

### 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

Biodegradable plastics products - Rapid test method using infrared / Raman  
fingerprint spectra

2020 - 12 - 18 发布

2021 - 01 - 15 实施

---

# 目 次

前言 .....	II
引言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语与定义 .....	1
4 原理 .....	1
5 红外光谱 .....	1
5.1 试剂 .....	1
5.2 仪器与设备 .....	1
5.3 分析步骤 .....	1
6 拉曼光谱 .....	3
6.1 试剂 .....	3
6.2 仪器与设备 .....	3
6.3 分析步骤 .....	3
7 结果分析 .....	4
8 质量控制 .....	5
9 检测报告 .....	5
附录 A (资料性附录) 常见全生物降解塑料原料的红外光谱图 .....	7
附录 B (资料性附录) 常见全生物降解塑料原料的拉曼光谱图 .....	13

## 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》给出的规则起草。

本文件由海南省市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：海南省产品质量监督检验所、中国科学院理化技术研究所、北京市理化分析测试中心。

本文件主要起草人：吴毓炜、黄艳、赵宏亮、季君晖、卢波、林塬、汤苗、吴思怡、罗腾、谭若冰、魏晓晓、刘伟丽、崔芑、白云、张梅、王大海、高峡

## 引 言

海南省于2020年5月14日发布并于7月1日起实施的《全生物降解塑料制品 通用技术要求》中规定，在海南省生产和销售的全生物降解塑料制品均要求在商品包装上标注电子监管码（二维码）。电子监管码由生产经营者经由海南省全生物降解塑料制品信息平台申请，不同成分比例的全生物降解塑料制品应当申请使用不同的电子监管码，其包装上的二维码相当于全生物降解塑料制品的“身份证”。登录海南省全生物降解塑料制品信息平台后，可查看相应的全生物降解制品的成分信息和相应的光谱指纹图谱。

本文件提供的基于电子监管光谱指纹图谱法为定性分析方法，比较所测制品的光谱图谱与电子监管光谱指纹图谱的一致性，作为所测制品与电子监管光谱指纹图谱对应的制品是否成分比例相同的参考依据。本文件的制定，将为全生物降解塑料制品质量监督检验的初步筛查工作提供技术手段。

本文件提供的方法并非定量分析方法，如需对全生物降解塑料制品的成分和比例进行测定，应选用其它合适的全生物降解塑料制品的检测方法标准。

# 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

## 1 范围

本文件描述了通过对比全生物降解塑料制品的红外光谱图、拉曼光谱图与电子监管光谱指纹图谱一致性的方式，快速、定性检测全生物降解塑料制品的方法。

本文件适用于薄膜、袋、餐饮具等全生物降解塑料制品的快速检测，不适用于黑色的全生物降解塑料制品。

## 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。

DB46/T 505 全生物降解塑料制品 通用技术要求

## 3 术语与定义

DB46/T 505中规定的术语和定义适用于本文件。

## 4 原理

以红外光谱图和拉曼光谱图作为全生物降解塑料制品成分和比例鉴定的光谱指纹图谱，相同成分比例的全生物降解塑料制品的图谱应具有有一致性。根据电子监管光谱指纹图谱提供的信息，如谱峰的位置、谱峰的数目、谱峰的相对强度和形状等，对比所测制品的红外光谱图、拉曼光谱图与相应的电子监管指纹图谱的一致性。

## 5 红外光谱

### 5.1 试剂

无水乙醇：分析纯。

### 5.2 仪器与设备

#### 5.2.1 傅里叶变换红外光谱仪

波长范围覆盖4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ，配有衰减全反射附件（ATR）。

#### 5.2.2 热压机

压力范围覆盖0~8000 MPa，可控温度不低于300  $^{\circ}\text{C}$ ，温度精度为 $\pm 5$   $^{\circ}\text{C}$ 。

### 5.3 分析步骤

### 5.3.1 试样处理

选取塑料制品上3个洁净、褶皱较少、无印刷油墨和胶黏剂的部位分别进行红外光谱测试。

当制品为均匀材质且厚度小于10 μm时，通过折叠增加试样厚度到10 μm以上，再选取3个部位分别进行测试。

当制品为多层复合膜时，需根据制品的成分选择合适的制样温度，通过热压机加热到制样温度，制成厚度为10 μm~20 μm、面积不小于4 mm×4 mm的试样，每个制品制备3个试样，分别进行测试。应将热压机上接触到试样的部位在每次使用前用无水乙醇擦拭干净并晾干。常见全生物降解塑料的参考制样温度见表1。

当制品为纸塑制品，选取制品的塑料层上3个部位分别进行测试。

当制品体积较大或形状不规则时，裁取厚度大于10 μm、面积不小于4 mm×4 mm的3个试样分别进行测试。

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

表1 常见全生物降解塑料的参考制样温度

名称	参考制样温度（℃）
聚对苯二甲酸/己二酸/丁二酯（PBAT）	160
聚乳酸（PLA）	200
聚乙交酯（PGA）	260
聚丁二酸丁二酯（PBS）	180
聚丁二酸/己二酸丁二酯（PBSA）	180
聚己内酯（PCL）	70
聚-3-羟基丁酸酯（PHB）	180
聚-3-羟基丁酸/戊酸酯（PHBV）	180
聚对二氧环己酮（PPDO）	180
聚碳酸亚丙酯（PPC）	180
醋酸纤维素（CA）	260

### 5.3.2 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：

- a) 采集模式设置为“反射模式”；
- b) 分辨率设置为4 cm<sup>-1</sup>；
- c) 扫描次数设置为32次；
- d) 检测器光谱扫描范围设置为4000~400 cm<sup>-1</sup>；
- e) 保存的数据格式设置为.TXT 格式。

### 5.3.3 常见全生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰

常见的全生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰如表2所示，红外光谱图参见附录A。

表 2 常见全生物降解塑料原料的红外光谱主要特征峰

名称	特征峰 (cm <sup>-1</sup> )								
PBAT	2951	1711	1465	1268	1164	1102	1017	874	728
PLA	2997	1750	1453	1383	1358	1180	1128	1083	1042
PGA	2957	1738	1412	1150	1080				
PBS	2945	1714	1326	1207	1150	1044			
PBSA	2945	1714	1425	1327	1311	1262	1151	1044	
PCL	2952	1723	1463	1368	1258	1162	1065	958	734
PHB	2933	1720	1501	1379	1276	1179	1130	1013	978
PHBV	2918	1719	1379	1275	1226	1178	1130	1043	978
PPDO	2927	1718	1455	1258	1175	1091	1020	727	
PPC	2921	1756	1713	1453	1268	1181	1083	728	
CA	2944	1734	1462	1365	1222	1160	1033		

