

## 通过激光红外成像和用户生成的谱库表征环境样品中的微塑料

使用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统和轻松构建的谱库快速分析微塑料



### 作者

Wesam Alwan 和  
Darren Robey  
安捷伦科技有限公司

### 摘要

本应用简报确定了从 Sorrento (Victoria, Australia) 的海滩收集的各种大块塑料中提取的微塑料的化学成分。使用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统的全自动颗粒分析方法实现了化学鉴定。本研究还展示了使用 Agilent Clarity LDIR 仪器控制软件创建谱库的简便易用性。

## 前言

由于微塑料的出现对环境造成了威胁，水体、土壤、空气和饮用水中的微塑料污染正引发愈加广泛的公众关注<sup>[1]</sup>。由于水样中的微塑料颗粒数量可能跨越多个数量级，其接触带来的潜在有害影响已成为了科学界的热门话题。

表征微塑料的传统方法通常涉及显微成像，其中拉曼和傅里叶变换红外 (FTIR) 显微成像是最常用的技术。但这两种技术的数据采集步骤都非常耗时，通常需要数日才能处理一个样品。为了克服样品分析时间的难题，需要使用更快速的常规技术鉴定聚合物，并提供有关颗粒数和粒径的数据。8700 LDIR 激光红外成像系统提供了一种自动化、简单、快速的微塑料表征方法，以对环境中的小污染物颗粒进行常规测试 (图 1)。

8700 LDIR 使用基于半导体的量子级联激光器 (QCL) 作为红外光源。使用 QCL，电子可穿过一系列量子阱并发出光线。利用这些特性，QCL 可以在 1800 到 975  $\text{cm}^{-1}$  的波数 ( $\lambda^{-1}$ ) 范围内快速调谐。与单点测温冷却汞镉碲 (MCT) 检测器和



图 1. Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统

快速扫描光学元件结合使用时，可实现两种实用模式。在第一种模式中，LDIR 使用单个波长，在物镜在样品上方高速移动时进行扫描。在第二种模式下，物镜停留在一个点上，而 QCL 在整个波长范围内进行波长扫描，在不到 1 s 的时间内获得完整光谱。

本研究表明，可轻松、简便地在 Agilent Clarity 软件中创建一个谱库，对从澳大利亚海滩收集的塑料样品中产生的微塑料进行鉴定。使用 8700 LDIR 的全自动颗粒分析方法对微塑料进行自动表征，几乎无需用户干预。

## 实验部分

### 生成谱库

为验证 8700 LDIR 方法的鉴定可靠性，使用 100% 合成纯聚合物生成了一个小型谱库。通过咖啡研磨机研磨纯样品颗粒 (来自 SP2 Scientific Polymer Products Inc, New York State, USA; 聚合物样品套装，部件号 205)，产生无定形粉末，以制成各种形状和尺寸的微塑料材料。将粉末 (约 10 mg) 在无水乙醇 (CAS 号: 64-17-5) 中混悬，用移液枪转移至红外反射玻片 (7.5 × 2.5 cm; MirrIR, Kevley Technologies, Ohio, USA) 上。生成的谱库中包含的塑料列于表 1。

表 1. LDIR 用户生成谱库中的聚合物

类型	缩写	参比物质目录号	提供的形式
聚四氟乙烯	PTFE	203	粉末
聚甲基丙烯酸酯	PMMA	377	粉末
聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	138	小团块
聚碳酸酯	PC	035	小团块
聚苯乙烯	PS	039A	小团块
聚丙烯，等规	PP	130	小团块
尼龙 6 (聚己内酰胺)	PA	034	小团块

对于每种类型的聚合物，向谱库中添加两个或三个使用不同粒径的颗粒获得的光谱。用户使用 Clarity 软件可轻松管理谱库和光谱。采集样品或标准品的 LDIR 数据后，可将目标光谱添加到谱库中，如以下流程和图 2 所述。

1. 单击 add library (添加谱库) 图标 (如图 2 所示)
2. 输入谱库名称。在图 2 中，谱库名称为 “Agilent Local Library”
3. 如需解锁谱库并允许添加光谱，请单击锁图标
4. 分析完成后，选择目标光谱
5. 如需将光谱添加到谱库，请勾选指定谱库名称旁的框

