

FT-IR、红外显微镜

作者：

Ian Robertson

珀金埃尔默公司

英国塞尔格林

红外显微镜分析瓶装水中的微塑料

介绍

瓶装纯净水替代饮用自来水在市场内销售。但是，越来越多的人反对使用一次性塑料瓶，事实上因为这些塑料瓶最后可能会完好无损的进入环境（其需要很多年的时间来降解），或者是分解成更小的碎片和颗粒后，作为次生微塑料进入环境。最近的一项研究报告称，在几个品牌的瓶装饮用水中检测到微塑料颗粒。¹微塑料对人类健康的影响仍有待确定，但是在食品和饮料中，可能含有持久性有机污染物（POPs）的微塑料的存在是人们的关注重点。分析瓶装水可确定微塑料的存在、特性、尺寸和数量。

红外（IR）光谱分析是识别聚合物的主要分析技术，并且使用红外显微镜可检测和识别微塑料小至只有几微米大小的颗粒。本文介绍使用 PerkinElmer Spotlight 400 红外成像系统分析几种不同品牌瓶装水的方法。

红外显微镜样品制备

红外显微镜分析要求不同来源的微塑料样品不受任何基质干扰，并且单个颗粒或碎片要能够分离出来。在某些情况下，如沉积物中存在的微塑料，样品净化可能是一个重要的过程。但是,就瓶装水样品而言,无需样品净化，而是仅需将微塑料从水性基体中分离出来。该过程可通过使用适于红外测量的合适的滤膜简单过滤样品得以实现。红外显微镜的最佳滤膜类型经确定为银膜、镀金聚碳酸酯或激光蚀刻的硅滤膜。² 如果使用透射模式测量样品,则硅滤膜是最佳选择,所有三种类型均适于反射测量。

实验

为测试不同品牌瓶装水（塑料），在英国当地购买五种匿名瓶装水，以测试其中是否存在微塑料。此外，还测试了自来水样品。使用配有 13 mm 玻璃过滤器支架的 600 mL Advantec 烧瓶对样品进行抽滤，每个样品 500 mL 的体积。使用孔径范围为 1-5 微米的 13 mm 直径的滤膜（Sterlitech Corp.）。此类孔径可以快速过滤，并且可以收集小至几微米尺寸的微塑料，而红外显微镜能测试的最小尺寸因衍射极限而受到限制。对于瓶装水的测试，可使用 13 mm 直径的滤膜，因为样品基质通常干净，并且只有少量颗粒需要过滤。将 13 mm 滤膜直接放入 Spotlight 400（图 1）的红外显微镜样品载物架上，用于每个完整滤膜上样品的反射测量和可见图像测量。

图 2a 和 2b 显示的是使用反射法对直径为 13 mm 的镀金聚碳酸酯滤膜上瓶装水样品和自来水样品测出的完整可见图像。

从瓶装水样品中可观察到分布在滤膜上的一系列黑色颗粒。在自来水样品中可以看见大量的颗粒和纤维。

从收集的可见图像测量结果来决定是否对整个样品滤膜成像或者扫描单个颗粒。获取 13 mm 滤膜的整个红外图像可能需要几十分钟，这取决于空间分辨率、光谱分辨率和所需的灵敏度。但是，如果滤膜上只有几个颗粒，则不必采集整个红外图像，因为使用单点模式可在几秒钟内扫描每个颗粒。就自来水样品而言，其中有数百个颗粒，采集红外图像是最明智的方法。表 1 所示为对此类样品进行单点和红外成像测量的扫描条件。