## 6 拉曼光谱

### 6.1 试剂

无水乙醇：分析纯。

### 6.2 仪器与设备

实验室或手持式拉曼光谱仪，激发光源波长1064 nm，光谱范围覆盖2000~400 cm<sup>-1</sup>。

### 6.3 分析步骤

#### 6.3.1 试样处理

##### 6.3.1.1 实验室拉曼光谱仪

6.3.1.1.1 选取塑料制品上3个洁净、褶皱较少、无印刷油墨和胶黏剂的部位进行拉曼光谱测试。

6.3.1.1.2 对于厚度小于0.1 mm的制品，通过折叠增加样品厚度到0.1 mm以上，再选取3个部位分别进行测试。

6.3.1.1.3 对于纸塑制品，选取制品的塑料层上3个部位分别进行测试。

6.3.1.1.4 对于发泡材料，通过压实获得较致密的试样，每个制品制备3个试样，分别进行测试。

6.3.1.1.5 当制品体积较大或形状不规则时，裁取厚度大于0.1 mm、面积不小于4 mm×4 mm、表面较平整的3个试样分别进行测试。

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

##### 6.3.1.2 手持式拉曼光谱仪

6.3.1.2.1 选取塑料制品上3个洁净、褶皱较少、无印刷油墨和胶黏剂的部位进行拉曼光谱测试。

6.3.1.2.2 对于厚度小于0.1 mm的制品，通过折叠增加样品厚度到0.1 mm以上，再选取3个部位分别进行测试。

6.3.1.2.3 对于纸塑制品，选取制品的塑料层上3个部位分别进行测试。

- 6.3.1.2.4 对于发泡材料，通过压实获得较致密的试样，每个制品制备3个试样，分别进行测试。
- 6.3.1.2.5 对于不洁净的测试部位或试样，需在测试前将测试部位或试样用无水乙醇擦拭干净并晾干。

## 6.3.2 样品测试

### 6.3.2.1 实验室拉曼光谱仪

拉曼光谱仪开启后，自动进行初始化，设置仪器参数如下：

- a) 激光功率设置为50~350 mW，信号采集时间设置为5~20 s；
- b) 检测器光谱扫描范围设置为2000~400  $\text{cm}^{-1}$ ；
- c) 保存的数据格式设置为.TXT 格式。

### 6.3.2.2 手持式拉曼光谱仪

拉曼光谱仪开启后，自动进行初始化，设置仪器参数如下：

- a) 激光功率设置为200~350 mW，信号采集时间设置为3~10 s；
- b) 检测器光谱扫描范围设置为2000~400  $\text{cm}^{-1}$ ；
- c) 保存的数据格式设置为.TXT 格式。

## 6.3.3 常见全生物降解塑料原料的拉曼光谱主要特征峰

常见的全生物降解塑料原料的拉曼光谱主要特征峰如表3所示，拉曼光谱图参见附录B。

表3 常见全生物降解塑料原料的拉曼光谱主要特征峰

名称	特征峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )								
PBAT	1708	1603	1442	1272	1096	853	634		
PLA	1771	1611	1457	1299	1135	1053	880	413	
PGA	1774	1432	1246	1088	1000	896			
PBS	1720	1423	1296	1089	959	858			
PBSA	1722	1430	1300	1092	963	864			
PCL	1727	1612	1446	1300	1089	917			
PHB	1722	1452	1398	1359	1057	844	710	611	446
PHBV	1723	1451	1399	1361	1259	1058	845	613	447
PPDO	1715	1610	1451	1294	1104	871	643		
PPC	1714	1609	1451	1295	1103	875	642		
CA	1737	1455	1374	1264	1086	914	660		

## 7 结果分析

7.1 根据电子监管光谱指纹图谱提供的信息，对比样品的红外光谱图、拉曼光谱图与相应的指纹图谱的一致性。相同成分比例的全生物降解塑料制品的红外光谱图和拉曼光谱图均应具有一致性。

7.2 对样品图谱和指纹图谱进行一致性分析时，应同时考虑谱峰的位置、谱峰的数目、谱峰的相对强度和形状等。不可避免的是，试验条件和仪器特性的微小变化均可能会引起光谱图的微小差别，不同时间、不同仪器获得的光谱图可能其谱峰的位置和高度也不同。注意，表2和表3给出的特征峰需与指纹图谱结合使用。在进行一致性分析时，利用仪器自带的分析软件对样品图谱和指纹图谱进行相关性（匹



配度)分析的结果可以作为参考。有经验的分析人员可根据图谱的谱峰信息和相关度(匹配度)分析结果,判断样品图谱和指纹图谱的一致性。

7.3 对于分析结果为不一致的样品,可用其它方法进行成分比例的定量测定。

## 8 质量控制

对制品的3个不同部位或制备得到的3个试样分别进行测试,对3次测试结果使用光谱分析软件进行相关度(匹配度)分析,若相关度(匹配度)均在95%以上视为合格,若相关性(匹配度)低于95%,则应查找原因重新测试至合格为止。

## 9 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) 检测单位、人员、日期;
- c) 样品来源;
- d) 样品的详细描述,包括厂家、样品编号、生产批号和样品形态;
- e) 检测方法;
- 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。

附 录 A  
(资料性附录)  
常见全生物降解塑料原料的红外光谱图

测试条件如下:

测试仪器: 傅里叶变换红外光谱仪; 采集模式: 反射模式; 分辨率:  $4\text{ cm}^{-1}$ ; 扫描次数: 32次; 扫描范围:  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

