

# 快速简单地表征地表水和处理后污水中的微塑料

利用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统分析微塑料污染



## 作者

Danence Lee 博士  
The Public Utilities Board,  
Singapore

Siji Joseph, Chee Ping Wong,  
Darren Robey, Chee Sian Gan  
安捷伦科技有限公司

## 前言

许多水源中的微塑料污染是对环境的严重威胁<sup>[1, 2]</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。使用传统手动光谱（如傅里叶变换红外光谱 (FTIR)）或目视检查方法测定水样中微塑料颗粒的大小和数量往往比较困难。关于微塑料分析样品前处理所需的样品净化流程，有大量文献可供参考。然而，这些流程通常很耗时，且涉及危险化学品，处理少量样品更是难上加难。虽然 FTIR 是微塑料分析的常规选择，但这种方法收集数据极其耗时，往往需要几天时间。FTIR 的相干光源较大，在聚焦小的微塑料颗粒时效率相当低。本研究评估了一种更简单的方法，从各种水基质中分离出微塑料，然后使用 Agilent 8700 激光红外 (LDIR) 成像系统进行鉴定。

## 实验部分

### 试剂与化学品

光谱级乙醇、十二烷基硫酸钠和其余全部化学品均购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)。80  $\mu\text{m}$  的聚苯乙烯 (PS) 微球标准品购自 Thermo Scientific (Fremont, CA, USA)。用于加标回收率分析的去离子 (DI) 水取自 Milli Q 水纯化系统 (Millipore, USA)。

### 水样采集和实验室前处理

地表水原液取自新加坡集水区，处理后污水取自新加坡废水处理厂，均用大桶收集，共 10 L。然后对 1 L 水样进行二次取样，用于微塑料分析。使用前，将所有玻璃器皿在超声水浴中用 0.3 g/L 十二烷基硫酸钠溶液进行处理，再用超纯 (18 M $\Omega$ ) 水冲洗。

### 颗粒收集工作流程

颗粒收集流程如图 1 所示。

真空过滤设备购自 Johnson Scientific (Johor, Malaysia)。水样用 10  $\mu\text{m}$ , 19 mm 的安捷伦半制备型滤盘 (部件号: 5022-2166, 图 2) 进行真空过滤, 滤盘配备适当的硬件组件 (部件号: 5022-2165)。滤盘是一个不锈钢筛网, 易于拆卸, 可重复使用。用连接滤芯接头 (部件号: 5062-8517) 的 PTFE 溶剂管线 (部件号: 5062-2483) 将样品导向滤盘组件, 进行颗粒捕获。根据样品类型复杂程度的不同, 每次过滤操作耗时约 7–10 min。在过滤完地表水和处理后污水这类复杂样品后, 用 50 mL 去离子水冲洗滤盘, 冲洗出捕获到的颗粒。滤盘在使用前后均用去离子水冲洗, 避免各次过滤操作之间发生交叉污染。



图 2. 用于收集微塑料颗粒的预处理滤盘

将钢制滤盘置于烧杯中, 经超声处理, 使收集的颗粒定量转移到 2 mL 乙醇中。将烧杯置于 70  $^{\circ}\text{C}$  的加热板上, 将所得颗粒-乙醇悬浊液蒸发至干, 然后将其重悬于 200  $\mu\text{L}$  乙醇中。用移液枪将最终得到的重悬后乙醇层转移至两块红外反射玻片 (7.5  $\times$  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  $\mu\text{m}$  的颗粒。所有微塑料颗粒的前处理步骤都在层流通风橱中进行, 尽量避免受到空气污染。在用 LDIR 分析之前, 将最终得到的玻片存放在密闭的玻璃培养皿中。

