

doi: 10.12452/j.fxcxb.250313191

紫外可见光谱结合化学计量学鉴别物理法再生涤纶

邓泽龙¹, 杨青华², 刘能模², 林勤保^{1*}

(1. 暨南大学 包装工程学院, 广东 珠海 519000; 2. 知里科技(广州)有限公司, 广东 广州 518100)

摘要: 该文采用紫外可见光谱法(UV-Vis)结合化学计量学技术, 通过优化溶剂、超声时间及样品量等前处理条件, 选用二氯甲烷作为最佳萃取溶剂, 在超声1 h、1 g样品量条件下获得最佳鉴别效果, 并在最优条件下对53个涤纶样品进行光谱采集, 结果显示在500~680 nm及320~380 nm波段内, 再生涤纶呈现出明显的特征吸收峰。进一步结合主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)建立分类模型。实验结果显示, OPLS-DA模型拟合参数 $R^2Y(\text{cum})$ 达到0.927、预测参数 $Q^2(\text{cum})$ 为0.907, 证明模型具有较高的稳定性和鉴别准确率, PCA模型对测试样本的分类准确率达93.3%。该方法具有良好的拟合与预测能力, 能够有效鉴别物理法再生涤纶样品。

关键词: 再生涤纶; 原生涤纶; 紫外可见光谱; 化学计量学

中图分类号: O657.3; TQ342.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)12-2614-05

Identification of Physically Recycled Polyester by UV-Vis Spectroscopy Combined with Chemometrics

DENG Ze-long¹, YANG Qing-hua², LIU Neng-mo², LIN Qin-bao^{1*}

(1. College of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai 519000, China; 2. Zhili Technology (Guangzhou) Co., LTD., Guangzhou 518100, China)

Abstract: Due to the high similarity in molecular structure and physicochemical properties between virgin and recycled polyester, rapid discrimination remains challenging. To address this issue, this study employed ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) combined with chemometric techniques. By optimizing pretreatment conditions such as solvent selection, ultrasonication time, and sample quantity, dichloromethane was identified as the optimal extraction solvent. The optimal discrimination performance was achieved under conditions of 1 hour ultrasonication and 1 g sample size. Under these optimized parameters, UV-Vis spectra of 53 polyester samples were collected, revealing distinct characteristic absorption peaks for recycled polyester in the wavelength ranges of 500–680 nm and 320–380 nm. Further analysis using principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares–discriminant analysis (OPLS-DA) enabled the establishment of classification models. The OPLS-DA model demonstrated high stability and accuracy, with cumulative fit parameters $R^2Y(\text{cum})=0.927$ and predictive parameter $Q^2(\text{cum})=0.907$. The PCA model achieved a 93.3% classification accuracy for test samples. These results confirm the robust fitting and predictive capabilities of the proposed method, which effectively discriminates physically recycled polyester samples.

Key words: recycled polyester; virgin polyester; ultraviolet-visible spectrum; chemometrics

随着全球纺织工业的快速发展和人们环境保护意识的日益增强, 可持续发展已成为现代工业的重要议题之一。涤纶作为一种重要的再生纤维材料, 因具有资源节约、环境污染小以及性能优越等特点, 已被广泛应用于纺织、服装、包装等领域。涤纶主要由废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料制备而成, 其生产过程能够显著减少对石油资源的依赖, 降低二氧化碳排放, 符合绿色发展的需求^[1]。然而, 尽管再生涤纶的推广和应用对环境保护具有重要意义, 但在实际生产和消费过程中, 如何准确鉴别再生涤纶(rPET)与原生涤纶(vPET)仍是一个亟待解决的问题^[2]。

再生涤纶与原生涤纶的主要共聚单元相同, 聚集态结构和理化性能也没有本质区别, 对其进行定

收稿日期: 2025-03-13; 修回日期: 2025-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0607202)

* 通讯作者: 林勤保, 博士, 研究员, 研究方向: 食品包装安全, E-mail: 7899966@qq.com

网络首发时间: 2025-10-22

性鉴别非常困难^[3]。间苯二甲酸(IPA)是原生PET生产中极少使用的单体,但在再生PET中可能因多次加工或原料混杂而引入。通过测定IPA含量,可有效区分原生PET与再生PET^[4-5]。中国化学纤维工业协会发布的团体标准《气相色谱法测定再生聚对苯二甲酸乙二醇酯(rPET)中的中间体邻苯二甲酸含量》^[6]通过双溶剂提取法(如甲醇和氯仿混合溶剂)对样品进行预处理,结合气相色谱分离技术对IPA含量进行测定,此方法具有灵敏度高、分析快速的优点,但对于经多次加工或混合了其他塑料的再生PET,可能引入干扰物(如邻苯二甲酸酯),对测定效果造成影响,需结合其他检测手段进行验证。

