

# 微塑料分析解决方案

Microplastic



# 前言

微塑料这一概念源自海洋生态环境研究,微塑料概念:直径小于 5 mm 的塑料碎片和颗粒,并形象地称之为“海洋中的 PM2.5”。研究显示,暴露在自然界中的大块塑料,在紫外线照射、海浪拍打、化学侵蚀等物理和化学因素作用下,会层层分解,由大变小,由小变微,从而形成了环境中的微塑料。微塑料作为一种新型环境污染物,对食品安全和人体健康构成潜在威胁。近年来,微塑料已成为全球海洋和海岸带环境中一种备受关注的新型污染物和研究热点。

2021 年联合国环境规划署发布的《从污染到解决方案:海洋垃圾和塑料污染全球评估》报告表明,塑料垃圾占据海洋垃圾的 85%,而且塑料垃圾量到 2040 年还将增加近两倍。这些塑料在环境中很难自然降解(其降解时间高达 20-500 年),从而成为环境中持久性污染物。每一分钟就有相当于一辆自卸卡车负载的塑料沉积在海洋里,随着消费和人口增长,这一数量只会增加。按照这种趋势发展下去,到 2050 年,海洋中的塑料会比鱼类更多。联合国数据显示,“多达 51 万亿微塑料颗粒,数量超过我们银河系的恒星 500 倍的海洋垃圾,正严重威胁着海洋生物。”同时,累积的塑料垃圾随着时间的推移,在风化、水力剪切以及生物体干扰下就会形成无数的微塑料颗粒,造成生态环境风险进一步加剧。最终,不同来源的微塑料进入海洋,或悬浮在海水中,或沉积到海底融入沉积物中,使得土壤环境和沉积物成为微塑料环境汇集的地方。微塑料具有复杂的物理化学性质,能改变其对生物体的迁移率或者毒性,因此,快速、高效地检测微塑料对于了解它的毒理和生态影响至关重要。

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学研究的热点。微塑料相关研究主要分为对环境的影响以及对人体健康的影响两大类,具体包括:环境微塑料的污染特征;源解析;环境微塑料的降解及表面变化;环境微塑料的环境迁移行为与预测模型;环境微塑料的生物积累、毒性效应和生态安全;微塑料与污染物的相互作用及健康风险等。

岛津充分发挥光谱、色谱、质谱仪器产品线齐全的优势,将 FTIR、FTIR-AIM、PY-GCMS、GC-MS/MS、LC-MS/MS、DIA-10 和 E DX 等机种在微塑料成分分析和污染物分析测试方面的应用进行了汇总,在此我们精心汇编了岛津《微塑料分析解决方案》,希望能对从事微塑料方面研究的从业人员有所帮助。

岛津企业管理(中国)有限公司  
分析中心

# 目 录

<b>第 1 章 相关法规 .....</b>	<b>1</b>
<b>第 2 章 微塑料分析解决方案 .....</b>	<b>4</b>
<b>第 3 章 应用数据 .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 成分鉴别 .....</b>	<b>7</b>
岛津红外显微镜 AIM-9000 分析瓶装水中微塑料 .....	8
岛津红外显微镜 AIM-9000 快速鉴别长江水中微塑料成分 .....	11
岛津红外显微镜 AIM-9000 分析海水中微塑料成分 .....	14
利用红外显微镜 AIM-9000 分析海洋及河流中的微塑料 .....	16
利用红外显微镜 AIM-9000 分析海洋生物体中采集的微塑料 .....	19
岛津红外显微镜定性分析土壤中的微塑料 .....	22
利用加热老化塑料谱库对微塑料进行定性分析 .....	27
红外拉曼一体式显微镜对紫外线降解塑料的评价 .....	30
化妆品中塑料微珠的定性定量分析 .....	34
<b>3.2 形貌和尺寸 .....</b>	<b>39</b>
使用红外拉曼一体式显微镜测试微塑料成分和尺寸 .....	40
iSpect DIA-10 动态颗粒图像分析系统和 AIM-9000 红外显微镜进行微塑料分析 .....	43
<b>3.3 污染物分析 .....</b>	<b>47</b>
Py-Screener 系统测定微塑料中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂 .....	48
PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物 .....	54
Py-GCMS 法测定海洋塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂 .....	58
使用热裂解-GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料 .....	62
通过 PY-GC/MS 对环境样品中的微塑料进行定量分析的自动化工作流程 .....	66
GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析微塑料吸附的有毒有害物质 .....	73
利用 FTIR 和 EDX 分析海洋垃圾中的微塑料 .....	79
<b>附录 检测方法及岛津仪器应对一览表 .....</b>	<b>85</b>

# 第 1 章 相关法规

塑料废弃和资源化过程中，塑料垃圾因处置不当或失控进入水环境，在环境和微生物协同作用下分解即成为微塑料污染。微塑料带来的环境问题引起全球的注意，全球也对塑料制品的使用制定了相应的目标和要求，同时各国及相关组织对微塑料也给出了相关标准。

## 一、中国

### (1)、禁塑令

1. 2008 年 1 月 8 日，国务院办公厅下发《关于限制生产销售使用塑料购物袋的通知》，从 6 月 1 日起，在全国范围内禁止生产销售使用超薄塑料袋，并实行塑料袋有偿使用制度。
2. 2010 年后，我国政府，欧盟，联合国环境署等都展开了对微塑料问题的研究和监控。
3. 2016 年，我国科技部启动国家重点研发计划“海洋微塑料监测和生态环境效应评估技术研究”项目；同年，我国生态环境部宣布将海洋微塑料纳入海洋环境常规监测范围，并通过《海洋生态环境状况公报》定期向公众公布监测结果。
4. 到 2020 年底，禁止生产和销售一次性发泡塑料餐具、一次性塑料棉签；禁止生产含塑料微珠的日化产品。
5. 到 2025 年底，全国范围邮政快递网点禁止使用不可降解的塑料包装袋、塑料胶带、一次性塑料编织袋。

### (2)、检测标准

1. 2017 年，辽宁省发布了地方标准《DB21/T 2751-2017 海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法》。
2. 2019 年，国家海洋局生态环境保护司关于印发《2016 年度海洋微塑料试点监测方案》的通知。
3. GB/T28018-2011 生物分解塑料垃圾袋。
4. DB44/T959-2011 可降解塑料规范第 2 部分可堆肥的完全生物分解塑料垃圾袋。
5. 2021 年，山东省地方标准《DB37/T 4323-2021 海水增养殖区环境微塑料监测技术规范》。
6. 2021 年，中华人民共和国国家标准《GB/T 40146-2021 化妆品中塑料微珠的测定》。
7. GH/T 1378-2022 农田地膜源微塑料残留量的测定。
8. 20XX 年，中华人民共和国国家生态环境标准《HJXXX-20XX 土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪（报批稿）》。

## 二、美国

1. 2016 年，美国要求禁止在美国生产和销售含有塑料微珠的洗护用品，包括洗面奶、沐浴乳、牙膏等，该法令已于 2017 年 7 月 1 日起正式生效。
2. 2020 年 3 月 19 日，美国加利福尼亚州的水资源管理委员会公布了饮用水中微塑料定义的草案。饮用水中的微塑料被定义为可能已经添加了化学添加剂或其他物质的固体聚合材料。它们是至少具有大于 1 且小于 5000 微米的二维颗粒。来自自然未经化学改性（非水解）的天然聚合物除外。目前该草案正公开征求意见，截止日期为 2020 年 4 月 24 日。

### 三、欧盟

1. 2018年10月，欧盟通过一次性塑料禁令，2021年将全面禁止。欧盟将从2020年开始每年减少3万6000吨“有意添加的”微塑料纤维和碎片—化妆品、洗涤剂、油漆、抛光剂和涂料，乃至建筑、农业和化石燃料业的产品。

2. 2020年1月1日，法国通过《能源转型促进绿色增长法》的禁塑部分法令，新法案对禁用一次性塑料产品、减少塑料污染等提出了量化目标，对全面禁用一次性塑料产品规划了路线图。

3. 2020年3月11日，欧盟委员会通过新版《循环经济行动计划》，将循环经济理念贯穿产品全生命周期，将塑料作为七个关键领域之一，将对包装、建筑材料和车辆等关键产品的塑料回收含量和废物减少措施制定强制性要求。

4. 2023年9月25日欧盟委员会依据欧盟化学品法规 REACH 采取措施限制故意添加到产品中的微塑料。根据新增的附件十七第七十八条规定：“合成聚合物微粒不得单独作为物质，或为实现某种特性而故意添加到混合物中（且添加浓度大于或等于0.01%（按重量计））投放市场。”

### 四、日韩

1. 2016年，日本化妆品行业协会(JCIA)呼吁其成员开始淘汰微塑料。目前，该协会超过1000家会员企业已经几乎全面淘汰了可冲洗产品里的塑料微珠。

2. 2018年6月，日本政府修订后的《海洋垃圾处理推动法案》，呼吁企业自愿“做出努力”来控制产品中微塑料的使用，减少微塑料排放到河流或海洋环境里。

3. 2019年3月31日，日本政府发布《塑料资源循环计划提案》。该提案以减少塑料使用、可以回收和再使用塑料为目标，主要希望通过采取措施到2020年前减少包括塑料微珠在内的微塑料的释放，促进与微塑料的使用、影响以及减少相关的调研。

4. 2020年6月30日，韩国环境署发布塑料限制新令，规定从6月30日起实行对废塑料(PET、PE、PP、PS)进口限制。

### 五、其它

联合国发布了“一次性塑料和微塑料的法律限制：国家法律和法规的全球审查”报告。该报告调查了全球192个国家，其中127个国家颁布了某种形式的国家法律法规限制一次性塑料和微塑料。这些法律、法规包括禁令、征税以及废物管理措施以加强处置、鼓励再利用和再循环，并推广塑料产品的替代品。

1. 截至2018年7月，在调查的192个国家中，有127个国家(约66%)通过了某种形式的法律来监管塑料袋。到目前为止，只有27个国家对塑料袋的制造和生产征税，而30个国家向消费者收取塑料袋费用。51个国家通过了立法要求，以实施与塑料袋相关的回收目标。

2. 27个国家通过法律颁布了某种形式的一次性塑料禁令——或者针对特定产品(如盘子、杯子、吸管、包装)、材料。29个国家已经对一次性塑料颁布了某种类型的税收，或者作为一种特殊的环境税、废物处理费或收费，或者以一次性塑料征收更高消费税的形式。63个国家颁布了生产者延伸责任(EPR)措施，如产品回收计划、押金退款以及废物收集和回收担保。

3. 截至2018年7月，全球192个国家中有8个国家(4%)通过国家法律或法规建立了具有法律约束力的微珠禁令。这些国家是加拿大、法国、意大利、大韩民国、新西兰、瑞典、英国和美国。同时，比利时、巴西、印度和爱尔兰已经提议在国家范围禁止微珠。欧洲联盟也已经开

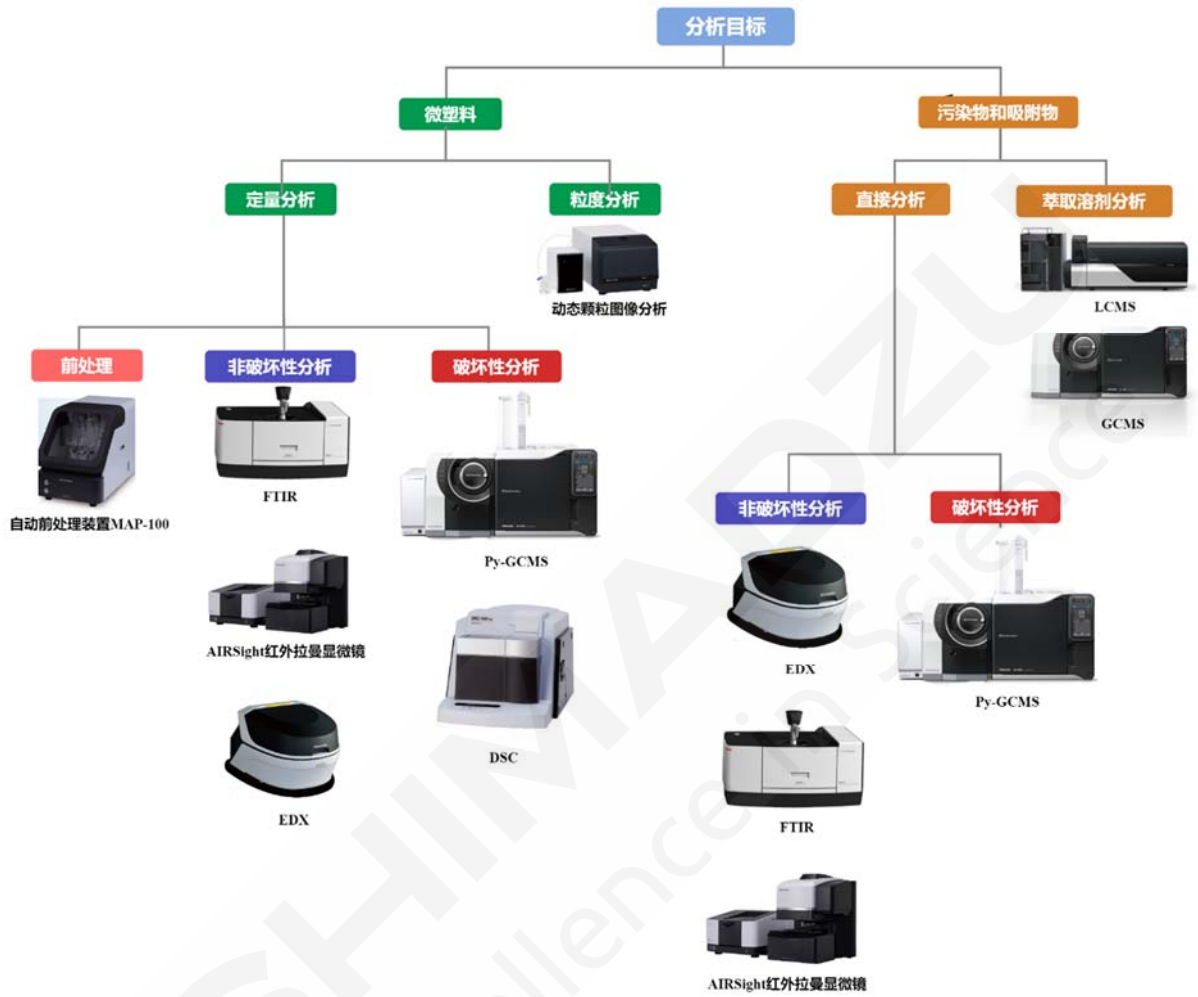
始限制消费者和专业使用产品中有意添加微塑料的过程。

4. 2018 年 6 月初，继全面禁止塑料袋后，肯尼亚政府宣布将在 2020 年 6 月 5 日前，在指定“保护区域”对所有一次性塑料制品实施禁令。

5. 2019 年 5 月公约第十四次缔约方大会审议通过巴塞尔公约塑料废物修正案，将不可回收和受污染的塑料废物列入公约受控范围。



## 第 2 章 微塑料分析解决方案



<p style="text-align: center;"><b>微塑料</b></p> <p style="text-align: center;">(材质定性、尺寸形貌、热稳定性)</p>	<p style="text-align: center;"><b>附着物</b></p> <p style="text-align: center;">(添加剂、污染物、重金属、毒性毒理)</p>
<div style="text-align: center;">  <p><b>傅立叶变换红外光谱仪 (IRSpirit)</b> 100<math>\mu</math>m 以上微塑料的定性分析</p> <p>在诸如微塑料的海洋废物的分析中，存在样品数量大，需要简单和快速测量的要求。 FTIR 可以快速确定其主要成分，它可以表征有机成分和部分无机成分。</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p><b>红外/红外拉曼一体式显微镜</b> 100<math>\mu</math>m 以下微塑料的定性分析及尺寸测试</p> <p>红外显微镜可以测试 10<math>\mu</math>m 的样品，红外拉曼一体式显微镜可以测试 5<math>\mu</math>m 的样品，还可以对微塑料同时进行红外和拉曼分析，灵敏度高，使用标准谱库可以对微塑料进行成分定性分析。</p> </div>	<div style="text-align: center;">  <p><b>Py-GCMS (热裂解 GCMS)</b> 有机化合物的分析</p> <p>热裂解气相色谱法 (Py-GC)是一种分析聚合物、塑料、橡胶、涂料、染料、树脂、涂层、纤维、木材等不溶性材料和聚合物的常规分析方法。由于样品是直接进样后进行色谱分离，所以在微量样品分析中，可以得到其他方法难以获得的详细信息。</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p><b>LC-MS/MS 有机化合物的分析</b></p> <p>LC-MS/MS 是分析痕量有机化合物的常用手段。由于其分析速度快、检测灵敏度高、检测化合物种类多而受到分析工作者的青睐。使用高选择性 MRM 模式开展测定，可以分析低至 fg/L 的痕量海洋有机污染物。</p> </div>



**示差扫描量热仪 (DSC)**  
**塑料成分比率分析**

差示扫描量热法 (DSC) 是指在程序控制温度下，测量样品热焓与温度 (或时间) 的函数关系的一种技术，它可以测量物质吸热或放热反应，可用于测定微塑料的热稳定性和分解温度等性质，从而可以确定其类型和组分比。



**动态粒子图像分析系统(iSpect DIA-10)**

微塑料粒子图像、形貌、数量浓度等的测试。



**荧光 X 射线分析装置 (EDX)**  
**分析无机元素成分**

X 射线管发出 X 射线照射样品，样品中所含的原子则向外发射原子特有的 X 射线。这种 X 射线被称为荧光 X 射线，各元素具有特定的波长 (能量)。因此，通过检测 X 射线的波长就能够进行定性分析。另外，荧光 X 射线的强度与浓度具有函数关系，检测每个元素 X 射线特征波长的 X 射线量就能进行定量分析。

## 第 3 章 应用数据

### 3.1 成分鉴别



常见塑料种类主要包括聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯醇 (PVOH)、聚碳酸酯 (PC)、聚甲基丙烯酸乙酯 (PEMA)、聚酯 (PES) 等。微塑料成分鉴别可以提供塑料污染的真实情况，通过分析水体、土壤和大气等环境中微塑料，可以了解不同环境中微塑料的含量和分布情况。有助于评估塑料污染的程度和范围，为制定相应的环境保护政策和措施提供科学依据。

# 岛津红外显微镜 AIM-9000 分析瓶装水中微塑料

**摘要：**红外显微镜可以对常规无法测试的微米级尺寸的小样品非常方便地进行测试。本文使用岛津自动化，高性能红外显微镜 AIM-9000 对瓶装饮用水中的微塑料进行了定性分析，为饮用水微塑料组分鉴定提供有力支持。

**关键词：** 红外显微镜 瓶装饮用水 微塑料 定性

水是生命之源，成人每天正常摄水量约1500 mL左右，各式各样的饮料及瓶装水为人体摄入足够量的水提供了简单直接方便的方式。微塑料在2004年被发现以来，在各种物品中检测到的报道层出不穷。瓶装饮用水也不能幸免。

科学研究已经证实，微塑料污染对海洋生物的生长、发育、躲避天敌和繁殖的能力皆有不同程度的影响。联合国粮食及农业组织（UN FAO）根据2017年对微塑料进行的调查指出，微塑料可能并不会对人类造成危害。因为，对于啮齿动物和狗来说，直径超过150微米的微塑料不会被吸收，而是通过粪便排出，因此90%被人体摄入的微塑料和纳米级的塑料颗粒应该不会被人吸收，但也有研究表明，直径小于20微米的塑料颗粒可以进入血液循环系统，并且在内脏中累积。至于它们是否会造成危害，还需要进一步的研究结果。这些微塑料通过海产品，瓶装饮用水等被人体摄入，虽然尚未有微塑料影响人体健康的直接证据，但微塑料本身降解速度慢，经过长期摄入和体内积累，势必会对健康带来潜在的危害。

微塑料相关标准提案也越来越多，美国、瑞典等国已经明令禁止销售含微塑料的化妆品。国内饮料行业也有计划推进相关的制标工作。本文使用岛津高灵敏度的AIM-9000对瓶装饮用水中的微塑料进行了定性分析，为微塑料组分鉴定提供有力支持。

## 1. 实验部分

### 1.1 实验仪器

岛津 IRTracer-100 和 AIM-9000 红外显微镜



图 1 红外显微系统 IRTracer-100+AIM-9000

### 1.2 分析条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

扫描次数：50

分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$

切趾函数：Happ-Genzel

检测器：MCT

### 1.3 样品

瓶装饮用水

### 1.4 样品前处理

用1 μm水相滤膜，抽滤瓶装水，干燥后取滤膜上异物，红外显微分析。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 红外显微镜下的异物照片（金刚石池压制后）

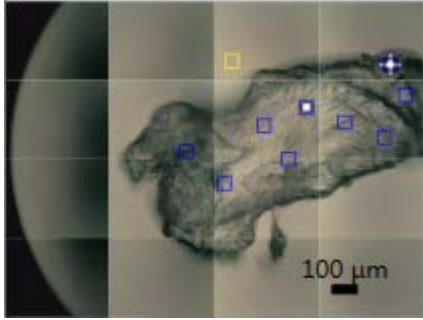


图 2 异物 1

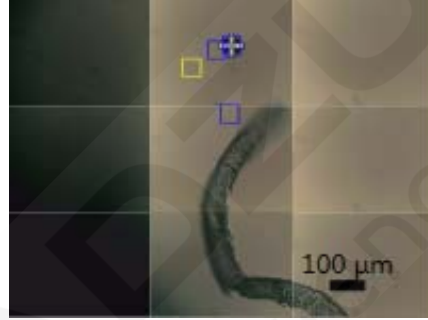


图 3 异物 2

### 2.2 异物 1 的红外显微测试谱图及检索结果

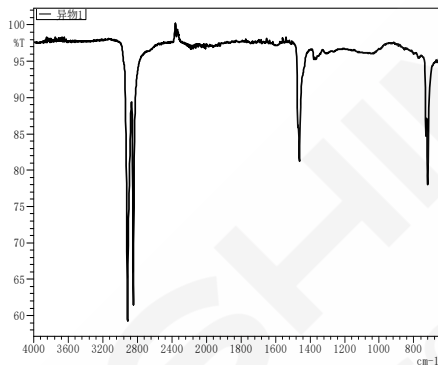


图 4 异物 1 的红外吸收光谱

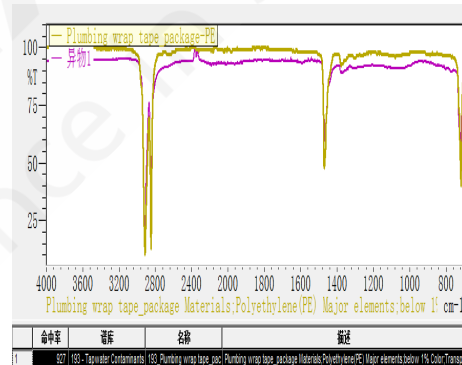


图 5 异物 1 的红外光谱检索结果

图5中紫色谱图为异物1的红外光谱，黄色谱图为Plumbing wrap tape package-PE(管道包装材料-聚乙烯；出自自来水异物谱库)的标准红外谱图，出峰位置及峰强度比值一致，可推断异物1为聚乙烯。

### 2.3 异物 2 的红外显微测试谱图及检索结果

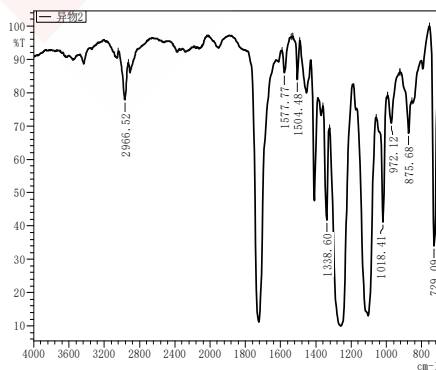


图 6 异物 2 的红外吸收光谱

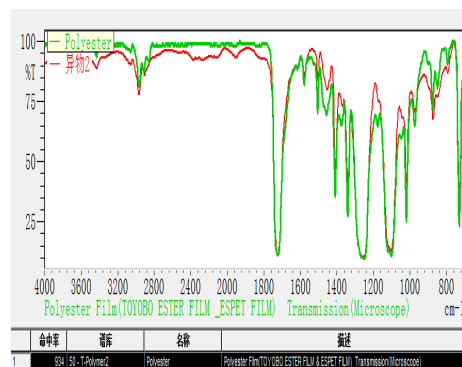


图 7 异物 2 的红外光谱检索结果

图7中红色谱图为异物2的红外光谱，绿色谱图为Polyester（聚酯）的标准红外谱图，出峰位置及峰强度比值一致，可推断异物2为聚酯。

### 3. 结论

使用岛津自动化地高性能红外显微镜 AIM-9000 对微塑料组分鉴定提供了有力支持，实验结果表明该饮用水中微塑料成分为聚乙烯 PE 及聚酯。微塑料形态各异，大小不一，岛津独特的大视野相机可以快速找到异物，软件可自动识别并对异物进行分析测试。



# 岛津红外显微镜 AIM-9000 快速鉴别长江水中微塑料成分

**摘要：**本文使用岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 对长江水中的微小塑料进行了定性分析，实验结果表明，该样品中的微塑料成分为聚丙烯和聚酯。红外显微镜具有高灵敏度，可以对常规无法测试的微米级别的小样品直接进行测试，测试方法简单快捷，为长江水中微塑料组分鉴定提供有力支持，对淡水水体微塑料研究提供有力依据。

**关键词：**微塑料 长江水 红外显微镜AIM-9000

本世纪初，微塑料污染最先是在海洋中被发现的，目前大部分关于微塑料污染的研究都集中在海洋。但是内陆环境，包括河流、湖泊甚至土壤中也都已经发现了微塑料的存在。根据多个模型研究估算的结果，每年大约有 41 万到 400 万吨左右的塑料碎片从河流输送到海洋，这其中会有很大一部分已经或者在各种外力的作用下将变成微塑料。微塑料种类很多，有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、涤纶等，数量和种类繁多。它们本身含有增塑剂，并能从环境中吸附有毒有害物质。当被鸟类、鱼类、底栖动物等生物摄食后，会损害生物的消化道，或刺激其胃肠组织产生饱胀感而停止进食，其所携带的有毒有害物质也会对生物产生不利影响。

使用岛津高灵敏度的 AIM-9000 对长江水中的微塑料进行了定性分析，对研究淡水水体中微塑料提供有力支持。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

岛津 IRTracer-100 和 AIM-9000 红外显微镜



图 1 岛津红外显微镜系统 AIM-9000

### 1.2 分析条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

切趾函数：Happ-Genzel

分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$

检测器：MCT

扫描次数：50

### 1.3 样品前处理

长江水样品经过前处理后，经滤膜过滤并在室温干燥后得到待测样品，取样品放到金刚石池上压平，使用红外显微镜进行透射测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 江水过滤后图片



