

Agilent 8700 LDIR 红外成像系统 微塑料定性 / 定量分析解决方案



前言

国际上将直径小于 5 mm 的塑料纤维、颗粒或薄膜定义为微塑料。研究表明颗粒数量随粒径变小呈现指数型上升。低于 100 微米的颗粒肉眼不可见，但是能够进入食物链中，给生物和人类健康带来潜在威胁。

近年来微塑料污染问题引起人们越来越多的关注。研究人员致力于开发标准分析检测流程以表征不同基质中微塑料颗粒的种类、尺寸、形状、数量以及总质量等。

Agilent 8700 LDIR 红外成像系统可实现 10 微米以上微塑料颗粒的全自动检测：首先，通过对测试区域进行成像后软件将自动识别出大于 $6\mu\text{m}$ 以上的颗粒；然后摄像头对识别的颗粒自动进行图像采集并依次测试每个颗粒的红外谱图，与此同时，同步对谱图进行定性结果比对。在自动生成的检测报告中，将包含每个颗粒的照片、红外谱图、颗粒数量、定性统计结果以及尺寸信息统计结果。

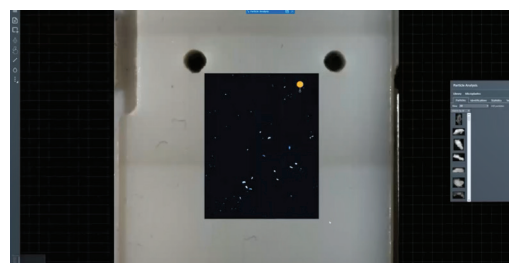


仪器与软件

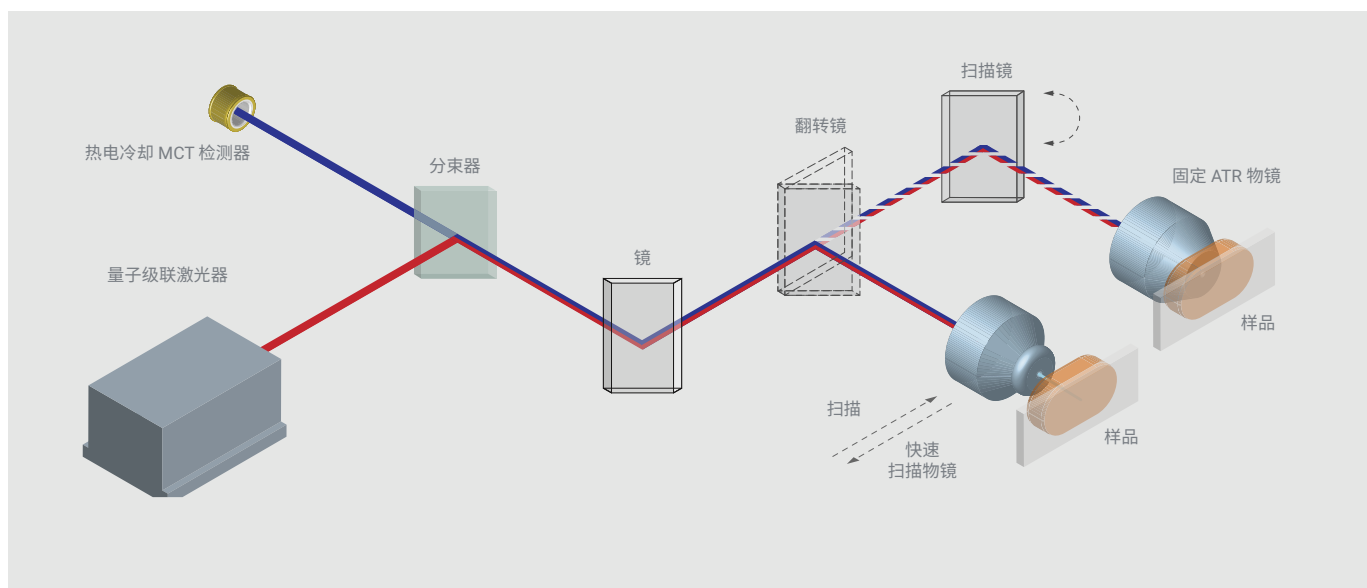
Agilent 8700 LDIR 红外成像突破了传统的傅立叶变换红外成像技术，采用全新的激光技术，与专门开发的微塑料检测工作流程相结合，可极大地提高检测精度、简化工作流程并提高检测效率。