2020年,国家标准化管理委员会发布的国家标准GB/T 39026-2020《循环再利用聚酯(PET)纤维鉴别方法》^[7],通过对PET中异质链节和齐聚物进行提取,使用高效液相色谱对提取溶液进行检测和分析,利用不同溶质在固定相和流动相之间的分配差异,实现混合物的有效分离,使不同组分得到定性和定量分析^[8-9]。然而,尽管液相色谱技术强大的分离和定量能力可以实现对PET单一成分的定性和定量,但是由于涤纶、树脂等PET制品成分的复杂性,必须对其进行复杂的样品前处理后才能进行色谱分析^[10]。而样品前处理过程往往较为耗时、复杂,且会在一定程度上造成样品鉴定物质的损失,同时会造成一定程度的样品污染^[11]。因此,分析速度快、预处理简单和仪器成本较低的光谱技术被不断开发并应用于涤纶的检测。

近年来,紫外可见光谱法(UV-Vis)被广泛应用于纺织与塑料材料的快速鉴别,由于紫外可见光谱在所选定检测波长下具有唯一的吸光度值,因此能够反映材料的分子结构和官能团信息,受生产过程中降解、重组等工艺的影响,再生涤纶中可能存在更多的支链、杂质或添加剂,这些差异可以通过UV-Vis光谱中的特征吸收峰进行区分。相比于液相色谱分析方法,UV-Vis光谱可以在几分钟内完成检测,且样品前处理步骤简单,大大提高了检测效率,适用于大批量的样品筛选与鉴别。但是,目前很少有研究建立简单、高效的紫外可见光谱鉴定涤纶的方法。

本研究探究了紫外可见光谱结合化学计量学对再生涤纶鉴别的可行性。首先收集了53种已知原生再生的涤纶,通过超声辅助溶剂提取涤纶样品中的差异性物质,并对提取溶剂、提取时间、称样量等进行优化;在最优条件下测定涤纶的紫外可见光谱特征,同时结合主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)对原生涤纶与再生涤纶进行分类并建立鉴别分类模型。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

从两家代表性企业共收集53种涤纶纤维,包括32种再生涤纶(RF1~RF32)、21种原生涤纶(VF1~VF21)。其中RF1~RF5、RF21~RF32、VF1~VF5为涤纶长丝,共22种,RF6~RF20、VF6~VF21为涤纶短纤维,共31种。再生涤纶以清洗破碎后的PET瓶片或挤出的PET切片为原料,经熔融纺丝加工而成。

四氢呋喃、正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯(HPLC级,上海麦克林生化科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

T700S型紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);分析天平(精度为0.0001 g,广州贝特生物科技有限公司);JP-040PLUS型超声波清洗机(深圳市睿捷铭科技有限公司)。

1.3 实验方法

分别准确称取各样品1.0 g(精确至0.001 g)于20 mL顶空瓶,分别加入6 mL正己烷、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯溶解样品,并进行超声萃取;冷却至常温,采用0.45 μm 孔径滤膜过滤上层澄清液体,备用。

仪器开机预热约30 min后,分别采用各溶剂校正仪器基线,对样品萃取溶液进行测定。测定采集参数为:光谱扫描范围:溶剂截止波长~800 nm(正己烷、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯的截止波长分别为200、225、230、205、256 nm);扫描速度:快;扫描间隔:1 nm。