图 2 待测微塑料样品

### 2.2 光学显微镜下照片

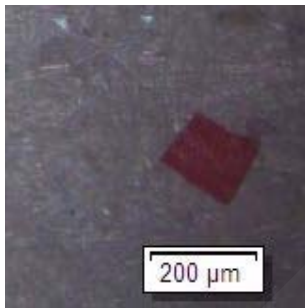


图 3 1#样品光学显微镜下图像

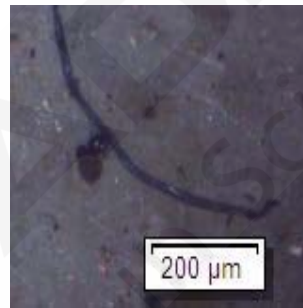


图 4 2#样品光学显微镜下图像

### 2.3 测定结果

#### 2.3.1 1#样品红外光谱图

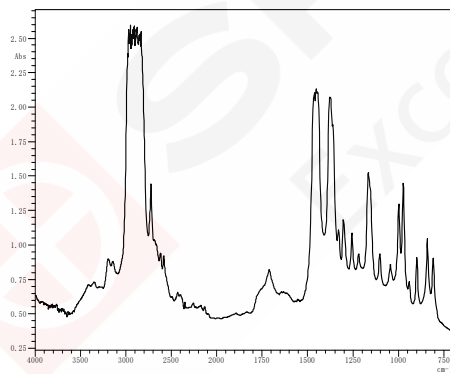


图 5 1#样品红外光谱图

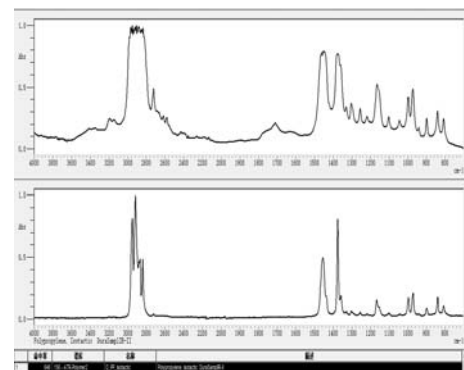


图 6 1#样品检索结果是聚丙烯

### 2.3.2 2#样品红外光谱图

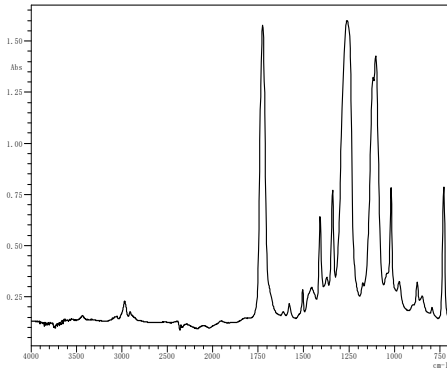


图 7 2#样品红外光谱图

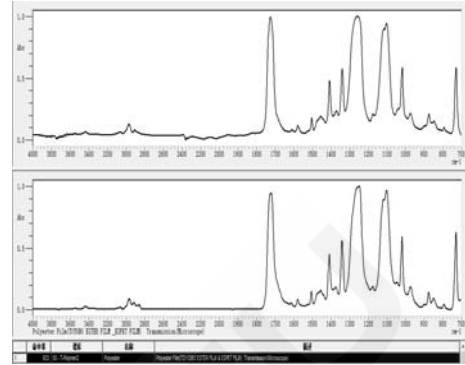


图 8 2#样品检索结果是聚酯

岛津红外显微镜 AIM-9000 具有 30000:1 的高灵敏度，全自动红外显微分析系统，能自动执行观察、定义测量位置、测量、鉴别结果，并提供高灵敏度结果。通过岛津全自动红外显微镜系统 AIM-9000 对长江水中的微小塑料进行定性分析，可以方便地进行测试并给出微塑料成分结果。实验结果表明，该长江水样品中的微塑料分别为聚丙烯和聚酯。

### 3. 结论

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学研究的热点。除了海洋环境，我国淡水水体的微塑料污染形势严峻，深入研究微塑料的分析方法和生物效应及作用机制，加强淡水水体的防治和监管工作已成为热点课题。本文使用岛津自动化地高性能红外显微镜 AIM-9000 对长江水中微塑料组分进行鉴定，实验结果表明该江水中微塑料有聚丙烯和聚酯类聚合物，为淡水水体微塑料研究提供了有力依据。

# 岛津红外显微镜 AIM-9000 分析海水中微塑料成分

**摘要:** 红外显微镜可以对常规无法测试的微小样品非常方便地进行测试。本文使用岛津自动化地高性能红外显微镜AIM-9000对海水中的微塑料进行了定性分析，为海水中微塑料组分鉴定提供有力支持。

**关键词:** 微塑料 海洋环境 海水 红外显微镜

2004年英国科学家在《SCIENCE》杂志上发表了关于海洋水体和沉积物中塑料碎片的论文，首次提出微塑料概念—直径小于5毫米的塑料碎片和颗粒，并形象地称之为“海洋中的PM2.5”。研究显示，暴露在自然界中的大块塑料，在紫外线照射、海浪拍打、化学侵蚀等物理和化学因素作用下，会层层分解，由大变小，由小变微，从而形成了环境中的微塑料；来源于洗涤剂、护肤品中的微塑料，以及工业原料中的微塑料和树脂颗粒。海洋中的微塑料主要有聚氨酯、聚苯乙烯、透明塑料、有色塑料、玻璃纤维等，数量和种类繁多。最终，不同来源的微塑料进入海洋，或悬浮在海水中，或沉积到海底融入沉积物中。科学研究已经证实，海洋中的微塑料污染对海洋生物的生长、发育、躲避天敌和繁殖的能力皆有不同程度的影响。对于人类而言，这些微塑料通过海产品（海盐、海鲜）来到餐桌上，虽然尚未有微塑料影响人体健康的直接证据，但微塑料本身降解速度慢，经过长期摄入和体内积累，势必会对健康带来潜在的危害。

本文使用岛津高灵敏度的 AIM-9000 对海水中的微塑料进行了定性分析，为微塑料组分鉴定提供有力支持。

## 1. 实验部分

### 1.1 实验仪器

岛津 IRTracer-100 和 AIM-9000 红外显微镜



图 1 岛津红外显微镜系统 AIM-9000

### 1.2 测试条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

切趾函数：Happ-Genzel

分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$

检测器：MCT

扫描次数：50

### 1.3 样品前处理

海水样品经过一系列前处理后，经滤膜过滤并在室温干燥后得到待测样品颗粒；直接取样品颗粒，金刚石池上压平，使用红外显微镜进行透射测试。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 江水过滤后图片



图 2 待测样品图像

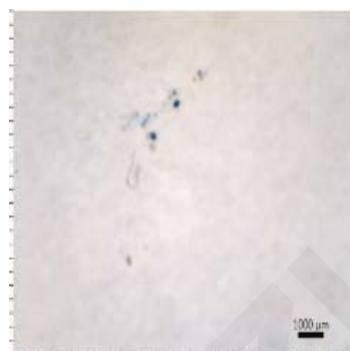


图 3 红外显微镜大视野相机下图像

### 2.2 显微镜下照片



图 4 颗粒样品显微镜下图像

### 2.3. 测定结果

#### 2.3.1 颗粒样品红外光谱图

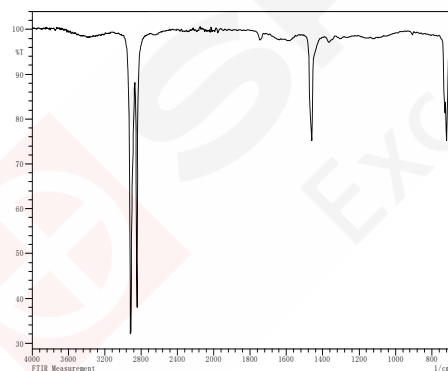


图 5 样品红外光谱图

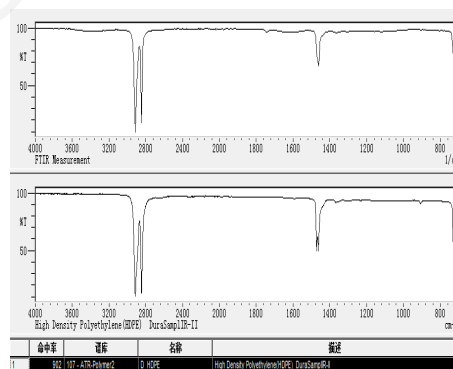


图 6 样品检索结果是聚乙烯

## 3. 结论

微塑料污染及其生态效应已成为全球环境科学研究的热点。微塑料随海流漂流无国界，溯源追责非常困难。因此，建立快速高效的微塑料分析监测方法不仅能为我国的微塑料污染研究提供技术支持，也有助于我国在今后相关国际法规的制定处于有利地位。本文使用岛津自动化高性能红外显微镜 AIM-9000 对微塑料组分鉴定提供了有力支持，实验结果表明该海水中微塑料为聚乙烯 (Polyethylene)。

# 利用红外显微镜 AIM-9000 分析海洋及河流中的微塑料

**摘要：**大小在几微米到几毫米左右的细微的塑料称为微塑料。近年来，该微塑料对沿岸以及海洋的生态系统造成不良影响，甚至可能会潜在地波及到人类健康，这作为海洋环境问题已经成为了世界性课题。鉴于这个问题，日本正在调查近海地区和从日本到南极沿海地区微塑料和有害化学物质如多氯联苯的分布。此外，政府还呼吁企业停止在个人护理产品如磨砂膏中添加微塑料。

**关键词：**微塑料 海洋及河流 红外显微镜

微塑料分类为一次和二次。一次微塑料指在工业用研磨剂和洗涤剂等中作为原料使用的物质，经常使用聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）。另一方面，二次微塑料指较大的塑料产品在紫外线等外部因素的影响下微细化至 5mm 以下的大小，对象包括多种塑料。擅长有机化合物的定性的傅立叶变换红外分光光度计（FTIR）适合于微塑料的分析。在样品尺寸为 100 $\mu$ m 以下的比较微小的情况下，红外显微镜有效。本文介绍使用红外显微镜对一次以及二次微塑料进行分析的事例。

## 1. 实验部分

红外显微镜系统能通过筛孔将红外光缩小至指定的大小，灵敏度较高地获得微小部位的信息。仪器图片如图 1 所示。



图 1 岛津 IRTracer-100 和 AIM-9000

## 2. 测试结果

### 2.1 一次微塑料的定性分析

模仿洗涤剂中包含的一次微塑料制作样品并进行了测定。首先，将包含微塑料的洗涤剂溶于水，进行几次过滤取出微塑料。滤纸收集的微塑料的实体显微镜图像如图 2 所示。从滤纸上采集 1 个微塑料，在金刚石压延后，通过红外显微透法进行了测定。测定样品的图像如图 3 所示，测定条件如表 1 所示，测定结果如图 4 所示。可知微塑料是聚苯乙烯（PS）。

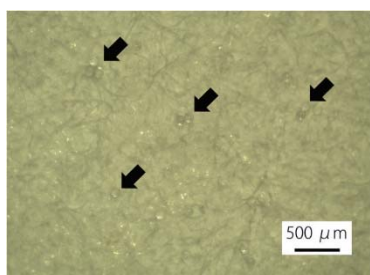


图2 滤纸上的微塑料（黑色箭头的部位）

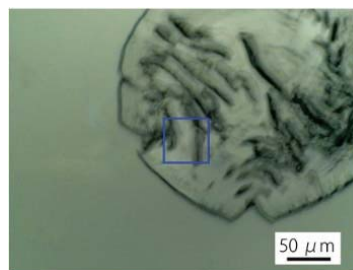


图3 测定样品

表1 测定条件

装置	IRTracer-100、AIM-9000
分辨率	8 cm <sup>-1</sup>
扫描次数	40
切趾函数	Sqr-Triangle
光斑大小	50 μm×50 μm
测定间隔	50 μm
测绘范围	1800 μm×2600 μm
检测器	MCT

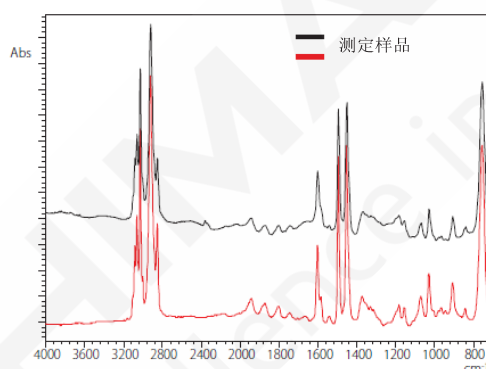


图4 测定结果

## 2.2 二次微塑料的分析

模仿海洋、河流中的二次微塑料制作样品并进行了测定。首先，将水中分散的微塑料向聚四氟乙烯（PTFE）制的滤纸吸引过滤，并收集。PTFE 在 1200cm<sup>-1</sup>附近以外没有红外吸收，利用透射法对滤纸收集的样品进行测定时很方便。为了对滤纸收集的较多微塑料进行定性，利用红外显微透射法进行了分析。滤纸收集的微塑料的实体显微镜图像如图 5 所示，测定条件如表 2 所示，测定结果如图 6(a)~(c)所示。另外，将未附着样品的 PTFE 制滤纸部分作为了背景。

该微塑料被判别为聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯。图 6(a)~(c)是在各成分使用特征性峰值（PE: 718 cm<sup>-1</sup>（CH<sub>2</sub> 面外变角振动）、PP: 2839 cm<sup>-1</sup>（CH<sub>2</sub> 伸缩振动）、PET: 1724 cm<sup>-1</sup>（C=O 伸缩振动））的补正高度值（从底线开始的峰值高度）进行着色的结果。红色表示成分多的部位，绿色表示少的部位。在图 6(a)~(c)的区域中具有代表性的红外光谱如图 7 所示。

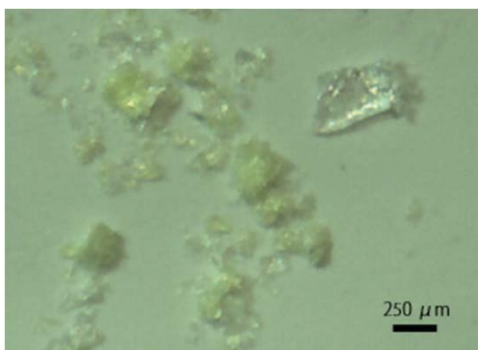


图 5 滤纸上的微塑料

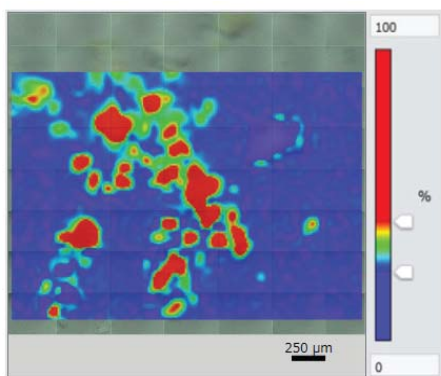


图 6 (a) PE 的分布 (718  $\text{cm}^{-1}$  峰值的校正高度值)

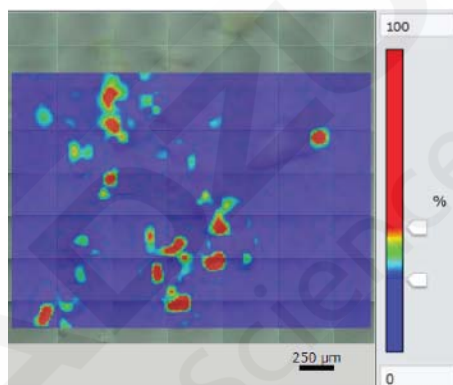


图 6 (b) PP 的分布 (2839  $\text{cm}^{-1}$  峰值的校正高度值)

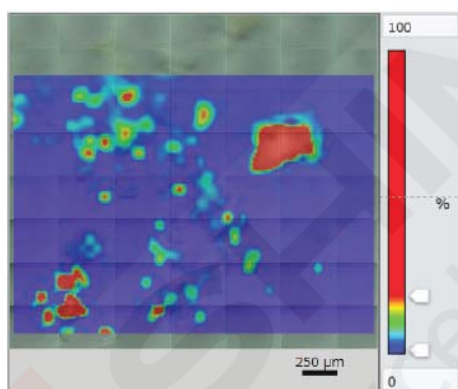


图 6 (c) PET 的分布 (1724  $\text{cm}^{-1}$  峰值的校正高度值)

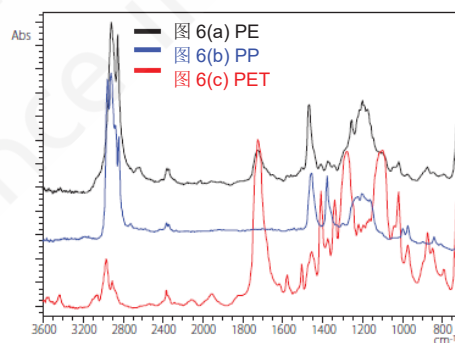


图 7 在图 6 (a)~(c) 的区域中具有代表性的红外光谱

### 3. 结论

能通过红外显微镜 AIM-9000, 对从洗涤剂中取出的、或由滤纸收集的微塑料进行定性、测绘分析。微小的样品也能高灵敏度地测定, 通过并用标准配备的丰富的库, 能迅速地进行检查。

## 利用红外显微镜 AIM-9000 分析海洋生物体中采集的微塑料

**摘要：**微塑料等海洋垃圾导致的污染已经成为严重的问题，世界各地的科学家正在针对海洋生物蓄积的微塑料展开调查，以查明。海洋垃圾的影响正在通过食物链蔓延到栖息于不易受到污染的海域的生物，包括生活在北冰洋的北极鳕鱼、栖息于深海中的端足类深海虾等生物在内。另外，在极地的冰层中也发现了微塑料。

**关键词：**微塑料 海洋生物体 红外显微镜

英国的纽卡斯尔大学和荷兰的瓦赫宁根海洋研究所已经从各种生物的胃内中分离出约100  $\mu\text{m}$ 的微塑料，对海洋垃圾的影响展开调查。图1 所示为海洋调查的情形。本文介绍使用红外显微镜对北极鳕鱼以及深海虾收集的微塑料进行分析的事例。

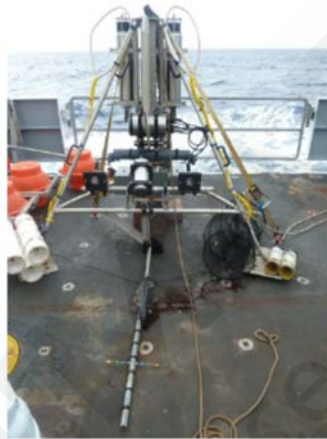


图1 海洋调查的情形

### 1. 测定预处理与测定试样

微塑料的分析需要注意对试样造成的二次污染。如果直接接触，皮脂和灰尘有附着到试样中的可能。同时，需要注意不要让衣服的微纤维以及漂浮于空气中的微小物体附着到试样上。如果试样受到了污染，需要使用有机溶剂、水等去除蛋白质等残留物。但是，在使用有机溶剂时，需要注意试样本来的信息也有损失的可能。本文使用不会对试样造成影响，并且可以去除有机性附着物的氢氧化钾水溶液对试样进行了清洗。

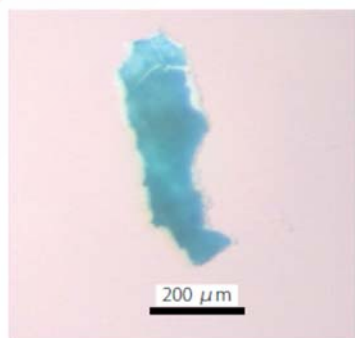


图2 从北极鳕鱼中采集的微塑料

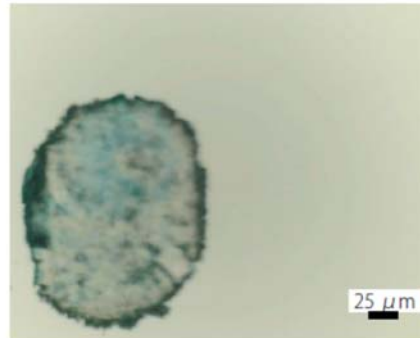


图3 从深海虾中采集的微塑料

## 2. 使用装置和测定条件

红外显微镜适合用于几十 $\mu\text{m}$ ~几百 $\mu\text{m}$ 大小的塑料微粒的分析。在这里，使用图4所示的傅立叶变换红外分光光度计IRTracer-100和红外显微镜AIM-9000进行了分析。测定条件如表1所示。



图4 傅立叶变换红外分光光度计IRTracer-100和红外显微镜AIM-9000

表1 测定条件

装置	IRTracer-100、AIM-9000
分辨率	$8\text{ cm}^{-1}$
扫描次数	100次 (图2)、50次 (图3)
切趾函数	Happ-Genzel (图2)、Sqr-Triangle (图3)
检测器	MCT
光阑尺寸	$25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ (图2) $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ (图3)

## 3. 测定结果

从图2所示的北极鳕鱼中采集的蓝色的微塑料使用显微ATR法进行了测定，从图3所示的深海虾中采集的微塑料使用金刚石池进行挤压后，通过显微透光法进行了测定。前者的测定结果如图5所示，后者的测定结果如图6所示。

由图5可知，从北极鳕鱼中采集的微塑料的主要成分是PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯树脂），含有添加剂KAOLIN（硅酸铝）。PMMA重量轻，牢固性好，具有出色的耐候性、耐水性、耐冲击性等特点，是一种广泛应用于百货和日用品的树脂。

由图6可知，从深海虾采集的微塑料是PE（聚乙烯）、 $\text{CaCO}_3$ （碳酸钙）、KAOLIN（硅酸铝）的混合物。PE是一种广泛应用于包装材料、容器等的非常常用的树脂。作为微塑料也经常被检测出来。

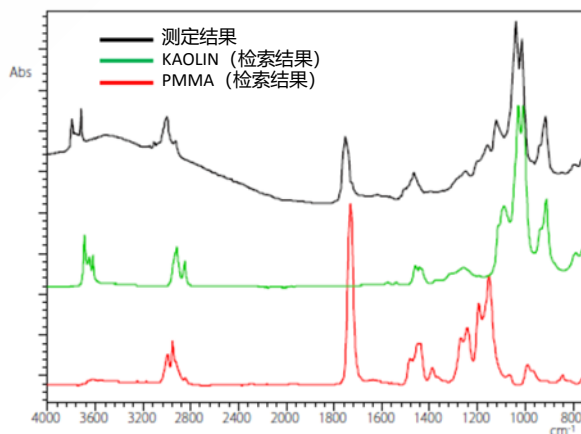


图5 从北极鳕鱼中采集的微塑料的测定结果

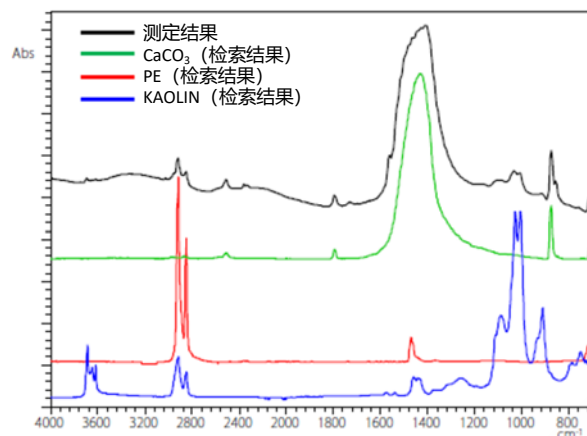


图6 从深海虾中采集的微塑料的测定结果

#### 4. 结论

在本文中，我们对从北极鳕鱼和深海虾的体内收集的微塑料进行了分析。这些生物均栖息在人类造成的海洋污染不易影响到的海域，但很明显已经受到了微塑料的影响。在分析几十~几百 $\mu\text{m}$ 的塑料微粒时，通过利用可对有机物和部分无机物进行定性的红外显微镜，可以迅速地确认其树脂成分和添加剂成分。

# 岛津红外显微镜定性分析土壤中的微塑料

**摘要：**红外显微镜可以对常规无法测试的微小样品进行测试，非常适合微塑料定性分析。本文参考中华人民共和国国家生态环境标准 HJXXX-20XX 《土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪（报批稿）》，使用岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 对土壤中的微塑料进行了定性分析，为土壤微塑料组分鉴定提供有力支持。

**关键词：**微塑料 土壤 红外显微镜

研究显示，暴露在自然界中的大块塑料，在紫外线照射、海浪拍打、化学侵蚀等物理和化学因素作用下，会层层分解，由大变小，由小变微，从而形成了环境中的微塑料。最终，不同来源的微塑料进入海洋，或悬浮在海水中，或沉积到海底融入沉积物中，使得土壤环境和沉积物成为微塑料环境汇集的地方。作为一种新型环境污染物，微塑料可在土壤中存在数年到数百年，并在物理、化学与生物等多因素的相互作用下，发生不同尺度的迁移、转化，对土壤理化性质、微生物群落、土壤动植物生长等产生不利影响，损害土壤健康，影响农业生产和农产品质量，对食品安全和人体健康构成潜在威胁。因此，快速、高效地检测微塑料对于了解它的毒理和生态影响至关重要。

本文参考中华人民共和国国家生态环境标准 HJXXX-20XX 《土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪（报批稿）》，使用岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 对土壤中的微塑料进行了定性分析，为土壤微塑料组分鉴定提供有力支持。

## 1 实验部分

### 1.1 原理

土壤样品经碘化钠浮选、芬顿试剂消解、密度分离后提取。分离提取后的待测样品在体视显微镜下观测尺寸、形态、颜色等物理特征，使用傅立叶变换显微红外光谱仪检测成分。

### 1.2 仪器

岛津 AIM-9000 红外显微镜



图 1 岛津红外显微镜系统 AIM-9000

### 1.3 测试条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

扫描次数：50

分辨率：8  $\text{cm}^{-1}$

切趾函数：Happ-Genzel

## 1.4 样品

土壤样品

## 1.5 样品的采集和制备

按照HJ/T 166-2004的相关规定进行样品采集。采集的样品宜用铝箔自封袋保存。除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），按照HJ/T 166-2004的相关规定进行样品风干。样品风干后，采用陶瓷研磨杵或木锤将土壤样品压碎至全部通过5 mm不锈钢土壤筛，混匀后的样品装于铝箔自封袋中，样品一份用于测定干物质含量，另一份用于制备试样。

## 1.6 样品前处理

按照 HJXXX-20XX 《土壤和沉积物 微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱仪（报批稿）》中 7.4 样品分离提取部分，分别对样品进行浮选、过滤、消解、密度分离、过滤收集。

## 1.7 测试

将收集到的疑似微塑料的目标物，随机挑取三个，使用傅立叶变换显微红外光谱仪进行化学成分鉴定，将检测目标物的红外光谱图和相应红外光谱谱图库的标准图谱进行一致性比对。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 1#样品

