

Analisi di microplastiche con il sistema di chemical imaging LDIR (Laser Direct Infrared) Agilent 8700

Distinzione accurata tra microplastiche di polietilene e stearato di magnesio



Autori

Wesam Alwan e Darren Robey
Agilent Technologies, Inc.

Abstract

La caratterizzazione accurata e affidabile delle microplastiche è un requisito essenziale per comprenderne l'effetto sull'ambiente e sulle catene alimentari.¹ Il ricorso a tecniche spettroscopiche per distinguere tra polietilene e stearato di magnesio, un composto non polimerico di uso comune nel cibo, nei cosmetici e nei guanti in lattice, può tuttavia risultare problematico. I campioni possono contenere sia microplastiche di polietilene che stearati e gli spettri presentano spesso differenze soltanto marginali. La differenziazione tra molecole contenenti idrocarburi a catena lunga può essere complessa e dar luogo a potenziali falsi positivi.^{2,3} La presente nota applicativa dimostra come il sistema di chemical imaging LDIR (Laser Direct Infrared) Agilent 8700 permetta di superare questo ostacolo e di analizzare in maniera accurata le microplastiche.

Introduzione

L'inquinamento da microplastiche nei corsi d'acqua è un problema di ampia portata all'origine di pericoli per la flora e la fauna selvatiche e di rischi relativi all'acqua potabile e ai sistemi alimentari. Sfortunatamente le tecniche spettroscopiche convenzionali si rivelano spesso inadeguate a classificare gli inquinanti, un passaggio essenziale per determinarne l'impatto ecologico. A livello molecolare le microplastiche di polietilene (di svariata origine, dai prodotti per la cura della persona, ai sacchetti per la spesa, ad articoli di altro genere⁴) possono apparire pressoché identiche allo stearato di magnesio, una polvere insolubile in acqua ampiamente utilizzata come additivo in numerosi prodotti per uso domestico.

In questa nota applicativa è stato utilizzato il flusso di lavoro automatizzato per l'analisi delle microplastiche incluso nel software Agilent Clarity unitamente al sistema di chemical imaging LDIR 8700 (Figura 1). È stata innanzitutto impiegata la modalità di scansione per eseguire una scansione rapida dell'area del campione a un singolo numero d'onda (1.442 cm^{-1}) e generare un'immagine infrarossa. Tale immagine è stata usata sia per localizzare particelle nell'area che per descriverne forma e dimensioni. Una volta localizzata ogni particella, il sistema LDIR si spostava rapidamente e automaticamente su ciascuna di esse per acquisire uno spettro completo. Lo spettro veniva quindi immediatamente confrontato con una libreria spettrale di microplastiche. Veniva quindi determinata e riportata per ogni particella la migliore corrispondenza allo spettro. La libreria è stata ottenuta da fonti consolidate e comprende una serie di spettri rilevanti per l'analisi delle microplastiche (per esempio polimeri core e materiali naturali presenti in campioni e minerali).^{5,6}

Condizioni sperimentali

Per lo studio sono stati ottenuti microsferi di polietilene trasparente (Cospheric LLC, CPMS-0,96 38-45 μm -5 g) e campioni di stearato di magnesio (MilliporeSigma, 415057-25 g, numero CAS: 557-04-0) disponibili in commercio. In Figura 2 sono riportate immagini di esempio di ciascun tipo di particella.

Ciascun campione presentava forma e dimensioni uniche cosicché era facilmente distinguibile dagli altri campioni e dagli altri contaminanti, come mostrato in Figura 2.

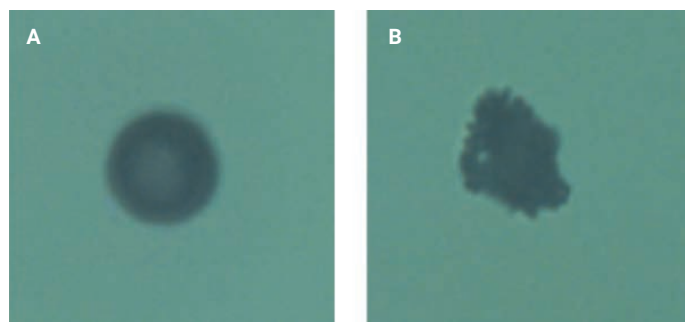


Figura 2. (A) Microsfera di polietilene trasparente. (B) Stearato di magnesio. Entrambe le immagini sono state ottenute con la fotocamera nel visibile ad alto ingrandimento del sistema di chemical imaging LDIR Agilent 8700.



