

Py-GCMS 法测定环境样品中 12 种微塑料含量

GCMS-579

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合热裂解器 PY-3030D，建立了环境样品中 12 种微塑料的检测方法。样品可直接取样，或经前处理后取样分析，根据各种微塑料的特征裂解产物，对成分进行定性定量检测。以 MPs-CaCO₃ 微塑料标准品，使用 F-Search MPs 2.1 微塑料分析方法包建立 12 种微塑料的标准曲线，12 种微塑料的特征裂解产物在相应浓度范围内线性关系良好，回归系数 R² 均大于等于 0.997。取 0.4 mg 标准品重复进样 5 次，各组分重现性良好，各组分峰面积 RSD 均小于 10 %。该方法操作简单、基质干扰低，能同时进行多种微塑料的分析检测。

关键词： 气相色谱质谱联用仪 热裂解 微塑料

技术特点：

- ❖ 对于水、土壤、沉积物和灰尘等不同基质的环境样品，只需简单前处理后，即可上机分析。
- ❖ 利用 F-Search MPs 微塑料分析方法包和微塑料标准品，可快速建立校准曲线，实现对样品中 12 种微塑料的定量测定。

微塑料，通常指直径小于 5 mm 的塑料碎片、颗粒或者纤维，被形象的称为“海洋中的 PM2.5”。微塑料的体积小，这就意味着它具有更大的比表面积，比表面积越大，吸附污染物的能力越强。它相当于成为污染物的“坐骑”，吸附着污染物的微塑料可以在环境中到处游荡。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。

作为新兴环境问题，微塑料污染及其防治受到日益广泛的关注。微塑料的检测方法主要包括目视分析法、光谱法（如傅里叶变换红外光谱法和拉曼

光谱法）、热分析法以及其他分析方法（如质谱法和扫描电子显微镜 - 能谱仪联用法）等等。

本文利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 结合热裂解器 PY-3030D，建立了环境样品中 12 种微塑料的检测方法。样品经前处理或直接取样后，在高温下将微塑料成分裂解为多个小分子碎片，通过分析各个微塑料的特征裂解产物进行定性定量测定。结果表明，该方法操作方便，F-Search MPs 2.1 软件大大简化分析流程，适用于多种样品中微塑料成分的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