#### 2.1.1 样品红外显微镜下图片，微米级别尺寸



图 2 1#样品显微镜下照片

#### 2.1.2 红外谱图

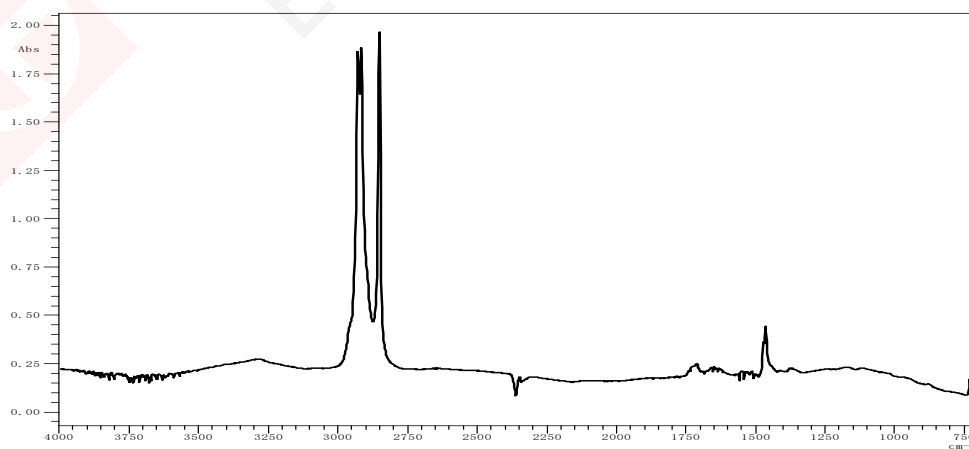


图 3 1#样品红外谱图

### 2.1.3 和标准谱图比对

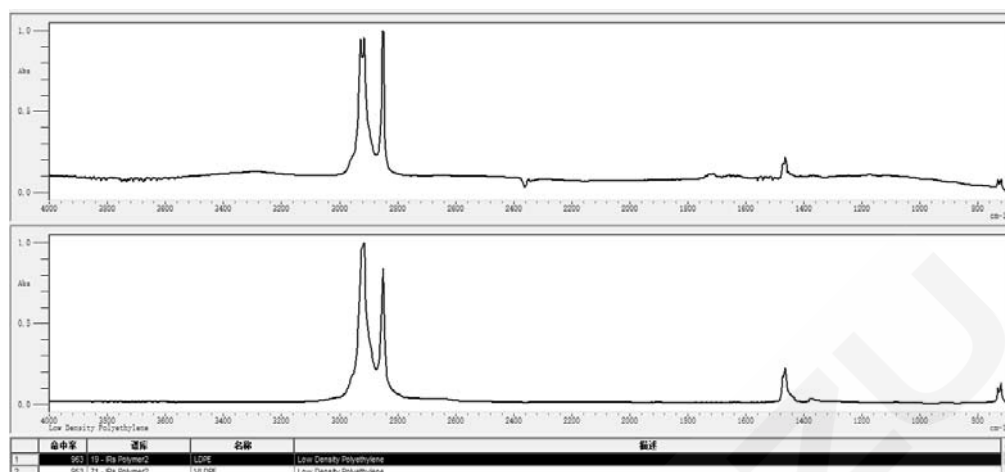


图 4 1#样品谱图检索结果

土壤中该微塑料主要成分为聚乙烯。

### 2.2 2#样品

#### 2.2.1 样品红外显微镜下图片，微米级别尺寸

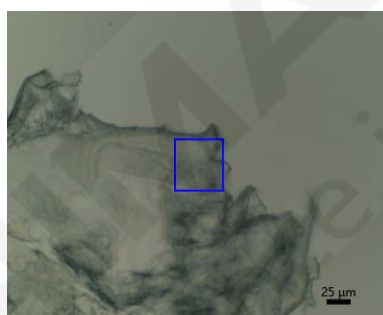


图 5 2#样品显微镜下照片

#### 2.2.2 红外谱图

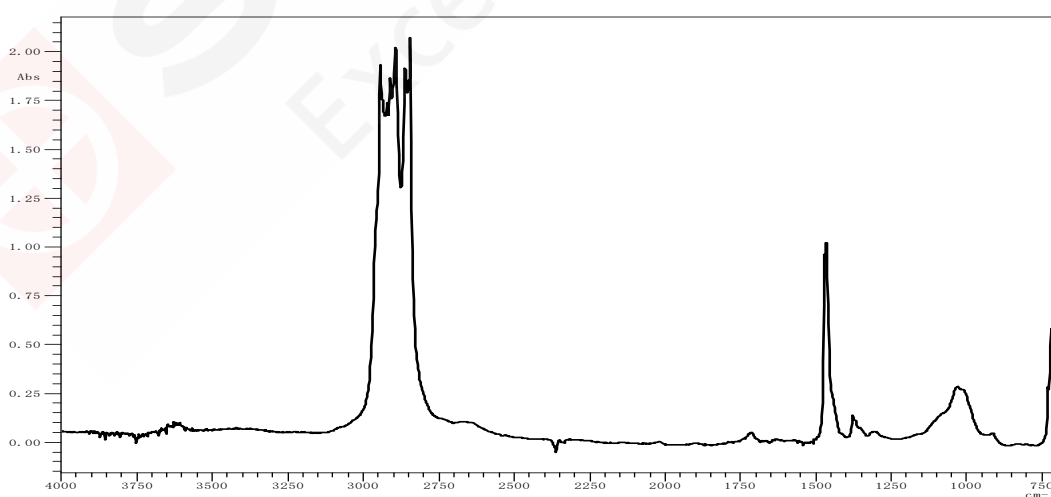


图 6 2#样品红外谱图

### 2.2.3 和标准谱图比对

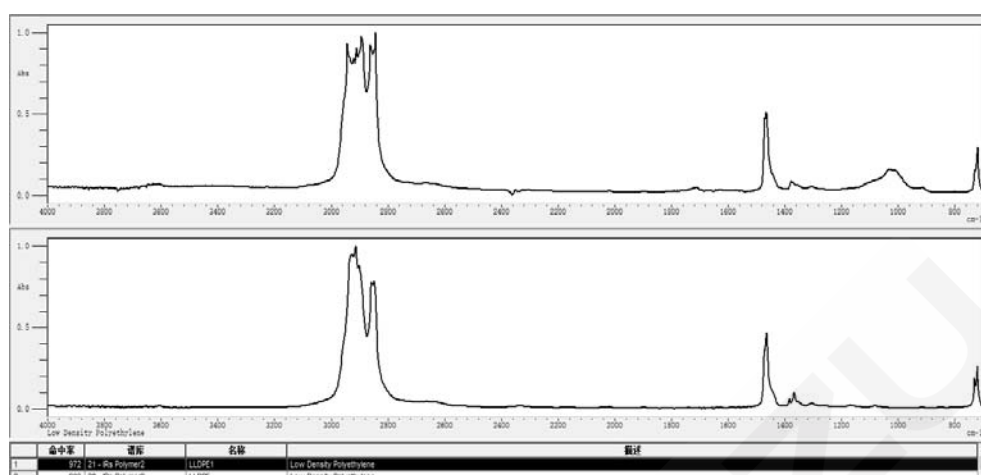


图 7 2#样品谱图检索结果

土壤中该微塑料主要成分为聚乙烯。

### 2.3 3#样品

#### 2.3.1 样品红外显微镜下图片，微米级别尺寸



图 8 3#样品显微镜下图片

#### 2.3.2 红外谱图

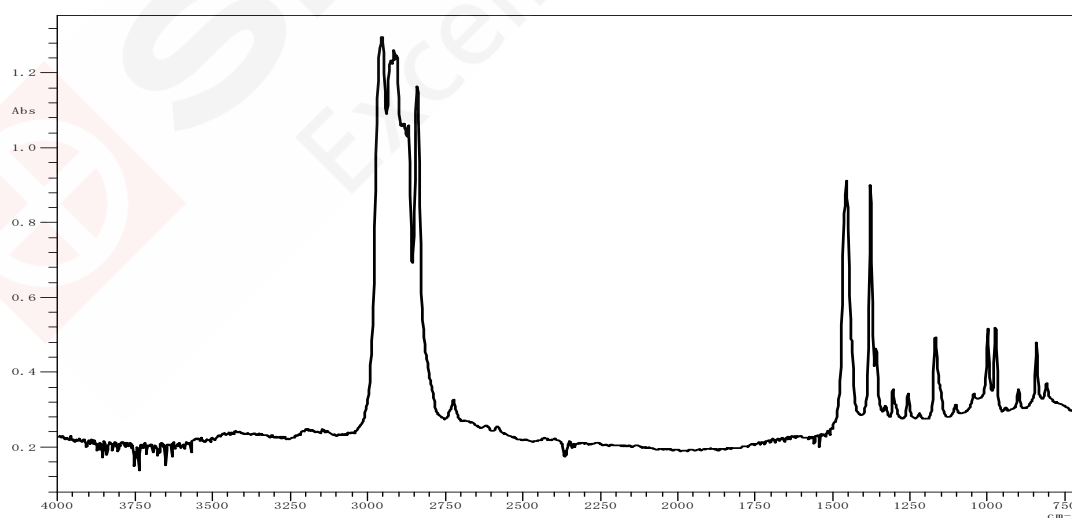


图 9 3#样品红外谱图

### 2.3.3 和标准谱图比对

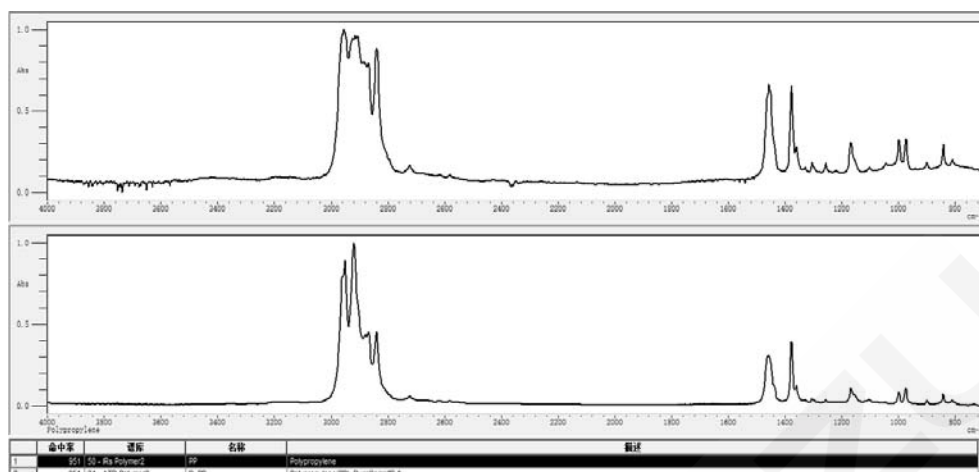


图 10 3#样品谱图检索结果

土壤中该微塑料主要成分为聚丙烯。

## 2.4 结果讨论

土壤样品参考标准处理完成之后，随机挑取三个收集的疑似微塑料，使用岛津全自动红外显微镜系统 AIM-9000 进行测定，结果表明该土壤中随机选取的三个微塑料分别为聚乙烯、聚乙烯和聚丙烯。

## 3. 结论

微塑料是一种全球性的环境污染物，它们不仅存在于水相环境中，也广泛分布于土壤环境中，土壤中的微塑料可能会对土壤质量、作物生长、土壤生物等产生不利的影响。快速、高效地检测微塑料对于了解它的毒理和生态影响至关重要。岛津自动化的高性能红外显微镜 AIM-9000 检测出该土壤样品中微塑料含有聚乙烯和聚丙烯，对土壤中微塑料组分鉴定提供有力科学数据支撑。

# 利用加热老化塑料谱库对微塑料进行定性分析

**摘要:** 傅立叶变换红外光谱仪被广泛应用于河流排放的塑料的定性分析等，但是环境中很多的微塑料因为紫外线照射而出现老化变化，使用FTIR的标准数据库分析时，可能无法完全匹配。本文使用岛津FTIR和加热老化的塑料库对微塑料进行了定性分析，可以快速分析老化塑料材质。

**关键词:** 加热老化塑料库 微塑料 定性分析

我们将大小为几微米到5毫米的微小塑料称为微塑料。近年来，微塑料作为可能对沿岸以及海洋的生态系统造成不良影响，进而对人类健康造成潜在影响的海洋环境问题，已经成为世界性的课题。为了保护地球环境，需要尽快采取应对措施，在确定微塑料的来源、研究改善措施的过程中，需要使用各种分析手段。

微塑料可以分为一次微塑料和二次微塑料两种。一次微塑料是指在工业用研磨剂、洗涤剂中作为原料使用的塑料，常用的材质有聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）。二次微塑料是指大块塑料产品因为紫外线照射等外界因素影响而变成5mm以下大小的塑料，涉及多种塑料。

本文使用岛津FTIR和加热老化的塑料库对微塑料进行了定性分析，快速分析老化塑料材质。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

岛津小巧型 IRSpirit 傅立叶变换红外光谱仪和金刚石晶体 ATR 附件



图 1 IRSpirit 和 ATR 附件的外观

### 1.2 测试条件

波长范围：4000~700  $\text{cm}^{-1}$

分辨率：4  $\text{cm}^{-1}$

扫描次数：40

切趾函数：Happ-Genzel

检测器：DLATGS

### 1.3 测试样品

在海岸采集的形状不同，颜色各异的微塑料



图2 在海岸采集的微塑料

### 1.4 加热老化塑料库建立

加热老化塑料数据库收录了13种塑料的未加热和在200°C~400°C条件下加热老化的数据。由热或者光能引起碳氢键的氢解离，形成碳自由基开始，塑料便开始老化。当氧与自由基反应时，在一个链反应中，形成额外的自由基和离解，并通过成对的自由基之间的键合形成惰性物质。伴随着分子的分裂和交联，塑料老化。紫外线老化和热老化进度方面存在较大的差异，但影响老化进度的因素基本相同。在红外光谱中出现的变化通常也是相同的，因此热老化塑料数据库很多情况下可以用于鉴定紫外线老化的微塑料。

图3所示为用紫外线照射过的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）树脂的红外光谱图，图4所示为加热过的ABS树脂的红外光谱图。可以看到，无论哪种方式老化，ABS树脂红外光谱图都会出现OH基团和C=O基团的伸缩振动的峰，表明该树脂因为紫外线或加热而发生了氧化老化。

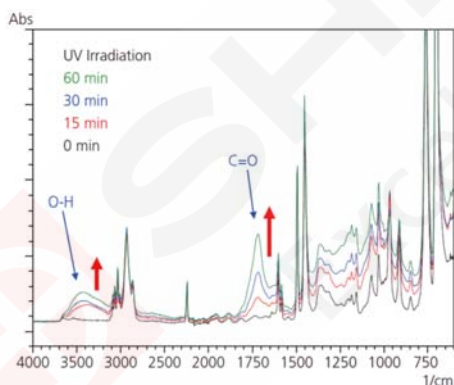


图3 紫外线照射过的ABS树脂的红外光谱图

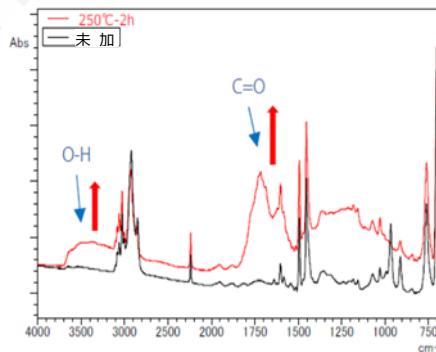


图4 加热过的ABS树脂的红外光谱图

## 2. 测定结果

在从海岸采集的微塑料中，测定了大小为5mm以下的样品。样品图像和测定结果如图5、6所示。在图5的白色微塑料中，从加热老化塑料数据库中发现了在200°C条件下加热4小时的聚丙烯（PP），在图6的红色微塑料发现了在200°C条件下加热2小时的聚乙烯（PE）。可以推断两种微塑料均由紫外线照射导致的氧化老化。

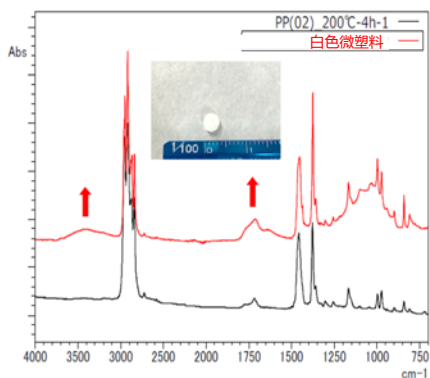


图5 白色微塑料数据库检索结果

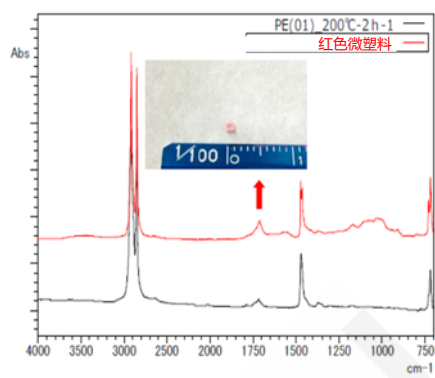


图6 红色微塑料数据库检索结果

### 3. 结论

使用岛津小巧型傅立叶变换红外光谱仪IRSpirit测定了在海岸采集的微塑料。采用ATR法可以简便地进行测定。另外，通过使用本公司独有的加热老化塑料数据库，可以迅速鉴定老化的微塑料。如果希望采用更加可靠的方法进行鉴定，建议测定通过照射紫外线使之老化的塑料，并和实际样品进行比较。

#### 参考文献

- 山野井博. (2007) 《高分子材料的老化、变色机制及其稳定化技术,》材料寿命学会刊物, 19 (3), 103~108  
 冲庆雄. (1973) 《塑料材料的老化,》金属表面技术, 24 (4), 229~238

# 红外拉曼一体式显微镜对紫外线降解塑料的评价

在拉曼光谱中，散射强度与激发波长的四次方成反比（瑞利散射定律）。因此，拉曼信号强度取决于激光器的波长。通常使用较短的波长获取更强的信号强度，但也可能导致荧光。样品吸收了来自短波激光器的紫外可见光时产生的荧光可以掩盖较弱的拉曼信号。在这种情况下，诱导较少荧光的长波激光器可以减少荧光的影响。AIRsight 红外拉曼一体式显微镜（见图 1）有 532 nm 和 785 nm 激光器作为标准配置，用户可以选择最适合样品的激光波长。本文介绍了 AIRsight 使用拉曼的两种激光器评估紫外线降解塑料的测量结果。当通过 FTIR 光谱法进行评价时，已知塑料因 UV 辐照而受损时，塑料的光谱形状会发生改变

## 1. 实验部分

### 1.1 实验仪器



图 1 IRTracer-100 (左) 和 AIRsight (右)

### 1.2 实验条件

仪器	IRTracer-100、AIRsight	仪器	RF-6000
测定次数	10	激发波长	532 nm/380 nm
曝光时间	5 sec	荧光波长范围	545~700 nm/400~700 nm
物镜	50x	采样间隔	1.0 nm
激发波长	532 nm, 785 nm	扫描速度	600 nm/min
检测器	CCD	狭缝宽	Ex 3.0 nm, Em 5.0 nm
		灵敏度	低

### 1.3 样品

本次测量所用塑料为尼龙（聚酰胺：PA）、聚乙烯（PE）和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）。图 2 显示了 UV 辐照前（未辐照）和 UV 辐照后的测量样品。



图 2 样品照片

## 2. 测定结果

### 2.1 PA 测定结果

图 3 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照前的 PA 样品的拉曼光谱。尽管 532 nm 激光条件下仍可识别出信号峰（图 3 中的黑线），但由于荧光的影响，基线略微升高。相比之下，使用 785 nm 激光获得的光谱（图 3 中的红线）中，基线没有升高。值得注意的是，与 785 nm 激光相比，使用 532 nm 激光可以测量更宽范围的波数，在 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  波数范围内产生信号的羟基 (-OH)、亚氨基 (-NH) 和氨基 (-NH<sub>2</sub>) 能够检测到。

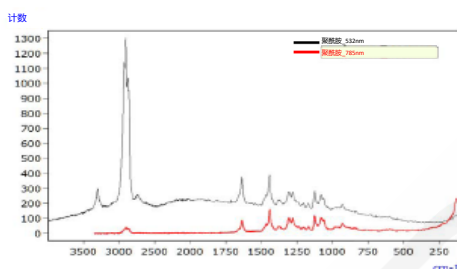


图 3 辐照前 PA 的拉曼光谱

图 4 显示了 532 nm（黑线）和 785 nm（红线）激光条件下辐照后的 PA 样品的拉曼光谱。受荧光的影响，532 nm 激光条件下产生了非常高的基线，信号峰难以辨别。相比之下，使用 785 nm 激光获得的光谱中几乎没有受荧光的影响，并且具有易于识别的信号峰。

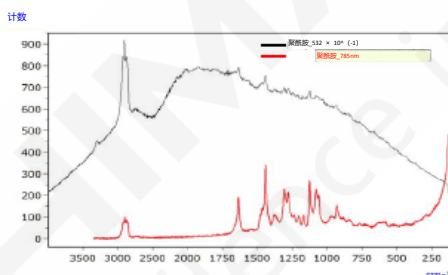


图 4 辐照后 PA 的拉曼光谱（532 nm 数据除以 10）

### 2.2 PE 测定结果

图 5 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照前 PE 样品的拉曼光谱。两种激光器测试的谱图基线均未升高，并都有可识别的信号峰。

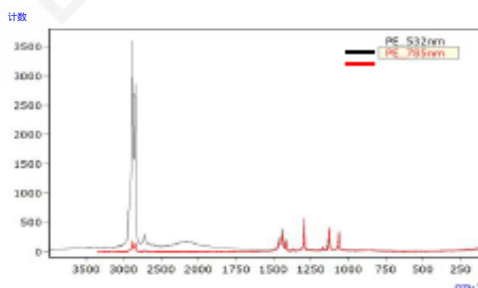


图 5 辐照前 PE 的拉曼光谱

图 6 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照后的 PE 样品的拉曼光谱。由于受荧光的影响，两种激光器均产生了基线升高的光谱。在这种情况下，可设置光漂白降低荧光。

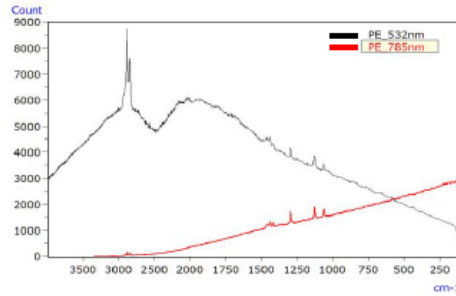


图 6 辐照后 PE 的拉曼光谱

图 7 显示了图 6 中的拉曼光谱以及在光漂白时间为 180 秒条件下进行相同分析后记录的拉曼光谱。表面可以通过设定光漂白时间来减少荧光的影响。

\* 在信号测量开始前，设置漂白时间。

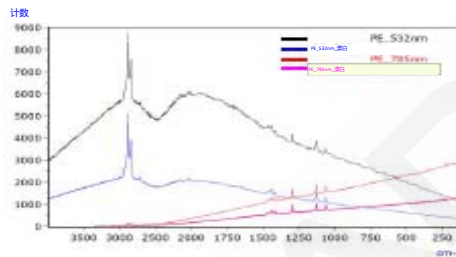


图 7 辐照后 PE 的拉曼光谱 (光漂白: 180 秒)

### 2.3 ABS 测定结果

图 8 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照前 ABS 样品的拉曼光谱。532 nm 激光条件下获得的拉曼光谱受荧光影响明显，信号峰难以辨别。

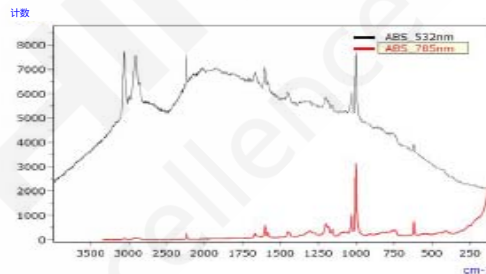


图 8 辐照前 ABS 的拉曼光谱

图 9 显示了 532 nm 和 785 nm 激光条件下辐照后 ABS 样品的拉曼光谱。与 PE 一样，通过设定光漂白时间减少荧光的影响。

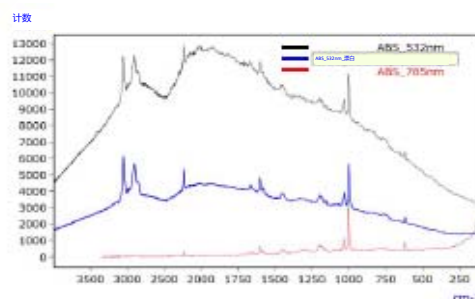


图 9 UV 辐照后 ABS 的拉曼光谱

辐照前和辐照后的 ABS 样品在 532 nm 激发时均有荧光影响，因此使用荧光分光光度计 (Shimadzu RF-6000) 测试样品的荧光光谱 (见图 10)。采用表 2 所示的测定条件进行荧光光谱分析。

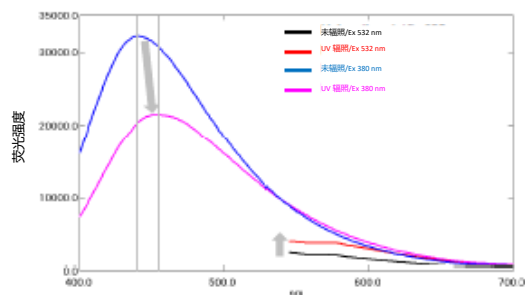


图 10 ABS 的荧光光谱

此处未给出 3D 光谱测试结果，但是 3D 结果表明，ABS 用 380 nm 激发时发出高强度荧光。荧光光谱结果也与拉曼数据一致，即 ABS 在 532 nm 激发时发射荧光。此外，紫外线降解 ABS 的荧光光谱数据显示在 380 nm 激发波长下，与辐照前 ABS 相比荧光峰强度降低；荧光峰向较长波长移动；在 532 nm 激发波长下，与辐照前 ABS 相比，荧光峰强度增加。

### 3. 结论

本报告使用 AIRsight 红外拉曼一体式显微镜 532 nm 和 785 nm 激光测量了三种塑料。测量表明，与 532 nm 激光相比，使用 785 nm 激光时荧光对信号数据的影响降低，并且也可以通过设定光漂白时间来减少荧光的影响。AIRsight 有两个激光器作为标准配置，用户可以根据样品和目标波数范围选择最适合的激光器。

# 化妆品中塑料微珠的定性定量分析

**摘要：**本文参考 GB/T 40146-2021 《化妆品中塑料微珠的测定》，用溶剂将塑料微珠从化妆品样品中分离，烘干后使用岛津高性能红外 IRTracer-100 配置衰减全反射附件 ATR 测试化妆品中塑料微珠的种类，重量法定量。测试结果显示塑料微珠为聚乙烯，含量在 1%-5%不等。红外 ATR 测试谱图质量良好，检索匹配度高。

**关键词：** 红外光谱法 ATR 化妆品 塑料微珠

塑料微珠是指任何小于5毫米的固体塑料颗粒，是一种合成的塑料珠，主要以聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酸甲酯及尼龙制造。它广泛用于洗面奶、按摩霜、去角质霜、牙膏、沐浴露等化妆品和个人护理品种。

这种在化妆品界红极一时的塑料微粒，却对海洋及整个生态系统有着强大的破坏力。近年来，各国相继出台相关法规，禁止塑料微粒在化妆品中使用。加拿大，美国，英国，瑞典已立法规定2018年7月1日起禁止销售含塑料微珠的化妆品。意大利，欧盟规定在2020年前全面禁止销售，2018年1月1日，中国台湾地区正式禁止生产和进口含微珠产品，并在同年7月1日起禁售，同时发布了微珠定性扫描测试方法草案。本文参考GB/T 40146-2021 《化妆品中塑料微珠的测定》，使用岛津红外IRTracer-100配置衰减全反射附件ATR，测试了三种不同属性化妆品中塑料微珠的种类，重量法定量其含量。

## 1. 实验部分

### 1.1 实验原理

将获得的塑料微珠，于  $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$  烘干至恒重，计算塑料微珠含量。

将获得的不溶物直接用于光谱分析，透射法或反射法记录红外光谱图，与标准参比图库进行比较定性。

### 1.2 仪器和设备

岛津 IRTracer-100，ATR（金刚石晶体），岛津分析天平：感量 0.1 mg，抽滤装置，烘箱，玻璃器皿等。



图 1 岛津 IRTracer-100 红外光谱仪



图 2 衰减全反射附件 (ATR)

### 1.3 分析条件

波长范围：4000~650  $\text{cm}^{-1}$

分辨率：4 $\text{cm}^{-1}$

扫描次数：20次

附件：衰减全反射附件（ATR，金刚石晶体）

### 1.4 样品及试剂

样品：去角质啫喱，磨砂膏，洁面膏

试剂：95%乙醇，无水乙醇，乙醇水溶液（乙醇：水=1:2(V/V)）等

## 2. 分析过程

### 2.1 样品前处理

以下前处理步骤在第一次抽滤或分离前均应将溶液经过孔径5 mm的筛网，收集滤液用于后续的处理，除非没有大于5 mm的固体颗粒，则可以省略此步骤。可以使用适当的溶剂进行处理，以溶解化妆品中除塑料微珠以外的其它基体。

#### 2.1.1 磨砂膏---乳化型膏、霜和乳液类化妆品。

称取1 g (精确至1 mg)样品于已称重的烧杯中，量取50 mL乙醇水溶液加入到烧杯中，搅拌均匀后置于水浴中加热至样品完全溶解在乙醇溶液中，趁热用已称重的中速定量滤纸抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分3次每次用20 mL乙醇溶液冲洗烧杯中的不溶物并抽滤。接着分别用10 mL无水乙醇淋洗滤渣3次并抽滤。抽滤完毕，将烧杯、滤纸与不溶物一并放置60±2 °C烘箱中烘干至恒重，放置干燥器中恢复室温，称量，收集不溶物待测。

