

Пълна характеристика и химическа идентификация на микрочастици от пластмаса, чрез FTIR и FTIR Imaging технологии

Микрочастици от пластмаса, от брега до чинията

Константин ДОКТОРОВ

Търговски специалист  
СПЕКТРОСКОПИЯ  
Т.Е.А.М. ООД

1 July 23, 2018

*Безопасност и екологичност на опаковките,  
предназначени да влизат в контакт с храни*



# Микрочастици от пластмаса в бутилка с минарелна вода. *Държавен университет на Ню Йорк, Fredonia*



## **PLUS PLASTIC: MICROPLASTICS FOUND IN GLOBAL BOTTLED WATER**

By Christopher Tyree and Dan Morrison (<https://orbmedia.org/stories/plus-plastic>) / © 2018 Orbmedia

# Съдържание

1. Отпадъците от пластмаса и пластмасови опаковки – глобален проблем
2. Микрочастиците от пластмаса – обществена тревога и Европейска стратегия
3. Проблеми при определянето на пластмаси
4. Решения от Agilent и T.E.A.M. ООД – FTIR и FTIR Imaging технологии

Около 8 милиона тона пластмасови отпадъци влизат в световните океани всяка година. *(Данни от Програмата на ООН за околната среда, 10/16/2017)*



# Микрочастиците от пластмаса, проблем, който не се нуждае от въведение



## Addicted to plastic

Scientists created plastic a hundred years ago. Now it's all around us - both visible and invisible. But what are the health impacts of microplastics?



**Общественото внимание и тревога относно микрочастиците от пластмаса като замърсител се изостря и непрекъснато нараства**

**Рискове и въздействия, свързани с микрочастиците от пластмаса**

- Малките пластмасови частици могат да се натрупат в тъканта на организмите. Колкото по-малка е частицата, толкова по-голям е рискът!
- Микропластмасата може да бъде носител на замърсители, които са част от самата пластмаса (например пластификатор, забавители на изгарянето, метали, биоциди, вулканизиращи агенти, ...).
- Микрочастиците от пластмаса могат да действат като сорбент за замърсители и действат като външни преносители. Колкото по-малка е частицата, толкова по-голям е рискът
- Досега не са били налични практически аналитични техники за анализ на много малки частици (<50µm & <10µm), което е важно, тъй като тези малки частици са най-биологично и токсикологично значими

# Обществен интерес: търсене в Google

Интерес с течение на времето ?



Orbmedia

Цялостно нарастване на интереса за последните месеци!

Интерес по регион ?

Регион ▾



1	Норвегия	100	<div style="width: 100%;"></div>
2	Дания	86	<div style="width: 86%;"></div>
3	Хонконг	66	<div style="width: 66%;"></div>

# Публикации за замърсяване на хранителни продукти с микрочастици от пластмаса ... само няколко примера

Microplastics contamination in bivalves cultures for human consumption  
(Van Cauwenberghe and Janssen, 2014)



Contamination by synthetic particles in German Beers  
(Liebezeit and Liebezeit, 2014)



Presence of microplastic in bottled water around the world  
(Orbmedia, 2018)



# European Strategy for Plastics in a Circular Economy

*adopted on January 2018*



© Stockphoto/Sami Serf/AlexKazachok2



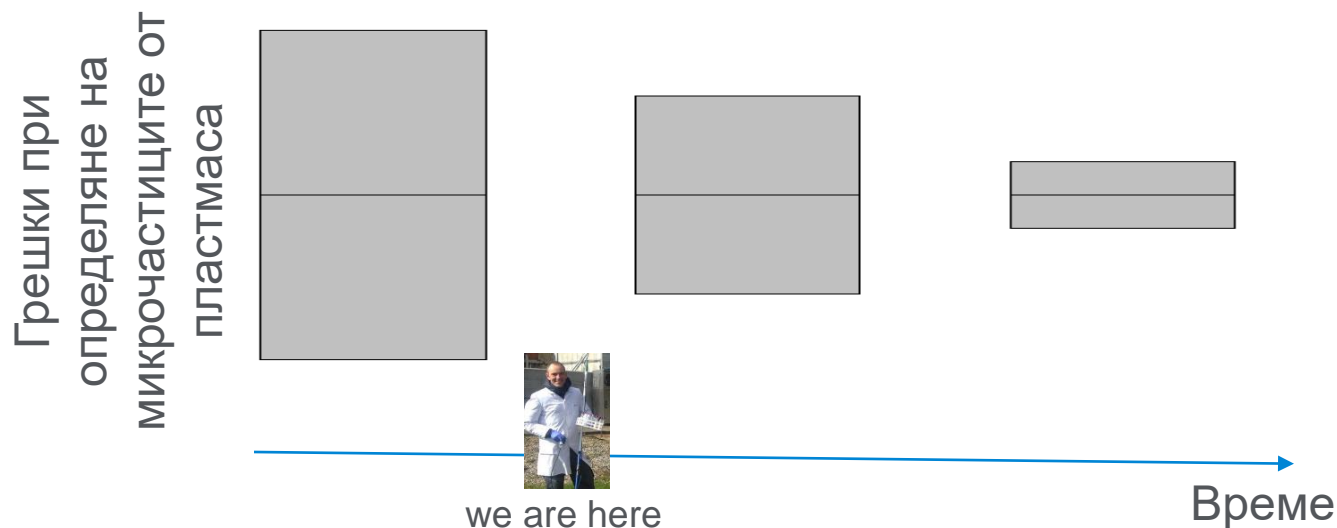


# Проблемът с определянето

Въпреки че микрочастиците от пластмаса са признати като възникващ замърсител в околната среда, понастоящем **не са стандартизирани методите** за вземане на проби, екстракция, пречистване или идентификация, което прави растящия брой на проучванията им, трудно или дори въобще не съпоставими.

