

进行微塑料（MPs）分析的综合方法

William Lipps¹、Yusuke Mizuno¹、前田裕贵²、川原和美²、祖父江和树²
1 Shimadzu Scientific Instruments、2 岛津製作所

特点描述

- ◆ 小于 100 μm 的 MPs 可通过 iSpect™ DIA-10 快速地测定颗粒总数、粒径分布及形状。
- ◆ 大于数百 μm 的 MPs 可通过 FTIR 主机进行定性及定量分析。
- ◆ 小于数百 μm 的 MPs 可通过红外显微镜进行定性及定量分析。

■ 引言

通常，通过观察形貌、测定微塑料数量、粒径以及分析材质等来评价微塑料。

在评价微塑料总数和粒径分布、形状等方面，本公司积极参与¹⁾取得标准化数据等，于 2023 年发行了 ASTM D8489（以下记录为 D8489）²⁾。D8489 是一种以 5~100 μm 的颗粒为目标，获取粒径、粒径分布、浓度及形状信息的标准。

红外光谱法是进行微塑料材质分析的有效方法，目前 ASTM 国际组织正在研究将方法标准化¹⁾。目前正在研究的 ASTM WK87463 有望成为使用 FTIR 和 LDIR（激光直接红外）分析 20 μm 至 5 mm 微塑料的标准。

本文将介绍参考 D8489 使用动态颗粒图像分析系统 iSpect DIA-10 评价 MPs，以及通过 FTIR 分析 MPs 材质的例子。

■ 样品和分析方法

如上所述，岛津公司为 D8489 标准进行了数据采集，并将结果总结在了白皮书³⁾。该文件中仅分析了已知粒径和浓度的微塑料。本文参照 ASTM D8332 和 D8333，分析了采集和制备之后的实际的微塑料样品。5~100 μm 微塑料的观察及测量使用动态颗粒图像分析系统 iSpect DIA-10（图 1），大于数百 μm 的微塑料使用傅立叶变换红外光谱仪 IRTracer-100 和单次反射 ATR 附件 QATR™ 10（图 2），小于数百 μm 的微塑料使用红外显微镜系统（IRXross 和 AIMsight）（图 3）。



图 1 iSpect™ DIA-10



图 2 IRTracer™ -100 和 QATR™ 10



图 3 红外显微镜系统
(IRXross™ 和 AIMsight™)

根据 ASTM D8402⁴⁾ 的步骤 A 制备微塑料样品。获取聚丙烯 (PP) 片材、聚乙烯 (PE) 碎片和聚苯乙烯 (PS) 食品容器，使用磨碎机将其研磨成微小粒子，如图 4 所示。然后，根据 D8333⁵⁾ 混合微小粒子，将约 50 mg 混合微塑料粒子加到 1 mL 甲醇中形成混合溶液，并通过 212 μm 和 100 μm 孔径网筛进行筛分。

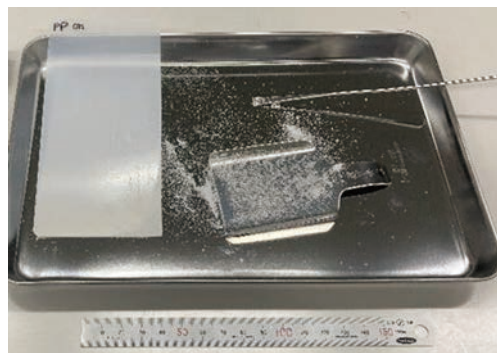


图 4 使用磨碎机研磨 PP 的情况

■ 使用 DIA-10 评价 MPs

使用动态颗粒图像分析系统 iSpect DIA-10, 测量通过 100 μm 孔径滤网的滤液中的 5~100 μm 颗粒粒径分布、形状、个数。根据 D8489, 向通过 100 μm 网孔筛的滤液 250 μL 中添加 50 wt% 甲醇: 50 wt% 甘油混合液 2,250 μL。每次完成 7 次 150 μL 测定。

图 5、6 所示为 7 次测定中 1 次的粒径分布和散点图。此外, 图 7 所示为颗粒图像的缩略图。

根据此结果可知, 通过 100 μm 网孔筛的颗粒分布于整个 5-100 μm 范围内, 粒径越小个数越多。除此之外, 根据散点图和颗粒图像可知, 通过此次使用磨碎机进行研磨处理, 会产生各种长宽比的细颗粒。

表 1 所示为确认各面积当量直径 7 次测定的浓度及重现性的数据。在 25 μm 以上的范围内, 检测粒数较少, 因此 RSD 变大, 但 RSD 总浓度在 10% 以内。

