

## 塑料挥发物长光程 FTIR 测量方法

王润雨<sup>1</sup>, 董大明<sup>1,2</sup>, 叶松<sup>1\*</sup>, 矫雷子<sup>1,2</sup>

1. 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004

2. 北京农业智能装备技术研究中心, 北京市农林科学院, 北京 100097

**摘要** 塑料产品除了在自然环境中可降解为微塑料污染环境之外,还会产生挥发性有机物,同样对环境造成巨大的污染和危害,因此对塑料挥发物的测量就显得尤为重要。目前传统挥发物的测量方法,如环境质谱法和色谱法等,存在测量过程复杂,成本高,无法实时测量等缺点,因而需要一种快速有效的针对塑料挥发物的测量方法。采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR Spectrometer)结合怀特池对塑料挥发物进行测量,但是由于抽取式傅里叶变换红外光谱仪本身灵敏度有限,很难实现微量的塑料挥发物的测量,所以针对这一问题,尝试通过长光程气体池提高常规傅里叶变换红外光谱仪的灵敏度从而实现不同种类塑料挥发物的测量。选取了5种塑料产品,分别是低密度聚乙烯(LDPE),高密度聚乙烯(HDPE),聚乙烯(PE),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚丙烯(PP),利用光程长为20 m的怀特池结合傅里叶变换红外光谱仪实现了其中一些挥发物的光谱特征观测,实验观察到所有种类的塑料在2个光谱波数段具有明显的光谱特征,分别为800~850和1 050~1 150  $\text{cm}^{-1}$ 。除聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)外,其余4种塑料挥发物在2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 还存在明显的光谱吸收波段。进一步又研究了不同温度条件下塑料产生的挥发物,通过分析不同温度条件下的塑料产生的挥发物的红外光谱,发现除低密度聚乙烯(LDPE)在两种温度条件下光谱差异较大外,其他种类的塑料挥发物红外光谱差异较小。该研究提出了一种新型的基于长光程 FTIR 的塑料挥发物的测量方法,证实了其在塑料挥发物测量方面的有效性,这种方法具有测量成本低,可连续观测,实时在线等优点,为实现连续在线的塑料挥发物排放通量监测奠定了基础。

**关键词** 中红外;长光程气体池;塑料挥发物;快速检测

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3039-06

## 引言

随着人们生活水平的提高以及工业化进程的不断加快,塑料制品在生活中的应用越来越多,环境中大量的塑料已经成为了严重危害人类健康的物质<sup>[1-2]</sup>,不仅在海水中检测到了大量微塑料的存在<sup>[3-4]</sup>,甚至在人的排泄物中也检测到了微塑料<sup>[5-6]</sup>。然而塑料产品除了会降解为微塑料之外,塑料本身还会产生挥发性气体,这些气体同样会对全球环境造成危害<sup>[7]</sup>。因此,开发一种快速、安全、可靠、低成本的塑料挥发物检测方法势在必行。

目前,对塑料挥发物的检测还是依赖常规方法,主要分为两类,即环境质谱法和色谱法。环境质谱分析是基于样品

表面存在的化合物在环境中的解吸和电离。该技术提供了对目标化合物的快速分析,但需要事先进行校准。此外,环境质谱技术不能提供对挥发性化合物的明确识别,因为特定化合物的异构体不能与原始化合物区分开来。在样品中不存在异构体的情况下,该技术适用于工业过程中的在线质量控制,但是因为需要气相色谱-质谱技术对样品排放的挥发性有机物进行预先筛选和目标物质的选择,因此不能在环境测量中应用。气相色谱-质谱技术在分析和鉴定混合气体中的挥发性有机物也有广泛的应用,但是在进行分析之前,需要对样品进行预处理,分析物的检出限会受到预处理方法的影响,导致这种方法的灵敏度较低。

