

结合机器学习的光谱技术在塑料鉴别中的应用研究进展

褚小立* 杨健 许育鹏 陈瀑 李敬岩 刘丹

(中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083)

摘要: 随着塑料的生产和消费量不断增长导致了废旧塑料的激增, 废旧塑料可再生资源的循环利用是实现社会可持续发展、经济稳定增长和保护生态环境的重要措施。分选作为混合废旧塑料循环利用过程中的第一步, 精确、高效、绿色、经济的分选技术是保证塑料再生产品质量和提高社会经济价值的关键。基于机器学习方法的光谱分析技术可以实现无损、准确、高效的现场快速和在线检测, 为塑料分选的自动化、规模化、智能化提供了重要技术支撑, 近些年这些技术发展十分迅猛。本文主要综述近 5 年结合机器学习的光谱技术在废塑料快速鉴别中的应用研究进展, 重点突出机器学习方法在塑料鉴别中的创新研究, 以及各种光谱技术的相对优势和劣势, 并对未来的发展方向和前景进行了展望。

关键词: 废塑料; 鉴别; 光谱; 机器学习; 近红外光谱; 中红外光谱; 拉曼光谱; 激光诱导击穿光谱

1. 引言

随着全球塑料行业的生产模式迅速扩大, 塑料被广泛应用于各个行业, 为人们的生产和生活提供便利。然而, 塑料制品的使用时限一般较短, 全球已累积大量废塑料, 塑料的大量消费和不当处理对环境 and 人类构成了巨大威胁。目前, 塑料产量每年已达 4 亿吨, 预计到 2050 年, 全球将有 120 亿吨废旧塑料^[1]。因此, 为改善环境和节约资源, 必须高度重视废塑料的资源化利用, 这对实现碳达峰、碳中和的“双碳目标”具有重要意义^[2]。

废杂塑料高值化循环利用的重要环节之一是前端的高效识别分选, 对材质识别分类的准确程度是保证塑料再生产品质量和提高社会经济价值的关键。废旧塑料的分选技术主要有浮选、电磁、密度、光电和基于示踪剂分选等, 但大多数方法存在效率低、高能耗以及二次污染等问题, 难以适应现代可再生资源的循环利用的发展需求。近二十年来, 基于无损光谱结合机器学习方法的现场快速、在线检测为废杂塑料的高效识别分选提供了极大便利, 成为了重点研发的技术方向, 研究热度持续高涨。

Adarsh 综述了近/中红外光谱(NIR/MIR)、激光诱导击穿光谱(LIBS)、拉曼光谱(Raman)和激光诱导荧光光谱(LIF)光谱在塑料废物管理中的应用, 主要侧重于环境微塑料的鉴别

[3]。Neo 等综述了 NIR、MIR、Raman、LIBS 等无损光谱在塑料分拣中的研究和应用进展,以及在塑料分拣中使用的机器学习方法[4]。Zeng 等则综述了 LIBS 鉴别塑料研究的进展和前景,讨论了 LIBS 硬件组件和机器学习方法的选择,强调了 LIBS 在塑料回收方面的固有优势[5]。尹凤福等重点介绍了 NIR 光谱与其他技术在塑料分选中的多设备联合应用情况,指出多设备多功能的联合分选系统是未来的发展趋势[6]。朱珂郁等总结了 NIR 光谱废杂塑料识别分选设备商品化应用情况,并对 NIR 光谱分选技术存在的问题进行了探讨[2]。

本文在上述几篇综述的基础上,主要综述近 5 年结合机器学习的光谱技术在废塑料快速鉴别中的应用研究进展,重点突出机器学习方法在塑料鉴别中的创新研究,以及各种光谱技术的相对优势和劣势,并对未来的发展方向和前景进行了展望。

2. 光谱技术

2.1 近红外光谱

在线 NIR 光谱是最早用于塑料种类筛选的技术,早在上世纪 90 年代,就已将研制出了商品化的仪器。NIR 光谱可对非黑色塑料进行可靠、快速的识别,非常适用于工业应用。因此,NIR 光谱在聚合物工业分选设备中得到了广泛的应用,也是迄今研究和应用最广的塑料分选的光谱方法。

在便携式 NIR 光谱仪器应用研究方面,Yang 等采用便携式 NIR 光谱仪(900-1700nm)对白色和透明的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS),聚碳酸酯(PC),聚乙烯(PE,) 对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚丙烯(PP),聚苯乙烯(PS)和聚氯乙烯(PVC)塑料进行现场鉴别,其中,采用反向传播神经网络(BPNN)的识别准确率达 100%[7]。Yan 和 Siesler 研究了基于不同单色器原理的四种手持式光谱仪(<200 克)识别五种常见塑料(PP、PET、PE、PS 和 PVC)的能力,最终确定了四种光谱仪对聚合物光谱的识别性能顺序[8]。Schmidt 等介绍了一种基于线性可变滤波器(LVF)和 256 像素阵列硫化铅阵列检测器的微型 NIR 光谱塑料分拣仪,基于云计算和集中式数据库的模式为光谱仪的微型化提供了便利[9]。Xia 等采用卷积神经网络(CNN)对不同种类黑色塑料的 NIR 光谱进行分类,取得了比传统类比较独立建模(SIMCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)更好的识别准确率[10]。Zhu 等采用 NIR 光谱结合支持向量机方法(SVM)对 PP、PS、PE、PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、ABS 和 PET 6 种塑料进行识别,准确率为 97.5%[11]。Chen 等研究了生物塑料聚乳酸(PLA)对 NIR 光谱分拣传统塑料的影响,结果表明,PLA 不会影响传统塑料的分类,NIR 光谱可以准确地将未降解和降解的 PLA 与 PP、HDPE(高密度聚乙烯)、PET 和 PS 这四种传统塑料区分开

来^[12]。他们还利用 NIR 光谱技术研究了鉴别消费后柔性多层塑料包装（MPP）的可行性，根据不同的分类策略，基于 NIR 光谱对消费后 MPP 进行分类是可能的^[13, 14]。

对于电器中废旧塑料的 NIR 光谱快速鉴别，Arends 等针对废弃电气和电子设备（WEEE）塑料的特性，可以通过 NIR 光谱从显示器和打印机外壳中分选有价值的 ABS 与 PC，通过密度方法分离聚烯烃、混合苯乙烯的无卤部分，以提高回收效果^[15]。Tan 等将 NIR 光谱结合 YOLOv5 算法用于废旧洗衣机 ABS、PS 和 PP 塑料零件的分拣，识别准确率为 97.8%，而人工分拣的准确率只有 70%左右，从而可以提高下游企业回收塑料的质量^[16]。Bonifazi 等采用 NIR 光谱（1000-2500nm）识别含有溴化阻燃剂（BFR）的塑料废物，将其分别“高 Br 含量”（Br>2000 mg/kg）塑料和“低 Br 含量（Br<2000 mg/kg）塑料，识别正确率为 90%左右^[17]。Wu 等采用 NIR 光谱对 WEEE 中常见的回收塑料进行分选，发现与 ABS 近红外光谱相比，阻燃 ABS 在 1469nm 左右出现特征吸收峰，可用于阻燃 ABS 的分离^[18]。

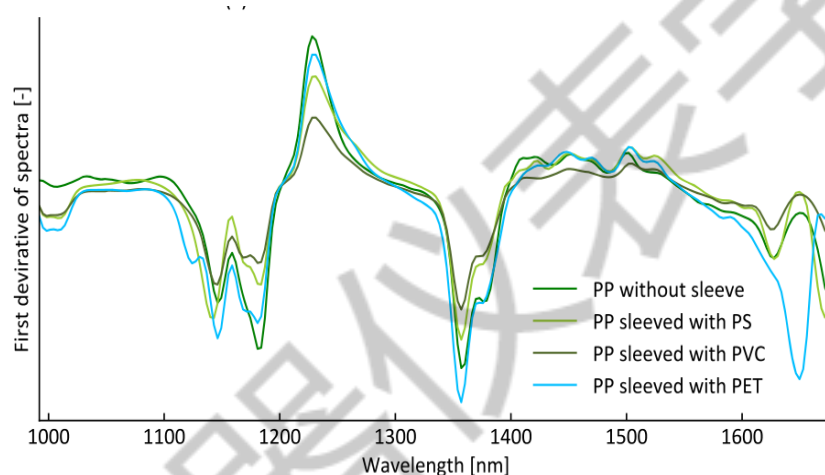


图 1 不同材质套筒的聚丙烯塑料瓶的 NIR 光谱一阶导数图^[19]

针对表面污染物、外界环境和降解等因素对 NIR 光谱识别结果的影响，Bassey 等研究了番茄酱、蛋黄酱和土壤混合物等污染物对 NIR 光谱鉴别 PET、PS、PVC、HDPE、LDPE（低密度聚乙烯）、LLDPE（线性低密度聚乙烯）和 PP 等聚合物的影响，结果表明，无需样品制备（如清洗或清洁废塑料），就可以高精度地分离塑料（黑色塑料除外），最优的光谱范围为 1369 nm-1930 nm^[20]。Küppers 等研究了塑料表面粗糙度和表面水分对 NIR 光谱传感器分选效果的影响，结果表明，高的表面粗糙度会产生更多的 NIR 漫反射辐射，表面水分对塑料分选的影响通常很低，并且取决于不同塑料之间的光谱差异^[21]。Chen 等研究了不同塑料瓶（材料、不透明度和制造商）、套筒（材料、打印状态、原始厚度和收缩率）和表面条

