

团 体 标 准

T/SSPI XXXX—XXXX

生物降解塑料制品快速检测方法 红外光谱法

Rapid test method for biodegradable plastic products—infrared spectroscopy

（征求意见稿）

（完成时间：2023-10-17）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

上海塑料行业协会 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

 4.1 方法 A：傅里叶变换红外光谱法..... 1

 4.2 方法 B：近红外光谱法..... 1

5 测试过程 2

 5.1 方法 A：傅里叶变换红外光谱法..... 2

 5.1.1 试剂 2

 5.1.2 仪器与设备 2

 5.1.3 步骤 2

 5.1.4 结果分析 2

 5.2 方法 B：近红外光谱法..... 3

 5.2.1 仪器与设备 3

 5.2.2 步骤 3

 5.2.3 结果分析 4

6 检测报告 4

附 录 A （资料性） 常见生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰..... 5

附 录 B （资料性） 常见不可生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰..... 6

附 录 C （规范性） 验证样品集的最小范围..... 7

参 考 文 献 8

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由上海塑料行业协会可降解材料专业委员会提出。

本文件由上海塑料行业协会归口管理。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

本文件首批承诺执行单位：。

本文件为首次发布。

生物降解塑料制品快速检测方法 红外光谱法

1 范围

本文件规定了通过红外光谱快速、定性鉴别检测生物降解塑料制品的方法。

本文件方法A适用于生物降解塑料制品；方法B适用于主成分为1种或2种聚合物的生物降解塑料制品，且不适用于黑色生物降解塑料制品。

本文件不适用于生物降解塑料制品生物降解性能的仲裁检验。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 2035 塑料术语及定义

GB/T 6040-2019 红外光谱分析方法通则

GB/T 8322 分子吸收光谱法术语

GB/T 24895-2010 粮油检验近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则

GB/T 29858-2013 分子光谱多元校正定量分析通则

GB/T 37969 近红外光谱定性分析通则

GB/T 41010 生物降解塑料与制品降解性能及标识要求

3 术语和定义

GB/T 2035、GB/T 6040、GB/T 8322、GB/T 37969、GB/T 41010界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

匹配度 Similarity matching value

通过比较两个红外光谱在多个特征波段的信息，得到的红外光谱匹配程度的比较结果。

3.2

定性分析模型 Qualitative analysis model

利用化学计量学方法建立的样品近红外光谱与对应样品材质之间关系的数学模型。

[来源：GB/T 24895-2010，3.3，有改动]

4 原理

4.1 方法 A：傅里叶变换红外光谱法

塑料在红外光区域发生化学键振动、转动能级的跃迁可以产生红外光谱图，红外光谱一致的产品，其组成成分才可能一致，组成成分不一致的产品，其红外光谱也会有所差异。根据光谱指纹图谱提供的信息，如谱峰的位置、数目、相对强度和形状等，对比未知材料与已知生物降解材料指纹图谱的一致性，判断未知样品与对应已知生物降解材料是否成分比例相同。

4.2 方法 B：近红外光谱法

利用塑料中-CH、-OH、-NH等化学基团的倍频与合频吸收，采集塑料在近红外区的特征吸收光谱，用化学计量学方法建立近红外光谱定性模型以鉴别塑料是否为可生物降解材料或可鉴别出生物降解材料种类，从而实现生物降解制品现场快速筛查。

5 测试过程

5.1 方法 A：傅里叶变换红外光谱法

5.1.1 试剂

无水乙醇：分析纯。

5.1.2 仪器与设备

5.1.2.1 傅里叶变换红外光谱仪

波长范围覆盖 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ，符合GB/T 6040-2019中4.2.1的规定，配有衰减全反射附件(ATR)。

5.1.2.2 热压机

压力范围覆盖 $0\text{ MPa}\sim 20\text{ MPa}$ ，可控温度不低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，温度精度为 $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.3 步骤

5.1.3.1 试样处理

5.1.3.1.1 应选取样品上 3 个洁净、褶皱较少、无针孔、无印刷油墨和胶粘剂的部位分别进行测试。

5.1.3.1.2 样品材质均匀且厚度小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时，应通过折叠使试样厚度大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，再选取 3 个洁净、褶皱较少、无印刷油墨和胶粘剂的部位分别进行测试。