1.4 数据处理

采用SIMCA(v. 14.1)软件对数据进行PCA和OPLS-DA分析;采用Origin 2022进行图表的绘制与处理。

2 结果与讨论

2.1 条件优化

2.1.1 不同溶剂对涤纶的萃取效果 通过观察从原生和再生涤纶样品中提取的光谱差异,对样品预处理条件进行优化。首先,通过对涤纶经正己烷、四氢呋喃、二氯甲烷、甲醇和乙酸乙酯溶剂萃取的溶液进行紫外可见吸收光谱扫描,得到涤纶在不同溶剂中的紫外可见光谱,见图1。其中,正己烷、甲醇作溶剂时,原生涤纶和再生涤纶的紫外可见光谱曲线几乎没有差别,说明鉴别效果较差;而四氢呋喃、乙酸乙酯作溶剂时有一定的鉴别效果,使用四氢呋喃时两者在320~380 nm处的透光度有一定区别,使用乙酸乙酯时的透光度则在波长280 nm左右有所不同,但这些波长范围的差别较小,不同的涤纶样品本身也存在个体差异,仅根据波长频段的差别进行鉴别的方法效果并不理想。二氯甲烷作溶剂时再生涤纶在500~680 nm有特征吸收峰,而原生涤纶吸收较少甚至几乎不吸收;同时在波长320~380 nm内,再生涤纶也有很强的吸收特征峰,且与原生涤纶差别较大。根据这两个波长频段可对涤纶样品进行有效鉴别,故选用二氯甲烷作为最佳萃取溶剂。

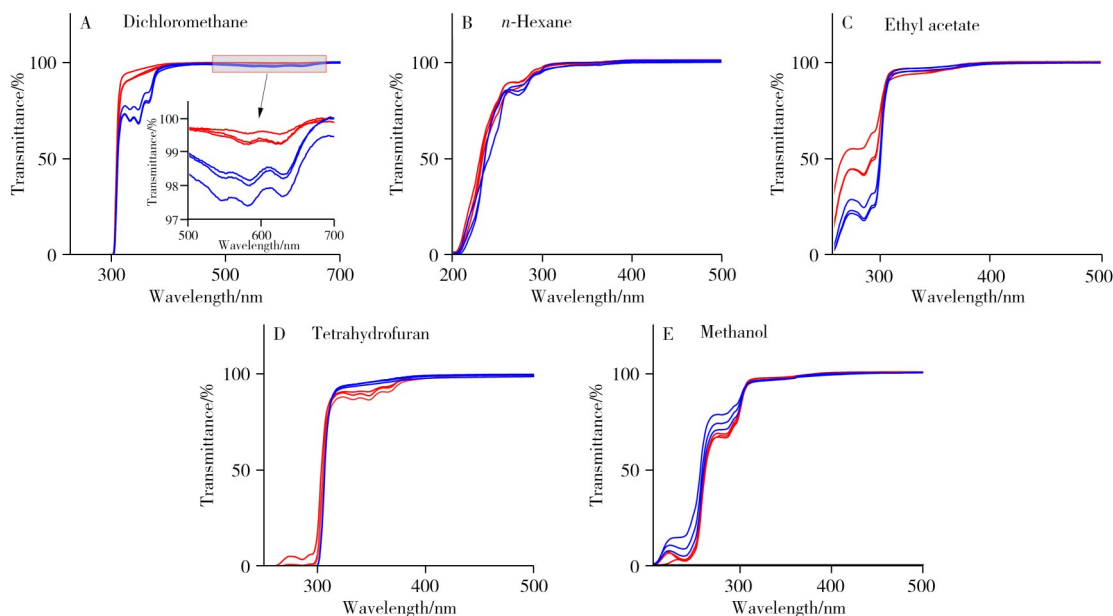


图1 不同溶剂对涤纶的萃取效果

Fig. 1 Extraction effects of different solvents on polyester
red line: vPET; blue line: rPET

2.1.2 不同超声时间对涤纶的萃取效果 对涤纶在二氯甲烷中超声不同时间后的紫外可见光谱考察结果显示:在1 h内,随着超声时间的延长,原生涤纶的紫外光谱图几乎无变化,超声2 h,原生涤纶的萃取率反而下降;而再生涤纶超声1 h后各个波长频段的紫外光吸收最多,鉴别效果最好,故选用超声1 h为最佳超声时间。

2.1.3 不同样品量对涤纶的萃取效果 实验发现,随着涤纶样品质量的增加,原生涤纶的光谱曲线表现出更高的均一性和稳定性,不同重量样品的曲线几乎完全重合,在400 nm以后波长范围内的透光度基本维持在100%左右;而再生涤纶的两个特征吸收峰的强度随着样品量的增加相应增强,这表明杂质或添加剂的含量与再生涤纶质量呈正相关,这种差异可能源于再生涤纶在回收加工过程中引入的杂质或结构变化。实验表明:样品量为1 g时鉴别效果最好。