PBAT原料的红外光谱图见图A.1。

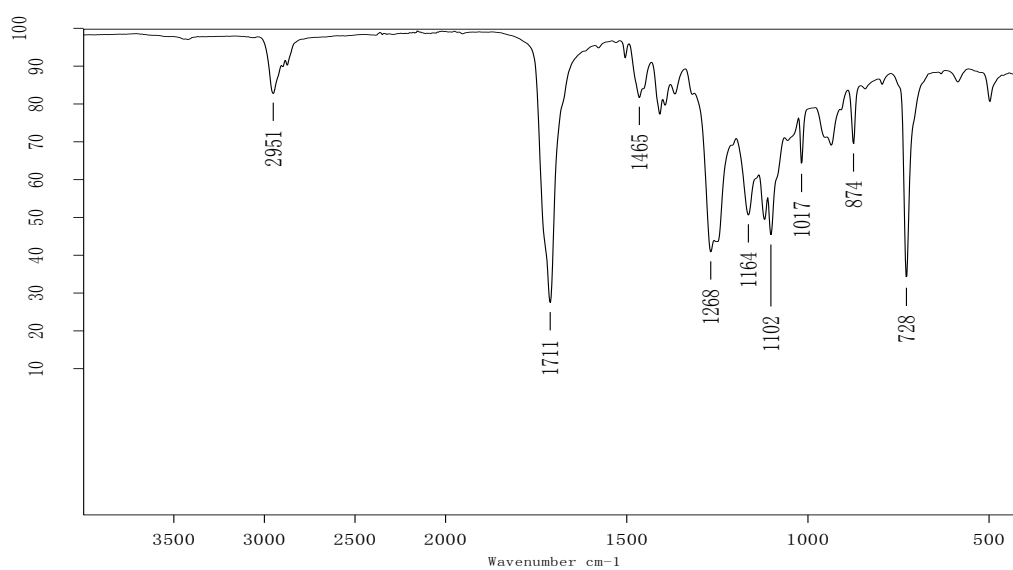


图 A. 1 PBAT 的红外光谱图

PLA原料的红外光谱图见图A.2。

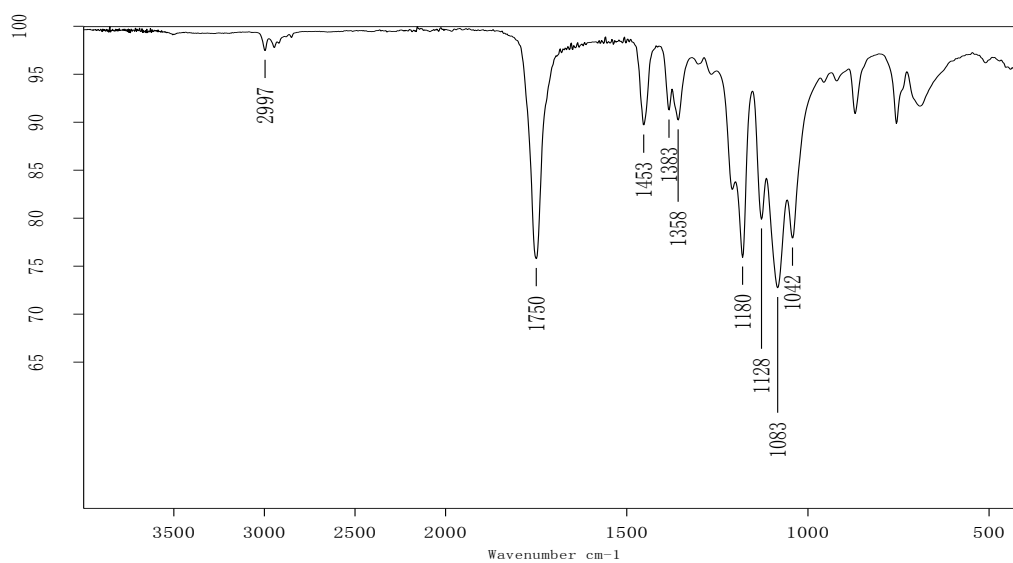


图 A. 2 PLA 的红外光谱图

PGA原料的红外光谱图见图A.3。

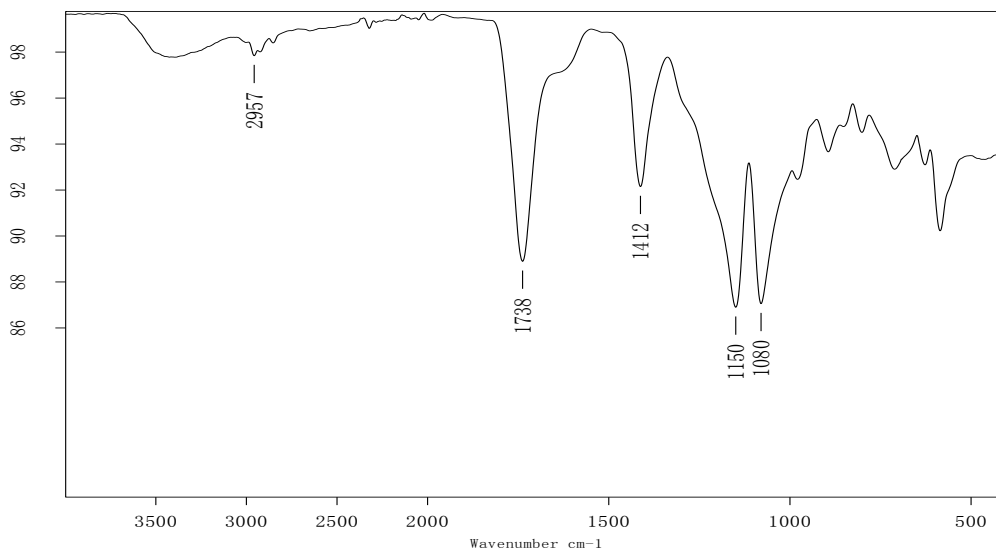


图 A. 3 PGA 的红外光谱图

PBS原料的红外光谱图见图A.4。

