

利用红外光谱技术检验一次性筷子塑料包装袋

李 红¹, 姜 红^{2*}, 鞠晨阳², 左兆成³, 范 焱⁴, 苏 航⁵, 郝 杰⁶

- (1. 天津市中医药研究院附属医院, 天津 300121;
2. 中国人民公安大学 刑事科学技术学院, 北京 100038; 3. 北京市公安局, 北京 100740;
4. 广州市公安局 白云分局, 广东 广州 510420;
5. 辽宁省沈阳市公安局 沈河分局, 辽宁 沈阳 110000; 6. 南京市公安局, 江苏 南京 210001)

摘 要: 为建立一种快速准确区分检验现场提取到的一次性筷子塑料包装袋的方法, 利用红外光谱仪以及 Smart Performer 采样器的实验方法, 对收集整理的 40 个不同品牌、不同来源、不同批次的一次性筷子包装袋样品进行区分。依据红外光谱图中吸收峰的峰数、峰位、峰强的不同对各种筷子塑料包装袋样品进行鉴别, 并通过红外光谱的特征差异进行分析归纳, 从而将收集到的筷子塑料包装袋样品进行科学、有效的区分。同时, 对样品的重现性、最小检出量以及污染情况的影响加以讨论。实验结果表明: 该方法检验一次性筷子塑料包装袋样品简便快速、结果准确可靠、重现性好、无需制样且无损检材。

关键词: 红外光谱法; Smart Performer 采样器; 一次性筷子; 塑料包装袋

中图分类号: O657.33 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0704005

Inspection of disposable chopsticks plastic packing bags by infrared spectroscopy

Li Hong¹, Jiang Hong^{2*}, Ju chenyang², Zuo Zhaocheng³, Fan Ye⁴, Su Hang⁵, Hao Jie⁶

- (1. Tianjin Academy of Traditional Chinese Medicine Affiliated Hospital, Tianjin 300121, China;
2. School of Criminal Science and Technology, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;
3. Beijing Municipal Bureau of Public Security, Beijing 100740, China;
4. Baiyun District Branch of Guangzhou Municipal Public Security Bureau, Guangzhou 510420, China;
5. Shenhe Branch of Shenyang City Public Security Bureau of Liaoning Province, Shenyang 110000, China;
6. Nanjing Public Security Bureau, Nanjing 210001, China)

Abstract: In order to establish a method to quickly and accurately distinguish and inspect disposable chopstick plastic packaging bags extracted from the site, an infrared spectrometer and an experimental method of Smart Performer sampler were used to analyze the collected samples of disposable chopstick packaging bags of 40 different brands, different places of sale and different batches. According to the difference of the peak number, peak position and peak strength of the absorption peak in the infrared

收稿日期: 2018-02-05; 修订日期: 2018-03-15

作者简介: 李红(1975-), 女, 主任医师, 博士, 主要从事红外光谱检测、激光美容方面的研究。Email: 13512427475@163.com

通讯作者: 姜红(1963-), 女, 教授, 硕士, 主要从事微量物证检验方面的研究。Email: jiangh2001@163.com

spectrogram, the collected samples of the chopsticks plastic packaging bag can be distinguished scientifically and effectively by analyzing and summarizing the differences of the infrared spectrum characteristics of various chopsticks plastic packaging bag samples. The reproducibility of the samples, the minimum amount of detection and the influence of contamination were also discussed. The experimental results show that the test method of disposable chopsticks plastic bags samples is simple rapid, accurate and reliable, reproducible, without sample preparation and nondestructive examination.

