

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171006706

# 废旧聚酯纤维制品近红外定量分析模型的建立及验证

韦树琛<sup>1</sup>, 丁欣<sup>1</sup>, 李文霞<sup>1</sup>, 王华平<sup>2</sup>, 张朔<sup>3</sup>

(1. 北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620;  
3. 浙江绿宇环保股份有限公司, 浙江 绍兴 312000)

**摘要** 为解决废旧纺织品回收利用中纯聚酯的分拣问题,以聚酯、棉、锦纶、羊毛、聚酯/棉混纺、聚酯/锦纶混纺、聚酯/羊毛混纺织物共计276个样品为研究对象,利用近红外光谱仪获取样本的原始近红外光谱图,通过化学计量学软件CM-2000对样本原始近红外光谱图进行预处理,并用偏最小二乘法作为校正方法建立废旧聚酯纤维制品近红外定量分析模型。所建模型的校正集相关系数为0.994,验证集相关系数为0.989,校正标准偏差为1.832,验证标准偏差为2.065,内部预测正确率为90.58%。用未参与建模的173个样本(7种织物)对模型进行外部验证,验证正确率为88.44%,而对纯聚酯样本的外部预测正确率可达96%。结果表明,该模型可以较准确地将纯聚酯织物从废旧纺织品中鉴别出来。

**关键词** 聚酯纤维; 废旧纺织品; 近红外定量分析; 纤维鉴别

中图分类号: O 657.33 文献标志码: A

## Model establishment and validation of waste polyester fiber products based on near infrared quantitative analysis

WEI Shuchen<sup>1</sup>, DING Xin<sup>1</sup>, LI Wenxia<sup>1</sup>, WANG Huaping<sup>2</sup>, ZHANG Shuo<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;  
2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;  
3. Zhejiang Grerial Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

**Abstract** In order to solve the sorting problem of pure polyester from the waste textiles, a total of 276 samples including pure polyester textile, pure cotton textile, pure nylon textile, pure wool textile, polyester/cotton textile, polyester/nylon textile and polyester/wool textile were studied. The composition of fabric was determined by Fourier transform mid-infrared spectrometer, and the accurate content of each component was measured by national standard method. Then the original near infrared spectroscopy (NIRS) spectra of the samples were acquired. The original NIRS of samples was pretreated by chemometrics software CM-2000, and the near infrared quantitative analysis model of waste polyester fiber products was established by partial least squares as a correction method. The correlation coefficient of calibration and the correlation coefficient of prediction was 0.994 and 0.989, the standard errors of calibration and the standard errors of prediction are 1.832 and 2.065, respectively. The polyester content of the above fabric was predicted by the established model, and the correct rate of internal prediction is 90.58%. 173 samples not involved in the modeling were used for external verification. The validation accuracy is 88.44%, and the external prediction rate for pure polyester fabrics is 96%. The result shows that the model can be used to identify pure polyester fabric from waste textiles.

**Keywords** polyester fiber; waste textile; near infrared quantitative analysis; fiber identification

收稿日期: 2017-10-20 修回日期: 2018-03-30

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0302900); 北京市教委提升计划项目(16317); 绿宇基金项目(HXKY05160384)

第一作者简介: 韦树琛(1992—),男,硕士生。研究方向为近红外光谱技术在废旧纺织品品种鉴别及含量预测中的应用。

通信作者: 李文霞, E-mail: liwenxia307@163.com。

随着人们生活水平的提高,纺织品的更新换代更加频繁,产生的废旧纺织品越来越多,废旧纺织品的综合利用将面临巨大的压力。在废旧纺织品中,又以废旧聚酯纺织品占的比重最大,这就使得废旧聚酯纺织品的回收利用成为废旧纺织品回收利用的重中之重。各类织物的分拣作为废旧纺织品回收再利用的第一步,其快速性、准确性是提高废旧纺织品回收再利用效率的基础<sup>[1-3]</sup>。目前废旧纺织品分拣工作主要依靠人工操作,不仅工作强度大,速率慢,而且主观性较强,不能保证正确率。