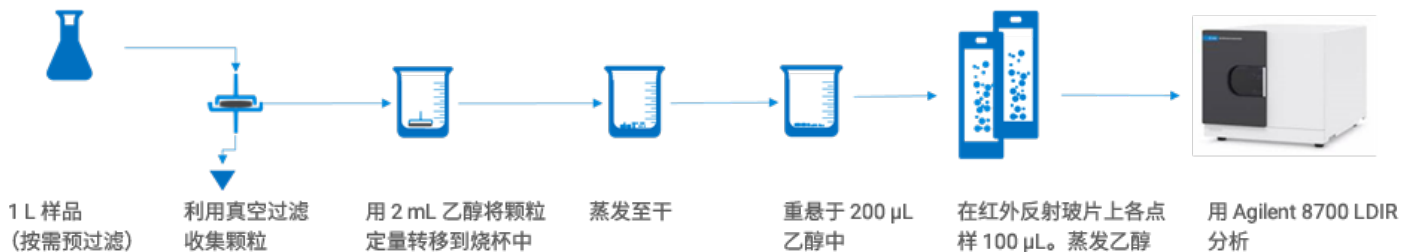


图 1. 微塑料颗粒收集工作流程

### 加标去离子水样品作为阳性对照

样品前处理流程中会有颗粒损失，这为分析 20–1000  $\mu\text{m}$  的大范围颗粒带来了挑战。为了验证样品处理效率，定量颗粒损失，在实验设计中加入了使用阳性对照的回收率分析。在 1 L 去离子水中加入约 100 个 80  $\mu\text{m}$  球状聚苯乙烯颗粒，配制六份技术重复样品，作为阳性对照。计算各阳性对照中测得的 80  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯微球的百分比，以其平均值作为回收率 (%)。计算六个技术重复样品回收率的相对标准偏差 (RSD)，评估该流程的重现性。

### 从水源中收集颗粒

按照图 1 所示的工作流程收集地表水样品和处理后污水样品中的微塑料颗粒。在收集颗粒之前，用 1000  $\mu\text{m}$  金属筛网预筛地表水样品和处理后污水样品，除去较大的颗粒。在样品前处理工作流程中，每种水源均配制两份，最后比较所得的平均颗粒信息。

与阳性对照样品相类似，向每份 1 L 的地表水和处理后污水中加入已知量的 80  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯微球，估算回收率。在预筛步骤之前进行加标，以模拟 1000  $\mu\text{m}$  金属筛网过滤过程中的损失。

### 仪器

本研究使用 Agilent Clarity 软件控制的 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统 (版本: 1.2.19)。只需从 Clarity 软件中选择预加载的微塑料分析方法，就可以用 8700 LDIR 轻松分析涂布了从每个样品收集的颗粒的红外反射玻片。8700 LDIR 系统采用量子级联激光器 (QCL) 光源，可实现对选定区域的快速红外扫描数据采集，定位选定区域范围内的所有颗粒。该系统会收集每种颗粒的高质量光谱成像数据，软件自动进行谱库检索，进行颗粒鉴定。用于数据采集的方法设置参数如图 3 所示。

Clarity 软件能在 10 秒内鉴定全部颗粒，快速分析水样中的微塑料。软件会自动生成报告，其中包括鉴定出的颗粒总数、各个颗粒的尺寸大小 (包括宽度、高度、直径、周长、实心度) 和参比谱库匹配质量。

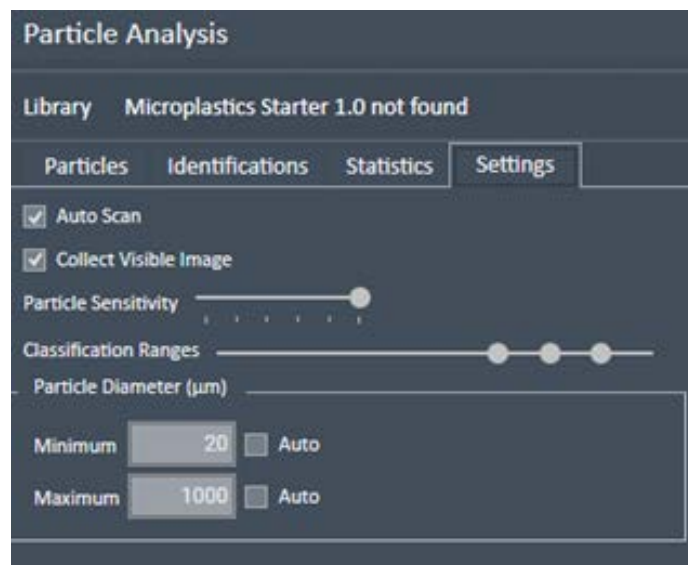


图 3. 微塑料分析方法参数

分析人员也可以参考以下建议：

- Kevley 红外反射玻片的右侧用永久记号笔涂黑，限制从侧方进入的光线，避免其干扰 LDIR 样品解析步骤
- 重悬后最终得到的乙醇可以只取部分涂布在 Kevley 红外反射玻片上，以控制颗粒密度。不过，回收颗粒计数和过滤效率的计算必须按照涂布的溶剂实际体积进行调整
- 用 250 g/L 的 EDTA 溶液超声处理地表水样品和处理后污水样品，可以减少无机盐的干扰 (来自钙盐和镁盐)。过滤前等待 15 min
- 根据其他研究所述，通过有机和无机消解步骤，可进一步提高复杂水样中微塑料的鉴定可靠性和质量<sup>[2]</sup>