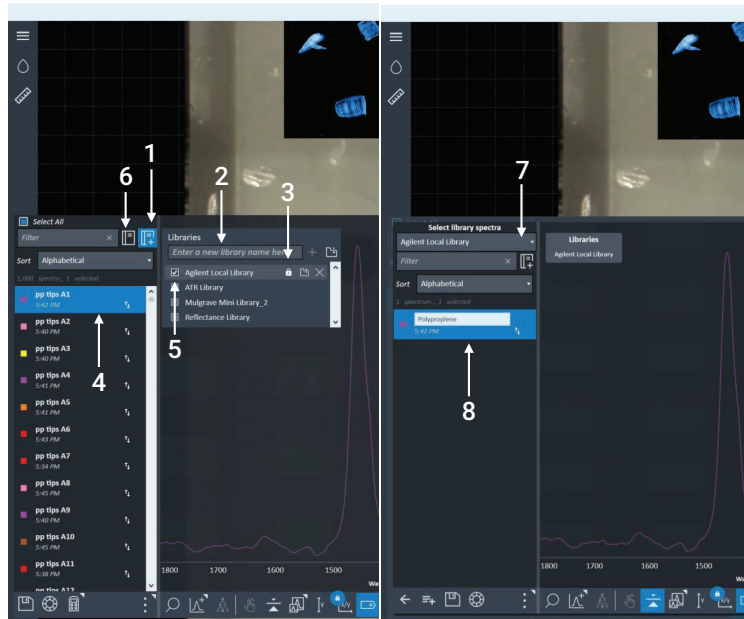


图 2. 使用 Agilent Clarity 软件生成 LDIR 谱库的步骤

6. 打开谱库以检查添加的光谱
7. 从下拉菜单中选择所需谱库
8. 选择在步骤 4 中添加的光谱并相应地进行重命名。在图 2 中，将光谱重命名为 polypropylene (聚丙烯)

生成谱库后，可以简单快速地重新分析之前采集的数据，如以下流程和图 3 所述。

1. 选择颗粒分析文件中的重新处理箭头
2. 从下拉菜单中选择所需谱库
3. 单击对钩图标
4. 系统显示一个新的颗粒分析文件，可以检查新的统计数据

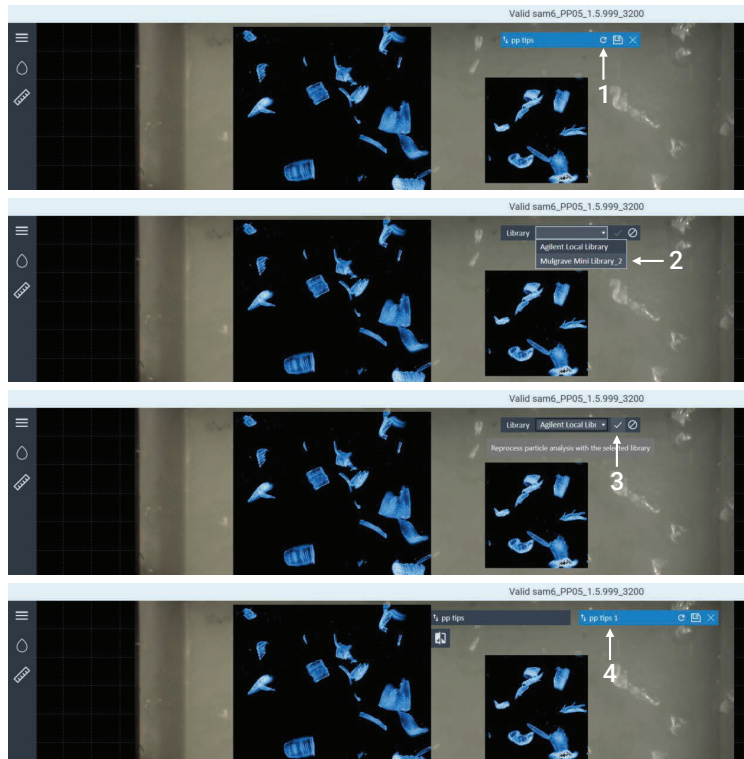


图 3. 使用 Agilent Clarity 软件对生成/传输的谱库光谱数据的重新处理步骤

## 样品前处理

塑料碎片采集自 Sorrento 海滩 (Victoria, Australia)。本研究选择了两个在环境中明显降解的样品 (图 4)。

为了得到形状和尺寸不规则的微塑料颗粒, 使用刀片将样品研碎。然后将颗粒转移到样品瓶中, 制成 1 mL 无水乙醇 (CAS 号: 64-17-5) 的悬浊液, 无需进一步处理。用移液枪将颗粒/乙醇悬浊液转移至两块红外反射玻片 (7.5 × 2.5 cm; MirriR, Kevley Technologies, Ohio, USA) 上。移液枪头经过手动切割扩大孔径, 以容纳最大尺寸为 1000 μm 的颗粒。所有微塑料颗粒前处理步骤均在层流通风橱中进行, 以尽量减少空气带来的污染。