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

1.2 分析条件

PY 热裂解条件

加热炉温度：600°C

接口温度：300°C

GCMS 条件

色谱柱：UA 预备柱 50, 2 m×0.25 mm×1.0 μm

UA5-30M-0.5F, 30 m×0.25 mm×0.5 μm

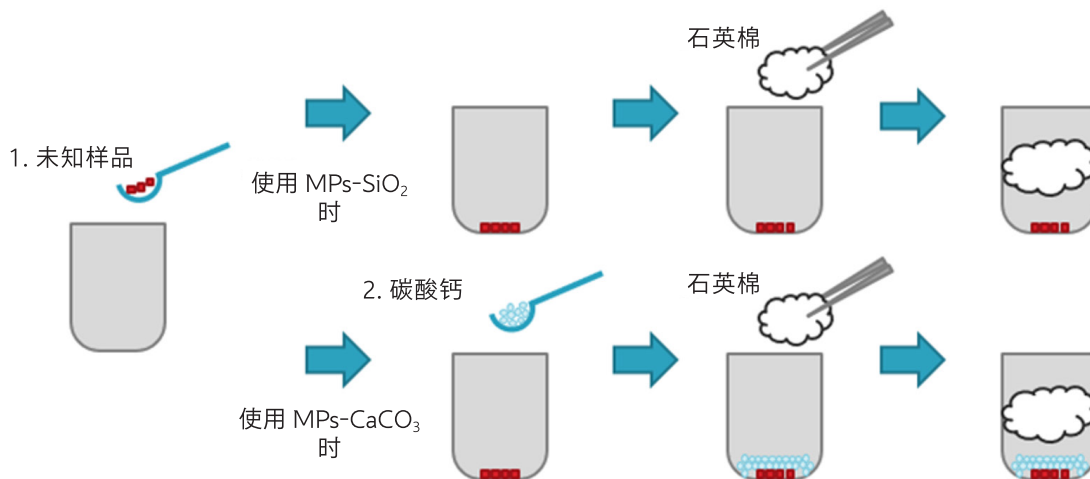


图 2 未知样品取样过程

■ 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

12 种微塑料标准品裂解图（稀释剂 CaCO_3 ）见图 3。微塑料及特征裂解产物信息见表 1。

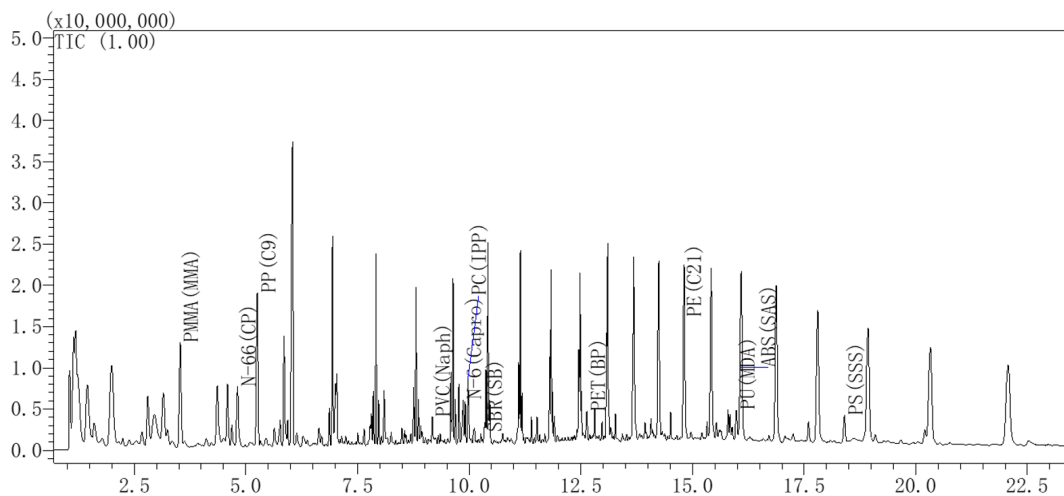
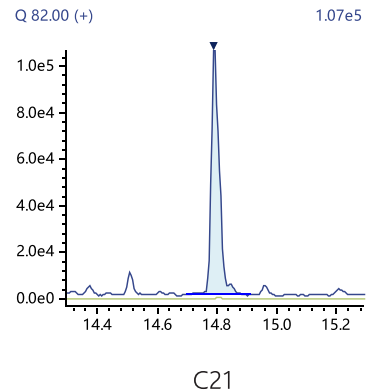
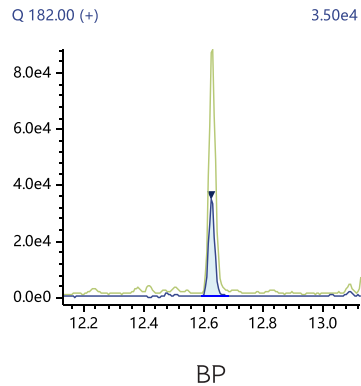
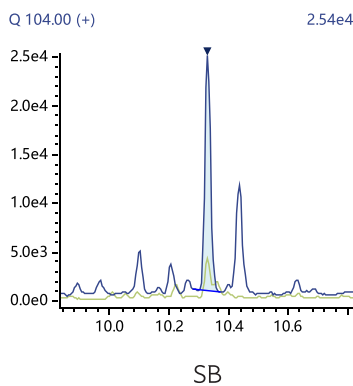
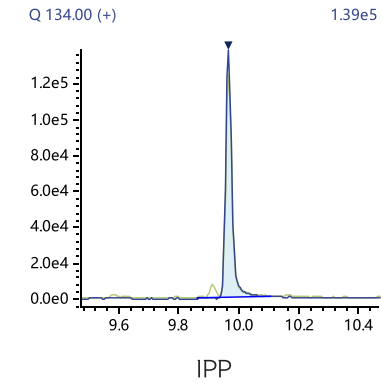
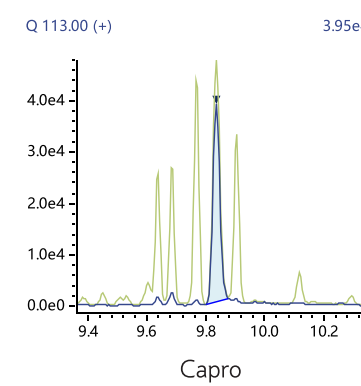
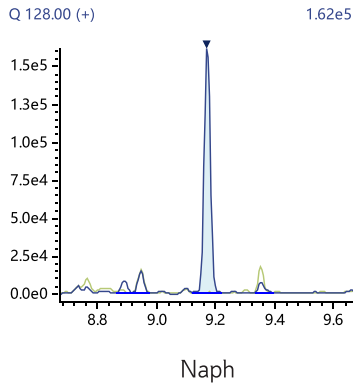
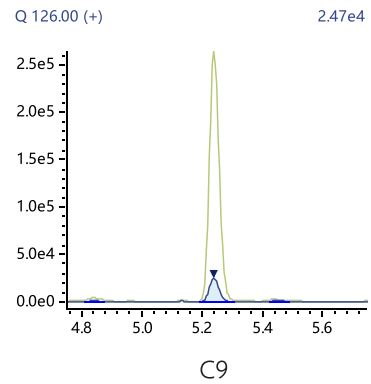
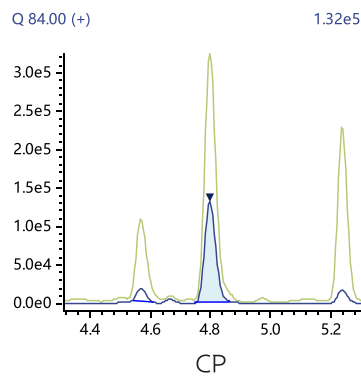