8700 LDIR 红外成像系统采用安捷伦专利量子级联激光器 (QCL) 作为光源，光源能量为传统傅立叶变换显微红外 / 红外成像系统的 10000 倍以上。准直激光经过光路转换后直接照射到样品，即使微米级小样品也能够获得信噪比足够高的红外谱图，从而实现准确性。

量子级联激光器可以在一定光谱范围内以极快的速度自动调节激发波长，得到样品的红外谱图。整个系统无需傅立叶变换红外光谱仪的干涉仪和分束器等器件，具有极高的稳定性和耐用性，对实验室环境的要求较低。



Agilent 8700 LDIR 激光红外成像系统



8700 LDIR 激光红外成像系统内部光路，其中红色线为从光源到样品的光路，蓝色线为从样品返回到检测器的信号光路

8700 LDIR 红外成像系统微塑料测试的工作原理

仪器采用透射 - 反射原理对微塑料颗粒进行红外谱图采集，即激光穿透颗粒到达反射窗片表面，然后反射回的光束再次穿透样品回到检测器并生成红外信号。在此过程中仪器与样品无任何接触，最大限度的满足了样品无损快速测试的需求。同时，仪器配备的高清摄像头可自动采集每个识别颗粒的高清图像，精准获取每个颗粒的颜色及尺寸信息。

8700 LDIR 红外成像系统物镜和快速扫描结构具有极高的分辨率

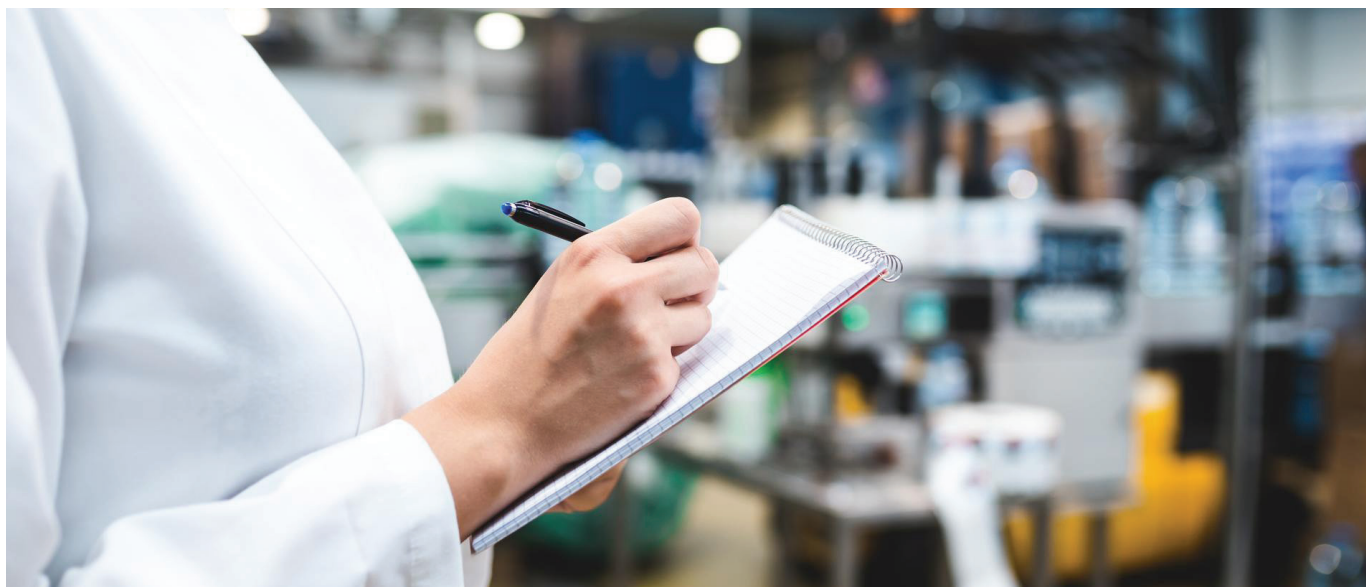
在反射模式下，分辨率可以在 1-40 微米之间自动调节；在 ATR 模式下，分辨率可以在 0.25-2 微米之间自动调节。借助如此高的分辨率，可轻松实现微塑料颗粒的检测。