## 8700 LDIR 激光红外成像系统

本研究使用 Clarity 软件控制的 8700 LDIR 激光红外成像系统。8700 LDIR 使用 Clarity 软件中的全自动 Particle-analysis (颗粒分析) 方法, 对涂布了每个样品中微塑料颗粒的红外反射玻片进行了分析。数据采集所用方法设置参数如图 2 所示。仪器参数全部采用仪器默认设置。

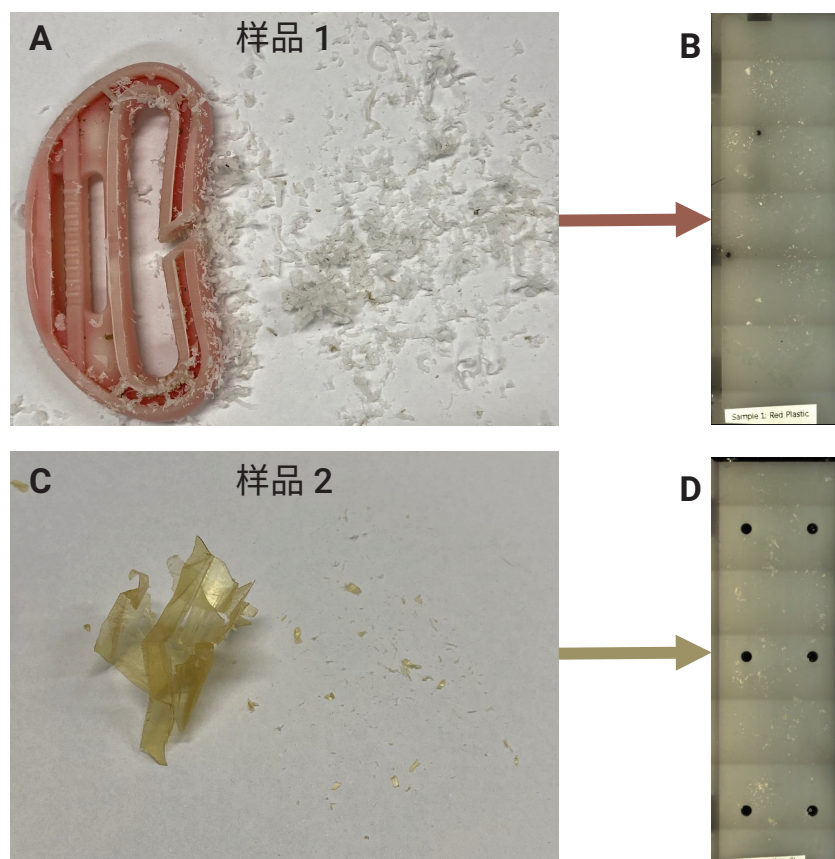


图 4. (A) 样品 1 产生的微塑料: 红色和白色塑料。(B) 样品 1 微塑料转移到红外反射玻片上。(C) 样品 2 产生的微塑料: 黄色薄膜。(D) 样品 2 微塑料转移到红外反射玻片上

表 2. 用于 Agilent 8700 LDIR 微塑料自动方法分析的参数

参数	设置
方法	颗粒分析
所用谱库	性能检验 — 用户生成的谱库
检测的最小粒径 (μm)	20
检测的最大粒径 (μm)	600
采集可见图像	是
粒径分类范围 (μm)	0-30 30-50 50-100 100-200 200-300 300-600
扫描速度	默认 (8)
波长扫描速度	默认 (3, 高速)
偏焦量	0
偏振 (度)	默认 (0)
衰减 (%)	默认 (0)/自动