近红外光(NIR)是介于可见光(VIS)和中红外光(MIR)之间的电磁波,其光谱信息所包含的有机分子结构的信息量相当丰富<sup>[4-5]</sup>。同时,近红外光谱还具有无需前处理、不破坏样品、分析速度快的特点,在农业、制药、石化、饲料、食品、烟草、纺织等行业中都有广泛的应用<sup>[6-8]</sup>。近红外光谱技术在纺织上的应用主要体现在对纺织品纤维原料的鉴别和混纺织物中纤维成分的预测<sup>[9-10]</sup>。

本文利用便携式近红外光谱仪采集聚酯、棉、锦纶、羊毛、聚酯/棉混纺、聚酯/锦纶混纺、聚酯/羊毛混纺 7 类样品织物的原始近红外光谱(NIRS)图,使用化学计量学软件 CM-2000 对所获取的原始 NIRS 图进行预处理,选出最佳预处理方法和建模谱区,结合偏最小二乘法(PLS 法)建立废旧聚酯纤维制品 NIRS 定量分析模型,并用外部样本对模型预测的准确性进行验证。利用该模型将纯聚酯纤维织物从常见的 7 类纤维织物中分拣出来,以期应用于废旧聚酯回收利用分拣生产中。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与样品

Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换中红外(FT-MIR)光谱仪(美国尼高力仪器公司) SupNIR-1550 便携式近红外光谱仪(聚光科技(杭州)股份有限公司)。

实验样品由粤华织造有限公司、浙江绿宇环保股份有限公司、北京城市矿产资源开发有限公司、浙江富源再生资源有限公司等提供,包含聚酯、棉、锦纶、羊毛、聚酯/棉混纺、聚酯/锦纶混纺、聚酯/羊毛混纺 7 类样品,共 449 个。其中 276 个样品用于建模,173 个未参与建模样品用于对模型进行外部检验。

### 1.2 样本筛选

采用中红外光谱仪对样品进行筛选。测试条件:光谱扫描范围为 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ;分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ ;扫描 32 次。筛选出聚酯、棉、锦纶、羊毛、