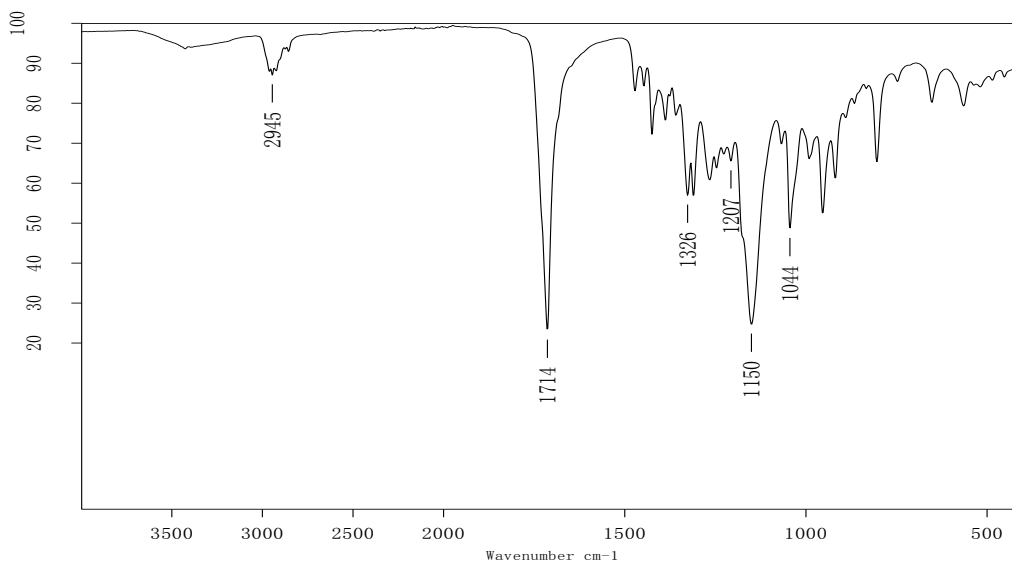


图 A. 4 PBS 的红外光谱图

PBSA原料的红外光谱图见图A.5。

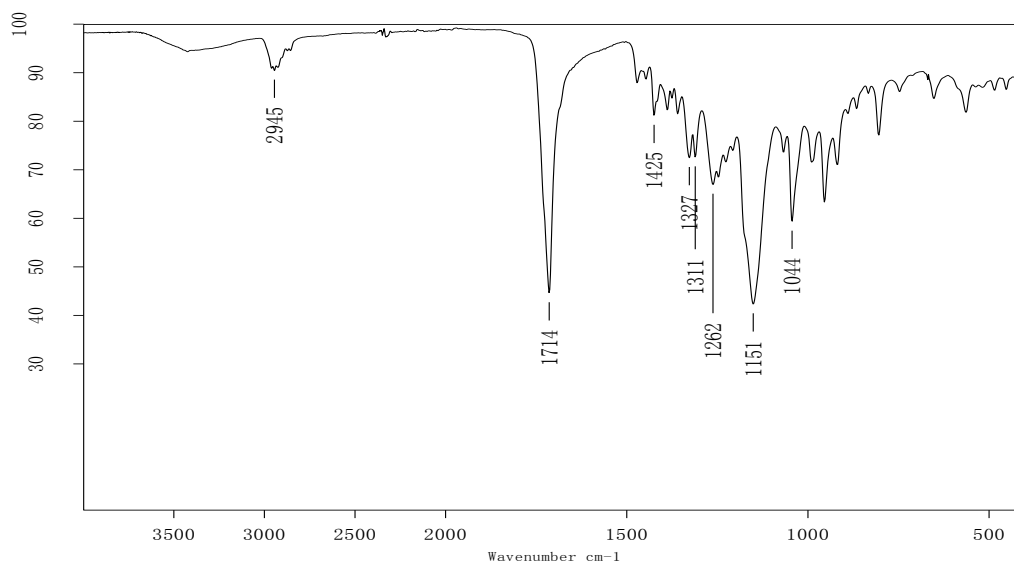


图 A. 5 PBSA 的红外光谱图

PCL原料的红外光谱图见图A.6。

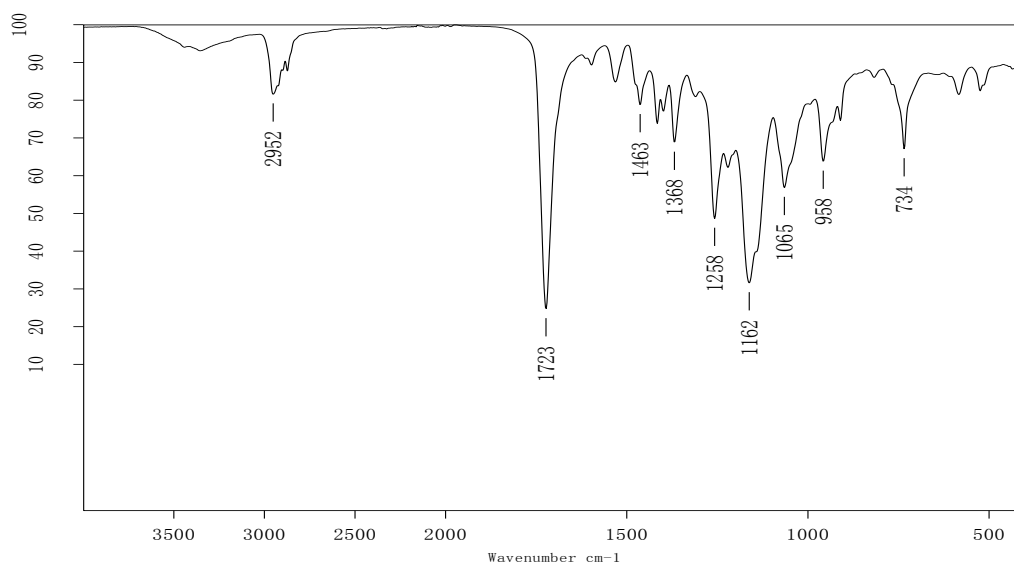


图 A. 6 PCL 的红外光谱图

PHB原料的红外光谱图见图A.7。

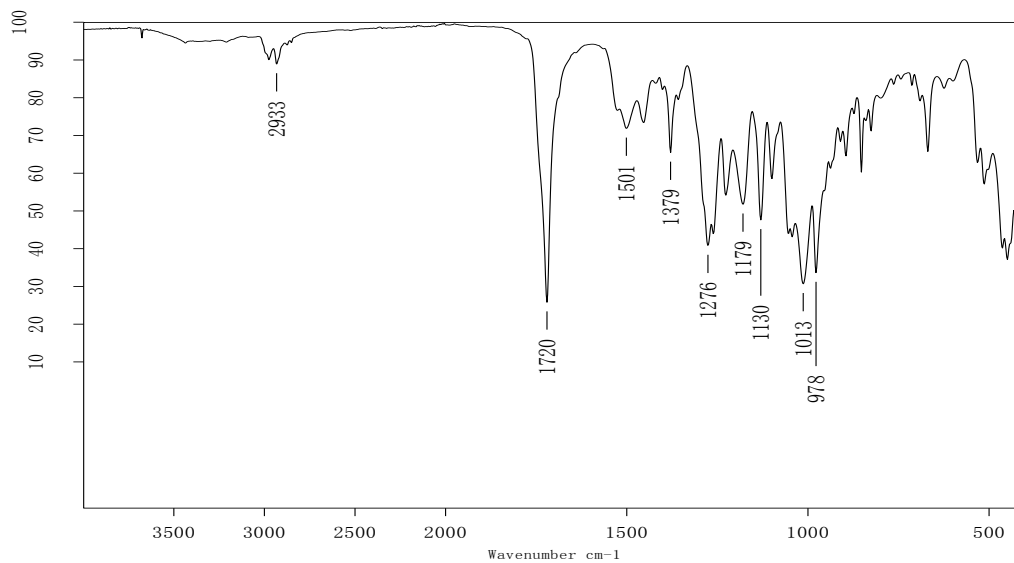