由于上述这些方法存在检测时间长,实验技术复杂和检测成本高等缺陷,因此只适用于实验室分析,不能用于塑料

收稿日期:2020-10-11,修订日期:2021-02-02

基金项目:国家自然科学基金项目(31972148),北京市杰出青年科学基金项目(JQ19023),北京市农林科学院杰出科学家培育专项(JK2X201904)资助

作者简介:王润雨,1994年生,桂林电子科技大学硕士研究生 e-mail: Rainer-Wang@outlook.com

\* 通讯作者 e-mail: yesongmail@sina.com

挥发物的实时检测。而傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)作为一种能够对气体进行实时在线测量的方式,是一种快速、不破坏样品的光谱方法,具有光通量大,光谱分辨率高、光谱覆盖范围宽等优点,目前在很多气体测量的过程中得到了广泛的应用。如从早期的针对火山挥发物的探测<sup>[8]</sup>,到现在在空气质量监测预报中的应用<sup>[9]</sup>等,所以我们考虑将抽取式 FTIR 应用于塑料挥发物的监测;但是由于塑料挥发物的剂量比较低,使用常规抽取式气体池不能实现微量塑料挥发物的测量。由朗伯比尔(Lambert-Beer)定律可知,如果提高光程即可提高吸光度,进而提高系统的检测灵敏度。传统红外测量装置多采用直射方式,系统灵敏度受限,我们利用多反射镜将光程加长到了 20 m,和传统检测方法相比大大提高了系统的检测能力<sup>[10]</sup>和灵敏度<sup>[11]</sup>。

基于长光程傅里叶变换红外光谱的塑料挥发物检测方法,首先对不同种类的塑料产生的挥发物在同一环境条件下进行检测,观察其差异性;其次,对同一种塑料在不同环境条件下产生的挥发物的光谱进行对比;第三,确定长光程傅里叶变换红外光谱法测量塑料挥发物的有效性。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

选用常见的 5 种不同成分制成的塑料产品,均采购于电商平台,样品来源如表 1 所示。将 5 种塑料样品均取 1 000 g,剪成大小一致的碎片,然后随机均等的分为 2 组放置于玻璃罐中密封,每组 500 g。第 1 组将 5 种样品置于室内常温环境下(25~27 °C)2 h,标记为 A 组;第 2 组将 5 种样品置于 80 °C 的恒温箱中 2 h,模拟塑料在高温环境中的老化情况,标记为 B 组。每个实验组各有 3 个重复组,用于重复性实验。

表 1 样品塑料种类及来源

Table 1 Types and sources of plastics

种类	来源商家
聚乙烯(PE)	纸管家旗舰店
聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)	希梦真
聚丙烯(PP)	纸管家旗舰店
低密度聚乙烯(LDPE)	tangba 堂巴
高密度聚乙烯(HDPE)	山东金驰华易 hdpe 土工

### 1.2 设备和参数设置

图 1 显示了实验系统的布局。采用 Vertex70(德国布鲁克公司)红外光谱仪, MCT 探测器(7~14 μm), 内置风冷 MIR/FIR 陶瓷光源。吸收光谱是在以下仪器参数设置下获得的:分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描频率 16 次·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。另外,实验使用 SPECAC 公司的 Cyclone TMC2 型 1 L 容量的气体池和浙江飞跃有限公司的 V-i120SV 型真空泵。

### 1.3 方法和数据处理

实验前,关闭气室进气阀,先打开出气阀,用真空泵将

气室内的空气排出,然后关闭。以空气为背景,背景光谱用 OPUS 7.0(Bruker, 德国)测量获得。在 A 组实验中,将装有静置后的样品的抽滤瓶与进气阀相连,打开进气阀,抽滤瓶中的挥发物将自动填充入气室,连续三次测量每个瓶中塑料挥发物的红外光谱。然后,用同样的方法分别对 B 组的样品进行测量。

用 opus7.0 软件对获得的 FTIR 光谱进行预处理(基线相关),光谱数据的分析由 origin 9.5.1 (OriginLab Ltd., USA)完成。