Figura 1. Il sistema di chemical imaging LDIR Agilent 8700 permette l'analisi di routine ad alta velocità delle microplastiche, consentendo di determinare il numero di particelle presenti nel campione, le loro dimensioni e la composizione chimica.

Per preparare i campioni da analizzare, 2 mg circa di entrambi i materiali sono stati sospesi in etanolo assoluto (5 mL) e depositati su un vetrino di vetro riflettente l'infrarosso low-e (7,5 × 2,5 cm, MirrIR, Kevley Technologies). Prima dell'analisi si è attesa l'evaporazione dell'etanolo a temperatura ambiente (circa 2 minuti). Per tutti i campioni è stato impiegato il flusso di lavoro automatizzato per l'analisi delle particelle disponibile nel software Clarity. Questo flusso di lavoro configura automaticamente tutte le impostazioni necessarie dello strumento, tra cui velocità di scansione, velocità di sweep e attenuazione. Tali impostazioni non possono essere modificate. Un analista può regolare le impostazioni predefinite di varie opzioni, inclusa la sensibilità del rivelatore di particelle. L'analista, inoltre, può impostare intervalli personalizzati dell'indice di qualità della corrispondenza. La qualità della corrispondenza descrive la prossimità tra lo spettro del campione e lo spettro nella libreria di riferimento. Per questo esperimento gli intervalli di classificazione (ossia la caratterizzazione della qualità della corrispondenza spettrale espressa come alta, media e bassa) sono stati impostati come segue:

- affidabilità bassa 0,65 - 0,75
- affidabilità media 0,75 - 0,85 e
- affidabilità alta 0,85 - 0,99.

Le particelle che non rientravano in tale intervallo, ossia presentavano valori <0,65, sono state classificate come "non definite".

Per impostazione predefinita le dimensioni minime delle particelle sono state impostate a 20 µm e quelle massime a 500 µm. Per effettuare l'analisi è stata utilizzata una libreria iniziale di microplastiche (in dotazione con il sistema LDIR).

Risultati e discussione

Per determinare la capacità del sistema LDIR di distinguere tra polietilene e stearato di magnesio i campioni delle due sostanze sono stati innanzitutto valutati separatamente e quindi in miscela.

Microsfere di polietilene

Come primo passaggio sono stati valutati gli spettri ottenuti per ciascun campione di microsfere di polietilene confrontandoli con la libreria spettrale in dotazione con il software Clarity. In un'area (2,88 × 2,83 mm) sottoposta a scansione contenente un totale di 39 particelle il flusso di lavoro automatizzato ha identificato 39 (100%) particelle come polietilene (Figura 3). Tutte le particelle sono state identificate come polietilene con alta affidabilità (indice di qualità della corrispondenza >0,85), come mostrato in Figura 4B. Al termine dell'analisi il flusso di lavoro di analisi delle particelle genera automaticamente una panoramica statistica del diametro delle particelle (µm) rispetto al conteggio (Figura 4A). In questa analisi è stata osservata la formazione di agglomerati di microsfere di polietilene.

Stearato di magnesio

Analogamente al caso delle particelle di polietilene, gli spettri di stearato di magnesio ottenuti con il sistema LDIR sono stati valutati confrontandoli con la stessa libreria spettrale in dotazione con il software Clarity. È stato rilevato un totale di 242 particelle in un'area di 2,88 × 2,84 mm sottoposta scansione. Tutte le particelle sono state identificate come stearato di magnesio: 234 (96,7%) con affidabilità alta e 8 (3,3%) con affidabilità media (Figura 5 e Figura 6).