Key words: infrared spectroscopy; Smart Performer sampler; disposable chopsticks; plastic packaging bags

0 引言

公安实践中发现, 犯罪嫌疑人为隐匿身份通常会在犯罪现场食用快餐, 因此一次性餐具及其包装袋也成为了绑架、盗窃等案件现场经常出现的物证之一。对筷子包装袋的检验可得知筷子包装袋的主要成分及其各特性, 进而推出筷子包装袋的种类、来源等相关信息, 从而为案件的侦破提供线索^[1]。

市面上的筷子包装袋大多为塑料包装袋, 主要成分有聚乙烯、聚丙烯等。此外, 在生产过程中, 还需要添加颜料、填料等多种物质。筷子塑料包装袋基本成分大同小异, 但不同的生产厂家选择的合成助剂、填充剂、添加的色素不同, 此外, 即使是同一厂家, 也会为满足不同商品和人群的需求研发不同系列的筷子包装袋。因此, 不同厂家、不同系列的筷子包装袋所用的基本原料种类可能相同, 但各种原料的含量及填料种类、含量和比例可能存在差异。另外, 即便其生产原理及原料和填料的比例相同, 但由于各厂家使用的无机物原料、合成工艺路线、生产设备以及生产条件等诸多因素存在差异, 其外形、色光、物理性能等性质也会有所不同^[2-4]。

目前, 塑料检验方法包括裂解气相色谱法、热分析法、红外光谱法、拉曼光谱法、X 射线荧光光谱法等^[5], 其中, 傅里叶变换红外光谱法由于具有简便、快捷、分辨率高、无损等优势, 适合用于对筷子包装袋的检验。塑料成分及所含填料的种类及含量差异会使红外光谱图中特征峰的峰数、峰位、峰强不同, 因此, 在利用红外光谱仪检测出样品的红外光谱图后, 再通过比较标准谱图, 就可以得出不同筷子塑料包装袋样品的成分, 并进行区鉴别。

1 实验

实验仪器为 NICOLET6700 傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞世尔公司)、Smart Performer 采样器, 扫描次数 32; 分辨率 4 cm^{-1} ; 波数范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

实验样品为从各地收集的 40 个不同品牌、不同来源和不同批次的筷子包装袋样品。

具体的实验方法如下:

(1) 样品检验方法的比较

对于筷子塑料包装袋样品, 可以采用透射法和反射法进行检验。通过对两种方法的比较确定最佳的检验方法。

(2) 重现性实验

选取 18#“和信红福系列”样品不同部位重复测定 10 次。

(3) 最小检出量实验

选取 8#“合信环保袋”样品, 剪取选出 $1.5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 、 $1.0\text{ cm}\times 1.0\text{ cm}$ 、 $0.5\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 、 $0.3\text{ cm}\times 0.3\text{ cm}$ 、 $0.2\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$ 等不同面积的 5 个样品分别进行实验。

(4) 利用傅里叶红外光谱法检验筷子塑料包装袋样品

在上述实验条件下, 采用 Performer 采样器分别对 40 个不同筷子包装袋上的样品进行反射分析测定, 通过红外光谱图中峰数、峰位、峰强的不同, 对样品进行分类。

2 分析与讨论

2.1 实验可行性分析

(1) 检验方法分析

通过对样品检验方法的比较, 可以看出反射法

对筷子塑料包装袋进行检测的红外图谱指纹区吸收峰明显,信噪比较好,谱图效果好,有利于进一步分析。而采用透射法进行检测筷子塑料包装袋的红外光谱图指纹区主要峰位置几乎没有,谱图质量不好,对分析谱图具有很大障碍。因此,筷子塑料包装袋适用反射法进行检测。

(2) 重现性分析

为验证实验的重现性,选取 18#(和信牌红福系列)样品不同部位重复测定 10 次,通过对 10 次实验中相对峰高比的比较,计算出标准偏差为 1.28%,低于 2%,具有较好的重现性,数据符合统计规律,证实了结果的准确可靠(表 1)。