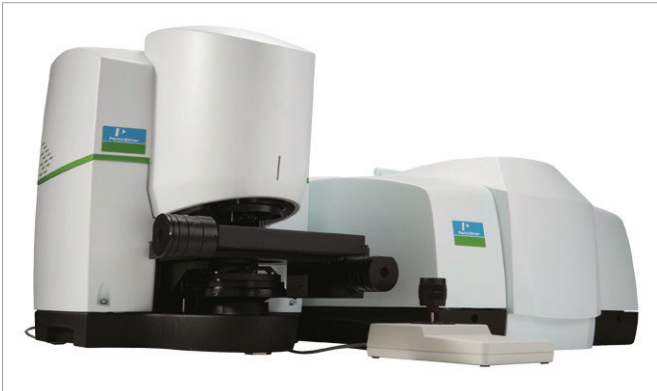


图 1.PerkinElmer Spotlight 400 红外成像系统。

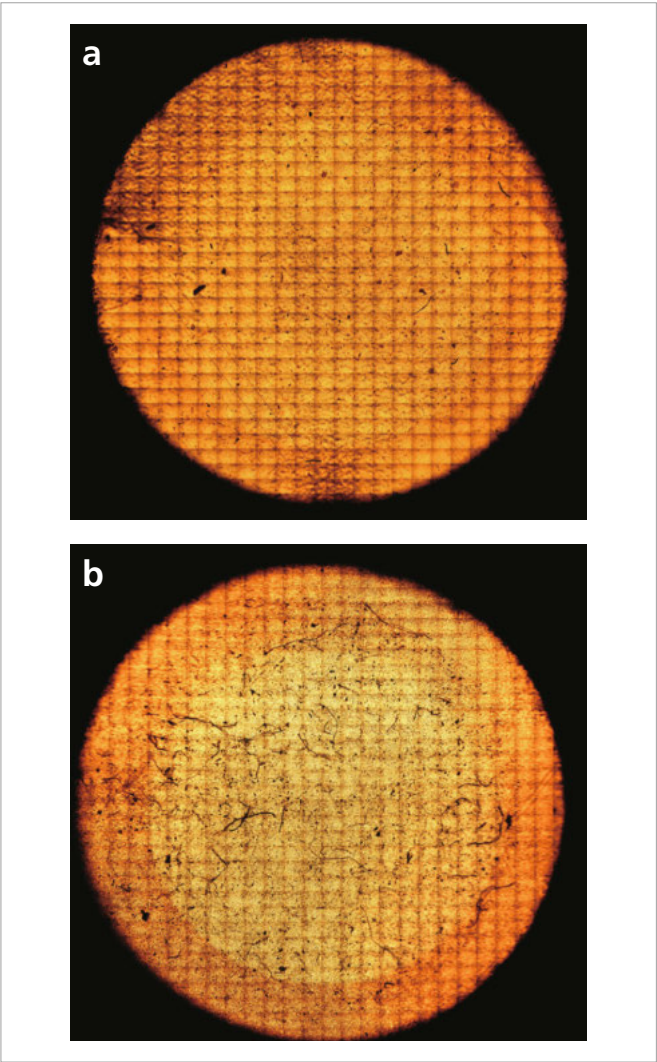


图 2. (a) 过滤到镀金聚碳酸酯滤膜上的瓶装水样品的可见图像。(b) 过滤到镀金聚碳酸酯滤膜上的自来水样品的可见图像。

表 1. 单点和图像模式的测量参数。

	点模式	成像
分辨率	8 cm ⁻¹	通常为 8 或 16 cm ⁻¹
光阑尺寸	为每个颗粒最大化能量	6.25 或 25 μm 空间分辨率
扫描频次数	每个颗粒扫描 16 次	每空间分辨率扫描 1 或 2 次
分析时间	每个颗粒 10 秒	整个 13 mm 滤膜约 50 分钟