**Научната общност работи за определянето на валидирани методи.**

BASEMAN е междудисциплинарен и международен съвместен изследователски проект, който има за цел да преодолее този проблем. Екипите на BASEMAN са съставени от учени (от различни дисциплини и страни) с опит да извършат задълбочено и подробно сравнение и оценка на всички подходи от вземането на проби до Идентифициране на микрочастиците от пластимаса.



## BASEMAN

Defining the baselines and standards for microplastics analyses in European waters



[www.jpi-oceans.eu/baseman](http://www.jpi-oceans.eu/baseman)

# Някои основни проблеми при определянето на пластмаси

- Пластмасите са разнообразна група от материали с различни химически характеристики
- Има, разбира се, основните групи, които всички знаят от знаците за рециклирането им



- Но има много други видове, като напр. «гума»
- Но «гума» не е едно вещество, има различни форми на гуми като:



EPDM



Silicone Rubber



Neoprene Rubber



Viton



Natural Rubber



Nitrile Rubber



Butyl Rubber



Timprene



Thermoplastic Elastomers (TPE)

# Някои основни проблеми при определянето на пластмасите

Други видове пластмаси по-рядко срещани като:

- Бои
- разнообразна група материали на базата на полимерни свързващи вещества - смоли, акрилатни, силиконови, алкидни, епоксидни, намиращи се в най-различни формулировки
- Съществуват съполимери, при които два или повече различни мономера се съединяват и полимеризират заедно. Обичайни примери са PE-PP кополимери, но всичко съществува там
- Съществуват композитни пластмаси като пластмаса подсилена с влакна или като картонени кутии от картон, покрит с водоустойчива пластмаса, обикновено полиетилен



# Замърсяването с пластмаса идва във всички размери и форми

## Размери

Макро-пластмасови отпадъци - лесно видими с невъоръжено око

Микропластика от 5 mm до 1 µm

Размери до 100 µm се виждат с невъоръжено око, но охарактеризирането им като пластмаса при този размер е невъзможно без инструменти

Наночастици? Под 1 µm?

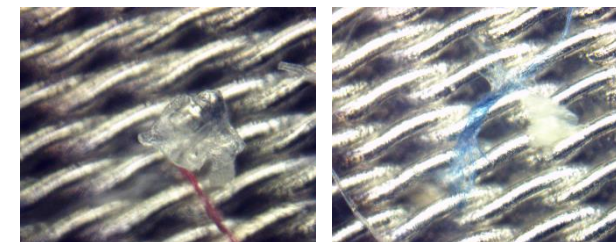
## Форми

Повече или по-малко сферични частици от напр. козметиката (пластмасовите мъниста) представлява само малка част от общото замърсяване с пластмаси

Фрагменти от пластмаса, например дефинирани като Дължина: Широчина < 3: 1 са често срещани

Влакната, например дефинирани като Дължина: Ширина > 3: 1, също са много чести

Особено трудно могат да бъдат количествено определени влакната



## ***Разнообразието от пластмаси ги прави труден обект за охарактеризирането им!***

Помислете за количественото определяне на пластмасата като триизмерен въпрос: *Размер x Форма x Материал* НО, става малко по-сложно

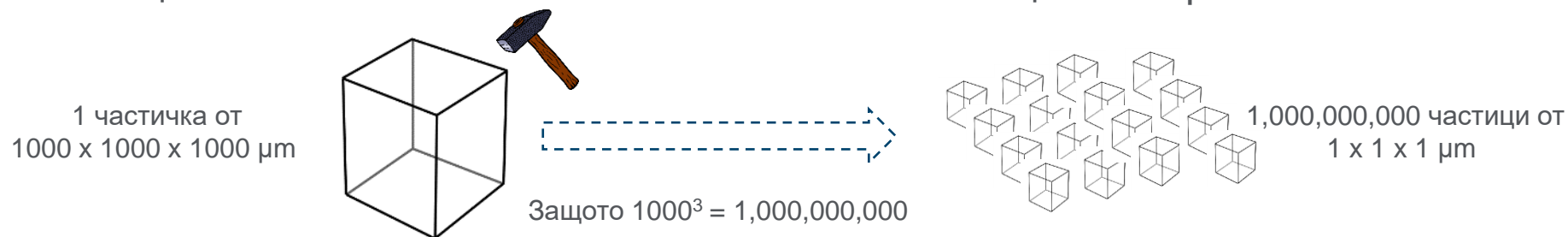
Защото: Не всичко, което е в ръцете ви, е пластмаса

Преди да анализираме за пластмаси, трябва да ги изолираме от матрицата, в която се намират



