

## 使用激光红外成像对源自塑料瓶的微塑料进行快速、大面积直接分析

使用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统直接分析红外反射玻片和镀金滤膜上的颗粒



### 作者

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

### 摘要

我们使用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统对红外反射玻片和镀金滤膜上源自聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 瓶的微塑料进行了分析。使用 8700 LDIR 对颗粒进行直接分析的方法适用于对环境样品中的微塑料进行常规检测。该 LDIR 方法采用简单的实验设计，实现了相当高的鉴定准确度。与其他技术相比，该方法不仅可以节省大量时间，而且非专业操作人员也能轻松使用。

## 前言

微塑料是指长度小于 5 mm 的微小塑料碎片，它们遍布在各种自然栖息地、食物和饮用水中。为了了解微塑料对生态系统的负面影响，非常有必要对这些颗粒进行适当的表征<sup>[1]</sup>。从颗粒数量、粒径、形状和聚合物类型方面对不同基质中的微塑料进行光谱表征，对于在这一领域创建客观的科学知识至关重要<sup>[2]</sup>。

由于需要在每个样品中分析大量颗粒，且颗粒在典型样品中的分布面积很大，因此，微塑料表征是一项颇具挑战性的任务。在本应用简报中，我们展示了 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统（图 1）在对含有大量颗粒的玻片或滤膜进行全自动微塑料颗粒分析方面的应用能力。8700 LDIR 可以在几分钟到几小时内完成玻片或滤膜表面颗粒的大面积分析，而其他技术则需要几天到几周的时间。我们使用 8700 LDIR 激光红外成像系统对红外反射玻片和镀金滤膜上源自 PET 瓶的微塑料进行了分析。使用 LDIR 相对迅速地分析样品中存在的所有颗粒，研究人员可以获得具有完全代表性的样品群体综合分析数据，有助于对微塑料的深入研究。



图 1. Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统和 Agilent Clarity 软件颗粒分析工作流程的截屏。显示器显示了环境样品中微塑料的代表性图像

## 高度自动化的仪器

8700 LDIR 使用可调谐的量子级联激光器 (QCL) 红外光源。超亮激光可以对样品中任何位置进行中红外 (MIR) 指纹区 ( $1800\text{ cm}^{-1}$  至  $900\text{ cm}^{-1}$ ) 波长扫描，提供用于鉴定的特异性分子光谱特征。在该区域内，所有已知的有机材料（所有已知的微塑料都属于这些材料）均具有 MIR 活性，而且，每种类型的分子都会通过振动、旋转和平移模式提供几种独特的光谱特征。有机材料在该指纹区内的 MIR 活性使 LDIR 成为了用于表征微塑料的理想技术。在更高的中红外区域 ( $3300\text{ cm}^{-1}$  至  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) 内存在更广泛的通用吸收谱带，有时可以辅助研究人员进行微塑料分析。然而，由于该区域吸收谱带缺乏特异性，所以，此类数据仅能发挥辅助作用，不可用作鉴定微塑料的严格标准。

8700 中的 QCL 光源能够以特定波数快速扫描整个样品，因此，LDIR 能够快速定位样品任何位置上存在的微塑料颗粒。此外，它还能报告粒径信息，可以根据应用目的自动将信息分类或划分为用户定义的组。8700 配备两个高质量可见光相机，包括一个低放大倍率相机和一个高放大倍率相机，完全由 Agilent Clarity 软件控制。8700 LDIR 提供了全自动红外显微成像解决方案，用户无需接受与传统红外和拉曼显微成像技术相关的大量培训即可轻松使用。与其他技术相比，8700 能够让用户以更大面积、在更短时间内分析更多样品。

## 实验部分

### 样品前处理

使用大多数五金店均有售的金属锉刀，将 PET 瓶的一部分磨成细粉。将颗粒收集到含有乙醇的样品瓶中，剧烈摇动样品瓶，然后放置过夜。将小体积等分溶液移至 5 mL 无水乙醇中 (Scharlau ET00052500; CAS 号: 64-17-5)，无需进一步处理即可获得微塑料溶液。然后以两种方式处理微塑料溶液以备分析：