聚酯/棉混纺、聚酯/锦纶混纺、聚酯/羊毛混纺织物样本。图 1 示出各类织物的中红外光谱图。

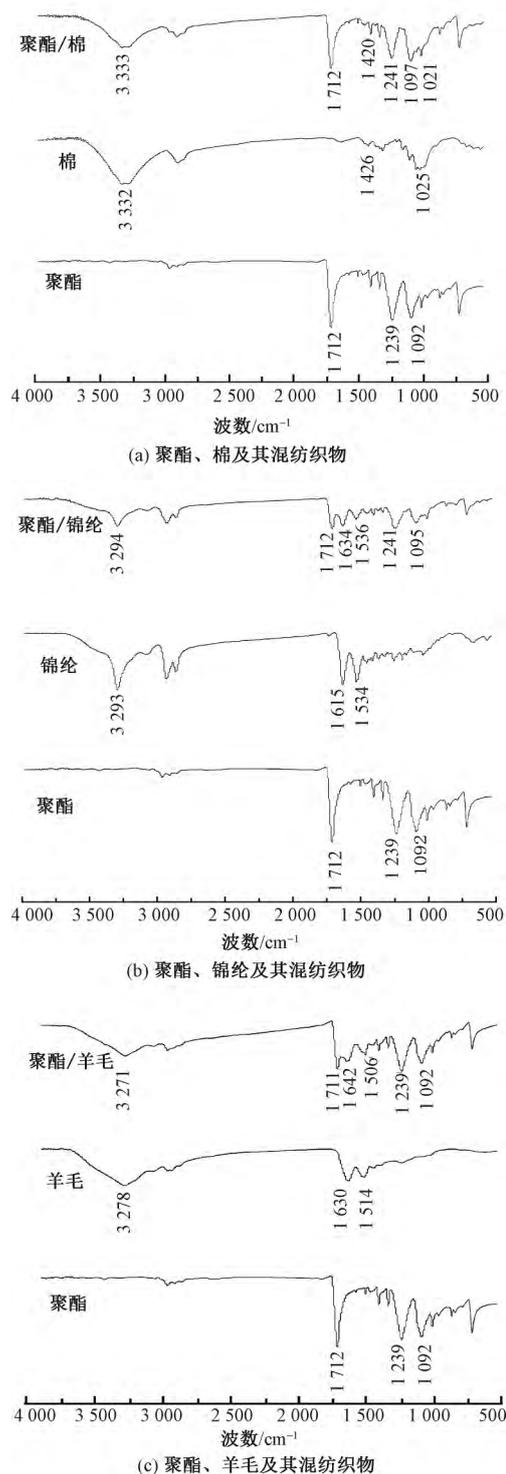


图 1 各类样本的 MIRS 图

Fig. 1 Middle infrared spectra of various samples.

- (a) Polyester, cotton and its blended fabric;
- (b) Polyester, polyamide and its blended fabric;
- (c) Polyester, wool and its blended fabric

聚酯织物:特征官能团为酯基。1 712  $\text{cm}^{-1}$ 处为酯羰基 C=O 伸缩振动吸收峰;1 239  $\text{cm}^{-1}$ 处为 C—O—C 反对称伸缩振动吸收峰;1 092  $\text{cm}^{-1}$ 处为

C—O—C对称伸缩振动吸收峰。

棉织物: 棉纤维属纤维素纤维, 主要特征基团为O—H。3 332  $\text{cm}^{-1}$ 处为O—H伸缩振动吸收峰; 1 426  $\text{cm}^{-1}$ 处为O—H弯曲振动吸收峰; 1 025  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—O伸缩振动吸收峰。

锦纶织物: 锦纶为聚酰胺纤维, 其特征官能团为酰胺基。3 293  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H伸缩振动吸收峰; 1 634  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O伸缩振动吸收峰; 1 534  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H变形振动吸收峰。

羊毛织物: 羊毛纤维由氨基酸缩聚而成。3 292  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H伸缩振动吸收峰; 1 631  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O伸缩振动吸收峰; 1 536  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H变形振动吸收峰。

聚酯/棉混纺织物、聚酯/锦纶混纺织物和聚酯/羊毛混纺织物兼具二者的吸收特征。

### 1.3 样本定量分析模型的建立

在建立模型的过程中, 对原始光谱进行预处理可有效地过滤近红外光谱中的噪声信息, 消除基线和其他背景的无用信息的干扰, 保留有效信息, 提高模型的稳健性和预测能力。

利用化学计量学软件 CM-2000 对已测得准确含量样本的原始 NIRS 数据采用均值中心化、差分一阶导数、S-G 平滑、正交信号校正 (Orthonormal signal correction, OSC)<sup>[11]</sup> 等预处理方法进行预处理, 再结合偏最小二乘法 (PLS 法) 建立废旧聚酯纤维制品 NIR 定量分析模型, 对常见织物的聚酯含量进行预测。从光谱预处理方法、建模波段的选择以及最佳主因子数的选取这 3 个方面来优化模型, 并根据校正集相关系数 (RC)、校正集标准偏差 (SEC)、验证集标准偏差 (SEP)、验证集相关系数 (RP) 4 个参数来评价模型, 最后用 173 个未参与建模的样本对模型进行外部验证, 以确定其准确性及适用性。

## 2 数据处理与结果分析

### 2.1 样本各组分含量测定结果

根据 GB/T 2910.11—2009《纺织品 定量化学分析 第11部分: 纤维素纤维与聚酯纤维的混合物(硫酸法)》、GB/T 2910.7—2009《纺织品 定量化学分析 第7部分: 聚酰胺纤维与其他某些纤维混合物(甲酸法)》和 GB/T 2910.4—2009《纺织品 定量化学分析 第4部分: 某些蛋白质纤维与某些其他纤维的混合物(次氯酸盐法)》分别对聚酯/棉混纺样本、聚酯/锦纶混纺样本和聚酯/羊毛混纺样本的各组分含量进行测定。