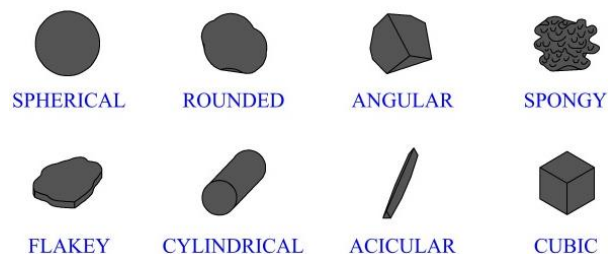
# Разнообразието от пластмаси ги прави труден обект за охарактеризирането им

Микрочастиците от пластмаса се съобщават като брой частици, но Броят на частиците не е запазено базово количество - частиците са крехки



Използват се различни диапазони на размера (например 330-5000  $\mu\text{m}$  или 10-500  $\mu\text{m}$ )

Формата на частиците се игнорира - размерът се отчита само от едно число, обикновено наричано "размер на частиците"



Всички тези частици биха били третираны с еднакъв размер

Броя и размера на частици са важни, тъй като въздействията се увеличават с намаляващия размер  
НО  
Масата им също е необходима, за да се оценят и сравнят източниците и нивата на замърсяване

# Така че, преди да започнете измерването, трябва да определите

Обхват на размера, към който се насочват вашите изследвания  
Система (матрицата) обект на изследване  
Материалите, които желаете да определите  
Как ще анализирате събраните данни

Всички тези параметри са важни, с оглед решение за:

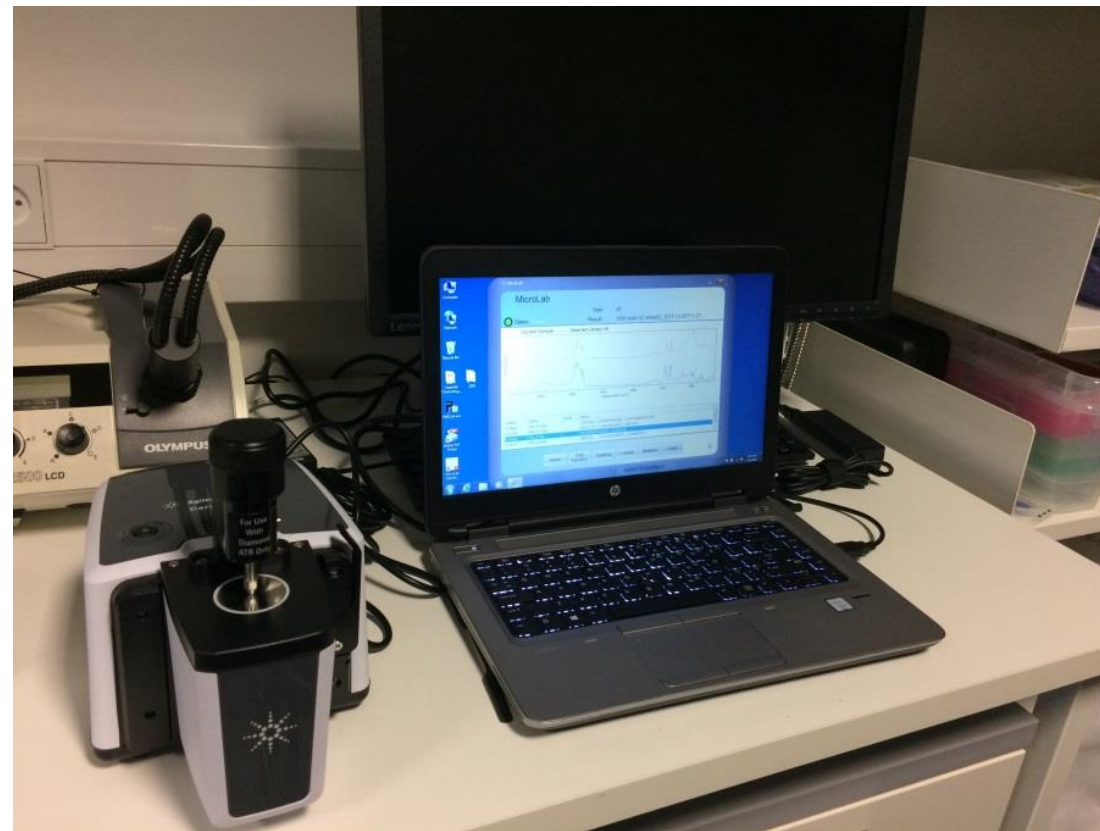
- ✓ Подход за вземане на проби
- ✓ Пречистване на пробата и екстракция на микрочастиците от пластмаса
- ✓ Аналитичен метод за количествено им определяне
- ✓ Последващата обработка на данните

# Общоприето е, че FT-IR техниките са ключът за анализа на пластмаси

FT-IR imaging за микрочастици 10-300  $\mu\text{m}$



FT-IR ATR за пластмаси >300  $\mu\text{m}$

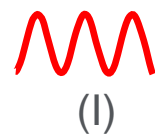
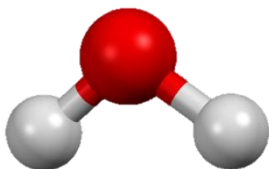
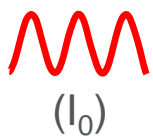


# Принцип на FTIR анализът

**FT-IR**

Вибрационна спектроскопия, която разчита на абсорбцията, пропускателната способност или отразяването на инфрачервената светлина, взаимодействаща с пробата.