#### 2.1.2 洁面膏---非乳化型、含有表面活性剂的膏类化妆品。

称取约5 g (精确至1 mg) 试样至已称重的250 mL烧杯中，加入100 mL无水乙醇，搅拌均匀，放置于沸水浴上加热溶解，用已称量的中速定量滤纸趁热抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分三次每次用20 mL热95%乙醇溶液洗涤烧杯中的不溶物并抽滤，不溶物尽量留在烧杯中。不溶物加入去离子水100 mL，水浴加热促进溶解，抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分3次每次用20 mL热去离子水冲洗烧杯中的不溶物并抽滤。再分别用10 mL无水乙醇淋洗滤渣3次并抽滤。抽滤完毕，将烧杯、滤纸与不溶物一并放置在60±2 °C烘箱中烘干至恒重，放置干燥器中恢复室温，称量，收集不溶物待测。

#### 2.1.3 去角质啫喱---啫喱类化妆品。

称取1 g (精确至1 mg)样品于已称重的烧杯中，量取50 mL乙醇水溶液，先往烧杯中加入约10 mL乙醇溶液，搅拌至无凝胶状，再将剩余的40 mL乙醇溶液倒入烧杯中，搅拌均匀，静置，将烧杯中的溶液缓慢倒入到已称重的中速定量滤纸抽滤，不溶物尽量留在烧杯中，分3次每次约20 mL乙醇溶液冲洗烧杯中的不溶物并抽滤，接着分别用10 mL无水乙醇淋洗滤渣3次并抽滤。抽滤完毕，将烧杯、滤纸、不溶物一并放置在60±2 °C烘箱中烘干至恒重，放置干燥器中恢复室温，称量，收集不溶物待测。

## 3. 结果与讨论

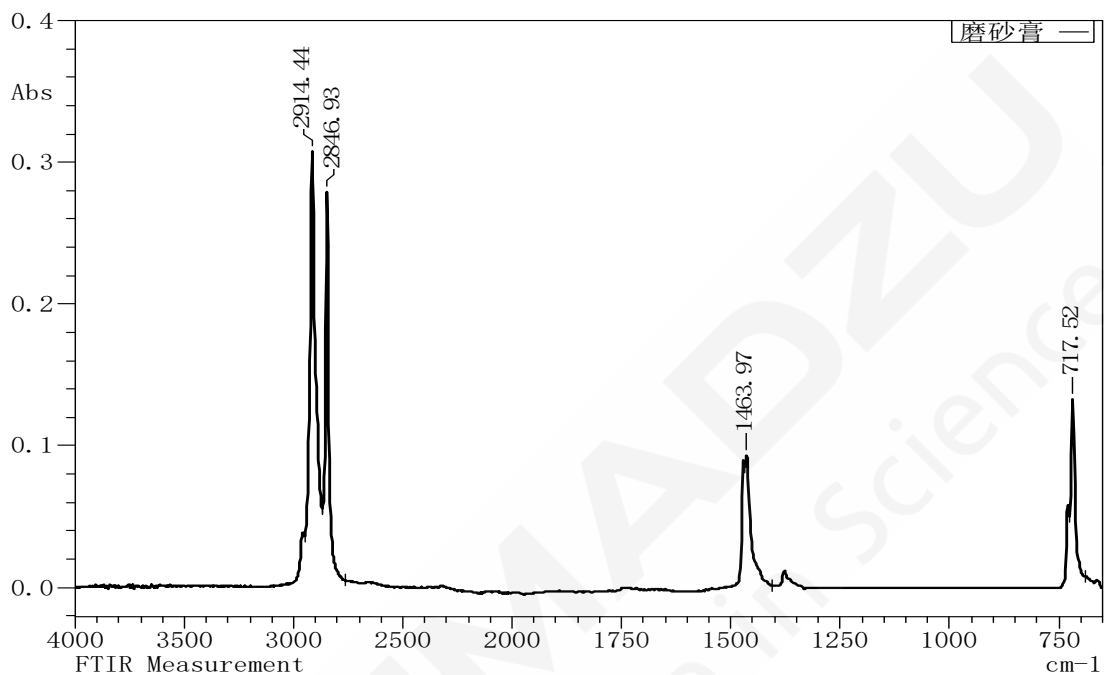
### 3.1 塑料微珠红外谱图分析。

扫描未知样品的红外光谱图，与标准谱库中的参比光谱图谱比较。特征吸收谱带与参比光谱结合使用，以确认主要的吸收谱带。如果样品疑似含有塑料微珠，但是该物质不在已有的

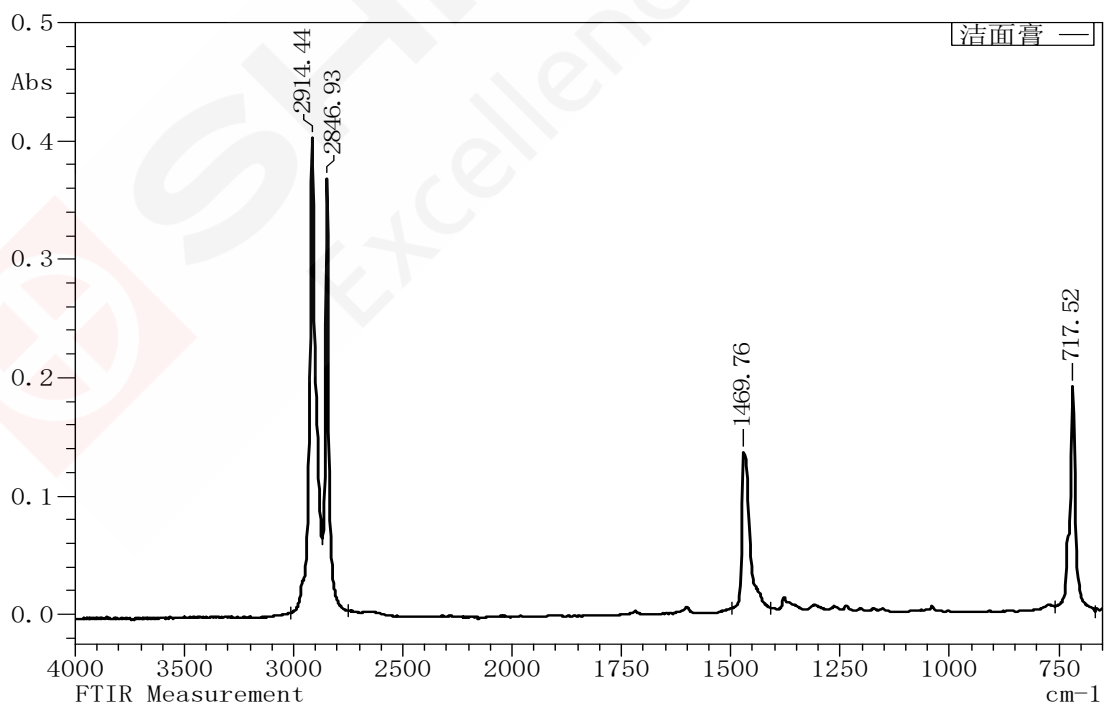
标准谱库中，应扫描标准物质作为参比光谱图。

从待测化合物的红外光谱特征吸收频率（波数），初步判断属于何种化合物，然后与该类化合物的标准红外光谱图比较，待测化合物的红外光谱与标准化化合物的红外光谱一致，即两者光谱吸收峰位置及相对强度基本一致时，则可判定待测化合物是该化合物或近似的同系物。

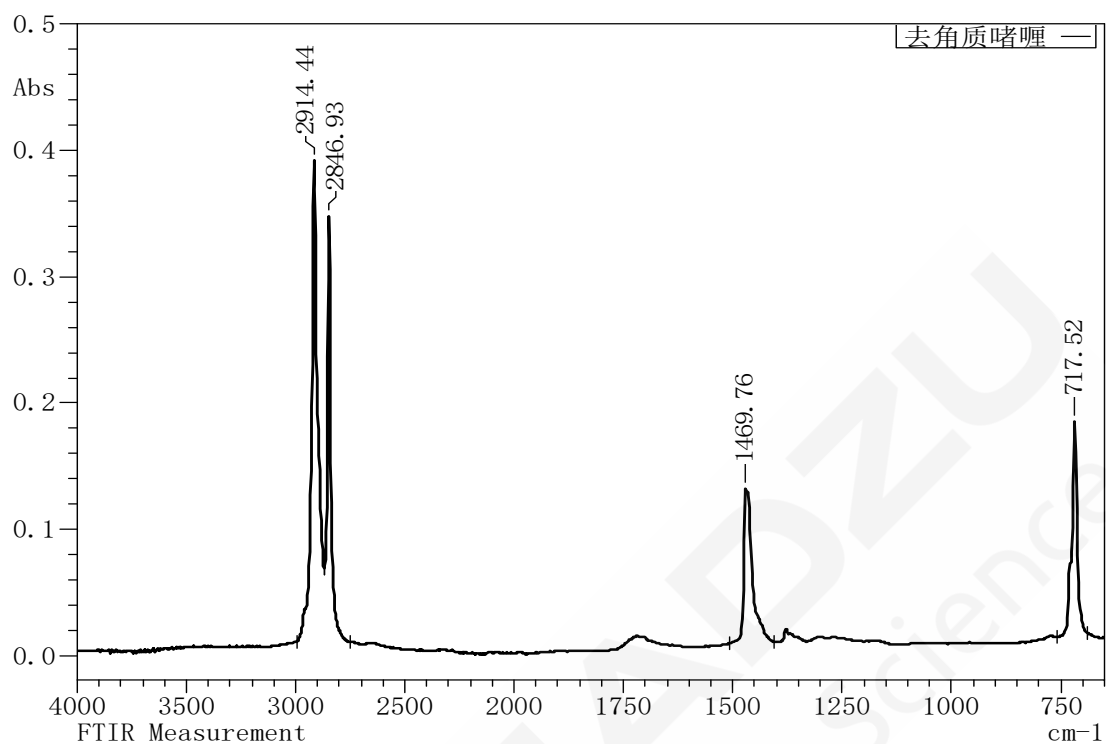
(1) 磨砂膏的红外光谱图



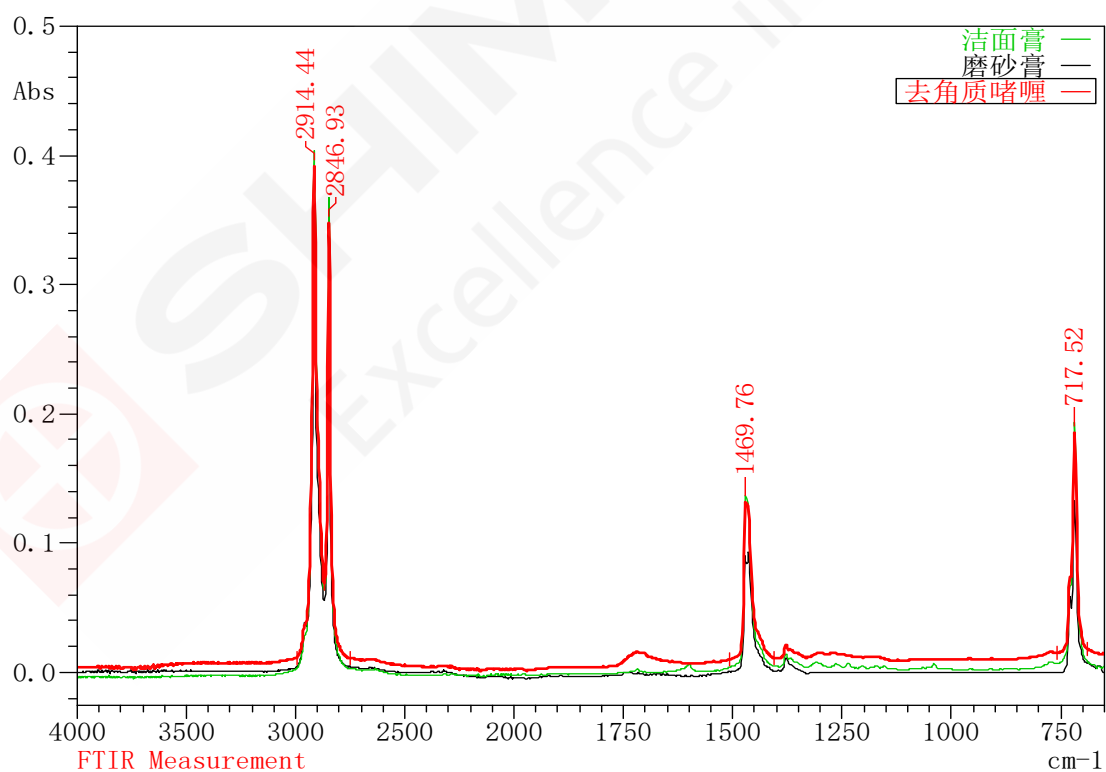
(2) 洁面膏的红外光谱图



(3) 去角质啫喱的红外光谱图

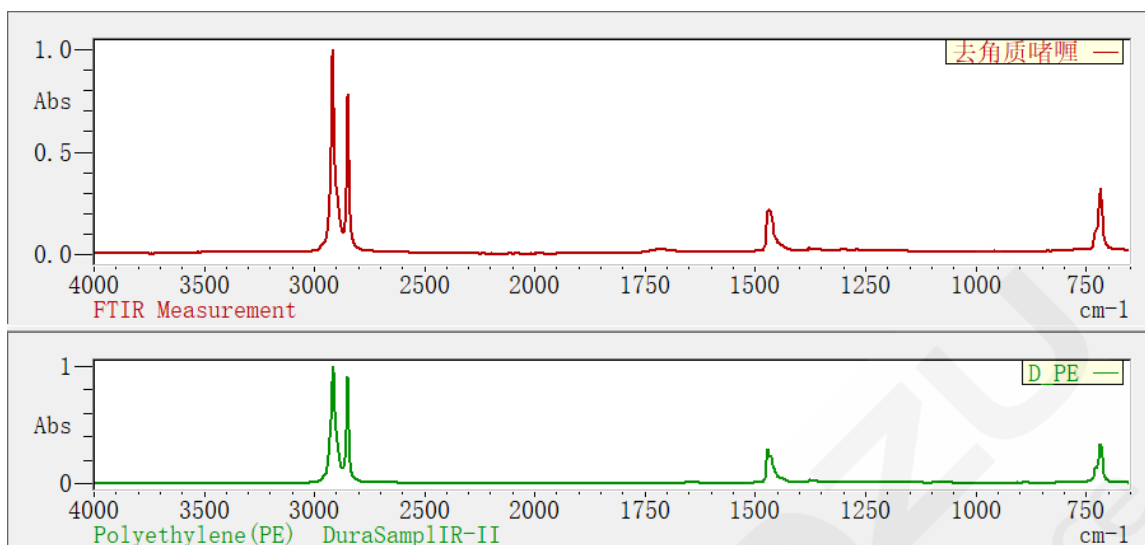


(4) 磨砂膏, 洁面膏和去角质啫喱的红外光谱叠加图



以上叠加谱图可以看到, 三种样品中的塑料微珠红外光谱一致, 可以判断, 塑料微珠为同一物质。

(5) 对去角质啫喱中的塑料微珠进行光谱检索，结果如下图：



上图中红色谱图为去角质啫喱样品的红外光谱图，绿色谱图为聚乙烯PE的标准光谱图，两谱图出峰位置一致，峰强度比值一致，可以判断该去角质啫喱中的塑料微粒成分为PE。

### 3.2 塑料微珠含量的计算

按照公式 (1) 塑料微珠含量  $w$ 。

$$W(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \dots \dots \dots \text{公式 (1)}$$

式中：

$W$ ---化妆品中塑料微珠的含量，%；

$m_1$ ---烘干后烧杯、滤纸与不溶物的重量，单位为克 (g)；

$m_0$ ---空烧杯与滤纸的重量，单位为克 (g)；

$m$ ---样品的重量，单位为克 (g)。

### 3.3 塑料微粒测试结果

表 1 塑料微粒样品测试结果

样品名称	定量结果，%		定性结果	
	测试 1	测试 2	测试 1	测试 2
去角质啫喱	4.271%	4.237%	PE	PE
磨砂膏	1.658%	1.758%	PE	PE
洁面膏	3.278%	3.232%	PE	PE

## 4. 结论

本文参考 GB/T 40146-2021 《化妆品中塑料微珠的测定》方法，用乙醇及乙醇水溶液将塑料微珠从化妆品样品中分离，烘干后使用岛津高性能红外 IRTracer-100 配置 ATR 测试化妆品中塑料微珠的种类，重量法定量。测试结果显示三种化妆品中的塑料微珠均为聚乙烯 PE，含量在 1%-5% 不等。红外光谱仪配置 ATR，谱图质量好，可方便快捷准确地测试样品。

## 3.2 形貌和尺寸



环境风险与微塑料尺寸、组分和含量等因素息息相关，微塑料尺寸越小，环境风险越大，对其的检测越困难。显微拉曼光谱法可测定比显微红外光谱法更小的尺寸，动态颗粒图像分析系统能够自动检测分布在溶液中粒径在 5 至 100  $\mu\text{m}$  之间的颗粒，并在短时间内完成其形状和颗粒数浓度分析。对塑料微粒含量、大小、成分等进行科学分析，为各类型的科研课题研究、环境本底调查、环境微塑料污染防控与监控和常规产品检测等提供技术依据。

# 使用红外拉曼一体式显微镜测试微塑料成分和尺寸

河流和海洋的微塑料污染在全球范围内不断扩大，对生物造成的影响令人担忧。近年来，对海洋进行了监控调查及研究，获取了世界很多国家的微塑料分布情况及其他科学问题。排放至环境中的塑料暴露在紫外线、风、雨中，以及受到物理摩擦而变得脆弱，破碎之后变得更加细小，形成微塑料（上述微塑料称为次级微塑料）。

**关键词：**加热老化塑料库 微塑料 定性分析 尺寸

通常情况下，评价微塑料的项目包含观察外观、测量个数、尺寸以及鉴别材质等。在这些评价项目中，鉴别材质是确定产生微塑料来源的主要项目之一，由于微塑料尺寸逐年减小，需要选择适当的分析设备。不同尺寸的微塑料分析方法如图 1 所示。显微拉曼光谱法可测定比显微红外光谱法更小的尺寸，相比热裂解气相色谱质谱分析法更简单。

本文介绍的 AIRsight 红外拉曼显微镜是一款在红外显微镜内部加入拉曼组件的全新显微镜。红外拉曼显微镜可以在不移动样品的情况下，使用同一台仪器获得样品同一位置的红外光谱和拉曼光谱。本文将介绍使用 AIRSight 测定环境中微塑料的应用。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器



图 1 IRXross (左) 和 AIRsight (右) 的外观

### 1.2 测试条件

设备: IRXross、AIRsight			
红外光谱测定		拉曼光谱测定	
分辨率	8 cm <sup>-1</sup>	扫描次数	40
扫描次数	30	曝光时间	5.0 sec
切趾函数	Happ-Genzel	物镜	100 倍
光圈大小	25 μm	激发波长	785 nm
检测器	T2SL	检测器	CCD

### 1.3 测试样品

水中的微塑料通过 PTFE（聚四氟乙烯）滤纸过滤并收集在滤纸上（PTFE 仅在 1200 cm<sup>-1</sup> 附近有红外吸收，微塑料可直接收集在滤纸上，利用透射法测定）。将收集在滤纸上的微塑料放置于红外拉曼显微镜 AIRSight 的载物台，进行了红外测定及拉曼测定。使用红外测定及拉曼测

定用物镜拍摄的滤纸上微塑料图像如图 3 所示。本文共测定了 3 个不同尺寸的微塑料(a)、(b)、(c)。

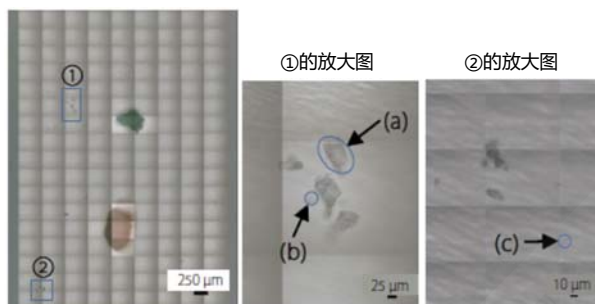


图 2 使用物镜拍摄的微塑料图像

## 2. 测定结果

### 2.1 红外测试结果

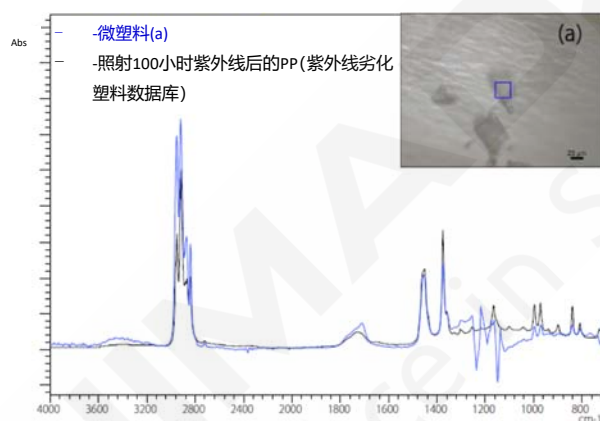


图 3 滤纸上微塑料(a)的红外光谱

利用红外显微透射法测定收集在滤纸上的微塑料(a)，微塑料(a)与紫外线照射 100 小时后的 PP（聚丙烯）具有类似的光谱。1200  $\text{cm}^{-1}$  附近的噪声是滤纸材料 PTFE 的吸收产生的。

### 2.2 拉曼测试结果

拉曼显微镜可以测试红外显微镜无法测试的微小样品。拉曼光谱法通常在 532 nm 激发波长下进行测定，此处拉曼散射很强，虽然可以获得足够的谱峰强度，但是测定可以产生荧光的样品时会受到荧光的影响，导致基线上升，难以获得良好的数据。已知许多受紫外线照射老化的微塑料会在 532 nm 激发波长下产生荧光，因此本文在 785 nm 激发波长下进行了测定。在 785 nm 激发波长进行测定时，与在 532 nm 激发波长进行测定时相比，785 nm 测定具有更短的波数范围，具有受到荧光影响小的优点。

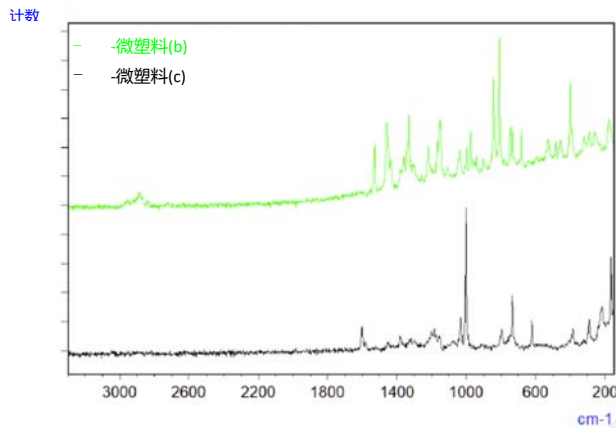


图 4 滤纸上微塑料(b)及(c)的拉曼光谱

此处虽未标注检索结果，但根据得到的拉曼光谱，可知微塑料(b)为 PE（聚乙烯），微塑料(c)为 PS（聚苯乙烯）。

### 2.3 长度测量功能

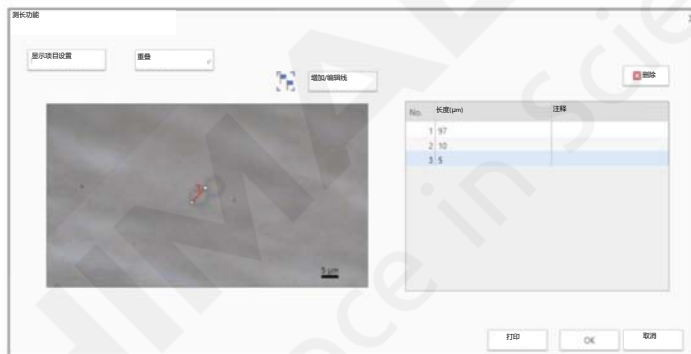


图 5 长度测量功能的操作界面

使用测定的微塑料图像介绍 AIRSight 软件 AMsolution 的新功能，即长度测量功能。针对大视野相机和红外测定及拉曼测定用物镜得到的样品图像，可以设置起点和终点，测量长度。操作界面如图 7 所示。使用本功能，不仅可以获得微塑料的材质信息，还可以获得尺寸信息。本文测定的微塑料(a)、(b)、(c)的长径分别为 97  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ 。

### 3. 结论

本文使用红外拉曼显微镜 AIRsight，测定了不同尺寸的微塑料，确定了其材质。使用显微红外光谱法可以测定最小 10  $\mu\text{m}$  的微小微塑料，辅以显微拉曼光谱法，还可以测定显微红外光谱法难以测定的 10  $\mu\text{m}$  以下的微小样品。此外，针对这些测定结果，使用长度测量功能，不仅可以确定微塑料的材质，还可以获得尺寸信息。

# iSpect DIA-10 动态颗粒图像分析系统和 AIM-9000 红外显微镜进行微塑料分析

粒径尺寸约在几微米至几毫米范围内的细小塑料被称为微塑料。近年来，微塑料作为一种海洋环境污染物质已成为一个国际性问题，它不仅会对沿海和海洋生态系统产生不利影响，而且还可能影响人类健康。为了保护全球环境，必须尽早采取行动。人们利用各种类型的设备识别微塑料的来源，进而研究改进措施。

动态颗粒图像分析系统适用于分析分散在溶液中的微塑料的形状和颗粒数浓度（颗粒数/mL）。尽管体式显微镜也可以用于分析单个的微塑料颗粒，但操作人员负担大，且效率低下。动态颗粒图像分析系统能够自动检测分布在溶液中粒径在 5 至 100  $\mu\text{m}$  之间的颗粒，并在短时间内完成其形状和颗粒数浓度分析。红外显微镜的优势在于有机化合物分析，适用于能够被滤纸捕获到的 100  $\mu\text{m}$  及以下的微塑料的定性分析。

本文介绍了利用动态颗粒图像分析系统和红外显微镜对环境水中颗粒的形状、颗粒数浓度进行定性分析的实例。

## 1. iSpect DIA-10 动态颗粒图像分析系统

图 1 所示的 iSpect DIA-10 采用微量池技术对颗粒进行测试，通过让颗粒通过狭窄的成像区域来提高图像采集效率。与传统方法相比，微量池技术可以减少颗粒通过成像区域以外（右侧或左侧成像区域外）的几率，而且几乎能够捕获所有颗粒，因此微量池技术能够以较高的可靠性进行颗粒检测。此外，iSpect DIA-10 可以测量最小体积为 50  $\mu\text{L}$  的样品，因此还可以对稀缺样品进行测定。如图 2 所示，可以在仪器顶部放置一个通用移液枪头来进行测定。



图 1 iSpect DIA-10 动态颗粒图像分析系统

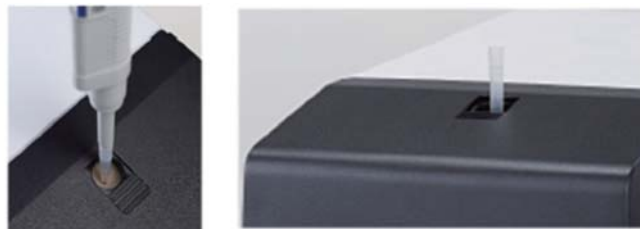


图 2 样品设置

## 2. AIM-9000 红外显微镜

图 3 所示的红外显微镜系统可通过设置光阑将红外光束缩小到指定的尺寸，从而获得高灵

敏度的微观区域信息。岛津专有的大视野相机\*和显微镜相机的数字变焦功能可以放大 330 倍，利用此功能，可以很轻松地在滤纸上对微塑料颗粒进行目视观察。

\* 大视野相机为选配附件。



图3 IRTracer-100 傅立叶变换红外光谱仪（左）和AIM-9000红外显微镜（右）

### 3. 环境水中颗粒的形状和颗粒数浓度分析

样品为含微塑料颗粒的环境水，使用 iSpect DIA-10 对样品所含颗粒的形状和颗粒数浓度进行分析。表 1 列出了测定条件，图 4 显示了部分获得的颗粒图像。