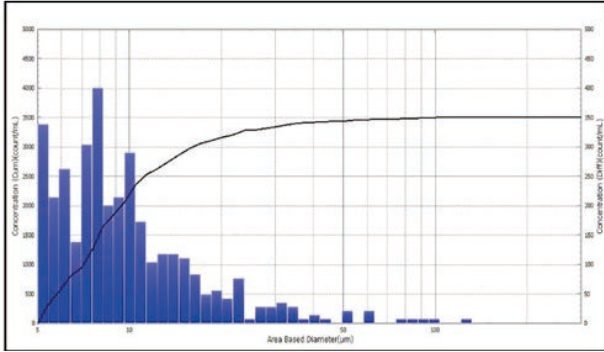


图 5 粒径分布

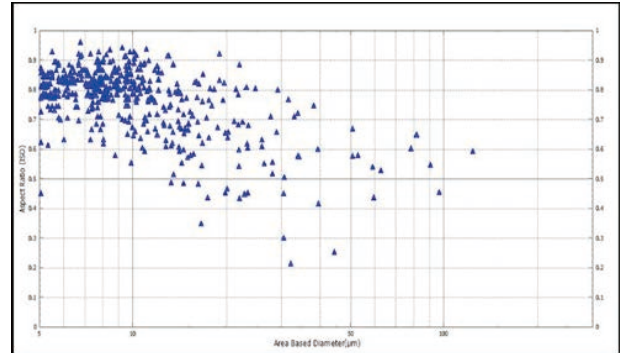


图 6 散点图 (X 轴: 面积当量直径、Y 轴: Aspect Ratio(ISO))

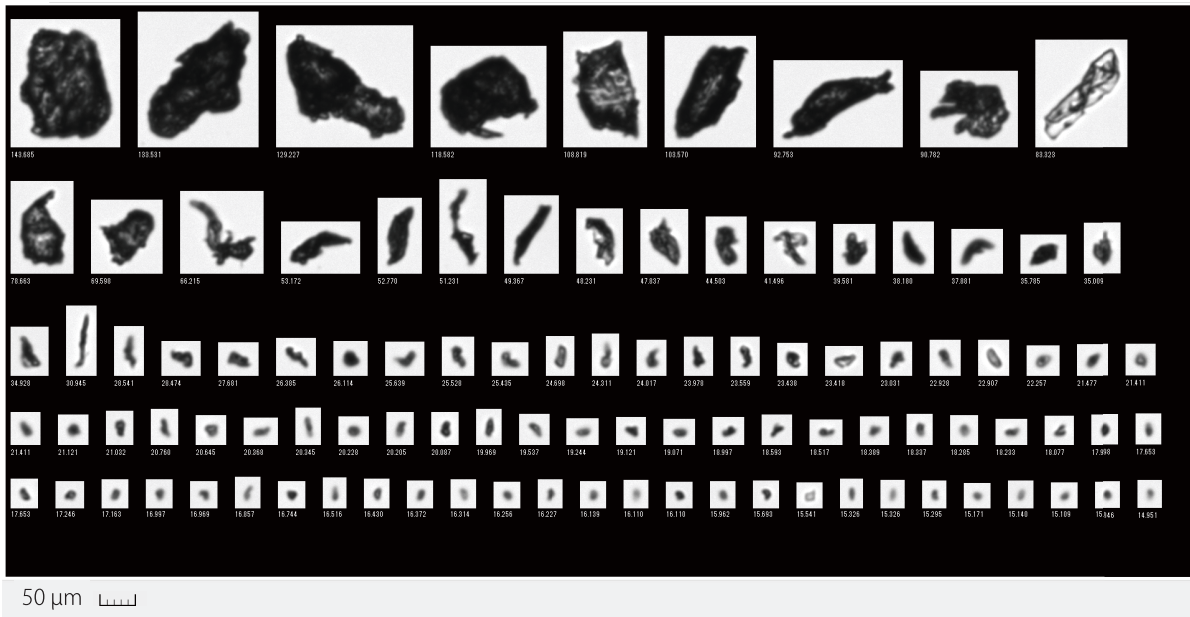


图 7 按照各面积当量直径 (μm) 排列的颗粒缩略图

表 1 各面积当量直径 7 次测定的浓度及重现性的数据

Replicate number	Concentration (count/mL)					
	All	5-10 μm	10-25 μm	25-50 μm	50-100 μm	> 100 μm
1	3253	1623	1250	214	83	83
2	3667	2051	1140	283	69	124
3	3764	2037	1271	290	90	76
4	3640	2141	1140	228	76	55
5	3419	1837	1167	235	111	69
6	3508	2051	1105	242	76	35
7	3101	1761	1050	186	62	41
Average	3479	1929	1160	240	81	69
S.D.	238.4	190.1	77.9	36.7	15.8	30.1
RSD	6.85%	9.86%	6.72%	15.31%	19.54%	43.59%