在水样中发现的典型污染物是纤维或单个颗粒。下图 3 所示为一些示例：

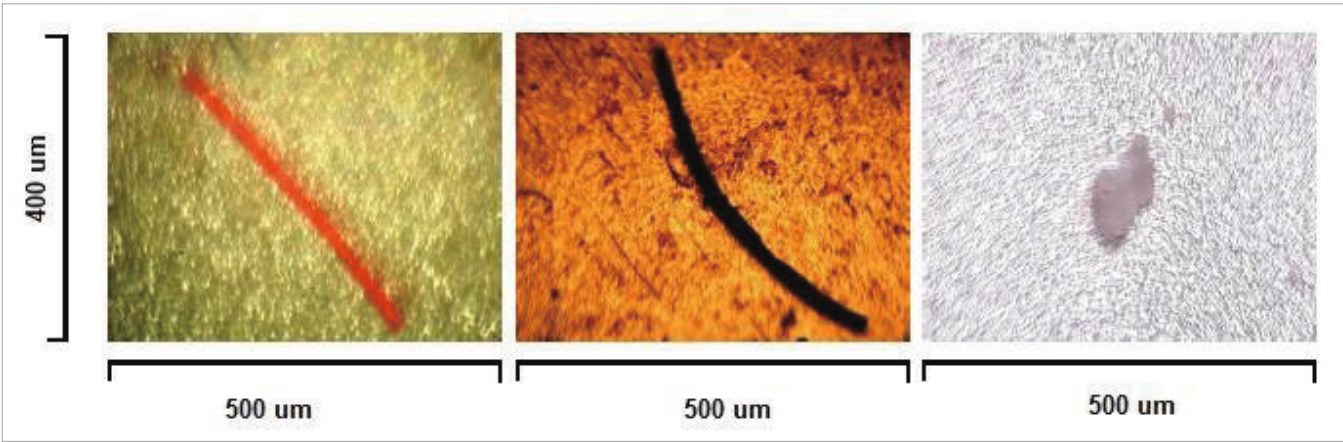


图 3. 从瓶装水中提取的纤维和颗粒示例。

测量分离的颗粒和纤维的红外反射光谱，以便确定其种类。许多简单地通过可见光显微镜评估样品的研究均假设所有的颗粒和纤维均为微塑料。但通常情况并非如此，并且鉴别技术对材料的正确分类至关重要。下图 4 所示为一些典型光谱：

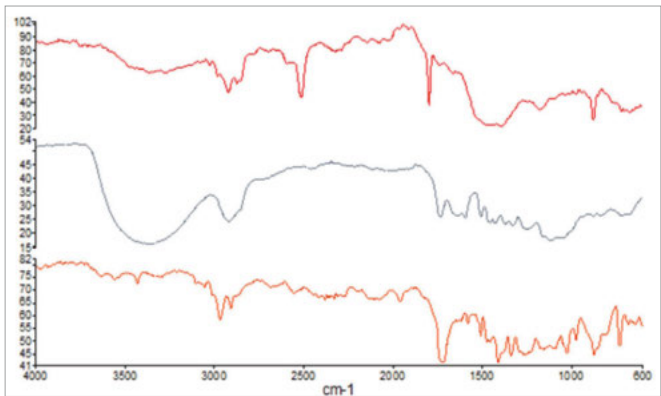


图 4. 在瓶装水、碳酸钙（顶部）、纤维素（中部）、PET（底部）中发现的典型物质的光谱。

通常，纤维是纤维素，其他颗粒是碳酸钙，偶尔还有“常规”聚合物，如 PET、PP 或 PE。迄今为止，绝大多数是基于纤维素的材料。有推测认为瓶装水样品中存在的微塑料源自瓶子制造过程或源自打开瓶子时产生的小碎片。塑料瓶的制造通常采用聚乙烯（HDPE 或 LDPE）、聚丙烯（PP）或聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）。在五种品牌瓶装水中发现的所有颗粒和纤维中，仅约 5% 的材

料是 PE、PP 或 PET。从中发现特殊瓶型的一个特殊品牌反复包含此类材料。表 2 总结出在每个不同品牌的 500 mL 样品中发现的颗粒数量。

自来水样品含有数百个颗粒。

在 16 cm⁻¹ 光谱分辨率下使用 25 微米的空间分辨率和 2 次平均扫描采集样品的成像图。如果对每个空间像素点只作 1 次扫描，这个时间可减少大约两倍。从自来水样品中获得的平均吸光度图像如图 5 所示。

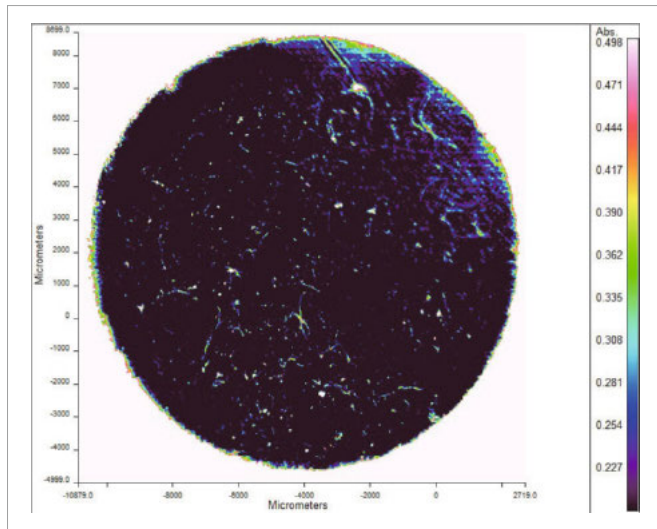


图 5. 自来水样品的平均吸光度图像。

表 2. 瓶装水样品总结。

品牌	B	E	S	N	T
20 微米或更大颗粒的数量	16	19	14	32	17
鉴别的材料	碳酸钙、PET、纤维素、醋酸纤维素	纤维素、聚酰胺、聚乙烯醇、丙烯酸-苯乙烯-丁二烯	聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、环氧树脂、PE	纤维素、聚乙烯醇、PE、PET、PP	聚乙烯醇、聚酰胺

