

LDIR(Laser Direct Infrared) 이미징 및 사용자 생성 라이브러리를 통한 환경 시료 내 미세플라스틱 특성화

Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템과 쉽게 구성되는
스펙트럼 라이브러리로 미세플라스틱을 빠르게 분석



저자

Wesam Alwan 및
Darren Robey
Agilent Technologies, Inc.

개요

이 응용 자료는 오스트레일리아 빅토리아 소렌토 해변의 여러 큰 플라스틱 조각에서 유래한 미세플라스틱의 화학적 조성을 식별합니다. Agilent 8700 LDIR(Laser Direct Infrared) 화학 이미징 시스템에서 완전 자동화된 입자 분석법을 사용하여 화학물질을 식별했습니다. 또한 이 연구에서는 Agilent Clarity LDIR 기기 제어 소프트웨어를 사용하여 라이브러리를 생성하는 것이 얼마나 쉽고 간단한지도 보여줍니다.

서론

수로, 토양, 공기 및 먹는물의 미세플라스틱 오염은 환경 위협 요인으로 부상하면서 상당한 대중적 관심을 얻고 있습니다.¹ 수중 입자의 수는 수 차수에 이를 수 있어 미세플라스틱 노출의 잠재적인 유해성 영향을 학계의 뜨거운 논의 주제입니다.

기존에는 미세플라스틱의 특성 분석에 현미경이 많이 사용되었으며, Raman 및 푸리에 변환 적외선(FTIR) 현미경이 가장 일반적으로 사용되는 기술입니다. 그러나 이 두 기술 모두 시간이 많이 소요되는 데이터 수집이 필요하며 단일 시료를 처리하는 데 며칠이 걸리는 경우가 많습니다. 시료 분석 시간의 문제를 극복하기 위해 폴리머를 식별하고 입자 수 및 크기에 대한 데이터를 제공하기 위한 보다 빠르고 일상적인 기술이 요구되고 있습니다. 8700 LDIR 화학 이미징 시스템은 미세플라스틱 특성을 분석하기 위한 쉽고 빠르게 자동화된 분석법을 제공하여 환경 내 작은 오염 물질의 일상적인 테스트를 가능하게 합니다(그림 1).

8700 LDIR은 반도체 기반 Quantum Cascade Laser(QCL)를 적외선 소스로 사용합니다. QCL을 사용하여 전자는 일련의 양자 벽을 통과해 터널링되고 빛을 방출합니다. 이러한 특성을 통해 QCL은 1,800~975cm⁻¹의 파수(λ^{-1}) 범위에서 빠르게 조정될 수 있습니다. 단일 지점, 열전 냉각식 mercury cadmium telluride(MCT) 검출기와 고속 스캐닝 광학 장치를 결합하면



그림 1. Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템.



두 가지 유용한 작동 모드가 얻어집니다. 첫 번째 모드에서 LDIR은 단일 파장을 선택하고 대물렌즈가 시료 위를 고속으로 이동할 때 이를 통해 스캔합니다. 두 번째 모드에서 대물렌즈는 단일 지점에 고정되고 QCL이 전체 파장 범위를 스위핑하여 1초 이내에 전체 스펙트럼을 얻습니다.

이 연구는 오스트레일리아 해변에서 수집한 플라스틱 시료에서 생성된 미세플라스틱을 식별하는 작업을 위해 Agilent Clarity 소프트웨어에서 라이브러리를 얼마나 쉽고 간단하게 생성할 수 있는지를 보여줍니다. 사용자의 입력이 거의 필요 없이 8700 LDIR에서 완전 자동화된 입자 분석법을 사용하여 미세플라스틱의 특성을 조사했습니다.

실험

라이브러리 생성

8700 LDIR 분석법의 식별 신뢰도 성능을 검증하기 위해 100% 합성 순수 폴리머로부터 작은 라이브러리를 생성했습니다. 커피 그라인더에서 순수한 시료의 펠릿을 분쇄하여 비정질 분말을 생성하는 식으로 다양한 모양과 크기의 미세플라스틱 재료(SP2 Scientific Polymer Products Inc, New York State, USA; Polymer Sample Kit, 품목 번호 205)를 생성했습니다. 분말(~10mg)을 무수 에탄올(CAS 번호: 64-17-5)에 현탁하고 피펫을 사용하여 적외선 반사 유리 슬라이드(7.5 x 2.5cm; MirrIR, Kevley Technologies, Ohio, USA)로 옮겼습니다. 생성된 라이브러리에 포함된 플라스틱을 표 1에 나타내었습니다.

표 1. LDIR 사용자 생성 라이브러리에 포함된 폴리머.

