

Caractérisation des microplastiques dans les échantillons environnementaux à l'aide de l'imagerie laser infrarouge directe et de bibliothèques générées par l'utilisateur

Analyse rapide des microplastiques à l'aide du système d'imagerie chimique LDIR Agilent 8700 et de bibliothèques spectrales faciles à construire



Auteurs

Wesam Alwan et
Darren Robey
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Cette note d'application identifie la composition chimique des microplastiques dérivés de divers gros fragments de plastique récupérés sur les plages de Sorrento, dans l'État de Victoria en Australie. L'identification chimique a été accomplie avec une méthode d'analyse des particules entièrement automatisée utilisée sur le système d'imagerie chimique Laser Direct Infrared (LDIR) Agilent 8700. L'étude démontre également la facilité de création d'une bibliothèque avec le logiciel de commande d'instrument Agilent Clarity LDIR.

Introduction

La contamination des voies navigables, du sol, de l'air et de l'eau potable par les microplastiques interpelle de plus en plus le grand public, principalement du fait de la menace environnementale qu'elle représente.¹. Le nombre de particules dans l'eau couvre plusieurs ordres de grandeur ; aussi, l'effet néfaste potentiel lié à l'exposition aux microplastiques est un sujet brûlant dans la communauté scientifique.

Les méthodes traditionnelles de caractérisation des microplastiques impliquent souvent la microscopie – la microscopie Raman et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) étant les techniques les plus couramment utilisées. Cependant, la collecte des données avec ces deux techniques est très chronophage, plusieurs jours étant souvent nécessaires pour traiter un seul échantillon. Pour surmonter ce problème du temps d'analyse d'échantillon, il faut des techniques de routine plus rapides pour identifier les polymères et obtenir des informations sur la taille et le nombre des particules. Avec le système d'imagerie chimique LDIR 8700, la caractérisation des microplastiques est automatisée, rapide et facile, permettant la réalisation de tests réguliers à la recherche des petites particules contaminant l'environnement (figure 1).

Le LDIR 8700 utilise un laser à cascade quantique (QCL) à semi-conducteur comme source infrarouge. Avec le QCL, les électrons se déplacent par effet tunnel à travers une série de puits quantiques et émettent de la lumière. Ces propriétés permettent au QCL d'être rapidement réglé dans la gamme des nombres d'onde (λ^{-1}) de 1 800 à 975 cm^{-1} . Lorsque ce laser est combiné à un détecteur au tellurure de mercure et de cadmium (MCT) en un seul point refroidi thermométriquement et à un système optique de balayage rapide, deux modes d'action utiles sont disponibles. Avec le



Figure 1. Le système d'imagerie chimique LDIR Agilent 8700.

premier mode, le LDIR sélectionne une seule longueur d'onde et effectue un balayage à travers l'objectif au fur et à mesure de son déplacement au-dessus de l'échantillon à vitesse élevée. Avec le deuxième mode, l'objectif est positionné en un seul point tandis que le QCL parcourt toute la gamme de longueurs d'onde, générant un spectre complet en moins d'une seconde.

Cette étude démontre la simplicité de création d'une bibliothèque dans le logiciel Agilent Clarity pour identifier les microplastiques provenant d'échantillons de plastique collectés sur les plages d'Australie. Les microplastiques ont été caractérisés à l'aide d'une méthode d'analyse des particules entièrement automatisée pour le LDIR 8700, ne demandant qu'une faible contribution de l'utilisateur.

Méthode expérimentale

Génération de bibliothèques

Pour valider les performances d'identification avec la méthode LDIR 8700, une petite bibliothèque a été générée à partir de polymères synthétiques purs à 100 %. Diverses formes et tailles de microplastiques (provenant de SP2 Scientific Polymer Products Inc, État de New York, États-Unis ; kit d'échantillons polymères, référence 205), ont été obtenues en passant des granules d'échantillons purs dans un moulin à café pour produire une poudre amorphe. Les poudres (~10 mg) ont été mises en suspension dans de l'éthanol absolu (numéro CAS : 64-17-5) et transférées sur des lames de verre réfléchissant les infrarouges (7,5 x 2,5 cm ; MirriR, Kevley Technologies, Ohio, États-Unis) à l'aide de pipettes. Les plastiques inclus dans la bibliothèque générée sont listés dans le tableau 1.