### 配备 ATR 模块的 Cary 630 FTIR

为进一步确认样品 1 和样品 2 的鉴定结果，使用了配备钻石晶体衰减全反射 (ATR) 模块的 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪 (图 5)。在谱库搜索方法中使用安捷伦提供的 FTIR 谱库“ATR 聚合物和聚合物添加剂”(部件号 G8045AA 选项 106)，应用了“相似性”搜索算法，详细参数见表 3。该谱库包含选定聚合物、塑料、聚合物添加剂、增塑剂和包装材料的 7974 个光谱。

### 结果与讨论

Clarity 颗粒分析方法使用 LDIR 扫描和全光谱模式。首先使用扫描模式以单波数快速扫描样品区域。使用所得红外图像定位样品中的颗粒，并确定各颗粒的边缘。定位颗粒后，LDIR 会快速自动移动到每个颗粒位置，并获得波长范围内的完整光谱。将这些光谱与微塑料谱库进行实时比较，从而确定最佳的光谱匹配结果，并按每个颗粒进行报告。8700 使用大视野相机获取样品的完整视图，并使用显微镜级物镜捕捉高放大倍数的图像。



图 5. 配备钻石晶体 ATR 模块的 Agilent Cary 630 FTIR

表 3. Agilent Cary 630 FTIR-ATR 操作参数

参数	设置
方法	谱库搜索
所用谱库	ATR 聚合物和聚合物添加剂
检索算法	相似度
光谱范围	4000–650 $\text{cm}^{-1}$
背景扫描次数	64
样品扫描次数	64
光谱分辨率	16 $\text{cm}^{-1}$
背景校正	空气

样品 1 中鉴定出的微塑料类型包括聚丙烯 (74.8%)、不明确 (17.0%)、聚酰胺 (6.8%) 和聚丙烯酰胺 (1.4%)。对于样品 2, 丰度最高的聚合物是聚氯乙烯 (85.4%)、聚酰胺 (10.9%)、聚丙烯酰胺 (2.2%) 和不明确 (1.5%)。

Clarity 软件自动生成所有已鉴定微塑料的统计数据, 并在分析过程中自动更新数据。可以在扫描区域突出显示颗粒, 并根据鉴定的微塑料类型对颗粒进行颜色编码, 如图 6 和图 7 所示。统计数据包括根据用户定义的范围统计的粒径分布。

图 6D 和图 7D 汇总了粒径范围分布与每个样品测得的颗粒数量的相关图。在所研究的 20–600  $\mu\text{m}$  的粒径范围内, 大多数颗粒范围在 20–200  $\mu\text{m}$  之间, 如图 6 和图 7 所示。

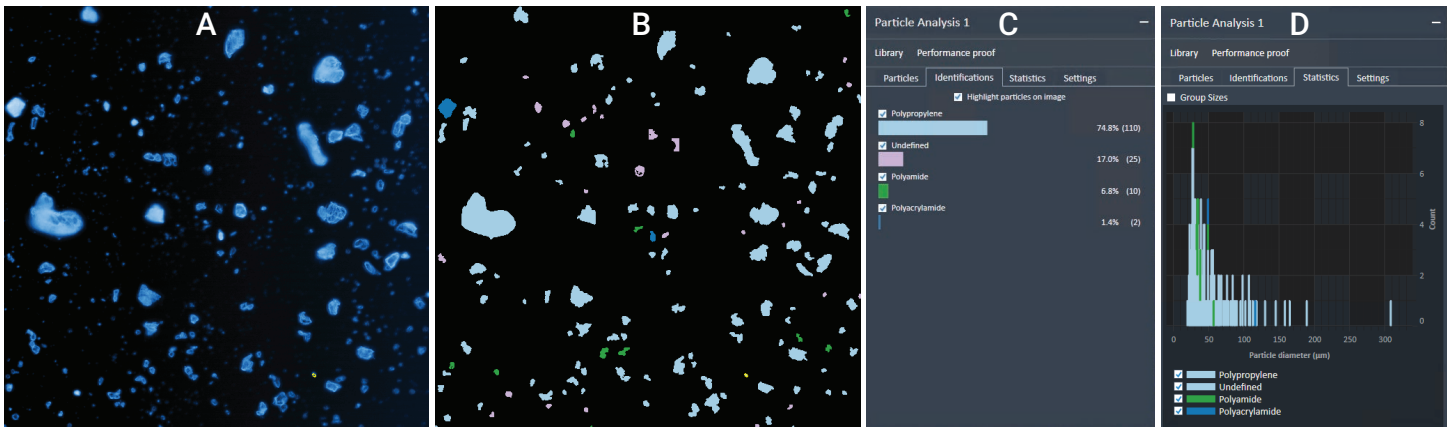


图 6. 使用 Agilent 8700 LDIR 对样品 1 进行微塑料表征。(A) 在  $1800\text{ cm}^{-1}$  处扫描的样品 1 的红外图像。(B) 样品 1 中发现的颗粒亮点 — 根据微塑料类型的鉴定结果对颗粒进行着色。(C) 基于微塑料鉴定结果生成的样品 1 的自动统计数据。(D) 基于样品 1 微塑料颗粒的各种粒径范围的统计数据

