

微塑料自动前处理装置 MAP-100  
傅立叶变换红外分光光度计 IRSpirit™-TX  
单四极杆气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

## 河水中微塑料分析 ——FTIR 和热裂解 -GC-MS 分析——

Ayaka Miyamoto<sup>1</sup>, Yoshio Ikewaza<sup>1</sup>, Kazuki Sobue<sup>1</sup>, Takahisa Ishimura<sup>2</sup>, and Chuichi Watanabe<sup>2</sup>  
1 岛津制作所; 2 Frontier Laboratories Ltd.

01-00806-cn

### 特点描述

- ◆ 微塑料 (MP) 的自动化前处理减轻了工作量, 并且能够实现高度可重现的结果。
- ◆ 由 MAP-100 装置处理过的微塑料, 定性分析可通过 FTIR+ATR 轻松完成。
- ◆ 使用低温研磨仪 (IQ MILL-2070) 将样品均匀粉碎后, 能够对微塑料进行高度可重现的 GC-MS 分析。
- ◆ 热裂解 -GC-MS 即使在多种塑料混合的情况下, 也能够测量出各类塑料的含量。

### ■ 引言

微塑料 (MP) 是指尺寸在几微米到 5 毫米之间的微小塑料颗粒。人们担心它们会对海洋污染和生态系统造成影响。在此背景下, 全球范围内正在对海洋、河流、湖泊和沼泽等地表水中的微塑料展开调查和研究。傅立叶变换红外分光光度计 (FTIR) 常被用于微塑料的定性分析。ASTM 最近发布了 D8401-24 标准测试方法, 该方法使用热裂解气相色谱质谱联用仪 (Py-GC-MS) 对水中的微塑料进行定性和定量测定。

在本应用报告中, 我们对取自某条河流的样品进行了前处理, 并使用 FTIR 和 Py-GC-MS 对其中的微塑料进行了分析。

### ■ 各分析仪器的特点

表 1 显示了各仪器的外观和特点。

FTIR 用中红外光照射样品, 并检测光的吸收程度, 从而进行定性和定量分析。由于可以进行无损测量, 因此在 FTIR 测量之后, 样品还可以使用其他仪器再次进行分析。FTIR+ATR 能够测量的微塑料尺寸为几百微米及以上。仅需几十秒的测量时间, 就可以对单个塑料进行分析。使用塑料分析仪 (一种包含紫外线老化塑料和热老化塑料数据库的塑料分析系统), 即使是不熟悉分析操作的人员, 也能够轻松地对在环境中降解的微塑料进行测量和分析。

Py-GC-MS 是一种能够瞬间热解样品的仪器, 它可以在色谱柱上根据成分分离汽化后的热解产物, 并通过 MS 对其进行检测。通过检测每种塑料特有的热解产物, 就可以进行定性和定量分析。由于被测量的样品经过了热解处理, 所以无法再次进行分析。

Py-GC-MS 可用于分析尺寸小于 100 μm 的极微小的微塑料, 并且能够分析几毫克到几十毫克的小体积样品。由于成分是在色谱柱中进行分离的, 所以即使是多种塑料混合的情况, 也可以进行分析。然而, 对于含有多种塑料的样品, 为了获得良好的重现性, 需要将样品处理至均匀状态。

### ■ 定性分析流程

微塑料的定性分析流程示例如图 1 所示。

为了准确分析环境地表水中的微塑料, 有必要进行前处理, 以去除木屑和沙子等环境污染物。在本研究中, 使用 MAP-100 自动对样品进行前处理, 仅提取其中的微塑料。

对提取出的微塑料直接使用 FTIR 进行分析。

在 Py-GC-MS 分析中, 对提取出的微塑料通过冷冻研磨使其均匀化, 然后进行分析。

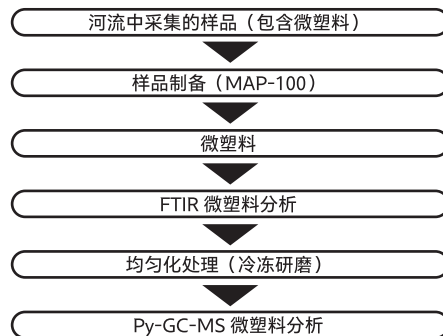




图 1 定性分析流程

表 1 微塑料分析仪器的外观及特点对比

FTIR + ATR		Py-GC-MS	
			
IRSpirit™-TX + QATR™-S		EGA/PY-3030D + GCMS-QP2020 NX	
无损和有损分析	无损	有损	
可测量的微塑料尺寸	几百微米及以上	最大 5 毫米	
定性	√√ <sup>*1</sup>	√√√ <sup>*2,*3</sup>	
定量	√	√√√	
优势	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 无损分析方法, 在 FTIR 分析后可使用其他仪器再次分析。</li> <li>• 使用紫外线老化塑料和热老化塑料数据库, 能够鉴定环境中降解的微塑料。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 即使多种塑料混合也能进行分离分析。</li> <li>• 可分析几毫克到几十毫克的少量样品。</li> </ul>	