表 1 重现性实验分析结果

Tab.1 Results of repeatability experimental analysis

Experiment sequence	Peak height 2 920 cm ⁻¹	Peak height 2 850 cm ⁻¹	Ratio of peak height
1	0.037 7	0.039 9	0.945 0
2	0.038 2	0.039 9	0.957 0
3	0.037 6	0.040 1	0.938 0
4	0.038 4	0.040 2	0.955 0
5	0.377 0	0.040 5	0.931 0
6	0.038 1	0.040 0	0.953 0
7	0.037 7	0.040 2	0.938 0
8	0.037 7	0.040 3	0.935 0
9	0.038 4	0.039 8	0.965 0
10	0.038 2	0.039 7	0.962 0

(3) 最小检出量分析

为确定实验样品的最小检出量,选取 8#“合信环保袋”样品,剪取选出 1.0 cm×1.0 cm、0.8 cm×0.8 cm、0.5 cm×0.5 cm、0.3 cm×0.3 cm、0.2 cm×0.2 cm 等不同面积的 5 个样品进行实验,当样品的面积变为 0.2 cm×0.2 cm 时谱图产生较大变化。误差产生的原因在于仪器发出的红外光波不能全部照射到样品上,即样品面积小于光斑面积,导致谱图出现较大误差。因此确定最小检出量的面积为 0.3 cm×0.3 cm。

2.2 筷子塑料包装袋的红外光谱分析

2.2.1 不同品牌的筷子包装袋样品分析

通过对 40 个筷子塑料包装袋上的样品的红外

谱图的分析,结合标准红外光谱特征峰(表 2),可将不同品牌筷子塑料包装袋样品根据红外光谱特征分为 3 类(表 3)。

表 2 塑料主要树脂的红外光谱特征峰

Tab.2 Infrared spectrum characteristic peak of the main resin of plastic

Plastic resin composition	Infrared absorption peak/cm ⁻¹
Polythene	1 470-1 468,720
Polypropylene	1 459-1 378,1 162,971,841
Polyimide	1 717,1 589,1 527,1 319,1 150,1 160

表 3 40 个筷子塑料包装袋样品分类结果

Tab.3 Classification results of 40 chopsticks plastic packaging bag samples

Classification	Plastic composition	Sample number
1	Polypropylene	1#,3-10#,12#,14#,17#,22#,25#,26#,29#,30#,32-33#,36#,38#,39#
2	Polythene	2#,11#,13#,16#,19#,21#,23#,24#,28#,31#,34#,35#
3	Polyamide	15#, 18#, 20#, 27#, 37#, 40#

(1) 聚丙烯: 根据表 3 以及样品在 2 950、2 868、1 376、1 167、973 cm⁻¹ 处存在特征峰等条件(图 1),可以确定筷子塑料包装袋样品的基本成分是聚丙烯^[6]。

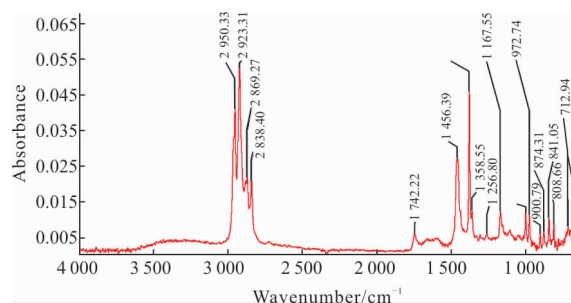


图 1 聚丙烯 1# 样品(三鱼牌)的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of the polypropylene 1# sample (Three fish brand)

(2) 聚乙烯: 根据表 3 以及样品在 2 924、2 853、1 471、719 cm⁻¹ 处存在特征峰等条件(图 2),可以确定筷子塑料包装袋样品的基本成分是聚乙烯。