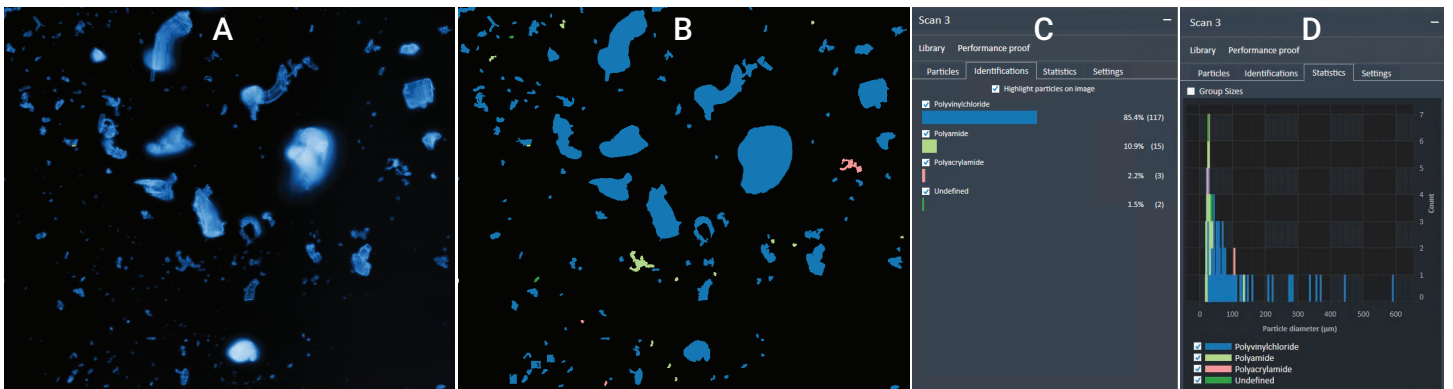


图 7. 使用 Agilent 8700 LDIR 对样品 2 进行微塑料表征。(A) 在  $1800\text{ cm}^{-1}$  处扫描的样品 2 的红外图像。(B) 样品 2 中发现的颗粒亮点 — 根据微塑料类型的鉴定结果对颗粒进行着色。(C) 基于微塑料鉴定结果生成的样品 2 的自动统计数据。(D) 基于样品 2 微塑料颗粒的各种粒径范围的统计数据

## 样品 1 和样品 2 的鉴定可靠性

用户可以在 Clarity 软件中根据高、中或低置信度以及匹配质量指标 (HQI) 分数 (其中 1.0 表示与谱库完全匹配) 验证鉴定质量。样品 1 中 71.4% 的微塑料和样品 2 中 78.8% 的微塑料 HQI 值 > 0.8, 如表 4 所示。

LDIR 自动化微塑料分析方法为小颗粒 (约 20  $\mu\text{m}$ ) 和大颗粒 (200  $\mu\text{m}$ ) 提供了高 HQI 值。例如, 在样品 1 中, 颗粒 A146 (24  $\mu\text{m}$ ) 和 A2 (189  $\mu\text{m}$ ) 鉴定为聚丙烯, 匹配质量分别为 0.959 和 0.963 (图 8)。而对于样品 2, 颗粒 A130 (20  $\mu\text{m}$ ) 和 A10 (210  $\mu\text{m}$ ) 鉴定为聚氯乙烯, 匹配质量为 0.934, 如图 9 所示。