유형	약어	카탈로그 번호 참조 재료	제공된 형태
Poly(tetrafluoroethylene)	PTFE	203	분말
Polymethyl methacrylate	PMMA	377	분말
Poly(ethylene terephthalate)	PET	138	펠릿
Polycarbonate	PC	035	펠릿
Polystyrene	PS	039A	펠릿
Polypropylene, isotactic	PP	130	펠릿
Nylon 6 [poly(caprolactam)]	PA	034	펠릿

각 유형의 폴리머에 대해 서로 다른 크기의 입자에서 얻은 2~3개의 스펙트럼이 라이브러리에 추가되었습니다. Clarity 소프트웨어를 사용하면 사용자가 라이브러리와 스펙트럼을 쉽게 관리할 수 있습니다. 시료 또는 표준물질에 대한 LDIR 데이터를 수집한 후, 다음 절차와 그림 2에 설명된 대로 관심 스펙트럼을 라이브러리에 추가할 수 있습니다.

1. "라이브러리 추가" 아이콘을 클릭합니다 (그림 2 참조).
2. 라이브러리 이름을 입력합니다. 그림 2에서 라이브러리 이름은 "Agilent Local Library"입니다.
3. 라이브러리를 잠금 해제하고 스펙트럼을 추가하려면 자물쇠 아이콘을 클릭합니다.
4. 분석 후 관심 스펙트럼을 선택합니다.
5. 라이브러리에 스펙트럼을 추가하려면 지정된 라이브러리 이름 옆에 있는 확인란을 선택합니다.
6. 스펙트럼이 추가되었는지 확인하려면 스펙트럼 라이브러리를 엽니다.
7. 드롭다운 메뉴에서 원하는 라이브러리를 선택합니다.
8. 4단계에서 추가한 스펙트럼을 선택하고 적절하게 이름을 바꿉니다. 그림 2에서 스펙트럼은 "polypropylene"으로 이름이 변경되었습니다.

라이브러리가 생성된 후에는 다음 절차와 그림 3에 설명된 대로 이전에 수집된 데이터를 쉽고 빠른 프로세스를 거쳐 재분석할 수 있습니다.

1. 입자 분석 파일에서 재처리 화살표를 선택합니다.
2. 드롭다운 메뉴에서 원하는 라이브러리를 선택합니다.
3. 체크 아이콘을 클릭합니다.
4. 새로운 입자 분석 파일이 나타나며 새로운 통계 데이터를 확인할 수 있습니다.

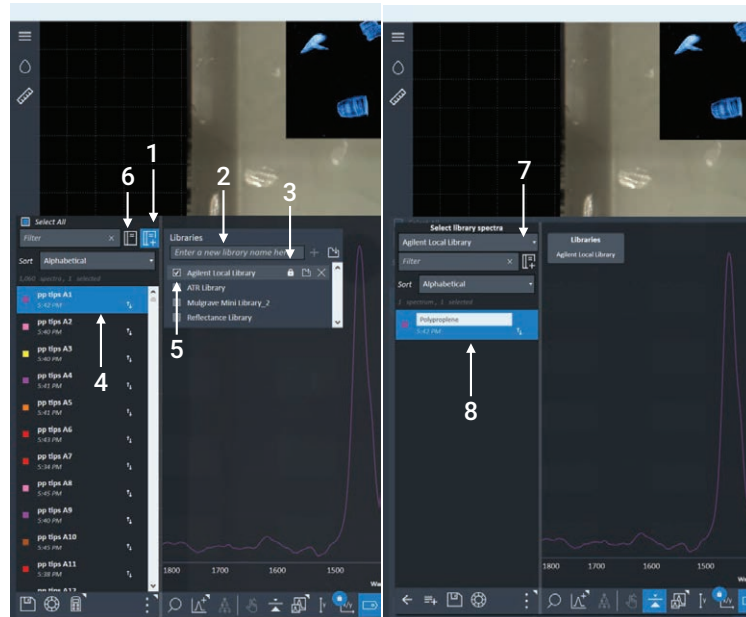


그림 2. Agilent Clarity 소프트웨어를 사용하여 LDIR 라이브러리를 생성하는 단계.

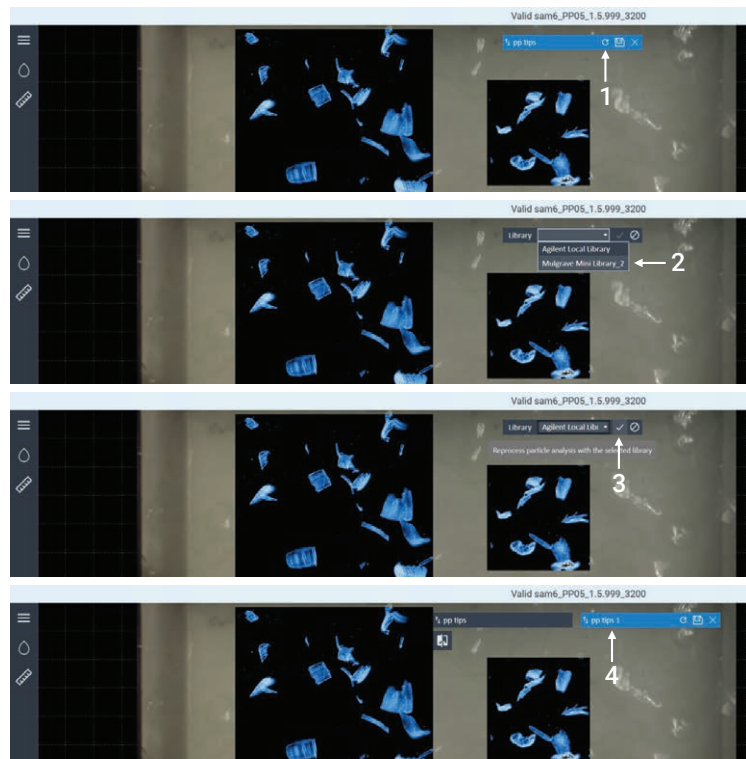


그림 3. Agilent Clarity 소프트웨어를 사용하여 생성/전송된 라이브러리 스펙트럼의 데이터를 재처리하는 단계.