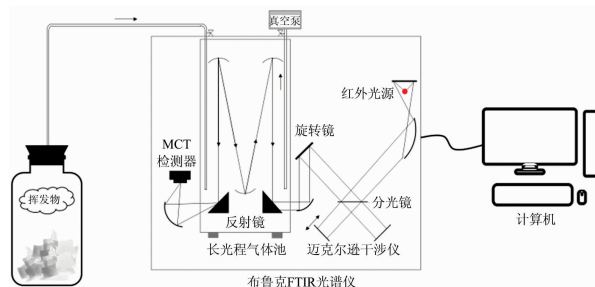


图 1 实验结构示意图

Fig. 1 The experimental structure diagram

## 2 结果与讨论

### 2.1 室温环境下塑料挥发物的光谱分析

实验结果表明,在正常条件下,如果没加长光程则测不到塑料挥发物的光谱特征。在光程增加了之后,我们测试出很多光谱特征,如图 2(a)所示,在室温条件下,5 种塑料(LDPE, HDPE, PE, PET, PP)在 780~845 和 1 000~1 200 cm<sup>-1</sup> 波段均产生了不同强度的吸收峰。此外,低密度聚乙烯(LDPE)在 875~910 cm<sup>-1</sup> 波段产生了一个不同于其他测试样品的吸收峰。由图 2(b)可知,高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)这两种材料在 2 800~3 000 和 3 050~3 450 cm<sup>-1</sup> 波段产生了明显的吸收峰,而其他 3 种材料没有明显的吸收峰出现,说明 5 种塑料样品在室温环境条件下均能产生不同量的挥发性气体,其中低密度聚乙烯(LDPE)产生的挥发性气体种类最多,高密度聚乙烯(HDPE)其次,而聚乙烯(PE),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚丙烯(PP)这 3 种材料产生的挥发性气体种类较少。

### 2.2 高温环境下塑料挥发物的光谱分析

塑料在常温状态下有挥发,处于高温状态下,比如日光照射下露天垃圾填埋场中的塑料挥发物的产生会加剧。为分析各种情况下产生的挥发物有没有变化。我们设计了这样的实验:在恒温箱中,将 5 种塑料(LDPE, HDPE, PE, PET, PP)在 80 °C 下加热 2 h 后测量其吸光度,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,所有样品在 780~845 和 1 000~1 200 cm<sup>-1</sup> 范围内都有不同强度的吸收峰;聚丙烯(PP)在 850~1 000 和 1 000~1 200 cm<sup>-1</sup> 波段内产生了不同于其他材料的挥发性气体。另外,在图 3(b)中可发现,高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE),聚丙烯(PP)在 2 800~3 050 cm<sup>-1</sup> 波数段也产生了吸收峰,其中聚丙烯(PP)的信号强度最强。

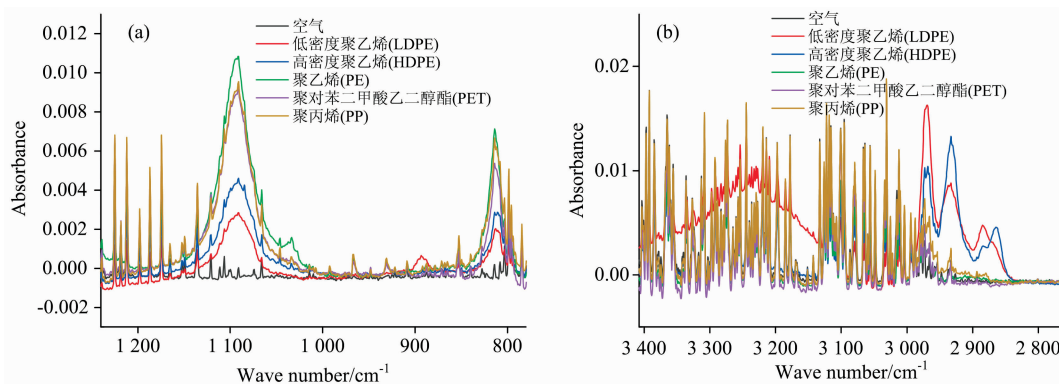


图 2 5 种塑料在常温环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 2 The absorbance spectra of volatiles produced by five plastics at room temperature