5.1.3.1.3 当样品为非均匀材质如多层复合膜或褶皱较多的发泡餐盒时，宜通过热压机将样品制成厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、面积不小于 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的试样，每个样品制备 3 个试样，分别进行测试；制样时应根据样品的成分选择合适的制样温度，并在每次使用前用无水乙醇将热压机上接触到试样的部位擦拭干净并晾干。

5.1.3.1.4 当样品为纸塑制品，选取塑料层上无褶皱、无痕迹、无针孔且无印刷油墨和胶粘剂的 3 个部位分别进行测试。

5.1.3.1.5 当样品体积较大或形状不规则时，应裁取厚度大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、面积不小于 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 的 3 个试样分别进行测试。

5.1.3.1.6 对于不洁净的测试部位或试样，应在测试前将测试部位或试样用无水乙醇擦拭干净并晾干。

5.1.3.2 样品测试

傅里叶变换红外光谱仪开启后，设置仪器参数如下：

——选择合适的采集模式，一般塑料制品宜设置为“反射模式”；

——分辨率设置为 4 cm^{-1} ；

——扫描次数设置为 16-32 次；

——检测器光谱扫描范围包括 $4000\text{ cm}^{-1}\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ；

——上传的数据格式应为“.TXT”格式。

5.1.3.3 质量控制

为保证待测样图谱的一致性，对目标样品的3个不同部位或制得的3个试样同一时间进行测试，对3次测试结果使用光谱分析软件进行匹配度分析，若匹配度均 $\geq 95\%$ 视为测试有效，若匹配度 $< 95\%$ ，则应查找原因重新测试。

5.1.4 结果分析

5.1.4.1 对比样品的红外光谱图与已知的生物降解塑料制品或不可生物降解塑料制品的指纹图谱的一致性，进行一致性分析时，应同时考虑谱峰的位置、数目、相对强度和形状等，附录 A、附录 B 给出了常见的可生物降解和不可生物降解塑料的主要特征峰。应注意试验条件和仪器特性的微小变化均可能会引起光谱图的偏移或变形。

5.1.4.2 已知的生物降解塑料制品或不可生物降解塑料制品的指纹图谱应包含由实验室用标准样品获得的图谱和从相关溯源平台获取的图谱。

5.1.4.3 当满足如下条件时，可认为样品的红外光谱图与已知的生物降解塑料制品或不可生物降解塑料制品的指纹图谱具有一致性：

- 全部特征峰的数量、相对强度没有明显差别；
- 特征峰的位置偏差不应超过 $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ ；
- 利用仪器自带的分析软件进行相似度匹配，匹配度 $\geq 85\%$ 。

5.1.4.4 若样品的红外光谱图与已知的生物降解塑料制品的指纹图谱具有一致性，则判定样品材质为生物降解材料；若样品的红外光谱图与已知的不可生物降解塑料制品的指纹图谱具有一致性，则判定样品材质为不可生物降解材料；否则判定样品为可疑样品。

5.2 方法 B：近红外光谱法

5.2.1 仪器与设备

近红外光谱仪除应符合GB/T 29858-2013中第5章规定的仪器设备要求之外，还应满足如下要求：

- 波长范围应在 $780\text{ nm}\sim 2500\text{ nm}$ 之内；
- 应具有 NIR 光谱数据的收集、存储、预处理、建模和预测等功能。
- 应可分辨塑料含有可生物降解成分或不可生物降解成分；
- 具有可生物降解和不可生物降解或异常塑料样品预警功能；
- 应具有联网功能，可以接入可降解塑料制品数字化标识溯源平台；
- 宜具有远程协助功能，主要用于维保人员远程对仪器进行软件升级维护、模型更新、异常检测等操作。

5.2.2 步骤

5.2.2.1 试样处理

5.2.2.1.1 应选取样品上 3 个洁净、褶皱较少、无印刷油墨和胶粘剂的部位分别进行测试。

5.2.2.1.2 当样品材质均匀且厚度小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时，应通过折叠增使样品厚度大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，再选取 3 个部位分别进行测试。