8700 LDIR 红外成像系统采用半导体制冷的 MCT 检测器

在中红外区域具有最佳的灵敏度和响应。同时克服了传统傅立叶显微红外 MCT 检测器需要液氮制冷的弊端。该系统即开即用，在保持高灵敏度的同时，具有极高的便利性和经济性。

Clarity 微塑料全自动检测软件

为提高微塑料的检测效率，满足海量微塑料的检测需求，安捷伦专门开发出 Clarity 微塑料全自动检测软件。打开软件，只需点击几下鼠标，即可完成微塑料的检测。即使没有任何化学背景和仪器操作经验的人员，也可以在 15 分钟内熟练掌握微塑料的检测操作。



样品前处理

从环境中获取的样品中除包含微塑料颗粒，还夹杂有其他大量有机 / 无机杂质。为避免影响检测结果，需要根据不同基质样品的特性采取不同的前处理方法。样品前处理的目标是去除微塑料颗粒以外的其他有机和无机杂质，从而获得准确、可靠的检测结果。

安捷伦与业内专家合作，按照样品来源不同，分别制定了用于土壤、河水 / 海水、污水、沉积物及动物样品的前处理流程。以下前处理流程仅供用户参考，在实际样品处理过程中，用户需要根据具体的样品特性来选择优化前处理流程。

提示：

- a. 在前处理过程中，尽量选择金属或玻璃材质器皿，避免使用塑料材质带来交叉污染；
- b. 建议在前处理过程中，选用 10 μm 或 20 μm 孔径的金属滤膜；
- c. 样品前处理时间需要视样品特性而定，以最终得到的包含微塑料的乙醇溶液澄清为准：如果溶液浑浊，则需要适当延长消解等过程的时间，或增加消解及浮选次数。



土壤样品前处理流程

1. 取土壤样品 2-3 kg，自然风干；
2. 手动研磨干燥后的土壤样品，然后过 5 mm 筛网；
3. 取 5 g 过筛后的土壤样品，用 30% H_2O_2 消解 2-3 天，直至上层液体澄清；
4. 置于低于 35 °C 的烘箱中进行干燥；
5. 采用饱和 NaCl 溶液进行重力浮选 ($\rho < 1.2 \text{ g/cm}^3$ 的颗粒会浮起来)，微塑料较轻，将漂浮在上清液中；
(注：也可选用 NaI 或 ZnCl_2 饱和溶液进行浮选。这两种溶液密度高于 NaCl，对一些高密度聚合物的分离效果更出色。NaCl 溶液的优势在于无毒、价廉，而 NaI 及 ZnCl_2 均有毒性，因此用户需要根据实际样品的特性评估试剂的选择。)
6. 虹吸上清液，并用 10 μm 金属滤膜进行过滤；
7. 用 30% H_2O_2 冲洗滤膜上的颗粒，继续消解几小时；
8. 依次使用 500 μm 及 10 μm 滤膜进行过滤。



河水 / 海水样品前处理流程

1. 取水样 5 L，经 10 μm 金属滤膜过滤；
2. 消解：用 30% H_2O_2 将滤膜上的颗粒冲到玻璃器皿中，将玻璃器皿放入振荡培养箱中在 65 $^\circ\text{C}$ 下恒温振荡至澄清，在振荡速度为 80 rpm/min 的条件下，约需 1.5 天；
(注：是否加热振荡，需视实际样品及用户 SOP 而定。)
3. 依次使用 500 μm 及 10 μm 滤膜进行过滤。