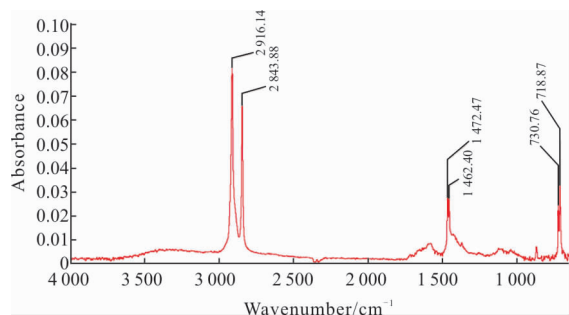


图 2 聚丙烯 2# 样品(御制箸牌)的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of polythene 2# sample (Royal cut card)

(3) 聚酰胺:根据样品在3300、2850、2922、1637、1550、1280、1250 cm^{-1} 处存在特征峰等条件(图3),可以确定筷子塑料包装袋样品的基本成分是聚酰胺,此次检验的40个样品中聚酰胺类共有6个,分别为检验样品。

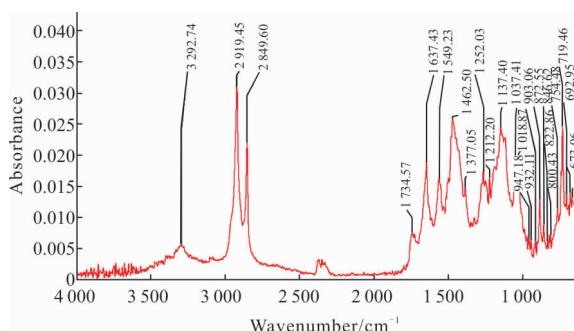


图 3 聚酰胺 18# 样品(和信牌红福系列)的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of the polyamide 18# sample (Hexin Hongfu series)

此外,还可以根据是否有特定吸收峰分析筷子塑料包装袋样品中填充剂的种类,从而对这3类筷子塑料包装袋再进一步进行分类。例如筷子塑料包装袋中若含有滑石粉,则会因 Si-O 的伸缩振动,在 1018 cm^{-1} 处产生最强吸收,有明显特征峰,且在 2085 cm^{-1} 附近由于 Si-H 的伸缩振动也会产生强吸收,形成尖锐的特征峰,而在 672 cm^{-1} 附近也会因为 OH 的弯曲震动出现吸收峰;筷子塑料包装袋中往往还会添加有 CaCO_3 , CaCO_3 的吸收峰主要有 1479 、 1426 、 873 、 850 、 715 cm^{-1} ,但可能会与聚丙烯的特征峰重叠在一起,从而在 $1700\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 之间形成宽吸收峰,且在聚乙烯中若含有碳酸钙,因为聚乙烯在 719 cm^{-1} 有吸收,碳酸钙在 712 cm^{-1} 有吸收,二者重叠后会在 718 cm^{-1} 出现吸收^[7-8];以此为依据,可将这

三类筷子包装袋中的40个样品再分成四类。a类含有 CaCO_3 和滑石粉,共有13个样品,分别为3#、6#、13#、16#、17#、18#、23#、29#、31#、33#、35#、36#、38#; b类只含有 CaCO_3 ,共有6个样品,分别为2#、7#、10#、12#、14#、32#; c类只含有滑石粉,共有15个样品,分别为9#、11#、14#、15#、19#、20#、21#、25#、26#、27#、30#、34#、37#、39#、40#; d类两种都不含,共有6个样品,分别是5#、8#、22#、24#、28#。两类添加剂都不含有的样品也可以通过对比 2920 cm^{-1} 处与 2850 cm^{-1} 处的相对峰高比进行区分。

2.2.2 同一品牌、相同来源、不同系列的筷子塑料包装袋样品分析

通过对选取合信系列(北京售8#、9#、26#)的3个样品的红外光谱图进行分析,发现得到的红外光谱图十分相似,在关键部位出现的吸收峰是相同的,仅峰高不同。这说明同一个品牌的筷子塑料包装袋的主要成分是一样的,但其间的生产工艺、生产环境或者是填充剂和合成助剂的种类或剂量不同,导致了其在指纹区附近的吸收峰上有一些差异。这些差异导致了红外光谱图的区别,也是判断相同品牌不同系列筷子包装袋的依据^[9]。比如,合信样品的8#、9#和26#,就可根据其在 690 cm^{-1} 处和 1452 cm^{-1} 处是否有吸收峰加以区分,8#、9#在 690 cm^{-1} 处有吸收峰,26#则没有,26#在 1018 cm^{-1} 处有吸收峰,而9#和8#则没有,也可以通过样品在 841 cm^{-1} 和 808 cm^{-1} 处的相对峰高比进行区分。