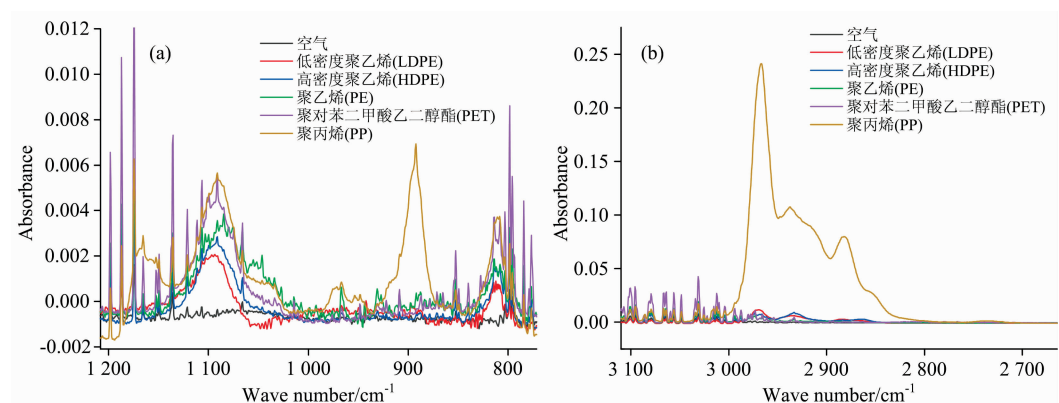


图 3 5 种塑料在高温环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 3 The absorbance spectra of volatiles produced by five plastics at 80 °C

2.3 不同条件下同种塑料样品产生的挥发物对比

2.3.1 低密度聚乙烯(LDPE)

低密度聚乙烯(LDPE)在室温和 80 °C 两种环境下产生的挥发物吸光度图谱如图 4 所示,在 760~900, 1 050~1 150 和 2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  波数段处均出现了吸收峰,且吸收峰强度大小基本一致。而在加热的环境下,低密度聚乙烯(LDPE)的挥发物在 900~1 050  $\text{cm}^{-1}$  处产生了额外吸收峰,原本在室温环境下 3 000~3 500  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰却没有出现,说明低密度聚乙烯(LDPE)在两种环境下产生的挥发性气体种类存在差异。将此光谱与 NIST 谱库对比发现,在 780~1 000  $\text{cm}^{-1}$ ,低密度聚乙烯(LDPE)挥发物的吸光度谱峰位置与 4-甲基-2-戊烯-2-酮相类似,而在 2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  处,低密度聚乙烯(LDPE)挥发物的吸光度谱峰位置与乙酰丙酮的相类似,说明低密度聚乙烯(LDPE)产生的挥发物中可能含有 4-甲基-2-戊烯-2-酮、乙酰丙酮等物质。

2.3.2 高密度聚乙烯(HDPE)

如图 5 所示,高密度聚乙烯(HDPE)在室温和 80 °C 恒温加热这两种环境下产生的挥发性气体的吸收峰波段(860~850, 1 000~1 150, 2 800~3 000 和 3 050~3 350  $\text{cm}^{-1}$ )一致,且吸光度的强度也没有明显的区别,由此可知,高密度聚乙烯(HDPE)在两种环境下产生的挥发性气体类型一致。而且通过与 NIST 标准谱库中物质的红外吸光度谱图对比发

现,在 2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  波数段,高密度聚乙烯(HDPE)挥发物产生的吸收峰与乙酰丙酮的具有相似性,说明高密度聚乙烯的挥发物成分中可能含有乙酰丙酮等物质。