图 A. 7 PHB 的红外光谱图

PHBV原料的红外光谱图见图A.8。

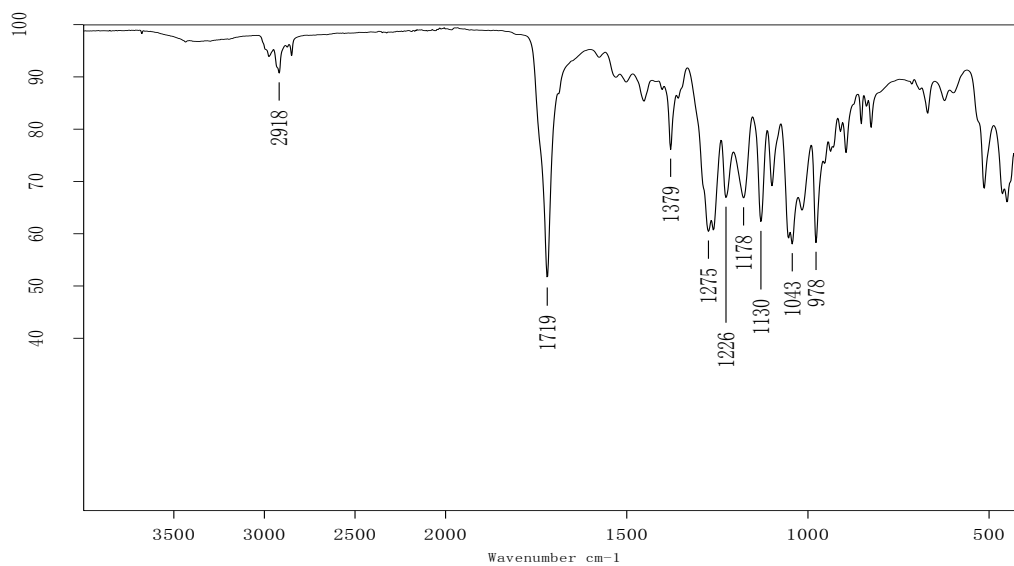


图 A. 8 PHBV 的红外光谱图

PPDO原料的红外光谱图见图A.9。

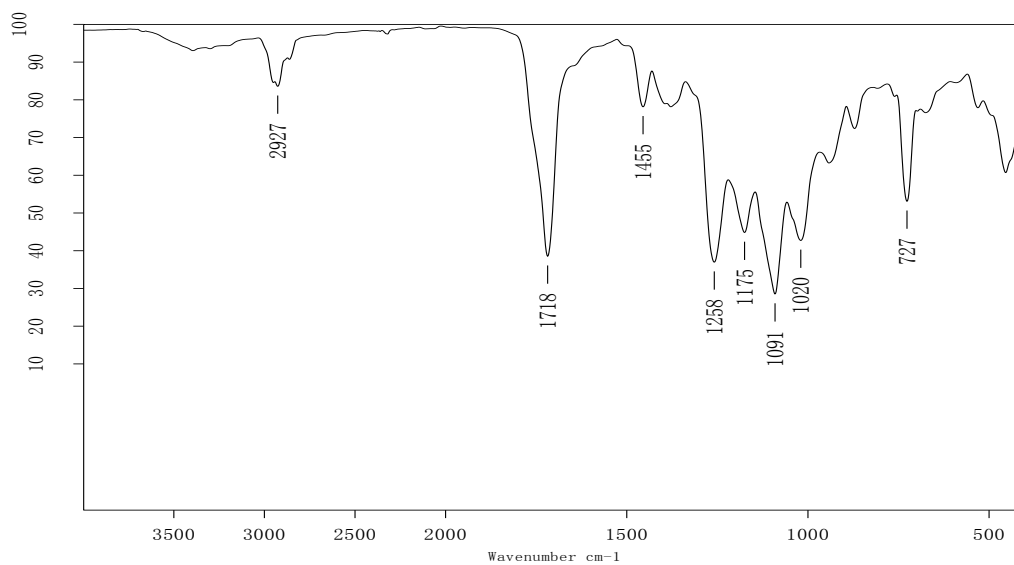


图 A. 9 PPDO 的红外光谱图

PPC原料的红外光谱图见图A.10。

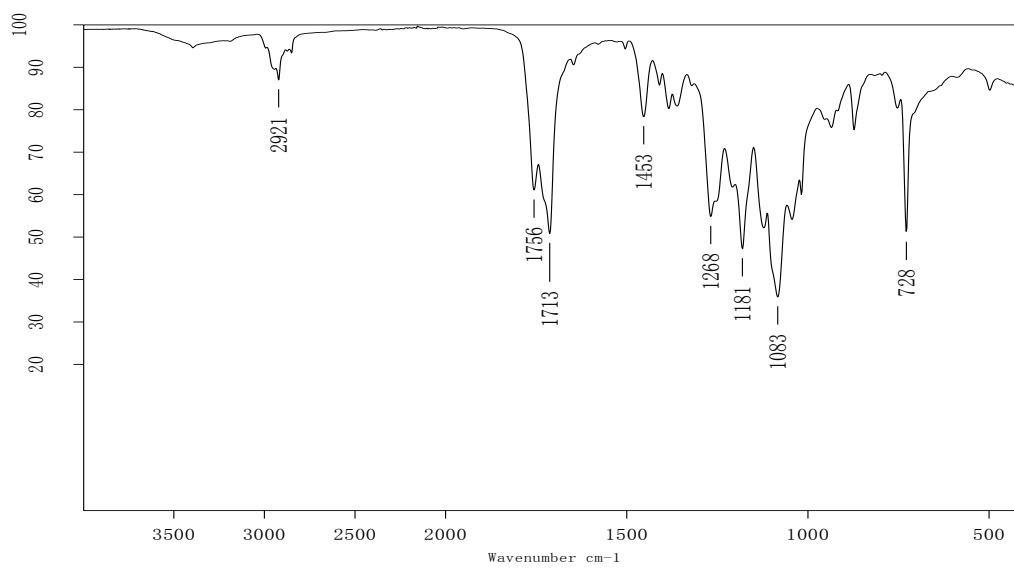
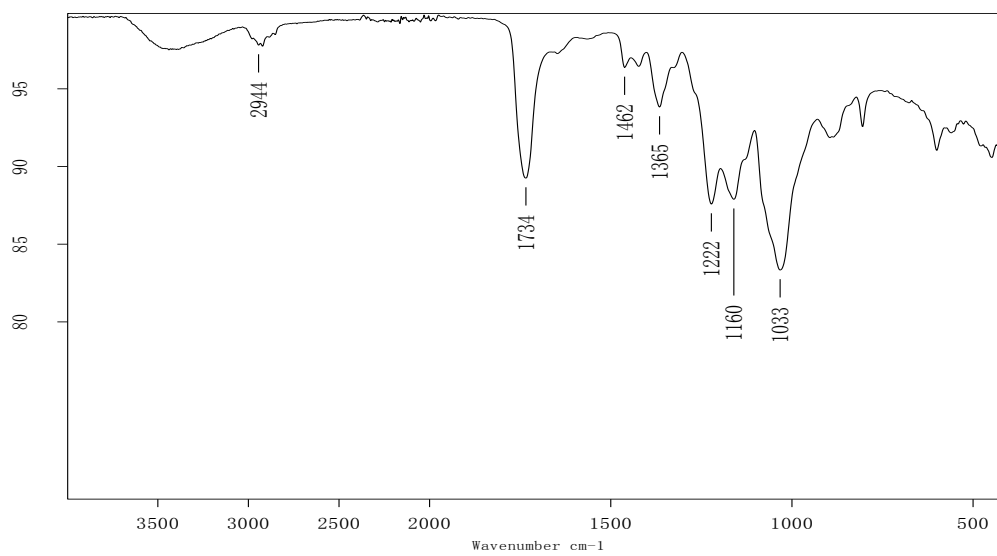


