

聚类分析法的塑料饮料瓶光谱分析

姜红¹, 鞠晨阳¹, 务瑞杰¹, 范焯², 满吉³

- (1. 中国人民公安大学 刑事科学技术学院, 北京 100038;
2. 广州市公安局白云分局, 广东 广州 510420; 3. 北京华仪宏盛技术有限公司, 北京 100123)

摘要: 为了对塑料饮料瓶物证进行检验分析, 利用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线荧光光谱仪和厚度仪, 对 57 个塑料饮料瓶样品进行抽查检验, 并结合聚类分析方法进行了分析处理。首先, 红外光谱法可对塑料饮料瓶样品的主要成分进行检验, 根据样品成分的不同, 可分为聚乙烯(PE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)两大类; 其次, 通过 X 射线荧光光谱法对样品中的主要填料碳酸钙进行测定, 根据 Ca 元素的含量可以对样品进行区分; 最后, 利用测厚仪可对塑料饮料瓶样品的厚度进行测定。根据样品的颜色、规格、成分、Ca 元素的含量以及样品的厚度, 结合聚类分析法可以将样品进行区分, 实验结果表明该方法简便快速、结果准确可靠、且无损检材, 可用于检验区分塑料饮料瓶。

关键词: 塑料饮料瓶; 红外光谱法; X 射线荧光光谱法; 厚度; 聚类分析法
中图分类号: O657.34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0823002

Spectral analysis of plastic beverage bottles based on cluster analysis

Jiang Hong¹, Ju Chenyang¹, Wu Ruijie¹, Fan Ye², Man Ji³

- (1. School of Criminal Science and Technology, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;
2. Baiyun District Branch of Guangzhou Municipal Public Security Bureau, Guangzhou 510420, China;
3. Beijing Huayi Honrizon Technology Co., Ltd., Beijing 100123, China)

Abstract: In order to test and analyze the physical evidence of plastic beverage bottles, 57 samples of plastic beverage bottles were inspected by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and thickness meter, and analyzed and treated by means of cluster analysis. Firstly, the main components of plastic beverage bottles were tested by infrared spectroscopy. According to the different components of the samples, they can be divided into polyethylene (PE) and polyethylene terephthalate (PET). Secondly, the main filler calcium carbonate in the sample can be determined by X-ray fluorescence spectrometry, and the samples can be distinguished according to the content of Ca elements. Finally, the thickness of plastic beverage bottle sample can be measured by thickness meter. According to the color, specification, composition, Ca content and sample thickness of the samples, the samples can be distinguished by the cluster analysis method. The experimental results show that the method is simple, fast, accurate, reliable and non-destructive, and can be used to distinguish and inspect plastic beverage bottles.

Key words: plastic beverage bottles; FTIR; XRF; thickness; cluster analysis

收稿日期: 2018-03-05; 修订日期: 2018-04-03

作者简介: 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

0 引言

塑料物证是法庭科学实验室研究的重要物证之一,在纵火、爆炸、抢劫、杀人等各类案件现场中,经常可以提取到用于盛装纵火剂、助燃剂或各种具有腐蚀性液体的塑料饮料瓶^[1]。塑料饮料瓶的主要成分有聚乙烯(PE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[2]。此外,为了提高其性能、降低成本或为满足其他需求,经常还会添加一些填料比如碳酸钙等^[3]。目前,红外光谱法^[4-5]、X 射线荧光光谱法^[6-7]在法庭科学中已得到广泛应用,能够对塑料物证进行有效地检验分析。

聚类分析法是按照某个特定标准(如距离准则)把一个数据集分割成不同的类或簇,使得同一个簇内的数据对象的相似性尽可能大,同时不在同一个簇中的数据对象的差异性也尽可能地大,即聚类后同一类的数据尽可能聚集到一起,不同数据尽量分离。因此,可以从多变量的数据中提取信息和规律,建立以某种参数为依据的分类模型,进而实现对样品有效地归类。