表 1 测定条件

仪器	iSpect DIA-10
帧速率	8 fps
分析流速	0.1 mL/min
分析样品体积	150 $\mu$ L

从图 4 来看，可以清楚地获取粒径小于等于 100  $\mu$ m 的各种形状的颗粒，并且可以确认棒状、纤维状等各种形状。



图 4 颗粒图像

图 5 和图 6 分别为散点图（散布图）和直方图（频率分布图）（水平轴上显示的范围：10 至 100  $\mu$ m）。可以选择两个所需的测定项（例如，最大长度、纵横比、圆度）来绘制散点图和直方图。结果显示，颗粒数浓度为 5,309 个颗粒/mL。如图 6 中红框所示，该样品平均粒径为 24.315  $\mu$ m，10 至 30  $\mu$ m 粒径范围内的颗粒数目最多。

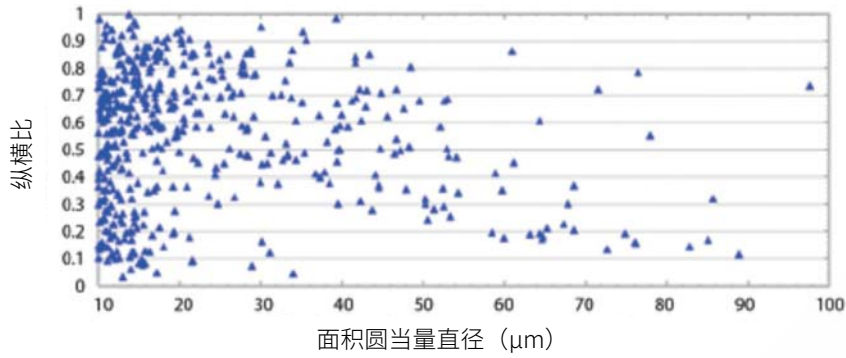


图5 散点图 (散布图)

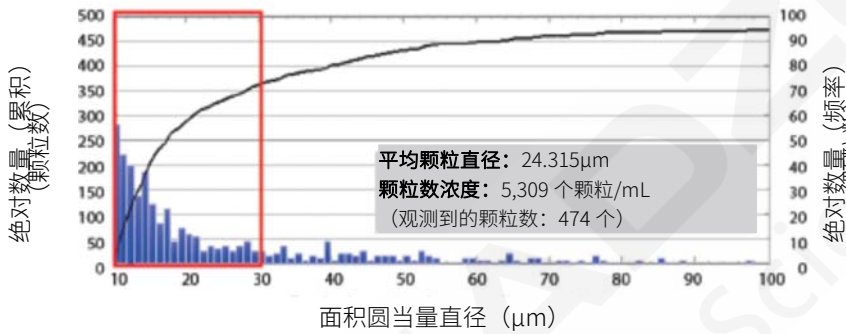


图6 直方图 (频率分布图)

#### 4. 微塑料定性分析

样品经 iSpect DIA-10 测定后, 用聚四氟乙烯 (PTFE) 滤纸捕获样品中所含颗粒后, 使用 AIM-9000 进行图谱分析。表 2 和图 7 分别给出了测定条件和目视观察图像。

表 2 测定条件

仪器	IRTracer-100, AIM-9000
分辨率	8 cm <sup>-1</sup>
测定次数	5 次
变迹函数	Sqr-Triangle
光阑	20 μm × 20 μm
图谱范围	460 μm × 1,780 μm
检测器	MCT

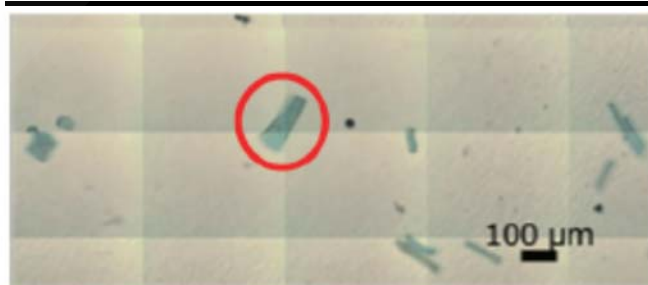


图7 目视观察图像

对图 7 中红色圆圈区域的红外光谱 (图 8) 进行定性分析, 确定该颗粒为聚丙烯 (PP)。接下来, 图 9 为采用 1400~1339 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> 弯曲振动) 范围内校正后的 PP 特征峰面积值 (位

于基线以上的峰面积值)绘制的化学图像。红色表示包含大量 PP 组分的区域,蓝色表示包含少量 PP 组分的区域。这一结果说明,在目视观察图像中所能观察到的所有棒状微塑料颗粒均为 PP。

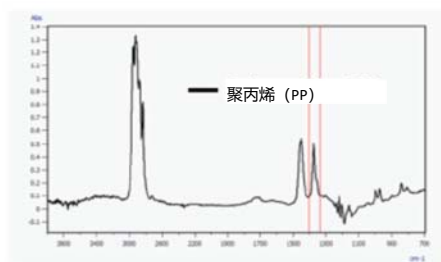


图8 棒状微塑料的红外光谱  
(红框为用于绘制图9中化学图像的峰)

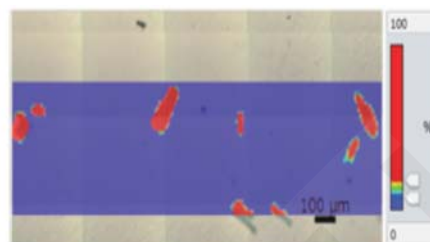


图9 PP分布  
(使用1,400-1,339 cm<sup>-1</sup>范围内特征峰的校正峰面积值)

## 5. 结论

利用 iSpect DIA-10 动态颗粒图像分析系统,可高效地观察环境水样品中所含大量颗粒的形状,并获得颗粒尺寸和形状统计值以及颗粒数浓度的信息。AIM-9000 红外显微镜能够对目视观察图像捕捉到的微塑料颗粒成分进行快速定性分析,并用化学图像清楚地显示其颗粒成分分布。这些系统实现了对微塑料的形状、颗粒数浓度和成分识别的综合分析,从而提供了丰富信息。

### <鸣谢>

千叶工业大学的 Yutaka Kameda 副教授为我们提供了此次测定所用的样品及关于微塑料颗粒的知识,对此我们向其表示衷心的感谢。

### 3.3 污染物分析



塑料自身含有多种有机添加剂如邻苯二甲酸酯、溴类阻燃剂等，不断向环境中释放，污染环境。由于微塑料颗粒具大的比表面积，重量轻，疏水性好，吸附性强，使它可以作为一些持久性有机污染物、内分泌干扰物、重金属或抗生素等物质的载体，例如多氯联苯（致癌、引起生育缺陷并危害大脑发育）和二氯二苯三氯乙烷（导致不良的神经反应和免疫缺陷）等。人类摄入受微塑料污染的食物时，可能摄入微塑料颗粒或吸收微塑料中的有毒物质，对身体健康产生潜在风险。

# Py-Screener 系统测定微塑料中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂

**摘要:** 本文利用岛津 Py-Screener 系统建立了微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的分析方法。相较于传统的检测方法, 该法称样后直接上机测定, 无需使用有机溶剂, 环境友好, 能快速筛查出微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂, 简单快捷。

**关键词:** Py-Screener GCMS 微塑料 邻苯二甲酸酯 溴类阻燃剂

微塑料作为海洋中一种新型的污染物正受到越来越多的关注。微塑料在全球多个海域均有检出, 根据其来源分为原生微塑料和次生微塑料。原生微塑料由人工直接制造所得, 常见于日常生活用品中; 次生微塑料由大块塑料制品长期风化、磨损和光解形成。塑料自身含有多种有机添加剂如邻苯二甲酸酯、溴类阻燃剂等, 不断向环境中释放, 污染海洋环境。微塑料因其粒径小、比表面积大等物化性质, 还可吸附有机污染物, 一旦和污染物相遇, 便能聚集成一个有机污染球体, 再加上它可以在水体环境中自由游荡, 它很容易被浮游生物所吸食, 接着小鱼吃浮游生物, 大鱼捕食小鱼, 人和鸟吃大的鱼在体内积存, 海洋的生态系统会被破坏, 人类在富集的作用下, 会累积大量的微塑料在体内, 产生难以预计的危害。前瞻性的研究微塑料中有机污染物, 对未来环境保护非常必要。

本文采用岛津Py-Screener系统即PY热裂解进样器结合GCMS气质联用仪对海洋环境里微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂进行了检测。该方法样品不需要做前处理, 直接称样上机分析就能得到结果, 可以简单快捷的检测微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器, 带 48 位 AS-1020E 自动进样器

### 1.2 分析条件

PY 热裂解条件

炉温程序: 200°C\_20°C/min\_300°C\_5°C/min\_340°C(1 min)

GCMS 条件

色谱柱: SH-Rxi-1HT (15 m × 0.25 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 80°C\_20°C/min\_300°C (5 min)

离子化方式: EI

进样口温度: 300°C

离子源温度: 230°C

流速控制方式: 恒线速度方式

色谱质谱接口温度: 300°C

线速度: 52.1 cm/sec

检测器电压: 调谐电压+0.1 kV

进样方式: 分流进样

采集模式: FASST, 离子信息见表 1

分流比: 50: 1

## 2. 样品制备

按照Py-Screener分析系统的要求，对样品进行制备。称取约0.5 mg 的样品于Eco-样品杯中，添加少量石英棉覆盖样品，直接上机测定。



切取适量样品



放入样品杯中称重



加入石英棉

## 3. 结果与讨论

### 3.1 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂测试

邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的 TIC 图分别见图 1、图 2，化合物相关信息见表 1，质量色谱图如图 3 所示。

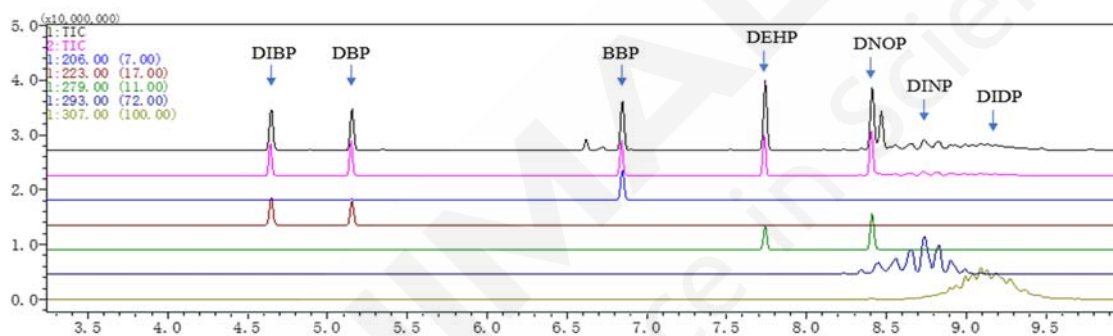


图 1 邻苯二甲酸酯的 TIC 图 (1000 mg/kg)

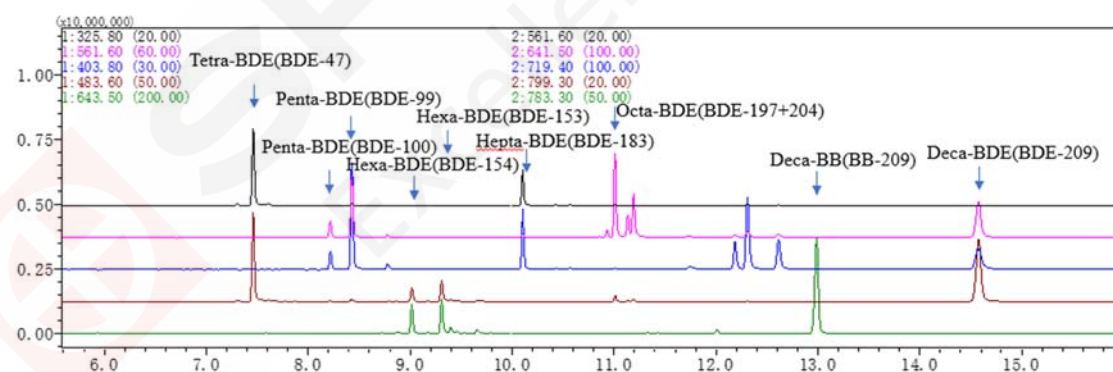
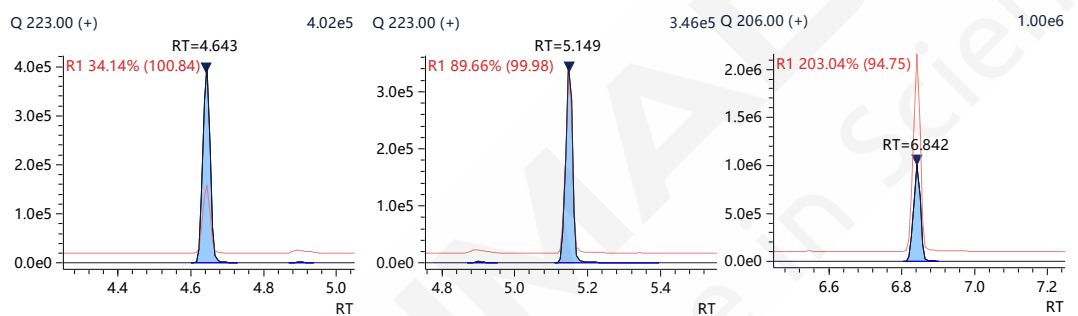


图 2 ERM-EC591 溴类阻燃剂标准品的 TIC 图

表 1 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂的组分信息

No.	中文名称	英文缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	4.643	223.0	205.0
2	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	5.148	223.0	205.0
3	邻苯二甲酸苯基丁酯	BBP	6.843	206.0	91.0
4	邻苯二甲酸二己酯	DEHP	7.739	279.0	167.0

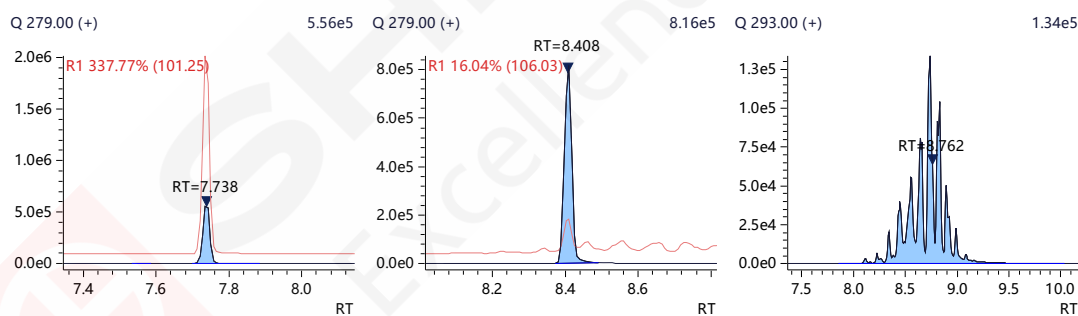
5	邻苯二甲酸二辛酯	DNOP	8.408	279.0	167.0
6	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	8.762	293.0	-
7	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	9.185	307.0	-
8	2,2',4,4'-四溴二苯醚	Tetra-BDE(BDE-47)	7.457	325.8	483.6
9	2,2',4,4',6-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-100)	8.214	403.8	561.6
10	2,2',3,4,4'-五溴二苯醚	Penta-BDE(BDE-99)	8.425	403.8	561.6
11	2,2',4,4',5,6-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-154)	9.014	483.6	643.5
12	2,2',4,4',5,5'-六溴二苯醚	Hexa-BDE(BDE-153)	9.307	483.6	643.5
13	2,2',3,4,4',5,6-七溴二苯醚	Hepta-BDE(BDE-183)	10.103	561.6	721.4
14	2,2',3,3',4,4',6,6'-八溴二苯醚+ 2,2',3,4,4',5,6,6'-八溴二苯醚	Octa-BDE(BDE-197+204)	11.008	641.5	643.5
15	十溴联苯	Deca-BB(BB-209)	12.988	783.3	785.3
16	十溴二苯醚	Deca-BDE(BDE-209)	14.577	799.3	959.1



DIBP

DBP

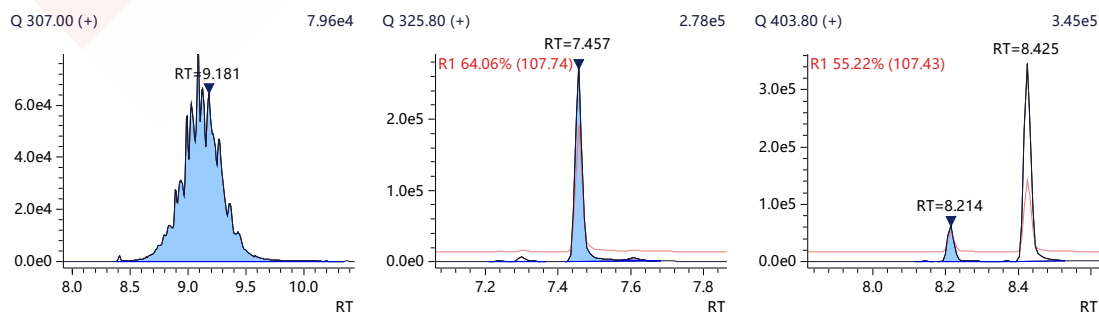
BBP



DEHP

DNOP

DINP



DIDP

Tetra-BDE(BDE-47)

Penta-BDE(BDE-100)

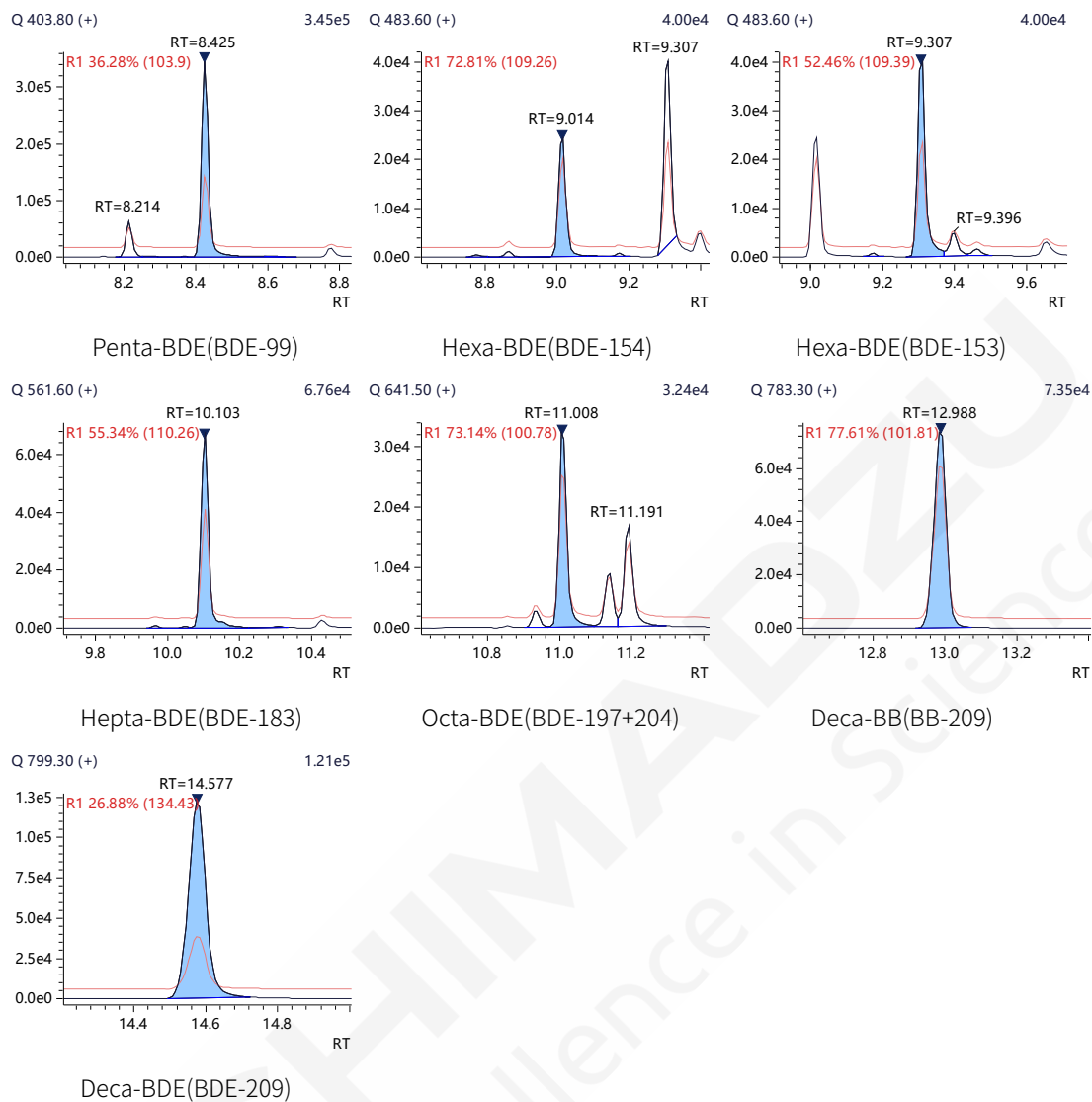


图3 邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂质量色谱图

### 3.2 残留测试

为考察仪器分析高浓度样后的残留情况,进1000 mg/kg标准样品后,接着对空杯进行分析,残留测试结果见表2。

表2 残留测试结果 (单位: mg/kg)

No.	英文缩写	残留量	残留率 (%)
1	DIBP	1.47	0.15
2	DBP	N.D	N.D
3	BBP	N.D	N.D
4	DEHP	1.57	0.16
5	DNOP	N.D	N.D
6	DINP	N.D	N.D
7	DIDP	N.D	N.D
8	Tetra-BDE(BDE-47)	N.D	N.D
9	Penta-BDE(BDE-100)	N.D	N.D

10	Penta-BDE(BDE-99)	N.D	N.D
11	Hexa-BDE(BDE-154)	N.D	N.D
12	Hexa-BDE(BDE-153)	N.D	N.D
13	Hepta-BDE(BDE-183)	N.D	N.D
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	N.D	N.D
15	Deca-BB(BB-209)	N.D	N.D
16	Deca-BDE(BDE-209)	N.D	N.D

注：N.D 表示未检测到峰

### 3.3 样品测试

对海洋环境中的3种微塑料进行测试，测试谱图见图4。

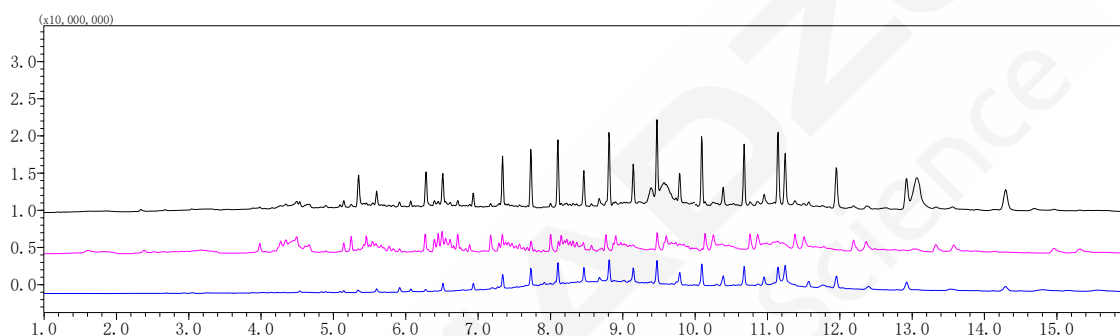


图 4 样品色谱图（黑色：样品 1，粉色：样品 2，蓝色：样品 3）

表 3 测试结果（单位：mg/kg）

No.	英文缩写	样品 1	样品 2	样品 3
1	DIBP	14.25	17.28	4.7
2	DBP	44.33	148.50	21.62
3	BBP	N.D	N.D	N.D
4	DEHP	124.59	86.66	51.13
5	DNOP	N.D	N.D	N.D
6	DINP	N.D	N.D	23.60
7	DIDP	N.D	N.D	N.D
8	Tetra-BDE(BDE-47)	N.D	N.D	N.D
9	Penta-BDE(BDE-100)	N.D	N.D	N.D
10	Penta-BDE(BDE-99)	N.D	N.D	N.D
11	Hexa-BDE(BDE-154)	N.D	N.D	N.D
12	Hexa-BDE(BDE-153)	N.D	N.D	N.D
13	Hepta-BDE(BDE-183)	N.D	N.D	N.D
14	Octa-BDE(BDE-197+204)	N.D	N.D	N.D
15	Deca-BB(BB-209)	N.D	N.D	N.D
16	Deca-BDE(BDE-209)	N.D	N.D	N.D

注：N.D 表示未检测到峰

#### 4. 结论

本方法采用岛津 Py-Screener 对海洋环境中 3 种微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂进行检测。该方法样品不需要做前处理，直接称样上机分析就能得到结果，可以简单快捷的检测微塑料中的邻苯二甲酸酯和溴类阻燃剂。



# PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物

**摘要：**微塑料内部及表面含有多种有毒有害化合物，例如多氯联苯(PCBs)、多溴联苯(PBBs)、多环芳烃(PAHs)、邻苯二甲酸酯(PAEs)及有机氯农药(OCPs)等，这些化合物可以被海洋生物摄入并通过食物链富集进入人体。本研究使用丙酮对微塑料样品进行溶解，对于不可溶部分样品，使用 PY-GCMS 筛查其中典型有机污染物；对于可溶部分样品，使用 GC-MS/MS 筛查其中典型有机污染物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

**关键词：**热裂解仪 气相色谱质谱联用仪 微塑料 有机污染物

研究证明，粒径小于5mm的微塑料在海洋中普遍存在，且由于其粒径小、可被浮游动物、贝类、鱼类、海鸟和哺乳动物等海洋生物摄食并随食物链迁移。生物摄入微塑料的危害包括对生物体自身的危害和对食物链危害，自身危害主要是与亚致死效应有关的生理影响，影响生殖和个体生长、减弱适应性、内部脏器损伤和替代食物影响营养摄入等。

微塑料中的有毒有害物质主要来自塑料制品生产过程中引入的添加剂及表面吸附的有机污染物。为了使塑料具有一定的特殊物理性质，在生产过程中常加入一些添加剂、如增塑剂、阻燃剂等。其中很多添加剂具有毒性或是内分泌干扰物之一，如PCBs、PAEs、PBDEs等。这些添加剂并不与聚合物分子结合，因此，随着时间的推移，这些物质很可能从微塑料中释放出来，对环境和生物造成危害。

此外，研究证明：环境中的微塑料能与疏水性有机污染物结合，常见的疏水性有机污染物包括有机农药、PCBs、PBDEs和PAHs等。并且，疏水性有机污染物易释放于水体、土壤及沉积物中，随食物链富集对人体造成伤害。

微塑料样品体积小，性状差异大，不便于精确称量并进行复杂的样品前处理工作。本研究使用热裂解-气质联用(PY-GCMS)和气相色谱-三重四极杆质谱仪(GC-MS/MS)分别筛查不溶于有机试剂和溶于有机试剂微塑料样品中重点关注的多氯联苯(PCBs)和多环芳烃(PAHs)两类化合物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气质联用仪

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪

PY-3030D 热裂解仪

### 1.2 分析条件

#### 1.2.1 热裂解仪条件

裂解模式:single shot

裂解时间: 0.2 min

裂解温度: 600 °C

Interface 温度: 320 °C

#### 1.2.2 分析仪器条件

色谱柱: DB-5MS Ultra Inert (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：60°C(1 min)\_40 °C/min\_120 °C\_5 °C/min\_300 °C(3 min)

