

Analyse des microplastiques avec le système d'imagerie chimique Laser Direct Infrared (LDIR) Agilent 8700

Distinguez précisément entre les microplastiques de polyéthylène et le stéarate de magnésium



Auteurs

Wesam Alwan et
Darren Robey
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Pour comprendre l'impact des microplastiques sur l'environnement et les chaînes alimentaires, il est nécessaire de caractériser correctement et exactement ces particules¹. Cependant, distinguer le polyéthylène du stéarate de magnésium, un composé non polymère couramment utilisé dans l'agroalimentaire, les cosmétiques et les gants en latex, à l'aide de techniques spectroscopiques peut s'avérer difficile. Les échantillons peuvent contenir à la fois des microplastiques de polyéthylène et des stéarates, dont les spectres ne présentent souvent que des différences infimes. Il peut s'avérer difficile de distinguer entre des molécules contenant des hydrocarbures à longue chaîne, ce qui peut parfois occasionner l'identification de faux positifs^{2,3}. Cette note d'application montre comment le système d'imagerie chimique Laser Direct Infrared (LDIR) Agilent 8700 peut permettre de surmonter cet obstacle et assurer une analyse exacte des microplastiques.

Introduction

La pollution des cours d'eau par les microplastiques est un problème omniprésent, posant des risques pour la faune, l'eau potable et les systèmes alimentaires. Mais les techniques spectroscopiques conventionnelles ne sont généralement pas adaptées pour classer les polluants, une étape cruciale dans la détermination de leur impact écologique. Au niveau moléculaire, les microplastiques de polyéthylène, provenant de diverses origines comme les produits de soins personnels, les sacs de courses et autres⁴, peuvent ressembler à s'y méprendre au stéarate de magnésium, une poudre insoluble dans l'eau largement employée comme additif dans de nombreux produits ménagers.

Dans cette note d'application, une méthode d'analyse automatisée des microplastiques incluse dans le logiciel Agilent Clarity a été utilisée avec un système d'imagerie chimique LDIR 8700 (figure 1). Le mode balayage a d'abord été appliqué pour balayer rapidement une zone de l'échantillon à un seul nombre d'ondes ($1\ 442\ \text{cm}^{-1}$) afin de générer une image en lumière infrarouge. Cette image a permis de localiser les particules au sein de cette zone et de décrire leur taille et leur forme. Une fois chaque particule localisée, le LDIR est passé rapidement et automatiquement d'une particule à l'autre et a acquis un spectre complet. Le spectre a alors immédiatement été comparé à une bibliothèque spectrale de microplastiques, et la meilleure correspondance de spectre a été déterminée et consignée pour chaque particule. La bibliothèque provenait de sources bien établies et comprenait toute une gamme de spectres adaptés à l'analyse des microplastiques (avec par exemple des polymères de base et des matériaux naturels présents dans les échantillons et les minéraux)^{5,6}.

Méthode expérimentale

Des échantillons de microsphères de polyéthylène transparentes (Cospheric LLC, CPMS-0,96 38-45 μm – 5 g) et de stéarate de magnésium (MilliporeSigma, 415057-25 g, numéro CAS : 557-04-0) du commerce ont été obtenus en vue de l'étude. La figure 2 présente un exemple de chaque type de particule.

Les échantillons présentaient chacun une forme et une taille uniques, permettant de les distinguer facilement les uns des autres et de les distinguer des autres contaminants, comme le montre la figure 2.

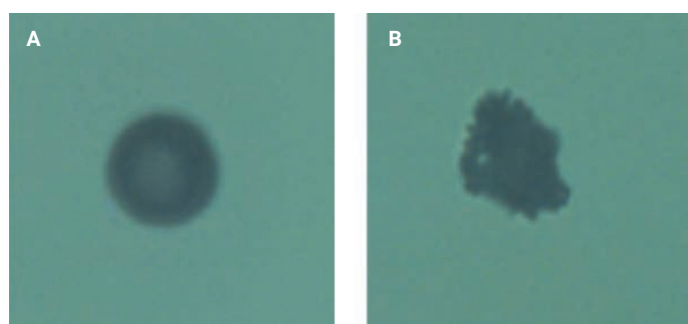


Figure 2. (A) Microsphère de polyéthylène transparente. (B) Stéarate de magnésium. Les deux images ont été obtenues avec la caméra visuelle à fort grossissement du système d'imagerie chimique LDIR Agilent 8700.