件（清洁和消费后表面状况、瓶体外观、瓶内外杂质等）对 NIR 光谱鉴别套筒塑料瓶种类的影响（如图 1 所示），并提出了提高鉴别准确率的可行解决方案^[19]。Koinig 等研究了背反射材料、光源强度和箔片厚度对塑料包装材料 NIR 光谱的影响，结果表明，通过使用反射背景，可增强所测光谱与参考谱图的保真度，提高鉴别的准确度^[22]。Rani 等使用手持 NIR 光谱仪与机器学习方法相结合，对直接从回收厂收集的不同城市塑料垃圾进行识别，NIR 光谱不会受到少量灰尘污染或液体残留物的影响，浅颜色也不会显著影响塑料的 NIR 光谱，还可对 HDPE 和 LDPE 进行识别^[23]。Mhaddolkar 等基于 NIR 传感器的分选系统对 PLA 和 7 种常规塑料进行鉴别，发现不同等级和厚度的 PLA 样品不会影响 PLA 鉴别的准确性^[24]。Chen 等研究了长期自然降解过程对消费后塑料 NIR 光谱和分类的影响，结果表明，在自然环境下长期降解的塑料能够从轻包装废品(LWP)中分离出来，同一种材料可以根据其来源(LWP、垃圾填埋场以及海洋垃圾)进行分类^[25]。

如图 2 所示，近些年近红外高光谱成像系统（NIR-HSI）越来越多地用于塑料种类的鉴别。Moroni 等使用高光谱成像（HSI）来分离 PET 和 PVC，发现 1656nm 和 1712 nm 的比值识别 PET 和 PVC 最有效^[26]。他们还使用 HSI 分离生命周期不同阶段（主要原料为城市垃圾）的 PS、PET 和 PLA，应用不同吸收带的比值作为光谱指数，第一个光谱指数为 1170 nm /1650 nm，用于 PET 与 PS 和 PLA 分离，第二光谱指数 1160nm/1140 nm 将 PLA 与 PS 分离^[27]。Pieszczek 等将 NIR-HSI 与一类分类偏最小二乘（OC-PLS）分类器结合，成功对废弃的 PP 和 HDPE 进行识别^[28]。Amigo 等将 HSI 和决策树（DT）方法应用于 ABS 和 PS 两种塑料的鉴别，可根据塑料颜色、种类和添加阻燃剂的类型分类，准确率均高于 90%^[29]。Bonifazi 等采用 HSI（1000-1700nm）对工业沉浮工艺产生的重废塑料中的 PVC 进行分拣^[30]。Bonifazi 等还基于 HSI 和分层 PLS-DA 方法对 5 种塑料进行分类，首先区分 PVC、PS 和 PP/HDPE/LDPE，然后区分 PP 和 HDPE/LDPE，最终区分 HDPE 和 LDPE，在很大程度上提高了分拣性能^[31]。Zheng 等采用 NIR-HSI（1000-2500nm）获得了包括 ABS、PS、PP、PE、PET 和 PVC 在内的废塑料的光谱数据，经过小波分析预处理，用 Fisher 判别分析方法取得了 100% 的识别准确率^[32]。Henriksen 等采用 NIR-HSI（900-1700nm）和主成分分析对 12 种塑料（PE、PP、PET、PS、PVC、PVDF（聚偏氟乙烯）、POM（聚甲醛）、PEEK（聚醚醚酮）、ABS、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、PC 和 PA12（聚酰胺 12））进行了成功鉴别^[33]。

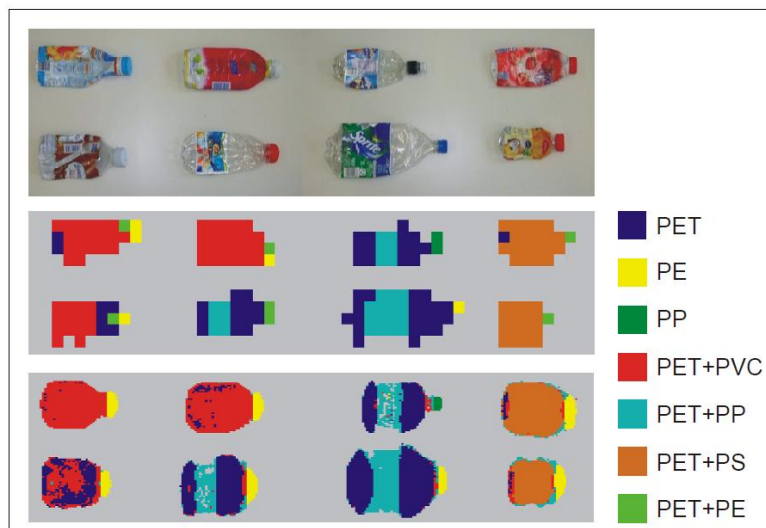


图 2 不同材质塑料瓶、标签和瓶盖的 NIR-HSI 图^[34]

2.2 中红外光谱

如图 3 所示，黑色塑料的 NIR 漫反射光谱没有特征吸收，在一定程度上限制了它的应用。与 NIR 光谱相比，MIR 光谱包含有更多的塑料官能团分子结构的信息（图 4），尤其是衰减全反射附件（ATR）具有制样简单等优点，极大地扩展了 MIR 光谱的应用范围。

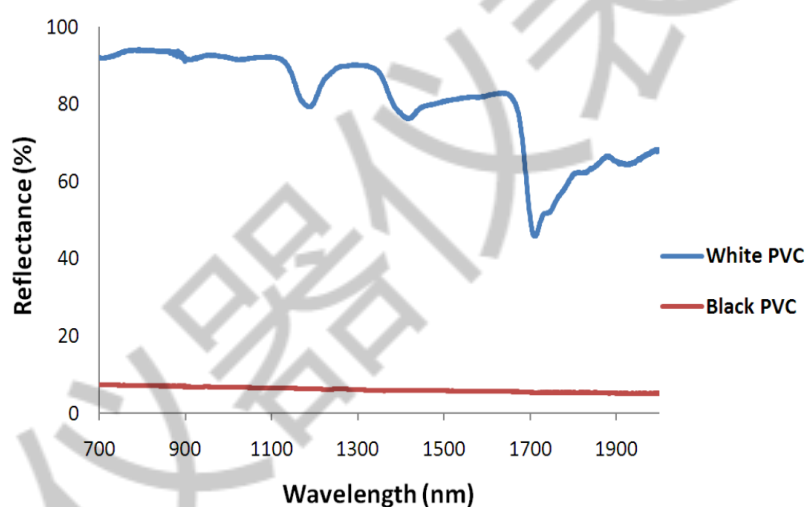


图 3 白色和黑色 PVC 的 NIR 漫反射光谱^[35]

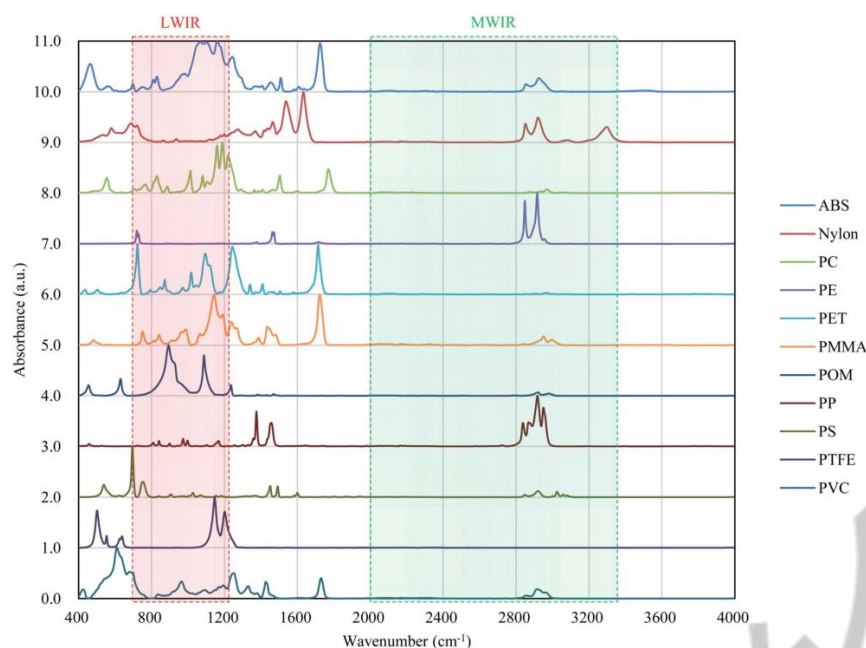


图 4 一些常见塑料的 MIR 光谱图^[36]