## 结果与讨论

Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统具有化学特异性和非破坏性。LDIR 系统鉴定了所有受测水基质中不同形状和大小的微塑料，Clarity 软件可自动生成统计数据，快速评估颗粒成分。如果鉴定出的颗粒在谱库中的匹配质量指标 (HQI) 超过 0.8，就会纳入进一步的基质统计分析中。

### 样品前处理可靠性

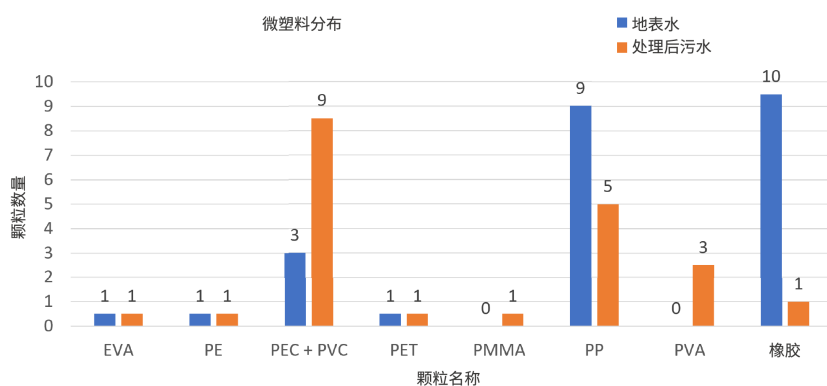
为了评估样品前处理流程的可靠性，在对六个作为阳性对照样品的技术重复样品进行分析后，计算了 80 μm 聚苯乙烯微球的回收率和测量的重现性。所得的平均回收率为 73%，且有 < 10% RSD 的重现性。良好的回收率和 %RSD 值证明了颗粒提取方法的效果。

### 真实水样中的微塑料

即使基质中存在有机物或无机物干扰，8700 LDIR 激光红外成像系统仍能鉴定颗粒。8700 使用 QCL 红外光源技术、检测器和快速扫描光学元件，能够获得每个微粒的红外光谱，在数秒内快速鉴定颗粒。

在地表水样品的检测中，1 L 样品中测得了 6 种已知成分的 25 个混合微塑料颗粒。氯化聚乙烯 (PEC)、聚丙烯 (PP) 和橡胶是最普遍的颗粒，在颗粒总量中占比高于 90%。在地表水中还检测出了少量的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)、聚乙烯 (PE) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。在 1 L 处理后污水中检测出了 22 个微塑料颗粒。PEC、聚氯乙烯 (PVC)、PP 和聚乙烯醇 (PVA) 是最主要的微塑料颗粒。其余颗粒经鉴定为 EVA、PE、PET、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和橡胶。地表水和处理后污水中的颗粒汇总如图 4 所示。

需要时，可以使用 Clarity 软件放大查看单个颗粒。图 5 中是一个实例，展示了橡胶（来自地表水）和 PVC（来自处理后污水）颗粒的放大图像，其中 HQI > 0.8。



缩写	颗粒	粒径范围 (μm)	
		地表水	处理后污水
EVA	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	29	49
PE	聚乙烯	43	13
PEC + PVC	氯化聚乙烯 + 聚氯乙烯	26-36	31-286
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯	80	36
PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯	-	28
PP	聚丙烯	30-549	63-110
PVA	聚乙烯醇	-	42-65
	橡胶	32-128	38

图 4. 地表水样品和处理后污水样品中的颗粒汇总

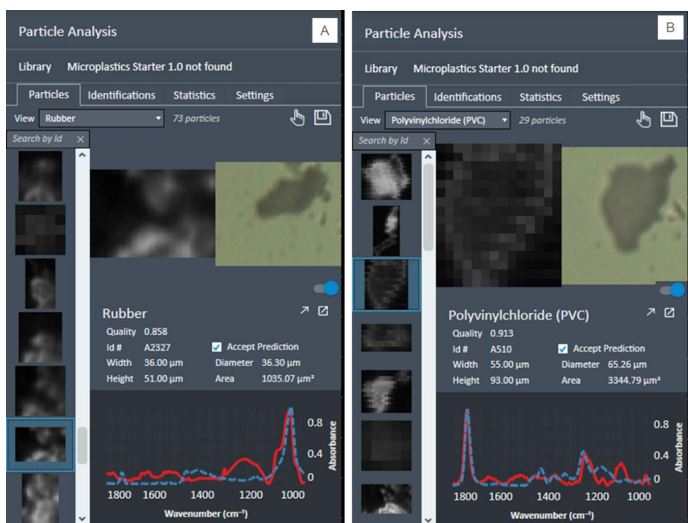


图 5. 地表水中的橡胶 (A) 和处理后污水中的 PVC 颗粒 (B) 的鉴定结果

### 加标回收率结果

加入地表水样品和处理后污水样品中的 80 µm 聚苯乙烯微球的回收率分析结果也大于 73%。LDIR 光谱质量和谱库匹配结果稳定，即使在复杂的基质（如地表水 and 处理后污水，这些基质的基质背景往往很高）中也能可靠鉴定聚苯乙烯微球。