IR лъч



**IR АБСОРБЦИЯ**



Срецифични молекулни връзки  
**ВИБРАЦИИ**



**IR Спектър**

$I < I_0$  → Абсорбция на енергия

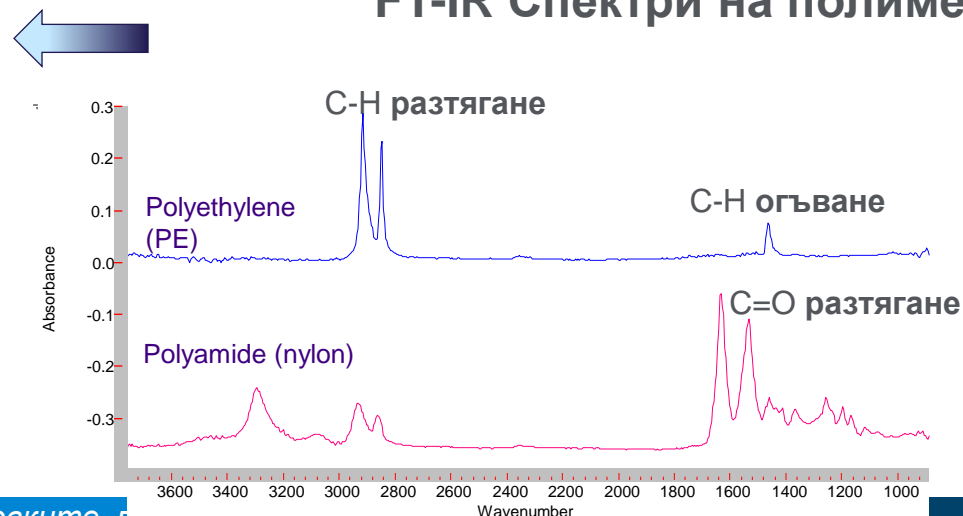
.. ако има  $\Delta$  в молекулярен електрически дипол момент...

IR вибрациите са характерни за всяка химическа връзка, те "заемат" точни области на ИЧ спектъра



**Идентификация на широка гама от вещества (органични и неорганични)**

## FT-IR Спектри на полимери





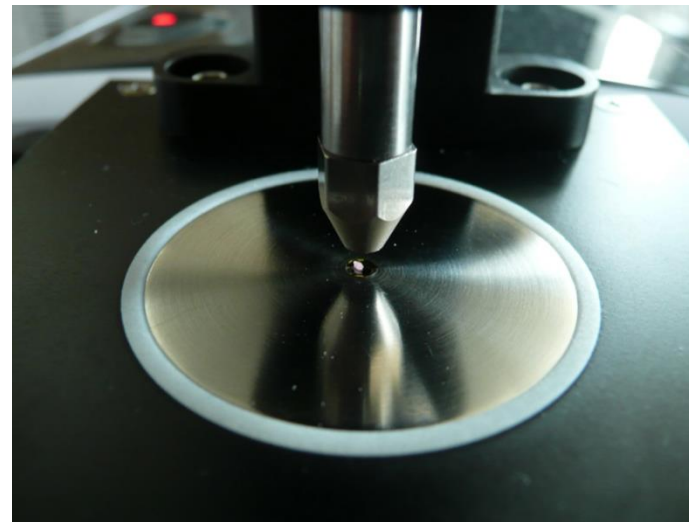
# Agilent Cary 630

ATR (Diamond или Germanium)



Най-често използван FTIR – аксесоар  
за широк набор от проби.  
**За пластмаси >300 µm.**

- ✓ Пробите се поставят върху диамантения кристал на анализатора Agilent Cary 630 ATR-FTIR, като се използва прикрепената притискателна скоба.
- ✓ FTIR спектрите се снемат за около 30 секунди (съпоставяне на 64 спектъра при  $4\text{ cm}^{-1}$  резолюция).
- ✓ Референтните спектри се съхраняват автоматично в спектрална база данни
- ✓ Тестовите проби след това се анализират и сравняват с референтните спектри чрез софтуера MicroLab FTIR, използвайки автоматизирана функция *съвпада / несъвпада* или определя процентна мярка за сходство.