Tableau 1. Polymères inclus dans la bibliothèque LDIR générée par l'utilisateur.

| Type | Abréviation | Référence du matériau | Conditionnement du produit fourni |
|------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Poly(tétrafluoroéthylène) | PTFE | 203 | Poudre |
| Polyméthacrylate de méthyle | PMMA | 377 | Poudre |
| Poly(éthylène téréphtalate) | PET | 138 | Granules |
| Polycarbonate | PC | 035 | Granules |
| Polystyrène | PS | 039A | Granules |
| Polypropylène isotactique | PP | 130 | Granules |
| Nylon 6 [poly(caprolactame)] | PA | 034 | Granules |

Pour chaque type de polymère, deux ou trois spectres obtenus à partir de particules de diverses tailles ont été ajoutés à la bibliothèque. Le logiciel Clarity permet aux utilisateurs de gérer facilement les bibliothèques et les spectres. Après la collecte des données de LDIR à partir des échantillons ou étalons, le spectre d'intérêt a pu être ajouté à la bibliothèque, comme décrit dans la procédure suivante et à la figure 2.

1. Cliquer sur l'icône « Ajouter une bibliothèque » (voir figure 2).
2. Saisir un nom de bibliothèque. Dans la figure 2, le nom de la bibliothèque est « Agilent Local Library ».
3. Pour déverrouiller la bibliothèque et autoriser l'ajout de spectres, cliquer sur l'icône de verrouillage.
4. Après l'analyse, sélectionner un spectre d'intérêt.
5. Pour ajouter le spectre dans une bibliothèque, cocher la case à côté du nom de la bibliothèque en question.
6. Pour vérifier que le spectre a été ajouté, ouvrir la bibliothèque spectrale.
7. Dans le menu déroulant, sélectionner la bibliothèque souhaitée.
8. Sélectionner le spectre ajouté à l'étape 4 et le renommer conformément aux besoins. Dans la figure 2, le spectre a été renommé « Polypropylene » (Polypropylène).

Une fois la bibliothèque générée, les données acquises précédemment peuvent être réanalysées selon une procédure rapide et facile décrite ci-dessous et dans la figure 3.

1. Sélectionner la flèche de retraitement dans le fichier d'analyse des particules.
2. Sélectionner la bibliothèque souhaitée dans le menu déroulant.
3. Cliquer sur l'icône de coche.
4. Un nouveau fichier d'analyse de particules apparaît et les nouvelles données statistiques peuvent être vérifiées.

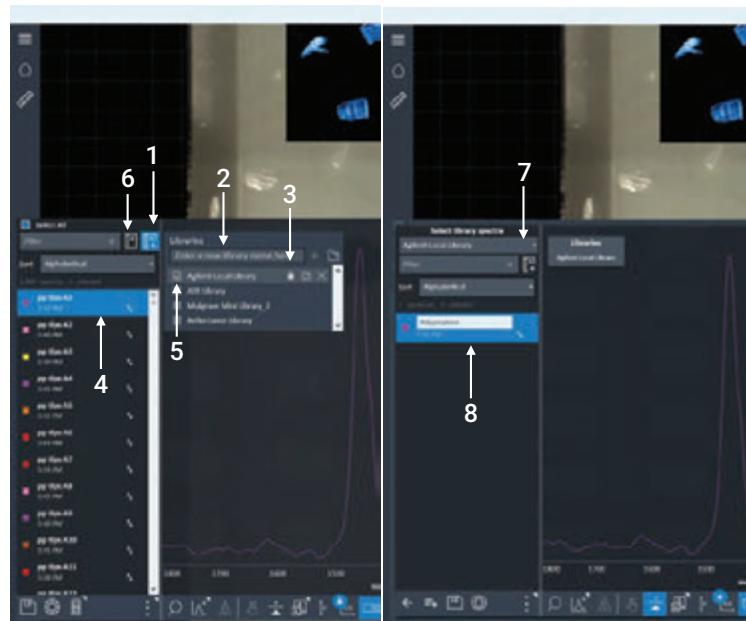


Figure 2. Étapes de génération de bibliothèque LDIR avec le logiciel Agilent Clarity.