## 1. 红外反射玻片分析

用移液器将多份 10  $\mu\text{L}$  的等分微塑料溶液转移到一块红外反射玻片 (7.5  $\times$  2.5 cm; MirrIR, Kevley Technologies, Ohio, USA, 图 2) 上。然后将玻片在室温下干燥, 确保乙醇在分析前蒸发。在先前的一项通过 LDIR 分析地表水和处理后污水的研究中, 使用了类似的样品前处理流程<sup>[3]</sup>。

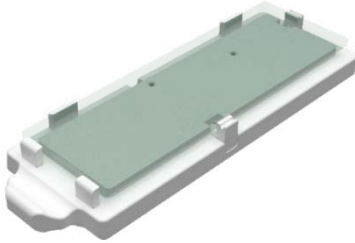


图 2. 8700 LDIR 激光红外成像系统中使用的红外反射玻片支架

## 2. 滤膜分析

使用连接到泵的真空抽滤玻璃器皿过滤 5 mL 微塑料溶液。然后将镀金滤膜转移到滤膜支架上, 如下文所述。

### 真空抽滤装置

由于镀金滤膜具有脆弱、柔韧的特性, 因此将小孔玻璃砂芯真空抽滤滤膜底座用作滤膜的支撑结构。玻璃砂芯的高孔密度和固体结构有助于更均匀地分配真空压力, 防止镀金滤膜在真空抽滤过程中发生不可逆的变形。该真空抽滤玻璃器皿连接至一台 JAVAC (型号: CC-81) 真空泵 (Victoria, Australia)。该泵还配备了手动真空调节器 (SMC 公制 M6 端口 140 L/min, 图 3)。聚酯 (PETG) 镀金滤膜, 0.8  $\mu\text{m}$  孔径, 100/0 nm 涂层, 25 mm 直径, 购自 Sterlitech Corporation (Auburn, Washington USA), 用于从溶液中提取颗粒。由于滤膜非常脆弱, 所以施加 700 mbar ( $-30$  kPa) 的温和真空压力来抽滤每份颗粒溶液 (见图 3)。该真空压力设置相当于在 30 s 内抽滤 15 mL 溶液 (抽滤速率约 34 min/L)。

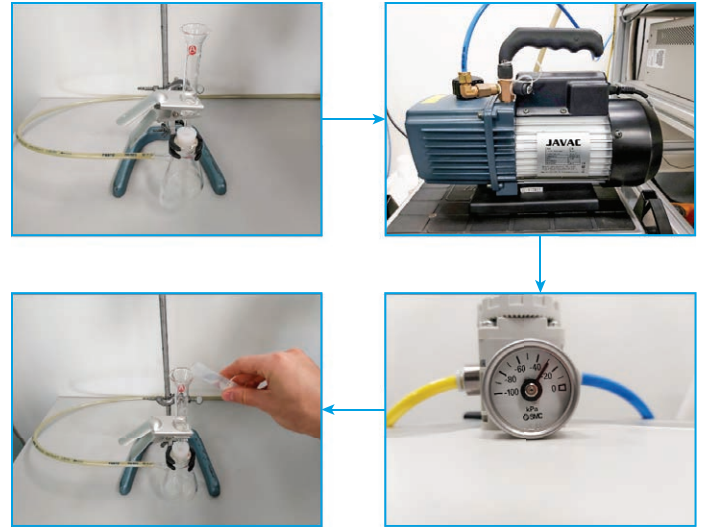


图 3. 用于对颗粒进行真空抽滤的真空装置和抽滤时施加的真空压力

### 滤膜处理

抽滤完成并且滤膜充分干燥后, 使用以下步骤将滤膜转移到滤膜支架 (图 4) :