进样口温度：280 °C

离子源温度：230 °C

载气控制方式：恒定流量

色谱质谱接口温度：280 °C

色谱柱流量：1.0 mL/min

检测器电压：调谐电压+0.4 k

进样方式：不分流进样/分流进样

采集模式：MRM/SIM，离子信息见表 1

离子化方式：EI

备注：PY-GCMS与GC-MS/MS分析条件中，PY-GCMS采用分流进样模式，分流比为20；GC-MS/MS采用不分流进样模式，其余分析方法参数均完全相同。

## 2. 样品前处理

实验所用微塑料样品由合作用户提供，样品经清洗、浮选后干燥备用，使用红外显微镜判断确认为微塑料样品。切取约2 mm<sup>3</sup>体积样品于5 mL丙酮中超声溶解5 min，溶解液过0.22 μm有机滤膜待GC-MS/MS分析；对于不溶于丙酮的样品，将样品使用超纯水清洗后干燥备用，切取约0.5 mg样品使用PY-GCMS分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 目标组分标准溶液谱图

本研究选择 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 为目标组分，使用 DB-5MS Ultra Inert 色谱柱可以对目标组分实现良好分离，且色谱峰型良好，三种目标组分 TIC 图如下：

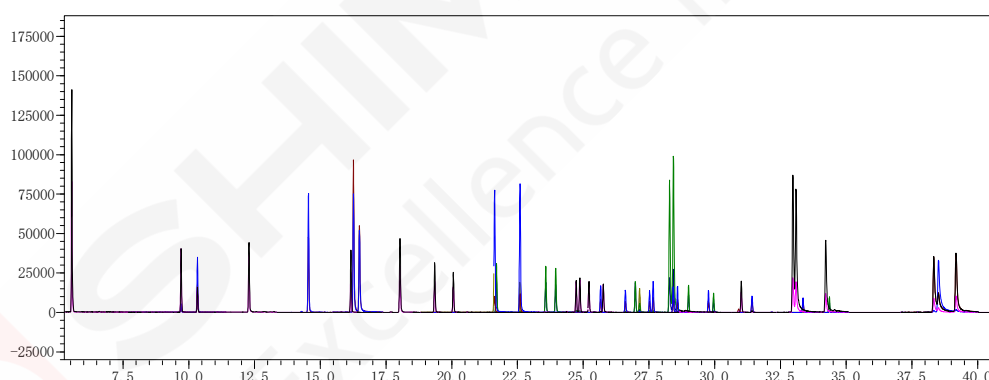


图 1 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 总离子流图 (50 μg/L)

表 1 各组分仪器参数信息

No.	化合物	保留时间	GC-MS/MS 离子对信息			GCMS 离子信息		
			目标离子	CE	参考离子	CE	目标离子	参考离子
1	Naphthalene	5.551	128.10>102.10	20	128.10>78.00	20	128.00	126.00
2	Acenaphthylene	9.706	152.10>150.10	28	152.10>126.10	28	152.00	150.00
3	Acenaphthene	10.329	153.10>151.10	28	153.10>127.10	28	153.00	151.00
4	Fluorene	12.389	165.10>163.10	28	165.10>115.10	28	165.00	163.00
5	PCB8	14.656	222.00>152.00	24	224.00>152.00	24	222.00	220.00
6	PCB18	16.279	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
7	Phenanthrene	16.373	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
8	Anthracene	16.600	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
9	PCB28	18.156	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
10	PCB52	19.485	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
11	PCB44	20.187	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00

12	Fluoranthene	21.758	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
13	PCB66	21.831	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
14	PCB101	22.721	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
15	Pyrene	22.729	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
16	PCB81	23.710	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
17	PCB77	24.092	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
18	PCB123	24.870	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
19	PCB118	25.008	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
20	PCB114	25.358	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
21	PCB153	25.803	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
22	PCB105	25.904	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
23	PCB138	26.747	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
24	PCB126	27.125	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
25	PCB187	27.292	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
26	PCB128	27.523	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
27	PCB167	27.658	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
28	Benz(a)anthracene	28.430	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
29	PCB156	28.583	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
30	Chrysene	28.577	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
31	PCB157	28.732	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
32	PCB180	29.154	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
33	PCB169	29.956	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
34	PCB170	30.109	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
35	PCB189	31.166	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
36	PCB195	31.573	427.80>357.80	28	429.80>359.80	28	428.00	430.00
37	Benzo(b)fluoranthene	33.092	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
38	Benzo(k)fluoranthene	33.256	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
39	PCB207	33.520	461.70>391.80	30	463.70>393.80	30	462.00	464.00
40	Benzo(a)pyrene	34.384	252.10>250.10	32	250.10>248.10	32	252.00	250.00
41	PCB209	34.527	497.70>427.80	30	499.70>429.80	30	498.00	500.00
42	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	38.509	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00
43	Dibenzo(a,h)anthracene	38.673	278.10>276.10	36	276.10>274.10	36	278.00	276.00
44	Benzo(g,h,i)perylene	39.378	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00

### 3.2 微塑料样品筛查结果

选取10份微塑料样品，参照前文所述方法使用丙酮溶解，其中有7份样品未能溶于丙酮，使用PY-GCMS对7份样品进行筛查。结果表明：7份样品中PCBs类化合物均未检出、两份样品均检出Phenanthrene（菲），一份样品检出Acenaphthene（茚）。

使用GC-MS/MS对3份可溶于丙酮样品进行筛查，结果表明：PCBs类化合物均未检出，一份样品检出包括naphthalene（萘）、fluorene（芴）等10种PAHs，一份检出benzo(a)anthracene（苯并（a）蒽）和chrysene（蒽）两种PAHs。

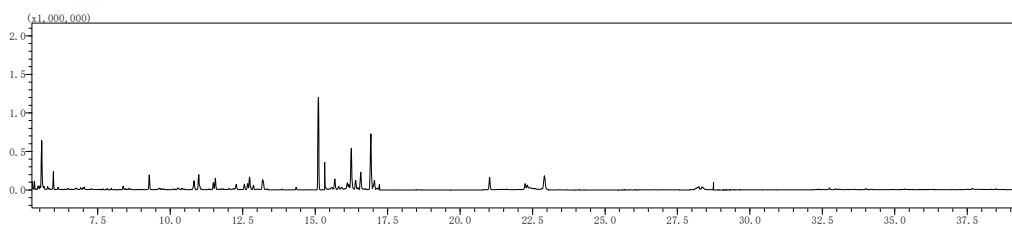


图2 PY-GCMS分析微塑料样品总离子流图

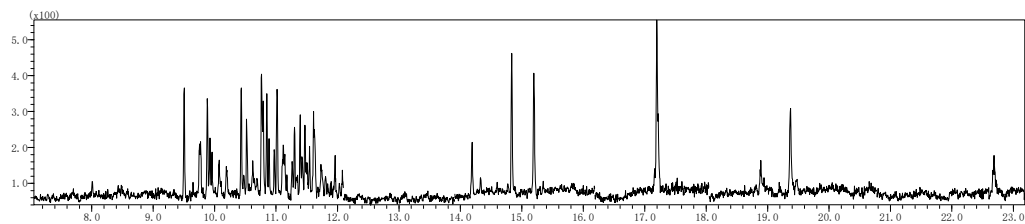


图3 GC-MS/MS分析微塑料样品总离子流图

#### 4. 结论

本研究使用 PY-GCMS 及 GC-MS/MS 对微塑料样品中典型有机污染物进行分析,选择 PCBs 和 PAHs 为目标组分。对于不溶于丙酮的微塑料样品,使用 PY-GCMS 将微塑料裂解导入 GCMS 进行分析;对于可溶于丙酮的微塑料样品,使用 GC-MS/MS 对微塑料样品溶解液进行分析。GC-MS/MS 与 PY-GCMS 结合筛查微塑料中典型有机污染物,方法简单快速,前处理简单,可以用于微塑料中典型有机污染物快速定性筛查。

# Py-GCMS 法测定海洋塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂

**摘要：**本文采用岛津 Py-GCMS 建立了海洋微塑料中 3 种抗氧化剂和 5 种紫外线稳定剂的筛查方法，采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线，并将 100 mg/kg 标准品重复分析 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 7%，重复性良好。筛查分析实际海洋微塑料样品，部分紫外线稳定剂有检出。

**关键词：**热裂解 海洋微塑料 抗氧化剂 紫外线稳定剂

微塑料是指粒径小于 5 mm 的塑料，其作为海洋环境中一类新型污染物正受到越来越多的关注。海洋中微塑料主要来源于阳光、风浪和海流等作用下的海上塑料垃圾的分解，其不但会影响藻类生物的光合作用，还会影响一些海洋生物的产卵量和繁殖能力。此外，塑料中的有毒添加剂，如塑化剂、阻燃剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂等也会对海洋生物产生复合复兴，微塑料及其添加剂在生物体内富集并进一步随食物链传递，从而对海洋生物的生存及人类健康造成严重威胁。

添加剂中苯并三唑类紫外线稳定剂和人工合成的酚类抗氧化剂是使用较为广泛的两类添加剂，如 UV326、UV327、UV328 等紫外线稳定剂和二丁基羟基甲苯等抗氧化剂。本文利用岛津 Py-GCMS 系统建立了 5 种紫外线稳定剂和 3 种抗氧化剂的热裂解气相色谱质谱测定方法。

## 1. 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪：GCMS-QP2020 NX

裂解器：PY-3030D

### 1.2 分析条件

热裂解条件：

炉温程序：200 °C\_20 °C/min\_340 °C (2 min)

GCMS 条件：

色谱柱：Rtx-1HT, (15 m×0.25 mm×0.1 μm)

柱温程序：80 °C\_20 °C/min\_300°C(5 min)

分流比：50:1

载气控制模式：恒线速度

离子源温度：230 °C

线速度：52.1 cm/sec

检测器电压：调谐电压+0.1 kV

进样方式：分流进样

采集方式：SCAN/SIM (离子信息见表1)

### 1.3 样品及固体标准品制备

固体标准品制备：配制空白聚碳酸酯溶液，浓度为 50 mg/mL。配制抗氧化剂和紫外线混合标准溶液，浓度为 5 mg/L。将上述两种溶液 1:1 混合均匀，得到 100 mg/kg 的聚碳酸酯基质标准品。准确移取 20 μL 基质标准品至 Eco 杯中，溶剂挥发，填装少量石英棉后上机分析，标准品质量为 0.5 mg。

样品制备：称取 0.4~0.6 mg 样品至 Eco 杯中，填装少量石英棉后上机分析。

## 2. 结果讨论

### 2.1 标准品色谱图及化合物信息

分析1.3节制备的100 mg/kg的8种化合物聚碳酸酯基质标准品，得到总离子流图见图1，质量色谱图如图2所示，化合物信息见表1。

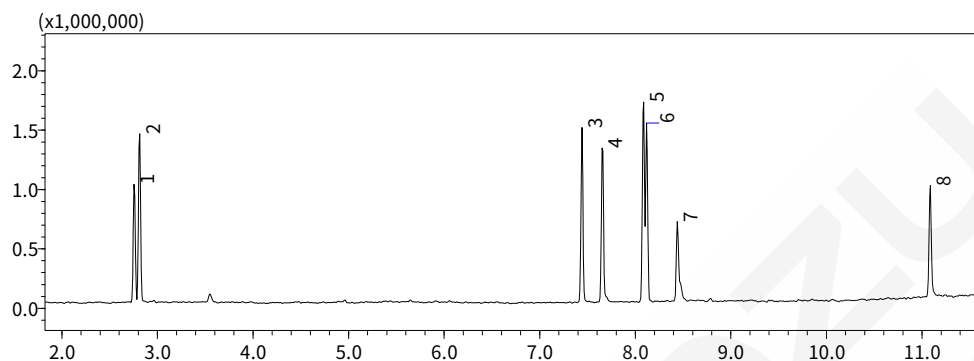
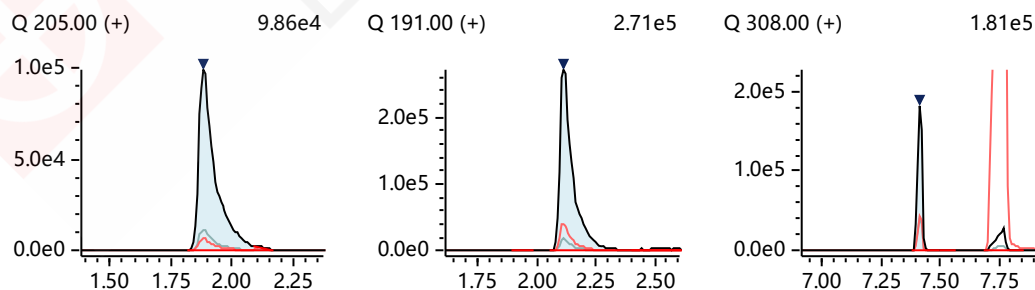


图1 3种抗氧化剂和5种紫外线稳定剂总离子流图

表 1 3种抗氧化剂和5种紫外线稳定剂化合物信息

No.	化合物名称	简称	添加剂类型	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子	参考离子
1	2,6-二叔丁基对甲酚	BHT	抗氧化剂	128-37-0	1.872	205	145,220
2	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-DTBP	抗氧化剂	96-76-4	2.107	191	192,163
3	2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-苯并三唑	UV 320	紫外线稳定剂	3846-71-7	7.413	308	323,309
4	2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑	UV 326	紫外线稳定剂	3896-11-5	7.641	300	302,315
5	2-(2-羟基-3,5-二特戊基苯基)苯并三唑	UV 328	紫外线稳定剂	25973-55-1	8.059	322	323,351
6	2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑	UV 327	紫外线稳定剂	3864-99-1	8.094	342	343,344
7	2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮	UV 531	紫外线稳定剂	1843-05-6	8.415	213	137,214
8	$\beta$ -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯	Irganox 1076	抗氧化剂	2082-79-3	11.065	219	531,516



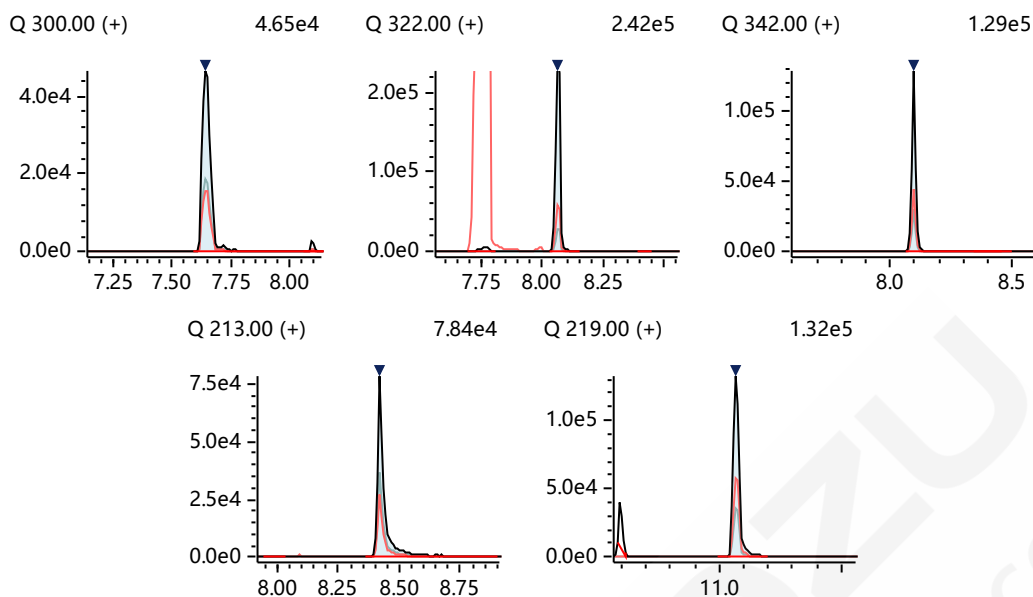


图2 目标组分质量色谱图 (浓度为 100 mg/kg)

## 2.2 重复性结果

将100 mg/kg标准品重复分析6次, 考察仪器重复性, 8种化合物峰面积的相对标准偏差均小于7%, 具体结果见表2。

表2 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	BHT	473830	457773	509328	509297	500264	509192	4.5
2	2,4-DTBP	1063916	1032439	1104926	1089975	1101074	1122302	3.0
3	UV320	217492	216986	224840	236104	225103	221415	3.1
4	UV326	108748	109401	113712	115658	114892	111646	2.6
5	UV328	293566	285222	286231	313191	293153	281046	3.9
6	UV327	164173	152579	165040	175599	163885	158248	4.7
7	UV531	151063	146014	157570	156481	153048	154315	2.7
8	Irganox 1076	170808	162119	167571	193481	172368	160808	6.9

## 2.3 实际样品测试及加标回收率结果

按照 1.3 的样品制备方法, 分析某采集到的海洋微塑料样品, 其中有两种紫外线稳定剂检出, 质谱图如图 3 所示, 浓度如表 3 所示。

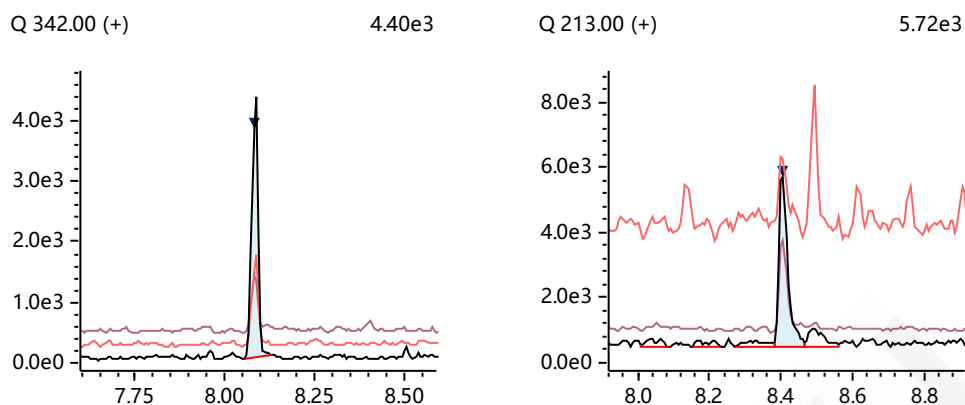


图 3 实际样品中检出化合物色谱图

表 3 样品测定结果

No.	化合物	样品浓度(mg/kg)
1	BHT	N.D.
2	2,4-DTBP	N.D.
3	UV 320	N.D.
4	UV 326	N.D.
5	UV 328	N.D.
6	UV 327	5.02
7	UV 531	9.29
8	Irganox 1076	N.D.

### 3. 结论

本文采用岛津热裂解+GCMS 建立了海洋微塑料中 3 种抗氧化剂和 5 种紫外线稳定剂的筛查方法，采用 100 mg/kg 固体标准品建立单点校准曲线，并将 100 mg/kg 标准品重复进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 7%，重复性良好。筛查分析实际海洋微塑料样品，部分紫外线稳定剂有检出。

# 使用热裂解-GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料

微塑料(MPs)是一种直径小于 5 毫米的塑料颗粒,近年来热裂解-GCMS(Py-GCMS) 技术被用于 MPs 的化学性质评估定量和定性分析。因轮胎磨损而残留在路上的轮胎碎屑被风和雨等冲刷而流到海里,污染海洋,漂浮在空气中导致大气污染,成为环境中产生 MPs 污染物的主要原因之一。这些 MPs 的粒径小,并且与多种颗粒混合在一起,因此很难将 MPS 从环境样本中分离出来。在本文中介绍对混有沙子和泥土的路肩沉积物中的 MPs 进行单独的定性和简单定量分析的事例,在该分析中,使用支持环境中 MPs 的定性和定量分析的质谱搜索软件 F-SearchMPs2.0(Frontier Lab 公司) 以及 Py-GC-MS, 无需前处理即可从样本中分离 MPs。

## 1. 实验部分

### 1.1 实验仪器



图 1 Py-GC-MS 的装置外观

### 1.2 实验条件

表 1 分析条件

表 1 分析条件	
裂解炉	多发射裂解炉/EGA/PY-3030D (Frontier Lab 公司)
	自动发射进样器/AS-1020E (Frontier Lab 公司)
GC-MS	GCMS-QP 2020 NX
色谱柱	UAMP 色谱柱 (Frontier Lab 公司)
[裂解炉]	
加热炉温度	600 °C
接口温度	300 °C
[GC]样本气化室温度	300 °C
载气	He
进样方法	分流
分流比	1:50
控制模式	压力 (150 kPa)
柱温箱温度	40 °C (2.0 min)-20 °C/min -280 °C (10 min)-40 °C/min -320 °C (15 min)
[MS 条件]	
离子源温度	230°C
接口温度	300 °C

电离法	EI
测定模式	Scan (m/z29-350)
事件时间	0.2 sec

表 2 定量分析中使用的定量离子

#	树脂*	热裂解产物	定量离子[m/z]
1	PE	1,20-二十一碳二烯	82
2	PP	2,4-二甲基-1-庚烯	126
3	PS	苯乙烯三聚体	91
4	ABS	2-苯乙基-4-苯基戊-4-烯腈	170
5	SBR	4-苯基环己烯	104
6	PMMA	甲基丙烯酸甲酯	100
7	PC	4-异丙烯基苯酚	134
8	PVC	萘	128
9	PU	4,4'-亚甲基二苯胺	198
10	PET	二苯甲酮	182
11	N-6	ε-己内酰胺	113
12	N-66	环戊酮	84

\*1 PE (聚乙烯)、PP (聚丙烯)、PS (聚苯乙烯)、ABS (丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物板)、SBR (苯乙烯-丁二烯橡胶)、PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)、PC (聚碳酸酯)、PVC (聚氯乙烯)、PU (聚氨酯)、PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、N-6 (尼龙-6)、N-66 (尼龙-6,6)

### 1.3 样品制备

用于定性和定量分析的标准样本采用了由世界上产量最多的 12 种树脂构成的 MP 校准标准样本 (MPs-CaCO<sub>3</sub>, (Frontier Lab 公司)。将 0.4、2.0、4.0 mg 的 MP 校准标准样本放于样本杯中, 为防止飞散加入石英棉进行了分析。

未知样本采集路肩沉积物进行了制备 (图 2)。沉积物中混有沙子和泥土。在样本杯中加入约 4.1 mg 的沉积物和 4 mg 的 CaCO<sub>3</sub>, 为防止飞散加入石英棉进行了分析。

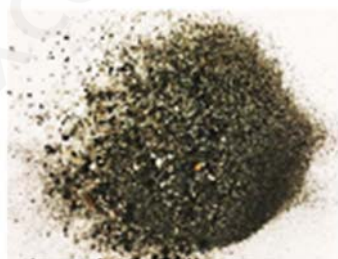


图 2 路肩的沉积物

## 2. 测试结果

### 2.1 标准曲线

使用 F-Search MPs 2.0 对 MP 校准标准样本中含有的 12 种树脂分别创建了标准曲线。12 种标准曲线的线性 R 均达到 0.995 以上, 结果良好。图 3 显示了 0.4、2.0、4.0 mg 的 MP 校准标准样本中 PE 的 MS 色谱图叠加, 图 4 显示了 PE 的标准曲线。

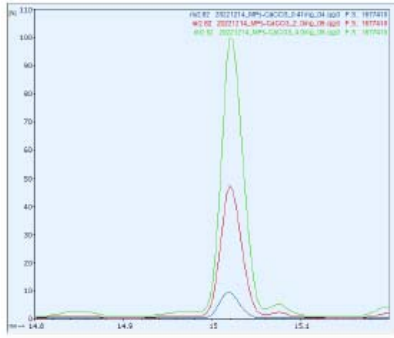


图3 0.4、2.0、4.0 mg MP 校准标准样本的叠加 (PE, m/z 82)

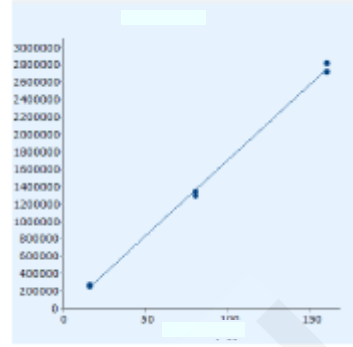


图4 PE 的标准曲线 (m/z 82、n=2)

## 2.2 路肩沉积物的测定结果

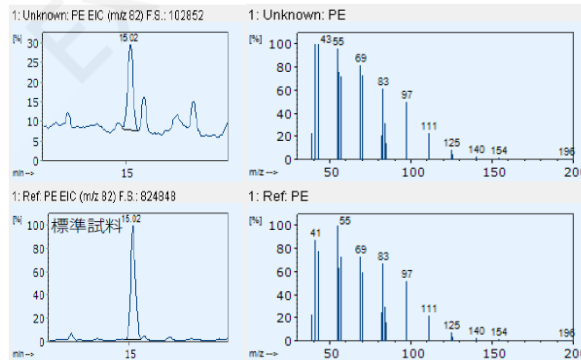
测定路肩的沉积物 (未知样本) 并对检测到的峰进行了定性。结果, PMMA、N66、SBR、PET、PE、PS 六种树脂的匹配率达到了 90%以上。对于匹配率为 90%以上的树脂, 根据创建的标准曲线计算了定量值和比例 (表 3)。占比较大的 PE 来源于容器包装材料、农业薄膜等, SBR 用于轮胎部分 (与地面直接接触的部分), 推测来源于轮胎磨损引起的轮胎碎屑。图 5 显示了匹配率为 90%以上的 PE 和 SBR 的未知样本和标准样本 (MP 校准标准样本 2.0 mg) 的 SIM 色谱图及其质谱的比较。

表 3 定性及定量结果

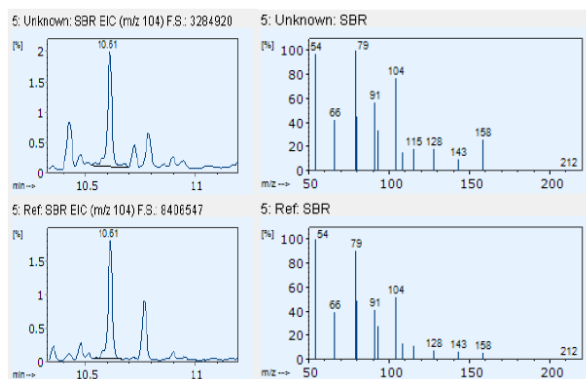
树脂	保留时间 [min]	定量值 <sup>2</sup> [μg]	比例 <sup>3</sup> [%]	匹配率 [%]
PMMA	3.77	(0.062)	0.66	98.3
N66	5.18	(0.47)	5.0	99.8
SBR	10.61	3.5	37	95.4
PET	12.82	(1.0)	11	90.8
PE	15.02	(4.2)	44	98.6
PS	19.05	(0.25)	2.6	97.9

\*2 是根据标准曲线的外推计算得出的。

\*3 将匹配率为 90%以上的全部树脂的定量值合计作为 100%进行了计算。



PE 的解析结果



SBR 解析结果

图 5 未知样本和标准样本的 SIM 色谱图及其质谱的比较  
(左: SIM 色谱图, 右: 质谱)

### 3. 结论

在本文中, 在未进行预处理的情况下, 使用 Py-GC-MS 分析了路肩沉积物中的 MPs。使用 MP 校准标准样本创建的标准曲线得到了良好的结果。使用热裂解-GC-MS 和 F-SearchMPs2.0, 可以对环境样本中存在的多种 MPs 单独进行定性分析并进行简单的定量分析。本分析方法不需要复杂的预处理, 可以提高分析的简便性和高效性。