2.3.3 聚乙烯(PE)

如图 6(a)所示,在 760~1 200  $\text{cm}^{-1}$  波段,聚乙烯(PE)在两种环境下产生的挥发性气体类型基本一致,但是常温下挥发性气体的吸光度强度比高温下的要强,即常温下聚乙烯(PE)产生的挥发性气体量较多。在图 6(b)中表明在 2 800~3 400  $\text{cm}^{-1}$  波数段处,高温下聚乙烯挥发出的气体产生了常温下没有的吸收峰,说明此时聚乙烯(PE)产生了与常温状态下不同种类的挥发性气体。而在 2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  波段发现,聚乙烯(PE)产生的挥发物吸光度光谱图与 NIST 谱库中的乙酰丙酮具有一定的相似性,说明聚乙烯挥发物中也可能含有乙酰丙酮。

2.3.4 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

如图 7 所示,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)仅在 760~1 200  $\text{cm}^{-1}$  波段内产生了吸收峰,并且两种环境下吸收峰的位置和强度都基本一致,即两种环境下聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)挥发出的气体种类和气体量基本一致。与 NIST 谱库对比发现,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)产生的挥发物的光谱图与 4-甲基-3-戊烯-2-酮在 760~850  $\text{cm}^{-1}$  波段的谱峰具有相似性,说明聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的挥发物成分

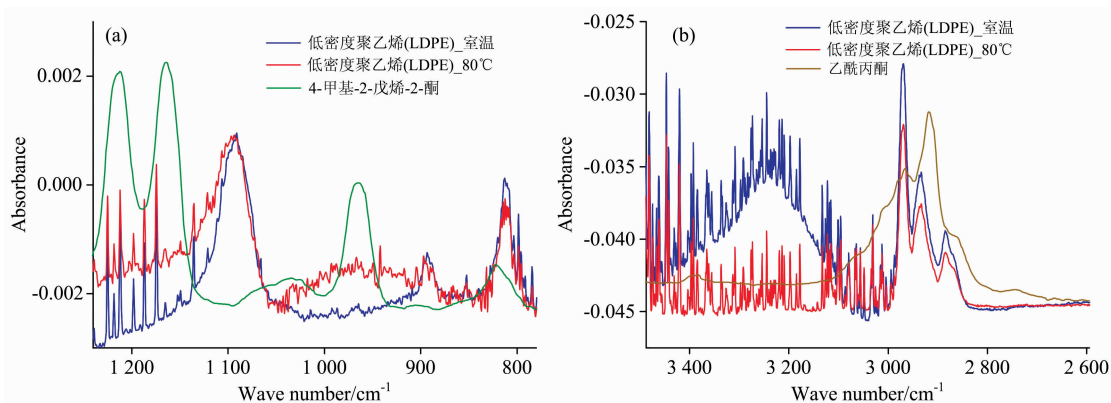


图 4 低密度聚乙烯(LDPE)在不同环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 4 Low-density polyethylene (LDPE) absorbance spectra of volatiles produced in different environments