■ 使用 FTIR 评价 MPs

选择一些无法通过 100 μm 孔径的筛网上大颗微微塑料，使用 IRTracer-100 和 QATR 10 进行定性分析。测定条件如表 2 所示，3 种 MPs 图片、最大长度及红外光谱如图 8 所示。通过定性分析确认了混合物中各组分的存在。

表 2 测定条件

仪器	: IRTracer-100, QATR 10
分辨率	: 4 cm ⁻¹
扫描次数	: 30
切趾函数	: SqrTriangle
检测器	: DLATGS

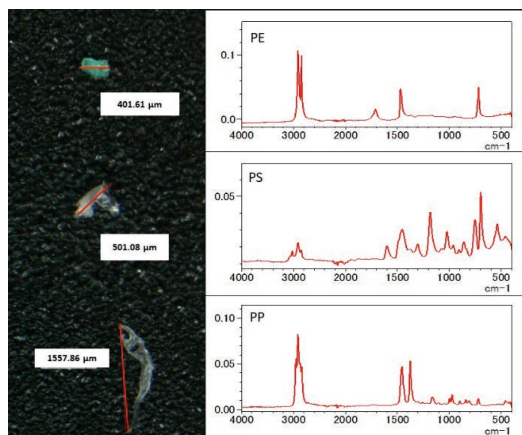


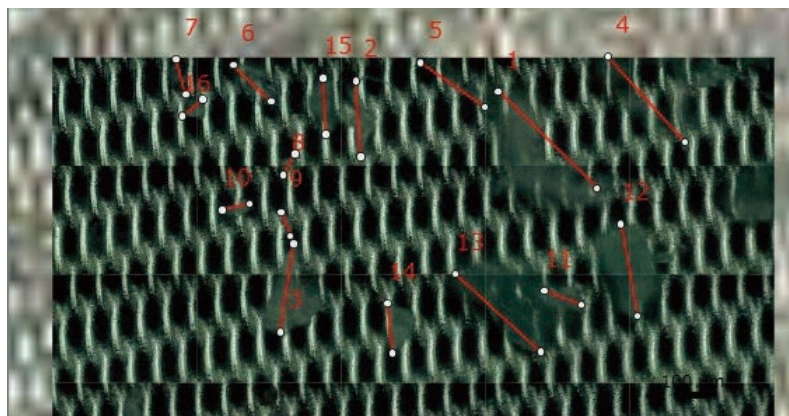
图 8 MPs 图片、最大长度及红外光谱

最后通过 IRXross 和 AIMsight 分析 2 种小于数百 μm 的 MPs。测定条件如表 3 所示。按照 D8333，将 200 μL 甲醇和 MPs 混合物通过直径 25 mm、孔径 15 μm 的不锈钢滤膜过滤。过滤 2 次，获得 2 个有微塑料样品的过滤筛网（样品 1、样品 2）。从两个过滤网中分别选择了三个 1.232mm² 的单独测量区域，每个过滤网的面积为 490.625mm²。根据测量结果、测量区域面积和过滤网面积，每个过滤网上保留的颗粒数量估计约为 3000-4000 个。

表 3 测定条件

仪器	: IRXross, AIMsight
分辨率	: 8 cm ⁻¹
扫描次数	: 5
切趾函数	: SqrTriangle
光阑大小	: 50 μm × 50 μm
测定间隔	: 50 μm
Mapping 范围	: 850 μm × 1450 μm
检测器	: T2SL

图 9 所示为使用 AMsolution 软件测量的粒长，以及通过红外光谱确定的各微塑料材质。此外，图 10 所示为已定性聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP) 的分布。各塑料成分含量高的用红色表示，较低的部分用蓝色表示。图 11 所示为上述 3 种微塑料的红外光谱。



编号	长度 (μm)	材料
1	382	PP
2	209	PP
3	245	PP
4	319	PS
5	217	PS
6	145	PS
7	100	PS
8	67	PS
9	70	PS
10	78	PS
11	110	PS
12	257	PE
13	319	PE
14	138	PE
15	156	PE
16	74	PE