不同品牌、同一品牌不同系列的塑料饮料瓶,其外观颜色、规格、主要成分及填料、厚度等均存在一定的差异。依据这些差异,可以利用化学计量学理论建立相关模式识别法,实现对不同品牌、同一品牌不同系列的塑料饮料瓶样品进行检验区分。

1 实验部分

1.1 实验仪器及条件

傅里叶变换红外光谱仪 NICOLLET6700(美国赛默飞世尔公司),Smart Performer 采样器,波数范围为 4 000~600 cm^{-1} ;扫描次数为 32 次;分辨率为 4 cm^{-1} 。

能量色散型 X 射线荧光光谱仪 X-MET8000(英国牛津公司),Rh 靶,工作电压为 40kV,电流为 60 mA,测试时间为 60 s。

测厚仪 YTH-4C(杭州研特科技有限公司),数显(千分)指示表,分辨率 1 μm 。

1.2 实验样品

不同品牌、同一品牌不同系列的塑料饮料瓶样品 57 个(见表 1)。

表 1 57 个塑料饮料瓶样品分析结果

Tab.1 Analysis results of 57 samples of plastic beverage bottle

Number	Name and variety of samples	Size/ml	Color	Plastic composition	$w(\text{Ca})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Thickness/ μm
1	Master Kongyouyue mineral water	550	Colorless	PET	40.33	14.6
2	Coca-Cola ice dew	550	Colorless	PET	76.33	6.70
3	Wahaha drinking pure water	596	Colorless	PET	39.00	17.5
4	Nongfu Spring drinking pure water	550	Colorless	PET	62.67	17.9
5	Ganten drinking pure water	570	Blue	PET	34.00	9.20
6	Wahaha C drive-lemon juice	530	Colorless	PET	56.00	10.4
7	Tenwow C E(lemon juice+pomegranate juice)	500	Colorless	PET	46.33	19.1
8	Master Kong crystal sugar lemon	500	Colorless	PET	66.33	16.1
9	Tenwow C E (lemon juice+kiwi fruit juice)	500	Colorless	PET	39.70	16.2
10	Wahaha C drive-lemon juice	530	Colorless	PET	60.33	10.5
11	Free works soda water	350	Colorless	PET	32.00	16.4
12	Uni-President Sea salt+grapefruit	500	Blue	PET	30.00	19.2
13	Nongfu Spring drinking pure water	750	Colorless	PET	39.67	15.6
14	Tenwow C E (lemon juice+peach juice)	500	Colorless	PET	39.33	26.0
15	Master Kong ice tea	600	Colorless	PET	38.33	14.7
16	Wahaha grapefruit tea (honey)	500	Colorless	PET	40.67	12.9
17	Free works body mass capacity (taurine type vitamin drink)	580	Colorless	PET	51.33	14.8
18	Ganten drinking pure water	570	Blue	PET	58.33	9.50