Figure 1. Le système d'imagerie chimique LDIR Agilent 8700 permet d'effectuer une analyse de routine des microplastiques à grande vitesse. Il fournit notamment le nombre de particules présentes dans l'échantillon, leur taille et leur composition chimique.

Pour préparer les échantillons en vue de l'analyse, environ 2 mg des deux produits ont été suspendus dans de l'éthanol absolu (5 mL) puis déposés sur une lame de verre réfléchissant les infrarouges et de faible émissivité (7,5 × 2,5 cm, MirriR, Kevley Technologies). Les lames ont été laissées à température ambiante (environ 2 minutes) pour permettre l'évaporation de l'éthanol. La méthode d'analyse de particules automatisée intégrée au logiciel Clarity a été appliquée à tous les échantillons. Cette méthode définit automatiquement tous les paramètres de l'instrument nécessaires, notamment la vitesse de balayage, la vitesse de balayage des longueurs d'onde et l'atténuation. Ces paramètres ne peuvent pas être modifiés. L'analyste peut ajuster les paramètres par défaut de plusieurs options, notamment la sensibilité du système de détection de particules. L'analyste peut aussi définir ses propres gammes d'indice de qualité de la touche. La qualité de la touche décrit à quel point le spectre de l'échantillon correspond à celui de la bibliothèque de référence. Pour cette expérience, les gammes de classification (c'est-à-dire la caractérisation de la qualité des correspondances spectrales définie comme élevée, moyenne ou faible) ont été définies comme suit :

- niveau de confiance faible de 0,65 à 0,75,
- niveau de confiance moyen de 0,75 à 0,85 et
- niveau de confiance élevé de 0,85 à 0,99.

Les particules tombant en dehors de cette gamme (c'est-à-dire < 0,65) ont été classées comme « non définies ».

La granulométrie minimale par défaut a été fixée à 20 µm et la granulométrie maximale par défaut à 500 µm. Une bibliothèque de microplastiques de base (fournie avec le LDIR) a été utilisée pour effectuer l'analyse.

Résultats et discussion

Afin de déterminer la capacité du LDIR à distinguer le polyéthylène du stéarate de magnésium, les échantillons de polyéthylène et de stéarate de magnésium ont d'abord été évalués séparément, puis mélangés.

Microsphères de polyéthylène

La première étape consistait à comparer les spectres obtenus pour chaque échantillon de microsphères de polyéthylène avec la bibliothèque spectrale fournie avec le logiciel Clarity. Dans une zone balayée (de 2,88 × 2,83 mm) contenant un total de 39 particules, 39 particules (soit 100 %) ont été identifiées comme étant du polyéthylène avec la méthode automatisée (figure 3). Comme le montre la figure 4B, toutes les particules ont été identifiées comme étant du polyéthylène avec un niveau de confiance élevé (indice de qualité de la touche > 0,85). La méthode d'analyse de particules génère automatiquement à la fin de l'analyse les statistiques du diamètre des particules (en µm) en fonction de leur nombre (figure 4A). Dans cette analyse, une agglomération des microsphères de polyéthylène a été observée.

Stéarate de magnésium

De la même manière que pour les particules de polyéthylène, les spectres obtenus pour le stéarate de magnésium avec le LDIR ont été comparés à ceux de la même bibliothèque spectrale fournie avec le logiciel Clarity. Un total de 242 particules a été détecté dans une zone balayée de 2,88 × 2,84 mm. Toutes les particules ont été identifiées comme étant du stéarate de magnésium, 234 particules (soit 96,7 %) avec un niveau de confiance élevé et 8 particules (soit 3,3 %) avec un niveau de confiance moyen (figures 5 et 6).