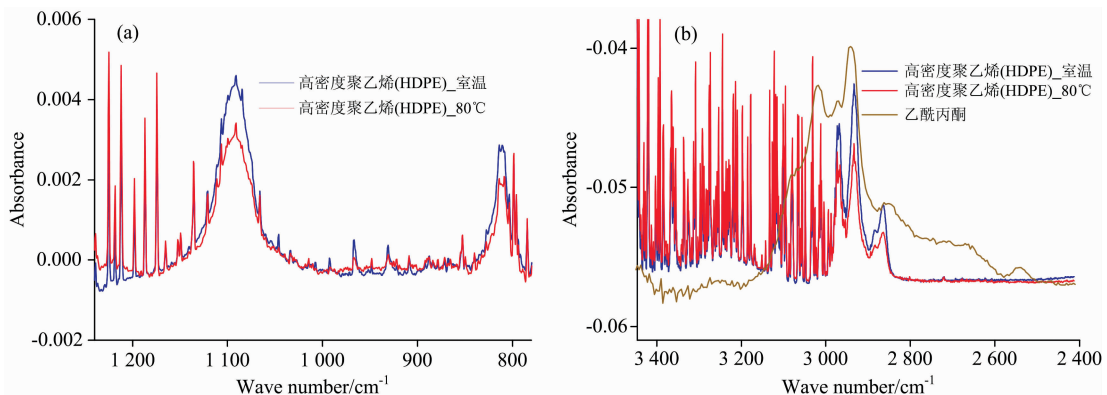


图 5 高密度聚乙烯(HDPE)在不同环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 5 High-density polyethylene (HDPE) absorbance spectra of volatiles produced in different environments

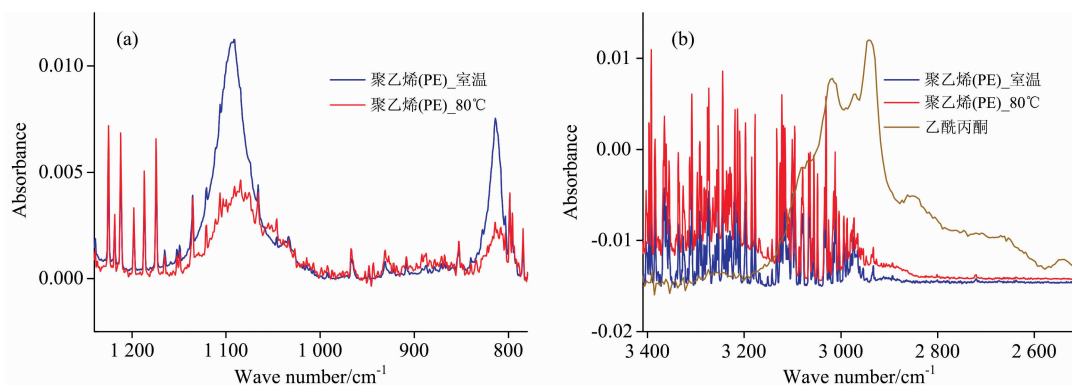


图 6 聚乙烯(PE)在不同环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 6 The absorbance spectra of volatiles produced by polyethylene (PE) in different environments

中可能含有 4-甲基-3-戊烯-2-酮。

### 2.3.5 聚丙烯(PP)

如图 8 所示,聚丙烯(PP)在高温环境下产生挥发物的吸光度谱峰除了在 760~850 和 1 050~1 150  $\text{cm}^{-1}$  这两个波段与常温状态下产生的基本一致外,在 850~1 000, 1 000~1 050, 1 150~1 200 及 2 700~3 000  $\text{cm}^{-1}$  这几处产生了额外的吸收峰,尤其在 2 700~3 000  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个吸光度

极强的吸收峰信号,说明高温条件下聚丙烯(PP)产生的挥发性气体种类部分与常温条件下的相同,但是同时也产生了其他成分的挥发性气体。与 NIST 谱库对比发现,在 760~1 000  $\text{cm}^{-1}$  波段,聚丙烯(PP)在两种环境下产生的挥发物的光谱与 4-甲基-2-戊烯-2-酮相类似,并且在 2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  波段,2,2,4-三甲基-己烷,5-甲基-2-己酮,2,2,4,6,6-五甲基-庚烷这三种气体的红外吸收光谱与聚丙烯在加热后

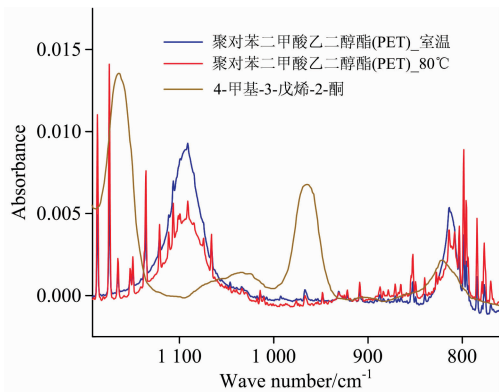


图 7 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在不同环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 7 The absorbance spectra of volatiles produced by polyethylene terephthalate (PET) in different environments

