

# 基于红外拉曼显微镜的微塑料化学成像分析

FTIR-101

**摘要：** 本实验研究使用岛津特色的 AIRsight 红外拉曼显微镜对不同尺寸的微塑料标准品及天然湖泊水中的微塑料样本进行化学成像分析。通过使用该系统对不同尺寸微塑料进行标准品及实际体系的分析测试，实现了微塑料大尺寸跨度、原位、多模态的光谱表征与化学成像分析，为食品安全、生态环境等热点领域提供新的方法和手段。

**关键词：** 微塑料 红外拉曼显微镜 化学成像

## 技术特点：

- ❖ 借助 AIRsight 红外拉曼显微镜，为微塑料样本研究提供了大尺寸跨度、原位、多模态（显微光学，显微红外，显微拉曼）的光谱表征与化学成像分析手段和方法；
- ❖ 借助 AIRsight 红外拉曼显微镜及 AMsolution 软件，实现了天然湖泊水实际基质中微塑料的高特异性、高分辨率化学成像。

微塑料是指直径小于 5 mm 的塑料碎片和颗粒。近年来，以微塑料为代表的新型污染物受到的国际社会关注度持续提升，《环境署 2014 年年鉴》和《评估塑料的价值》报告指出，塑料污染威胁到了海洋生物的生存以及旅游业、渔业和商业的发展【1】，引起了人们对微塑料的广泛关注，已经有大量报道表明，微塑料对海洋生态以及生物和人类健康存在持久的、确定和不确定的危害。随着微塑料污染关注度的提升和其生态效应研究的深入，也对其研究手段提出了更高的要求。

化学成像是将具有空间分辨能力的谱学信息与位置信息分析进行有机结合的表征技术，通过获取来自

被测样品形貌、表面等信息进而表征其相关的物理和化学性质。化学成像主要包括光谱成像、质谱成像、核磁共振成像等，其中光谱成像是通过使用不同波长的入射光照射样品表面空间位点，收集所产生的反馈信号，构建反映样品表面化学和物理特性的图像，以用于样本的成分组成及浓度、晶型、空间排布、颗粒形态与尺寸大小等性质的分析等。本工作通过利用岛津极具特色的 AIRsight 红外拉曼显微镜（图 2），实现了对不同尺寸微塑料样本的原位、多模态（红外与拉曼）化学成像分析，为微塑料检测和研究提供全新的方法和思路。

## ■ 实验

### 1.1 样品制备

分别选择两种尺寸（16  $\mu\text{m}$  和 98  $\mu\text{m}$ ）的聚苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物（PS-DVB）微球（图 1A）作为微塑料模型进行分析。将 1wt% 的两种微塑料溶液直接滴加至基板上，静置 2 小时直至样品干燥。另取天然湖泊水，加入 16  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物（PS-DVB）微塑料配置成 0.1wt% 混合溶液，滴加至基板上并静置 2 小时直至样品干燥。直接上机分析，分析条件如 1.2 中所示。

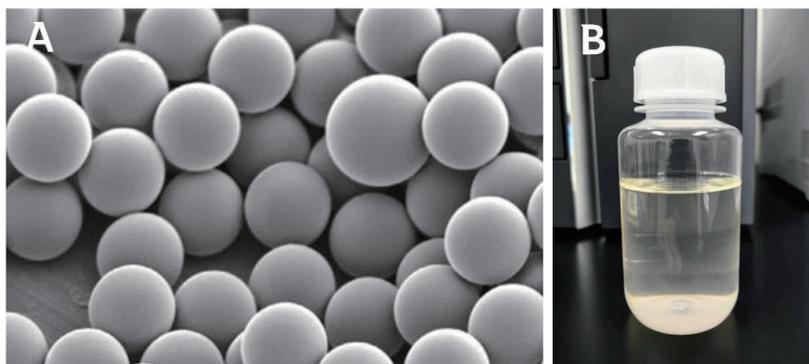


图 1 A. PS-DVB 微塑料；B. 天然湖泊水

## 1.2 仪器与分析条件



图 2 红外拉曼显微镜——AIRsight

### 红外光谱成像分析条件

光学系统	反射
测定模式	吸光度
物镜倍数	15
光斑尺寸	10 $\mu\text{m}$
采集点数	41x30
扫描次数	10
波数范围	700-4000 $\text{cm}^{-1}$