图 A. 10 PPC 的红外光谱图

CA原料的红外光谱图见图A.11。



图A.11 CA的红外光谱图

附 录 B  
(资料性附录)  
常见全生物降解塑料原料的拉曼光谱图

测试条件如下：

测试仪器：激光共聚焦显微拉曼光谱仪；激发光源：1064 nm；激光功率：250 mW；光谱采集范围：20 s；光谱范围：2000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

PBAT原料的拉曼光谱图见图B.1。

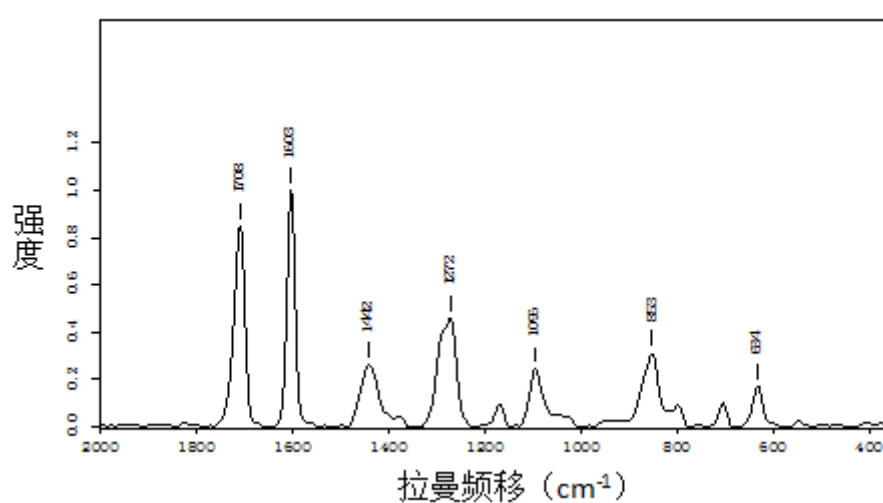


图 B.1 PBAT 的拉曼光谱图

PLA原料的拉曼光谱图见图B.2。

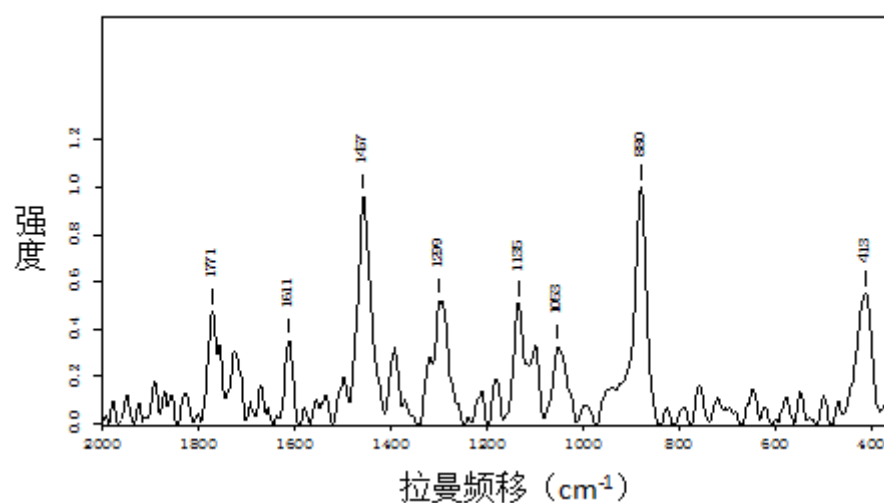