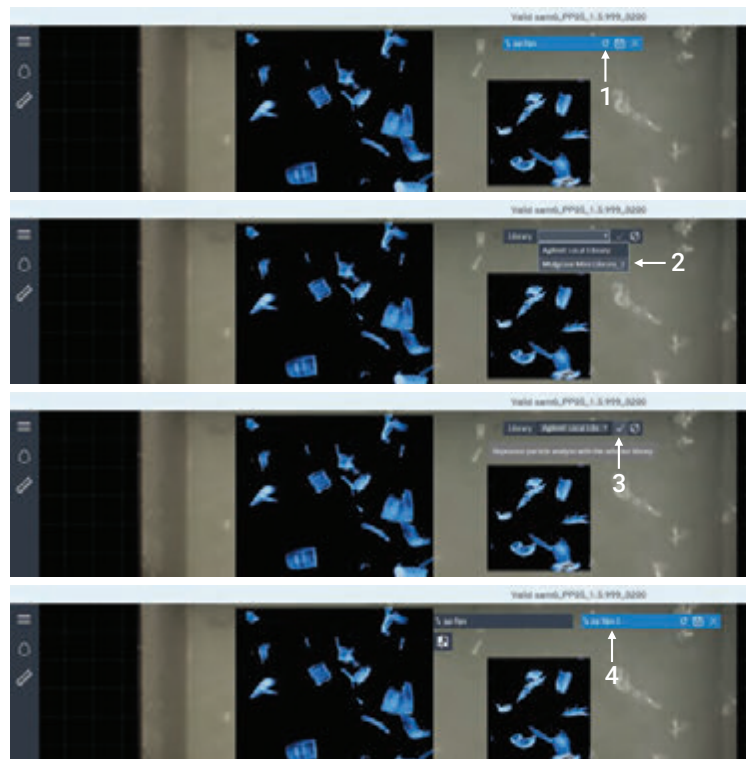


Figure 3. Étapes de retraitement des données de spectres de bibliothèque transférés/générés à l'aide du logiciel Agilent Clarity.

Préparation d'échantillons

Les débris plastiques ont été collectés en Australie sur la plage de Sorrento (État de Victoria) de manière aléatoire. Deux échantillons, qui ont été visiblement dégradés dans l'environnement, ont été sélectionnés pour cette étude (figure 4).

Pour produire des particules microplastiques de tailles et formes irrégulières, les échantillons ont été raclés avec une lame. Les particules ont ensuite été transférées dans des flacons et mises en suspension dans 1 mL d'éthanol absolu (numéro CAS : 64-17-5) sans autre traitement. La suspension particules-éthanol a été transférée sur deux lames de verre réfléchissant les infrarouges (7,5 x 2,5 cm ; MirrIR, Kevley Technologies, Ohio, États-Unis) à l'aide de pipettes. L'embout-pipette a été coupé manuellement pour élargir l'ouverture et ainsi accueillir des particules avec une taille maximale de 1 000 µm. Toutes les étapes de préparation des particules microplastiques ont été effectuées sous une hotte aspirante à flux laminaire pour minimiser la contamination par l'air.

Système d'imagerie chimique LDIR 8700

Cette étude a utilisé le système d'imagerie chimique LDIR 8700 commandé par le logiciel Clarity. Les lames de verre réfléchissant les infrarouges chargées de particules microplastiques provenant de chaque échantillon ont été analysées avec le LDIR 8700 à l'aide de la méthode entièrement automatisée « Particle-analysis » (Analyse-particules) du logiciel Clarity. Les paramètres de configuration de la méthode utilisés pour l'acquisition des données sont présentés dans le tableau 2. Les paramètres de l'instrument ont tous été réglés sur les paramètres par défaut.

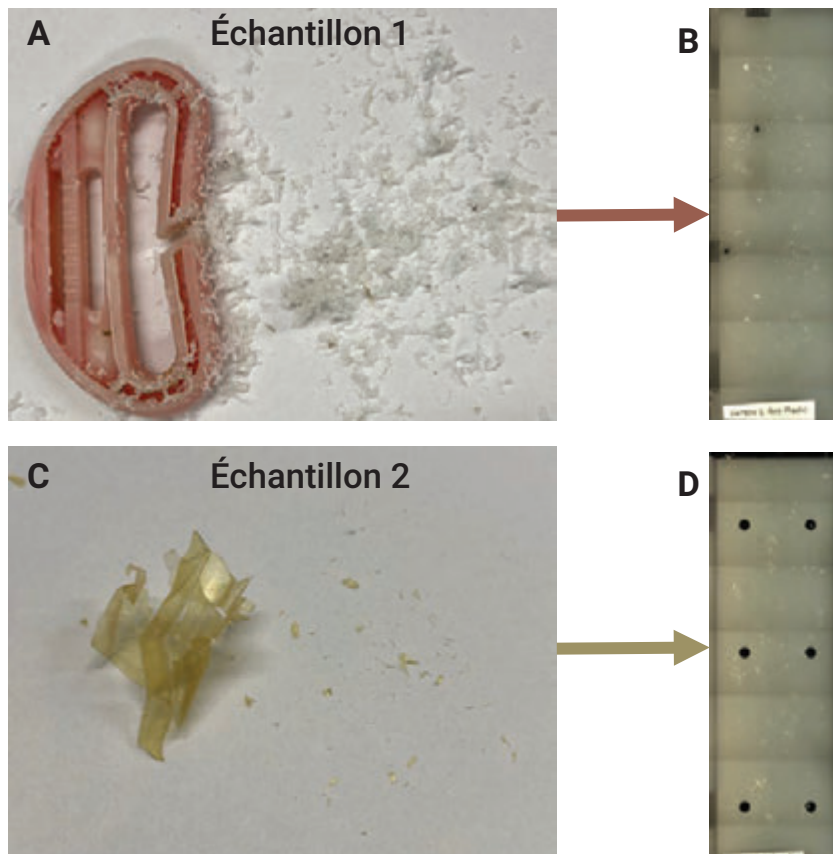


Figure 4. (A) Microplastiques obtenus à partir de l'échantillon 1 : un morceau de plastique rouge et blanc. (B) Microplastiques de l'échantillon 1 transférés sur des lames de verre réfléchissant les infrarouges. (C) Microplastiques obtenus à partir de l'échantillon 2 : un film jaune. (D) Microplastiques de l'échantillon 2 transférés sur des lames de verre réfléchissant les infrarouges.