续表 1
Continued Tab.1

Number	Name and variety of sample	Size/ml	Color	Plastic composition	$w(\text{Ca})/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Thickness/ μm
19	7 Up icy lemon flavour	1 250	Green	PET	46.00	11.2
20	Nongfu spring vitamin water (tropical fruit flavor)	500	Colorless	PET	46.33	19.1
21	7 Up icy lemon flavour	600	Green	PET	32.00	9.3
22	Uni-President sea salt + grapefruit	500	Blue	PET	32.33	16.2
23	Mizone lychee flavor	600	Blue	PET	41.33	14.2
24	Minute Maid orange juice	1 250	Colorless	PET	50.00	10.6
25	Wahaha drinking pure water	1 500	Colorless	PET	37.33	13.8
26	Tropicana Fruit Fun(mango, orange, peach sticks, guava)	1 500	Colorless	PET	46.00	12.2
27	Yangquan spring natural mineral water	2 000	Colorless	PET	39.00	10.4
28	Uni-President green tea jasmine flavor	2 000	Colorless	PE	45.33	15.3
29	C'estbon drinking pure water	1 555	White	PE	47.67	9.2
30	Coca-Cola sprite	500	Blue	PET	159.33	46.9
31	Coca-Cola ice dew	550	Colorless	PET	46.67	14.2
32	Uni-President orangeate	450	Colorless	PET	73.67	11.2
33	Wahaha nutritional express fruit juice milk	1 500	Colorless	PET	37.00	22.8
34	Master Kong ice tea	2 000	Colorless	PET	53.67	9.20
35	Coconut Valley coconut juice, authentic raw squeeze	500	White	PET	0.00	46.7
36	Uni-President orangeate	450	Colorless	PET	40.33	13.6
37	Master Kong green tea	550	Colorless	PET	38.67	13.9
38	Master Kong classic milk tea, walnut flavor	500	Colorless	PET	41.33	12.4
39	Wahaha orange juice	500	Colorless	PET	38.67	56.2
40	Nongfu orchard 30% mango+pineapple+guava juice+ apple+tomato	500	Colorless	PET	36.33	14.0
41	Benefit C aloe flavor	340	White	PET	0.00	24.9
42	Nutritious express yogurt+fruit juice	500	Colorless	PET	30.67	16.1
43	Asam milk tea MTD	500	Colorless	PE	51.33	11.8
44	Wei Chuan lactobacillus drinks	435	White	PET	167.00	25.6
45	Nongfu Spring drinking pure water	550	Colorless	PET	75.67	7.10
46	Mizone peach flavor	600	Blue	PET	37.33	14.8
47	C'estbon drinking pure water	555	Colorless	PET	56.00	11.6
48	JDB tea	500	Colorless	PET	46.67	13.7
49	Master Kong mineralized water	550	Colorless	PET	77.67	7.90
50	Pepsi Cola	600	Colorless	PET	45.67	9.8
51	Tropicana Fruit Fun orange flavour	500	Colorless	PET	50.67	9.3
52	Coca Cola	600	Colorless	PET	45.67	9.1
53	Wahaha drinking pure water	596	Colorless	PET	80.67	7.8
54	Master Kong fresh orange	450	Colorless	PET	56.33	10.0
55	Minute Maid orange juice	450	Colorless	PET	80.33	9.3
56	Nongfu Spring water soluble C100 orange	445	Colorless	PET	42.33	13.8
57	Nongfu orchard(orange+carrot+apple)	500	Colorless	PET	43.33	13.5

1.3 实验方法

将塑料饮料瓶样品用酒精棉签擦拭晾干、待测。首先,利用傅里叶变换红外光谱仪对塑料饮料瓶样品进行测定,依据红外吸收峰的不同将样品进行分类;再利用 X 射线荧光光谱仪对塑料饮料瓶样品进行测定,每个样品平行测 3 次,取平均值;最后利用测厚仪对样品的厚度进行测量,每个样品平行测 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

利用红外光谱法对塑料饮料瓶样品进行测定,将 57 个样品分为聚乙烯(PE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)两大类。利用 X 射线荧光光谱法对 57 个塑料饮料瓶样品进行测定,测得样品中 Ca 元素的含量。利用厚度仪对塑料饮料瓶样品的厚度进行测定,得到 57 个样品的厚度值(实验结果见表 1)。

根据塑料饮料瓶的颜色不同,可以将样品分为无色、白色、蓝色和绿色 4 大类。依据红外光谱检验结果,可将 57 个样品进一步分为 6 组(见表 2)。

表 2 塑料饮料瓶样品分组结果

Tab.2 Grouping results of plastic beverage bottle samples

Classification	Group	Plastic composition	Number
Class I (colorless)	I-1	PET	1-4,6-11, 13-17,20,24-27, 31-34,36-40, 42,45,47-57
	I-2	PE	28,43
Class II(white)	II-1	PET	35,41,44
	II-2	PE	29
Class III(blue)	III-1	PET	5,12,18,22,23,30,46
Class IV (green)	IV-1	PET	19,21

对于样品数较少的 I-2 组、II-1 组、IV-1 组可以直接根据 Ca 含量和厚度进行区分,见表 3~5;而第 I-1 组和第 III-1 组由于样品数较多,采用定性和半定量分析比较复杂和繁琐,因此采用系统聚类方法对所得数据进行处理分析,将样品进行分类。