시료 전처리

플라스틱 조각은 오스트레일리아 빅토리아의 소렌토 해변에서 무작위로 채취했습니다. 이 연구를 위해 환경에서 부식된 것으로 보이는 두 개의 시료가 선택되었습니다(그림 4).

불규칙한 모양과 크기의 미세플라스틱 입자를 생성하기 위해 시료를 칼날을 사용하여 분쇄했습니다. 그런 다음 입자를 바이알로 옮기고 추가 처리 없이 1mL 무수 에탄올(CAS 번호: 64-17-5)에 현탁시켰습니다. 피펫을 사용하여 입자/에탄올 현탁액을 두 개의 적외선 반사 유리 슬라이드(7.5 x 2.5cm; MirriR, Kevley Technologies, Ohio, USA)로 옮겼습니다. 최대 1,000µm 크기의 입자를 수용하기 위해 피펫 팁을 수동으로 절단하여 구멍을 뚫었습니다. 모든 미세플라스틱 입자 준비 단계는 공기에 의한 오염을 최소화하기 위해 층류 흐름 후드에서 수행되었습니다.

8700 LDIR 화학 이미징 시스템

이 연구에서는 Clarity 소프트웨어를 사용하여 제어되는 8700 LDIR 화학 이미징 시스템을 사용했습니다. Clarity 소프트웨어의 완전 자동화된 "입자 분석" 분석법을 사용하여 8700 LDIR에서 각 시료의 미세플라스틱 입자가 놓인 적외선 반사 유리 슬라이드를 분석했습니다. 데이터 수집에 사용되는 분석법 설정 파라미터는 표 2에 나와 있습니다. 기기 파라미터는 모두 기기 기본 설정으로 지정했습니다.

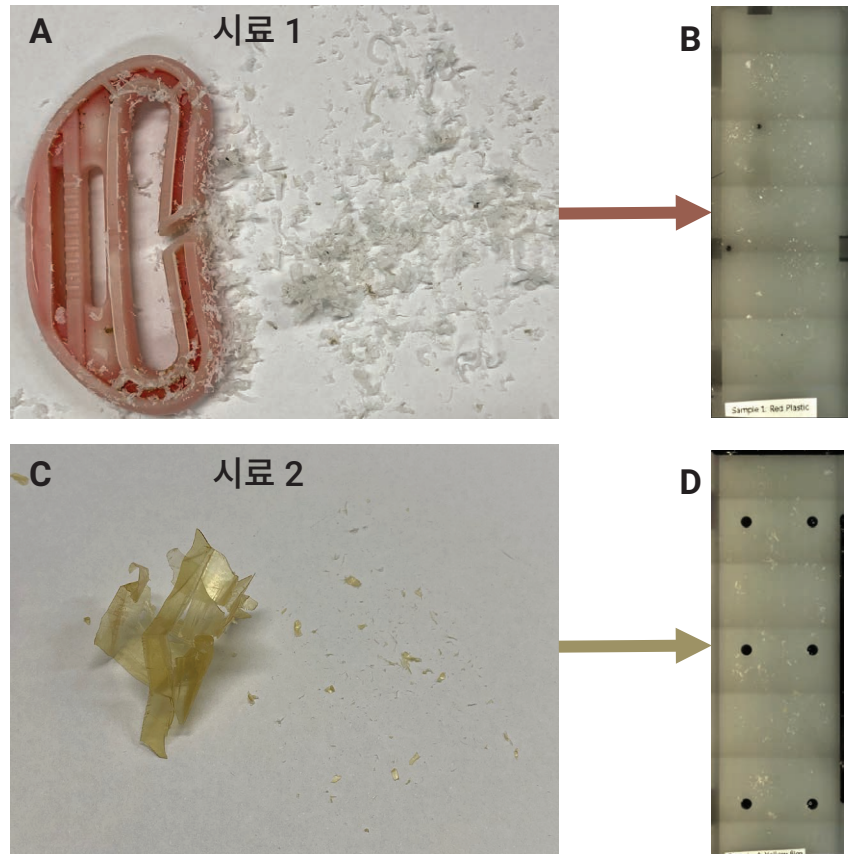


그림 4. (A) 시료 1에서 생성된 미세플라스틱: 빨간색과 흰색 플라스틱. (B) 시료 1 미세플라스틱을 적외선 반사 유리 슬라이드로 옮김 (C) 시료 2에서 생성된 미세플라스틱: 노란색 필름 (D) 시료 2 미세플라스틱을 적외선 반사 유리 슬라이드로 옮김.