\*1 可以使用数据库进行光谱检索。但是, 当多种成分混合时, 可能需要一定的光谱分析知识。

\*2 必须选择每种塑料特有的热解产物。

\*3 由于这是一种分离仪器, 所以即使多种成分混合, 也能对每种成分进行分离和检测。

## ■ 样品制备

MAP-100 可分离环境地表水中含有的微塑料。MAP-100 的外观如图 2 所示，前处理条件见表 2。通过使用 MAP-100 可以将复杂的消解、密度分离和溢流（提取）操作可以实现自动化。通过 MAP-100 进行制备能够提取的微塑料尺寸范围是 0.3 mm 至 5 mm。收集到的微塑料如图 3 所示。有关 MAP-100 的更多信息，请参阅[应用报告 01-00522](#)。



图 2 MAP-100 的外观

表 2 微塑料前处理装置的条件

装置:	MAP-100
消解 <sup>*1</sup>	
消解时间:	3 天
搅拌速度:	200 rpm
温度:	60°C <sup>*3</sup>
密度分离 <sup>*2</sup>	
静置时间:	3 小时
搅拌速度:	500 rpm
溢流	
溢流次数:	3

\*1 使用 30% 的过氧化氢对有机物进行氧化消解

\*2 使用 5.3 mol/L 的碘化钠水溶液进行密度分离

\*3 将溶液温度设置为约 55°C。根据环境温度调整设定温度。

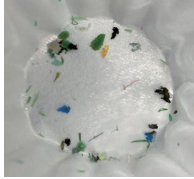


图 3 放置在纸上的收集到的微塑料

## ■ FTIR 分析结果

使用 FTIR+ATR 对提取出的微塑料进行测量。FTIR 分析条件如表 3 所示。

表 3 FTIR 分析条件

装置:	IRSpirit-TX
	QATR™-S (金刚石)
分辨率:	4 cm <sup>-1</sup>
扫描次数:	45
切趾函数:	SqrTriangle
检测器:	TGS

定性分析的结果、每种塑料的数量、数量占比 (%) 以及每单位过滤水体积中的密度 (N/m<sup>3</sup>) 见表 4。

在提取出的 78 个微塑料中，检测到了聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)。

其中 PP 有 62 个 (占比 79.5%) PE 有 11 个 (占比 14.1%)，EVA 有 5 个 (占比 6.4%)。

表 4 FTIR 分析结果

	数量/N	数量/N 比 (%)	密度 <sup>*1</sup> (N/m <sup>3</sup> )
PP	62	79.5	4.1
PE	11	14.1	0.7
EVA	5	6.4	0.3
总计	78	100	5.2

\*1 密度是基于 15 m<sup>3</sup> 的过滤水量计算得出的。

## ■ 冷冻研磨

在 Py-GC-MS 分析之前，对提取出的微塑料进行冷冻研磨。图 4 显示了低温研磨仪 (IQ MILL-2070) 的外观，表 5 显示了研磨条件。

向大约 2.4 mg 的微塑料中添加无定形二氧化硅粉末 (SiO<sub>2</sub>) 作为研磨助剂，使总质量达到大约 200 mg，以便在研磨后能够回收样品。

使用药铲从研磨容器中收集研磨后的样品。研磨后回收的样品量约为 180 mg，回收率约为 90%。

表 5 低温研磨仪条件

装置:	IQ MILL-2070 (Frontier Laboratories Ltd.)
粉碎容器:	不锈钢样品容器 L-SS (IQ1-2012)
研磨器:	12 mm 直径的氧化铝球磨器 (IQ1-ZR12)
液氮浸泡次数:	10 次
处理速度:	3,000 rpm
处理时间:	30 s
循环次数:	1
液氮浸泡次数:	2



图 4 IQ MILL-2070 的外观

## ■ Py-GC-MS 分析结果

使用含有 11 种塑料的微塑料校准标准品 (MPCS) (MPs-SiO<sub>2</sub>, Frontier Laboratories Ltd.) 作为标准物质。