图 9 通过红外光谱测定的各微塑料最大长度 (μm) 和材质

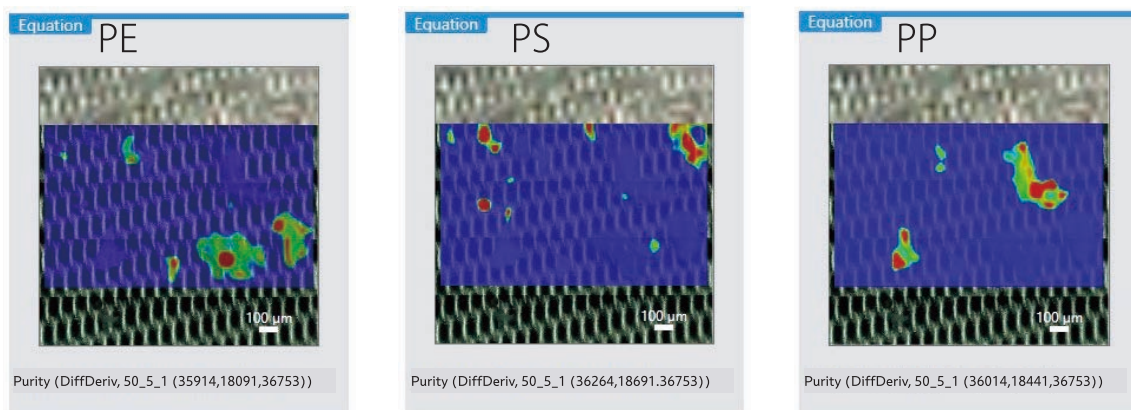


图 10 各微塑料的分布图

每次测量的微塑料都是通过化学特性和计数制成表格，取平均值，然后使用以下方程式计算，以估算过滤的等分试样中的总塑料颗粒。

$$\text{总粒数} = (\text{测量区域内的微塑料数量} \times \text{过滤网面积}) / (\text{测定区域面积})$$

样品 1 和样品 2 的各测定区域平均粒数和每个滤膜的总粒数如表 4 所示。

此样品中，聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP) 等材质均存在不同最大长度、长宽比的颗粒，无法看出材质与最大长度、形状的相关性。可以认为这是制作方法相同所导致的。而根据样品 1、样品 2 中各材质的数量，可认为聚乙烯 (PE) 的含量多于聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP)。由此可推测 iSpect DIA-10 检出的颗粒中也是聚乙烯 (PE) 含量更多。

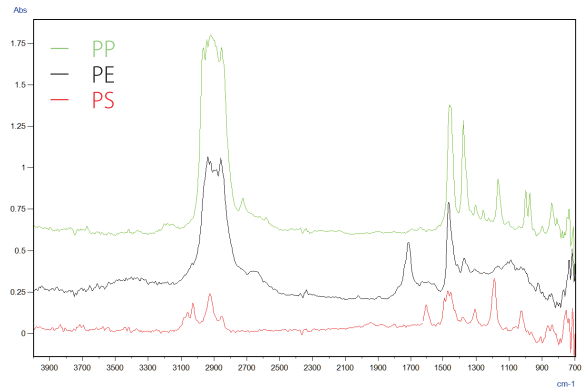


图 11 Mapping 测定取得的代表性红外光谱

表 4 各测定范围平均粒数和各滤膜的推测总粒数

	样品 1				样品 2			
	PE	PS	PP	Total	PE	PS	PP	Total
各测定范围的平均粒数	4.3	3.3	2.3	10.7	5.3	1.3	1.7	8.3
各过滤膜的总粒数	1725	1327	929	4246	2110	517	663	3317

■ 结论

本文参考 ASTM D8489，使用动态颗粒图像分析系统 iSpect DIA-10，评价 5~100 μm 的 MPS 形状、粒径、粒径分布。同时根据目前正在研究的 ASTM WK87463，使用光学显微镜和红外光谱仪测量 MPs 长度以及材质。

大于数百 μm 的一些微塑料使用 IRTracer-100 和 QATR 10 测定。然后再使用 IRXross、AIMsight 以及红外显微镜操作软件 AMsolution 的测长功能及 Mapping 功能，对小于数百 μm 的微塑料进行了长度测定、分类和定性分析、分析。参考为水中微塑料的取样、制备和分析而制定的 ASTM 标准，岛津不同仪器的组合能够非常全面地表征水中微塑料的分布和组成。

< 参考文献 >

- 1) WK87463, New Test Method for Spectroscopic Identification and Quantification of Microplastic Particles in Water Using Infrared (IR) Spectroscopy
- 2) ASTM D8489, Test Method for Determination of Microplastics Particle and Fiber Size, Distribution, Shape, and Concentration in Waters with High to Low Suspended Solids Using a Dynamic Image Particle Size and Shape Analyzer
- 3) [Shimadzu Whitepaper, New Standard Determination of Microplastics Particle and Fiber Size, Distribution, Shape and Concentration in Waters with High to Low Suspended Solids Using a Dynamic Image Particle Size and Shape Analyzer, September 2022](#)
- 4) ASTM D8402, Standard Practice for Development of Microplastic Reference Samples for Calibration and Proficiency Evaluation in All Types of Water Matrices with High to Low Levels of Suspended Solids
- 5) ASTM D8333, Standard Practice for Preparation of Water Samples with High, Medium, or Low Suspended Solids for Identification and Quantification of Microplastic Particles and Fibers Using Raman Spectroscopy, IR Spectroscopy, or Pyrolysis- GC/MS

岛津应用云



iSpect、AIMsight、IRTracer、IRXross 和 QATR 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家 / 地区的商标。



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>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2024 年 5 月