표 2. Agilent 8700 LDIR 미세플라스틱 자동 분석법에 사용되는 파라미터입니다.

파라미터	설정
분석법	입자 분석
사용된 라이브러리	성능 검증 - 사용자 생성 라이브러리
검출할 최소 입자 크기(µm)	20
검출할 최대 입자 크기(µm)	600
시각적 이미지 수집	예
크기 분류 범위(µm)	0 ~ 30 30 ~ 50 50 ~ 100 100 ~ 200 200 ~ 300 300 ~ 600
스캔 속도	기본값(8)
스윙프 속도	기본값(3, 고속)
초점 오프셋	0
편광(도)	기본값(0)
감쇠(%)	기본값(0)/자동

ATR 모듈과 결합된 Cary 630 FTIR

시료 1과 2의 동일성을 추가로 확인하기 위해 다이아몬드 감쇠 전반사(ATR) 모듈과 결합된 Agilent Cary 630 FTIR 분광기를 사용했습니다(그림 5). 애질런트에서 제공하는 FTIR 스펙트럼 라이브러리 "ATR 폴리머 및 폴리머 첨가제"(품목 번호 G8045AA 옵션 106)를 라이브러리 검색 방법에 사용하여 표 3에 표시된 파라미터로 "유사성" 검색 알고리즘을 적용했습니다. 이 스펙트럼 라이브러리에는 선택된 폴리머, 플라스틱, 폴리머 첨가제, 가소제, 포장재의 7,974개 스펙트럼이 포함되어 있습니다.

결과 및 토의

Clarity 입자 분석법에는 LDIR 스캔과 전체 스펙트럼 모드가 모두 사용되었습니다. 단일 파수에서 시료 영역을 빠르게 스캔하기 위해 스캔 모드가 먼저 사용되었습니다. 결과적인 IR 이미지는 시료에서 입자를 찾고 각 입자의 경계를 결정하는 데 사용되었습니다. 일단 위치를 찾으면 LDIR이 자동으로 각 입자로 빠르게 이동하여 파장 범위에 걸쳐 전체 스펙트럼을 획득했습니다. 그런 다음 실시간으로 이러한 스펙트럼을 미세플라스틱 스펙트럼 라이브러리와 비교했습니다. 스펙트럼에 가장 잘 맞는 매칭을 결정하고 각 입자에 대해 보고했습니다. 8700은 대형 시야 카메라를 사용하여 시료의 전체 보기를 얻었고 현미경 등급 대물렌즈를 사용하여 고배율 시각 이미지를 캡처했습니다.



그림 5. 다이아몬드 ATR 모듈과 결합된 Agilent Cary 630 FTIR 분광계.

표 3. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 작동 파라미터.

파라미터	설정
분석법	라이브러리 검색
사용된 라이브러리	ATR 폴리머 및 폴리머 첨가제
검색 알고리즘	유사성
스펙트럼 범위	4,000~650cm ⁻¹
백그라운드 스캔	64
시료 스캔	64
스펙트럼 분해능	16cm ⁻¹
백그라운드 수집	공기

시료 1에서 확인된 미세플라스틱의 종류는 폴리프로필렌(74.8%), 미정(17.0%), 폴리아미드(6.8%), 폴리아크릴아미드(1.4%)였습니다. 시료 2의 경우, 가장 풍부한 폴리머는 폴리염화비닐(85.4%), 폴리아미드(10.9%), 폴리아크릴아미드(2.2%), 미정(1.5%)이었습니다.

Clarity 소프트웨어는 식별된 모든 미세플라스틱에 대한 통계를 자동으로 생성하고 분석 중에 데이터가 자동으로 업데이트됩니다. 입자는 스캔 영역에서 강조 표시할 수 있으며 그림 6 및 7과 같이 식별된 미세플라스틱 유형에 따라 입자를 색상으로 구분할 수 있습니다. 통계에는 사용자 정의

범위에 따른 입자 크기 분포가 포함됩니다. 그림 6D 및 7D는 시료당 관찰된 입자 수에 대해 플롯팅된 입자 크기 범위 분포를 요약적으로 보여줍니다. 20~600 μm 의 연구된 크기 범위 내에서 대부분의 입자는 그림 6과 7에 표시된 것처럼 20~200 μm 범위였습니다.