### 拉曼光谱成像分析条件

激光波长	785 nm
物镜倍数	50
激光直径	5 $\mu\text{m}$
ND 过滤器	12%
采集点数	41x30
扫描次数	3
曝光时间	1 s
波数范围	200-3500 $\text{cm}^{-1}$

## ■ 结果与讨论

### 2.1 PS-DVB 微塑料红外光谱与拉曼光谱分析

使用 AIRsight 红外拉曼显微镜对 PS-DVB 微塑料样品分别进行红外和拉曼两种模式的单点光谱采集，谱图如图 4 所示。图 3A 是 PS-DVB 的红外光谱，由谱图可见多个强特征峰：3082  $\text{cm}^{-1}$  是苯环芳香 C-H 伸缩振动峰，1600  $\text{cm}^{-1}$  是苯环中 C=C 伸缩振动峰，1450  $\text{cm}^{-1}$  是苯环中 C-H 键弯曲振动，740  $\text{cm}^{-1}$  是苯环中 C-H 键摇摆振动。图 3B 是 PS-DVB 的拉曼光谱，由谱图可见多个强特征峰：1003  $\text{cm}^{-1}$  代表苯环呼吸振动，1450  $\text{cm}^{-1}$  代表 CH 原子非对称伸缩振动，1606  $\text{cm}^{-1}$  代表苯环内 C 原子间非对称伸缩振动。

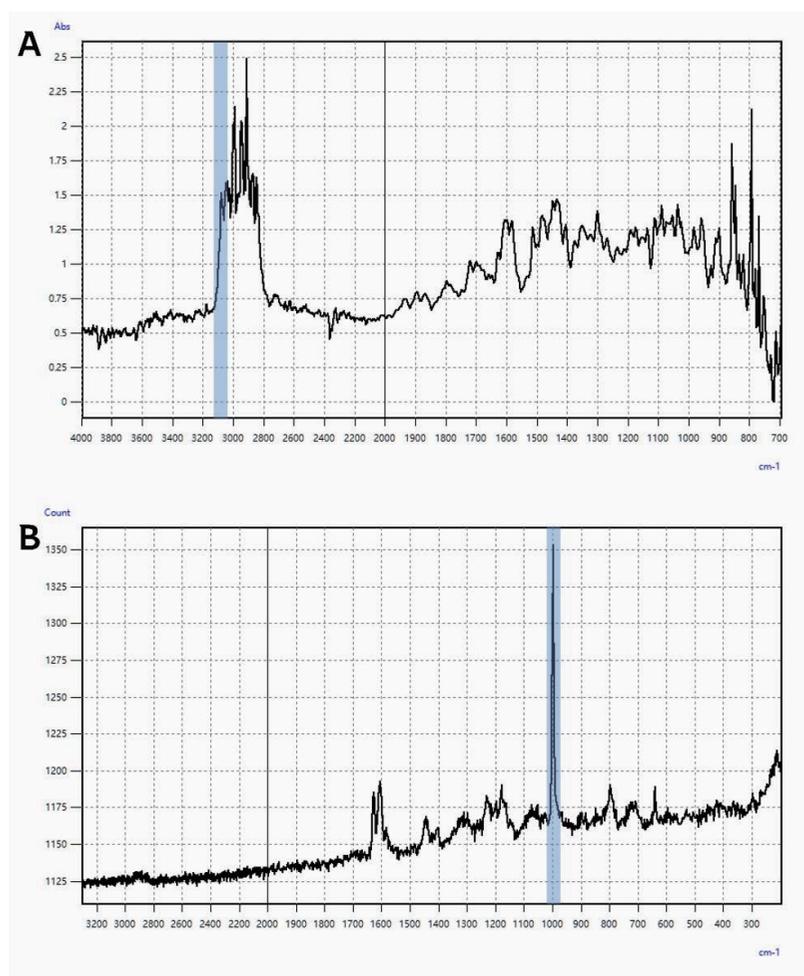


图 3 PS-DVB 微塑料红外光谱 (A) 与拉曼光谱 (B)