1. 从滤膜支架上拆下黄铜组件
2. 使用镊子小心地从玻璃器皿中取出滤膜, 然后轻轻地将滤膜放在滤膜支架凸起的平台上
3. 慢慢地将黄铜组件拧回支架上, 注意不要移动滤膜的位置
4. 拧紧黄铜组件, 使其将滤膜固定到位并保持滤膜平整
5. 将样品支架放入 8700 LDIR

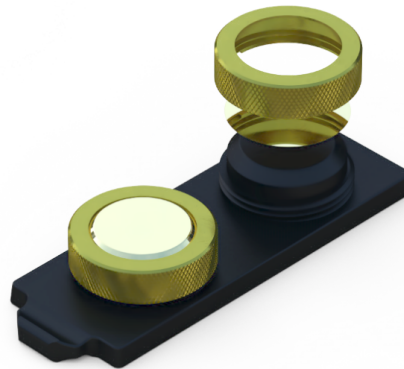


图 4. 8700 LDIR 激光红外成像系统中使用的滤膜支架, 可容纳两片镀金聚酯滤膜

理想情况下，在处理样品以备 8700 LDIR 分析时，表面形貌的高度差不应超过 10  $\mu\text{m}$  ( $3 \times 3 \text{ mm}$  局部区域内)。但是，样品也可能具有高达 50  $\mu\text{m}$  的表面高度差，但仍能获得可接受的结果。

### 颗粒分析工作流程

在使用 8700 LDIR 时，采用 Clarity 软件中的自动化颗粒分析工作流程来分析红外反射玻片和两份滤膜样品。颗粒分析工作流程会自动鉴定用户定义的样品区域内存在的所有颗粒，在每个颗粒周围绘制边界，拍照并鉴定每个颗粒。然后该软件会执行用户定义的谱库搜索，根据每个颗粒的红外光谱确认其“身份”。8700 LDIR 的操作参数如表 1 所示。

表 1. Agilent 8700 LDIR 操作设置和数据采集参数

参数	值
分析工作流程	颗粒/峰分析
背景设置方法	自动/滤膜背景
聚焦方法	对滤膜手动聚焦
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

8700 LDIR 是一种相对较新的微塑料分析技术，因此谱库的选择会显著影响微塑料鉴定结果的准确性。尽管 Clarity 软件包含一个基本微塑料谱库，但该谱库仅可用于展示仪器的功能，不可用作广泛的参比谱库。建议用户根据多家供应商提供的塑料和聚合物标准品生成属于自己的谱库，确保在微塑料分析中获得超高质量的数据。本研究中的分析使用了专门为微塑料鉴定而开发的谱库。

## 结果与讨论

8700 LDIR 激光红外成像系统成功鉴定出红外反射玻片和两片镀金滤膜上源自 PET 瓶的 PET 微塑料颗粒。玻片和镀金聚酯滤膜的高反射涂层提供了出色的光谱响应和对比度以及清晰的红外和可见光颗粒图像。

### 方法 A：红外反射玻片样品的颗粒分析工作流程

8700 LDIR 在红外反射玻片上共检出 7949 个颗粒，粒径介于 10 至 486  $\mu\text{m}$  之间。在检出的颗粒中，95.2% (7566) 得到正确鉴定为 PET，4.6% (362) 为聚酰胺，还有少量的其他痕量污染物（聚氨酯、聚丙烯及其他物质）。结果如图 5 所示。

在红外反射玻片上进行颗粒分析的优势包括扫描区域大（在本例中约为  $60 \times 22.5 \text{ mm}$ ）和表征大量颗粒。此外，在将样品插入 LDIR 并设置好参数后，分析人员只需进行极少的输入。