# Agilent Cary 620/670

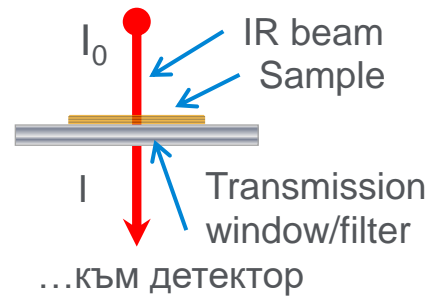
Focal Plane Array (FPA) based chemical imaging FTIR microscope



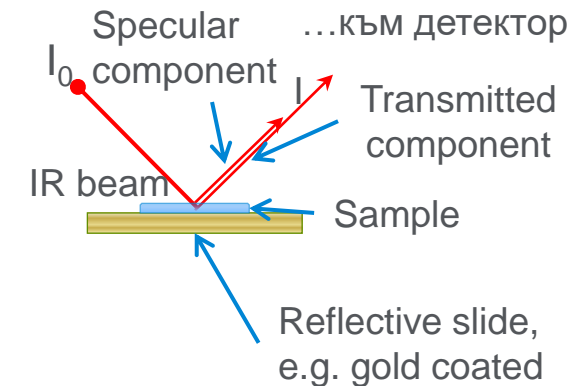
Сканира много частици едновременно (10 $\mu$ m - 300 $\mu$ m)

Основни работни модули

Пропускливост



Транс-отражение



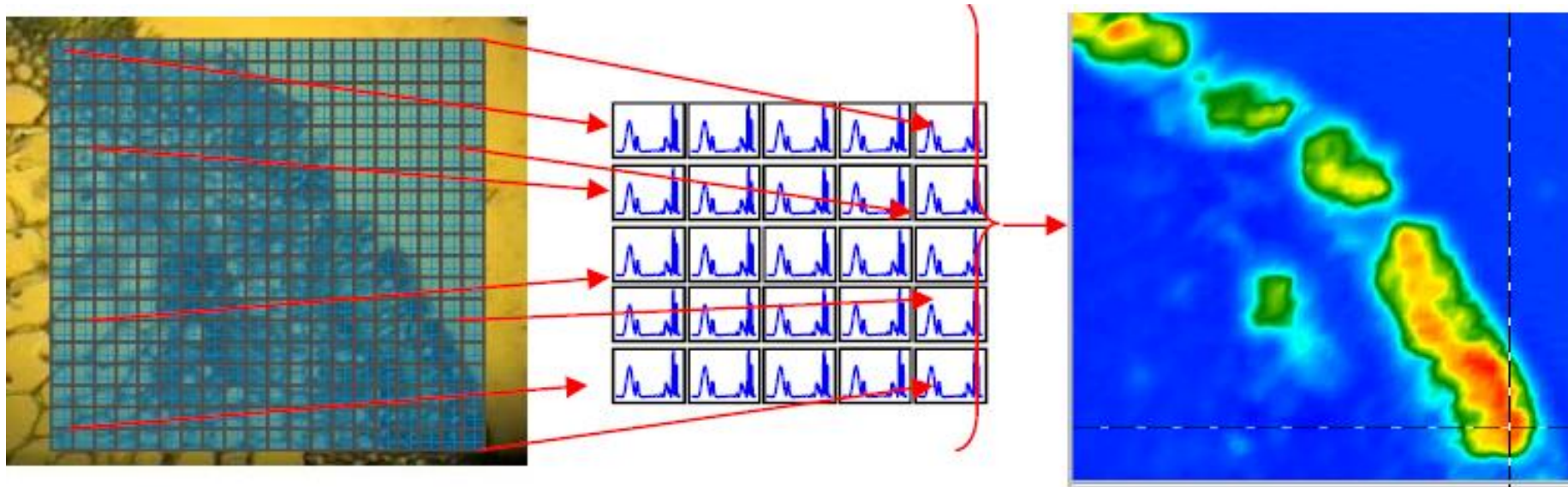
# Agilent Cary 620/670

*Focal Plane Array (FPA) based chemical imaging FTIR microscope*

μFT-IR-Imaging → Мощна и универсална аналитична техника за спектроскопично изображение

- Анализ на пространственото разпределение на материалите компоненти в пробата
- Системите за изобразяване на FTIR съдържат многофункционални детектори, които произвеждат инфрачервени изображения (всеки пиксел съдържа IR спектър) при относително висока скорост.
- Опциите за размера на пикселите са от 0,66 μm до 19 μm.
- До 128 x 128 (16 384) пиксела (пространствено решен спектър), събрани едновременно по FPA плочки

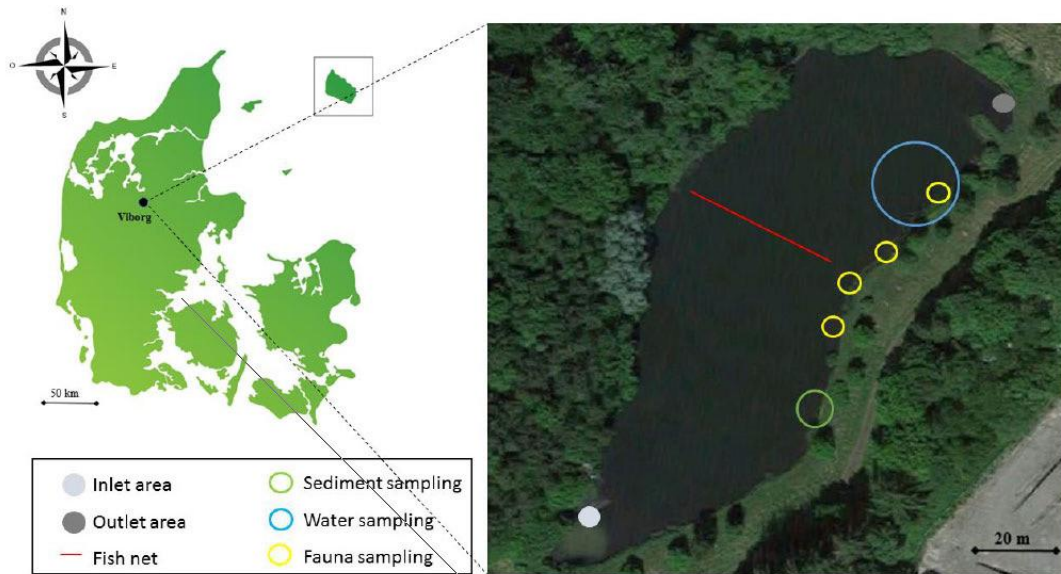
Focal Plane Array детектор – ключова част от технологията