5.2.2.1.3 当样品为纸塑制品时，应选取制品的塑料层上 3 个部位分别进行测试。

5.2.2.2 样品测试

将试样放置于近红外光谱仪采样窗口处，扫描不少于5次，采集获得近红外光谱。

5.2.2.3 验证样品收集及测试

宜选取已明确材料成分的可生物降解和不可生物降解塑料原料及制品，附录A、附录B给出了常见的可生物降解和不可生物降解塑料材质名称及缩写，按5.2.2.2进行测试，获得近红外光谱图。

5.2.2.4 定性分析模型建立

定性分析可采用有监督模式识别方法，如SIMCA（soft independent modeling of class analog）、偏最小二乘判别分析（partial least squares discriminant analysis, PLS-DA）、人工神经网络（artificial neural networks, ANN）和支持向量机（support vector machine, SVM）等。其共同特征为使用已知类别的可生物降解塑料和不可生物降解塑料的样品光谱作为训练集，应用化学计量学软件进行训练学习，完成光谱与样品类属或特征之间的对应关系，即建立分类模型。

由于塑料样品的颜色、形态、以及近红外仪器性能等影响，近红外光谱往往存在噪声，对样品定性分析具有很大的影响。可以采用均值中心化（mean centering）、标准化（auto scaling）、多元散射校正（multiplicative scatter correction, MSC）、标准归一化（standard normal variate, SNV）、微分和平滑等数据预处理方法。处理训练样品光谱、验证样品光谱及待测样品光谱时使用的设备参数和数据预处理方法应相同。

在训练模型识别的过程中，宜采用识别率初步评估分类模型的判别能力，在验证类分类模型的过程中，可采用判别正确率衡量分类模型的实际判别能力。通常，分类模型的识别率大于判别正确率。识别率越高，分类模型的理论判别能力就越强。

注：定性分析模型可由设备供应商建立，或由设备使用者按照设备供应商提供的程序建立。

5.2.2.5 模型验证要求

5.2.2.5.1 下列情况之一，需对近红外分析仪已有定性分析模型进行验证：

- a) 仪器新投入使用；
- b) 定性分析模型首次使用时,或定性分析模型更新后；
- c) 样品来源发生重大改变时；
- d) 仪器维修或更换光源等配件后；
- e) 每年至少进行 2 次验证；
- f) 其他需要验证时。

5.2.2.5.2 使用验证样品获得的定标模型验证结果，只适用于验证样品所涉及的范围。

5.2.2.5.3 采用验证样品集进行定性分析模型准确性验证，验证样品集应至少包含附录 C 中列明的材料；预测正确率应在 90%以上，且不应将不可生物降解材料识别为可生物降解材料，也不应将可生物降解材料识别为不可生物降解材料；对不符合要求的，不能通过验证，应该查明原因，重新进行验证，直至符合要求。

5.2.3 结果分析

根据5.2.2.1和5.2.2.2对样品进行测试，依据所建立模型对样品进行分析，直接输出判定结果。判定结果可描述为可生物降解样品、疑似样品和不可生物降解样品。

6 检测报告

检测报告包括但不限于以下信息：

- a) 本标准编号；
- b) 样品来源；
- c) 样品的详细描述，包括厂家、生产批号和样品形态；
- d) 检测方法；
- e) 检测单位、人员、日期；
- f) 任何本标准没有规定的操作；
- g) 仪器的名称和型号；
- h) 检测结果；
- i) 对于方法 A，还应注明与样品的红外光谱图匹配的已知生物降解塑料或不可生物降解塑料指纹图谱的来源。

附 录 A
(资料性)
常见生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰

表A. 1

名称及缩写	特征峰 (cm ⁻¹)									
聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	2957	1713	1459	1272	1165	1121	1106	1019	874	729
聚乳酸 (PLA)	2996	1753	1455	1382	1365	1269	1186	1130	1088	1049
聚乙醇酸 (PGA)	1743	1419	1155	1090						
聚丁二酸丁二酯 (PBS)	1713	1332	1207	1159	1045					
聚丁二酸-己二酸丁二酯 (PBSA)	1714	1425	1313	1162	1044					
聚己内酯 (PCL)	2955	1729	1464	1370	1260	1167	1067	959	735	
聚-3-羟基丁酸酯 (PHB)	2977	1722	1380	1279	1264	1230	1184	1133	1057	980
聚羟基丁酸/戊酸酯 (PHBV)	2977	2935	1722	1380	1722	1380	1280	1102	1057	980
聚对二氧环己酮 (PPDO)	2927	1734	1432	1238	1205	1131	1053	851	725	
聚碳酸亚丙酯, 或二氧化碳/环氧丙烷共聚物 (PPC)	2922	1744	1456	1231	1069	976	788			
聚乙烯醇 (PVA)	2900	1419	1324	1141	1096	1018	837			
纤维素 (CA)	1743	1462	1368	1227	1167					