沉积物样品前处理流程

1. 湿法筛分去除大块杂质：使用 0.15 g/L 十二烷基硫酸钠 (SDS) 溶液，通过 2 mm 筛对所有沉积物进行湿筛，去除样品中较大的杂质，如树枝、树叶和砾石。采用 Retsch AS 200 振动筛进行湿筛。将收集的液体置于室温下沉降一周。为减少液体量，将大部分液体倒出，并用 10 μm 不锈钢网进行过滤。将滤网置于一级超纯水中超声处理 15 min，滤膜上的所有颗粒会萃取到水溶液中，然后冲回沉降的样品浆中，并用玻璃容器分装，置于 -20 $^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥。
2. 消解有机质：取干燥后的样品 10 g，加入 150 mL 一级超纯水中，搅拌 15 min；缓慢加入 145 mL 30% w/w 的 H_2O_2 ，在 30 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 48 h；超纯水冲洗玻璃器皿的内部，再沉降 48 h；然后用 10 μm 滤膜对液体进行过滤。
3. 重力分离去除无机物颗粒：将滤膜上萃取处的所有颗粒使用 11 M ZnCl_2 溶液（密度为 1.7 kg/L）作为分离介质，进行浮选，并采用 0.8 μm 滤膜过滤。首先将第 2 步 10 μm 滤膜上的沉积物全部转移到直的玻璃漏斗中（该漏斗为专门进行重力浮选使用的改造漏斗装置），并将滤膜置于 ZnCl_2 溶液中超声处理 15 min，然后将萃取溶液转移至漏斗中加入 ZnCl_2 溶液至 600-700 mL，从下方通气将样品搅拌 30 min。再用 ZnCl_2 溶液冲洗漏斗的内部，冲掉粘附在玻璃壁上的颗粒。将漏斗放置 24 h，之后将顶部大约 8 cm 溶液通过漏斗的侧孔排空，再加入新的 ZnCl_2 溶液重新填充漏斗后，重复浮选过程。总共重复充气 3 次。最后用 10 μm 滤膜过滤通过浮选序列获得的所有液体。用一级超纯水冲洗滤膜上的颗粒，并在 0.15 g/L SDS 溶液中超声处理 15 min，然后加入 0.15 g/L SDS 溶液至 150 mL。
4. 利用纤维素酶进行酶解。
5. 芬顿消解（芬顿试剂：110 mL 30% w/w H_2O_2 ，48 mL 0.1 M NaOH，46 mL 0.1 M FeSO_4 ）。
6. 依次使用 500 μm 及 10 μm 滤膜进行过滤。



污水样品前处理流程

1. 活性污泥处理：去除污水中的有机污染物（需静置几周）；
2. 经 10 μm 金属滤膜过滤；
3. 将过滤后的金属膜置于芬顿试剂中超声消解；
4. 重复上述步骤 2；
5. 利用饱和 NaCl 溶液进行密度分离，虹吸上清液；
6. 重复上述步骤 2；
7. 将滤膜置于 30% H_2O_2 中超声并搅拌，分离微塑料和杂质；
8. 依次使用 500 μm 及 10 μm 滤膜进行过滤。



动物样品前处理流程

1. 将动物样品冷冻干燥为一整块生物样品。
2. 消化软组织：将冷冻干燥的生物放入烧杯中，每 1 g 干重添加 60 mL 5 M KOH。然后将溶液置于 45° C 下恒温搅拌 48 h。在终止消化之前，加入 100 mL 一级超纯水。将溶液再搅拌 15 min，用 10 μm 滤膜滤除未消化的颗粒。为防止滤膜堵塞，必要时用 300 mL 0.07 M 乙酸洗涤滤膜上的颗粒，再用 400 mL 一级超纯水进行洗涤。
3. 将滤膜上的颗粒置于 0.15 g/L SDS 溶液中，超声处理 15 min，去除滤膜上的颗粒。并用 SDS 溶液将体积调节至 150 mL。
4. 利用纤维素酶进行酶解。
5. 芬顿消解（芬顿试剂：110 mL 30% w/w H_2O_2 ，48 mL 0.1M NaOH，46 mL 0.1 M FeSO_4 ）。
6. 依次使用 500 μm 及 10 μm 滤膜进行过滤。

注：a. 上述样品前处理流程也可用于其他检测仪器，例如傅立叶变换显微红外光谱仪 / 显微拉曼光谱仪等；

- b. 如需了解有关前处理试剂、所用设备和操作步骤等更多信息，请拨打安捷伦服务热线座机：800-820-3278；手机：400-820-3278。

样品转移

Agilent 8700 LDIR 红外成像可对微塑料颗粒进行全自动扫描。为保证所有颗粒在反射模式下均获得信噪比好的红外谱图，需要将处理好的微塑料颗粒转移至 Kevley 窗片上。