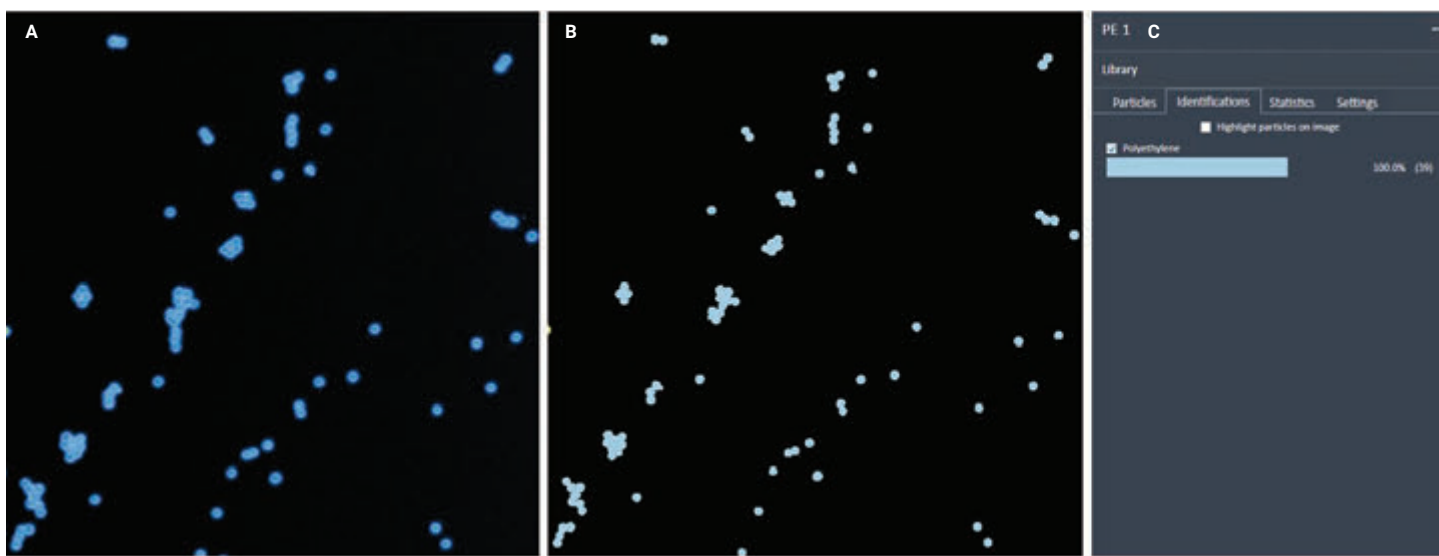


Figura 3. Analisi di microsfere di polietilene con il flusso di lavoro automatizzato del software Clarity. (A) Immagine infrarossa con scansione a 1.442 cm⁻¹. (B) Evidenziazione delle particelle rilevate; le particelle sono colorate in base all'identificazione del tipo di microplastica. (C) Dati statistici automatici generati in base all'identificazione delle microplastiche.

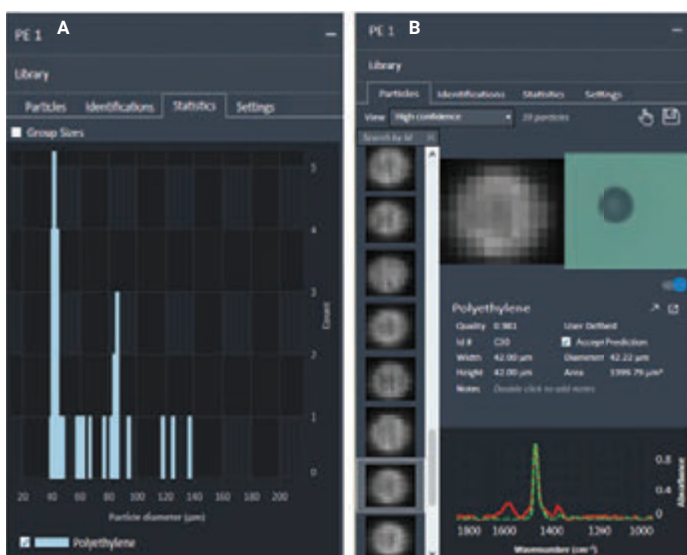


Figura 4. (A) Dati statistici di particelle di microplastica in base ai vari intervalli di dimensioni. (B) Esempio con particella di polietilene; è possibile visualizzare informazioni sulla particella tra cui immagine infrarossa, immagine visibile, indice di qualità della corrispondenza, dimensioni e sovrapposizione dello spettro (linea continua rossa) con lo spettro della corrispondenza in libreria (linea tratteggiata verde).