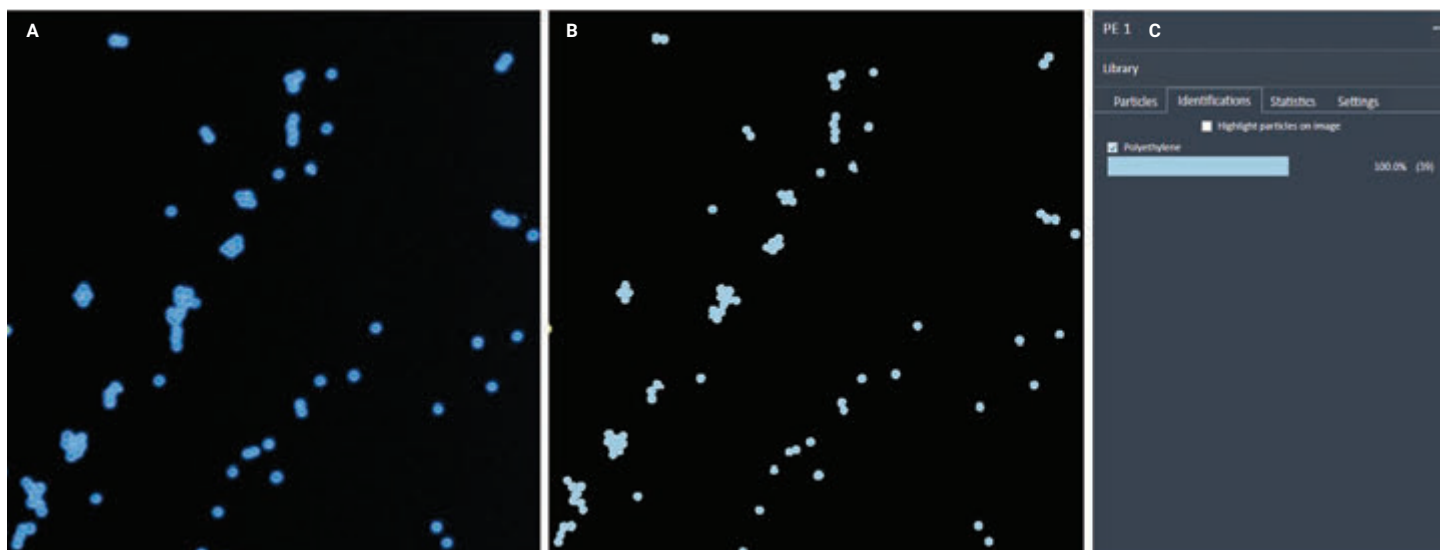


Figure 3. Méthode d'analyse automatisée de microsphères de polyéthylène avec le logiciel Clarity. (A) Image en lumière infrarouge obtenue par balayage à 1 442 cm⁻¹. (B) Mise en surbrillance des particules observées ; les particules sont colorées d'après l'identification du type de microplastique. (C) Données statistiques automatiques générées selon l'identification des microplastiques.