参与建模的 276 个样本分别为聚酯 (61 个)、棉 (29 个)、锦纶 (29 个)、羊毛 (33 个)、聚酯/棉混纺 (47 个)、聚酯/锦纶混纺 (29 个)、聚酯/羊毛混纺 (50 个)。

### 2.2 纤维制品中聚酯定量分析模型的建立

#### 2.2.1 各类样本的 NIRS 图

图 2 示出各类织物样本的 NIRS 图。图 2(a) 为聚酯、棉、羊毛、锦纶织物的 NIRS 图。聚酯的 NIRS 图中, 1 671 nm 处为芳烃的 C—H 的吸收峰, 2 215 nm 处为 2 倍 C—H 弯曲振动和 C=O 伸缩振动的组合频; 棉织物的 NIRS 图中, 1 460 nm 处为 O—H 的一级倍频峰, 2 100 nm 处为 O—H 伸缩振动和弯曲振动的组合频; 锦纶织物的 NIRS 图中, 1 735 nm 处为与胺 ( $\text{NH}_2\text{CH}_3$ ) 相连的甲基的 C—H 吸收峰, 1 920 nm 处为酰胺的 C=O 吸收峰, 2 050 nm 处为聚酰胺的 N—H 组合频; 羊毛织物的 NIRS 图中, 1 500 nm 处为 N—H 吸收峰, 2 167 nm 处为  $\alpha$ -螺旋结构中氢键键合到肽键 N—H 的 C=O<sup>[12]</sup> 的吸收峰。

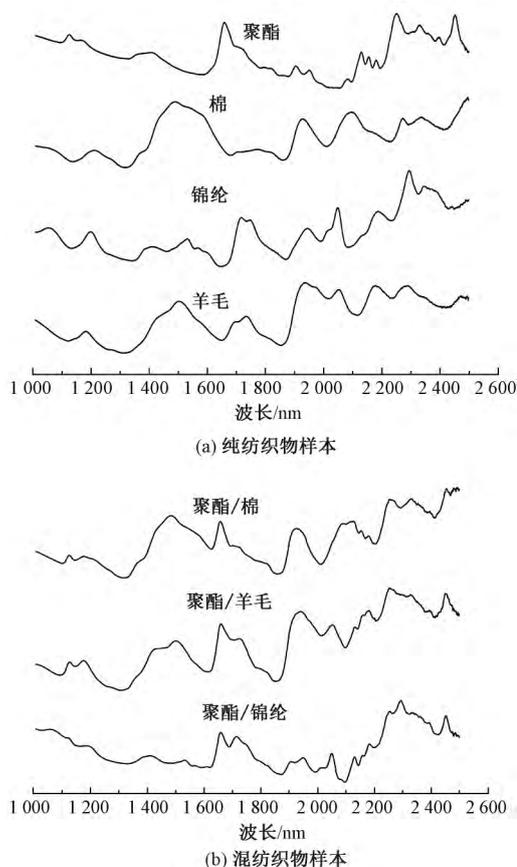


图 2 各类样本的近红外光谱图

Fig. 2 Near infrared spectra of various samples.

(a) Samples of pure textiles; (b) Samples of blended fabric

#### 2.2.2 定量分析依据

样本光谱中某组分特征吸收峰的吸收强度与该

组分的浓度呈线性相关,这可以作为近红外定量分析的依据。本文利用聚酯特征吸收峰的吸收强度与其含量呈线性相关性进行定量分析。图 3 示出不同聚酯含量的聚酯/棉混纺织物的近红外光谱图。