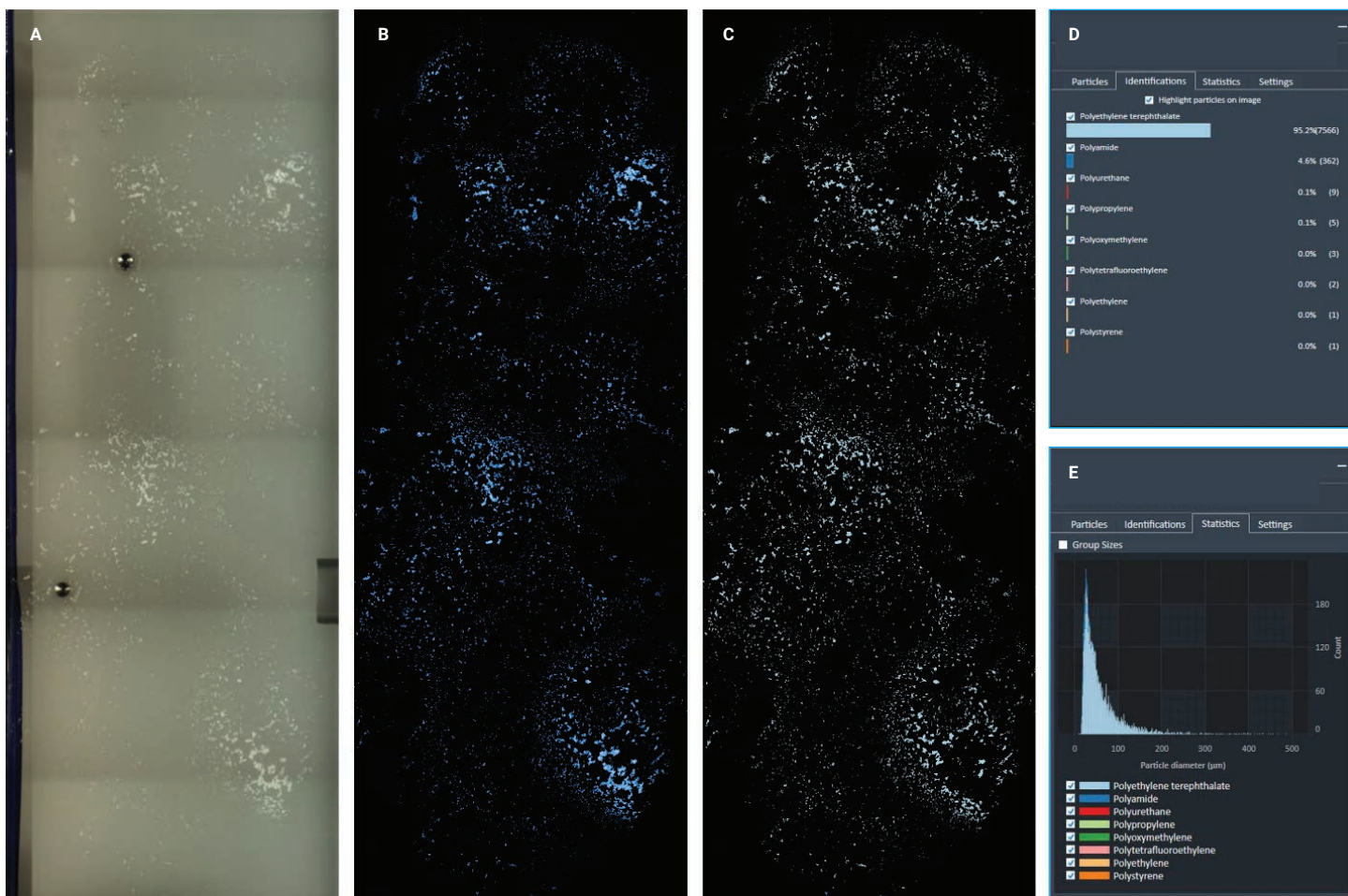


图 5. 使用 Agilent 8700 LDIR 直接分析红外反射玻片上的微塑料的鉴定和分类数据。(A) 可见光图像。(B)  $1442\text{ cm}^{-1}$  处扫描的红外图像。(C) 发现的颗粒亮点 — 根据微塑料类型的鉴定结果对颗粒进行着色。(D) 基于微塑料鉴定结果生成的自动统计数据。(E) 基于微塑料颗粒的各种粒径范围的统计数据