2.2.3 同一品牌、同一系列、不同来源的筷子塑料包装袋样品分析

通过对选取绿色环保系列(北京售3#、济南售6#、17#、天津售21#、26#)的5个样品的红外光谱图进行分析,发现对应样品在官能团区吸收峰的位置基本相近但还是有一定的区别,说明同一个品牌、相同系列、不同来源的筷子塑料包装袋的基本成分虽然是一样的,但由于来源不同其相关性质还是存在差异的。在指纹区附近吸收峰上的差异的产生,可能是因为同一品牌、相同系列、不同来源筷子塑料包装袋样品由于使用的填充剂和合成助剂不同,导致了红外光谱图的区别^[10-11]。比如,绿色环保系列样品可以看出在指纹区之前的吸收峰基本相同,仅在峰强上有不同;而指纹区中,在 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 间有较大差异,比如6#样品在 1652 cm^{-1} 有吸收峰;而

3# 和 25# 样品没有该吸收峰等。

2.2.4 同一品牌、相同来源、不同批次的筷子塑料包装袋样品分析

通过对选取今日旭系列 (山东济南售 11#, 13#, 23#) 的 3 个样品的红外光谱图进行分析, 发现得到的红外光谱谱图在关键部位出现的吸收峰是相同的。这说明同一品牌、相同来源的筷子塑料包装袋的主要成分是一样的, 但期间的生产工艺、生产环境或者是填充剂和合成助剂的成分或剂量稍有不同, 导致了其吸收峰有一些细微的差异, 根据 3 个样品在 730 cm^{-1} 处与 719 cm^{-1} 处得出的相对峰高比进行比较加以区分, 这一差异即为判断同一品牌相同来源不同批次筷子塑料包装袋的依据。

2.2.5 对不同污染条件下的的筷子塑料包装袋样品分析

选取同品牌“clean”同一批次的 3 个筷子塑料包装袋(7#, 10#, 16#)。第一个筷子包装袋作为对比样品, 即 41# 样品。将第二支筷子包装袋进行踩踏处理, 即泥土污染处理, 做为 42# 样品。将第三支筷子包装袋进行油浸处理, 模拟生活中的使用情形, 成为 43# 样品。将第四支筷子包装袋进行摩擦处理, 做为 44# 样品。将 4 个样品用水清洗后再用无水乙醇擦洗, 之后进行测定, 形成的谱图进行比较(见图 4)。由图可知, 泥土、油浸、摩擦等污染因素不会对筷子包装袋样品的检验产生影响, 表明该方法可以用于实际检验。