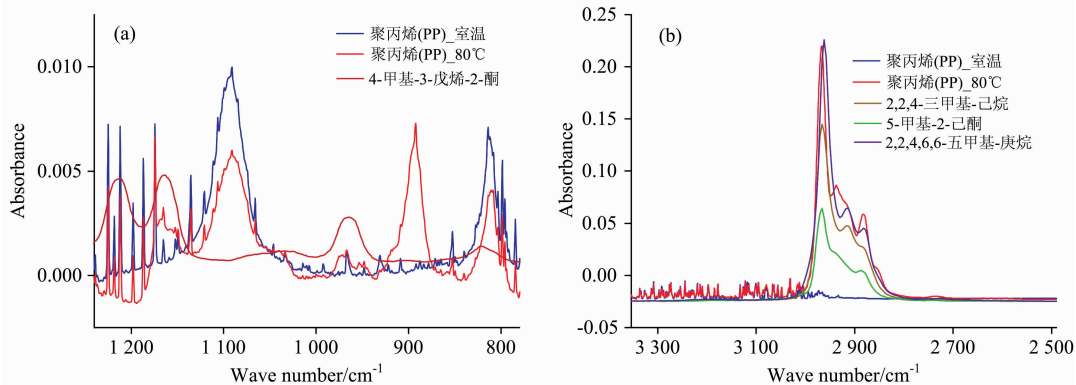


图 8 聚丙烯 (PP) 在不同环境下产生挥发物的吸光度图谱

Fig. 8 The absorbance spectra of volatiles produced by polypropylene (PP) in different environments

### 3 结 论

提出了一种长光程 FTIR 方法用于测定塑料挥发物的成分, 这种方法具有灵敏度高, 快速方便等特点。我们观测了 5 种塑料不同的挥发物, 它们的光谱特征都很明显。塑料会

挥发物产生的红外吸收光谱也具有相似性, 说明聚丙烯 (PP) 在加热后产生的挥发性气体中可能会含有 4-甲基-2-戊烯-2-酮, 2,2,4-三甲基-己烷, 5-甲基-2-己酮, 2,2,4,6,6-五甲基-庚烷这四种气体成分。

综合以上分析可知, 长光程傅里叶变换红外光谱法能够对不同成分的塑料在不同状态下产生的挥发物进行区分, 并且通过与 NIST 谱库中物质的红外光谱对比发现, 实验所测量的几种塑料产生的挥发物中可能含有乙酰丙酮, 4-甲基-2-戊烯-2-酮等, 其中聚丙烯所含的挥发物成分种类最丰富。本研究的主要目的是为了探究长光程傅里叶变换红外光谱法测量和区分塑料挥发物的能力, 所以只对温度变化条件下的塑料挥发物进行了研究, 而没有研究塑料挥发物的具体成分和挥发量, 对于定性定量的研究需要考虑更多的因素, 这都将在未来的研究中进行讨论。

在高温下进一步加速分解, 为此, 我们也观察了 5 种塑料在高温下挥发物的光谱的变化趋势并作了初步分析, 证实了本方法是一种有效的, 快速的, 连续的检测方法, 仪器结构清晰、简单, 可以建立一种连续监测系统, 实时的检测塑料挥发物的水平, 为环境保护提供一种可行的有效措施; 这种方法也可以进行遥测, 用于气体排放通量测量。