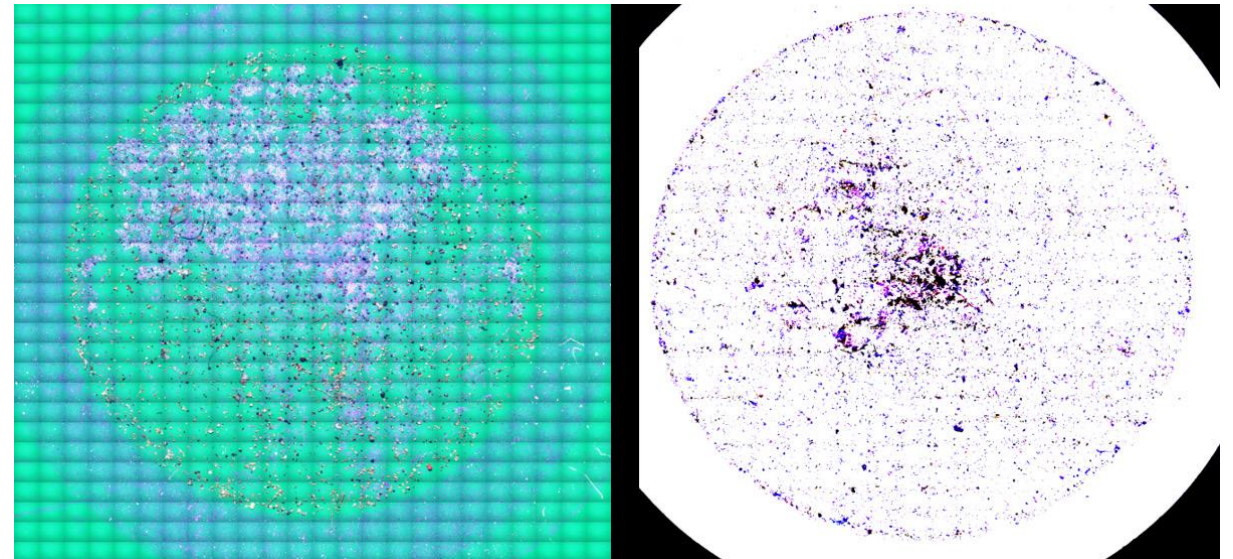
# Analysis of Microplastics using FTIR Imaging

Identifying and quantifying microplastics in wastewater, sediment and fauna

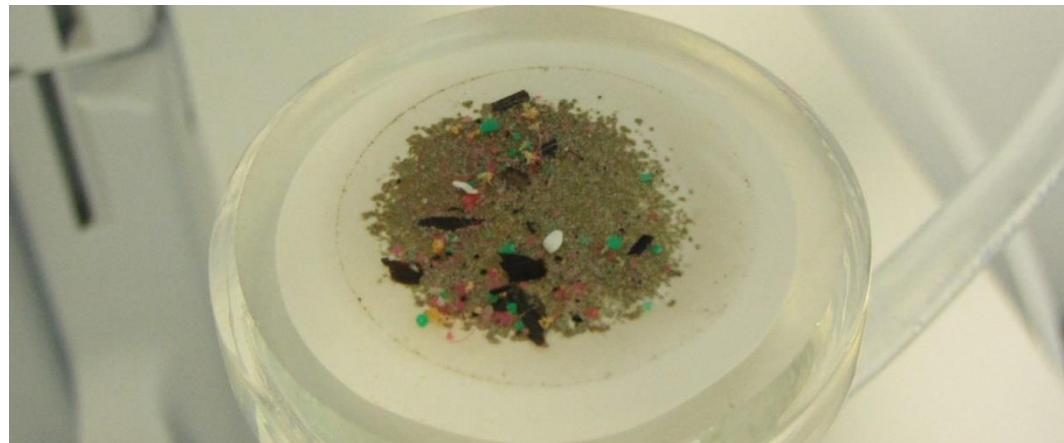
5991-8271EN, April 19, 2018



**Figure 1.** The sampling locations in the wet retention pond in Viborg, Denmark. The water sampling area is shown as a blue circle, and the sediment sampling area by the green circle. The fauna sampling areas are shown by the yellow circles. The red line shows where a fishing net was located. The light and dark gray dots show the location of the inlet and outlet area respectively.



**Figure.** Visible image of a the reflection slide (80-500 µm particle sizes, left) and the CaF2 transmission window (10-80 µm particle sizes, right). Both images are 10 x 10 mm.