Roh 等针对黑色塑料的衰减全反射傅立叶变换红外 (ATR-FTIR) 光谱, 采用模糊变换提取特征, 然后通过模糊径向基函数神经网络 (FRBFNNs) 进行分类^[37]。Zhou 等采用 ATR-MIR 光谱和 Raman 光谱对黑色的 PET、PS、PP 进行鉴别分析, 设计了一种基于化学信息分析的峰值点特征选择方法, 提出了一种基于峰值点的二维 (2D) 重构方法, 与 CNN 结合可显著提高三种塑料的鉴别准确性^[38]。Bae 等比较了 ATR-FTIR 光谱和 Raman 光谱区分黑色 PET、PP 和 PS 三类塑料的效果, 结果表明 ATR-FTIR 光谱优于 Raman 光谱^[39]。Turku 等利用 FTIR 光谱仪对聚合物共混物进行定性/定量分析, 并基于羰基 ($C=O$) 在光谱中的存在 ($1700-1750\text{ cm}^{-1}$) 情况, 判断聚合物的降解程度^[40]。Jiang 等将 ATR-FTIR 光谱用 Gramian 角度表示, 提出了一种 CNN 框架, 对混合塑料垃圾 (MPW) 流中常见的不同类型塑料进行分类, 达到了 87% 的总体分类准确度^[41]。Mecozzi 等用 FTIR 研究了生物可降解和非生物可降解 PET 存在的结构差异, 其 FTIR 光谱差异主要取决于二者的结晶和非晶特性, 可以由此对二者进行鉴别^[42]。Mitchell 将 ATR-FTIR 光谱结合主成分分析法 (PCA) 用于区分新的和热老化或光老化处理的聚氨酯 (PU) 样品, 获得了满意的结果^[43]。

光谱采集条件、塑料样品的组成和状态等都会对 MIR 光谱的鉴别准确性产生影响。da Silva 等采用 ATR-FTIR 结合线性偏最小二乘法区间回归 (iPLS-R) 方法对低密度聚乙烯 (LDPE) 和高密度聚乙烯 (HDPE) 进行鉴别, 发现不同污染物的存在, 如二氧化硅 (SiO_2)、碳酸钙 ($CaCO_3$)、再生 PP 和再生 PET, 会降低鉴别的准确度^[44]。De Frond 等建立了塑料颗粒的 ATR-FTIR 库 (FLOPP) 和环境塑料颗粒的 ATR-FTIR 库 (FLOPP-e), 对二者进行多元

数据分析,结果表明,ATR-FTIR 分析对塑料的风化敏感,但对颗粒的颜色和形态不敏感^[45]。Vázquez-Guardado 等建立了 12 种塑料的独特 MIR 光谱特征指纹库,用于识别那些 NIR 不活跃的塑料,以及那些依赖于颜色和形态的塑料^[46]。Rozenstein 等采用中波红外光谱(MWIR, 3-12 μm)识别有色塑料聚合物,包括黑色、彩色和透明的 PET、PE、PVC、PP、PLA 和 PS,当光谱分辨率降低到 16cm^{-1} 时,仍能得到很好的识别结果^[47]。Kassouf 等用独立成分分析(ICA)对两台 MIR 光谱仪得到的五种塑料(PET、PE、PP、PS 和 PLA)光谱进行特征提取,结果表明,尽管使用灵敏度不同的两个光谱仪,样品的颜色、厚度和表面纹理也各有差异,但仍有可能获得相同的鉴别效率^[48]。Signoret 等系统研究了塑料的 MIR 光谱特征,包括苯乙烯聚合物、聚烯烃、老化对光谱特征的影响等,以便在工业回收环境中进行区分^[49-51]。他们还模拟了 ATR-FTIR 在工业条件所采用的光谱采集参数,包括采集时间短、分辨率降低和默认空白等,以及添加剂炭黑(不同浓度)、方解石、滑石、高岭土和氧化钛和一些阻燃剂,对 PE、PP、ABS 和 HIPS(高抗冲聚苯乙烯)塑料鉴别的影响,为将该技术用于工业分类奠定了基础^[52]。

在进行塑料的 ATR 测试时,样品必须紧密接触 ATR 晶体表面,其光谱易受样品表面条件影响,不适合于废塑料的在线分选。Long 等设计出了一种基于 MIR 反射光谱和 CNN 的废塑料分选平台,以 100 Hz 的速率采集 MIR 光谱,鉴别 PE、PVC、PP 和 PS 的准确率为 100%^[53]。Zinchik 等设计了一种快速 MIR 光谱仪,以 400 Hz 的速度测量 $800\text{--}5000\text{cm}^{-1}$ 范围的光谱,分辨率为 6cm^{-1} ,结合 CNN 对常见的不同类型深色塑料材料进行分类,总体分类准确率达到 100%^[54]。Michel 等以 MIR 量子级联激光器(QCL)做光源,研究了利用 $5.59\text{--}7.41\mu\text{m}$ 波段识别 PET、HDPE、LDPE、PP 和 PS 五种塑料类型的可行性,最终结果可达到 97%的准确率^[55]。

傅里叶变换红外光谱仪的光谱测量不够快,较难满足塑料分拣的经济要求。相比之下,基于光子上转换技术的光谱仪系统足够快速和灵敏,能够每秒测量几千个光谱,较适合于工业应用。Becker 等基于光子上转换技术测量了一些工业塑料的反射光谱,并与传统傅里叶变换光谱仪测量结果进行了比较,证明了上转换光谱在塑料分拣应用中的潜力^[56]。此外,也有相关的研究将基于光子上转换技术的 MIR 光谱成像应用于黑色塑料的在线分选^[57]。

2.3 拉曼光谱

与 MIR 光谱相比,塑料的拉曼光谱的谱峰更尖锐,特异性更强。Yang 等利用激发波长为 532 nm 的共聚焦拉曼系统,结合机器学习方法对 11 种塑料成功进行了识别^[58]。Musu 等利用拉曼光谱和 SVM 对 PP、PS 和 ABS 等有价值的塑料进行分类,即使噪声比原始强度大

3 倍, 识别精度仍保持在 95% 以上^[59]。Roh 等利用拉曼光谱结合模糊径向基神经网络的方法, 对黑色 PP、PS 和 PET 等塑料类型进行识别, 并系统归纳了这三种塑料的拉曼特征吸收峰^[60]。Phan 等研究了风化环境对拉曼光谱和红外 (IR) 光谱鉴定微塑料的影响, 其结果表明, 拉曼光谱是一种实用的相互关联的方法, 可以替代红外光谱, 用于光谱匹配识别塑料的风化情况^[61]。Marica 等开发了自然老化塑料的拉曼光谱数据库, 旨在支持基于拉曼光谱分类技术的有效和适当的废塑料管理, 并利用该数据库通过 SVM、k-近邻 (KNN)、逻辑回归、随机森林 (RF) 和朴素贝叶斯等分类器建立了废塑料识别模型^[62]。此外, Munno 等还建立了基于颜色、形态和尺寸的微塑料专用拉曼光谱库^[63]。

环境风化、染料和添加剂会使回收塑料的拉曼光谱产生强烈的荧光背景, Kotula 等采用时间门控拉曼光谱成功地减少了回收塑料拉曼光谱中大量的荧光信号^[64]。Kawazumi 等开发了一种测量时间为 3 ms 的高速拉曼光谱塑料识别器, 在 30 厘米宽的输送带 (速度为 100 m/min) 上, 用 50 台拉曼光谱仪识别从废旧电器塑料碎片中分选 PP、PS 和 ABS (200-600 kg/h), 同时, 该系统也可用于 BFR 的检测和黑色塑料的鉴定^[65]。da Silva 等使用共焦拉曼光谱识别回收 HDPE 和 LDPE, 以及含有不同添加剂 (PP、PET、硅胶和碳酸钙) 的各种混合物。结果表明, 使用 PCA 对不同聚乙烯及其聚合物混合物进行分类存在一定的局限性, 而 iPLS-R 模型在检测回收 HDPE/LDPE 混合物中的 LDPE 含量方面比竞争性自适应加权采样 (CARS/PLS-R) 模型更有效^[66]。

2.4 激光诱导击穿光谱

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 是一种新型的原子发射光谱, 与其他光谱技术相比, 其具有独特的优势, 如无需或仅需简单样品前处理, 分析速度快、可实现在线实时分析和检测等, 因此, 其在塑料材料的回收与利用领域应用前景广阔 (如图 5 所示)^[67]。Liu 等介绍了 LIBS 在塑性分析中的最新进展, 包括用于塑性分析的 LIBS 仪器、塑料的鉴别、塑料的定性和定量分析, 以及 LIBS 在塑料领域的应用。由于 LIBS 的特殊优势, 它已成为快速检测玩具中有毒元素以及回收电子垃圾塑料和食品容器的一种很有前途的方法^[68]。Kim 和 Chamradova 等证实了 LIBS 谱图中 C/H 谱线强度比随着塑料的类型而变化, 由于芳香族片段中存在离域的 C-C 键, 可以区分脂肪族和芳香族聚合物^[69]。Costa 等综述了 LIBS 在 WEEE 中聚合物的应用进展, 介绍了用于 LIBS 的机器学习方法——例如多种光谱归一化方法, 并归纳出了 LIBS 识别聚合物的发射线和比率库, 并对 LDPE、HDPE 和再生 HDPE 三种类型的材质成功进行鉴别^[70, 71]。此外, Costa 等还利用从 LIBS 中获得的发射线和分子带的理论比值建立了分类模型 (KNN 和 SIMCA), 并对最常见的五种电子废弃物聚合物进行了识别, 包括 ABS、