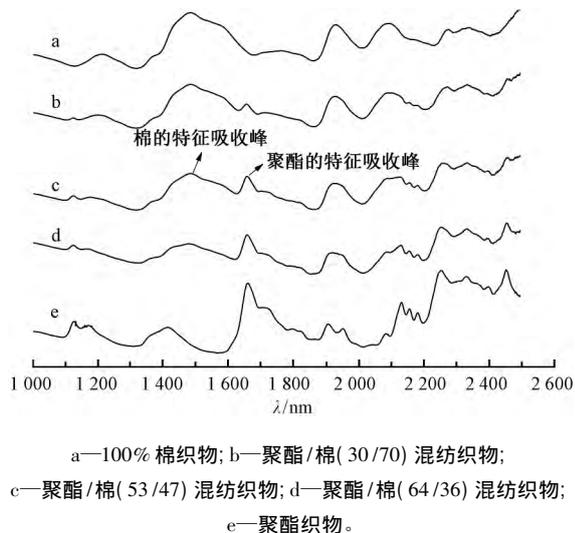


图 3 不同聚酯含量的聚酯/棉混纺织物近红外光谱图

Fig. 3 Near infrared spectra of polyester-cotton samples with different polyester contents

以聚酯/棉织物为例。由图 3 可见,聚酯特征峰的吸收强度会随着聚酯含量的增加而增强,因此,可依据此特性通过对校正样本的采集训练,模型的建立来对样品的聚酯含量进行预测。

### 2.2.3 预处理方法的选择

通过化学计量学软件 CM-2000 对样品的原始近红外谱图进行预处理,并对不同预处理方法获得的结果进行对比分析,其结果见表 1。由表可得,当预处理方法选用均值中心化、差分一阶导数、S-G 平滑、OSC 时,其校正集相关系数 RC 为 0.994,接近 1,验证集准确率为 90.58%,校正集标准偏差 SEC 与验证集标准偏差 SEP 的比值为 1.1,小于 1.2,模型稳健性较好。

表 1 不同预处理方法的模型参数比较

Tab. 1 Comparison of model parameters of different pretreatment methods

预处理方法	RC	SEC	RP	SEP	预测准确率/%
均值中心化、S-G 导数、S-G 平滑	0.987	2.824	0.977	2.663	72.64
均值中心化、差分一阶导数、S-G 平滑	0.963	5.236	0.962	5.336	70.33
均值中心化、S-G 导数、S-G 平滑、SNV	0.974	7.296	0.970	8.367	69.65
均值中心化、S-G 导数、S-G 平滑、OSC	0.991	2.107	0.992	2.899	84.23
均值中心化、差分一阶导数、S-G 平滑、OSC	0.994	1.832	0.989	2.065	90.58

### 2.2.4 建模波段的选择

相关系数法是波长选择的重要方法。在样品光谱中每个波长都会有与其相对应的该样品的吸光度值,它与浓度阵中的待测组分浓度向量存在一定的关系,这时就需要用一种方法将它们的关系建立起来。采用相关系数法,得到波长与相关系数图,其中对应相关系数越大的波长其承载的样品信息越丰富。在波长与相关系数图中,需要对阈值进行选择,去除相关系数小于所选阈值对应的波段,将相关系数大于该阈值的波长范围筛选出来,从而建立多元校正模型。图 4 为样本光谱吸光度与聚酯含量的相关系数图。可以看出,样本的相关性较好,相关系数绝对值可达到 0.9。表 2 示出不同阈值的定量分析模型预测结果。由表可知,当阈值为 0 时,即选用全波段建模的预测率最高。