2.2 再生和原生涤纶的UV-Vis分析

21种原生涤纶和32种再生涤纶经二氯甲烷萃取后超声1 h的紫外可见光谱图如图2所示,再生涤纶在500~680 nm和320~380 nm波长频段存在较强的吸收峰,可能与回收过程中PET瓶的功能性助剂残留有关,比如紫外线吸收剂(如苯并三唑类化合物等),这些添加剂通常含有芳香环或共轭结构,在紫外区(300~400 nm)具有特征吸收^[12]。原生涤纶生产中添加剂用量较少或未被反复加工,而再生涤纶因

物理法再生过程中多次熔融使添加剂分解或重新分布, 导致残留量更高。此外, 在再生涤纶生产过程中, 涤纶经高温熔融和机械剪切, 会导致分子链断裂, 生成含羰基($C=O$)或共轭双键的短链分子, 羰基化合物(如酯类氧化产物)在近紫外区(280~350 nm)有强吸收, 共轭双键的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁也会增强该波段的吸收。原生涤纶具有较高的结晶度和规整的分子链排列, 而再生涤纶在多次熔融后结晶度降低, 非晶区比例增加, 这样松散的结构在超声萃取时更易释放低聚物或氧化产物, 从而在 500~680 nm 表现出更强的吸收^[13]。

但是由于原生涤纶和再生涤纶的紫外可见光谱曲线具有其他很多相似的特征, 且存在个体差异, 仅靠紫外可见光谱曲线无法对再生涤纶和原生涤纶进行准确鉴别, 需结合化学计量学进行进一步鉴别与分析。

2.3 化学计量学分析

OPLS-DA 分析作为一种监督分离模型, 被用于进一步阐明样品之间的区别, 为了进一步比较原生涤纶和再生涤纶透光度之间的区别, 使用 SIMCA 对实验数据集矩阵建立 OPLS-DA 模型^[14]。如图 3A 所示, OPLS-DA 得分图显示再生涤纶与原生涤纶总体上存在明显差异, 说明模型具有良好的鉴别能力; 同时原生涤纶组内的差异较小, 而再生涤纶的组内差异相对显著。此外, 在该模型中, 拟合参数分别为 $R^2X(\text{cum})=0.677$ 、 $R^2Y(\text{cum})=0.927$ 和 $Q^2(\text{cum})=0.907$, 表明 OPLS-DA 模型具有良好的拟合和预测能力。

VIP 值常用于评价 OPLS-DA 模型中变量的贡献, 一般认为 $VIP > 1$ 的变量在鉴别分析中具有重要地位。图 3B 展示了所有波长的 VIP 值, 筛选出 $VIP > 1$ 的波长作为标记波长, 将 $VIP > 2$ 的波长作为高标准标记波长, 基于此标准, 共筛选出 80 个标记波长和 62 个高标准标记波长。

由于使用有监督的分离模型分析时容易产生过拟合现象, 为了评价并验证该模型的可靠性和有效性, 对其进行 200 次随机置换检验(图 3C), 左侧较密集处为置换检验结果, 右上(横纵坐标均接近 1 处)为初始 OPLS-DA 模型, 当 R^2 回归线截距小于 0.4, Q^2 回归线截距小于 0.05, 且两回归线斜率均大于 0 时, 认为 OPLS-DA 模型的拟合准确率和预测能力可以接受, 不存在过拟合。在垂直轴上, R^2 和 Q^2 回归线的截距分别为 0.061 4 和 -0.314, 且初始 OPLS-DA 模型的 R^2 和 Q^2 值高于各置换检验结果, 证明 OPLS-DA 模型是稳定且有效的, 不存在过拟合。

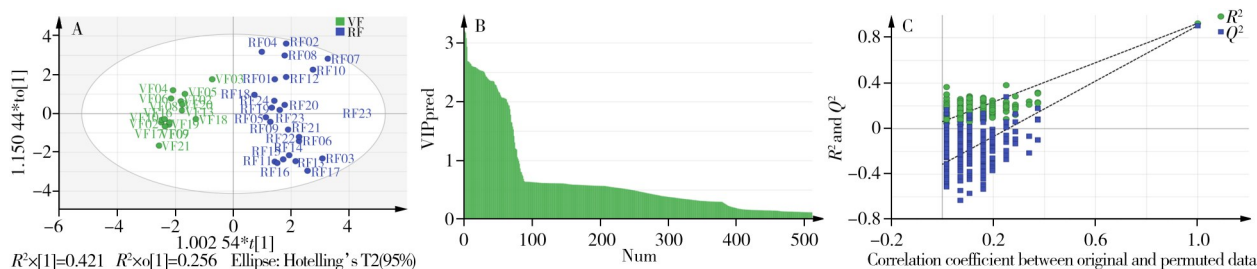


图3 OPLS-DA 得分图(A)、所有波长的VIP值(B)、200次置换检验验证结果(C)