PS、PE、PC、PP 和 PA（聚酰胺）^[72]。

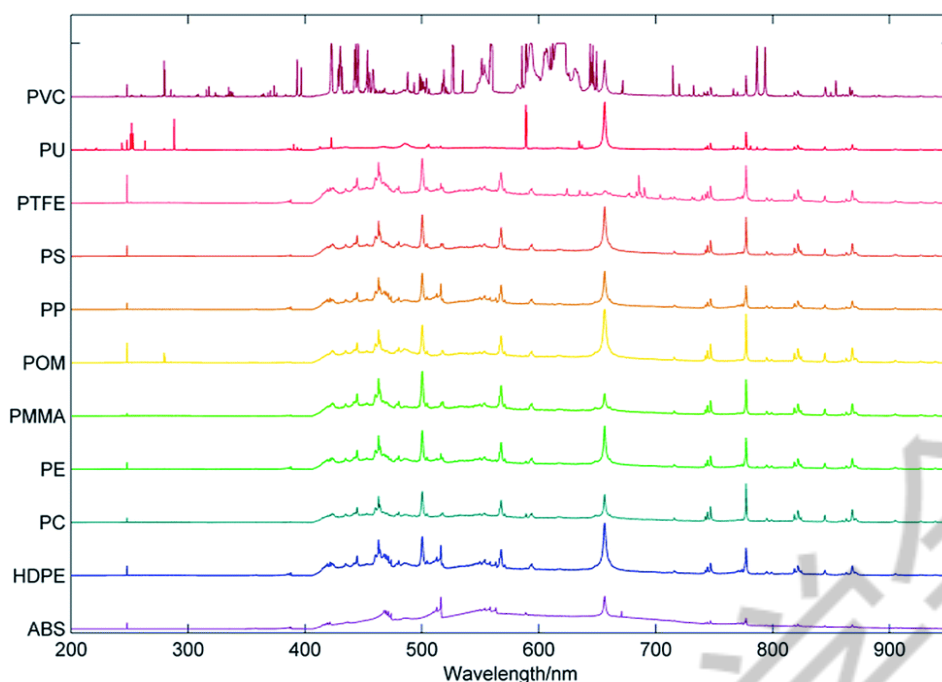


图 5 常见 11 种塑料的 LIBS 光谱图^[73]

实验条件对 LIBS 识别准确率有较大的影响，Junjuri 等采用飞秒 LIBS（fs-LIBS）鉴别五种广泛使用的塑料（PET、HDPE、LDPE、PP 和 PS），由于飞秒脉冲有利于分子信息的形成，也最大限度地减少了大气对等离子体的贡献，显著提高了识别准确度^[74]。他们还研发出了一种低成本、紧凑、便携式的 LIBS 光谱仪，结合 ANN 方法可对十种类型的废塑料进行了快速准确的鉴定^[75]。Gajarska 等通过优化 LIBS 实验条件结合机器学习方法对 20 种聚合物进行了鉴别分选，如图 6 所示，对于含有炭黑或其他常见添加剂的聚合物样品，也可以表现出稳健的辨别性能^[76]。Liu 针对塑性分析研制了一套 LIBS 分析和测试软件，除了包括专用塑料数据库外，还包含基于离散小波变换（DWT）的去噪方法、基于移动最小二乘（MLS）的基线校正方法、基于局部极大值方法的峰值检测方法、基于 PLS-DA 的塑料识别方法和基于偏最小二乘回归（PLSR）的定量分析方法^[77]。

经典机器学习方法与 LIBS 结合，可解决大部分的塑料种类鉴别和定量分析问题。Jull 等利用 LIBS 结合 KNN 对生物可降解 PLA、PET、HDPE 以及其他废弃物进行分选，结果表明，此方法对生物塑料和塑料之间的鉴别准确率为 100%^[78]。Tang 等利用 LIBS 结合自组织映射神经网络（SOM）和 K-均值方法对 20 种工业聚合物进行分类，为避免聚合物中金属添加剂的影响，仅选择 6 条非金属特征谱线作为输入变量，识别准确率为 99.2%^[79]。Wang 等研究了不同模式识别方法和光谱预处理方法对 LIBS 鉴别 ABS、尼龙、3240 环氧玻璃布和

FR-4 环氧玻璃布四种塑料的影响, 结果表明, 人工神经网络(ANN)与标准正态变异(SNV)的组合方法较好^[80]。宋海声等用 PCA 对 LIBS 数据进行降维, 然后采用基于遗传算法优化的误差反向传播(GA-BP)神经网络对 9 种塑料进行分类识别, 鉴别准确度达 99%以上^[81]。Junjuri 等采用 LIBS 和 PLS-DA 对十种不同类型的消费后塑料进行识别, 平均识别准确率超过 93%^[82]。Costa 等采用 LIBS 和 PLS 方法建立测定电子废物 PC/ABS 塑料中 PC 和 ABS 含量的预测模型, 实际值与预测值之间的相对误差低于 10%^[83]。

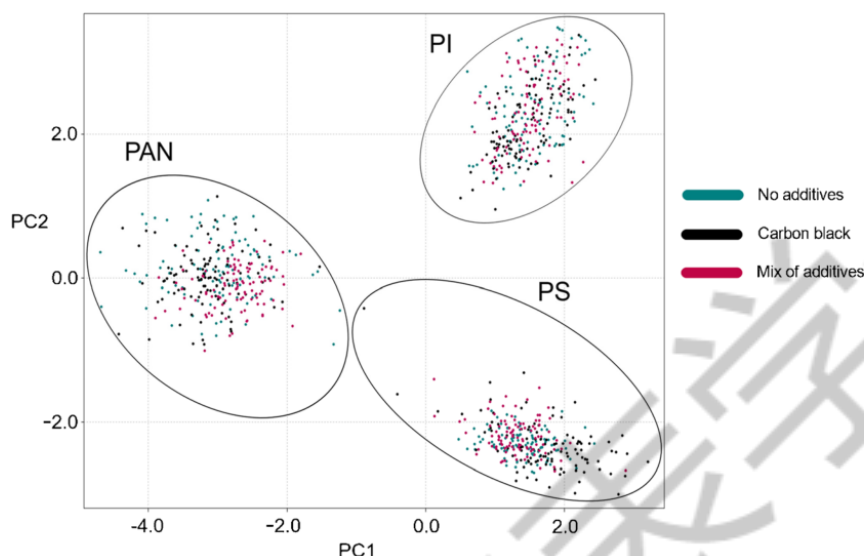


图 6 添加剂的存在对 LIBS 识别不同种类塑料的影响^[76]

近些年, 越来越多的新型机器学习算法用于 LIBS 对塑料的鉴别。Yu 等提出了一种利用 LIBS 和调整光谱权重(ASW)来识别聚合物的方法, 该方法通过增加特定特征谱线的强度来实现, 11 种聚合物的识别准确度提高到接近 100%, 若不使用 ASW 方法, PE、PU、PP 和 PC 的准确度分别仅为 98%、74%、90%和 98%^[84]。Peng 等采用基于连续小波的峰值搜索算法对 LIBS 光谱数据进行压缩, 然后将压缩后的数据转换为特征图像, 作为残差网络的输入变量, 以精确对塑料进行分类, 他们还评估了该方法对塑料中各种添加剂的抗干扰性能^[85]。Nie 等提出了一种基于邻域成分分析(NCA)和 SVM 的 LIBS 识别不同颜色 6 种塑料塑料(PVC、POM、ABS、PP、PA、PE)的新方法, 可显著提高 PVC 的识别准确率^[86]。Roh 等利用 LIBS 对黑色 PP、PS 和 ABS 等塑料进行分类, 使用了 PCA 和 ICA 的混合特征提取算法, 并由扩展径向基函数神经网络(RBFNNs)进行识别, 结果显示, LIBS 可以对黑色塑料进行树脂类型的识别^[37]。Xu 等对 LIBS 光谱进行预处理之后, 将 Relief-F 算法用于 LIBS 特征变量的选取, 显著提高了分类模型的鲁棒性, 成功对四种塑料进行鉴别^[87]。

由于 LIBS 中存在丰富的元素光谱信息, 因此对识别含有 Cl、Br 等元素的塑料和添加

剂具有天然优势。Vahid 等通过 SVM 模型评估 LIBS 在回收过程中从其他聚合物 (PE、PP、PS、PMMA) 中鉴别 PVC 的能力, 准确率为 90.5%^[88]。Huber 等用 LIBS 对工业废物分类装置中含氯聚合物进行在线测量, 结果表明, 工业条件下用 LIBS 在线快速鉴定含氯的废聚合物是可行的^[89]。Wagner 等对液晶电视塑料后盖进行了基于光谱识别和拆卸的机械回收, 通过 LIBS 识别塑料和阻燃剂类型, 实现了高质量的塑料回收^[90]。

2.5 其他光谱

X 射线荧光 (XRF) 光谱法、太赫兹 (Terahertz, THz) 光谱法和其他光谱法也可用于快速识别塑料废物, 并且它们在某些方面拥有各自的相对优势。

XRF 光谱中含有丰富的无机元素信息, 在塑料鉴别中, XRF 主要用于分拣 PVC, 以及含有 BFR 的塑料^[91-93]。除荧光外, XRF 光谱还包含散射成分, 其强度取决于样品的碳、氢、氧、氮等元素组成和物理性质, 使用散射作为分析信号可提供塑料分类鉴别的机会。Aidene 等使用能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDX) 和机器学习方法定量分析了塑料的碳元素、氧元素和氢元素的含量^[94]。X 射线吸收光谱法 (XAS) 也可用于对塑料进行分类, 无论是有色塑料还是不透明塑料, X 射线衰减程度取决于材料中原子的种类和数量以及分子的空间结构。Wang 采用 XAS 对 15 种不同类别的塑料进行分类, 从图 7 主成分分析的结果可以看出, 不同类别的塑料得到较好的聚类, 结合 BPNN 算法平均识别正确率达 96.95%^[95]。

