            | ABS4 | 1.216            | PVC4 | 1.100            | PVC4 | 0.805            |
| ABS5 | 1.140            | ABS5 | 1.221            | PVC5 | 0.956            | PVC5 | 0.858            |

续表

| 第一步              |                  | 第二步   |                  | 第三步              |                  |      |                  |
|------------------|------------------|-------|------------------|------------------|------------------|------|------------------|
| 预测塑料             | $R_{\text{相对}1}$ | 预测塑料  | $R_{\text{相对}2}$ | 预测塑料             | $R_{\text{相对}3}$ | 预测塑料 | $R_{\text{相对}4}$ |
| ABS6             | 1.131            | ABS6  | 1.126            | PVC6             | 0.984            | PVC6 | 0.457            |
| ABS7             | 1.145            | ABS7  | 1.165            | PVC7             | 0.980            | PVC7 | 0.816            |
| ABS8             | 1.115            | ABS8  | 1.145            | PVC8             | 0.982            | PVC8 | 0.940            |
| ABS9             | 1.216            | ABS9  | 1.154            | PP1              | 0.956            | PP1  | 1.248            |
| ABS10            | 1.094            | ABS10 | 1.039            | PP2              | 0.969            | PP2  | 1.177            |
| PS1              | 0.991            | PS1   | 0.992            | PP3              | 1.003            | PP3  | 1.168            |
| PS2              | 1.095            | PS2   | 0.992            | PP4              | 0.981            | PP4  | 1.181            |
| PS3 <sup>①</sup> | 3.000            | PS3   | 0.977            | PP5              | 0.977            | PP5  | 1.078            |
| PS4              | 0.960            | PS4   | 0.952            | PP6              | 1.041            | PP6  | 1.193            |
| PS5              | 0.999            | PS5   | 0.960            | PP7              | 0.971            | PP7  | 1.200            |
| PS6              | 1.000            | PS6   | 0.966            | PP8              | 0.932            | PP8  | 1.231            |
| PS7              | 1.074            | PS7   | 0.989            | PP9              | 0.960            | PP9  | 1.131            |
| PS8              | 1.133            | PS8   | 0.954            | PE1 <sup>②</sup> | 0.935            |      |                  |
| PS9              | 1.169            | PS9   | 0.999            | PE2              | 0.695            |      |                  |
| PS10             | 1.035            | PS10  | 0.975            | PE3              | 0.877            |      |                  |
| PS11             | 1.038            | PS11  | 0.971            | PE4              | 0.672            |      |                  |
| PS12             | 0.990            | PS12  | 0.955            | PE5              | 0.777            |      |                  |
| PS13             | 0.985            | PS13  | 0.953            | PE6              | 0.676            |      |                  |
| PVC1             | 2.637            |       |                  | PE7              | 0.665            |      |                  |
| PVC2             | 2.367            |       |                  | PE8              | 0.782            |      |                  |
| PVC3             | 6.123            |       |                  | PE9              | 0.678            |      |                  |
| PVC4             | 2.458            |       |                  | PE10             | 0.780            |      |                  |
| PVC5             | 3.232            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PVC6             | 1.832            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PVC7             | 2.731            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PVC8             | 3.189            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET1             | 0.411            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET2             | 0.583            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET3             | 0.446            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET4             | 0.198            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET5             | 0.387            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET6             | 0.442            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET7             | 0.557            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PET8             | 0.437            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP1              | 4.944            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP2              | 4.552            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP3              | 3.677            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP4              | 2.642            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP5              | 3.014            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP6              | 6.542            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP7              | 5.278            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP8              | 8.747            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PP9              | 3.150            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE1              | 2.586            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE2              | 3.718            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE3              | 1.687            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE4              | 6.604            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE5              | 3.155            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE6              | 4.270            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE7              | 5.419            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE8              | 2.616            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE9              | 4.493            |       |                  |                  |                  |      |                  |
| PE10             | 3.358            |       |                  |                  |                  |      |                  |

注:①、②为错误识别样本。

0.935 > 0.900, 被误判为其他类。由此可见, 此法可以实现 6 种塑料的准确鉴别, 所有预测集样品的鉴别准确率为 96.6%。

### 3 结语

不同种类的塑料在 2 个特征波长点处的相对反射率范围不同。通过比较近红外光谱特征波长间相对反射率差异, 可以实现 ABS、PET、PVC、PP、PS 和 PE 等 6 种塑料的一次性鉴别。用 71 个塑料样品作为校正集建立鉴别工艺, 并由 58 个预测集塑料样品检验工艺的稳定性, 鉴别准确率为 96.6%。该法只需测定 2 个波长点处反射率强度并计算其比值即可实现塑料识别, 计算简单并为滤光片法提供了一个新的工艺流程。通过近红外光谱 2 个波长点处反射率比值还可以消除样品厚度对鉴别的影响。

### 参考文献

- [1] 张毅民, 刘红莎, 朱艳芳, 等. 废旧混合塑料识别分离与清洗技术研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1401-1406.
- [2] 冯放. 现代近红外光谱分析技术及其应用[J]. 生命科学仪器, 2007, 5(10): 9-13.
- [3] 窦艳丽, 张万喜. 傅里叶变换拉曼光谱和红外光谱鉴别塑料[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1615-1618.
- [4] 郭慧玲, 邓文怡, 李晓英. 基于近红外光谱技术的常见塑料快速分类方法研究[J]. 现代科学仪器, 2012, 10(5): 28-32.
- [5] 周健, 成浩, 叶阳, 等. 基于近红外的 Fisher 分类法识别茶叶原料品种的研究[J]. 光学学报, 2009, 29(4): 1117-1121.
- [6] Scott D M. A two-colour near-infrared sensor for sorting recycled plastic waste[J]. Measurement Science and Technology, 1995, 6(2): 156-159.
- [7] Masoumi H, Safavi S M, Khani Z. Identification and classification of plastic resins using near infrared reflectance spectroscopy[J]. International Journal of Mechanical and Industrial Engineering, 2012, 6: 213-220.
- [8] Serrqnti S, Gargiulo A, Bonifazi G. Classification of polyolefins from building and construction waste using NIR hyperspectral imaging system[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2012, 61: 52-58.
- [9] ElMasry G, Iqbal A, Sun D W, et al. Quality classification of cooked, sliced turkey hams using NIR hyperspectral imaging system[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 103: 333-344.
- [10] Safavi S M, Masoumi H, Mirian S S, et al. Sorting of polypropylene resins by color in MSW using visible reflectance spectroscopy[J]. Waste Management, 2010, 30(11): 2216-2222.
- [11] 邹小波, 赵杰文. 用遗传算法快速提取近红外光谱特征区域和特征波长[J]. 光学学报, 2007, 27(7): 1316-1321. ■