图 B.2 PLA 的拉曼光谱图



PGA原料的拉曼光谱图见图B.3。

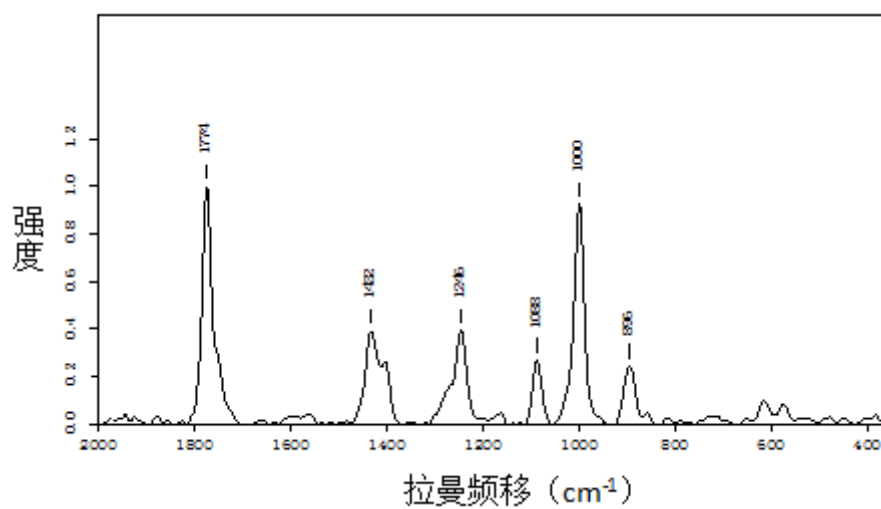


图 B. 3 PGA 的拉曼光谱图

PBS原料的拉曼光谱图见图B.4。

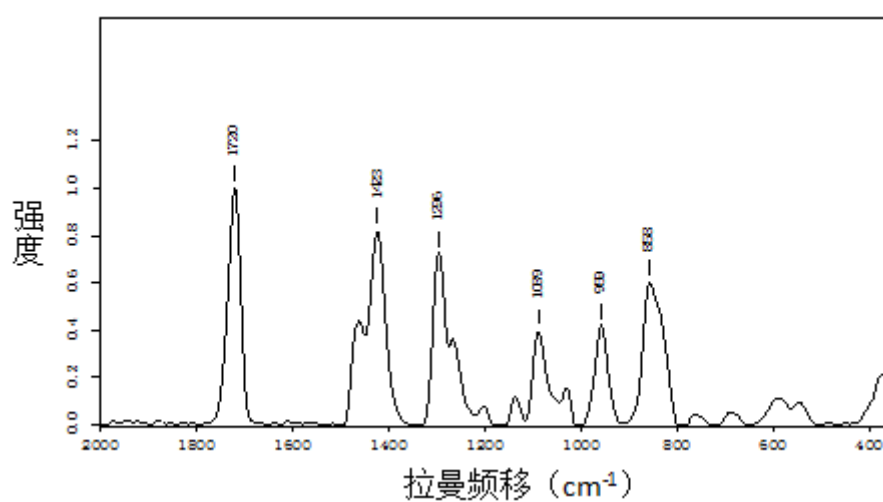


图 B. 4 PBS 的拉曼光谱图

PBSA原料的拉曼光谱图见图B.5。

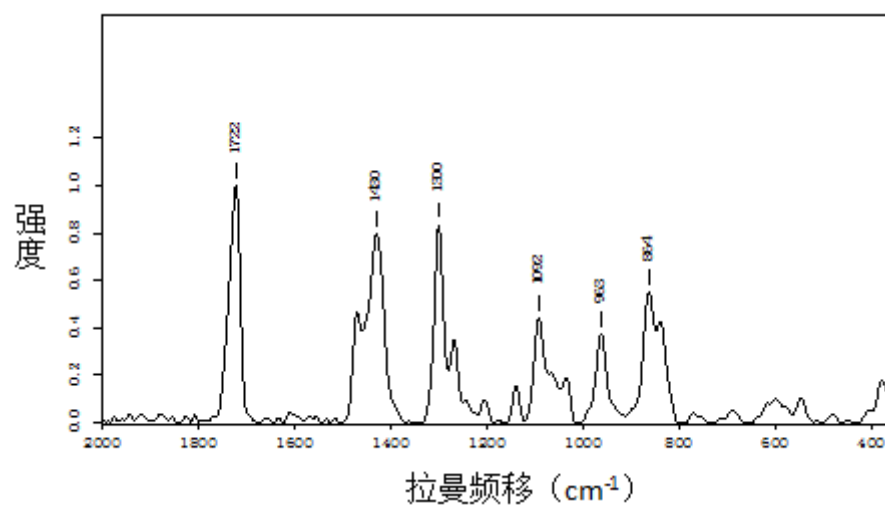


图 B. 5 PBSA 的拉曼光谱图

PCL原料的拉曼光谱图见图B.6。

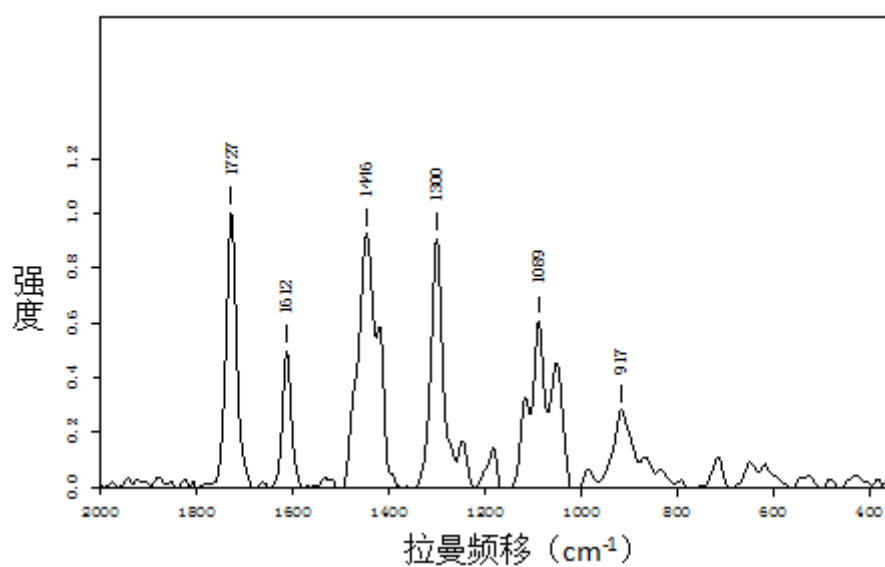


图 B. 6 PCL 的拉曼光谱图

PHB原料的拉曼光谱图见图B.7。