### 2.2 98 $\mu\text{m}$ PS-DVB 微塑料红外光谱成像与拉曼光谱成像分析对比

以 1003  $\text{cm}^{-1}$  (苯环呼吸振动峰) 为 PS-DVB 微塑料的拉曼光谱特征峰提取化学成像 (图 4D)，同时以 3082  $\text{cm}^{-1}$  (苯环芳香 C-H 伸缩振动峰) 为 PS-DVB 微塑料的红外光谱特征峰提取化学成像 (图 4C)。由图中可见，对于 98  $\mu\text{m}$  这样尺寸较大的微塑料样本，通过红外光谱成像和拉曼光谱成像均可获得与光学照片匹配度较高的化学成像，二者的空间分辨率可以满足对单个微塑料颗粒进行有效成像和甄别。但是由于红外光谱的光斑可以调节至更大，而拉曼光谱光斑受限于激光光源无法调节，所以红外光谱成像更适用于大尺寸微塑料样本的单颗粒形态成像分析。

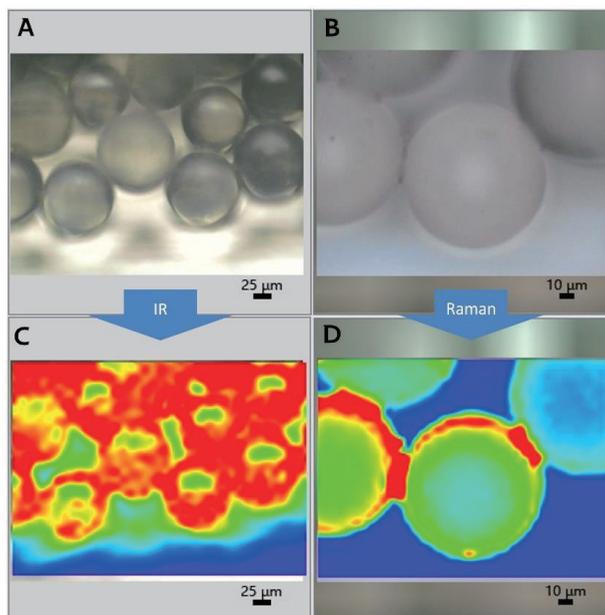


图4 98  $\mu\text{m}$  PS-DVB 微塑料红外与拉曼成像对比图

### 2.3 16 $\mu\text{m}$ PS-DVB 微塑料红外光谱成像与拉曼光谱成像分析对比

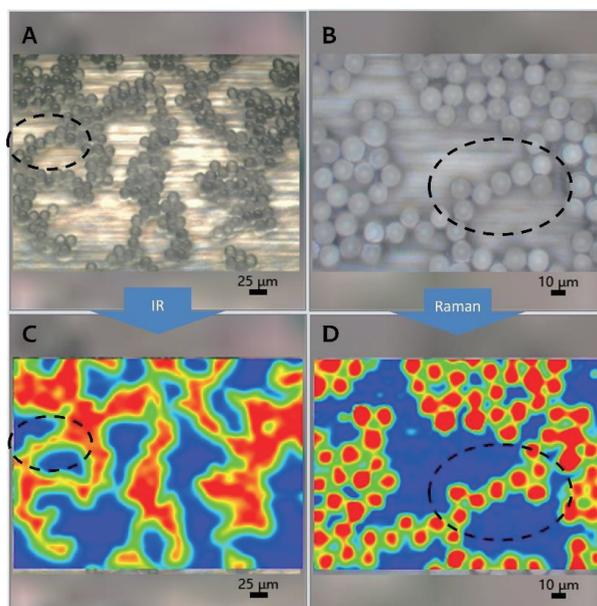


图5 16  $\mu\text{m}$  PS-DVB 微塑料红外与拉曼成像对比图

以  $1003\text{ cm}^{-1}$  (苯环呼吸振动) 为 PS-DVB 微塑料的拉曼光谱特征峰提取化学成像 (图 5D), 同时以  $3082\text{ cm}^{-1}$  (苯环芳香 C-H 伸缩振动) 为 PS-DVB 微塑料的红外光谱特征峰提取化学成像 (图 5C)。由图中可见, 对于 16  $\mu\text{m}$  这样尺寸较小的微塑料样本, 拉曼光谱成像可获得与光学照片匹配度较高的化学成像, 其成像分辨率可以满足对单个微塑料颗粒进行有效成像和甄别; 而红外光谱成像因受限于其空间分辨率较低, 对微塑料颗粒的成像几乎呈现为区域连片的趋势, 无法实现对单个微塑料颗粒进行有效成像和甄别。