附 录 B
(资料性)
常见不可生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰
表B. 1

名称及缩写	特征峰 (cm ⁻¹)							
聚乙烯 (PE)	2918	2851	1472	719				
聚丙烯 (PP)	2951	2920	1459	1377	1168	974		
聚苯乙烯 (PS)	3062	3027	1494	1453	1029	756	697	
聚氯乙烯 (PVC)	1660	1427	1332	1255	964	695	617	
乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)	2917	2851	1742	1472	1240	1020	719	
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	1718	1409	1341	1248	1101	1019	874	726

附 录 C
(规范性)
验证样品集的最小范围

表C.1

序号	材料成分	识别结果
1	100%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	可生物降解
2	100%聚乳酸 (PLA)	可生物降解
3	100%聚乙醇酸 (PGA)	可生物降解
4	100%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	可生物降解
5	100%聚丁二酸-己二酸丁二酯 (PBSA)	可生物降解
6	100%聚己内酯 (PCL)	可生物降解
7	100%聚-3-羟基丁酸酯 (PHB)	可生物降解
8	100%聚羟基丁酸/戊酸酯 (PHBV)	可生物降解
9	100%聚对二氧环己酮 (PPDO)	可生物降解
10	100%聚碳酸亚丙酯, 或二氧化碳/环氧丙烷共聚物 (PPC)	可生物降解
11	100%聚乙烯醇 (PVA)	可生物降解
12	100%纤维素 (CA)	可生物降解
13	100%聚乙烯 (PE)	不可生物降解
14	100%聚丙烯 (PP)	不可生物降解
15	100%聚苯乙烯 (PS)	不可生物降解
16	100%聚氯乙烯 (PVC)	不可生物降解
17	100%乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)	不可生物降解
18	100%聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	不可生物降解
19	50%聚乙烯 (PE) +50%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	不可生物降解
20	50%聚乙烯 (PE) +50%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	不可生物降解
21	50%聚乙烯 (PE) +50%聚乳酸 (PLA)	不可生物降解
22	50%聚乙烯 (PE) +50%聚乙醇酸 (PGA)	不可生物降解
23	50%聚丙烯 (PP) +50%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	不可生物降解
24	50%聚丙烯 (PP) +50%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	不可生物降解
25	50%聚丙烯 (PP) +50%聚乳酸 (PLA)	不可生物降解
26	50%聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) +50%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	不可生物降解
27	50%聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) +50%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	不可生物降解
28	50%聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) +50%聚乳酸 (PLA)	不可生物降解
29	50%聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) +50%聚乙醇酸 (PGA)	不可生物降解
30	50%聚苯乙烯 (PS) +50%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	不可生物降解
31	50%聚苯乙烯 (PS) +50%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	不可生物降解
32	50%聚苯乙烯 (PS) +50%聚乳酸 (PLA)	不可生物降解
33	50%聚苯乙烯 (PS) +50%聚乙醇酸 (PGA)	不可生物降解
34	50%聚氯乙烯 (PVC) +50%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	不可生物降解
35	50%聚氯乙烯 (PVC) +50%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	不可生物降解
36	50%聚氯乙烯 (PVC) +50%聚乳酸 (PLA)	不可生物降解
37	50%聚氯乙烯 (PVC) +50%聚乙醇酸 (PGA)	不可生物降解
38	50%乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) +50%聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT)	不可生物降解
39	50%乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) +50%聚丁二酸丁二酯 (PBS)	不可生物降解
40	50%乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) +50%聚乳酸 (PLA)	不可生物降解
41	50%乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) +50%聚乙醇酸 (PGA)	不可生物降解

参 考 文 献

DB46/T 519-2020 全生物降解塑料制品 红外光谱拉曼光谱指纹图谱快速检测法