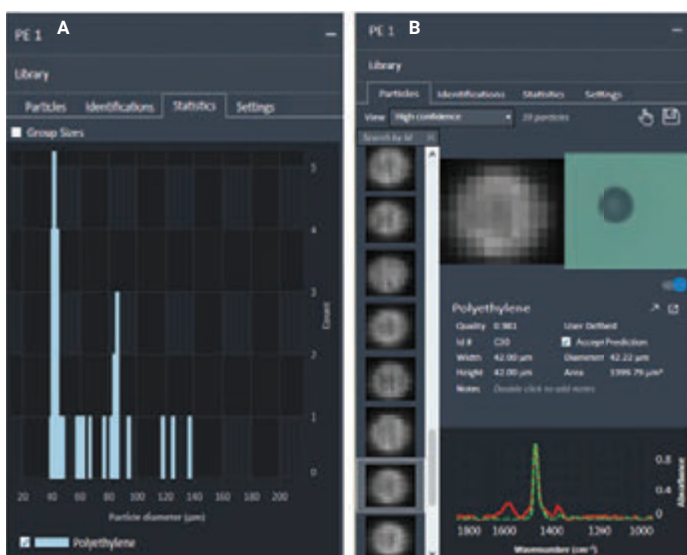


Figure 4. (A) Données statistiques des particules de microplastique basées sur diverses gammes granulométriques. (B) Exemple de particules de polyéthylène ; il est possible d'afficher un certain nombre d'informations sur les particules, comme l'image en lumière infrarouge, l'image en lumière visible, l'indice de qualité de la touche, la taille et le chevauchement du spectre (ligne rouge) avec le spectre correspondant de la bibliothèque (pointillés verts).

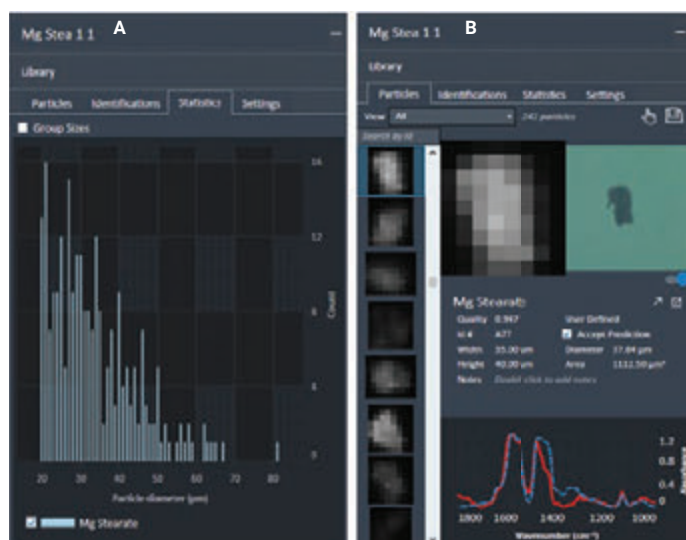


Figure 5. (A) Données statistiques des particules de microplastique basées sur diverses gammes granulométriques. (B) Exemple de particules de stéarate de magnésium ; il est possible d'afficher un certain nombre d'informations sur les particules, comme l'image en lumière infrarouge, l'image en lumière visible, l'indice de qualité de la touche, la taille et le chevauchement du spectre (ligne rouge) avec le spectre correspondant de la bibliothèque (pointillés bleus).