### 方法 B：两片镀金滤膜样品的颗粒分析工作流程

8700 LDIR 在第一片滤膜上共检出 4384 个颗粒，粒径介于 11 至  $413\text{ }\mu\text{m}$  之间。在检出的颗粒中，99.2% (4347) 得到正确鉴定为 PET，0.8% 鉴定为聚酰胺、聚丙烯及其他物质（图 6）。在第二片滤膜上，检测到 5411 个颗粒，其中 98.4% (5324) 鉴定为 PET，< 1.6% 鉴定为聚酰胺及其他物质（图 6）。

直接在滤膜上分析优于将颗粒转移到玻片上分析，后者费力且繁琐。直接分析的方法还可以显著降低污染的可能性，因为这种方法所需的样品处理工作量和前处理步骤较少。分析人员可以选择在一个颗粒分析工作流程下分析两片滤膜，也可以为每片滤膜设置单独的工作流程。颗粒分析工作流程也可以自动排序两片滤膜，允许 Clarity 软件对它们进行连续分析。方法自动化可提高分析的效率和生产率。图 5 显示了放置在同一个滤膜支架上，直径为 25 mm 的两片镀金聚酯滤膜。

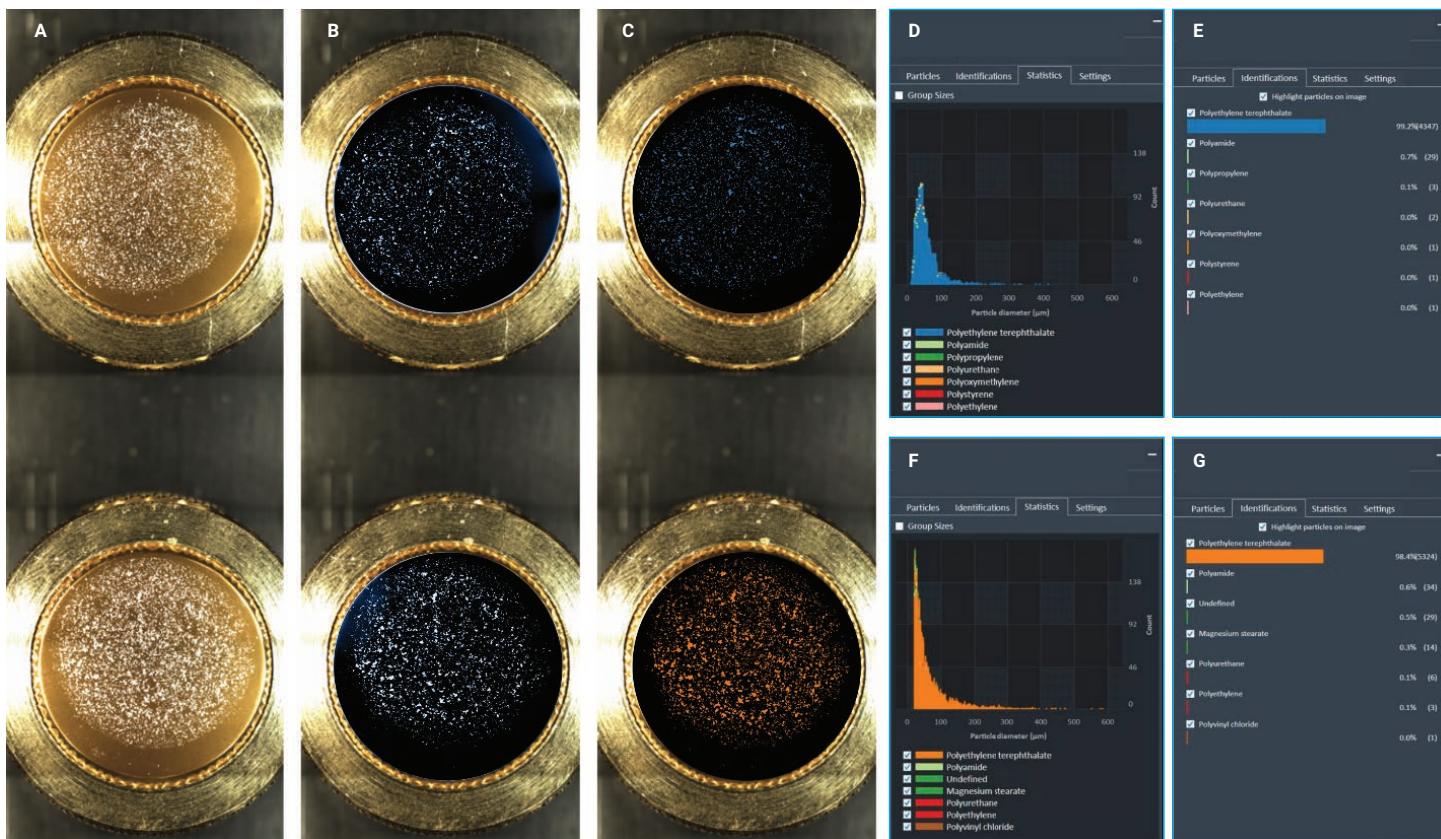


