



中华人民共和国国家标准

GB/T 35821—2018

生物质/塑料复合材料生物质含量测定方法

Determination of biomass content in biomass/plastic composites

2018-02-06 发布

2018-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家林业局提出。

本标准由全国林业生物质材料标准化技术委员会(SAC/TC 416)归口。

本标准起草单位：中国林业科学研究院木材工业研究所、清华大学、华南农业大学、云南正邦科技有限公司、黄河三角洲京博化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：李改云、秦特夫、周群、黄洛华、王清文、刘定文、姚刚、邹献武、劳万里。



生物质/塑料复合材料生物质含量测定方法

1 范围

本标准规定了傅立叶变换红外光谱法测定生物质/塑料复合材料中生物质含量的术语和定义、原理、试剂、仪器设备、仪器安装环境条件、取样、测定、结果处理和表述、试验报告。

本标准适用于以木质或其他纤维素基生物质和热塑性塑料(PP 和 PE)为主要原料,经挤出、注塑和压延等方式加工成型的未发泡复合材料中生物质含量的测定,生物质含量的测定范围为 30%~60%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 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

3 术语和定义

GB/T 24895—2010 和 GB/T 29858—2013 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

样品集 sample collection

具有代表性的、基本覆盖相关组分含量范围的样品集合。

[GB/T 24895—2010, 定义 3.7]

3.2

校正模型 calibration model

表达一组样品的成分浓度或性质与其光谱之间关联关系的数学表达式。

[GB/T 29858—2013, 定义 3.2]

3.3

校正样品 calibration samples

用于建立校正模型的样品,其成分浓度或性质数据已知。

[GB/T 29858—2013, 定义 3.3]

3.4

验证样品 validation samples

用来验证模型性能的样品,其成分浓度或性质数据已知。

[GB/T 29858—2013, 定义 3.6]

3.5

未知样品 unknown samples

其成分浓度或性质数据未知的样品。

[GB/T 29858—2013, 定义 3.12]

3.6

标准值 reference values

校正或验证样品的生物质含量配制值。

3.7

预测值 estimate values

用校正模型和样品的红外光谱计算所得到的样品生物质含量。

3.8

预测标准偏差 standard error of prediction; SEP

验证样品的红外光谱法预测值与其标准值之间残差的标准差。预测标准偏差按式(1)计算:

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i - \text{Bias})^2}{n - 1}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\hat{y}_i$ ——验证样品 i 的预测值;

y_i ——验证样品 i 的标准值;

n ——验证样品数;

Bias ——偏差,即残差的平均值, $\text{Bias} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i$;

d_i ——残差,即样品 i 的预测值与其标准值的差值。

3.9

决定系数 determination coefficient

R^2

验证样品的预测值与其标准值之间相关系数的平方。决定系数按式(2)计算:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\hat{y}_i$ 、 y_i 和 n ——同 3.8;

$\bar{y}$ ——标准值的平均值。

4 原理

基于物质吸光度与该物质的浓度呈线性关系的朗伯比尔定律,建立红外光谱测定生物质/塑料复合材料中生物质含量的方法。配制一组具有代表性生物质含量变化范围的校正样品和验证样品,样品用溴化钾压片后测定其红外吸收光谱,对红外吸收光谱进行去噪和波长选择预处理后,采用偏最小二乘法将校正样品的红外吸收光谱和生物质含量进行关联,建立校正模型。利用校正模型和验证样品的红外吸收光谱计算验证样品的生物质含量,并与验证样品的生物质含量标准值比对,验证校正模型的有效性。通过测定未知样品的红外吸收光谱,利用校正模型即可计算出未知样品的生物质含量。

5 试剂

溴化钾:优级纯或光谱纯。

6 仪器设备

傅立叶变换红外光谱仪:波数范围 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$,仪器分辨率优于 4 cm^{-1} ,基线噪声 $6\,000:1\sim 2\,000:1$,基线倾斜 $0.1\%\text{T}\sim 0.5\%\text{T}$,透过率准确度 $0.1\%\text{T}$,透过率重复性 $0.1\%\text{T}\sim 0.5\%\text{T}$,吸光度重复性 <0.005 。红外光谱仪配备的软件具有红外光谱数据的收集、存储、加工等功能,化学计量学软件具有红外光谱数据的存储、加工、偏最小二乘法(PLS1)建模与验证以及预测未知样品浓度或性质等功能。