除了 MPCS 中的成分外，还使用了醋酸乙烯酯单体含量为 25 wt% 的 EVA 颗粒。

表 6 显示了 12 种塑料类型、分析中使用的热解产物以及定量离子。

图 6 塑料类型、热解产物及定量离子

#	塑料类型 <sup>*1</sup>	热解产物	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	苯乙烯-丙烯腈-苯乙烯杂化三聚体	170
5	SBR	4-苯基环己烯	104
6	PMMA	甲基丙烯酸甲酯	100
7	PC	双酚 A	213
8	PVC	苯	128
9	PET	苯甲酸	105
10	N-6	ε-己内酰胺	113
11	N-66	环戊酮	84
12	EVA	乙酸	60

\*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)、SBR (丁苯橡胶)、PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)、PC (聚碳酸酯)、PVC (聚氯乙烯)、PET (聚对苯二甲酸乙二酯)、N-6 (尼龙 6)、N-66 (尼龙 66)、EVA (乙烯-醋酸乙烯共聚物)

为了建立校准曲线，将 0.40 mg、1.00 mg、2.00 mg 和 4.00 mg 的 MPCS 以及内标物 (IS<sup>\*2</sup>) 放置在样品杯中，并使用石英棉以防止样品散射，然后进行分析。对于 EVA，用切割刀将颗粒切成 2.8 μg、5.6 μg 和 13.6 μg 的小块，然后与内标物一起放置在样品杯中进行分析。Py-GC-MS 的分析条件见表 7。

使用 F-Search MPs<sup>\*3</sup> (Frontier Laboratories Ltd.) 质谱检索软件，为 MPCS 中的 11 种塑料建立校准曲线。EVA 则单独使用 GCMSsolution 软件进行定性分析并建立校准曲线。

\*2 作为内标物，加入 5 μL 的 Chrysene d-12 (0.10 mg/mL) 二氯甲烷溶液。

\*3 F-Search MPs 软件可以根据标准品的分析结果，自动为数据库中登记的每种塑料生成校准曲线，同时进行定性分析。

表 7 Py-GC-MS 分析条件

热裂解器:	EGA/PY-3030D 多次进样热裂解仪、AS-1020E 自动进样器、MFS-2015E 多功能不分流进样器、MS402280 免放空气相色谱 / 质谱联用适配器 (Frontier Laboratories Ltd.)
GC-MS:	GCMS-QP2020 NX
色谱柱:	UAMP 色谱柱套件 UAMP-K01 <sup>*4</sup>
[详细条件]	
热裂解器	
炉温:	600°C
接口温度:	300°C
反吹时间:	22-50 min
GC	
进样单元温度:	300°C
载气:	He
进样模式:	分流
分流比:	50:1
控制模式:	压力 (75 kPa)
柱箱温度:	40°C (2 min) - 20°C /min - 280°C (10 min) - 20°C /min - 300°C (25 min)
MS	
离子源温度:	230°C
接口温度:	300°C
电离方式:	EI
测量模式:	扫描 (m/z 29-350)
事件持续时间:	0.2 sec

\*4 预柱: 智能柱 (去活管, 长 1 m, 内径 0.25 mm) + Ultra ALLOY<sup>®</sup>-50 (50% 二苯基-50% 二甲基聚硅氧烷, 长 1 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 1.0 μm) 分离柱: Ultra ALLOY<sup>®</sup>-5 (5% 二苯基-95% 二甲基聚硅氧烷, 长 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.5 μm)

使用以下计算方法计算了 MPCs 中所含的 PE、PP 和 PS 的定量限 (LOQ) 和检测限 (LOD)。

LOQ 和 LOD 的计算方法

LOQ = 10σ / 斜率	斜率: 校准曲线的斜率
LOD = 3σ / 斜率	σ: 0.40 mg 时的标准偏差

表 8 显示了为每种微塑料计算得出的 LOQ 和 LOD。有关 MPCs 的 Py-GC-MS 分析的更多信息, 请参阅[应用报告 GCMS-2202](#)。

表 8 PE、PP 和 PS 的 LOQ 和 LOD

	PE	PP	PS
LOQ (μg)	4.26	1.28	0.64
LOD (μg)	1.28	0.38	0.19

## ■ Py-GC-MS 分析结果 (河水中的微塑料)

在样品分析中, 将大约 10 mg 冷冻研磨后的样品 (微塑料 + 二氧化硅) 和内标物放置在样品杯中, 并加入石英棉以防止样品飞散。

从收集到的微塑料中检测出了 PE、PP、PS 和 EVA。由 F-Search MPs 软件输出的 PE、PP 和 PS 热解产物的质量色谱图和质谱图如 5 至 7 所示。已确认每种塑料的热解产物的洗脱时间和质谱图在标准品和样品之间是一致的, 并且它们得到了正确的表征。