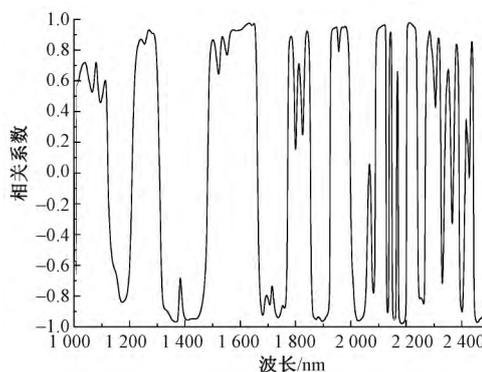


图 4 样本光谱吸光度与聚酯含量的相关系数图

Fig. 4 Correlation chart of sample absorbance and polyester content value

表 2 不同阈值的定量分析模型的预测结果

Tab. 2 Quantitative analysis of model predictions with different thresholds

阈值	RC	SEC	RP	SEP	预测准确率/%
0.4	0.978	3.020	0.946	4.866	73.65
0.7	0.996	1.727	0.978	3.155	82.60
0.8	0.996	1.856	0.980	3.026	82.31
0(全波段)	0.994	1.832	0.989	2.065	90.58

### 2.2.5 主因子数的选择

在建立模型的过程中,最佳主因子数的选择也是其中一个重要的步骤。如果选取的主因子数(PC)过少,会忽略掉原始光谱的许多有用信息,获得的有用信息不够全面,拟合不充分;如果选取的主因子数过多,则会将太多的无用信息包括测量噪声涵盖进来,使所建模型的预测误差增大。预测残差平方和(PRESS)是最常用的选取主因子数的判断依据,PRESS 值越小,说明模型对未知样品的预测

能力越好。

图5示出模型的预测残差平方和随主因子数的变化趋势。预测残差平方和先是随主因子数的增加而减小,当主因子数为7时预测残差平方和达到最小值,之后预测残差平方和又随主因子数的增加而增大,因此选择主因子数为7。

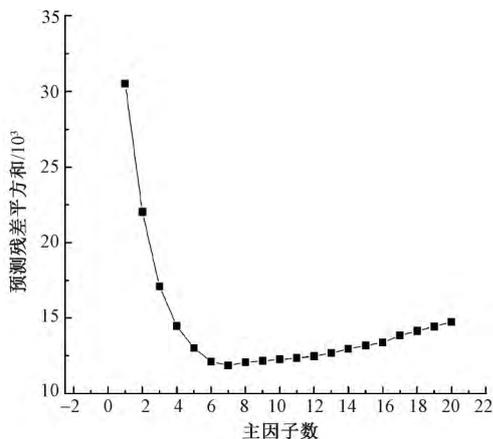


图5 预测残差平方和与主因子数的关系

Fig. 5 Relationship between PRESS value and principal factor number

表3示出不同主因子数的定量分析模型的预测结果。由表可知,当主因子数为7时,模型的预测准确率最高。

表3 不同主因子的定量分析模型的预测结果

Tab. 3 Prediction results of quantitative analysis models with different principal factors

主因子数	RC	SEC	RP	SEP	预测准确率/%
5	0.987	2.469	0.974	3.698	78.34
6	0.990	2.035	0.986	3.510	80.12
7	0.994	1.832	0.989	2.065	90.58
8	0.994	1.899	0.977	3.065	85.62
9	0.994	1.850	0.982	3.352	79.98
10	0.989	1.953	0.969	3.413	77.59

### 2.2.6 模型准确性校验

要进一步验证模型的准确性,还需采用未参与建模的外部样本进行校验。选取173个未参与建模的样本对模型进行外部校验,当定量模型验证的聚酯含量与国标法测得的聚酯含量的绝对误差在3%以内,则视为模型验证正确,反之为错误。参与验证的样本数量及验证结果如表4所示。

由表4可知,聚酯织物预测准确率可达96%,在模型涵盖样品类型的范围内,该模型可较好地鉴别出聚酯织物,而其他样品,如聚酯/羊毛、聚酯/棉和聚酯/锦纶等的预测正确率有待进一步提高。

表4 外部验证样本的分布及模型的验证结果

Tab. 4 Distribution of external verification samples and verification results of model

样品名称	验证个数	预测正确个数	预测准确率/%
聚酯	50	48	96.00
棉	20	18	90.00
锦纶	15	14	93.33
羊毛	18	16	88.89
聚酯/棉	25	22	88.00
聚酯/羊毛	25	19	76.00
聚酯/锦纶	20	16	80.00
总计	173	153	88.44