图 6. 使用 Agilent 8700 LDIR 直接分析镀金聚酯滤膜（直径约 18 mm）上的微塑料的鉴定和分类数据。(A) 两片滤膜的可见光图像。(B) 两片滤膜在  $1442\text{ cm}^{-1}$  处扫描的红外图像。(C) 发现的颗粒亮点 — 根据两片滤膜的微塑料类型鉴定结果对颗粒进行着色。(D) 基于滤膜 1 微塑料颗粒的各种粒径范围的统计数据。(E) 基于滤膜 1 微塑料鉴定结果生成的自动统计数据。(F) 基于滤膜 2 微塑料颗粒的各种粒径范围的统计数据。(G) 基于滤膜 2 微塑料鉴定结果生成的自动统计数据

### 各种粒径范围内的高匹配质量指标

分析人员可以根据高置信度、中置信度或低置信度以及匹配质量指标 (HQI) 分数来验证 Clarity 软件中颗粒鉴定的质量, 其中, 1.0 分表示与谱库完全匹配。大多数正确鉴定的 PET 颗粒 HQI 分数高于 0.8, 因此, 鉴定出的 PET 颗粒被归入高置信度组。

图 7 和图 8 分别显示了红外反射玻片和镀金滤膜的颗粒鉴定和分类数据。直径小至约  $10\ \mu\text{m}$  的颗粒正确鉴定为 PET, 具有高置信度。Clarity 软件允许用户根据需要创建多种颗粒分析工作流程, 每种流程均包含独立的采样区域和鉴定谱库。