表 4. 样品 1 和样品 2 的 Agilent 8700 LDIR 自动方法分析

	样品 1	样品 2
样品描述	红色和白色塑料	黄色薄膜
扫描面积 ( $\text{mm}^2$ )	3.04 $\times$ 3.06	3.76 $\times$ 4.42
检出的颗粒数量	147	137
根据直径检出的微塑料粒径		
0–30 $\mu\text{m}$	36 (24.5%)	42 (33.7%)
30–50 $\mu\text{m}$	57 (38.8%)	39 (28.5%)
50–100 $\mu\text{m}$	41 (27.9%)	32 (23.4%)
100–200 $\mu\text{m}$	12 (8.2%)	14 (10.2%)
200–300 $\mu\text{m}$	1 (0.7%)	5 (3.7%)
300–600 $\mu\text{m}$	0 (0.0%)	5 (3.7%)
检出的微塑料类型	聚丙烯 110 (74.8%) 不明确 25 (17.0%) 聚酰胺 10 (6.8%) 聚丙烯酰胺 2 (1.4%)	聚氯乙烯 117 (85.4%) 聚酰胺 15 (10.9%) 聚丙烯酰胺 3 (2.2%) 不明确 2 (1.5%)
匹配质量		
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%)

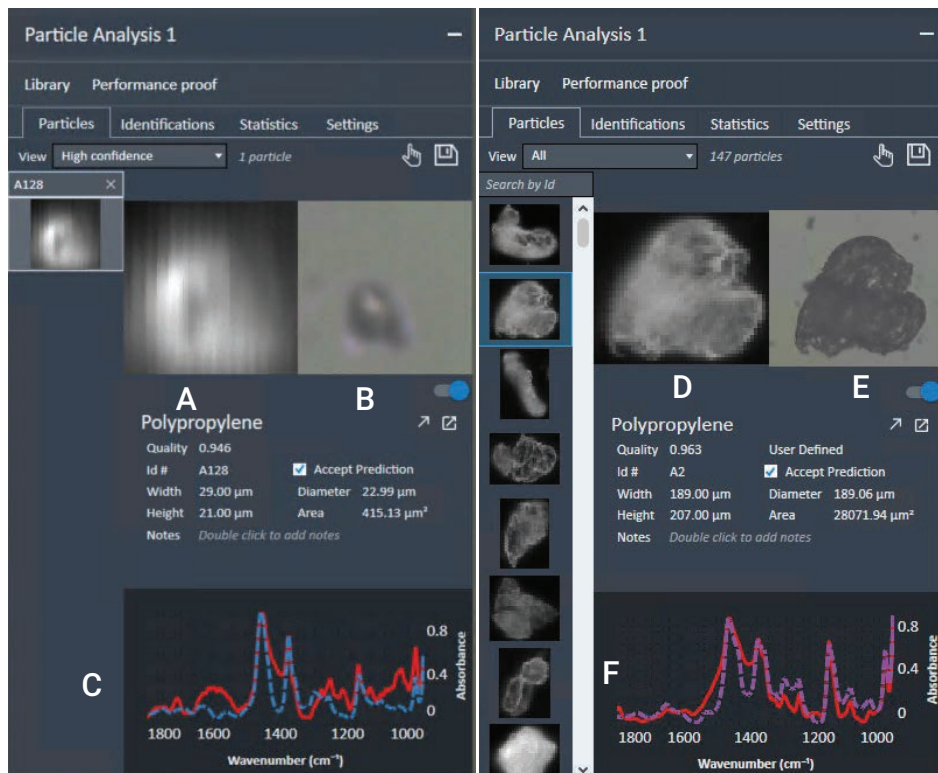


图 8. Agilent Clarity 软件获得的样品 1 颗粒的匹配质量和粒径信息。(A) 颗粒 A128 的红外图像。(B) 颗粒 A128 的可见光图像。(C) A128 光谱 (红线) 和匹配的谱库光谱 (蓝色虚线) 的叠加。(D) 颗粒 A2 的红外图像。(E) 颗粒 A2 的可见光图像。(F) A2 光谱 (红线) 和匹配的谱库光谱 (紫色虚线) 的叠加

## 利用 Cary 630 FTIR 确认材料身份

使用配备钻石晶体 ATR 的 Cary 630 FTIR 光谱仪进一步确认样品 1 和样品 2 的材料类型。将粉末样品置于 ATR 晶体上，使用表 3 列出的参数采集数据。将采集的光谱与 ATR 聚合物和聚合物添加剂进行比较，使用 Microlab 软件确认样品的鉴定结果。样品 1 鉴定为聚丙烯和丙烯-乙烯共聚物混合物，匹配质量为 0.922，如图 10 所示。样品 2 鉴定为聚氯乙烯，匹配质量为 0.969，如图 11 所示。样品 1 和样品 2 获得的鉴定结果与使用 8700 LDIR 激光红外成像系统获得的数据一致。