7 仪器安装环境条件

- 7.1 仪器应安装在清洁无尘、无震动、无电磁干扰、无腐蚀性气体的实验室内。
- 7.2 应尽量避免日光的直接照射,室内温度应控制在 $18\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,相对湿度小于 60% 。
- 7.3 配备稳压电源,电压稳定在 $(220\pm 5)\text{V}$, 50 Hz 。

8 取样

- 8.1 对于挤出生物质/塑料复合材料产品,样品应从垂直于产品的长轴方向锯切,保留产品的原截面。对于采用其他工艺生产的产品,样品的取样方法由各方协商确定。
- 8.2 样品被全部粉碎至能通过 40 目筛的粉末,充分混合,按四分法从中取 $2\text{ g}\sim 3\text{ g}$ 代表性粉末继续粉碎至能通过 200 目筛的粉末。

9 测定

9.1 校正模型的建立

9.1.1 校正样品和验证样品的选择

- 9.1.1.1 样品应包含使用该模型预测的未知样品中可能存在的所有化学成分。
- 9.1.1.2 样品中的生物质含量范围应涵盖使用该校正模型预测的未知样品中可能遇到的浓度范围。
- 9.1.1.3 样品中的生物质含量均匀分布在整個变化范围内。
- 9.1.1.4 样品的数量按 GB/T 29858—2013 的规定执行。

9.1.2 校正样品和验证样品的准备

准确称量木质或其他纤维素基生物质、塑料、添加剂等原料,充分混合均匀,经挤出、注塑或压延等加工方式,配制系列符合 9.1.1 要求的已知准确生物质含量的生物质/塑料复合材料校正样品和验证样品。样品中的生物质含量应精确至 0.1% 。

9.1.3 红外吸收光谱的采集

9.1.3.1 参数设置

- 扫描范围 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。
- 分辨率 4 cm^{-1} 。
- 扫描次数 32 次。

仪器的参数设置对于校正样品、验证样品和未知样品的光谱采集应保持一致。

9.1.3.2 谱图测量

校正样品和验证样品的取样参照第8章进行,利用KBr压片法采集红外吸收光谱。样品与KBr的质量比宜为1:99~2:98,所得红外吸收光谱图中最强吸收峰的透过率应超过70%。每个样品重复测定5次。

9.1.4 校正模型的建立

采用平滑、微分、多元散射校正(MSC)、标准正态变量(SNV)等数据预处理方法对光谱进行预处理。选择合适的建模波长等条件,采用PLS1建立校正样品处理后的红外吸收光谱与对应生物质含量之间关系的数学模型。参照GB/T 29858—2013的方法对校正模型进行评价与优化。

9.1.5 校正模型的验证

用校正模型计算验证样品中的生物质含量,比较验证样品生物质含量标准值和预测值之间的一致性, R^2 应不小于0.90,SEP应不大于5.0%。

9.2 未知样品的测定

未知样品红外吸收光谱的采集参照9.1.3。按建立校正模型时采用的谱图处理方法对样品的红外吸收光谱图进行处理,利用已建立的校正模型测定样品中的生物质含量。

10 结果处理和表述

测定结果取5次重复测量数据的算术平均值,精确至0.1%。

11 试验报告

试验报告至少应该包括以下信息:

- a) 使用标准编号及标准名称;
- b) 对试样的有关说明;
- c) 试验结果及必要的说明;
- d) 试验中观察到的任何异常现象;
- e) 本标准或引用标准中未规定的并可影响结果的任何操作;
- f) 试验日期。

12 生物质/塑料复合材料中生物质含量的建模与验证实例

傅立叶变换红外光谱法测定生物质/塑料复合材料中生物质含量的建模与验证实例,参见附录A。

附 录 A
(资料性附录)

傅立叶变换红外光谱法测定生物质/塑料复合材料中生物质含量的建模与验证实例

A.1 生物质/塑料复合材料校正样品和验证样品的制备

根据 9.1.1 样品选择原则,样品制备考虑因素包括纤维素基生物质种类、生物质含量、添加剂种类和含量等因素。制备 3 种杉木/聚丙烯(PP)、杨木/PP、毛竹/PP 复合材料,共计 62 个生物质/塑料复合材料标准样品,生物质含量在 30%~60%之间均匀分布,样品信息详见表 A.1。