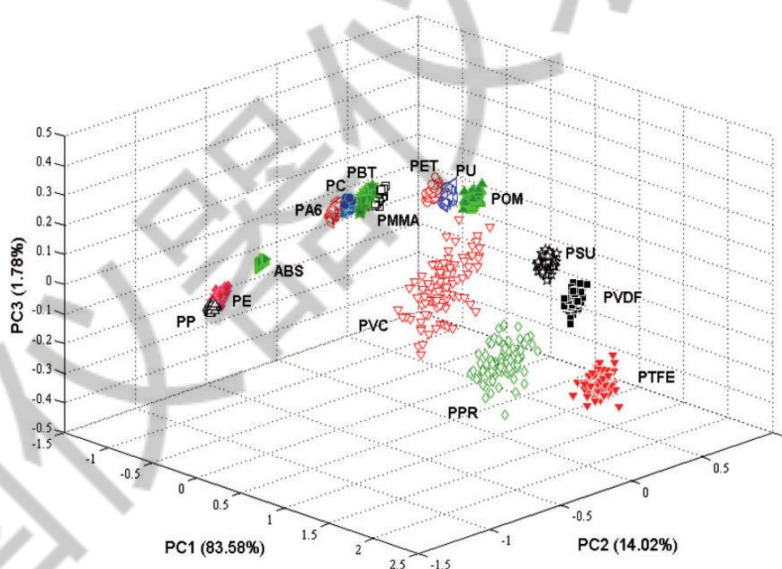


图 7 对 15 种塑料的 X 射线吸收光谱进行主成分分析得到的得分图^[95]

THz 辐射能够无接触穿透塑料, 且不受颜色的影响。NÜBLER 等采用 THz 成像与可见光成像融合用于黑色塑料的分类回收^[96]。Küter 等也研究了工业回收环境下 THz 波对黑色塑料的分类效果, 结果表面, 即使在存在阻燃剂、颜料和污垢等污染物的情况下, 黑色塑料

仍得到了较好的识别结果^[97]。此外, THz 波还能识别含有着色剂和添加剂的多层塑料, 例如多层塑料(层压膜)中的铝膜等^[98]。

除了上述常见的光谱分选方法外, Gruber 等使用在 NIR 光谱范围内具有额外照明的成像荧光光谱仪对低温研磨后的工业黑色塑料颗粒进行分类, 测量 450nm 激光激发后黑色塑料的荧光, 并使用机器学习方法对 14 种塑料进行分类, 分类准确率为 93.5%^[99]。Bonifazi 等探索了 LIF 技术(光谱范围 270–750 nm)结合机器学习算法用于识别黑色塑料的潜力, 得到了初步满意的结果^[100]。Gies 和 Lotter 等人还将光致发光光谱与模式识别方法结合用于塑料种类的鉴别^[101, 102]。

2.6 多光谱联合或融合

如图 8 所示, 塑料的不同光谱包含有差异化的化学组成信息。Michel 等比较了 ATR-FTIR、NIR、LIBS 和 XRF 光谱结合机器学习分类器, 对识别 PET、HDPE、PVC、LDPE、PP 和 PS 等 6 种消费塑料和海洋塑料碎片的效果。对于消费塑料碎片, ATR-FTIR、NIR、LIBS 和 XRF 的识别成功率分别为 99%、91%、97%和 70%。而对于海洋塑料碎片, ATR-FTIR、NIR、LIBS 和 XRF 的成功率分别为 99%、81%、76%和 66%, 这种差异的来源可能是由于环境风化过程对塑料的改变^[103]。Sormunen 等比较了 NIR、FTIR 和拉曼光谱, 以及短波长红外(SWIR, 970–2530 nm)和中波长红外(MWIR, 2700–5300 nm)范围内的 HSI, 检测 PP 塑料基体中阻燃剂聚磷酸铵和三水合铝两种不同塑料添加剂的能力。结果表明, 即使在相对较低的浓度下, 拉曼光谱、NIR 光谱和短波长红外范围内的高光谱成像也有可能检测到塑料基质中的这些添加剂^[104]。Neo 等基于包含 20 多种不同聚合物的开源红外和拉曼光谱数据集, 利用多种深度学习算法识别 PE、PP 和 PET 3 种回收塑料, FTIR 光谱的准确度为 0.967, 拉曼光谱的准确率为 0.949。深度学习的使用还可以将 HDPE 和 PET 风化后的聚合物样品与未老化的样品区分开来, 其准确度分别为 0.954 和 0.906^[105]。Cowger 等人针对微塑料污染研究中缺乏光谱(拉曼光谱和红外光谱)分类的数据和工具的困境, 建立了一个日益增长的参考光谱库, 结合了不同材料(包括风化材料)的不同光谱, 而且其源代码是开源的^[106]。

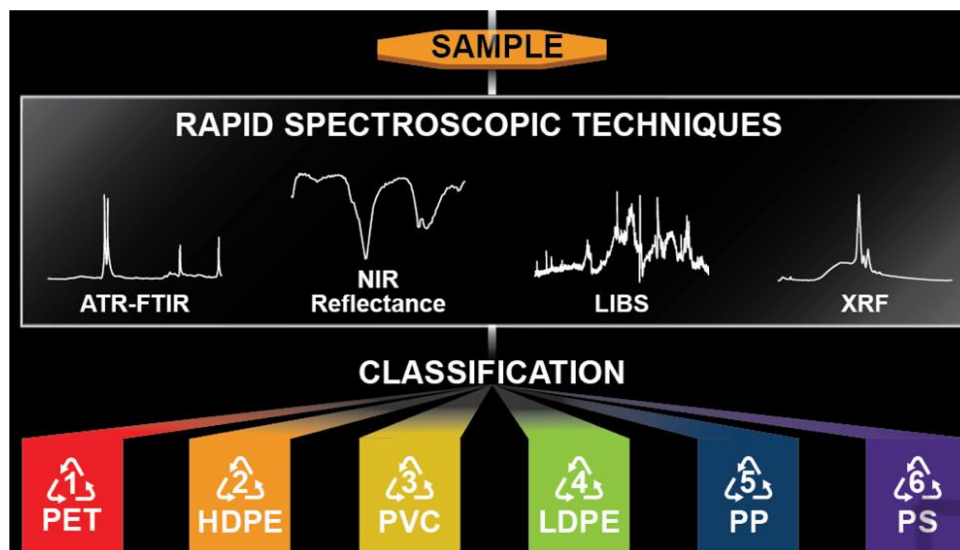


图 8 多种光谱联合用于塑料分类的示意图^[103]

将不同光谱进行联合或融合,可实现光谱信息互补,发挥它们之间的协同效应。Shameem 等人提出了一种结合 PCA 的 LIBS-Raman 系统,分别使用 LIBS 和拉曼光谱获得 PE、PET、PP 和 PS 的原子和分子信息,结果显示,拉曼光谱收集的分子信息对透明塑料表现出明显不同的特征,而 LIBS 技术对有色样品表现出更好的光谱特征差异,这两种光谱的互补性可以减轻它们各自在塑料鉴定中的潜在局限性,实现样品的完全分类,而不受颜色和添加剂的影响^[107]。Adarsh 等也将 LIBS 和拉曼光谱结合在一个光学平台中,基于元素和分子信息分拣塑料,该系统有潜力成为一种工业级的塑料垃圾分类传感器^[108]。Sormunen 等通过结合拉曼光谱和 NIR 光谱成像对含 BFR 的塑料垃圾进行分类,识别准确率为 80%左右^[104]。Taurino 等将 XRF 光谱与显微拉曼光谱相结合,用于快速 WEEE 中的 BFR 化合物,结果表明,该方法适合于 WEEE 领域中 BFR 的快速识别和过程监控。Maris 等为确定小型废弃电气和电子设备 (sWEEE) 产生的塑料成分,使用 MIR 光谱法表征聚合物类型,使用 XRF 分析阻燃剂和填料的性质和数量,提出了一套异质性混合塑料采样方案^[109]。Sandagdorj 等将 THz 谱与 MIR 光谱结合,克服了 MIR 光谱对表面条件非常敏感、THz 谱对样品厚度敏感的限制,从而得以以非常高的精度识别 ABS、PS 和 PE 等电子垃圾黑塑料^[110]。于永爱等联用拉曼光谱和激光诱导荧光光谱 (LIFS),对常见塑料进行了鉴别,为废旧塑料的分选提供了一种新的检测手段^[111]。

除此之外, Ji 等将 NIR 光谱特征谱峰与 RGB 图像数据融合用于无色、白色、彩色 PE、PP、PET 的鉴别分析,九种不同塑料薄片的识别准确率为 96.1%^[112]。Dey 也将图像处理与深度学习算法结合用于进一步提高鉴别废塑料与其他废弃物的准确率^[113]。

3. 结论与展望

从上述讨论可以看出，光谱结合机器学习方法在废塑料鉴别方法的应用研究持续深化，新技术和新方法不断出现，成为废塑料自动化分选的重要手段。

在废塑料鉴别中，尽管 NIR 光谱分选技术目前存在难以识别深色塑料的瓶颈，但它满足非接触无损和毫秒级快速检测的工业化生产需求，仍适用于大多数塑料的识别，是目前废旧塑料分选领域中使用最广泛和最具规模的光学分选方法。