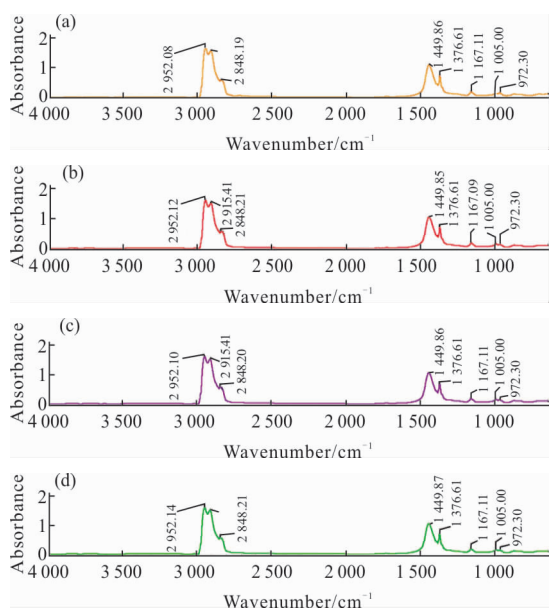


图 4 不同污染条件下的红外光谱结果

Fig.4 Infrared spectral results under different pollution conditions

3 结论

实验结果表明, 利用傅里叶变换红外光谱法可以对不同的筷子塑料包装袋进行鉴别。实验确定了筷子塑料包装袋样品的最小检出量为 $0.3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$; 不同品牌的筷子塑料包装袋差别较大, 根据特征峰等条件, 可以确定筷子塑料包装袋样品的基本成分; 同一品牌、相同批次、不同来源的筷子塑料包装袋有差异, 产生差别的原因在于采用的合成助剂和填充剂不同, 有明显特征峰; 同一品牌、相同来源、不同批次的筷子塑料包装袋也是有差别, 主要差别在于生产过程中对于填充剂使用的类别及剂量不同; 而同一品牌、相同来源、不同系列的筷子塑料包装袋虽然在关键部位出现的吸收峰是相同的, 但由于其生产工艺、生产环境或者是填充剂和合成助剂的种类配比不同, 导致了其在指纹区附近的吸收峰上有一些差异, 这些差异也可通过对相对峰高比的比较进行区分; 不同污染条件下的筷子塑料包装袋的检测表明, 无论现场遗留的筷子塑料包装袋样品处于何种污染条件, 都不影响对其本身性质的检验。

该方法具有快速、灵敏、准确、无损、检测信息多, 重现性好、特征性强的优势, 为刑事案件中现场遗留的筷子塑料包装袋的检验提供了一种快速准确的分析方法, 以便快速分析筷子包装袋的成分组成及性质, 准确判断样品的品牌和所属系列以及来源, 从而为案件侦破、划定侦查范围、确定犯罪嫌疑人提供线索。

参考文献:

- [1] Feng Jimin. The Application of Infrared Spectroscopy in Analysis of Trace Evidence [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [2] Weng Shipu. Fourier Transform Infrared Spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [3] Causin V, Marega C, Carresi P, et al. A quantitative differentiation method for plastic bags by wide angle X-ray diffraction for tracing the source of illegal drug [J]. *Forensic Science International*, 2007, 168(1): 37-41.
- [4] Kirkwood I, Isaacs M D J. The analysis of vehicle sidelight plastics[J]. *Forensic Science International*, 1898, 43(1): 51-62.
- [5] Jiang Hong, Zhang Lu, Man Ji, et al. Analysis of black

- plastic bag by XRF [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Science Edition)*, 2017, 40 (1): 69–73. (in Chinese)
- [6] Jiang Shan. Infrared spectrum analysis for the composition of a plastic flexible tube [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2000(3): 277–280. (in Chinese)
- [7] Wu Yanjie, Hao Chaowei, Xu Yizhuang. FTIR in studies of plastic garbage bag [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(10): 61–62. (in Chinese)
- [8] Zhang Duo, Song Genzong. Study on infrared spectroscopy of polyethylene film material [J]. *Physical Experiment of College*, 2013(3): 115–118. (in Chinese)
- [9] Gorassini A, Calvini P, Baldin A. Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) analysis of one-off gloves[C]//CMA4CH 2008, Mediterranean Meeting Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage, 2008, 6: 1–4.
- [10] Li Xiaoying, Deng Wenyi, Wu Yingying. Identification of plastic based on infrared spectrum [J]. *Journal of Beijing Information Science and Technology University*, 2011, 26 (3): 25–26. (in Chinese)
- [11] Wang Zhengxi, Sun Daotong, Cao Liqun. Identification of inorganic fillers in plastics by infrared spectroscopy [J]. *China Plastics Industry*, 1987(1): 25–28. (in Chinese)