进而借助于 AIRsight 红外拉曼显微镜可实现对两种光谱原位采集的功能特点，可以实现对微小区域的微塑料进行红外光谱成像和拉曼光谱成像的原位采集和对比。如黑线圈中区域内有 7 个 16  $\mu\text{m}$  PS-DVB 微塑料颗粒，在拉曼光谱成像中，可以清晰呈现出 7 个微塑料的单颗粒形态的化学成像，而在红外光谱成像中则无法有效呈现 7 个微塑料的单颗粒形态的化学成像，仅可获得整体分布走向趋势的化学成像。由此可见，相比较于红外光谱成像，拉曼光谱成像更适用于小尺寸的微塑料样本的单颗粒形态成像分析。

#### 2.4 天然湖泊水中微塑料样本拉曼光谱成像分析

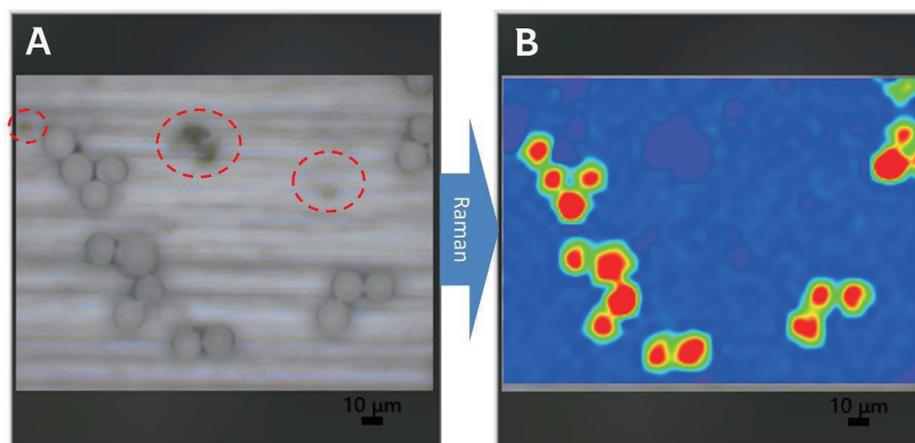


图 6 天然湖泊水中微塑料拉曼成像

在天然湖泊水中，由于基质自身含有的大量浮游生物及其他杂质成分（图 6A 中圈出部分为天然藻类）会产生高荧光背景干扰正常化学成像，可采用  $1003\text{ cm}^{-1}$ （苯环呼吸振动特征峰峰端）和  $950\text{ cm}^{-1}$ （苯环呼吸振动特征峰峰底）的强度比率进行化学成像提取来克服基质产生的荧光背景干扰，如图 6B 可见，利用 AIRsight 的拉曼成像模式和软件自带的多类型图像提取功能，可以实现对实际湖泊水样本中的微塑料单颗粒进行高空间分辨率化学成像。

### ■ 结论

本工作使用 AIRsight 红外拉曼显微镜对不同尺寸的微塑料标准品及天然湖泊水中的微塑料样本进行化学成像分析。通过使用红外光谱成像和拉曼光谱成像进行原位采集分析对比可知，红外光谱成像更适用于大尺寸微塑料样本的单颗粒化学成像分析，而拉曼光谱成像则更适用于较小尺寸微塑料样本的单颗粒化学成像分析。由于微塑料的尺寸分布区间在 5 mm 以下微米级以上，所以通过 AIRsight 的原位双光谱模式，可直接实现对全尺寸分布的微塑料样本高空间分辨率化学成像分析。同时，通过对实际湖泊水中的微塑料进行测试，AIRsight 依然可以实现高空间分辨率的化学成像分析。AIRsight 红外拉曼显微镜通过将带有成像功能的显微红外光谱和显微拉曼光谱进行有机结合，为微塑料样本研究提供了大尺寸跨度、原位、多模态的光谱表征与化学成像分析手段，有望成为食品安全、生态环境等大健康领域更为有力的研究方法和工具。

### ■ 参考资料

1. 环境署 2014 年年鉴. 联合国环境规划署. 2014 年 6 月 23 日

岛津应用云