MIR 光谱结合 ATR 测量方式，可对深色塑料进行快速鉴别，随着 MIR 光谱仪器的小型化发展，该技术可能是未来便携式现场鉴别废塑料的主要手段。尽管 MIR 光谱反射方式也可实现在线分析，但测量速度、光谱信噪比以及易受样品表面污染物的影响等因素成为限制其广泛应用的主要瓶颈^[114]。

拉曼光谱含有丰富的塑料分子官能团信息，但它对塑料中的添加剂和色素化学物质很敏感，会对废塑料的鉴别造成干扰，另外深色塑料的荧光限制了该技术的规模化应用。与在微塑料鉴别领域的应用相比，拉曼光谱在塑料现场快速和在线鉴别方法的优势相对较弱^[115, 116]。

LIBS 具有多元素同时分析、测量速度快、可实现在线分析等优点，与机器学习方法结合可用于深色以及含特殊元素塑料的鉴别。但目前仍存在稳定性差，鉴别准确率低、成本高的问题，相信随着该技术的进一步发展，该技术在废塑料现场快速鉴别和在线分选方面将占有重要的地位。

THz 谱和 X 射线谱的有效信息相对较少，较难作为单独的塑料分拣技术，需要与其他技术联合使用。但是它们各自都具有优势，例如 THz 谱可以无接触穿透塑料，能识别多层塑料。

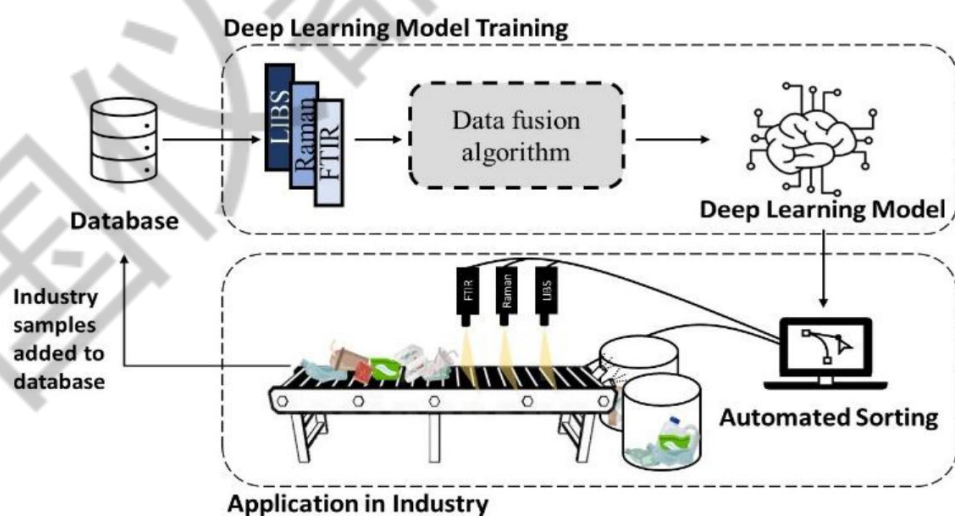


图9 多光谱技术融合的塑料在线分选系统示意图^[117]

光谱结合机器学习方法的废塑料筛选技术已得到了广泛应用,但仍有一些技术壁垒和难题需要攻克,需要在以下几个方面继续开展深入研究。

面对极其复杂的废塑料类别,单独一种光谱技术无法实现全部的分拣任务,需要多光谱联合或光谱与其他分选技术结合,例如对于现场废塑料的快速鉴别,可研究 MIR 光谱与 LIBS 的组合等。特别是包含 NIR 光谱在内的多技术联合在线分选系统将是解决塑料分选难题,实现资源的可持续利用的理想方案(如图 9 所示)。

建立代表性废塑料样本(包括风化、老化、不同形态、颜色、填料等)的多种光谱(包括 NIR 光谱、拉曼光谱、MIR 光谱和 LIBS 等)商品化、标准化的数据库,及其维护机制,对于塑料的分拣具有重要意义,此基础上构建不同的塑料特征数据库,可为塑料鉴别提供新的细节和思路^[117]。

为了进一步提高废塑料识别的准确性和效率,需要重视新型机器学习算法的研究和应用,尤其是深度学习算法对建立复杂、准确和稳健的识别模型具有很大的优势。深度学习中的迁移学习、强化学习和多任务学习等还有望为模型建立和模型传递提供新策略和新方法,在一定程度上解决分析模型适用性和通用性的问题^[118]。此外,随着光谱数据库中有效样本数的指数式增加,在现有机器学习和深度学习算法的基础上,对定量和定性建模策略的研究和应用也将会变得越来越重要。

参考文献:

- [1] Almeshal I, Tayeh B A, Alyousef R, et al. Use of recycled plastic as fine aggregate in cementitious composites: A review [J]. Construction and Building Materials, 2020, 253.
- [2] 朱珂郁, 曹长林, 杨松伟, 等. 近红外光谱技术原理及其在废杂塑料识别分选中的应用进展 [J]. 福建师范大学学报:自然科学版, 2021.
- [3] Adarsh U K, Kartha V B, Santhosh C, et al. Spectroscopy: A promising tool for plastic waste management [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2022, 149.
- [4] Neo E R K, Yeo Z, Low J S C, et al. A review on chemometric techniques with infrared, Raman and laser-induced breakdown spectroscopy for sorting plastic waste in the recycling industry [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 180.
- [5] Zeng Q, Sirven J-B, Gabriel J-C P, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 140.
- [6] 尹凤福, 闫磊, 韩清新, 等. 近红外光谱(NIR)分选技术在塑料分选领域的应用 [J]. 环

境工程, 2017, 35(12): 134-8.

- [7] Yang Y, Zhang X, Yin J, et al. Rapid and Nondestructive On-Site Classification Method for Consumer-Grade Plastics Based on Portable NIR Spectrometer and Machine Learning [J]. Journal of Spectroscopy, 2020, 2020: 1-8.
- [8] Yan H, Siesler H W. Identification Performance of Different Types of Handheld Near-Infrared (NIR) Spectrometers for the Recycling of Polymer Commodities [J]. Appl Spectrosc, 2018, 72(9): 1362-70.
- [9] Schmidt F, Christiansen N, Lovrincic R. The Laboratory at Hand: Plastic Sorting Made Easy [J]. PhotonicsViews, 2020, 17(5): 56-9.
- [10] Xia J, Huang Y, Li Q, et al. Convolutional neural network with near-infrared spectroscopy for plastic discrimination [J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(5): 3547-55.
- [11] Zhu S, Chen H, Wang M, et al. Plastic solid waste identification system based on near infrared spectroscopy in combination with support vector machine [J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(2): 77-81.
- [12] Chen X, Kroell N, Li K, et al. Influences of bioplastic polylactic acid on near-infrared-based sorting of conventional plastic [J]. Waste Manag Res, 2021, 39(9): 1210-3.
- [13] Chen X, Kroell N, Wickel J, et al. Determining the composition of post-consumer flexible multilayer plastic packaging with near-infrared spectroscopy [J]. Waste Manag, 2021, 123: 33-41.
- [14] Chen X, Kroell N, Feil A, et al. Determination of the composition of multilayer plastic packaging with NIR spectroscopy [J]. Detritus, 2020, (13): 62-6.
- [15] Arends D, Schlummer M, Maurer A, et al. Characterisation and materials flow management for waste electrical and electronic equipment plastics from German dismantling centres [J]. Waste Manag Res, 2015, 33(9): 775-84.
- [16] Tan W, Duan Q, Yao L, et al. A sensor combination based automatic sorting system for waste washing machine parts [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 181.
- [17] Bonifazi G, Fiore L, Gasbarrone R, et al. Detection of Brominated Plastics from E-Waste by Short-Wave Infrared Spectroscopy [J]. Recycling, 2021, 6(3).
- [18] Wu X, Li J, Yao L, et al. Auto-sorting commonly recovered plastics from waste household appliances and electronics using near-infrared spectroscopy [J]. Journal of Cleaner Production,

2020, 246.