# Analysis of Microplastics using FTIR Imaging

*Identifying and quantifying microplastics in wastewater, sediment and fauna*

April 19, 2018 5991-8271EN



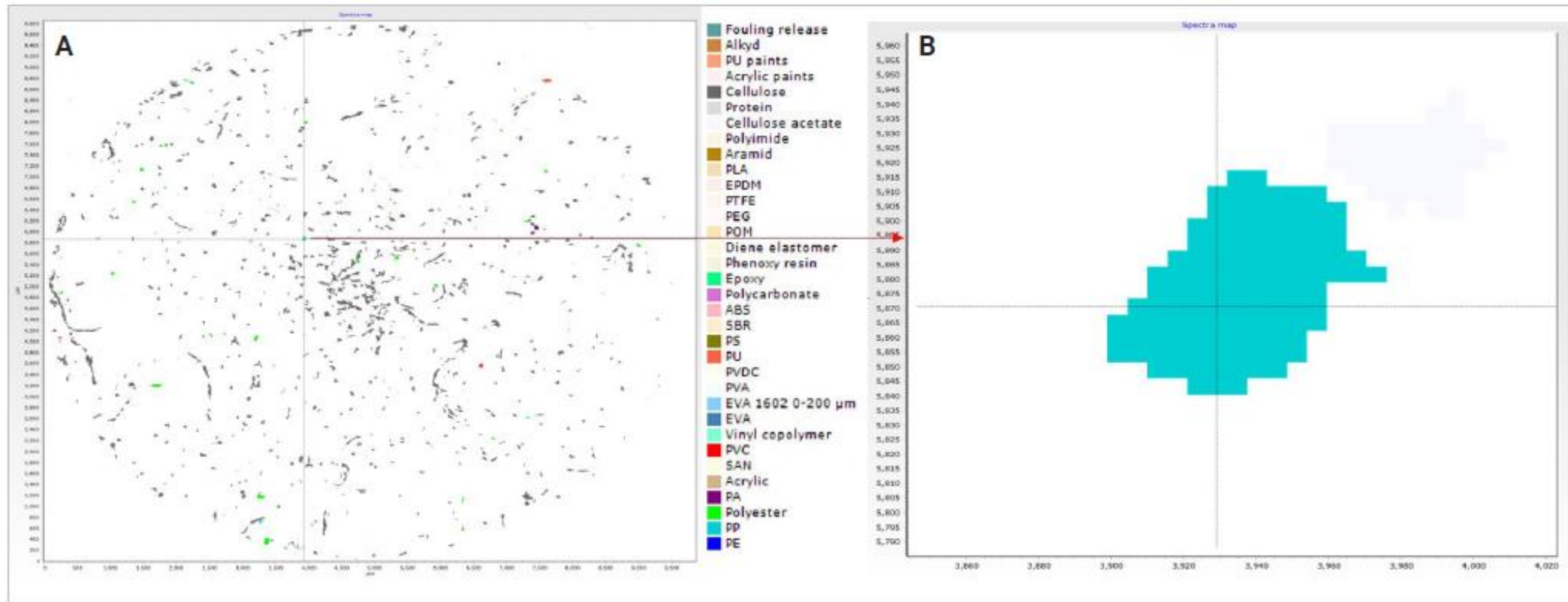
За идентифициране и количествено определяне на микрочастиците от пластмаса в пробите е използвана FTIR Imaging система включваща микроскоп **Agilent Cary 620 FTIR**, свързан към спектрометър **Agilent Cary 670 FTIR**. Микроскопът е снабден с детектор 128 x 128 пиксела с фокална равнина (FPA) и е в състояние едновременно да снее 16,384 пространствено разделени спектри върху площ от 700x700 микрона на плочка, използвайки 15-кратно увеличение. Инструментът може да работи в режим на отражение и предаване. Настройките са показани в таблицата.

Settings for Reflection and Transmission mode	
Focal plane array size	128 x128
Objective	15x
IR Pixel size	5.5 $\mu\text{m}$
Number of scans per tile	30
Number of mosaic tiles	16 x 16
Total measurement area	9.8x9.8 mm
Spectral resolution	8 $\text{cm}^{-1}$
Spectral range	3850-850 $\text{cm}^{-1}$
Total scanning time	3 hours
Total number of spectra	4,194,304