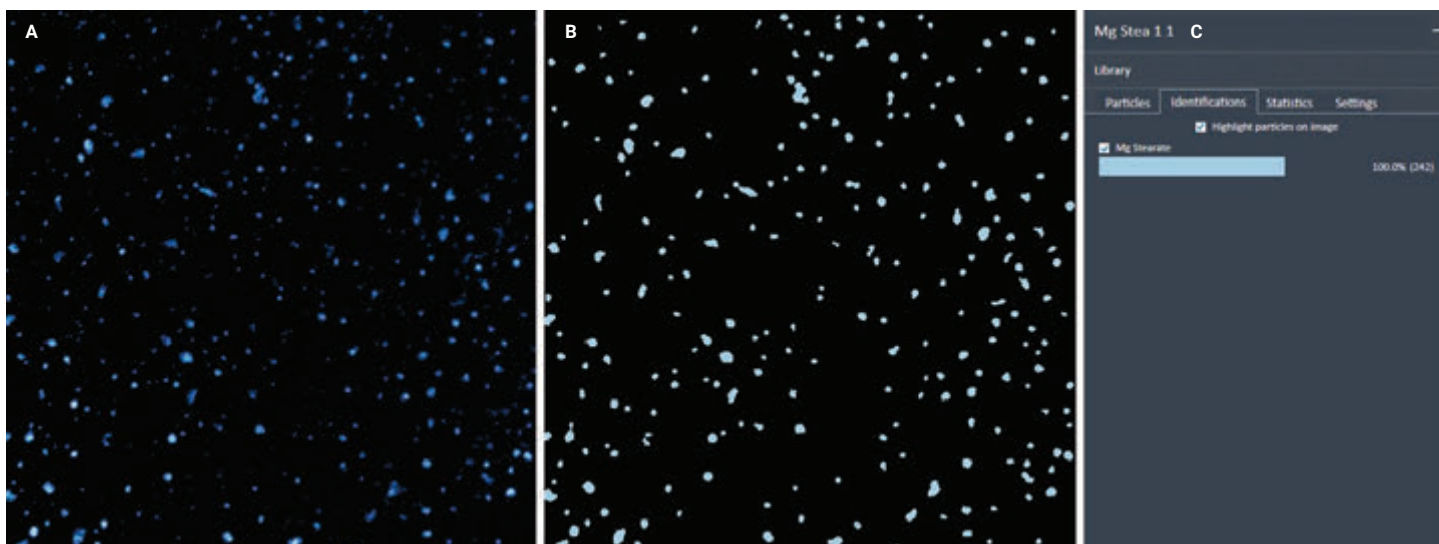


Figure 6. Méthode d'analyse automatisée du stéarate de magnésium avec le logiciel Clarity. (A) Image en lumière infrarouge obtenue par balayage à $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$. (B) Mise en surbrillance des particules observées : les particules sont colorées d'après l'identification du type de microplastique. (C) Données statistiques automatiques générées selon l'identification des microplastiques.

Échantillon mixte

L'étape finale du processus d'évaluation de la capacité du LDIR à distinguer le polyéthylène du stéarate de magnésium a consisté à analyser un échantillon contenant un mélange des deux matériaux à l'aide de la méthode automatisée. Chaque type a facilement pu être distingué visuellement grâce à la caméra à fort grossissement intégrée, qui a permis de vérifier les résultats générés par le système, comme illustré aux figures 4B et 5B. Une zone de cet échantillon (de $4,66 \times 5,58$ mm) a été balayée et 346 particules y ont été détectées. Parmi ces particules, 200 (soit 57,8 %) ont été classées comme étant du stéarate de magnésium et 146 (soit 42,2 %) comme étant du polyéthylène (figure 7).

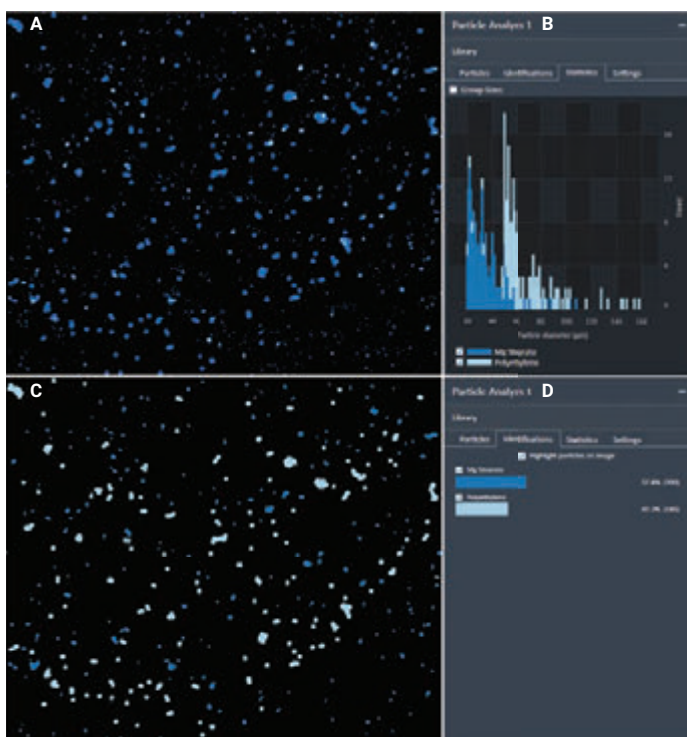


Figure 7. Méthode d'analyse automatisée de l'échantillon mixte (stéarate de magnésium et polyéthylène). (A) Image en lumière infrarouge obtenue par balayage à $1\,442\text{ cm}^{-1}$. (B) Données statistiques des particules de microplastique basées sur diverses gammes granulométriques. (C) Mise en surbrillance des particules observées ; les particules sont colorées d'après l'identification du type de microplastique. (D) Données statistiques automatiques générées selon l'identification des microplastiques.