- [19] Chen X, Kroell N, Althaus M, et al. Enabling mechanical recycling of plastic bottles with shrink sleeves through near-infrared spectroscopy and machine learning algorithms [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 188.
- [20] Bassey U, Rojek L, Hartmann M, et al. The potential of NIR spectroscopy in the separation of plastics for pyrolysis [J]. *Electronic Imaging*, 2021, 33(3): 143-1--14.
- [21] Kuppers B, Schloegl S, Oreski G, et al. Influence of surface roughness and surface moisture of plastics on sensor-based sorting in the near infrared range [J]. *Waste Manag Res*, 2019, 37(8): 843-50.
- [22] Koinig G, Friedrich K, Rutrecht B, et al. Influence of reflective materials, emitter intensity and foil thickness on the variability of near-infrared spectra of 2D plastic packaging materials [J]. *Waste Manag*, 2022, 144: 543-51.
- [23] Rani M, Marchesi C, Federici S, et al. Miniaturized Near-Infrared (MicroNIR) Spectrometer in Plastic Waste Sorting [J]. *Materials (Basel)*, 2019, 12(17).
- [24] Mhaddolkar N, Koinig G, Vollprecht D. Near-Infrared Identification and Sorting of Polylactic Acid [J]. *Detritus*, 2022, (20): 29-40.
- [25] Chen X, Kroell N, Dietl T, et al. Influence of long-term natural degradation processes on near-infrared spectra and sorting of post-consumer plastics [J]. *Waste Manag*, 2021, 136: 213-8.
- [26] Moroni M, Mei A, Leonardi A, et al. PET and PVC separation with hyperspectral imagery [J]. *Sensors (Basel)*, 2015, 15(1): 2205-27.
- [27] Moroni M, Mei A. Characterization and Separation of Traditional and Bio-Plastics by Hyperspectral Devices [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(8).
- [28] Pieszczyk L, Daszykowski M. Improvement of recyclable plastic waste detection – A novel strategy for the construction of rigorous classifiers based on the hyperspectral images [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2019, 187: 28-40.
- [29] Amigo J, Bevilacqua M, Caballero D. Application of hyperspectral imaging and chemometrics for classifying plastics with brominated flame retardants [J]. *Journal of Spectral Imaging*, 2019.
- [30] Bonifazi G, Di Maio F, Potenza F, et al. FT-IR spectroscopy and hyperspectral imaging applied to post-consumer plastic packaging characterization and sorting; proceedings of the SENSORS, 2014 IEEE, F, 2014 [C]. IEEE.

- [31] Bonifazi G, Capobianco G, Serranti S. A hierarchical classification approach for recognition of low-density (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE) in mixed plastic waste based on short-wave infrared (SWIR) hyperspectral imaging [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2018, 198: 115-22.
- [32] Zheng Y, Bai J, Xu J, et al. A discrimination model in waste plastics sorting using NIR hyperspectral imaging system [J]. *Waste Manag*, 2018, 72: 87-98.
- [33] Henriksen M L, Karlsen C B, Klarskov P, et al. Plastic classification via in-line hyperspectral camera analysis and unsupervised machine learning [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2022, 118.
- [34] Volland A. Multiplexed NIR spectroscopic sensors and NIR spectroscopic imaging: Two solutions for sensor based waste sorting in comparison; proceedings of the Trans 3 Int Symp MBT & MRF May 12-15, 2009, Hanover, Germany, F, 2009 [C].
- [35] Masoumi H, Safavi S M, Khani Z. Identification and classification of plastic resins using near infrared reflectance [J]. *Int J Mech Ind Eng*, 2012, 6: 213-20.
- [36] Nogo K, Ikejima K, Qi W, et al. Identification of black microplastics using long-wavelength infrared hyperspectral imaging with imaging-type two-dimensional Fourier spectroscopy [J]. *Anal Methods*, 2021, 13(5): 647-59.
- [37] Roh S-B, Park S-B, Oh S-K, et al. Development of intelligent sorting system realized with the aid of laser-induced breakdown spectroscopy and hybrid preprocessing algorithm-based radial basis function neural networks for recycling black plastic wastes [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(4): 1934-49.
- [38] Zhou K, Oh S-K, Pedrycz W, et al. Design of data feature-driven 1D/2D convolutional neural networks classifier for recycling black plastic wastes through laser spectroscopy [J]. *Advanced Engineering Informatics*, 2022, 53.
- [39] Bae J-S, Oh S-K, Pedrycz W, et al. Design of fuzzy radial basis function neural network classifier based on information data preprocessing for recycling black plastic wastes: comparative studies of ATR FT-IR and Raman spectroscopy [J]. *Applied Intelligence*, 2018, 49(3): 929-49.
- [40] Turku I, Karki T, Rinne K, et al. Characterization of plastic blends made from mixed plastics waste of different sources [J]. *Waste Manag Res*, 2017, 35(2): 200-6.
- [41] Jiang S, Xu Z, Kamran M, et al. Using ATR-FTIR spectra and convolutional neural networks

- for characterizing mixed plastic waste [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2021, 155.
- [42] Mecozzi M, Nisini L. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable polyethylene terephthalate (PET) samples by FTIR spectroscopy: A potential support for the structural differentiation of PET in environmental analysis [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, 101: 119-26.
- [43] Mitchell G, F F, Alison Nordon, P L T a L T G. Assessment of historical polymers using attenuated total reflectance-Fourier transform infra-red spectroscopy with principal component analysis [J]. *Heritage Science*, 2013, 1(1): 1-10.
- [44] Silva D J d, Wiebeck H. ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods for the Classification of Polyethylene Residues Containing Different Contaminants [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(7): 3031-44.
- [45] De Frond H, Rubinovitz R, Rochman C M. muATR-FTIR Spectral Libraries of Plastic Particles (FLOPP and FLOPP-e) for the Analysis of Microplastics [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(48): 15878-85.
- [46] Vazquez-Guardado A, Money M, McKinney N, et al. Multi-spectral infrared spectroscopy for robust plastic identification [J]. *Appl Opt*, 2015, 54(24): 7396-405.
- [47] Rozenstein O, Puckrin E, Adamowski J. Development of a new approach based on midwave infrared spectroscopy for post-consumer black plastic waste sorting in the recycling industry [J]. *Waste Manag*, 2017, 68: 38-44.
- [48] Kassouf A, Maalouly J, Rutledge D N, et al. Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA) [J]. *Waste Manag*, 2014, 34(11): 2131-8.
- [49] Signoret C, Caro-Bretelle A S, Lopez-Cuesta J M, et al. MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: I. Specific case of styrenic polymers [J]. *Waste Manag*, 2019, 95: 513-25.
- [50] Signoret C, Caro-Bretelle A S, Lopez-Cuesta J M, et al. MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: II. Specific case of polyolefins [J]. *Waste Manag*, 2019, 98: 160-72.
- [51] Signoret C, Edo M, Caro-Bretelle A S, et al. MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: III. Anticipating impacts of ageing on

- identification [J]. Waste Manag, 2020, 109: 51-64.
- [52] Signoret C, Caro-Bretelle A S, Lopez-Cuesta J M, et al. Alterations of plastics spectra in MIR and the potential impacts on identification towards recycling [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 161.
- [53] Long F, Jiang S, Adekunle A G, et al. Online Characterization of Mixed Plastic Waste Using Machine Learning and Mid-Infrared Spectroscopy [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(48): 16064-9.
- [54] Zinchik S, Jiang S, Friis S, et al. Accurate Characterization of Mixed Plastic Waste Using Machine Learning and Fast Infrared Spectroscopy [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(42): 14143-51.
- [55] Michel A P M, Morrison A E, Colson B C, et al. Quantum cascade laser-based reflectance spectroscopy: a robust approach for the classification of plastic type [J]. Opt Express, 2020, 28(12): 17741-56.
- [56] Becker W, Sachsenheimer K, Klemenz M. Detection of Black Plastics in the Middle Infrared Spectrum (MIR) Using Photon Up-Conversion Technique for Polymer Recycling Purposes [J]. Polymers (Basel), 2017, 9(9).
- [57] Hgstedt L, Dam J S. Identification of black plastics using an upconversion based mid-infrared imaging spectrograph; proceedings of the Conference on Lasers and Electro-Optics Europe;European Quantum Electronics Conference, F, 2017 [C].
- [58] Yang Y, Zhang W, Wang Z, et al. Differentiation of Plastics by Combining Raman Spectroscopy and Machine Learning [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2022, 89(4): 790-8.
- [59] Musu W, Tsuchida A, Kawazumi H, et al. Application of PCA-SVM and ANN Techniques for Plastic Identification by Raman Spectroscopy; proceedings of the 2019 1st International Conference on Cybernetics and Intelligent System (ICORIS), F, 2019 [C].
- [60] Roh S-B, Oh S-K, Park E-K, et al. Identification of black plastics realized with the aid of Raman spectroscopy and fuzzy radial basis function neural networks classifier [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2017, 19(3): 1093-105.
- [61] Phan S, Padilla-Gamiño J L, Luscombe C K. The effect of weathering environments on microplastic chemical identification with Raman and IR spectroscopy: Part I. polyethylene and polypropylene [J]. Polymer Testing, 2022, 116.