Tableau 2. Paramètres utilisés avec la méthode automatisée d'analyse des microplastiques sur le LDIR Agilent 8700.

| Paramètre | Valeur |
|--|--|
| Méthode | Particle-analysis (Analyse-particules) |
| Bibliothèque utilisée | Preuve de performances – bibliothèque générée par l'utilisateur |
| Granulométrie minimale à détecter (µm) | 20 |
| Granulométrie maximale à détecter (µm) | 600 |
| Collecte d'images dans le visible | Oui |
| Gamme de classification des tailles (µm) | 0 à 30 30 à 50 50 à 100 100 à 200 200 à 300 300 à 600 |
| Vitesse de balayage | Défaut (8) |
| Vitesse de balayage des longueurs d'onde | Défaut (3, vitesse élevée) |
| Décalage de focalisation | 0 |
| Polarisation (degré) | Défaut (0) |
| Atténuation (%) | Défaut (0)/auto |

FTIR Cary 630 couplé à un module ATR

Pour confirmer l'identité des échantillons 1 et 2, on a utilisé un spectromètre FTIR Agilent Cary 630 couplé à un module ATR (réflexion totale atténuée) diamant (figure 5). La bibliothèque spectrale FTIR « ATR Polymers and Polymer Additives » (Polymères et additifs polymères ATR) disponible chez Agilent (référence G8045AA option 106) a été utilisée selon une méthode de recherche dans une bibliothèque appliquant l'algorithme de recherche « Similarity » (Similarité) avec les paramètres présentés dans le tableau 3. La bibliothèque spectrale contient 7 974 spectres de certains polymères, plastiques, additifs polymères, plastifiants et matériaux de remplissage.

Résultats et discussion

La méthode Clarity Particle-analysis a utilisé les modes balayage LDIR et spectre complet. Le mode balayage a d'abord été utilisé pour balayer rapidement la surface de l'échantillon avec un seul nombre d'onde. L'image IR obtenue a permis de localiser les particules dans l'échantillon et de déterminer les limites de chacune d'entre elles. Une fois les particules localisées, le LDIR passe rapidement et automatiquement d'une particule à l'autre et acquiert un spectre complet dans la gamme de longueurs d'onde. Ces spectres ont ensuite été comparés en temps réel à la bibliothèque spectrale de microplastiques. Pour chaque particule, la meilleure correspondance de spectre est déterminée et rapportée. Le 8700 a utilisé une caméra à grand champ donnant une vue complète de l'échantillon et un objectif de qualité microscope pour capturer les images visuelles avec un fort grossissement.



Figure 5. Spectromètre FTIR Agilent Cary 630 couplé à un module ATR diamant.

Tableau 3. Paramètres opérationnels de l'ATR-FTIR Agilent Cary 630.

| Paramètre | Valeur |
|----------------------------|--|
| Méthode | Recherche dans une bibliothèque |
| Bibliothèque utilisée | ATR Polymers and Polymer Additives (Polymères et additifs polymères ATR) |
| Algorithme de recherche | Similarity (Similarité) |
| Domaine spectral | De 4 000 à 650 cm^{-1} |
| Balayages du fond | 64 |
| Balayages de l'échantillon | 64 |
| Résolution spectrale | 16 cm^{-1} |
| Collecte du fond | Air |

Les types de microplastiques identifiés dans l'échantillon 1 comprenaient du polypropylène (74,8 %), des microplastiques non définis (17,0 %), du polyamide (6,8 %) et du polyacrylamide (1,4 %). Dans l'échantillon 2, le polymère le plus abondant était le polychlorure de vinyle (85,4 %), suivi du polyamide (10,9 %), du polyacrylamide (2,2 %) et de microplastiques non définis (1,5 %).

Le logiciel Clarity génère automatiquement des statistiques sur tous les microplastiques identifiés et les données sont automatiquement mises à jour durant l'analyse. Les particules peuvent être mises en surbrillance dans la zone balayée et colorées suivant un code couleur basé sur l'identification du type de microplastique, comme indiqué dans les figures 6 et 7. Les statistiques comprennent la

distribution de la granulométrie selon des gammes définies par l'utilisateur. Les figures 6D et 7D présentent un récapitulatif de la distribution de la granulométrie représentée en fonction du nombre de particules observées par échantillon. Dans la gamme granulométrique étudiée de 20 à 600 µm, la taille de la plupart des particules était comprise entre 20 et 200 µm, comme indiqué dans les figures 6 et 7.