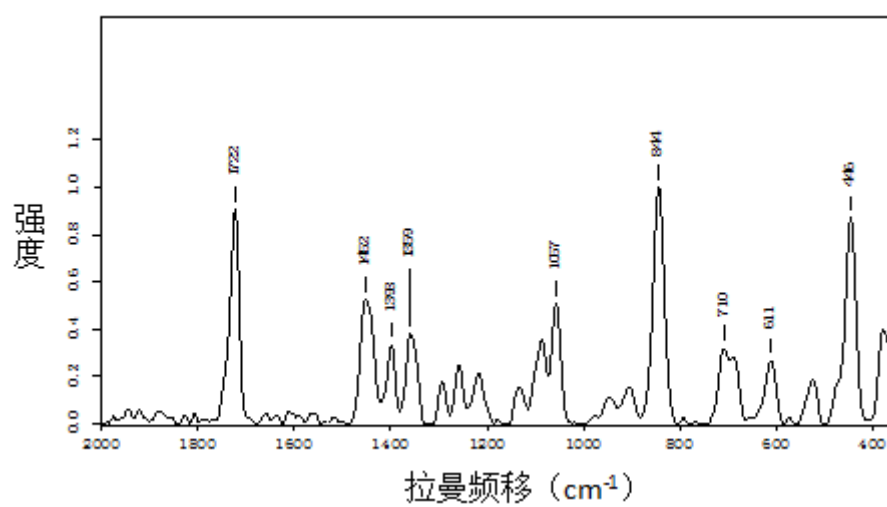


图 B.7 PHB 的拉曼光谱图

PHBV原料的拉曼光谱图见图B.8。

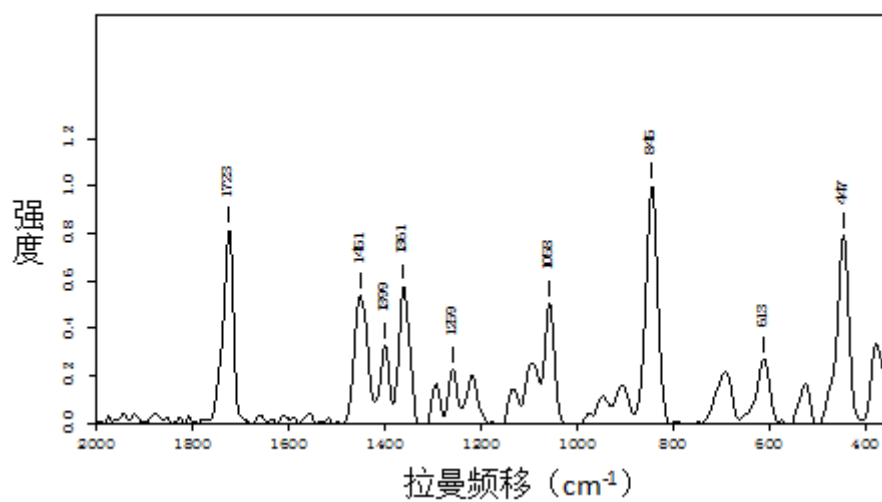


图 B.8 PHBV 的拉曼光谱图

PPDO原料的拉曼光谱图见图B.9。

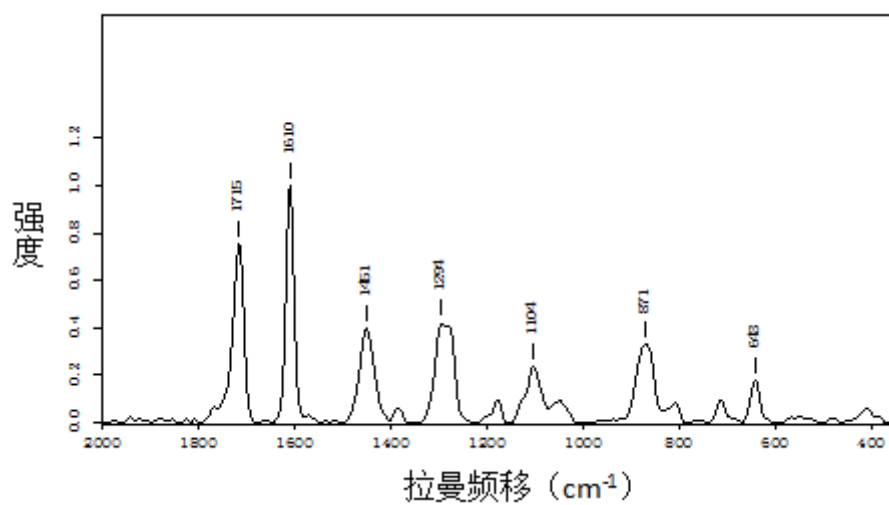
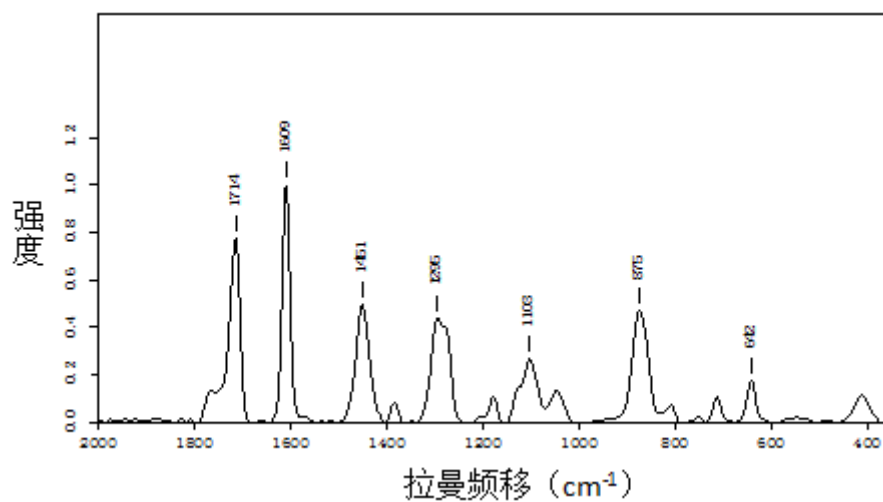


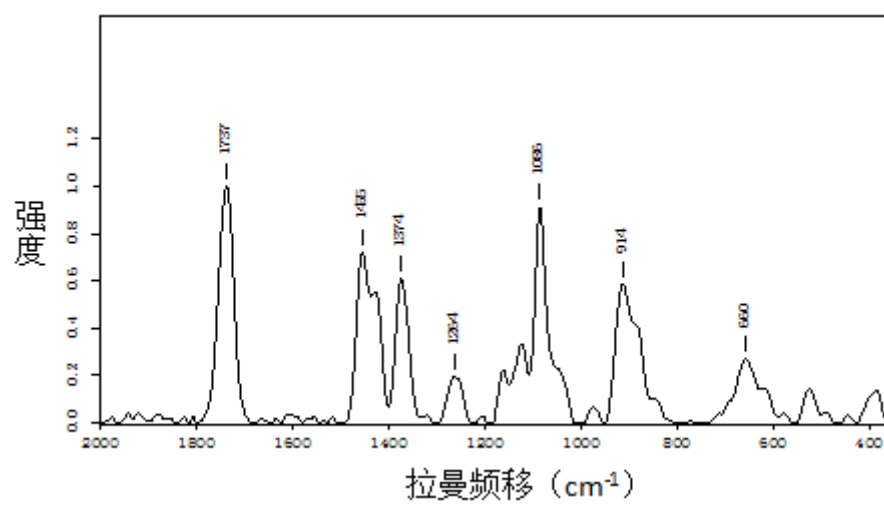
图 B. 9 PPDO 的拉曼光谱图

PPC原料的拉曼光谱图见图B.10。



B. 10 PPC 的拉曼光谱图

CA原料的拉曼光谱图见图B.11。



图B.11 CA的拉曼光谱图