Kevley 窗片在中红外区域具有极高的反射率。激光穿过其表面的微塑料颗粒并到达窗片表面后发生反射；反射回来的光再次穿过微塑料颗粒到达检测器后产生红外信号。获得红外谱图后，软件会自动与内置红外谱库进行谱图比对，并自动更新到定性统计结果中。谱库的权限对用户开放，且支持用户对谱库进行更新升级。

Kevley 窗片货号为：989-0626，尺寸为 75 x 25 mm，每盒包含 25 片；与该窗片搭配使用的窗片底座货号为：M7300-61037。

注：Kevley 窗片为常规实验室耗材，可重复使用。请通过超声清洗，不可触碰表面镀层，以免产生划痕，影响后续使用。



微塑料颗粒检测光路示意图

微塑料颗粒从滤膜转移至窗片的具体步骤如下：

1. 将滤膜置于盛有无水乙醇溶液的粗玻璃试管中（建议用户使用金属滤膜，以免有机膜造成交叉污染；所用的乙醇体积由滤膜大小决定，滤膜应完整浸入到乙醇中；建议使用直径为 2-3 cm 左右的滤膜，尽量减少使用无水乙醇溶液的体积）。
2. 将试管超声处理 15 min，且频率调至最低，温度低于 35 °C。
3. 超声结束后，可使用氮气吹扫、加热板加热（60°C 以下）或平行蒸发仪蒸发干燥等方式进行处理，将乙醇溶液浓缩至 100 uL 左右。处理过程中可使用锡箔纸将试管密封，以防室内微尘对结果造成的影响。
4. 将浓缩后的样品转移至 2mL 玻璃小瓶内，放入 4 °C 冰箱内冷藏；在取样检测之前，可以将玻璃瓶内的液体超声处理 5 min。

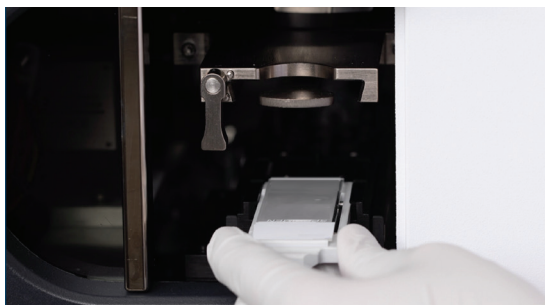
注：如样品前处理完全，则最终获得的乙醇溶液为澄清溶液。如果样品溶液浑浊，则表明样品前处理可能不彻底，需要重复前处理操作，否则样品中夹杂的杂质会对检测结果造成干扰。

5. 使用微量滴管将样品完全转移至 Kevley 窗片上，然后将窗片静置干燥后进行测试。

注：

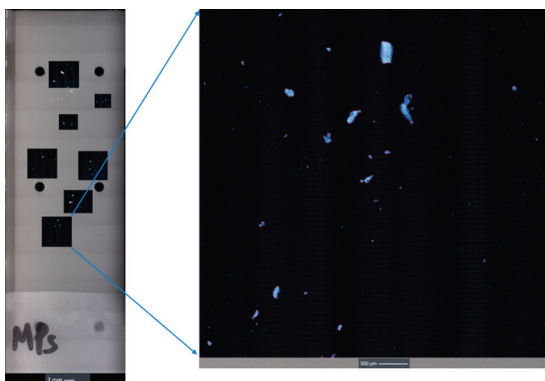
- a. 需要用马克笔将 Kevley 窗片的右侧涂黑。
- b. 干燥过程中可使用大烧杯将窗片完全罩住，以防污染。
- c. 如果微塑料颗粒较少，尽可能将样品溶液浓缩至更小的体积，以减少滴加到窗片上的次数，并提高颗粒聚集程度，从而节省检测时间。
- d. 如果微塑料颗粒较多，则建议将溶液适当稀释后再转移至窗片上，以使颗粒更好地分散在整个窗片，防止颗粒在窗片上发生堆叠。