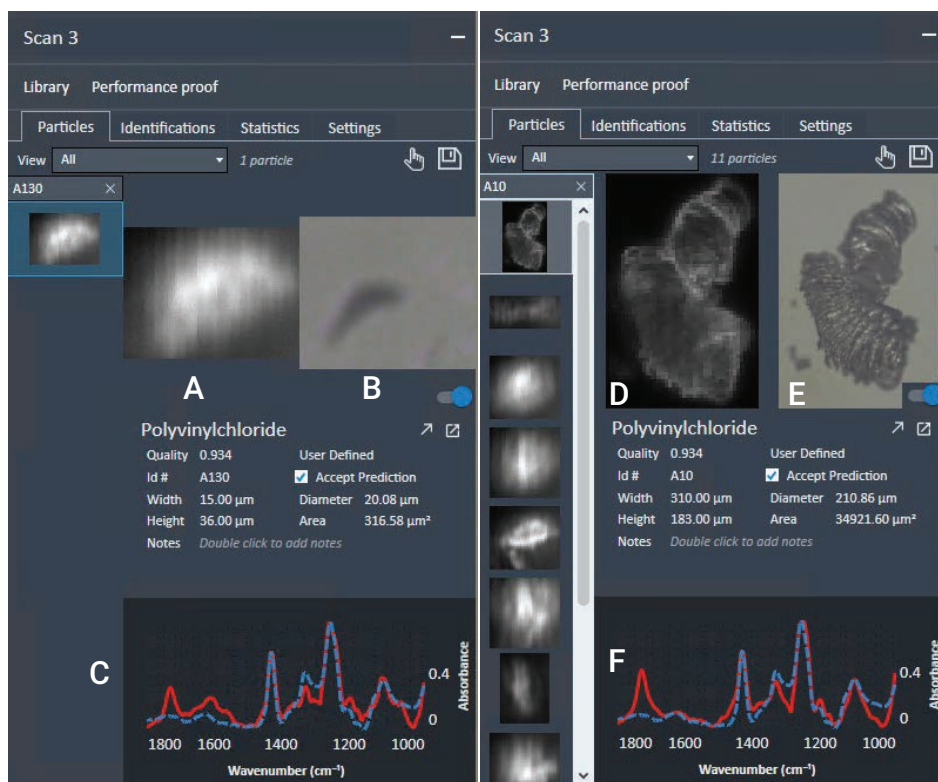


图 9. Agilent Clarity 软件获得的样品 2 颗粒的匹配质量和粒径信息。(A) 颗粒 A130 的红外图像。(B) 颗粒 A130 的可见光图像。(C) A130 光谱 (红线) 和匹配的谱库光谱 (蓝色虚线) 的叠加。(D) 颗粒 A10 的红外图像。(E) 颗粒 A10 的可见光图像。(F) A10 光谱 (红线) 和匹配的谱库光谱 (紫色虚线) 的叠加