生物质/塑料复合材料样品的制备过程:精确称取一定量的木粉放入高速混合机中,用铝酸酯改性,后加入碳酸钙、聚乙烯蜡、四[β -(3,5-二叔丁基-4 羟基苯基)丙酸]季戊四醇(又名 1010)、硫代二丙酸二月桂酯(简称 DLTP)和塑料,充分混合均匀,放入双螺杆机中挤出造粒,将生物质/塑料粒料用高速粉碎机粉碎后置于干燥器中待用。

表 A.1 生物质/塑料复合材料校正样品和验证样品的配比

种类	样品个数	组分	质量分数/%	
			最小值	最大值
杨木/PP	20	木粉	29.7	59.7
		PP	36.0	64.3
		添加剂	6.0	6.3
杉木/PP	21	木粉	29.5	57.4
		PP	36.4	64.5
		添加剂	6.0	6.2
毛竹/PP	21	木粉	29.7	59.6
		PP	36.1	64.4
		添加剂	5.9	6.3

A.2 红外吸收光谱的采集

仪器:傅立叶变换红外光谱仪,红外光谱范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$,DTGS 检测器,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 16 次。

62 个生物质/塑料复合材料样品用 KBr 压片,每个样品重复 5 次,采集其红外吸收光谱图。部分原料和生物质/塑料复合材料样品的红外谱图分别见图 A.1 和图 A.2。

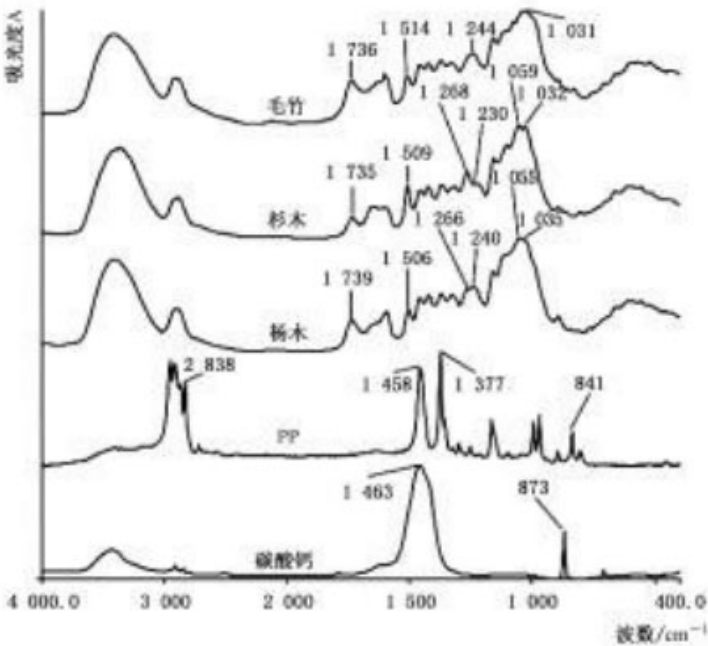
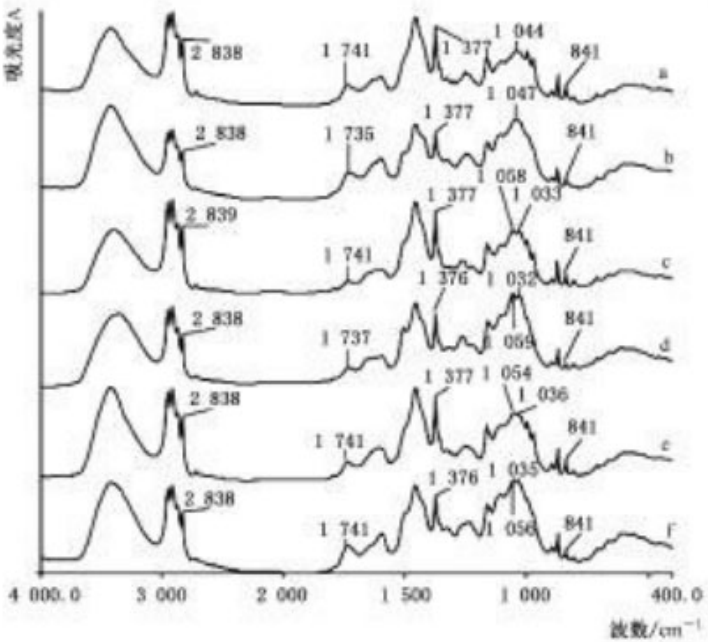