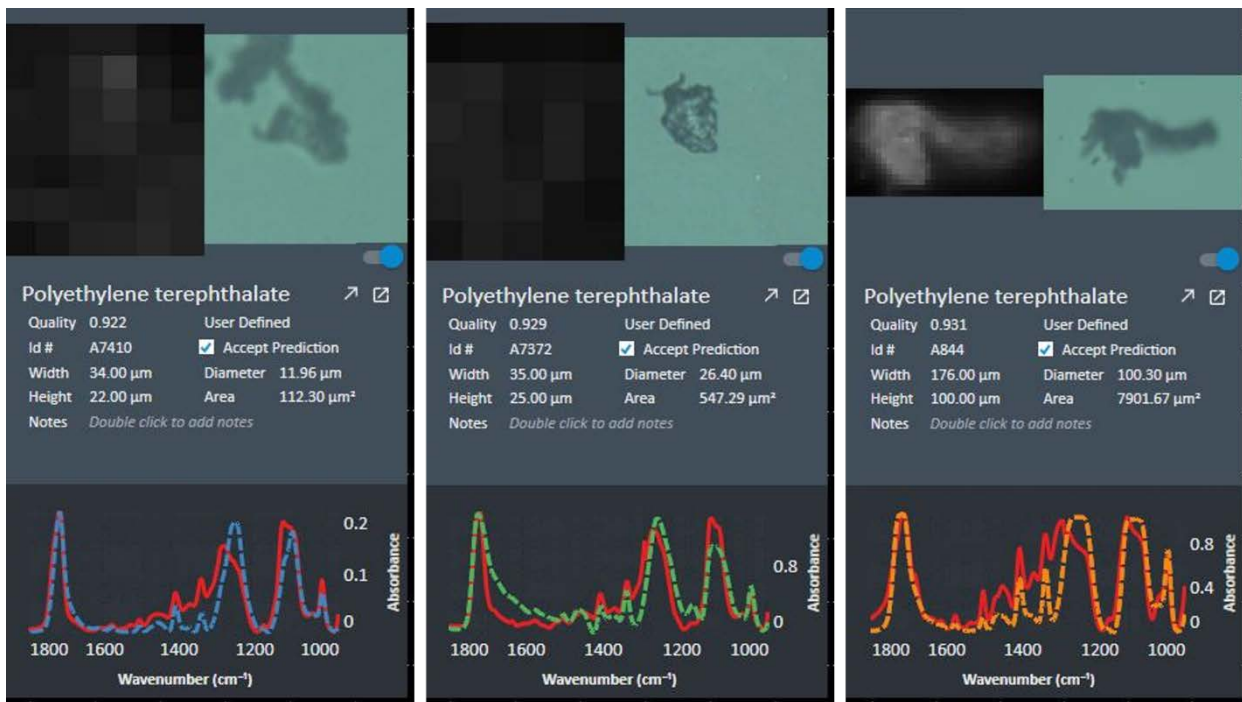


图 7. 从 Agilent Clarity 软件获得的红外反射玻片上分析的颗粒的匹配质量和粒径信息。可以显示颗粒信息，例如：红外图像、可见光图像、匹配质量指标、光谱（红线）和匹配的谱库光谱（虚线）的叠加图