检测流程及数据解析



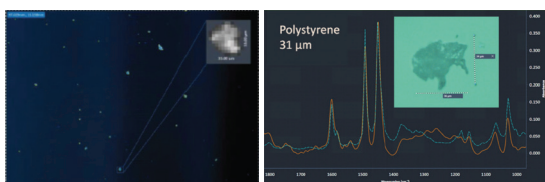
将样品底座插入样品台上

1. 将已滴好微塑料样品的 Kevley 窗片放置在样品底座上，将底座置于样品台上。



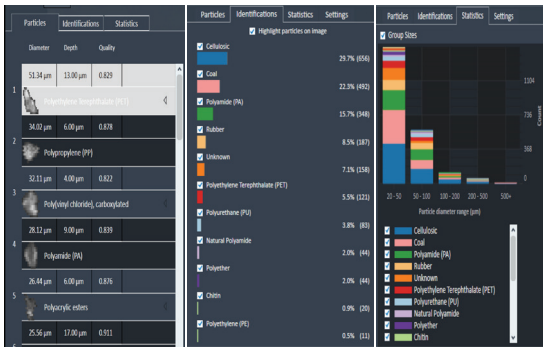
扫描选择区域后，软件自动识别出的微塑料颗粒分布

2. 启动 Clarity 软件微塑料检测模块，样品台自动运行至检测位置并完成自动对焦。
3. 在 Kevley 窗片上选择微塑料所在的区域，软件将用 1442 cm^{-1} 对选定面积进行快速精确成像，并自动完成区域内微颗粒的识别、定位、拍照，识别精度可达 6 微米。



对识别出的颗粒采集自动采集可视化图像及红外全谱

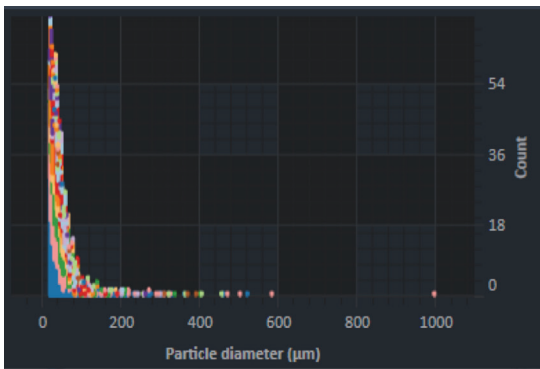
4. 软件自动选择无颗粒空白区域，采集背景光谱，然后依次采集识别出的所有微颗粒的红外光谱，并完成光谱的定性检索。



从左至右依次为：颗粒定性结果、粒径、深度及谱库比对匹配度的结果；各种颗粒的数量及占比结果；不同尺度的微塑料颗粒数量统计结果

5. 实时更新检测报告，主要内容如下：

- a. “颗粒”项目下，包括所有颗粒的图片、尺寸、面积、定性结果等信息；
- b. “鉴别”项目下，包含每种微塑料的数目和百分比的定性信息；
- c. “统计”项目下，包括不同粒径范围内微塑料的种类分布等统计信息。