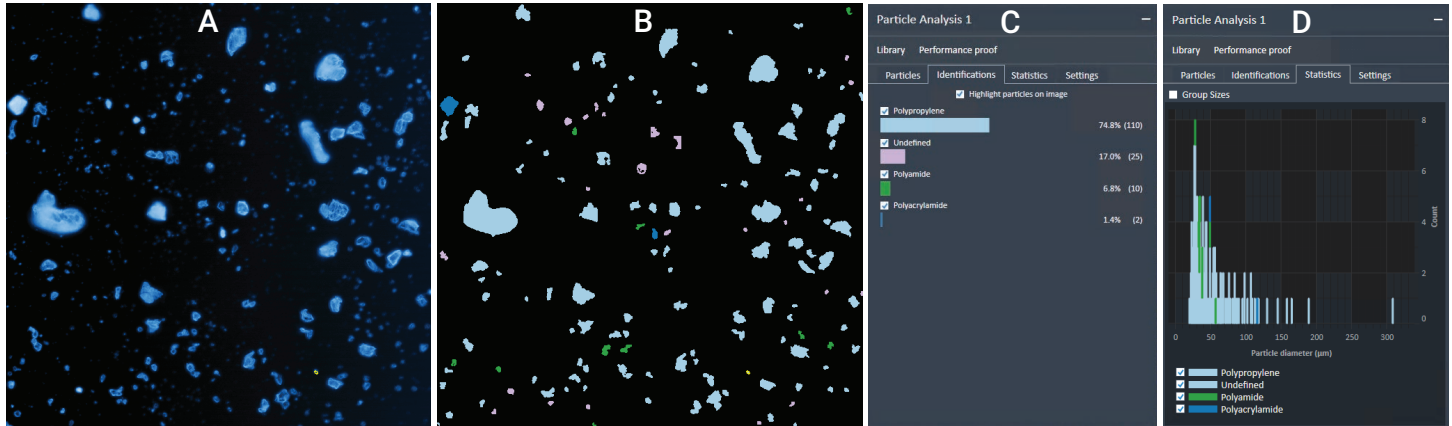


그림 6. Agilent 8700 LDIR을 사용한 시료 1의 미세플라스틱 특성화. (A) 1,800 cm^{-1} 에서 스캔한 시료 1의 IR 이미지. (B) 시료 1에서 발견된 입자의 하이라이트 - 입자는 식별된 미세플라스틱 유형에 따라 색상이 지정됩니다. (C) 미세플라스틱 식별을 기반으로 생성된 시료 1의 자동 통계 데이터. (D) 시료 1의 다양한 크기 범위를 기반으로 한 미세플라스틱 입자의 통계 데이터.

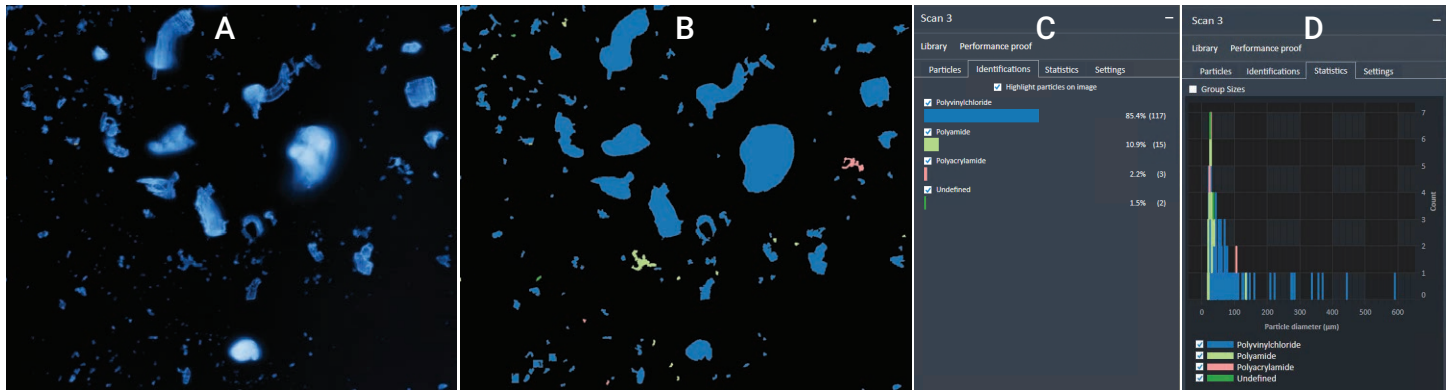


그림 7. Agilent 8700 LDIR을 사용한 시료 2의 미세플라스틱 특성화. (A) 1,800 cm^{-1} 에서 스캔한 시료 2의 IR 이미지. (B) 시료 2에서 발견된 입자의 하이라이트 - 입자는 식별된 미세플라스틱 유형에 따라 색상이 지정됩니다. (C) 미세플라스틱 식별을 기반으로 생성된 시료 2의 자동 통계 데이터. (D) 시료 2의 다양한 크기 범위를 기반으로 한 미세플라스틱 입자의 통계 데이터.

시료 1 및 2의 식별 신뢰도

사용자는 높음, 중간 또는 낮은 신뢰도와 검색 결과 품질 지수(HQI) 점수를 기반으로 Clarity 소프트웨어에서 식별 품질을 확인할 수 있습니다. HQI 점수가 1.0이면 라이브러리 항목과 일치함을 의미합니다. 표 4에 요약된 바와 같이 시료 1에서 미세플라스틱의 71.4%와 시료 2에서 미세플라스틱의 78.8%가 HQI 값 > 0.8을 보였습니다.