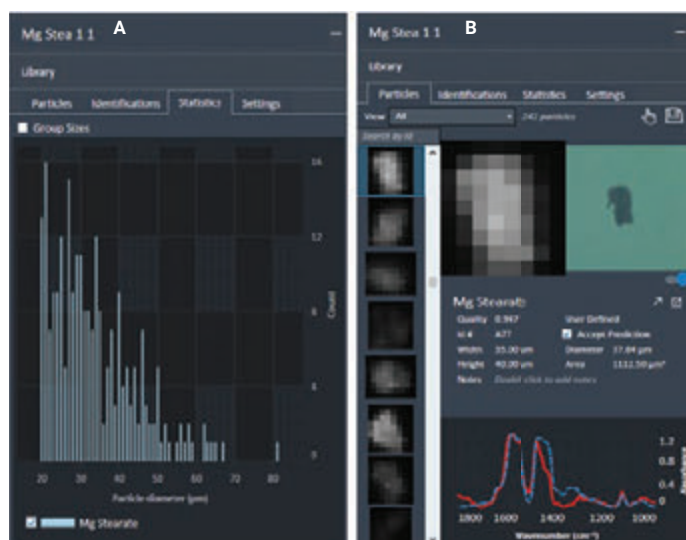


Figura 5. (A) Dati statistici di particelle di microplastica in base ai vari intervalli di dimensioni. (B) Esempio con particella di stearato di magnesio; è possibile visualizzare informazioni sulla particella tra cui immagine infrarossa, immagine visibile, indice di qualità della corrispondenza, dimensioni e sovrapposizione dello spettro (linea continua rossa) con lo spettro della corrispondenza in libreria (linea tratteggiata blu).

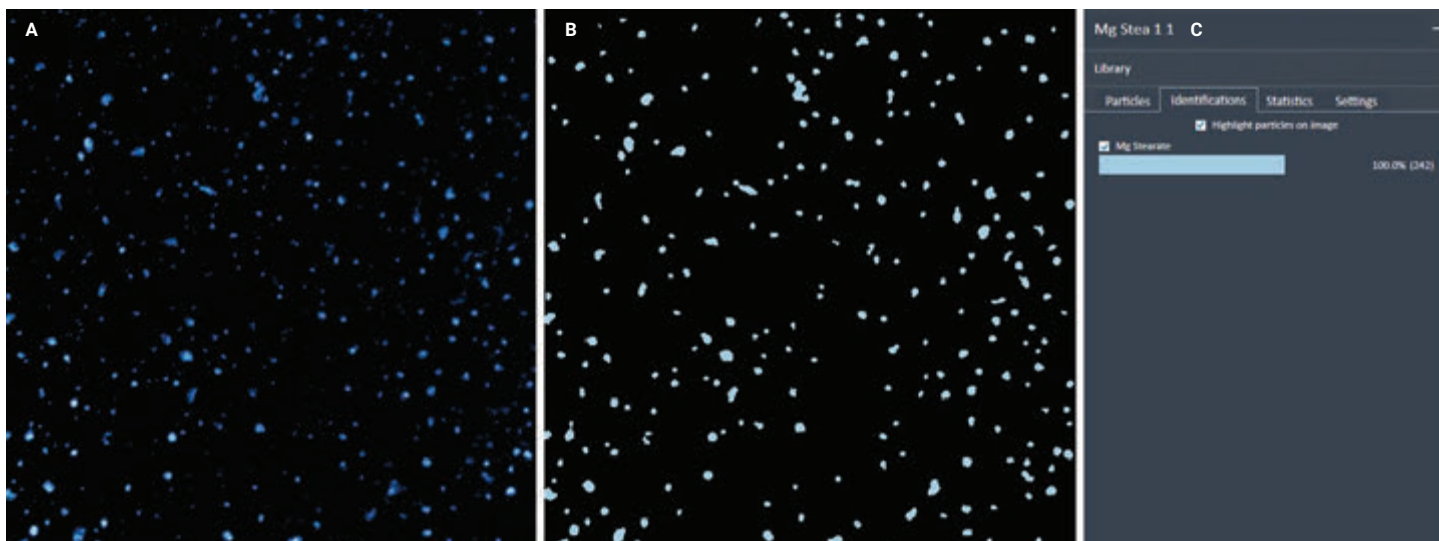


Figura 6. Analisi di stearato di magnesio con il flusso di lavoro automatizzato del software Clarity. (A) Immagine infrarossa con scansione a 1.442 cm^{-1} . (B) Evidenziazione delle particelle rilevate: le particelle sono colorate in base all'identificazione del tipo di microplastica. (C) Dati statistici automatici generati in base all'identificazione delle microplastiche.

Campione misto

Come ultimo passaggio del processo mirato a valutare la capacità del sistema LDIR di distinguere tra polietilene e stearato di magnesio, con il flusso di lavoro automatizzato è stato analizzato un campione misto contenente entrambi i materiali. È stato possibile distinguere facilmente ciascun tipo visivamente con la fotocamera integrata ad alto ingrandimento, che ha permesso la verifica dei risultati generati dal sistema, come evidenziato in Figura 4B e Figura 5B. È stata sottoposta a scansione un'area ($4,66 \times 5,58$ mm) del campione al cui interno sono state rilevate 346 particelle. Di queste, 200 (57,8%) sono state classificate come stearato di magnesio e 146 (42,2%) come polietilene (Figura 7).