不同种类的微塑料颗粒尺度分布

此外，所有原始谱图均可导出为 .SPC 格式的谱图。如果对自动比对结果存疑，可选择重新手动谱库比对。用户手动修正后的结果将在软件中进行标注。

所有统计数据也可导出为 .CSV 格式的文件，其中将包含微塑料 ID、尺寸、定性结果以及用户是否对结果进行修正等信息。

Serial	Width	Height	Diameter	Aspect Rat	Area	Perimeter	Eccentricity	Circularity	Solidity	Identification	Quality	Is Valid
1 A1	181	391	203.1474	0.462857	32412.5	1017.609	0.7970189	0.39333289	0.764671188	Unknown	0.69794	TRUE
2 A2	20	20	21.12004	1	350	68.28427	0.5264709	0.84327116		Silica	0.66054	TRUE
3 B1	108	100	135.9919	0.568513	14525	600.4163	0.8378158	0.5063153	0.842028986	Polypropylene (PI)	0.940958	TRUE
4 B2	58	461	136.131	0.126351	13300	1112.548	0.973123	0.13502797	0.640192539	Unknown	0.63965	TRUE
5 B3	40	45	42.2674	0.888889	1420	146.2685	0.6884688	0.84919322	0.938677689	Silica	0.717151	TRUE
6 B4	45	40	41.26691	1.125	1337.5	143.6396	0.5698988	0.81462029	0.946602655	Cellulose	0.783351	TRUE
7 B5	45	35	40.0932	1.261714	1262.5	133.6396	0.5979396	0.8882291	0.90582524	Cellulose	0.744773	TRUE
8 B6	27	42	29.31615	0.815179	675	135.5685	0.7650185	0.614228902	0.82142857	Polyethylene Tere	0.875356	TRUE
9 B7	28	28	28.76814	1	650	96.56854	0.6255663	0.8758465	0.962962963	Rubber	0.666178	TRUE
10 B8	30	25	27.05758	1.2	575	92.42641	0.790932	0.84583485	0.958333333	Chitin	0.673025	TRUE
11 B9	25	18	20.84244	1.4	325	72.42641	0.606043	0.77837304	0.982962963	Polyamide (PA)	0.75176	TRUE
12 C1	116	295	122.3784	0.393812	11762.5	1194.472	0.7611942	0.10359844	0.443032015	Unknown	0.649078	TRUE

导出为.csv格式的数据中包含的信息

注：定性结果的准确度取决于以下几点：

- a. 标准谱库中的谱图数量和质量。目前内置谱库中包含最常见的 41 种聚合物。同时，Clarity 软件支持用户自建谱库，用户可以购买标准品并采集谱图后，将其导入谱库中。安捷伦也将与用户合作，充实现有谱库并为所有的 Clarity 用户免费升级。
- b. 软件将匹配度高于 65% 的结果用于定性分析，如匹配度低于 65%，则标记为未检出。而匹配度取决于谱图的质量。为获得更高质量的谱图，前处理好坏发挥了关键的作用。因此建议用户一定要根据样品的实际情况适当优化前处理流程。

结论

Agilent 8700 LDIR 红外成像系统可全自动完成微塑料颗粒的定性和定量分析, 提供颗粒种类、数量、百分比、尺寸、面积、可见照片以及粒径分布等信息。适用于环境、食品和生物体等领域的微塑料样品测试分析。

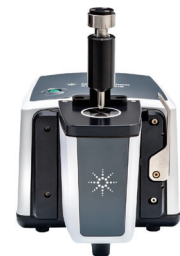
应用拓展

具有现场检测需求的用户可以选择 Agilent Cary 4500 便携式红外光谱系统或 Cary 4300 手持式红外光谱系统。以上两款仪器均标配 ATR 附件、内置电池和 Pad, 可直接在现场快速定性检测大颗粒塑料样品。



左图: Cary 4500 便携红外现场检测塑料样品
右图: Cary 4300 手持式红外检测塑料样品

在实验室中定性分析大颗粒塑料, 也可以选择配备 ATR 附件的 Cary 630 FTIR。



在实验室中使用 Cary 630 FTIR 进行大颗粒塑料样品定性分析

附录

常见聚合物及其主要来源：

1. 聚乙烯 (PE)：塑料袋、储藏箱
2. 聚丙烯 (PP)：瓶盖、绳子、齿轮、皮带
3. 聚苯乙烯 (PS)：餐具、杯子、漂浮物、冷却器、集装箱
4. 聚酰胺 (Nylon, PA)：绳子、渔网、纺织品
5. 聚酯 (PES)：纺织品、船艇
6. 丙烯酸 (AC)：乳胶漆、大衣、医疗设备
7. 聚甲醛 (POM)：汽车零部件、电子设备
8. 聚乙烯醇 (PVA)：洗衣凝珠、鱼饵
9. 聚氯乙烯 (PVC)：塑料管道、电影胶片、集装箱
10. 聚甲基丙烯酸酯 (PMA)：薄片安全玻璃, 比如汽车挡风玻璃
11. 聚对苯二甲酸二醇酯 (PET)：软饮料、纺织纤维
12. 醇酸树脂 (AKD)：树脂、涂料
13. 聚氨酯 (PU)：船舶漆、建筑材料、汽车零部件

查找当地的安捷伦客户中心:

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

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

DE20750031

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2023
2023年8月, 中国出版
5994-2462ZHCN