- [62] Marica I, Pinzaru S C. A Raman spectral database of naturally aged plastics: A proof-of-concept study for waste plastic sorting [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2023, 54(3): 305-13.
- [63] Munno K, Frond H D, O'Donnell B, et al. Increasing the Accessibility for Characterizing Microplastics: Introducing New Application-Based and Spectral Libraries of Plastic Particles (SLoPP and SLoPP-E) [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(3): 2443-51.
- [64] Kotula A P, Orski S V, Brignac K C, et al. Time-gated Raman spectroscopy of recovered plastics [J]. *Mar Pollut Bull*, 2022, 181: 113894.
- [65] Kawazumi H, Tsuchida A, Yoshida T, et al. High-Performance Recycling System for Waste Plastics Using Raman Identification [M]. *Progress in Sustainable Energy Technologies Vol II*. 2014: 519-29.
- [66] da Silva D J, Parra D F, Wiebeck H. Applying confocal Raman spectroscopy and different linear multivariate analyses to sort polyethylene residues [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426.
- [67] Brunnbauer L, Gajarska Z, Lohninger H, et al. A critical review of recent trends in sample classification using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 159.
- [68] Liu K, Tian D, Li C, et al. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for plastic analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 110: 327-34.
- [69] Kim E, Choi W Z. Real-time identification of plastics by types using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 21(1): 176-80.
- [70] Costa V C, Castro J P, Andrade D F, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 65-73.
- [71] Costa V C, Pereira F M V. Laser-induced breakdown spectroscopy applied to the rapid identification of different types of polyethylene used for toy manufacturing [J]. *Journal of Chemometrics*, 2020, 34(12).
- [72] Costa V C, Aquino F W B, Paranhos C M, et al. Identification and classification of polymer e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometric tools [J]. *Polymer Testing*, 2017, 59: 390-5.
- [73] Liu K, Tian D, Wang H, et al. Rapid classification of plastics by laser-induced breakdown

- spectroscopy (LIBS) coupled with partial least squares discrimination analysis based on variable importance (VI-PLS-DA) [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(9): 1174-9.
- [74] Junjuri R, Gundawar M K. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy studies for the identification of plastics [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1683-92.
- [75] Junjuri R, Gundawar M K. A low-cost LIBS detection system combined with chemometrics for rapid identification of plastic waste [J]. *Waste Manag*, 2020, 117: 48-57.
- [76] Gajarska Z, Brunnbauer L, Lohninger H, et al. Identification of 20 polymer types by means of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometrics [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2021, 413(26): 6581-94.
- [77] Liu K, Tian D, Yue X, et al. A software system for rapid analysis of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Instrumentation*, 2020, 15(04): T04002-T.
- [78] Jull H, Bier J, Künnemeyer R, et al. Classification of recyclables using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management [J]. *Spectroscopy Letters*, 2018, 51(6): 257-65.
- [79] Tang Y, Guo Y, Sun Q, et al. Industrial polymers classification using laser-induced breakdown spectroscopy combined with self-organizing maps and K-means algorithm [J]. *Optik*, 2018, 165: 179-85.
- [80] Wang Q, Cui X, Teng G, et al. Evaluation and improvement of model robustness for plastics samples classification by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 125.
- [81] 宋海声, 麻林召, 朱恩功, 等. 基于激光诱导击穿光谱与 GA-BP 神经网络的塑料分类识别 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 262-9.
- [82] Junjuri R, Zhang C, Barman I, et al. Identification of post-consumer plastics using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Polymer Testing*, 2019, 76: 101-8.
- [83] Costa V C, Aquino F W B, Paranhos C M, et al. Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) concentrations in PC/ABS plastics from e-waste [J]. *Waste Manag*, 2017, 70: 212-21.
- [84] Yu Y, Guo L B, Hao Z Q, et al. Accuracy improvement on polymer identification using laser-induced breakdown spectroscopy with adjusting spectral weightings [J]. *Opt Express*, 2014, 22(4): 3895-901.

- [85] Peng X, Xu B, Xu Z, et al. Accuracy improvement in plastics classification by laser-induced breakdown spectroscopy based on a residual network [J]. *Opt Express*, 2021, 29(21): 33269-80.
- [86] Nie J, Wen X, Niu X, et al. Identification of different colored plastics by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neighborhood component analysis and support vector machine [J]. *Polymer Testing*, 2022, 112.
- [87] Xu X, Teng G, Wang Q, et al. Spectral preprocessing combined with feature selection improve model robustness for plastics samples classification by LIBS [J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2023, 11.
- [88] Vahid Dastjerdi M, Mousavi S J, Soltanolkotabi M, et al. Identification and Sorting of PVC Polymer in Recycling Process by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Combined with Support Vector Machine (SVM) Model [J]. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 2016, 42(2): 959-65.
- [89] Huber N, Eschlböck-Fuchs S, Scherndl H, et al. In-line measurements of chlorine containing polymers in an industrial waste sorting plant by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 302: 280-5.
- [90] Wagner F, Peeters J, De Keyzer J, et al. Evaluation of the quality of post-consumer recyclates obtained from distinct recycling strategies; proceedings of the Proceedings of the 7th bi-annual international PMI conference, Ghent, F, 2016 [C].
- [91] Stubbings W A, Abdallah M A, Misiuta K, et al. Assessment of brominated flame retardants in a small mixed waste electronic and electrical equipment (WEEE) plastic recycling stream in the UK [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 780: 146543.
- [92] Sujatha K, Radha R. Technologies for segregation and management of solid waste: A review; proceedings of the 2016 International Conference on Emerging Trends in Engineering, Technology and Science (ICETETS), F, 2016 [C]. IEEE.
- [93] Vrancken C, Longhurst P J, Wagland S T. Critical review of real-time methods for solid waste characterisation: Informing material recovery and fuel production [J]. *Waste Manag*, 2017, 61: 40-57.
- [94] Aidene S, Semenov V, Kirsanov D, et al. Assessment of the physical properties, and the hydrogen, carbon, and oxygen content in plastics using energy-dispersive X-ray fluorescence

- spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 165.
- [95] Wang Q, Wu X, Chen L, et al. Plastic Classification with X-ray Absorption Spectroscopy Based on Back Propagation Neural Network [J]. *Appl Spectrosc*, 2017, 71(11): 2538-48.
- [96] NÜßLER D, Gruna R, Brandt C, et al. Innovative technologies as enabler for sorting of black plastics; proceedings of the 19th World Conference on Non-Destructive Testing, F, 2016 [C].
- [97] Küter A, Reible S, Geibig T, et al. THz imaging for recycling of black plastics [J]. *tm - Technisches Messen*, 2018, 85(3): 191-201.
- [98] Yu J, Liu X, Manago G, et al. New Terahertz Wave Sorting Technology to Improve Plastic Containers and Packaging Waste Recycling in Japan [J]. *Recycling*, 2022, 7(5).
- [99] Gruber F, Grähler W, Wollmann P, et al. Classification of Black Plastics Waste Using Fluorescence Imaging and Machine Learning [J]. *Recycling*, 2019, 4(4).
- [100] Bonifazi G, Capobianco G, Cucuzza P, et al. Black Plastic Waste Classification by Laser-Induced Fluorescence Technique Combined with Machine Learning Approaches [J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2023.
- [101] Gies S, Schomann E M, Anna Prume J, et al. Exploring the Potential of Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy for the Detection of Plastics [J]. *Appl Spectrosc*, 2020, 74(9): 1161-6.
- [102] Lotter B, Konde S, Nguyen J, et al. Identifying plastics with photoluminescence spectroscopy and machine learning [J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 18840.
- [103] Michel A P, Morrison A E, Preston V L, et al. Rapid identification of marine plastic debris via spectroscopic techniques and machine learning classifiers [J]. *Environmental science & technology*, 2020, 54(17): 10630-7.
- [104] Sormunen T, Uusitalo S, Lindstrom H, et al. Towards recycling of challenging waste fractions: Identifying flame retardants in plastics with optical spectroscopic techniques [J]. *Waste Manag Res*, 2022, 40(10): 1546-54.
- [105] Neo E R K, Low J S C, Goodship V, et al. Deep learning for chemometric analysis of plastic spectral data from infrared and Raman databases [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 188.
- [106] Cowger W, Steinmetz Z, Gray A, et al. Microplastic Spectral Classification Needs an Open Source Community: Open Specy to the Rescue! [J]. *Anal Chem*, 2021, 93(21): 7543-8.

- [107] Shameem K M M, Choudhari K S, Bankapur A, et al. A hybrid LIBS-Raman system combined with chemometrics: an efficient tool for plastic identification and sorting [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2017, 409(13): 3299-308.
- [108] Adarsh U K, Bhoje Gowd E, Bankapur A, et al. Development of an inter-confirmatory plastic characterization system using spectroscopic techniques for waste management [J]. *Waste Manag*, 2022, 150: 339-51.
- [109] Taurino R, Cannio M, Mafredini T, et al. An efficient and fast analytical procedure for the bromine determination in waste electrical and electronic equipment plastics [J]. *Environ Technol*, 2014, 35(21-24): 3147-52.
- [110] Sandagdorj A. Fusing Terahertz and Mid Infrared Technologies to Recycle E-waste Black Plastics [D]; University of Waterloo, 2022.
- [111] 于永爱, 黄飞鸿, 杨馥. 基于荧光拉曼双谱联用的塑料分选技术开发 [J]. *应用激光*, 2022, 42(11): 129-37.
- [112] Ji T, Fang H, Zhang R, et al. Low-value recyclable waste identification based on NIR feature analysis and RGB-NIR fusion [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2023, 131.
- [113] Dey S. Improvement of Plastic Recycling By Image Processing and Machine Learning [J]. *The Canadian Science Fair Journal*, 2022, 5(1).
- [114] Carrera B, Piñol V L, Mata J B, et al. A machine learning based classification models for plastic recycling using different wavelength range spectrums [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 374.
- [115] Liu Y, Yao W, Qin F, et al. Spectral Classification of Large-Scale Blended (Micro)Plastics Using FT-IR Raw Spectra and Image-Based Machine Learning [J]. *Environ Sci Technol*, 2023, 57(16): 6656-63.
- [116] Tirkey A, Upadhyay L S B. Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics [J]. *Mar Pollut Bull*, 2021, 170: 112604.
- [117] Neo E R K, Low J S C, Goodship V, et al. Development of a Polymer Spectral Database for Advanced Chemometric Analysis [J]. *Procedia CIRP*, 2023, 116: 197-202.
- [118] Wu T-W, Zhang H, Peng W, et al. Applications of convolutional neural networks for intelligent waste identification and recycling: A review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 190.