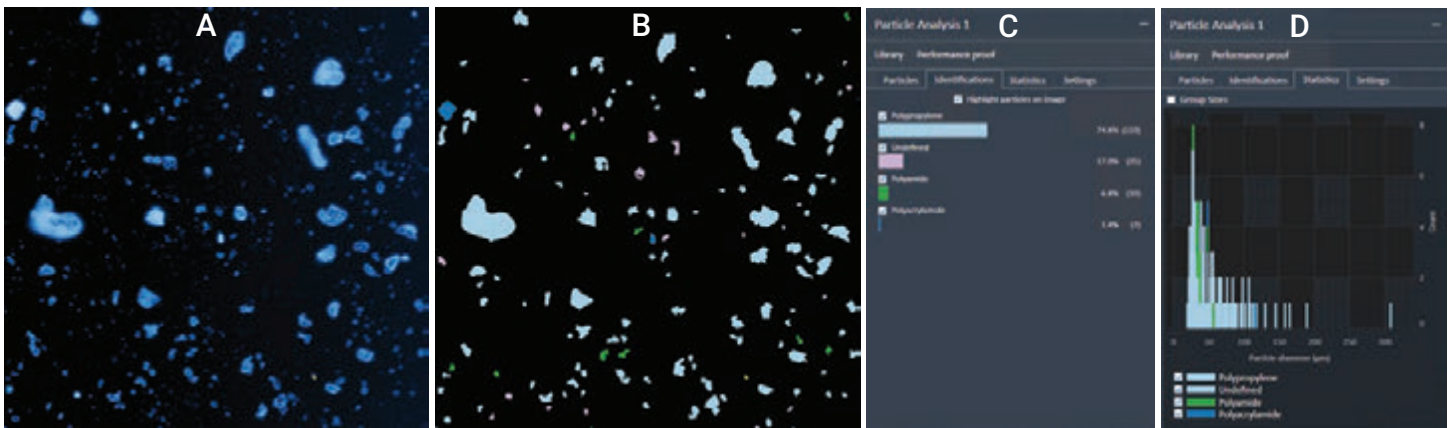


Figure 6. Caractérisation des microplastiques de l'échantillon 1 à l'aide du LDIR Agilent 8700. (A) Image IR de l'échantillon 1 balayé à 1 800 cm⁻¹. (B) Mises en surbrillance des particules de l'échantillon 1 – les particules sont colorées selon l'identification du type de microplastique. (C) Données statistiques automatiques de l'échantillon 1 générées selon l'identification des microplastiques. (D) Données statistiques des particules de microplastique basées sur les diverses gammes granulométriques de l'échantillon 1.

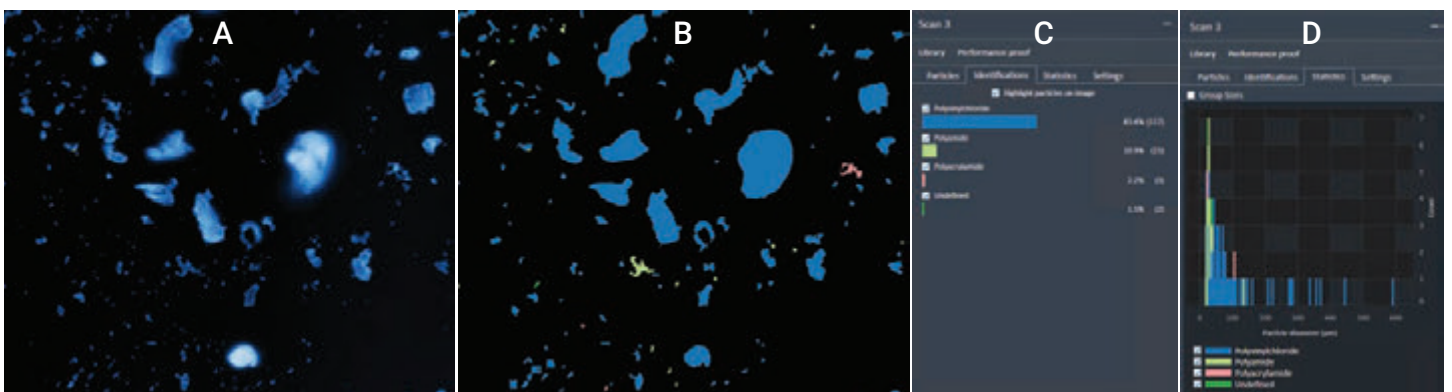


Figure 7. Caractérisation des microplastiques de l'échantillon 2 à l'aide du LDIR Agilent 8700. (A) Image IR de l'échantillon 2 balayé à 1 800 cm⁻¹. (B) Mises en surbrillance des particules de l'échantillon 2 – les particules sont colorées selon l'identification du type de microplastique. (C) Données statistiques automatiques de l'échantillon 2 générées selon l'identification des microplastiques. (D) Données statistiques des particules de microplastique basées sur les diverses gammes granulométriques de l'échantillon 2.