# Analysis of Microplastics using FTIR Imaging

Identifying and quantifying microplastics in wastewater, sediment and fauna

April 19, 2018 5991-8271EN

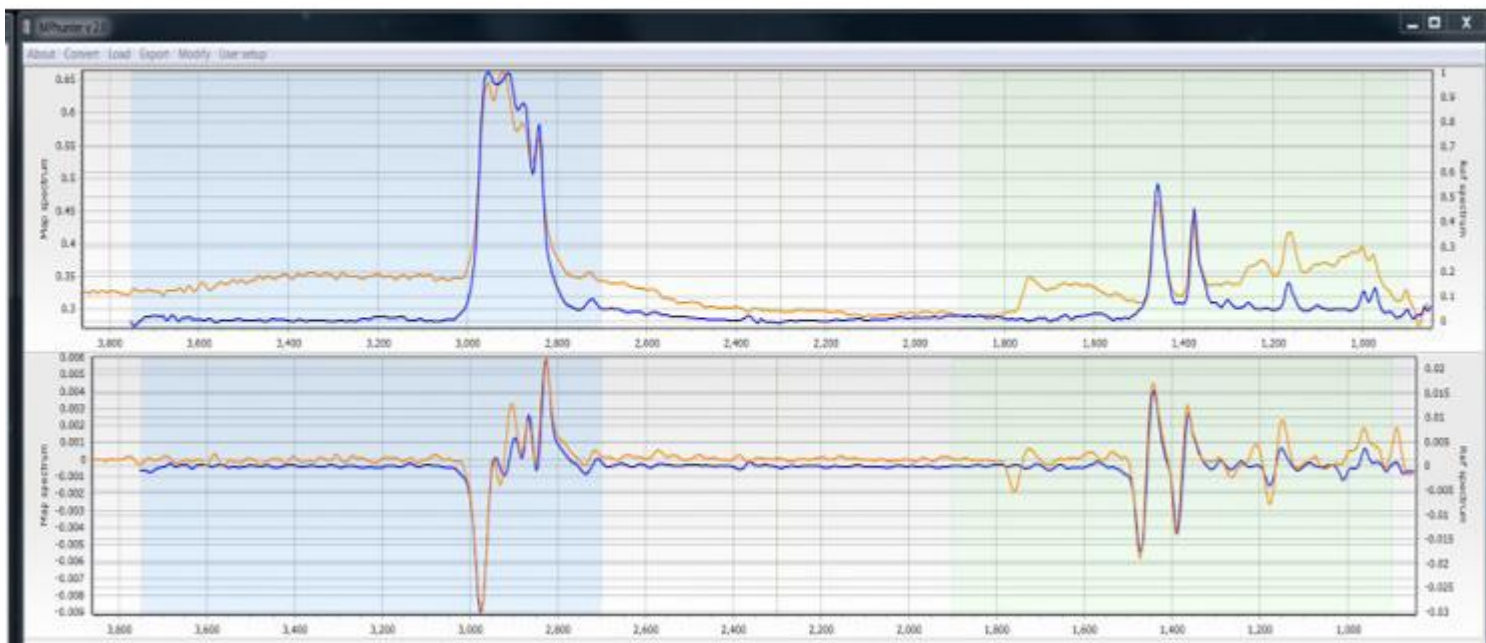


**Figure.** A. Full 10x10mm automatic correlation image. Each Particle is color coded based on the identified plastic (or natural material) type. B. Zoomed in region of ~200x200 microns, to show the level of detail for this Polypropylene particle. Note, each pixel is 5.5 microns.

# Analysis of Microplastics using FTIR Imaging

Identifying and quantifying microplastics in wastewater, sediment and fauna

April 19, 2018 5991-8271EN



Screen capture from Mphunter, showing blue the reference polypropylene spectrum overlaid with a pixel identified as polypropylene. Upper pane shows raw spectra (underivatized). Lower pane shows the same spectra after a first derivative.

Particle ID	% by mass	% by particle count
PE	0.01%	0.11%
PP	0.30%	1.03%
Polyester	3.11%	3.22%
Polyamide (PA)	0.37%	0.69%
PVC	0.15%	0.23%
Polyurethane	1.21%	1.49%
Polystyrene	0.05%	0.11%
Epoxy	0.02%	0.23%
POM	0.01%	0.11%
Cellulose Acetate	0.15%	0.23%
Protein	1.90%	10.57%
Cellulose	92.98%	82.18%
PU paints	0.10%	0.23%
Alkyd	0.16%	0.46%

**Table 2.** List of particle ID by % mass and by % particle count.

# Analysis of Microplastics using FTIR Imaging

*Identifying and quantifying microplastics in wastewater, sediment and fauna*

April 19, 2018 5991-8271EN

MP ID	Coordinates (pixels)	Coordinates ( $\mu\text{m}$ )	Polymer group	Area on map ( $\mu\text{m}^2$ )	Major dimension ( $\mu\text{m}$ )	Minor dimension ( $\mu\text{m}$ )	Volume ( $\mu\text{m}^3$ )	Mass [ng]
MP_1	1416;630	7788;3465	pe	968	74.3	16.6	6423	6.102
MP_2	111;914	611;5027	pp	182	17.8	13	943	0.896
MP_3	333;1238	1832;6809	pp	938	44.8	26.7	10002	9.502
MP_4	464;1500	2552;8250	pp	61	13.3	5.8	140	0.133

**Table.** MPhunter derived detailed particle information. This analysis had 871 particles identified. Only for the first 4 are shown here for clarity.



# ЗАКЛЮЧЕНИЕ



Cary 630 FTIR система, предоставя бързи и точни резултати при **проби >300  $\mu\text{m}$** .



Cary 620/670 FTIR Imaging система, комбинирани със софтуера MPhunter, дават бърз и точен начин за автоматично идентифициране и количествено определяне на микрочастици от пластмаса и други материали.

# И накрая...



# Благодаря за вниманието!



[konstantin.doktorov@team-cag.com](mailto:konstantin.doktorov@team-cag.com)



[www.facebook.com/teamcag/](http://www.facebook.com/teamcag/)



[www.team-cag.com](http://www.team-cag.com)