LDIR 자동 미세플라스틱 분석법은 작은 입자 (~20µm)와 큰 입자(200µm) 모두에 대해 높은 HQI 값을 제공했습니다. 예를 들어 시료 1의 경우, 입자 A146(24µm)과 A2(189µm)가 각각 0.959 및 0.963의 검색 결과 품질을 갖는 폴리프로필렌으로 식별되었습니다(그림 8). 시료 2의 경우, 입자 A130(20µm)과 A10(210µm)은 그림 9에서와 같이 검색 결과 품질이 0.934인 폴리염화비닐로 식별되었습니다.

표 4. Agilent 8700 LDIR 시료 1 및 2의 자동 분석법.

	시료 1	시료 2
시료 설명	빨간색 및 흰색 플라스틱	노란색 필름
스캔 영역(mm²)	3.04 × 3.06	3.76 × 4.42
검출된 입자 수	147	137
직경에 따른 미세플라스틱 검출 크기		
0 ~ 30µm	36(24.5%)	42(33.7%)
30 ~ 50µm	57(38.8%)	39(28.5%)
50 ~ 100µm	41(27.9%)	32(23.4%)
100 ~ 200µm	12(8.2%)	14(10.2%)
200 ~ 300µm	1(0.7%)	5(3.7%)
300 ~ 600µm	0(0.0%)	5(3.7%)
검출된 미세플라스틱의 종류	폴리프로필렌 110(74.8%) 미정 25(17.0%) 폴리아미드 10(6.8%) 폴리아크릴아미드 2(1.4%)	폴리염화비닐 117(85.4%) 폴리아미드 15(10.9%) 폴리아크릴아미드 3(2.2%) 미정 2(1.5%)
검색 결과 품질		
0.9~1.0	92(62.6%)	63(46.0%)
0.8~0.89	13(8.8%)	45(32.9%)
0.7~0.79	8(5.4%)	24(17.5%)
<0.7	34(23.1%)	5(3.7%)

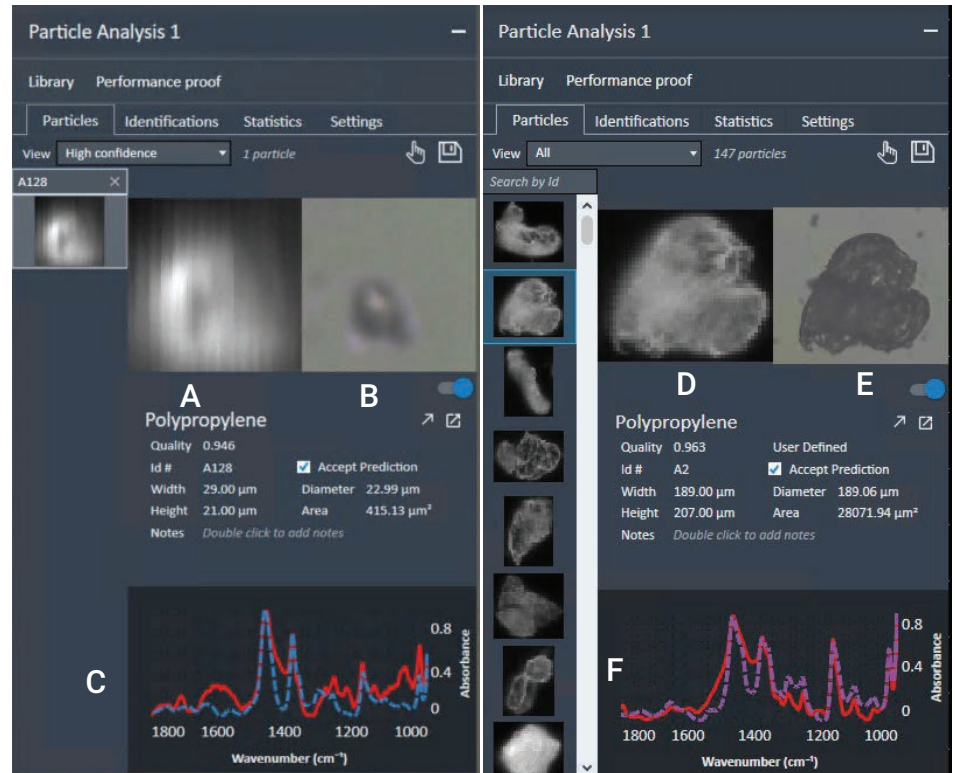


그림 8. Agilent Clarity 소프트웨어에서 얻은 시료 1 입자 검색 결과 품질과 크기 정보. (A) 입자 A128의 IR 이미지. (B) 입자 A128의 시각적 이미지. (C) A128 스펙트럼(빨간색 실선) 및 일치된 라이브러리 스펙트럼(파란색 파선)을 중첩시킨 모습. (D) 입자 A2의 IR 이미지. (E) 입자 A2의 시각적 이미지. (F) A2 스펙트럼(빨간색 선) 및 일치된 라이브러리 스펙트럼(보라색 점선)을 중첩시킨 모습.