Fig. 3 OPLS-DA score plot(A), VIP values for all wavelengths(B), verification results of 200 displacement tests(C)

PCA 模型是一种无监督的主成分分析模型, 可将多个变量压缩成主成分, 并在二维得分图上显示样本差异^[15-16]。基于所有波长对 16 种原生涤纶和 24 种再生涤纶建立的 PCA 得分图如图 4A 所示, 其中蓝色为再生涤纶样品, 绿色为原生涤纶样品, 主成分 1 和主成分 2 的累积贡献率分别达到 70.5%, 表明本实验的 PCA 模型能够较准确地反映大多数变量。结果显示此模型能够较好地解释再生涤纶样品与原生涤纶组间的差异, 但仍有少量再生涤纶有一定原生涤纶特征。为了进一步检验此模型对涤纶样品鉴别的效果, 随机抽取另外 8 种再生涤纶与 5 种原生涤纶样品作为测试样品, 基于测试样品与之前的样品建立 PCA 模型, 如图 4B 所示, 红色为再生涤纶(CSRF), 黄色为原生涤纶(CSVF), 结果表明测试的所

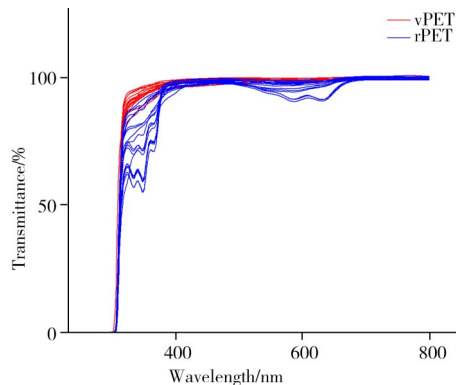


图2 原始紫外可见光谱曲线

Fig. 2 Original UV-Vis spectral curves

有原生涤纶被正确分类到原生区域, 8 个再生涤纶有 7 个样品被分类到再生区域, 分类准确率达 93.3%, 说明该模型能够较好地实现对再生涤纶与原生涤纶的区分。

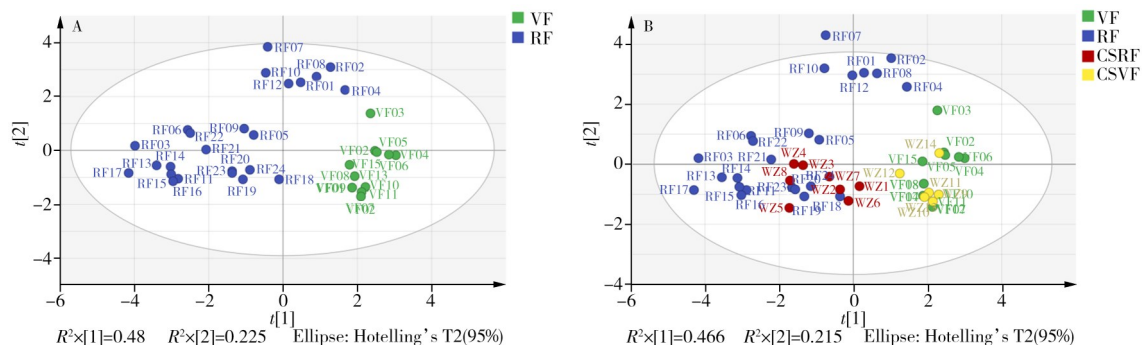


图 4 基于所有波长的 PCA 得分图(A)及测试样品的 PCA 得分图(B)

Fig. 4 PCA score plot based on all wavelengths(A) and PCA score chart of test sample(B)