À l'issue d'une vérification visuelle complète (évaluation manuelle des 346 particules), les observations suivantes ont été notées :

1. Des agglomérats constitués de stéarate de magnésium et de polyéthylène se sont formés, et ces agglomérats ont été identifiés comme étant du stéarate de magnésium. Cela est dû au fait que le LDIR a acquis un spectre en un seul point au niveau du point d'absorbance maximale (stéarate de magnésium) au sein de l'agglomérat.
2. En dehors des agglomérats, aucune particule de stéarate de magnésium ou de polyéthylène identifiée visuellement n'a été classée de manière incorrecte. Autrement dit il n'y a pas eu de faux négatifs.

La région spectrale d'intérêt du polyéthylène correspond typiquement à la bande de déformation C-H située entre $1\,480$ et $1\,440\text{ cm}^{-1}$. Le polyéthylène et le stéarate de magnésium présentent tous deux cette bande d'absorption. Cependant, le stéarate de magnésium présentait un autre signal intense caractéristique dans la région de $1\,500$ à $1\,660\text{ cm}^{-1}$ (figure 8). Comme le logiciel Clarity applique aux spectres un traitement du type dérivée première comme algorithme de mise en correspondance, la bande d'absorption située entre $1\,500$ et $1\,600\text{ cm}^{-1}$ a permis d'identifier exactement le stéarate de magnésium et de le distinguer clairement du polyéthylène.