表 3 第 I-2 组样品分类结果

Tab.3 Results of I-2th sample classification

Number	Thickness/ μm	w(Ca)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
28	15.3	45.33
43	11.8	51.33

表 4 第 II-1 组样品分类结果

Tab.4 Results of II-1th sample classification

Number	Thickness/ μm	w(Ca)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
35	46.7	0.00
41	24.9	0.00
44	44	167.00

表 5 第 IV-1 组样品分类结果

Tab.5 Results of IV-1th sample classification

Number	Thickness/ μm	w(Ca)/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
19	11.2	46.00
21	9.3	32.00

2.2 SPSS 聚类分析

系统聚类是通过合并相近程度最高的两簇成一个新簇,不断重复此过程直到所有个体都归为一个簇的方法^[9]。计算类间距离有组间连接法(Between-groups linkage)、最短距离法(Nearest neighbor)、最长距离法(Complete Link)、质心法(Centroid clustering)离差平方和法(Ward)等,定义样品间距离常有欧氏距离(Euclidean)、马氏距离(Manhattan)和夹角余弦等。

系统聚类法基本思想是:先将待聚类的样品集的 N 个样品各自看成一类,然后规定或定义样品与样品之间的距离或相似性量度以及类与类之间的距离后开始进行聚类。聚类开始时,每个样品各自形成一类,然后选择相似性最大的一对样品合并成一个新类,进而计算该新类和其他所有类间的距离;比较各个距离后,将相似性最大的两类又合并成另一个新类;再计算类间距离或样品间或类与样品间的距离,按相似性大小又合并成新类,依次下去,直到所有样品集中的样品归为一类时为止。整个聚类过程,进行了 $N-1$ 个并类距离,并得到 $N-1$ 个并类距离。这 $N-1$ 个合并可以用称为谱系图的聚类图来表达。谱系图是表达聚类过程的最有效的工具之一^[10]。

质心法^[11]的原理是类与类之间的距离定义为它们的质心之间的 Euclid 距离。设 G_K 和 G_L 的质心分别为 \bar{x}_K 和 \bar{x}_L ,则 G_K 和 G_L 之间的平方距离为:

$$D_{KL}^2 = d_{x_k, x_L}^2 = (\bar{x}_K - \bar{x}_L)^T (\bar{x}_K - \bar{x}_L)$$

递推公式为:

$$D_{MJ}^2 = \frac{n_K}{n_M} D_{KJ}^2 + \frac{n_L}{n_M} D_{LJ}^2 - \frac{n_K n_L}{n_M^2} \frac{n_K}{n_M} D_{KL}^2$$

使用 SPSS 22.0 统计分析软件对第 I-1 组的 42 个无色 PET 塑料饮料瓶样品的数据进行统计分析, 采用聚类分析法对样品进行分类。选择用 X 射线荧光光谱法测出的 Ca 含量和用测厚仪测出的样品厚度作为变量, 选择质心聚类法, 采用欧氏距离作为度量区间描述样品间的亲疏程度, 采用 Z 标准化对数据进行标准化处理使得数据符合标准正态分布, 进行系统聚类分析。得到聚类结果的树状图, 见图 1。

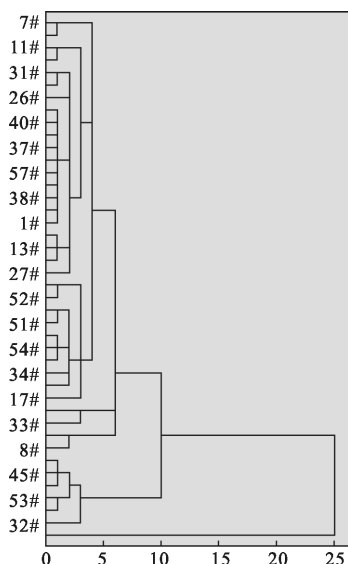


图 1 第 I-1 组样品系统聚类结果树状图

Fig.1 Dendrogram of cluster result of sample system of I-1

由聚类结果树状图可知, 当并类距离为 2 时, 第 I-1 组样品 42 个样品共分为了 20 类, 当并类距离为

3 时, 样品被分为 16 类, 当并类距离为 4 时, 样品 42 个样品共分为了 6 类, 凝聚到某个程度其聚类之间的距离都大于阈值 25 时, 就停止凝聚, 即所有个体归为一类。同理, 第 III-1 组样品也可照此方法进行聚类, 见图 2。