Fiabilité de l'identification des échantillons 1 et 2

Les utilisateurs peuvent vérifier la qualité de l'identification dans le logiciel Clarity selon un niveau de confiance élevé, moyen ou faible, et grâce à un indice de qualité de la touche (Hit Quality Index, HQI), où 1,0 indique une correspondance absolue dans la bibliothèque.

Le score HQI était >0,8 pour 71,4 % des microplastiques de l'échantillon 1 et 78,8 % des microplastiques de l'échantillon 2 ; voir le récapitulatif du tableau 4.

La méthode automatisée d'analyse des microplastiques par LDIR a permis d'obtenir des scores HQI élevés pour les petites particules (~ 20 µm) et pour les plus grandes (200 µm). Par exemple, dans l'échantillon 1, les particules A128 (22,99 µm) et A2 (189,06 µm) ont été identifiées comme étant du polypropylène avec une qualité de touche de 0,946 et de 0,963, respectivement (figure 8). Dans l'échantillon 2, les particules A130 (20 µm) et A10 (210 µm) ont été identifiées comme étant du polychlorure de vinyle avec une qualité de touche de 0,934 (figure 9).

Tableau 4. Méthode automatisée d'analyse des échantillons 1 et 2 sur le LDIR Agilent 8700.

| | Échantillon 1 | Échantillon 2 |
|---|--|--|
| Description de l'échantillon | Plastique rouge et blanc | Film jaune |
| Zone balayée (mm ²) | 3,04 × 3,06 | 3,76 × 4,42 |
| Nombre de particules détectées | 147 | 137 |
| Tailles des microplastiques détectés selon leur diamètre | | |
| 0 à 30 µm | 36 (24,5 %) | 42 (33,7 %) |
| 30 à 50 µm | 57 (38,8 %) | 39 (28,5 %) |
| 50 à 100 µm | 41 (27,9 %) | 32 (23,4 %) |
| 100 à 200 µm | 12 (8,2 %) | 14 (10,2 %) |
| 200 à 300 µm | 1 (0,7 %) | 5 (3,7 %) |
| 300 à 600 µm | 0 (0,0 %) | 5 (3,7 %) |
| Types de microplastiques détectés | | |
| | Polypropylène, 110 (74,8 %) Non défini, 25 (17,0 %) Polyamide, 10 (6,8 %) Polyacrylamide, 2 (1,4 %) | Polychlorure de vinyle, 117 (85,4 %) Polyamide, 15 (10,9 %) Polyacrylamide, 3 (2,2 %) Non défini, 2 (1,5 %) |
| Qualité de la touche | | |
| 0,9 à 1,0 | 92 (62,6 %) | 63 (46,0 %) |
| 0,8 à 0,89 | 13 (8,8 %) | 45 (32,9 %) |
| 0,7 à 0,79 | 8 (5,4 %) | 24 (17,5 %) |
| < 0,7 | 34 (23,1 %) | 5 (3,7 %) |