Cary 630 FTIR을 통한 재료 ID 확인

다이아몬드 ATR과 결합된 Cary 630 FTIR 분광기를 사용하여 시료 1과 2에 대한 재료 유형을 추가적으로 확인했습니다. 분말 시료를 ATR 결정에 놓고 표 3에 나열된 파라미터를 사용하여 데이터를 수집했습니다. 수집된 스펙트럼을 ATR 폴리머 및 폴리머 첨가제와 비교하여 Microlab 소프트웨어에서 시료의 ID를 확인했습니다. 시료 1은 그림 10과 같이 검색 결과 품질이 0.922인 폴리프로필렌과 폴리(프로필렌 코에틸렌)의 혼합물로 식별되었습니다. 시료 2는 그림 11과 같이 검색 결과 품질이 0.969인 폴리염화비닐로 식별되었습니다. 시료 1과 2에 대해 얻은 ID는 8700 LDIR 화학 이미징 시스템을 사용하여 얻은 데이터와 일치했습니다.

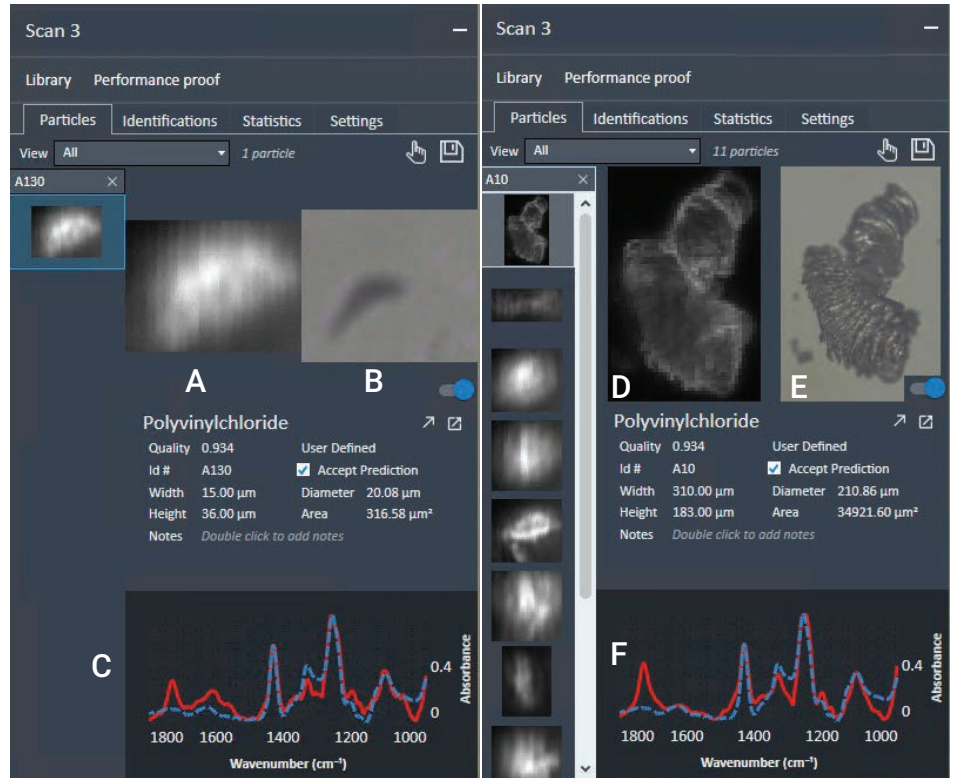


그림 9. Agilent Clarity 소프트웨어에서 얻은 시료 2 입자 검색 결과 품질과 크기 정보. (A) 입자 A130의 IR 이미지. (B) 입자 A130의 시각적 이미지. (C) A130 스펙트럼(빨간색 실선) 및 일치된 라이브러리 스펙트럼(파란색 파선)을 중첩시킨 모습. (D) 입자 A10의 IR 이미지. (E) 입자 A10의 시각적 이미지. (F) A10 스펙트럼(빨간색 선) 및 일치된 라이브러리 스펙트럼(보라색 점선)을 중첩시킨 모습.