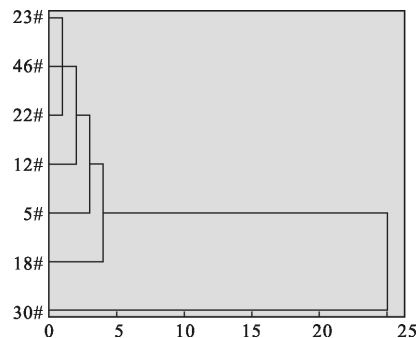


图 2 III-1 样品系统聚类结果树状图

Fig.2 Dendrogram of cluster result of sample system of III-1

为验证分类是否合理有效, 采用 K-means 算法进一步验证聚类结果。K-means 算法^[12]是一种基于距离的聚类算法, 由数据本身结构中心初步确定每个类别的原始中心点, 逐一计算每个类别到中心点的距离, 同时重新归类, 更新类别中心点, 直到达到一定的收敛标准, 进而实现对某一初始聚类中心向量的有效分类。以第 I-1 组为例通过 K-means 聚类得到聚类成员结果验证聚类结果(见表 6)。

结果表明, 仅有少部分样品归为其他类, 原因是 K-means 聚类对变量的多元正态性, 方差其次性要求很高, 部分数据的方差其次性达不到要求, 导致部分样品的归类有差异, 因此总体来看, 根据 K-means 聚类得到的分类结果较为理想, 也说明了系统聚类的可靠性。

表 6 42 个塑料饮料瓶样品 K-means 聚类分析结果

Tab.6 K-means clustering analysis results of 42 plastic beverage bottle samples

Number	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	13	14	15	16
Clustering	8	2	3	4	5	6	7	3	9	10	3	12	18	8
Distance	1.55	0.58	1.16	0	0.51	0	0	0.337	0	0.682	0.86	0	0.896	0.914
Number	17	20	24	25	26	27	31	32	33	34	36	37	38	39
Clustering	15	6	17	18	19	20	19	11	13	5	8	18	8	16
Distance	0	0	0.731	0.45	1.249	0	0.863	0	0	2.135	1.065	1.025	1.068	0
Number	40	42	45	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
Clustering	18	10	2	5	19	14	17	14	1	5	5	1	8	8
Distance	1.339	0.682	0.897	1.393	0.401	1.298	0.35	0.731	0.35	0.769	0.883	0.769	1	1.944

3 结 论

利用傅里叶变换红外光谱、能量色散型 X 射线荧光光谱、厚度仪结合聚类分析法,对不同品牌、不同系列的塑料饮料瓶样品的成分、无机填料中 Ca 元素的含量以及样品的厚度进行测定,根据测得结果可将样品进行初步分类,使同一品牌不同系列的塑料饮料瓶归为一类,例如农夫山泉系列都归于第 I-1 组,脉动系列都归于第 III-1 组,康师傅系列都归于第 I-1 组。对于样品数少的组可以直接根据测得的样品 Ca 含量和样品厚度进行区分,对于样品数多的组可以利用 SPSS 对样品进行聚类分析。

该研究将光谱法和化学计量法结合对数据进行多指标、多变量的综合分析。利用聚类分析法充分挖掘变量间的关系,建立了合理的分类模型,实现样品的区分检验,比直接比较得出的结论更加准确可靠。在今后的研究工作中,可以收集足够多的塑料饮料瓶样品,通过测定分析建立一个塑料瓶饮料样品数据库。以便对案发现场提取的塑料饮料瓶物证,通过数据库进行比对和分析,从而快速准确的推断出塑料饮料瓶的品牌和来源,为侦查破案提供线索、指明方向。