# 通过 PY-GC/MS 对环境样品中的微塑料进行定量分析的自动化工作流程

**摘要：**随着塑料用量的增加，筛选微塑料（MP）已成为一个紧迫的问题。科学界也正在开发鉴别和测量这些污染物的分析方法。虽然有些方法在微塑料鉴别方面都很成功，但仍缺乏快速和自动化的工作流程来定量复杂基质中的微塑料。这项工作是鉴别和测量水体中微塑料研究的第二阶段。在本研究阶段，使用岛津 GCMS-QP2020 NX 联合 Frontier Py-3030D 热裂解器验证对基于其在环境中的存在程度选择的 12 种微塑料聚合物的定量分析<sup>[1]</sup>。五点外部校准曲线显示所有化合物具有线性，测定线性相关系数 ( $r^2$ ) > 0.9947。使用重量为 0.2 和 3 mg 标准品，对校准范围的下限和上限进行了重复性试验 (n=7)。各种聚合物在 0.2 mg 时的相对标准偏差百分比 (RSD%) 在 3.6~23.6 之间，而在 3 mg 时 RSD% 在 2.3~12.1 之间。还进行了准确度评估，结果显示 0.2 mg 标准品的每种聚合物的回收率在 66.4~145.1% 之间，3 mg 回收率在 92.2~102.8% 之间。定量下限 (LLOQ) 实验确定了可测量的目标聚合物的最低浓度。本研究中的 LLOQ 是每种聚合物的校准曲线的最低点，范围为 0.1~7.29  $\mu\text{g}$  (0.2 mg 标准品重量)。此外，还进行了持续校准检查 (CCC) 试验，以确保实验期间没有校准漂移。结果显示，所有化合物的漂移百分比均小于 20%。这些结果表明，在新分析方法开发过程中传统评估的仪器质量控制 (QC) 参数在可接受水平之内。

本应用说明中的方法验证结果可作为正在进行的微塑料研究的 Py-GC/MS 方法条件指南，由 ASTM 委员会 D19<sup>[2]</sup> 和 ISO TC147 SC2 JWG 1<sup>[3]</sup> 用于起草和验证水中微塑料分析的新方法。此外，结果可作为环境科学家分析环境样品中微塑料的参考

**关键词：** PY-GC/MS 环境 微塑料 定量 自动化

塑料在环境中的普遍存在和持久性可能会带来潜在不利问题。大的塑料碎片不仅会堵塞雨水管道，还会分解成微粒和纳米颗粒，成为其他污染物的吸附点，包括农药等化学品和微生物<sup>[4]</sup>。这些微塑料和纳米塑料可被水生生物摄入，在食物链的上游生物累积到人体中。由于需要减轻塑料污染，研究人员正在努力了解塑料对环境的影响，开发监测和缓解方案。

热裂解-GCMS (Py-GC/MS) 是一种创新技术，是微塑料鉴别和定量的一种准确、精密的替代方法，通过缩短许多常规实验室样品制备步骤，提供了一种快速工作流程。一些传统的微塑料方法需要进行样品制备、基质分离和溶剂萃取<sup>[4]</sup>。聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 等聚合物不容易溶解在溶剂中，从初始材料中的回收率可能很低。因此，这些传统方法进行微塑料分析可能会存在挑战。由于 Py-GC/MS 直接分析固体样品，样品制备比传统的微塑料分析方法更容易<sup>[4]</sup>。此外，工作流程中可能无需溶剂萃取步骤，因为可按原样取出固体并将其放入样品杯中进行分析。使用 Py-GC/MS 可以最大限度地减少溶剂消耗，缩短分析时间以及减少针对各种塑料的方法差异。将制备的样品放入样品 eco 杯中进行分析，并以质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) 进行报告，这与光谱法不同，光谱法会对颗粒进行计数，且必须推断质量浓度。专业软件 Frontier MP-search 进一步增强 Py-GC/MS 更快的工作流程，其使用保留指数轻松鉴别目标化合物的特征热裂解物。

本文说明验证了使用岛津 GCMS-QP2020NX 联合 Frontier PY-3030D 热裂解器系统对 12 种微塑料进行快速、准确、灵敏和精确的分析。

## 1. 实验部分

### 1.1 实验仪器

Frontier lab multi-shot 热裂解器 (Py) 连接 Shimadzu GCMS (图 1)。本应用的系统配置包括 Shimadzu GCMS QP2020 NX 型、Frontier multi-shot 热裂解器 EGA/PY-3030D 型、自动进样器 AS-1020E 型、Frontier Lab ultra-alloy microplastics (UAMP) 柱、免破真空 GC/MS 适配器和 F-Search MP 库软件。耗材包括由 12 种聚合物组成的校准标准品混合物、eco-cup LF 样品杯和填充进样口衬管。



图 1 岛津 GCMS-QP2020 NX 和 Frontier multi-shot 热裂解器 EGA/PY-3030D

### 1.2 实验条件

表 1 GCMS 和热裂解器运行条件

气相色谱仪		Nexis GC-2030
进样口模式		分流模式；50:1 分流比
进样口压力		150 kPa
载气		氦气
进样口温度		300 °C
色谱柱：Frontier Lab UAMP 柱	UA precolumn 50: Ultra Alloy-50 (2 m × 0.25 mmID × 1.0 μm) 和分离柱：Ultra Alloy-5 (30 m × 0.25 mmID × 0.5 μm)	
流量控制模式		恒压
柱温箱温度		40°C (保持 2 分钟)、20°C/min 至 280°C (保持 10 分钟)、40°C/min 至 320°C (保持 60 分钟)
质谱仪		QP2020 NX
接口温度		300 °C
离子源温度		230 °C
检测器电压		相对于 Tune 0 kV
阈值		0
扫描范围		m/z 29 至 350；事件时间 0.2 s

热裂解器	EGA/PY-3030D
单纯瞬间裂解炉温度	600 °C
接口温度	300 °C
自动进样器吹扫气体	氦气
自动进样器吹扫时间	10 sec

### 1.3 样品信息

本研究中分析的聚合物有聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚碳酸酯 (PC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、尼龙-6 (N-6)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、丁苯橡胶 (SBR)、尼龙-6,6 (N-66) 和 MDI-聚氨酯 (PU)。

## 2. 测试结果

### 2.1 标准品测试

使用 Frontier MPs-CaCO<sub>3</sub> 标准品制备了五点校准曲线<sup>[1]</sup>。图 2 显示了 MPs-CaCO<sub>3</sub> 标准品中聚合物的分布百分比以及 CaCO<sub>3</sub> 稀释剂中 4 mg 标准品中每种分析物的质量。

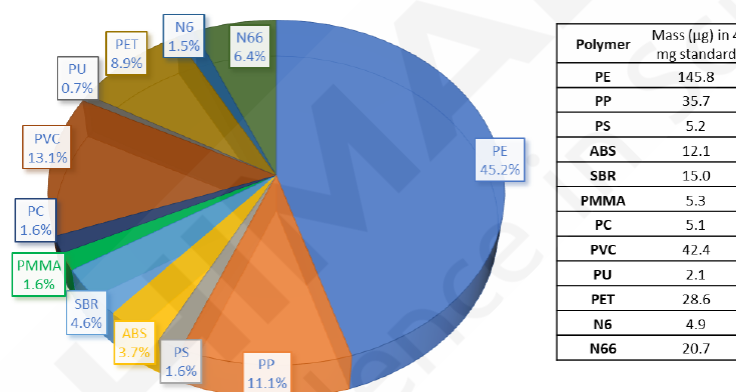


图 2 聚合物组成百分比以及 4 mg MPs-CaCO<sub>3</sub> 分析标准品 (CaCO<sub>3</sub> 稀释剂) 中每种分析物的质量。

使用电子半微量天平，在 eco 样品杯中重复称取 0.2、0.4、0.8、2.0 和 4.0 mg 校准标准品 (n=4)。随后，将 1 至 2 mg 石英棉放入每个样品杯中，然后将其放在自动进样器转盘上。首先用最低浓度分析空白 eco 杯，然后分析样品。将每个样品杯放入热裂解炉中，使标准品发生热化学分解。图 3 显示了 4 mg 标准品的裂解图。

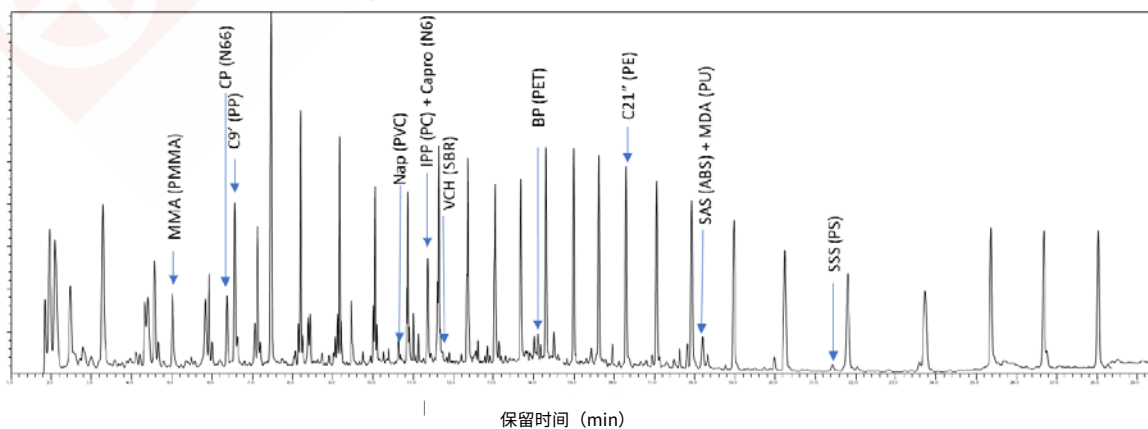


图 3 12 种特征热裂解物洗脱顺序的 4 mg 标准品的裂解图

## 2.2 验证实验

数据处理采用 Frontier MP-search 软件。在该过程中，根据特征热裂解物鉴别目标聚合物（图 3）。热裂解物的主要定量离子用于定量分析，而参考离子用于每种聚合物的定性确认。MP-search 软件根据重复分析得到的平均峰面积与相应测得的平均质量自动创建校准曲线。通过分析校准范围下限（0.2 mg）的 7 次重复和上限（3 mg）的 7 次重复，进行短期重复性试验。计算每一项的相对标准偏差百分比（RSD%）。使用 0.2 mg 和 3 mg 水平范围内的每种成分的理论浓度计算每种标准品的准确度或回收率。通过以 0.1、0.2、0.4、0.6 和 1 mg 总标准品质量进行五次进样，实验获得了方法定量下限（LLOQ）。LLOQ 在 0.2 mg 标准品质量下确定，其中对于灵敏度最低的化合物，信噪比（S/N）高于 10。分析了一种由中范围校准标准品组成的连续校准检查标准品，以评估分析中初始校准曲线的有效性。表 1 列出了在单纯瞬间裂解模式下操作时 GC-MS 和 Py 系统的实验参数。

### 2.2.1 低系统背景的初始验证

作为一项质量控制措施，在开发校准曲线之前，对低系统背景进行了初始验证。分析了空白样品杯，认为系统无污染。

### 2.2.2 初始校准

为混合聚合物分析生成了一个跨越线性范围的五点初始外部校准图（图 4 和图 5）。分析了每个浓度水平的四份重复样品，计算了四个点的平均值，绘制成校准曲线，并测定了相关系数。校准结果显示所有化合物具有良好线性。图 5 显示了灵敏度最低的聚合物的校准曲线，即 S/N > 10 的聚合物信号。尽管这些化合物的灵敏度较低，但所有 12 种聚合物的决定系数（R<sup>2</sup>）> 0.9947（表 2）。

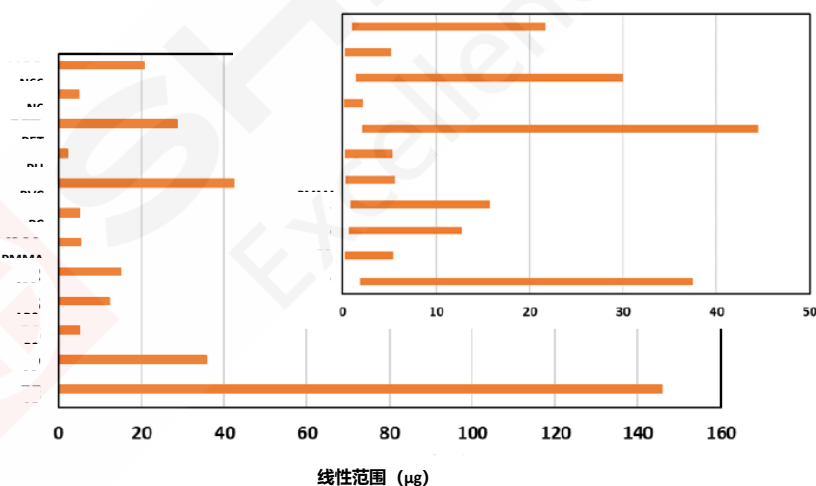


图 4 每种微塑料化合物的校准曲线线性范围

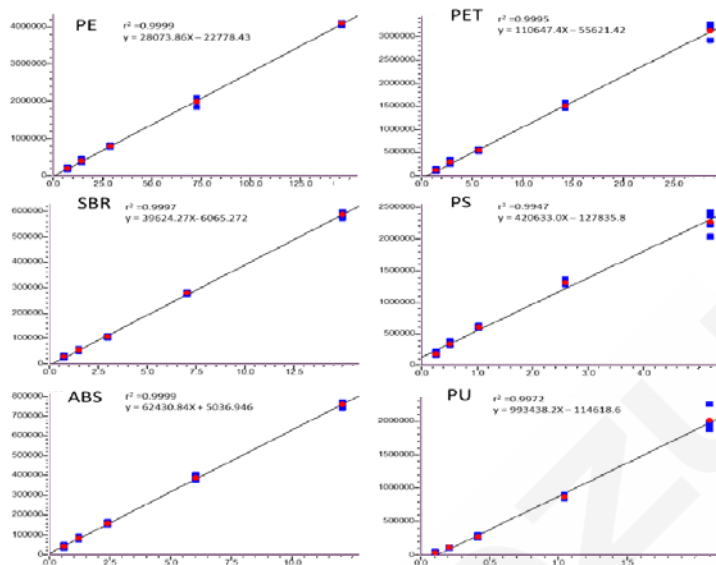


图 5 灵敏度最低聚合物的校准曲线

表 2 校准曲线的统计分析

微塑料聚合物	特征热裂解物, 定量离子	参考离子	线性 (r <sup>2</sup> )
PE	1,20-二十一碳二烯, 82	41, 55, 97	0.9999
PP	2,4-二甲基-1-庚烯, 126	43, 55, 70	0.9999
PS	苯乙烯三聚体, 91	117, 207, 312	0.9947
ABS	2-苯乙基-4-苯基戊-烯腈, 170	91, 115, 118	0.9999
SBR	4-苯基环己烯, 104	79, 66	0.9997
PMMA	甲基丙烯酸甲酯, 100	69, 41, 99	0.9985
PC	4-异丙烯基苯酚, 134	91, 119	0.9999
PVC	萘, 128	102	0.9997
PU	4,4'-亚甲基二苯胺, 198	106, 182, 197	0.9972
PET	二苯甲酮, 105	51, 77, 182	0.9995
N6	ε-己内酰胺, 113	30, 55, 85	0.9998
N66	环戊酮, 84	39, 55, 56	>0.999

### 2.2.3 精密度实验

在校准曲线的下限和上限进行了重复性试验。将 0.2 和 3 mg 的 MPs-CaCO<sub>3</sub> 标准品放入七个单独的样品杯中, 并按顺序 (即进样 1 至 7) 进行分析。使用初始校准曲线计算每次重复实验中每种分析物的浓度。聚合物重复分析在 0.2 mg 和 3 mg 标准品重量下的 RSD 百分比分别在 3.6-23.6 和 2.3-12.1 范围内 (图 6), 大多数化合物的 RSD 均在 10% 以内。

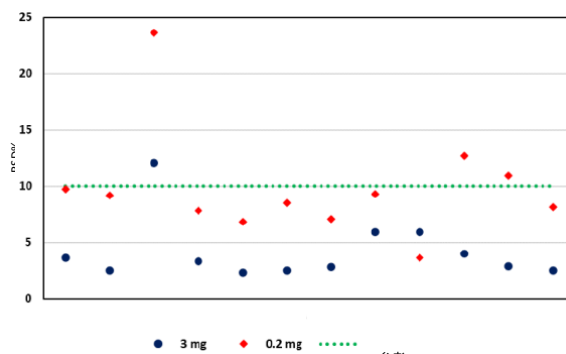


图 6 精密度试验 RSD% (n=7)。

#### 2.2.4 定量下限 (LLOQ)

在半微量天平上称量混合标准品的各质量，在系统上进行分析，直至获得灵敏度最低聚合物的 S/N > 10。LLOQ 被任意定义为最低校准点，在本研究中，确定为混合聚合物的 0.2 mg 标准品重量。所有聚合物的 LLOQ 范围为 0.1 - 7.3 μg (图 7)。

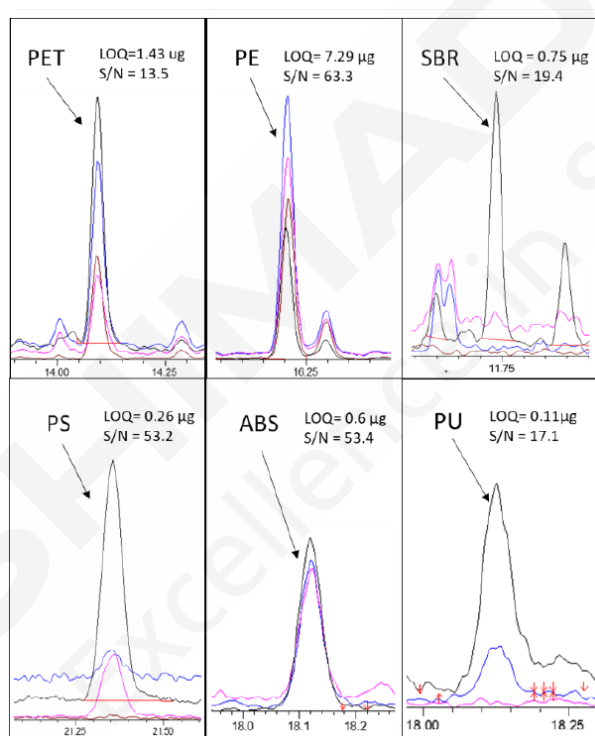


图 7 本研究中灵敏度最低的聚合物的定量限

#### 2.2.5 准确度的初始验证

确定了来自重复性试验的所有重复中每种分析物的平均浓度。该平均浓度和理论浓度用于计算 0.2 和 3 mg 标准品质量时的回收率百分比 (表 3)。0.2 mg 标准品质量的每种聚合物的回收率百分比在 66.4 - 145.1 之间，3 mg 回收率百分比在 92.2 - 102.8 之间。

#### 2.2.6 持续校准检查

在批次结束时 (42 次进样) 分析了 CCC，以验证研究期间使用的校准的有效性。使用 CCC 标准品的漂移百分比评估整个批次中校准的适用性。使用以下公式计算漂移%：

$$\% \text{ 漂移} = \frac{\text{计算浓度} - \text{理论浓度}}{\text{理论浓度}} \times 100$$

使用中点校准水平（0.8 mg）评估漂移百分比。监测连续校准检查的定量离子峰面积。指定最大漂移 20%以验证使用的校准曲线。结果显示，CCC 中所有化合物的漂移百分比均小于 20%，符合试验标准（表 3）。该结果表明初始校准曲线在整个批次分析期间均有效。

表 3 方法性能总结

聚合物	回收率% (n=7)		保留时间 (分钟)	LLOQ (µg)	漂移% (0.8 mg)
	3 mg	0.2 mg			
PE	99.0	99.9	16.2	7.3	-16.9
PP	99.6	111.2	6.6	1.8	-11.4
PS	92.2	66.4	21.3	0.3	-9.3
ABS	92.9	107.3	18.1	0.6	-18.1
SBR	96.0	121.8	11.7	0.8	-8.7
PMMA	102.8	103.6	5.0	0.3	-6.5
PC	97.2	123.0	11.4	0.3	-10.8
PVC	97.5	114.1	10.6	2.1	-9.6
PU	94.9	145.1	18.1	0.1	-19.8
PET	95.0	126.7	14.1	1.4	-18.2
N6	100.1	112.0	11.4	0.3	-11.0
N66	100.8	121.5	6.4	1.0	-7.2

### 3. 结论

本研究证明岛津 GCMS-QP2020NX 联合 Frontier Py-3030D 热裂解器用于定量所选塑料具有令人满意的性能。本应用说明中的方法验证结果可作为正在进行的微塑料研究的 Py-GC/MS 方法条件指南。在本应用中，开发了一种快速、精确的工作流程来定量十二种聚合物。校准结果显示所有化合物均呈线性，决定系数( $r^2$ )>0.9959。使用 0.2 和 3 mg 的 7 个重复标准品，进行了精密度实验。聚合物重复分析在 0.2 mg 和 3 mg 下的 RSD 百分比分别在 3.6-23.6 和 2.3-12.1 范围内。准确度评估显示，0.2 mg 标准品质量的每种聚合物的回收率在 66.4 - 145.1% 之间，3 mg 回收率在 92.2 - 102.8% 之间。所有聚合物的 LLOQ 范围为 0.1 - 7.3 (0.2 µg)。除此之外，还进行了 CCC 试验。进样 42 次后，所有化合物的漂移百分比均小于 20%。

## GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析微塑料吸附的有毒有害物质

有报道指出，环境中微塑料（MP）可吸附有毒化学物质，这些物质可从 MP 中释放出来，迁移到生物体中，并在这些生物体中富集，进而可能影响生态系统。

岛津在分析 MP(1),(2)的过程中对化学物质的吸附特性进行了评估。我们在本文中介绍一个示例：评估多环芳烃（PAH）和全氟/多氟烷基化合物（PFAS）的 MP 吸附特性，这两种物质已知具有生物毒性和生物富集特性。将市售的颗粒聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）作为 MP 样本，运用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法定量评估水中各种塑料上吸附的 PAH 和 PFAS 含量。

### 1. MP 样本

将下述三种类型的塑料颗粒用作 MP 样本：1) 聚丙烯（PP）；2) 聚苯乙烯（PS）；3) 聚乙烯（PE）。利用立体显微镜图像计算出每种类型颗粒的长径和短径，以确认使用材料的尺寸小于 5 mm，符合 MP 的定义。表 1 列出了上述塑料颗粒 1) 到 3) 的外观和显微图像，以及随机采样的 10 种颗粒的平均尺寸。测量时使用了下述仪器：

显微镜数码相机系统： Moticam 1080  
立体显微镜： STZ-171-TP






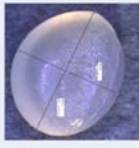
### 2. 测试方法

首先，对 MP 样本开展 PAH 和 PFAS（全氟/多氟烷基化合物）（\*）的吸附测试。图 1 显示了吸附测试系统的示意图。将 MP 浸入 300 mL 超纯水中，内含 100 ng PAH 和 8 ng PFAS，轻轻搅拌水，持续 24 小时以促进吸附。

图 2 显示了测试流程。吸附测试之后，从测试系统中移除 MP 并干燥。对一些样本，用己烷超声法提取 PAH，和甲醇超声法提取 PFAS。将获得的提取物分别进样到 GC-MS/MS 系统和 LC-MS/MS 系统，以定量分析 PAH 和 PFAS。

(\* ) 有关类似物，请参见 EPA 方法 537.1 和 EPA 方法 533。

表 1. 实验使用的 MP 样本

材料		PP	PS	PE
外观				
显微镜图像				
尺寸 [mm]	长径	4.899 ± 0.151	3.191 ± 0.149	4.331 ± 0.194
	短径	3.606 ± 0.151	2.888 ± 0.144	3.564 ± 0.125

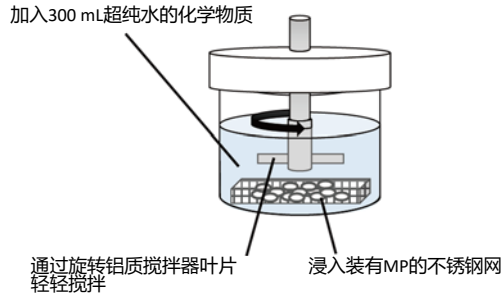


图 1 吸附测试系统示意图

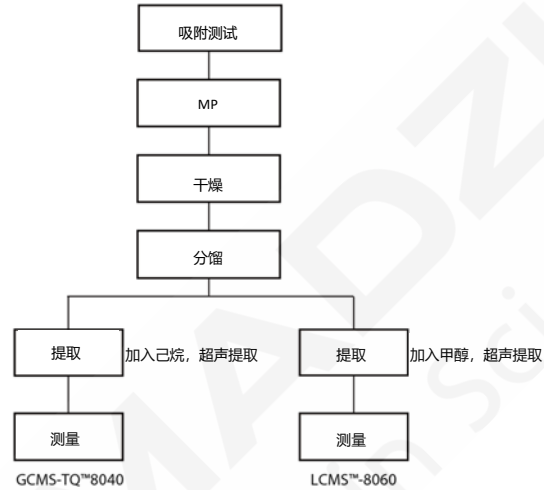


图 2 测试流程

### 3. GC-MS/MS 法测定 PAH

测定PAH使用的仪器为GCMS-TQ8040 NX三重四极杆气相色谱质谱仪（图3）。表2列出了GCMS-TQ8040 NX的测试条件。

在高选择性 MRM 模式下开展测定。根据校准曲线线性和峰的信噪比，化合物的定量下限范围为 0.5 至 2 ng/mL。图 4 显示了 PAH 标准溶液（各 2 ng/mL）的 MS 色谱图。采用内标法开展定量计算。

表 2 GCMS-TQ8040 NX 测定条件

GC	
色谱柱	DB-5ms (Agilent Technologies/J&W) (30 m × 0.25 mm 内径, 0.25 μm)
柱温箱温度程序	60 °C (1分钟) - 15 °C/min - 200 °C (0分钟) - 8 °C/min - 320 °C (10分钟)
进样模式	不分流
蒸发室温度	300 °C
进样量	2 μL
载气	氦气 (1.0 mL/min)
MS	
电离方法	EI
电离电压	70 eV
接口温度	300 °C
测定模式	MRM

测试离子 ( $m/z$ )					
化合物 (目标物质)	定量离子	参考离子	化合物 (内标)	定量离子	参考离子
萘	128>128	128>102	萘- $d_8$	136>136	136>108
芴烯	152>152	152>151	芴烯- $d_8$	160>160	160>158
芴	153>153	153>152	芴- $d_{10}$	162>162	162>160
芴	165>165	165>164	芴- $d_{10}$	174>174	174>171
蒽	178>178	178>152	蒽- $d_{10}$	188>188	188>160
菲	178>178	178>152	菲- $d_{10}$	188>188	188>160
荧蒽	202>202	202>200	荧蒽- $d_{10}$	212>212	212>208
芘	202>202	202>200	芘- $d_{10}$	212>212	212>208
苯并[a]蒽	228>228	228>226	苯并[a]蒽- $d_{12}$	240>240	240>236
蒽	228>228	228>226	蒽- $d_{12}$	240>240	240>236
苯并[b]荧蒽	252>252	252>250	苯并[b]荧蒽- $d_{12}$	264>264	264>260
苯并[k]荧蒽	252>252	252>250	苯并[k]荧蒽- $d_{12}$	264>264	264>236
苯并[a]芘	252>252	252>250	苯并[a]芘- $d_{12}$	264>264	264>260
苯并[ghi]花	276>276	276>274	苯并[ghi]花- $d_{12}$	288>288	288>284
茚并[1 2 3-cd]芘	276>276	276>274	茚并[1 2 3-cd]芘- $d_{12}$	288>288	288>284
二苯并[a, h]蒽	278>278	278>276	二苯并[a, h]蒽- $d_{14}$	292>292	292>288
-	-	-	六氯苯- $^{13}C_6$	292>292	292>292