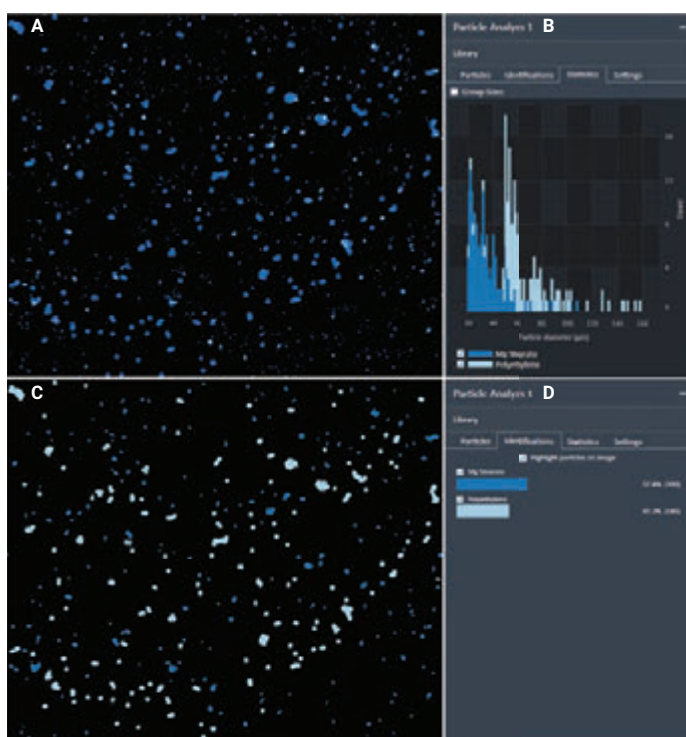


Figura 7. Analisi di campione misto (stearato di magnesio e polietilene) con il flusso di lavoro automatizzato. (A) Immagine infrarossa con scansione a 1.442 cm^{-1} . (B) Dati statistici di particelle di microplastica in base ai vari intervalli di dimensioni. (C) Evidenziazione delle particelle rilevate; le particelle sono colorate in base all'identificazione del tipo di microplastica. (D) Dati statistici automatici generati in base all'identificazione delle microplastiche.

In seguito alla verifica visiva completa (valutazione manuale di 346 particelle) è stato osservato quanto segue:

1. Gli agglomerati di stearato di magnesio e polietilene formati sono stati identificati come stearato di magnesio. Ciò si deve al fatto che il sistema LDIR si basa sull'acquisizione di uno spettro da un singolo punto a partire dal punto ad assorbanza più elevata (stearato di magnesio) all'interno dell'agglomerato.
2. Con l'eccezione degli agglomerati, l'identificazione visiva non ha rilevato alcuna particella di stearato di magnesio o polietilene che fosse stata classificata erroneamente; in altri termini, non è stato trovato alcun falso negativo.

La regione spettrale di interesse tipica del polietilene corrisponde al piegamento C-H nell'intervallo compreso tra 1.480 e 1.440 cm^{-1} . Sia il polietilene che lo stearato di magnesio presentavano questa banda di assorbanza. Lo stearato di magnesio, tuttavia, possedeva un altro segnale intenso caratteristico nella regione compresa tra 1.500 e 1.660 cm^{-1} (Figura 8). Poiché l'algoritmo di corrispondenza del software Clarity ricorre al trattamento spettrale con derivata prima, la banda di assorbanza tra 1.500 e 1.600 cm^{-1} ha agevolato l'identificazione accurata dello stearato di magnesio e la sua chiara differenziazione dal polietilene.