参考文献:

- [1] Jiang Hong, Gao Chunfang, Wu Ruijie, et al. Analysis of plastic beverage bottles by XRF[J]. *Shanghai Plastics*, 2016(4): 52-57. (in Chinese)
姜红, 高春芳, 务瑞杰, 等. X 射线荧光光谱法检验塑料饮料瓶的研究[J]. 上海塑料, 2016(4): 52-57.
- [2] Yang Xiaoming. Study on the standard of plastic bottles (PET) for food[J]. *China Packaging*, 2015(11): 58-60. (in Chinese)
杨晓铭. 食品用塑料瓶(PET)标准探讨研究[J]. 中国包装, 2015(11): 58-60.
- [3] Jiang Hong. Inspection and application of trace plastics on the scene of criminal cases [J]. *Journal of Chinese People's Public Security University(Science and Technology)*, 2005(3): 37-39. (in Chinese)
姜红. 刑事案件现场上微量塑料的检验及应用[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2005(3): 37-39.
- [4] Zhang Jianan, Jiang Hong, Guo Peng, et al. Study on analysis of plastic beverage bottles by FT-IR [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2016, 33(4): 61-62. (in Chinese)
张嘉楠, 姜红, 郭鹏, 等. 傅里叶变换红外光谱法检验塑料饮料瓶的研究[J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(4): 61-62.
- [5] Jiang Hong, Li Mingjian, Yan Zilong, et al. Study on analysis of plastic woven bag by fourier transform infrared spectrophotometer (FT -IR) [J]. *Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology*, 2014, 34(4): 13-17. (in Chinese)
姜红, 李明健, 阎子龙, 等. 傅里叶变换红外光谱法检验塑料编织袋的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2014, 34(4): 13-17.
- [6] 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)
姜红, 张璐, 满吉, 等. X 射线荧光光谱法检验黑色塑料袋的研究[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2017, 40(1): 69-73.
- [7] Jiang Hong, Fan Ye, Wang Jiageng, et al. Study on the test of rubber soles by X-ray fluorescent spectrum [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(10): 1023002. (in Chinese)
姜红, 范焯, 王嘉庚, 等. X 射线荧光光谱法检验橡胶鞋底的研究[J]. 红外与激光工程, 2017, 46(10): 1023002.
- [8] Du Yan, Jiang Hong, Li Xiaobai, et al. Analysis of plastic straws by fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Shanghai Plastics*, 2014(2): 320-326. (in Chinese)
杜岩, 姜红, 李晓白, 等. 傅里叶变换红外光谱法检验塑料吸管的研究[J]. 上海塑料, 2014(2): 320-326.
- [9] Gong Liyan, Meng Xianjun, Liu Naiqiao, et al. Evaluation of apple quality based on principal component and hierarchical cluster analysis [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(13): 276-285. (in Chinese)
公丽艳, 孟宪军, 刘乃侨, 等. 基于主成分与聚类分析的苹果加工品质评价[J]. 农业工程学报, 2014, 30(13): 276-285.
- [10] Liu Shushen, Yi Zhongsheng. Foundation of Chemometrics [M]. Beijing: Science Press, 1998: 159. (in Chinese)
刘树深, 易忠胜. 基础化学计量学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 159.
- [11] Tian Bing. Hierarchical clustering method and its research about application [J]. *Yinshan Academic Journal(Natural Science Edition)*, 2014, 28(2): 11-16. (in Chinese)
田兵. 系统聚类法及其应用研究 [J]. 阴山学刊(自然科学版), 2014, 28(2): 11-16.
- [12] Wu Suhui, Cheng Ying, Zheng Yanning, et al. Survey on K-means Algorithm [J]. *New Technology of Library and Information Service*, 2011(5): 28-35. (in Chinese)
吴夙慧, 成颖, 郑彦宁, 等. K-means 算法研究综述[J]. 现代图书情报技术, 2011(5): 28-35.