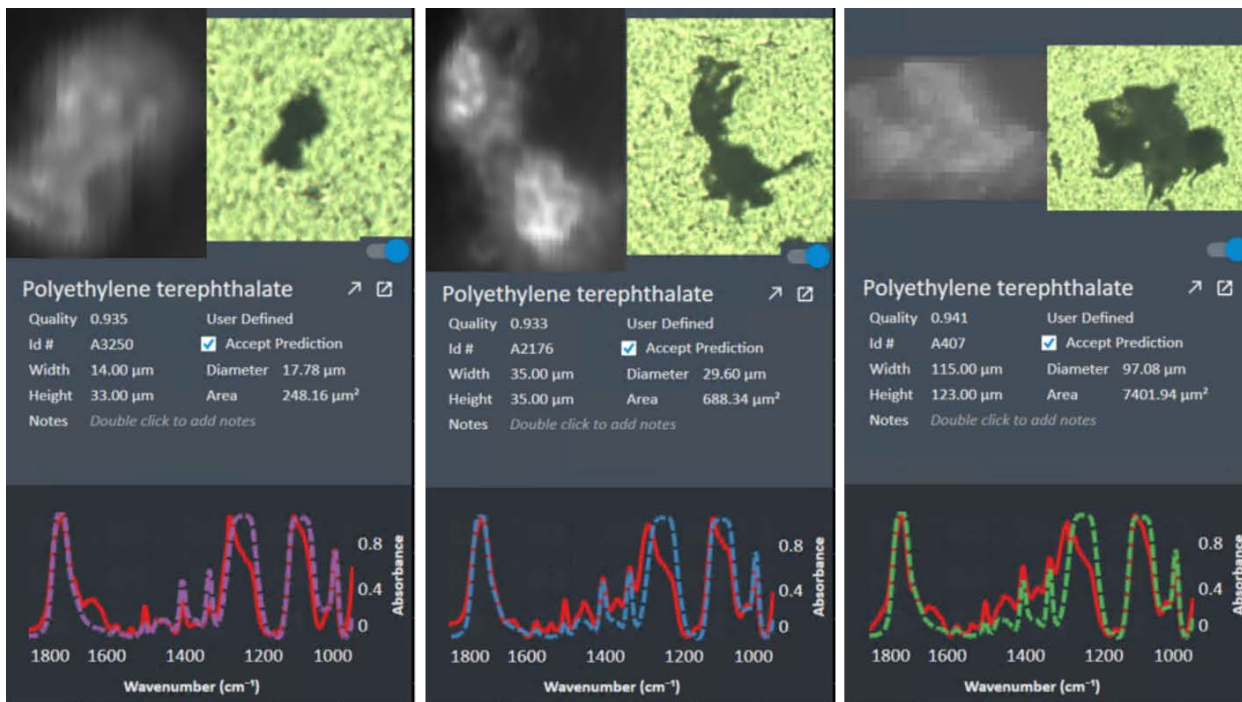


图 8. 从 Agilent Clarity 软件获得的直接在镀金聚酯滤膜上分析的颗粒的匹配质量和粒径信息。可以显示颗粒信息，例如：红外图像、可见光图像、匹配质量指标、光谱（红线）和匹配的谱库光谱（虚线）的叠加图

## 结论

使用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统对源自 PET 瓶并悬浮于乙醇中的微塑料颗粒进行了分析。使用红外反射玻片和两片镀金聚酯滤膜制备样品进行分析，制备好的滤膜样品直接放置在滤膜支架上。使用 Agilent Clarity 软件中的自动颗粒分析方法和专为微塑料分析开发的谱库从玻片和滤膜中采集数据。

对于红外反射玻片（准确度为 95.2%）和两片镀金滤膜（准确度为 99.2% 和 98.4%）上的 PET 颗粒，实现了高鉴定准确度和置信度。结果表明，该技术能够灵活分析使用不同方法制备的微塑料颗粒。

与拉曼和傅里叶变换红外 (FTIR) 显微成像技术相比，玻片和真空滤膜样品前处理流程以及 LDIR 方法节省了大量时间。红外反射玻片提供更大的扫描区域，因此可以研究更多的颗粒。然而，与玻片法相比，直接在滤膜上进行分析的 LDIR 方法需要的样品处理更少，从而降低了样品污染的可能性。与更传统的显微技术相比，这两种方法在常规分析环境中更易于实施，并且滤膜方法具有出色的准确性和更高的样品通量。

8700 LDIR 的速度和简易性可为涉及大量样品和高样品通量的微塑料研究活动提供帮助。由于 8700 具有较高的自动化程度和直观的软件，所以用户几乎无需接受显微镜或红外光谱培训即可顺利使用。此外，该仪器提供的大面积分析，自动颗粒检测、鉴定和分类，以及所有检出颗粒的可见和红外图像对用户也大有帮助。

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)

DE52027264

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 10 月 18 日, 中国出版  
5994-5309ZH-CN

## 参考文献

1. XiaoZhi, L. Microplastics Are Everywhere—But Are They Harmful? *Nature*, 4 May **2021**, <https://www.nature.com/articles/d41586-021-01143-3>
2. Schymanski, D. et al. Analysis of Microplastics in Drinking Water and Other Clean Water Samples With Micro-Raman and Micro-Infrared Spectroscopy: Minimum Requirements and Best Practice Guidelines. *Anal.Bioanal.Chem.* **413**, 5969–5994, **2021**, <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03498-y>
3. Danence, L. 等. 快速简单地表征地表水和处理后污水中的微塑料, 安捷伦出版号 5994-3932ZH-CN