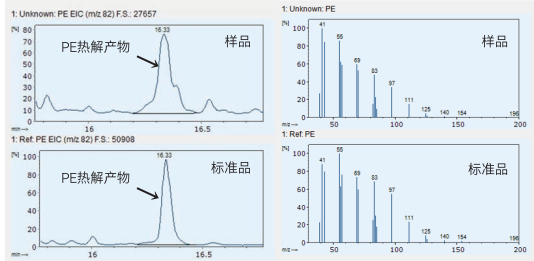


图 5 PE 的热解产物  
质量色谱图 (左) 和质谱图 (右)

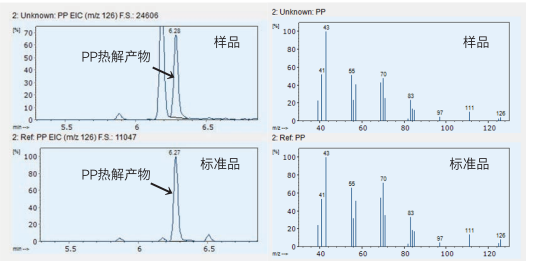


图 6 PP 的热解产物  
质量色谱图 (左) 和质谱图 (右)

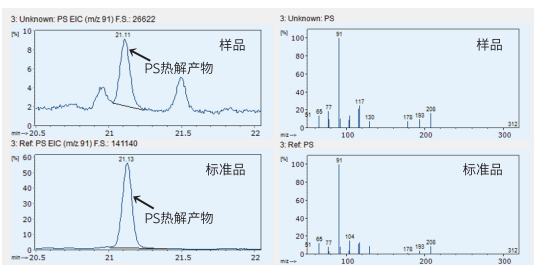


图 7 PS 的热解产物  
质量色谱图 (左) 和质谱图 (右)

表 9 显示了依据校准曲线对各种塑料进行定量分析的结果。

表 9 Py-GC-MS 分析结果<sup>\*1</sup>

#	样品量 (mg)	定量值 (μg)				总计
		PE	PP	PS	EVA	
1	10.000	57.8	37.3	0.136	2.70	97.9
2	9.998	58.1	35.3	0.126	2.20	95.7
3	10.007	60.1	36.1	0.123	2.36	98.7
4	9.997	59.5	36.6	0.123	2.24	98.5
5	9.991	58.4	34.9	0.122	1.99	95.4
平均值	9.999	58.8	36.0	0.126 <sup>*2</sup>	2.30	97.2
RSD%	0.06	1.7	2.7	4.6	11.4	1.6

\*1 在 F-Search MPs 软件中, PE、PP 和 PS 的匹配率均超过 80%。

\*2 PS 的定量值低于 LOD。

样品中每种塑料的定量值 (μg) 的相对标准偏差 (%RSD) 在 1.7% 到 11.4% 之间, 这表明塑料被均匀地粉碎了。大约 10 mg 样品 (微塑料 + 二氧化硅) 中微塑料的总定量值为 97.2 μg, 这表明大约 200 mg 样品中含有约 1.9 mg 的微塑料。本研究使用了大约 2.4 mg 的微塑料, 计算得出的回收率约为 82%。

## ■ 结论

使用 MAP-100 自动对从河水中采集的样品进行前处理, 然后通过 FTIR 和 Py-GC-MS 对微塑料的成分进行分析。两种仪器都检测到了 PP、PE 和 EVA, 这表明 PP 和 PE 是主要成分 (图 8)。

使用 FTIR, 可以轻松获得单个微塑料的定性结果, 并且能够计算出数量占比和密度。Py-GC-MS 还能提供更准确的质量与物质比率 (%)。

该系统支持从微塑料的制备到分析的一系列筛选方法, 充分利用了每种仪器的特点。

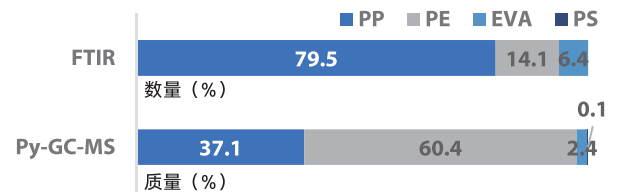


图 8 各仪器中微塑料定量结果的比较<sup>\*1</sup>

\*1 由于两种仪器都未对微塑料的尺寸进行评估, 因此数量 (%) 和质量 (%) 之间存在差异。

## < 相关应用 >

1. 使用微塑料自动前处理装置 MAP-100 和 FTIR 分析环境水中的微塑料 [应用报告 01-00522](#)
2. 通过热裂解 -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 [应用报告 GCMS-2202](#)

岛津应用云



IRSpirit、QATR 和 GCMSolution 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家 / 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: 2025 年 1 月