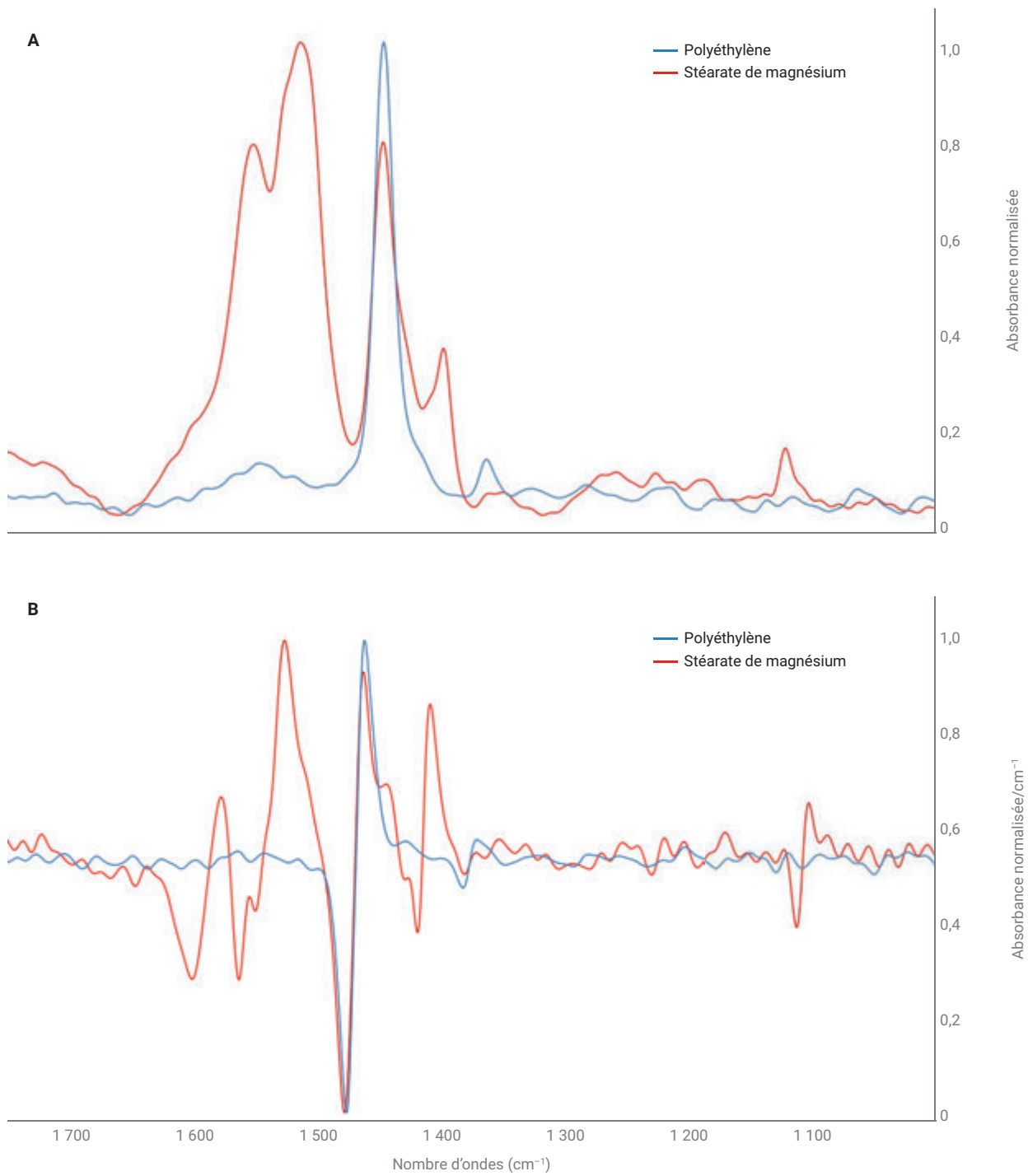


Figure 8. Superposition du spectre du polyéthylène (en bleu) et de celui du stéarate de magnésium (en rouge). (A) Absorbance normalisée ; (B) dérivée première.

Conclusion

Il existe de nombreuses microparticules synthétiques et naturelles dans l'environnement. Les résultats de laboratoire peuvent prêter à confusion, car certains composés non polymères peuvent constituer une source potentielle de contamination. Cette note d'application a démontré que le système d'imagerie chimique LDIR Agilent 8700 permettait de classer et de distinguer le stéarate de magnésium et le polyéthylène dans un échantillon mixte contenant les deux matériaux. Les capacités du système LDIR et de son logiciel ont permis d'exclure toute erreur d'identification du stéarate de magnésium et du polyéthylène dans la méthode d'analyse de particules automatisée. La méthode d'analyse de particules entièrement automatisée du logiciel Agilent Clarity constitue aussi un moyen efficace pour les utilisateurs d'obtenir des informations sur la granulométrie, la distribution et l'identité des microplastiques.

Références

1. Lim, X. Microplastics Are Everywhere — But Are They Harmful? *Nature* **2021**, 593(7857), 22–25. doi: 10.1038/d41586-021-01143-3. PMID: 33947993.
2. Witzig, C. S. *et al.* When Good Intentions Go Bad—False Positive Microplastic Detection Caused by Disposable Gloves. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54(19), 12164–12172. doi:10.1021/acs.est.0c03742. Epub 2020 Sep 17. PMID: 32882126.
3. 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.* **2021**, 413(24), 5969–5994. doi: 10.1007/s00216-021-03498-y. Epub 2021 Jul 20. PMID: 34283280; PMCID: PMC8440246.
4. Landeros Gonzalez, G. *et al.* A Review of the Origins of Microplastics Arriving at Wastewater Treatment Plants. *Detritus* **2022**, 20, 41–55. doi: 10.31025/2611-4135/2022.15224.
5. Primpke, S. *et al.* Reference Database Design for the Automated Analysis of Microplastic Samples Based on Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **2018**, 410, 5131–5141. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1156-x>
6. De Frond, H.; Rubinovitz, R.; Rochman, C. M. μ ATR-FTIR Spectral Libraries of Plastic Particles (FLOPP and FLOPP-e) for the Analysis of Microplastics. *Anal. Chem.* **2021**, 93(48), 15878–15885. doi: 10.1021/acs.analchem.1c02549