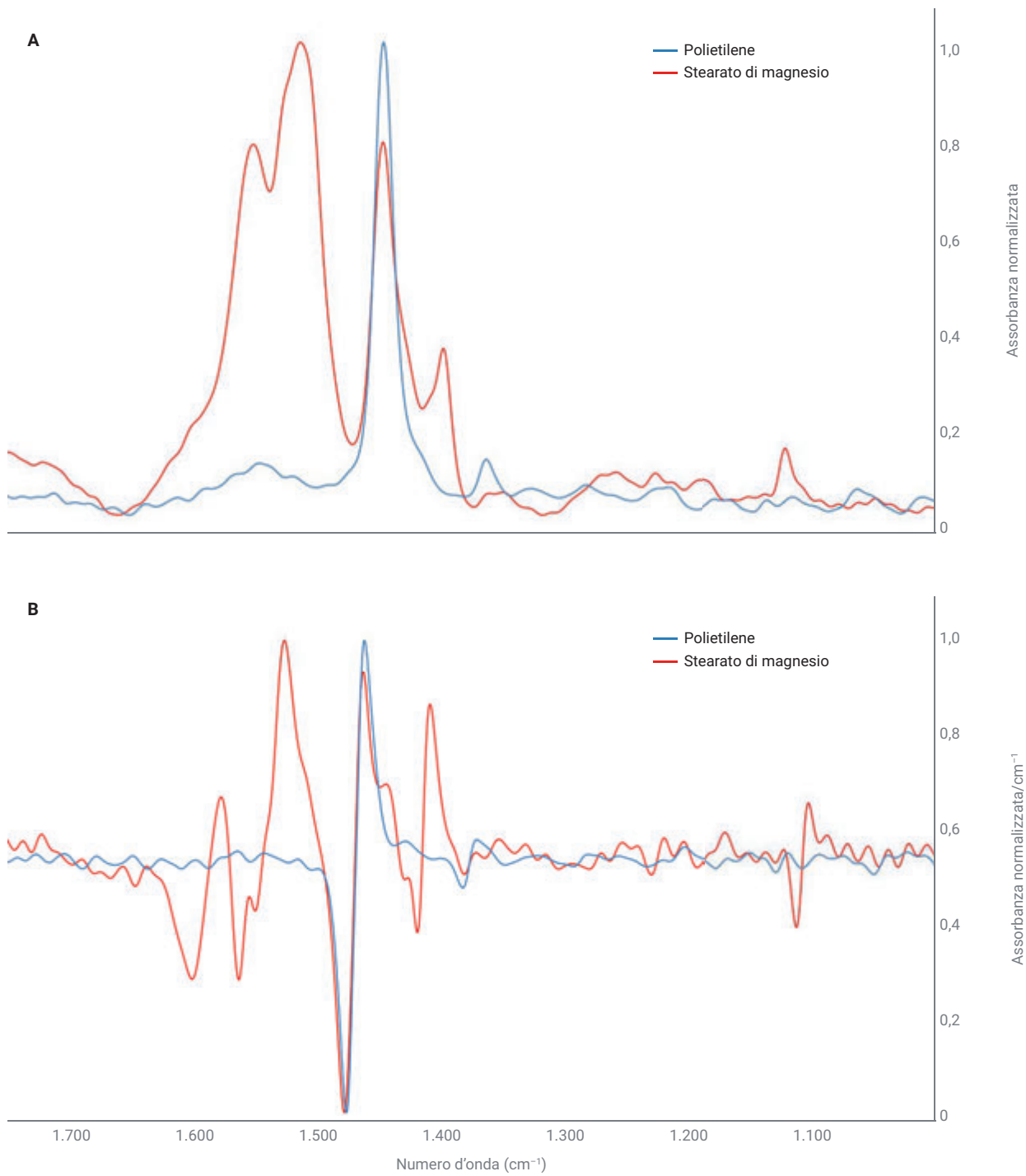


Figura 8. Sovrapposizione tra spettro di polietilene (blu) e spettro di stearato di magnesio (rosso). (A) assorbanza normalizzata; (B) derivata prima.

Conclusione

Nell'ambiente sono presenti molte microparticelle sintetiche e naturali. I risultati di laboratorio possono essere equivoci in quanto le specie non polimeriche possono costituire una fonte potenziale di contaminazione. La presente nota applicativa dimostra che il sistema LDIR Agilent 8700 è stato in grado di classificare lo stearato di magnesio e differenziarlo dal polietilene in un campione misto che li conteneva entrambi. Le funzionalità software e l'hardware LDIR hanno permesso di evitare errori di interpretazione dello stearato di magnesio e del polietilene nel flusso di lavoro automatizzato per l'analisi delle particelle. Il metodo di analisi delle particelle completamente automatizzato in dotazione con il software Agilent Clarity è anche uno strumento efficiente per ottenere informazioni sulle dimensioni e sulla distribuzione delle particelle, oltre che sull'identificazione delle microplastiche.

Bibliografia

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

www.agilent.com

DE13478359

Le informazioni fornite sono soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Stampato negli Stati Uniti, 1 dicembre 2022
5994-5466ITE