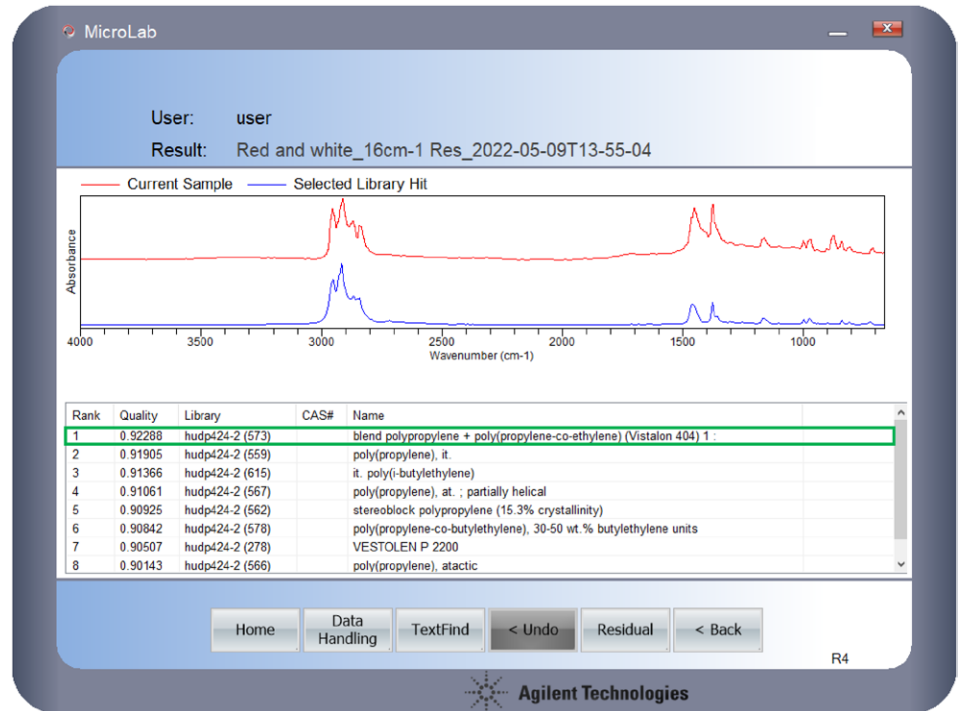


그림 10. 시료 1의 Agilent Cary 630 FTIR 정성 분석(빨간색 트레이스); 라이브러리 검색 결과(파란색 트레이스). 표에 검색 결과 품질, 사용된 라이브러리 및 검색 결과 이름을 표시했습니다.

결론

이 연구는 Agilent 8700 LDIR 화학 이미징 시스템이 사용자의 상호 작용을 최소화하면서 환경 시료에서 얻은 미세플라스틱을 성공적으로 분류하고 구별할 수 있음을 보여줍니다. Agilent Clarity 소프트웨어 내의 완전 자동화된 입자 분석법은 사용자가 미세플라스틱의 입자 크기, 분포 및 식별 정보를 얻을 수 있는 효율적인 방법입니다. Clarity 소프트웨어가 제시하는 몇 개의 단계만 간단히 따르면 사용자가 자신의 라이브러리를 빠르게 만들 수 있습니다.

사용자 생성 라이브러리가 있는 8700 LDIR은 시료에서 분석된 대부분의 미세플라스틱 ID를 고품질로 식별했습니다. Agilent Cary 630 FTIR ATR을 사용하여 미세플라스틱의 ID를 검증하여 8700 LDIR 분석법의 정확성을 확인했습니다.

참고 문헌

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>

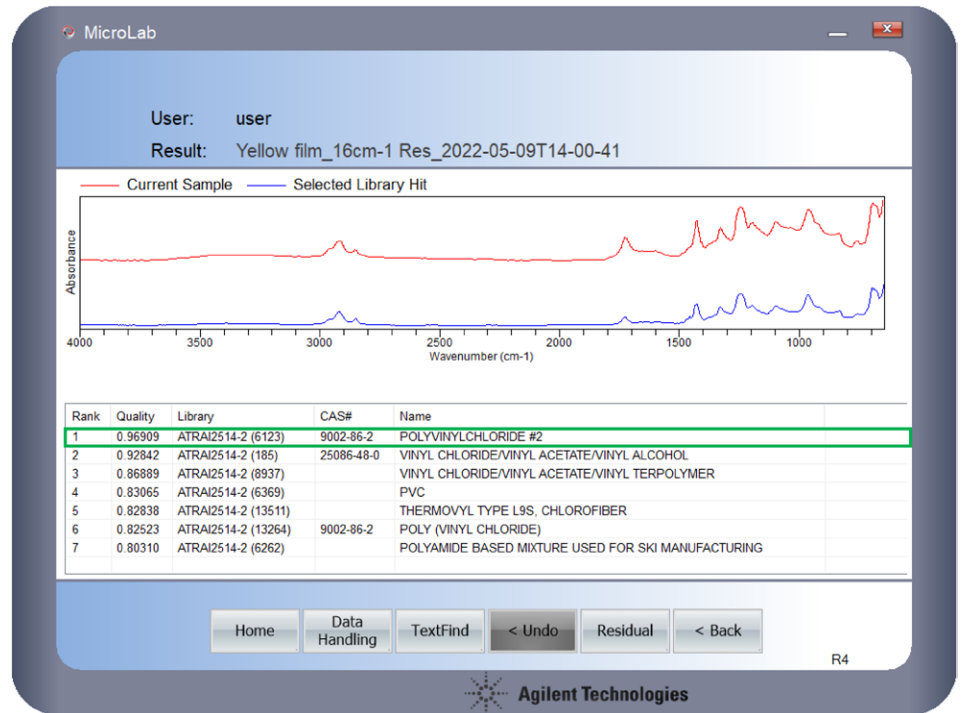


그림 11. 시료 2의 Agilent Cary 630 FTIR 정성 분석(빨간색 트레이스); 라이브러리 검색 결과(파란색 트레이스). 표에 검색 결과 품질, 사용된 라이브러리 및 검색 결과 이름을 표시했습니다.

www.agilent.com

DE69241368

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 5월 17일 한국에서 인쇄
5994-4822KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

 **Agilent**
Trusted Answers