图 A.1 生物质、PP 及碳酸钙的红外光谱图



说明：
a——毛竹/PP(29.7%)；
b——毛竹/PP(57.7%)；
c——杉木/PP composites(29.5%)；
d——杉木/PP(57.4%)；
e——杨木/PP(29.7%)；
f——杨木/PP(57.7%)。

图 A.2 不同生物质种类和含量的生物质/塑料复合材料的红外光谱图

A.3 校正模型的建立

按照 9.1.1 的规定,将 62 个生物质/塑料复合材料样品随机分成 44 个校正样品和 18 个验证样品。对于 44 个校正样品,将每个样品的 5 次重复光谱平均为一个光谱后,利用 PLS1 和完全交互验证法在生物质含量和红外光谱之间建立相关性模型。研究微分处理、归一化处理 and 光谱范围的选择对模型预测精度的影响,部分结果见表 A.2。

表 A.2 不同光谱预处理的生物质含量的校正和验证结果

预处理方法	光谱区间 cm ⁻¹	主成分数	校正模型		交互验证	
			R ² _c	SEC/%	R ² _v	SECV/%
原始	4 000~400	9	0.967	1.531	0.948	2.545
SNV	4 000~400	8	0.964	1.605	0.930	2.339
MSC	4 000~400	8	0.974	1.370	0.961	2.141
一阶导数	4 000~400	8	0.959	1.717	0.918	2.753
一阶导数+SNV	4 000~400	2	0.956	1.768	0.955	1.916
一阶导数+MSC	4 000~400	2	0.956	1.777	0.941	1.956
二阶导数	4 000~400	6	0.978	1.263	0.934	2.440
二阶导数+SNV	4 000~400	4	0.972	1.416	0.892	2.190
二阶导数+MSC	4 000~400	4	0.963	1.633	0.921	2.276
一阶导数+SNV	3 100~2 800 1 800~800	3	0.965	1.573	0.942	1.807
一阶导数+SNV	1 800~800	3	0.967	1.543	0.953	1.687
一阶导数+SNV	1 390~800	3	0.965	1.573	0.942	1.807

从表 A.2 可知,选取 1 800 cm⁻¹~800 cm⁻¹ 波段,对样品原始红外光谱进行一阶微分处理和 SNV 处理,可以获得较好的预测效果。生物质/塑料复合材料中生物质含量的标准值和红外光谱法测定值之间具有非常高的线性相关性,决定系数(R²)为 0.953,交互验证预测标准偏差(SECV)为 1.687%。

A.4 校正模型的验证

采用 18 个未参加定标模型的验证样品对定标模型的准确度进行验证,从表 A.3 可知,验证样品的生物质含量的预测值与其标准值之差的绝对值小于 4.0%。红外光谱测定值和理论值之间线性相关性较强,决定系数 R² 为 0.925 6,预测标准偏差 SEP 为 1.775%,符合 9.1.5 规定的要求。

表 A.3 验证结果

样品号	标准值/%	预测值/%	绝对误差/%	相对误差/%
1	36.8	34.0	2.8	7.6
2	40.8	39.7	1.1	2.7
3	43.7	45.3	-1.6	-3.7

表 A.3 (续)

样品号	标准值/%	预测值/%	绝对误差/%	相对误差/%
4	47.7	45.9	1.8	3.8
5	49.6	49.7	−0.1	−0.2
6	53.6	55.9	−2.3	−4.3
7	33.7	35.7	−2.0	−5.9
8	39.4	39.5	−0.1	−0.3
9	43.4	45.9	−2.5	−5.8
10	47.5	46.5	1.0	2.1
11	49.5	50.4	−0.9	−1.8
12	53.5	51.8	1.7	3.2
13	34.6	34.8	−0.2	−0.6
14	38.6	42.6	−4.0	−10.4
15	43.7	43.5	0.2	0.5
16	47.7	46.0	1.7	3.6
17	49.7	50.0	−0.3	−0.6
18	53.7	54.1	−0.4	−0.7