图 3 GCMS-TQ™ 8040 NX 三重四极杆气相色谱质谱仪

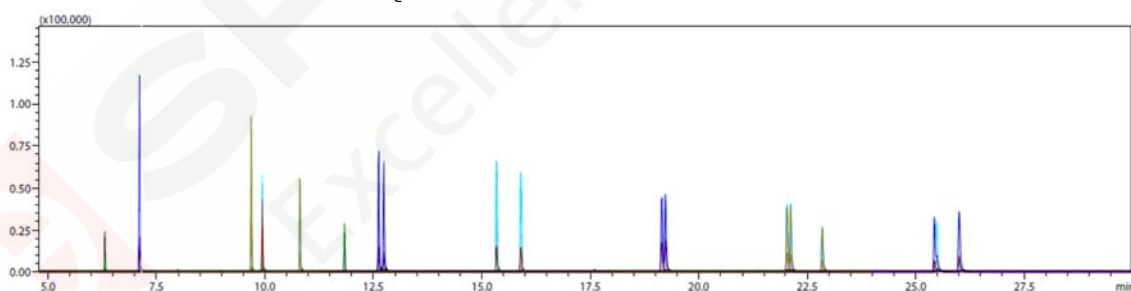


图 4 PAH 标准溶液 (各 2 ng/mL) 的 MRM 色谱图 (仅目标物质)

#### 4. LC-MS/MS 法测定 PFAS

测定 PFAS 使用的仪器为 LCMS-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪 (图 5)。表 3 列出了测试条件。在高选择性 MRM 模式下开展测定。根据校准曲线线性和峰的信噪比, 假定化合物的定量下限为 0.01 至 0.5 ng/mL。图 6 显示了 PFAS 标准溶液 (各 0.5 ng/mL) 的 MS 色谱图。采用内标法开展定量计算。

表 3 LCMS-8060 测定条件

仪器	LC: Nexera™ X2 MS: LCMS-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪				
<b>LC</b>					
色谱柱	Inertsil ODS-SP (GL Sciences) (150 mm × 2.1 mm内径, 3 μm)				
柱温	40 °C				
进样量	10 μL				
流动相A	10 mmol/L醋酸铵水溶液				
流动相B	乙腈				
流动相流速	0.2 mL/min				
梯度	B 浓度 0% (0 分钟) → 10% (1 分钟) → 40% (7 分钟) → 95% (31-38 分钟) → 10% (47 分钟)				
<b>MS</b>					
电离方法	ESI				
极性	负离子				
测定模式	MRM				
MRM 通道					
化合物 (目标物质)	定量离子	参考离子	化合物 (内标)	定量离子	参考离子
PFHxA	313>269	313>119	PFHxA- <sup>13</sup> C <sub>5</sub>	318>273	318>121
PFHpA	363>319	363>169	PFHpA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	367>322	367>169
PFOA	413>369	413>169	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	421>376	421>172
PFNA	463>419	463>219	PFNA- <sup>13</sup> C <sub>9</sub>	472>427	472>223
PFDA	513>469	513>219	PFDA- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	519>474	519>219
PFUnDA	563>519	563>269	PFUnDA- <sup>13</sup> C <sub>7</sub>	570>525	570>274
PFDoDA	613>569	613>269	PFDoDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	615>570	615>169
PFTrDA	663>619	663>169	-	-	-
PFTeDA	713>669	713>169	PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	715>670	715>169
PFHxDA	813>769	813>169	PFHxDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	815>770	815>169
PFOcDA	913>869	913>169	-	-	-
PFBS	299>80	299>99	PFBS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	302>80	302>99
PFPeS	349>80	349>99	-	-	-
PFHxS	399>80	399>99	PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	402>80	402>99
PFHpS	449>80	449>99	-	-	-
PFOS	499>80	499>99	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	507>80	507>99
PFNS	549>80	549>99	-	-	-
PFDS	599>80	599>99	-	-	-
PFDoS	699>80	699>99	-	-	-



图 5 LCMS™-8060 三重四极杆液相色谱质谱仪

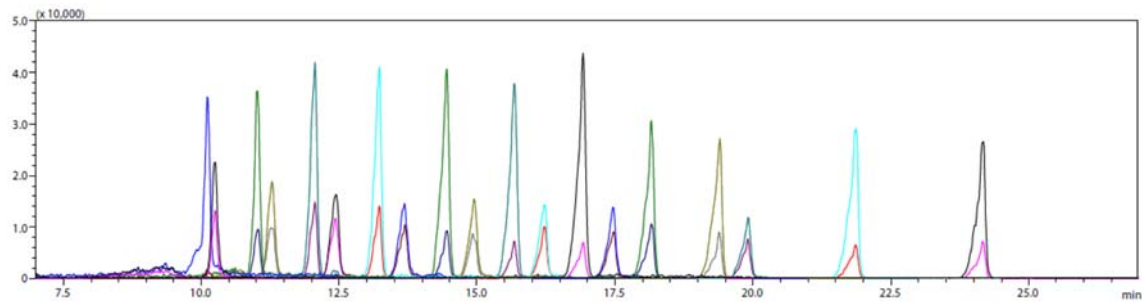


图6 PFAS 标准溶液 (各 0.5 ng/mL) 的 MRM 色谱图 (仅目标物质)

## 5. 分析结果

图 7 显示了采用 GC-MS/MS 法分析 PAH 的结果, 图 8 显示了采用 LC-MS/MS 法分析 PFAS 的结果。各种 MP 对 PAH 物质都有一定的吸附, 其中 PP 和 PE 对 PAH 的吸附量较大。对于 PFAS 化合物而言, 在同一种吸附材料上, 各种 PFAS 的吸附差异很大, 与化合物的性质有关。

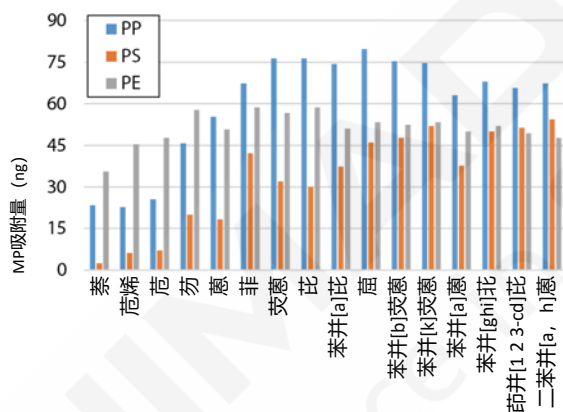


图 7 GC-MS/MS 分析结果: PAH

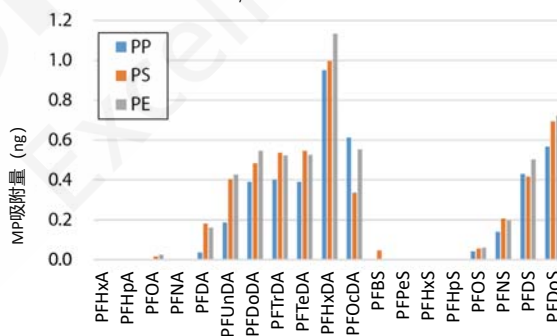


图 8 LC-MS/MS 分析结果: PFAS

## 6. 结论

为了阐明 MP 对化学物质的吸附特性, 采用 GC-MS/MS 法和 LC-MS/MS 法对水中 MP 上的 PAH 和 PFAS 吸附量做了定量评估。结果发现, MP 对每种化学物质的吸附特性均有所不同。另外还发现, 各种化学物质的疏水性是影响其吸附率的重要因素之一。因此, 认为 MP 对化合物的吸附特性主要取决于它们的疏水相互作用。我们考察了正辛醇/水分配系数 ( $\text{Log Kow}$ )<sup>(1)</sup>和脂-水分布系数 ( $\text{Log D}$ )<sup>(2)</sup>, 证明了化合物存在疏水性。此外, 研究了化合物向 MP 的迁移率。

将趋向 MP 的迁移率定义为 MP 上的 PAH 或 PFAS 吸附量除以这些物质添加到水中的量所获得的值。图 9 显示了化合物的疏水性与其趋向 MP 的迁移率之间的关系。该图从上到下分别显示了 PP、PS 和 PE 的迁移率。从这些结果可以看出，迁移率与 MP 类型无关，但会随着 Log Kow 和 Log D 值的增大而升高。

(<sup>1</sup>) Log Kow: 辛醇/水分配系数

(<sup>2</sup>) Log D: 是指某种化合物的分配系数，其中考虑了水中电解离解（电离）的影响。此处，对测试时 pH 值为 6.4 的水计算了该系数。

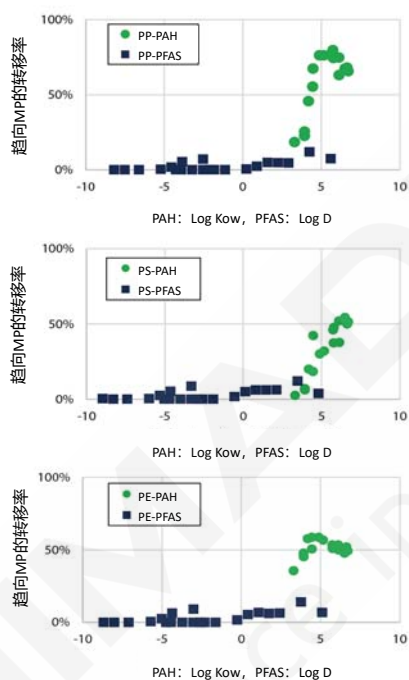


图9 化学物质的疏水性及趋向MP的转移率  
(上: PP, 中: PS, 下: PE)

#### <参考文献>

- (1) Makoto Yasojima, Haruna Mizuka, Takaki Mine, Hiroaki Takemori, Shinji Takeuchi, Yoshihide Yasui, “微塑料对化学物质的吸附特性”, 日本水环境学会第 22 届学术讨论会论文集(2019)
- (2) Makoto Yasojima, Haruna Mizuka, Takaki Mine, Hiroaki Takemori, “浸入河流中的微塑料上吸附的未知化学物质和微塑料对化学物质的吸附特性”, 第 56 届环境工程研究论坛的论文集(2019)

## 利用 FTIR 和 EDX 分析海洋垃圾中的微塑料

海洋垃圾不仅包括漂浮在海水中的微塑料（微细的塑料），还包括塑料制品因紫外线等外部因素而破碎的相对大尺寸的塑料碎片，以及如图1所示的钓鱼线等的渔具碎片。



图1 渔具实例

抛网、拖网和钓鱼线等渔具以前是用天然材料制成的，现在一般采用合成树脂。这是因为合成树脂使得渔具有着更好的功能。另一方面，这些材料如果管理和处理不当，就会成为海洋垃圾，造成对环境的破坏。因此，最好能够收集这种海洋垃圾，并将其重新用作新渔具的原料。

导致渔网变质或破坏的主要因素包括分布于海洋或海滩上的鱼类、藻类，与石头的接触、以及来自太阳的紫外线照射等。为了防止这种自然原因导致的损害，确保渔网能够长时间使用，如图2所示，用于水产养殖的渔网的表面涂有铜保护膜<sup>1)</sup>。

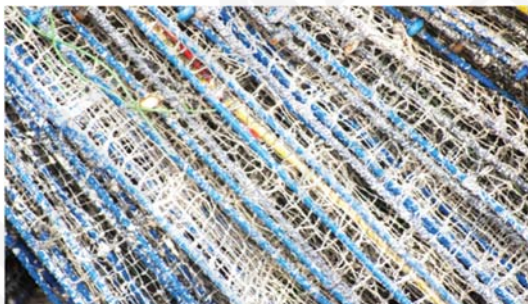


图 2 用于水产养殖的渔网

用作保护膜的重元素铜（Cu）具有抗菌作用，不仅可以保护水产养殖网免受细菌和病毒的侵害，而且还具有防止污染的功能，在渔网中承担着重要的作用。铜不仅可以保持渔网的强度，而且还赋予渔网优异的功能，但近年来有报告指出，铜存在对鱼类和海洋环境产生不利影响的可能性，人们开始担心铜的使用问题。

在本文中，我们将介绍从西班牙马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩和荷兰特塞尔岛珍珠9号海滩上收集的实际渔网以及从回收利用工厂获取的渔网，利用FTIR和EDX进行分析的事例。

### 1. 铜对鱼类的影响

过去，由有毒三丁基锡（船舶用防污涂料）制成的涂料被用作渔网的保护膜，但基于环境保护考虑，现在已经开始使用铜。然而，近年来也有铜对鱼类造成不利影响的报告。根据Marina Nikolaou等人的文献，对于罗非鱼（鲈鱼目慈鲷科的淡水鱼）来说，当硫酸铜达到58 mg/L时就会造成影响，而对于鲶鱼来说，当硫酸铜达到70 mg/L时就会造成影响。这表明，如果鱼类长期暴露于高浓度的硫酸铜之中，可能会对鳃、肝、肾和神经系统造成损害<sup>2)</sup>。

## 2. 回收利用时所存在的问题

回收利用渔场使用的渔网时，需要对渔网的材料、用于保护的铜和其他有害物质进行严格控制，同时需要根据回收利用的目的，利用分析设备进行测定。

FTIR可以识别渔网和渔线中使用的纤维的材质，EDX可以轻松完成保护膜中所使用的铜等的元素分析，因此应用于回收利用原料的管理。

## 3. 测定试样

测定试样是像钓鱼线这种单一的纤维和将纤维结成束的网类。图3 (a) ~ (d) 是在西班牙马略卡岛和荷兰特塞尔岛采集的渔网和钓鱼线。图4 (a) ~ (d) 是在回收利用工厂获取的渔网。



(a)在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集 (b)在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集



(c)在马略卡岛的普拉亚德穆罗海滩采集 (d)在特塞尔岛珍珠9号海滩采集

图3 (a) ~ (d) 在海滩采集的渔网和钓鱼线



(a)

(b)



(c)

(d)

图4 (a) ~ (d) 在回收利用工厂获取的渔网

## 4. 使用装置和测定条件

使用在傅立叶变换红外分光光度计IRTracerTM-100上安装附件单次反射型ATR测定装置Quest的系统、以及荧光X射线分析装置EDX-8000进行了分析。各装置的外观如图5、6所示，测定条件如表1、2所示。如图3、4所示，在未对测定试样进行加工和特殊预处理的情况下进行了

分析。



图5 IRTracer-100 (左)、Quest (右)



图6 EDX-8000

表1 测定条件

装置	IRTracer-100 金刚石晶体ATR附件	装置	EDX-8000
分辨率	4 cm <sup>-1</sup>	X射线管靶材	Rh
扫描次数	45	电压/电流	50 kV (Al-U) / Auto 15 kV (C-Sc) / Auto
切趾函数	Happ-Genzel	氛围	真空
检测器	DLATGS	分析直径	3 mmφ

ATR方法是Attenuated Total Reflection (全反射测定方法) 的简称。通过在试样表面测定全反射光线, 可以得到试样表面的吸收光谱。光的穿透深度为几μm。测定的情形如图7所示。

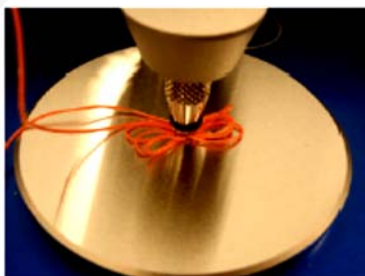


图7 ATR测定的情形

荧光X射线分析方法是对试样照射X射线, 通过测定试样中所含元素产生的荧光X射线, 对其成分进行分析的方法。准直器(照射直径)根据试样大小, 选择了3 mmφ的产品。测定氛围为真空。

## 5. 利用FTIR和EDX的测定结果

图8、9所示为利用FTIR和EDX的测定结果。

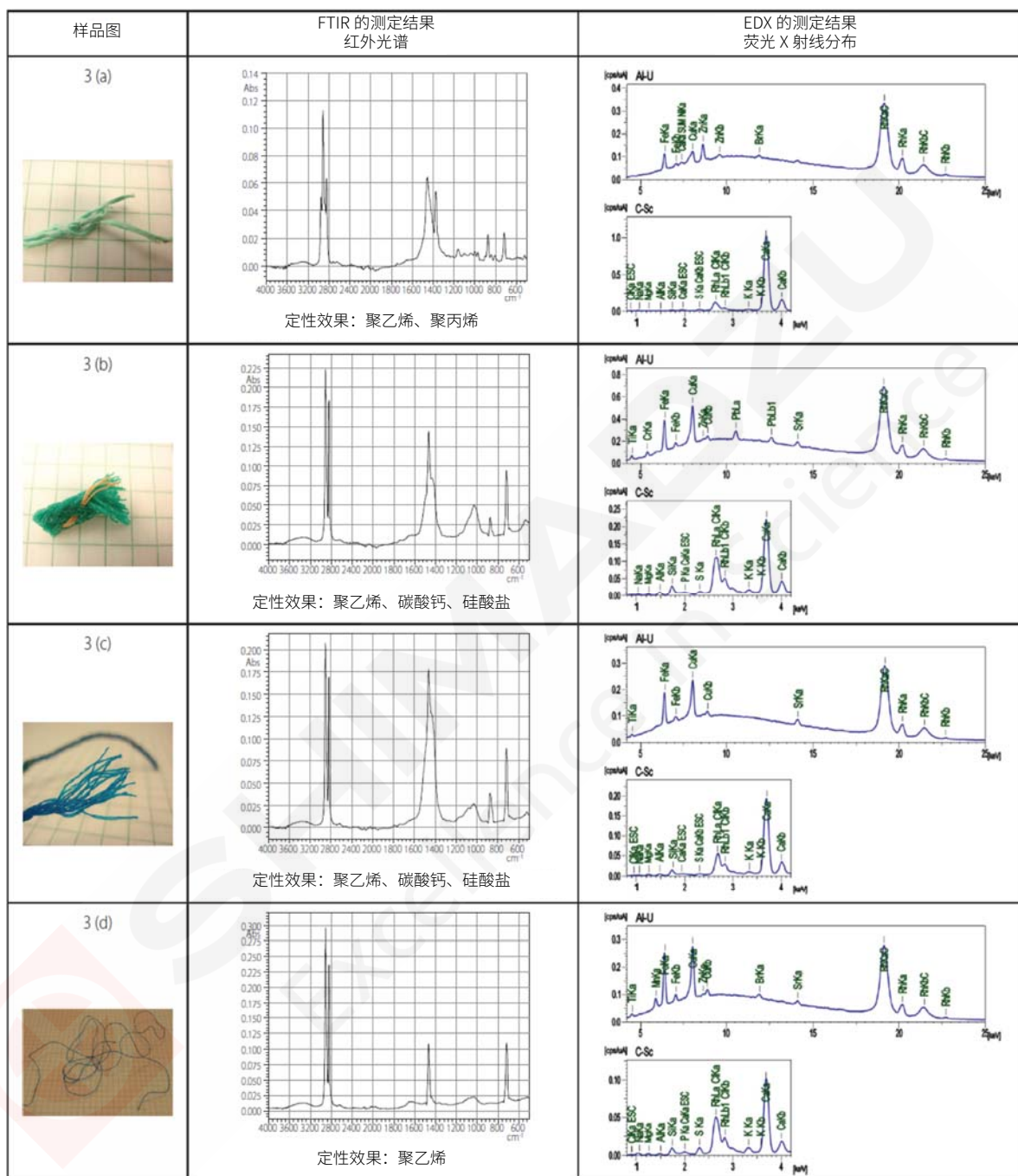


图 8 测定结果

由FTIR的测定结果可知，图3 (a) ~ (d) 是以聚乙烯为主要成分的物质，其他试样中包含聚丙烯、以及作为添加剂的碳酸钙和硅酸盐。通过EDX的定性和定量分析表明，图3 (a) ~ (d) 的铜含量较低，均小于0.03 wt%，并且没有铜保护膜。

另一方面，我们发现，图4 (a) ~ (d) 使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺等的各种聚合物。另外，图4 (a) 的铜含量为15 wt%，图4 (b) 的铜含量为8 wt%，多于其他试样，可以推测是具有铜保护膜的

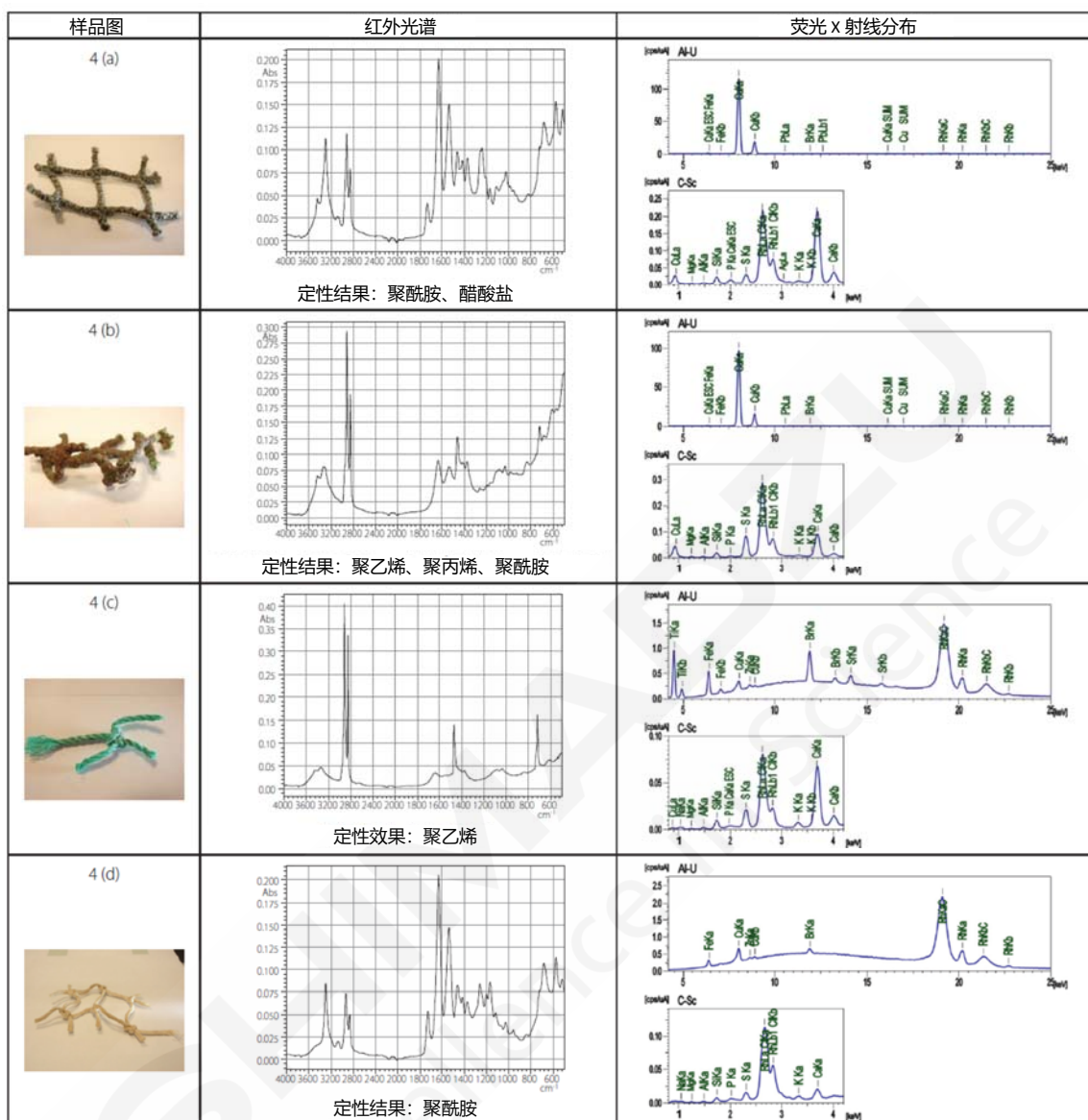


图9 测定结果

## 6. 总结

在本文中，我们分析了在海滩上收集的海洋垃圾（塑料渔网）和在回收利用工厂获取的渔网。从结果来看，渔网的材料大量使用了聚乙烯、聚丙烯和聚酰胺。这些材料重量轻，漂浮在海中，易于到达海滩，并且很容易作为海洋垃圾收集起来。

FTIR可以对有机物和部分无机物进行定性，因此可以快速确定渔网的主要成分。另外，通过EDX获得的元素信息可以更详细地显示渔网的特征，例如是否存在保护膜。

### 参考文献

1. Ishimura, T.; Iwai, I.; Matsui, K.; Mattonai, M.; Watanabe, A.; Robberson, W.; Cook, A.; Allen, H.L.; Pipkin, W.; Teramae, N.; Ohtani, H.; Watanabe, C. Qualitative and quantitative analysis of mixture of microplastics in the presence of calcium carbonate by Pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2021** (157): 105188.
2. WK67788 - New Test Method for Identification of Polymer Type and Quantity (Mass) Measurement of

Microplastic Particles and Fibers in Waters with High-to-Low Suspended Solids Using Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Py-GC/MS.

3. Joint ISO/TC 147/SC 2 - ISO/TC 61/SC 14 WG: Plastics (including microplastics) in waters and related matrices.
4. Pipkin, W.; Belganeh, R.; Robberson, W.; Allen, H.L.; Cook, A.; Watanabe, A. Identification of Microplastics in Environmental Monitoring Using Pyrolysis-GC-MS Analysis. LCGC North America. **2021** April 01; 39(4):179-186.



## 附录 检测方法及岛津仪器应对一览表

序号	分析方法	检测样品	对应仪器	页码
1	岛津红外显微镜 AIM-9000 分析瓶装水中微塑料	瓶装水中微塑料	AIM-9000	8
2	岛津红外显微镜 AIM-9000 快速鉴别长江水中微塑料成分	长江水中微塑料	AIM-9000	11
3	岛津红外显微镜 AIM-9000 分析海水中微塑料成分	海水中微塑料	AIM-9000	14
4	利用红外显微镜 AIM-9000 分析海洋及河流中的微塑料	海洋河流中微塑料	AIM-9000	16
5	利用红外显微镜 AIM-9000 分析海洋生物体中采集的微塑料	生物体中微塑料	AIM-9000	19
6	岛津红外显微镜定性分析土壤中的微塑料	土壤中微塑料	AIM-9000	22
7	利用加热老化塑料谱库对微塑料进行定性分析	老化微塑料	IRSpirit	27
8	红外拉曼一体式显微镜对紫外线降解塑料的评价	塑料	AIRsight	30
9	化妆品中塑料微珠的定性定量分析	化妆品中微珠	IRTracer-100	34
10	使用红外拉曼一体式显微镜测试微塑料成分和尺寸	微塑料	AIRsight	40
11	iSpect™ DIA-10 动态颗粒图像分析系统和 AIM-9000 红外显微镜进行微塑料分析	环境水中微塑料	iSpect DIA-10+AIM-9000	43
12	Py-Screener 系统测定微塑料中邻苯二甲酸酯及溴类阻燃剂	微塑料	GCMS-QP2020 NX+PY-3030D	48
13	PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物	微塑料	GCMS-TQ8040 NX+PY-3030D	54
14	Py-GCMS 法测定海洋塑料中抗氧化剂和紫外线稳定剂	海洋塑料	GCMS-QP2020 NX+PY-3030D	58
15	使用热裂解-GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料	沉积物中的微塑料	GCMS-QP2020 NX+PY-3030D	62
16	通过 PY-GC/MS 对环境样品中的微塑料进行定量分析的自动化工作流程	环境中微塑料	GCMS-QP2020 NX+PY-3030D	66
17	GC-MS/MS 和 LC-MS/MS 分析微塑料吸附的有毒有害物质	微塑料	GCMS-QP2020 NX+PY-3030D+ LCMS-8060	73
18	利用 FTIR 和 EDX 分析海洋垃圾中的微塑料	海洋垃圾	IRTracer-100+EDX-8000	79



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

## ⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

### 北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层  
邮政编码: 100020  
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

### 沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层  
邮政编码: 110016  
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

### 西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501  
邮政编码: 710065  
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

### 乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座  
邮政编码: 830002  
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

### 郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室  
邮政编码: 450007  
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

### 上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋  
邮政编码: 200233  
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

### 成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼  
B座12层  
邮政编码: 610063  
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

### 南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座  
邮政编码: 210005  
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

### 重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座  
邮政编码: 400010  
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

### 武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室  
邮政编码: 430060  
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

### 广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦  
邮政编码: 510656  
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

### 昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室  
邮政编码: 650021  
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

### 深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C  
邮政编码: 518040  
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

### 长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室  
邮政编码: 410005

### 香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室  
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,  
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG  
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439  
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准  
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知