### References

- [ 1 ] Teuten E L, Saquing J M, Knappe D R, et al. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2009, 364(1526): 2027.
- [ 2 ] Thompson R C, Moore C J, Vom Saal F S, et al. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2009, 364(1526): 2153.
- [ 3 ] Desforges J-P W, Galbraith M, Dangerfield N, et al. Marine Pollution Bulletin, 2014, 79(1): 94.
- [ 4 ] Sun X, Liang J, Zhu M, et al. Environmental Pollution, 2018, 242: 585.
- [ 5 ] Liebmann B, Köppel S, Königshofer P, et al. Assessment of Microplastic Concentrations in Human Stool-Final Results of A Prospective Study, Environment Agency Austria, 2018, 10.13140/RG.2.2.16638.02884.
- [ 6 ] Schwabl P, Köppel S, Königshofer P, et al. Annals of Internal Medicine, 2019, 171(7): 453.
- [ 7 ] Royer S J, Ferron S, Wilson S T, et al. PLOS ONE, 2018, 13(8): e0200574.
- [ 8 ] Oppenheimer C, Francis P, Burton M, et al. Appl. Phys. B, 1998, 67: 505.
- [ 9 ] Whaley C, Yang H, Gong W, et al. Evaluating Canada's Air Quality Forecasting Model With FTIR Data From NDACC and TCCON, Sciencconf.org: irwg-tcccon-2017: 155425, 2017. 61.

[10] Dong D, Zhao C, Zheng W, et al. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 2585.

[11] Dasgupta P K, Genfa Z, Poruthoor S K, et al. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(22): 4661.

## Measurement of Volatile Compounds Released From Plastic Using Long-Optical-Path FTIR

WANG Run-yu<sup>1</sup>, DONG Da-ming<sup>1,2</sup>, YE Song<sup>1\*</sup>, JIAO Lei-zi<sup>1,2</sup>

1. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China

2. Beijing Research Center for Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China

**Abstract** In addition to degrading into microplastics in the natural environment, plastic products will pollute the environment, but also produce volatile organic compounds, which also cause huge pollution and harm to the environment. Therefore, the measurement of plastic volatiles is particularly important. At present, traditional volatile measurement methods, such as environmental mass spectrometry and chromatography, have disadvantages such as complex measurement processes, high cost, and inability to measure in real time. Therefore, there is a lack of a fast and effective measurement method for plastic volatiles. In this study, Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR Spectrometer) combined with White Cell was used to measure plastic volatiles. However, due to the limited sensitivity of extractive Fourier Transform Infrared Spectrometer, it is not easy to measure plastic volatiles. Therefore, in response to this problem, we try to improve the sensitivity of conventional Fourier transform infrared spectrometers through a long optical path gas cell to measure different types of plastic volatiles. In this research, we studied 5 kinds of plastic products, namely low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET), Polypropylene (PP), through the White cell with an optical path length of 20 m combined with a Fourier transform infrared spectrometer to achieve the observation of some of the volatile spectral characteristics. It is observed from the experiment that all types of plastics have two spectral absorption bands. Obvious spectral characteristics at  $800\sim 850$  and  $1\ 050\sim 1\ 150\ \text{cm}^{-1}$  respectively. In addition to polyethylene terephthalate (PET), the other four plastic volatiles also have obvious spectral absorption bands at  $2\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ . We further studied the volatiles produced by plastics under different temperature conditions. By analyzing the infrared spectra of the volatiles produced by plastics under different temperature conditions, we found that, except for low-density polyethylene (LDPE), the spectra differed significantly under the two temperature conditions. In addition, other types of plastic volatiles have relatively small differences in infrared spectra. This study proposes a new method for measuring plastic volatiles based on long optical path FTIR, which proves its effectiveness in measuring plastic volatiles. This method has the advantages of low measurement cost, continuous observation, real-time online, etc. Lays the foundation for continuous is online monitoring of plastic volatile emission flux.

**Keywords** Mid-infrared spectroscopy; Long optical path gas cell; Plastic volatiles; Fast measurement

(Received Oct. 11, 2020; accepted Feb. 2, 2021)

\* Corresponding author