3 结 论

本研究通过优化紫外可见光谱检测条件, 结合化学计量学方法, 成功实现了再生涤纶与原生涤纶的高效鉴别。实验表明, 二氯甲烷作为萃取溶剂可显著增强再生涤纶在 500~680 nm 和 320~380 nm 波段的特征吸收峰, 这可能是因为再生涤纶含有残留的紫外线吸收剂或分子结构发生了变化。化学计量学分析中, OPLS-DA 模型表现出优异的分类性能($R^2Y=0.927$, $Q^2=0.907$), 且置换实验证实其无过拟合风险; PCA 模型对测试样本的分类准确率达 93.3%, 进一步验证了方法的可靠性。相较于传统高效液相色谱法(HPLC), 本方法具有样品前处理简单、检测速度快及成本低等优势, 适用于大批量样本的快速筛查。然而, 再生涤纶的个体差异和混合纺织样品可能影响模型准确性, 未来需要采集更多不同样本优化模型。本研究为再生涤纶的鉴别提供了一种高效、环保的方法, 对推动废旧纺织品循环利用具有重要意义。

参考文献:

- [1] González-Fuenzalida R A, Campíns-Falcó P. J. *Clean. Prod.*, **2024**, 435: 140627.
- [2] Gu Q. *Light Textile Ind. Technol.* (顾青. 轻纺工业与技术), **2024**, 53(1): 52-56.
- [3] Zhu F, Huang Z X. *Chin. Fib. Inspect.* (朱峰, 黄宗雄. 中国纤检), **2023**, (1): 80-83.
- [4] Shao W W, Zhang L L, Wei R, Feng X M, Zhou M, Jiang F F. *Plast. Packag.* (邵卫卫, 章丽丽, 卫荣, 冯秀梅, 周敏, 姜方方. 塑料包装), **2022**, 32(3): 43-46.
- [5] Wang B, Li L L, Wang Y, Men J. *Fine Spec. Chem.* (王宾, 李利利, 王媛, 门靖. 精细与专用化学品), **2023**, 31(10): 65-67.
- [6] T/CCFA 0013-2024. Determination of Intermediate Phthalic Acid Content in Recycled Polyethylene Terephthalate (rPET) by Gas Chromatography. China Chemical Fiber Industry Association (气相色谱法测定再生聚对苯二甲酸乙二醇酯(rPET)中的中间体邻苯二甲酸含量. 中国化学纤维工业协会).
- [7] GB/T 39026-2020. Identification Method of Recycled Polyester(PET) Fiber. State Administration for Market Regulation (循环再利用聚酯(PET)纤维鉴别方法. 国家市场监督管理总局).
- [8] Fu C F, Li H J, Lu X Q. *Synth. Fiber China* (付昌飞, 李红杰, 陆秀琴. 合成纤维), **2019**, 48(6): 39-45.
- [9] Fu C F, Li H J, Lu X Q. *Synth. Fiber China* (付昌飞, 李红杰, 陆秀琴. 合成纤维), **2019**, 48(7): 43-48.
- [10] Zhang J Z, Li J, Shao D L, Yao B B, Jiang J S. *Chin. J. Chromatogr.* (张居舟, 李静, 邵栋梁, 姚帮本, 蒋俊树. 色谱), **2012**, 30(2): 190-195.
- [11] Li L, Jiang N N, Li S H, Jiang J, Zhang X K. *Shoes Technol. Design* (李俐, 姜楠楠, 李少华, 逢婧, 张锡科. 鞋类工艺与设计), **2024**, 4(20): 5-7.
- [12] Chen W G, Dai J J, Wang Z Y, Meng Z C, Cui Z H. *J. Text. Res.* (陈维国, 戴瑾瑾, 汪智勇, 孟照成, 崔志华. 纺织学报), **2009**, 30(6): 80-85.
- [13] Li H, Wu X, Wu S, Chen L, Kou X, Zeng Y, Li D, Lin Q, Zhong H, Hao T, Dong B, Chen S, Zheng J. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 436: 129116.
- [14] Hao T Y, Lin Q B, Zhong H N, Dong B, Kou X X, Chen Z F, Ye Z K, Wang Z W. *J. Instrum. Anal.* (郝天英, 林勤保, 钟怀宁, 董犇, 寇筱雪, 陈智峰, 叶智康, 王志伟. 分析测试学报), **2022**, 41(10): 1447-1458.
- [15] Lu C H, Xu L H, Huang X Y, Pei D, Di D L. *J. Food Saf. Qual.* (卢聪慧, 胥玲花, 黄新异, 裴栋, 邸多隆. 食品安全质量检测学报), **2023**, 14(5): 130-137.
- [16] Fu C F, Lu X Q, Shen S H. *Synth. Fiber China* (付昌飞, 陆秀琴, 申世红. 合成纤维), **2016**, 45(7): 38-44.

(责任编辑: 盛文彦)