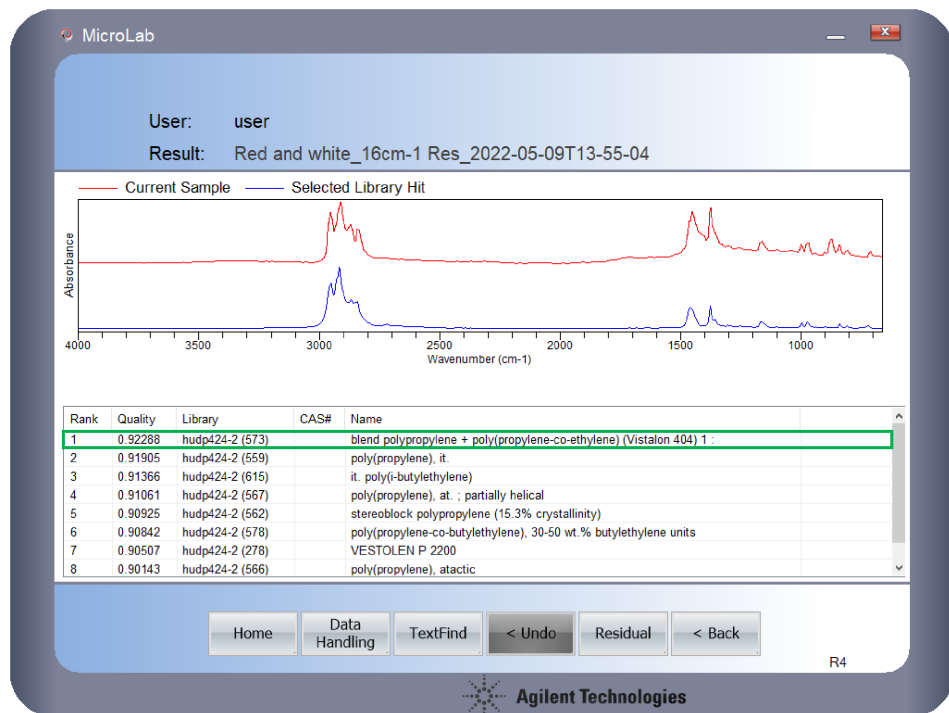


图 10. 样品 1 的 Agilent Cary 630 FTIR 定性分析 (红色迹线)；谱库匹配 (蓝色迹线)。表格展示了匹配质量、使用的谱库和匹配名称

## 结论

该研究表明, Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统的自动分析能力可大大减少必要的用户交互, 成功分类并区分从环境样品中获得的微塑料。Agilent Clarity 软件中的全自动颗粒分析方法是用户获取有关粒径、分布和微塑料鉴定信息的有效方法。用户可以通过 Clarity 软件中简单易学的几个步骤快速创建自己的谱库。

8700 LDIR 结合用户生成的谱库, 可对样品分析中的多数微塑料进行高质量鉴定。使用 Agilent Cary 630 FTIR ATR 验证了微塑料的鉴定结果, 证实了 8700 LDIR 方法的准确性。

## 参考文献

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>

查找当地的安捷伦客户中心:

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价:

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE69241368

本文中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2022  
2022 年 5 月 17 日, 中国出版  
5994-4822ZHCN

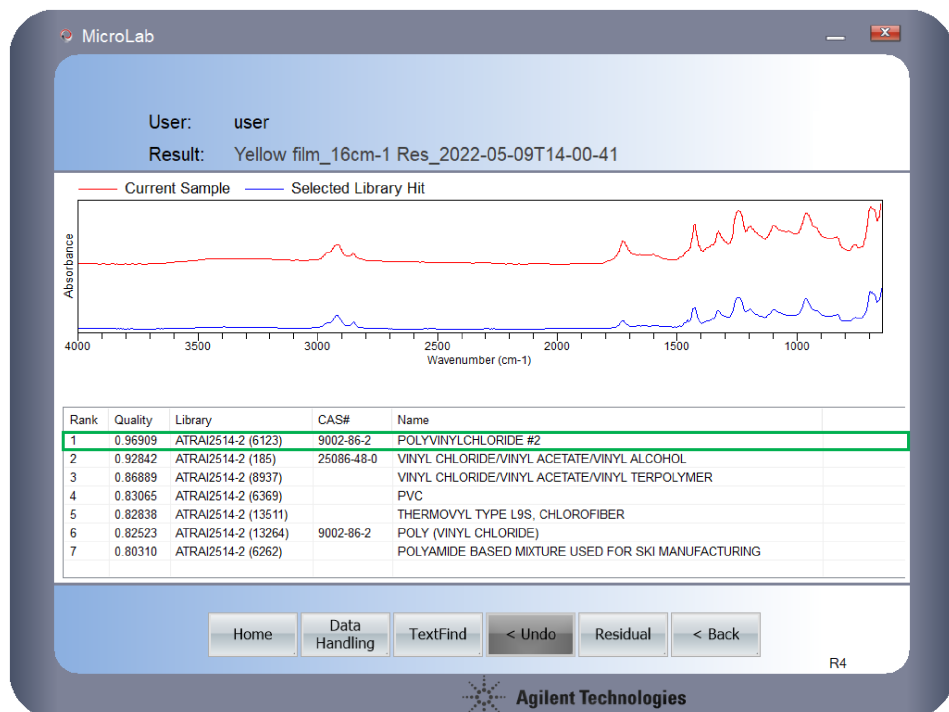


图 11. 样品 2 的 Agilent Cary 630 FTIR 定性分析 (红色迹线); 谱库匹配 (蓝色迹线)。表格展示了匹配质量、使用的谱库和匹配名称