去离子水、地表水 and 处理后污水中的加标聚苯乙烯颗粒鉴定结果（匹配质量指标 > 0.895）如图 6 所示。在高分辨率摄像头拍出的图像中，地表水 and 处理后污水样品的基质背景相比去离子水显著增大（图 6）。

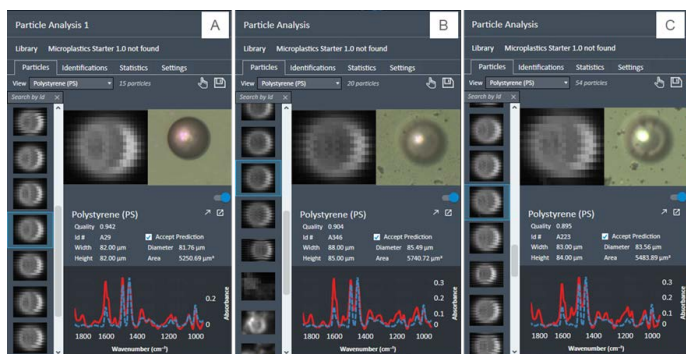


图 6. 不同水源的聚苯乙烯微球回收率。A: 去离子水、B: 地表水、C: 处理后污水

### 粒径分布自动统计

使用 Clarity 软件的报告功能，基于各种尺寸范围，创建微塑料颗粒统计数据。图 7 汇总了粒径范围分布与每个样品测得的颗粒百分比的相关图。该图表明地表水样品和处理后污水样品中的大多数颗粒尺寸在 20–200 µm 之间。

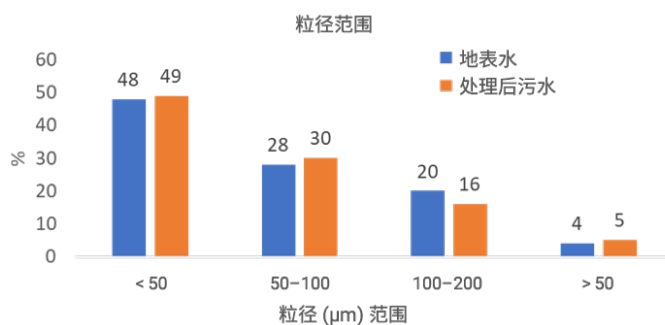


图 7. 地表水样品和处理后污水样品中微塑料的粒径 (µm) 分布

## 结论

本研究展示了对环境水域样品进行快速简单的前处理后，使用 Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统对样品中微塑料颗粒的表征有效性。

使用安捷伦 10  $\mu\text{m}$  滤盘进行真空过滤，收集水样中的颗粒。该流程只需几分钟即可完成，与长达一天的常规 FTIR 流程相比，分析效率大大提高。利用加标已知数量的 80  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯微球的去离子水样品，验证了该方法良好的颗粒分离效率（回收率 73%）和重现性（< 10% RSD）。

多数方法和仪器设置都是从 Clarity 软件中自动加载的预设微塑料分析方法，大大简化了分析人员（甚至是非专业分析人员）的操作。8700 LDIR 使用聚焦激光源，能够快速收集数据，并对小至 10  $\mu\text{m}$  的颗粒进行可靠的表征，并尽可能降低了仪器对样品的影响。在每升地表水和处理后污水中检测出超过 20 个微粒（主要是 PEC + PVE、PP、橡胶），大多数颗粒的尺寸在 20–200  $\mu\text{m}$  之间。

通过与参比谱库的交叉匹配，这些颗粒得到了自动鉴定。此外，8700 LDIR 能够在不改变任何光学元件的情况下放大一种颗粒，有助于在需要时进一步研究数据。

## 参考文献

1. N.P. Ivleva et al, Microplastic in Aquatic Ecosystems. *Angewandte Chemie Int Ed*, **2017**, 56(7): 1720-1739
2. Philip J. Anderson et al. Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada, *Environ Poll.* 225, **2017**, 223e231

[www.agilent.com/chem/8700-lidir](http://www.agilent.com/chem/8700-lidir)

DE44447.0223842593

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，2021  
2021 年 9 月 30 日，中国出版  
5994-3932ZHCN

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)