在图像中的任何一点上均有与该空间点对应的完整红外光谱图。图 6 所示为一个示例光谱，并已识别出该光谱为纤维素。在自来水样品中，绝大多数纤维是纤维素。

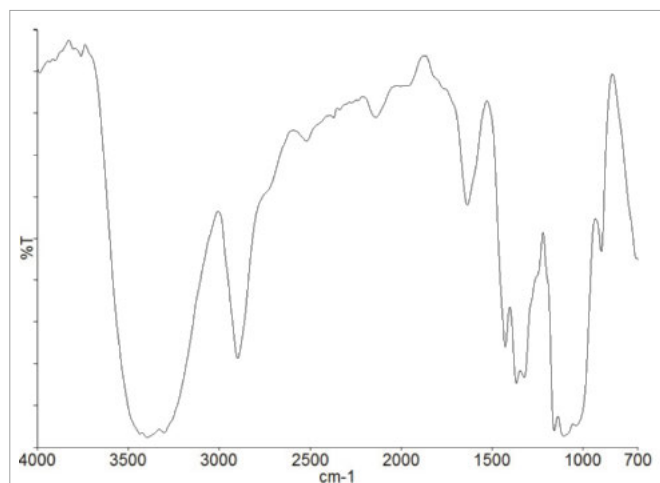


图 6. 自来水样品中纤维的典型光谱。

红外图像基于近 250,000 个光谱的收集。手动分类数据以试图找出不同化学物种将需要数小时的时间。但是，软件的数据处理程序考虑到快速提取信息。软件里的“Show Structure”命令使用主成分分析（PCA）提取所收集数据内不同特定化学类型的信息。图 7 所示为自来水样品的组分 1 的图像。在图 5 所示的总吸光度图中，显示出从数百个颗粒和纤维中分离出的清晰颗粒。

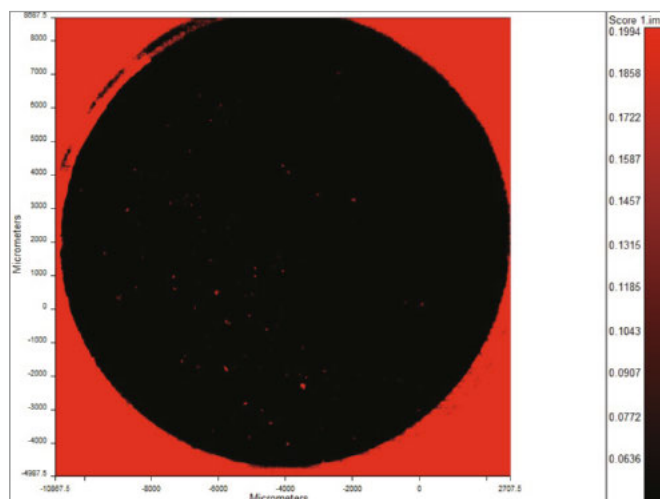


图 7. 组分图 1 挑选出数百个颗粒中存在的不同材料。

概要

显微红外，无论是使用点模式还是红外成像模式，经证实都是检测和鉴别瓶装水中存在微塑料的卓越分析技术，采用适当的样品收集和净化方法，该技术可应用于其他含有微塑料的样品。所有品牌的瓶装水均含有 20-200 微米大小的微塑料，其中一些纤维长度超过 2 mm。瓶装水中含有的纤维和颗粒比自来水样品中存在的少得多。所存在的微塑料类型差别较大，并且绝大多数并非用于制造塑料饮料瓶的塑料材料。在各个制造商的场所内需要确定微塑料的来源以消除问题，或者可引入额外的过滤步骤来去除微塑料。此外，需确定所存在的微塑料是否对消费者构成健康风险。

参考文献

1. Accessible at: <https://orbmedia.org/sites/default/files/FinalBottledWaterReport.pdf>, August 2018.
2. “Optimizing the Workflow for Microplastics Analysis by IR Microscopy.” Ian Robertson, PerkinElmer Whitepaper, 2018.