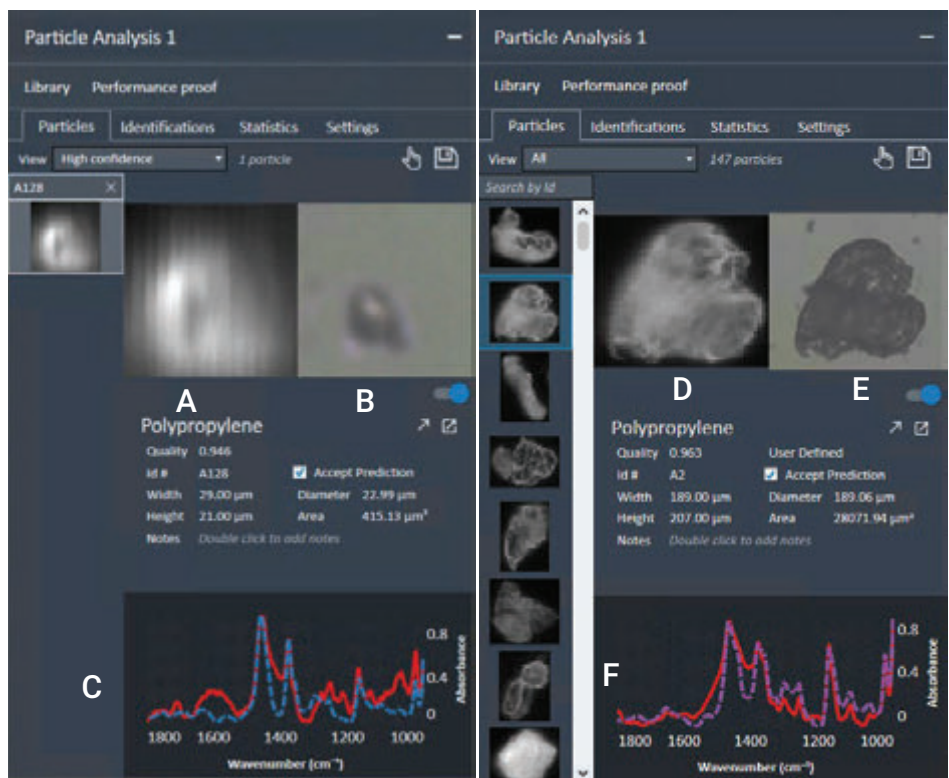


Figure 8. Informations sur la taille et la qualité de touche des particules de l'échantillon 1 obtenues avec le logiciel Agilent Clarity. (A) Image IR de la particule A128. (B) Image dans le visible de la particule A128. (C) Superposition du spectre de A128 (ligne rouge) et du spectre correspondant de la bibliothèque (tirets bleus). (D) Image IR de la particule A2. (E) Image dans le visible de la particule A2. (F) Superposition du spectre de A2 (ligne rouge) et du spectre correspondant de la bibliothèque (tirets violets).

Confirmation de l'identité des matériaux avec le FTIR Cary 630

Le spectromètre FTIR Cary 630 couplé au module ATR diamant a été utilisé pour confirmer les types de matériaux trouvés dans les échantillons 1 et 2. Les échantillons pulvérisés ont été placés sur le cristal ATR, et les données ont été collectées selon les paramètres indiqués dans le tableau 3. Le spectre obtenu a été comparé à la bibliothèque ATR Polymers and Polymer Additives (Polymères et additifs polymères ATR) pour confirmer l'identité des échantillons avec le logiciel Microlab. L'échantillon 1 a été identifié comme étant un mélange de polypropylène et poly(propylène co-éthylène) avec une qualité de touche de 0,922 (figure 10). L'échantillon 2 a été identifié comme étant du polychlorure de vinyle avec une qualité de touche de 0,969 (figure 11). Les identifications des échantillons 1 et 2 correspondaient aux données obtenues à l'aide du système d'imagerie chimique LDIR 8700.



Figure 9. Informations sur la taille et la qualité de touche des particules de l'échantillon 2 obtenues avec le logiciel Agilent Clarity. (A) Image IR de la particule A130. (B) Image dans le visible de la particule A130. (C) Superposition du spectre de A130 (ligne rouge) et du spectre correspondant de la bibliothèque (tirets bleus). (D) Image IR de la particule A10. (E) Image dans le visible de la particule A10. (F) Superposition du spectre de A10 (ligne rouge) et du spectre correspondant de la bibliothèque (tirets violets).