## 3 结论

1) 采用近红外光谱仪测试样本的原始近红外光谱图。在全波段内,采用均值中心化、差分一阶导数、S-G平滑、OSC法对样本原始近红外光谱进行预处理,结合偏最小二乘法建立聚酯纤维制品近红外定量分析模型。所建模型的校正集相关系数为0.994,校正集标准偏差为1.832,验证集标准偏差为2.065,验证集相关系数为0.989,内部预测准确率达90.58%。

2) 利用所建模型对外部样本进行外部预测,对纯聚酯织物的外部预测准确率达96%,因此,本文模型可以较好地鉴别出废旧纺织品中的纯聚酯织物。

FZXB

### 参考文献:

- [1] 席宁,杨文静. 废旧纺织品新生之路[J]. 纺织科学研究,2015,3(5):11-15.  
XI Ning, YANG Wenjing. The way of new life for waste textiles [J]. Textile Science Research, 2015, 3(5): 11-15.
- [2] 刘荣欣. 近红外光谱法快速检测毛/涤混纺面料中的毛含量[J]. 毛纺科技,2015,43(12):52-56.  
LIU Rongxin. Rapid determination of wool content in wool/polyester blended fabrics by near infrared spectroscopy [J]. Wool Textile Journal, 2015, 43(12): 52-56.
- [3] 张瑜,韦玉辉. 近红外技术在废旧纺织品分拣上的应用与思考[J]. 纺织导报,2014,9(7):131-134.  
ZHANG Yu, WEI Yuhui. Application of near-infrared technology in sorting waste textile and some consideration [J]. China Textile Leader, 2014, 9(7): 131-134.
- [4] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:55-57.  
YAN Yanlu. Basic and Application of Near Infrared Spectroscopy Analysis [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 55-57.

- [ 5 ] BURNS D , CIURCZAK E. Handbook of Near-Infrared Analysis [M]. New York: Marcel Dekker Inc 2007: 18 - 25.
- [ 6 ] WILLIAMS P , NORRIS K. Near-Infrared Technology in the Agriculture and Food Industries [M]. California: American Association of Cereal Chemists 2001: 65 - 70.
- [ 7 ] REICH G. Near-infrared spectroscopy and imaging: basic principles and pharmaceutical applications [J]. Advanced Drug Delivery Reviews 2005 57( 8) : 1109 - 1143.
- [ 8 ] 任红艳 , 史学正 , 庄大方 , 等. 基于可见-近红外反射光谱的油区农田土壤石油烃含量估测研究 [J]. 土壤 2013 ,12( 2) : 1295 - 1300.  
REN Hongyan , SHI Xuezheng , ZHUANG Dafang , et al. Visible-near-infrared spectroscopy in estimation of petroleum hydrocarbon concentration in soil [J]. Soils , 2013 ,12( 2) : 1295 - 1300.
- [ 9 ] 耿响 , 桂家祥 , 廖磊 , 等. 近红外光谱快速检测技术在纺织领域的应用 [J]. 上海纺织科技 ,2013 ,9( 4) : 25 - 27.
- GENG Xiang , GUI Jiexiang , YAO Lei , et al. Application of near-infrared spectroscopy technology in textiles [J]. Shanghai Textile Science & Technology , 2013 9( 4) : 25 - 27.
- [10] RODGERS James , BECK Keith. NIR Characterization and measurement of the cotton content of dyed blend fabrics [J]. Textile Research Journal ,2009 ,79( 8) : 121 - 125.
- [11] 王欣. 近红外分析中光谱预处理方法的研究与应用进展 [J]. 科技资讯 ,2013 ,10( 2) : 2.  
WANG Xin. Research and application progress of spectral pretreatment methods in near infrared spectroscopy [J]. Science & Technology Information , 2013 ,10( 2) : 2.
- [12] JERRY Workman , LOIS Weyer. Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy [M]. Florida: CRC Press ,2002: 128 - 129.