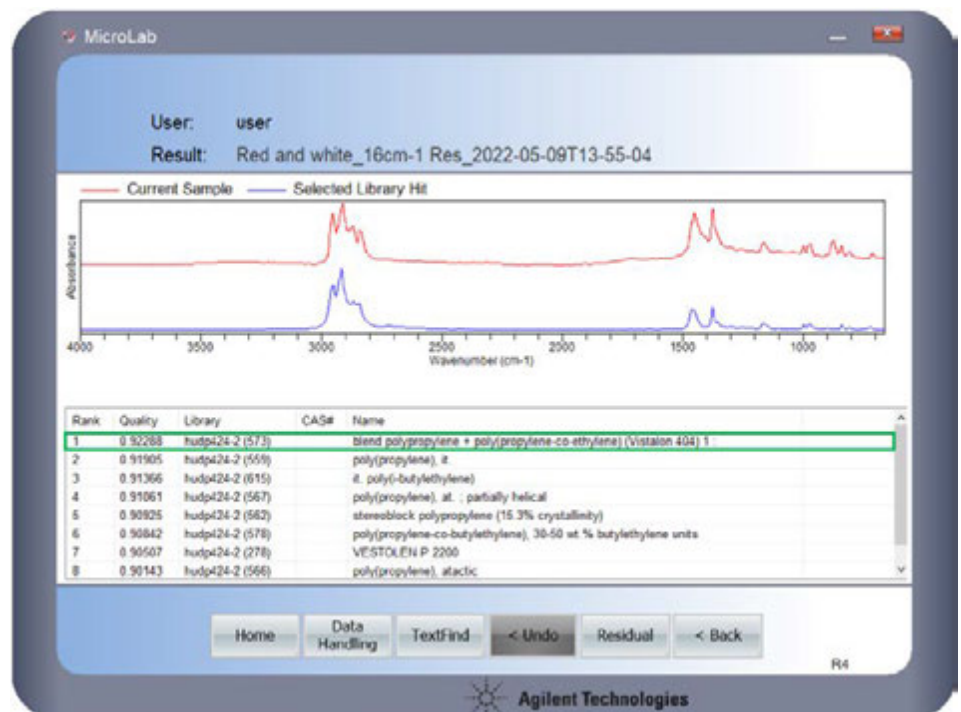


Figure 10. Analyse qualitative avec le FTIR Agilent Cary 630 de l'échantillon 1 (tracé rouge) ; touche dans la bibliothèque (tracé bleu). Le tableau affiche la qualité de la touche, la bibliothèque utilisée et le nom de la touche.

Conclusion

Cette étude montre que le système d'imagerie chimique LDIR Agilent 8700 est capable de classer et de différencier les microplastiques provenant d'échantillons environnementaux avec une contribution minimale de l'utilisateur. La méthode entièrement automatisée d'analyse des particules du logiciel Agilent Clarity permet d'obtenir efficacement des informations sur la granulométrie, la distribution et l'identité des microplastiques. Les utilisateurs peuvent créer rapidement leurs propres bibliothèques en suivant quelques étapes simples dans le logiciel Clarity.

Le LDIR 8700, avec une bibliothèque générée par l'utilisateur, a permis d'identifier la plupart des microplastiques analysés dans les échantillons. Les identités des microplastiques ont été vérifiées avec l'ATR-FTIR Agilent Cary 630, confirmant l'exactitude de la méthode LDIR 8700.

Références

1. Laskar *et al.* Plastics and Microplastics: A Threat to Environment. *Environmental Technology & Innovation* **2019**, *14*, 100352. [10.1016/j.eti.2019.100352](https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352), <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100352>

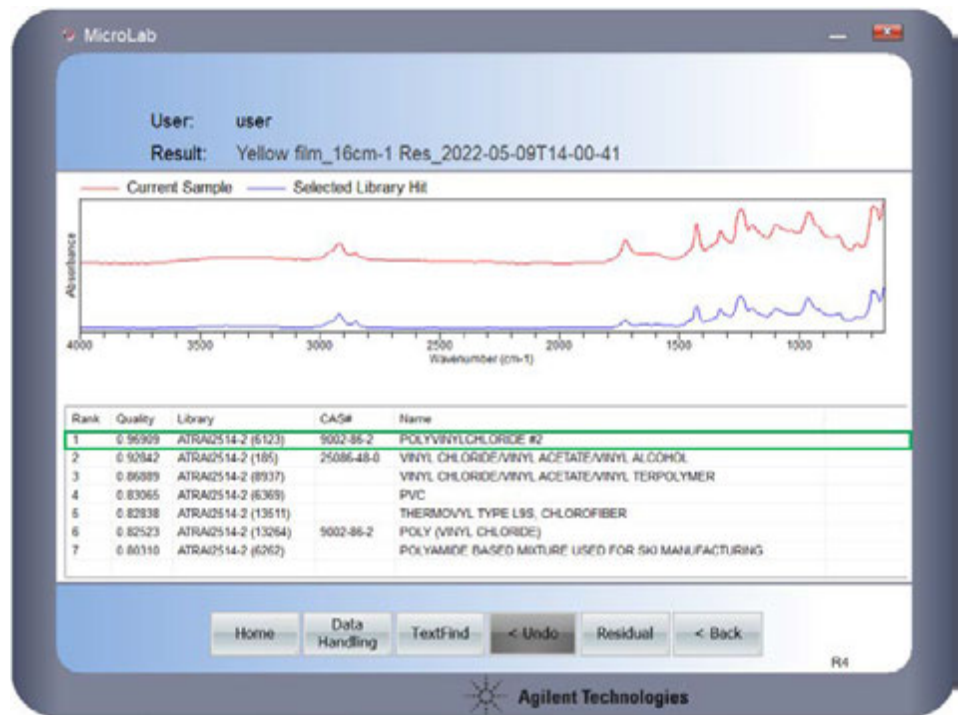


Figure 11. Analyse qualitative avec le FTIR Agilent Cary 630 de l'échantillon 2 (tracé rouge) ; touche dans la bibliothèque (tracé bleu). Le tableau affiche la qualité de la touche, la bibliothèque utilisée et le nom de la touche.

www.agilent.com

DE69241368

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Imprimé aux États-Unis, le 17 mai 2022
5994-4822FR