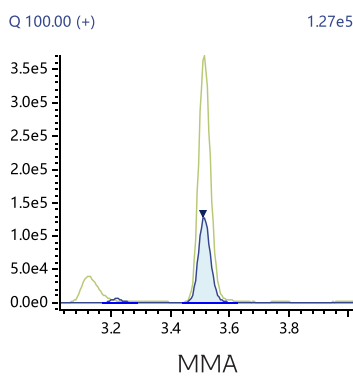


图 3 12 种微塑料标准品色谱图 (4 mg)

表 1 化合物信息

No.	微塑料名称	英文简称	特征裂解产物名称	特征裂解产物缩写	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	甲基丙烯酸甲酯	MMA	3.528	100	69
2	聚己二酰己二胺	N-66	环戊酮	CP	4.811	84	55
3	聚丙烯	PP	2,4-二甲基-1-庚烯	C9	5.251	126	70
4	聚氯乙烯	PVC	萘	Naph	9.172	128	115
5	聚酰胺 6	N-6	ϵ -己内酰胺	Capro	9.863	113	85
6	聚碳酸酯	PC	4-异丙基苯酚	IPP	9.973	134	119

7	丁苯橡胶	SBR	4- 苯基环己烯	SB	10.330	104	158
8	聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	二苯甲酮	BP	12.629	182	105
9	聚乙烯	PE	1,20- 二十一碳二烯	C21	14.797	82	294
10	聚氨酯	PU	4,4'- 二氨基二苯基甲烷	MDA	15.983	198	106
11	丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物	ABS	2- 苯乙基 -4- 苯基戊 - 烯腈	SAS	16.060	170	91
12	聚苯乙烯	PS	苯乙烯三聚体	SSS	18.403	91	312



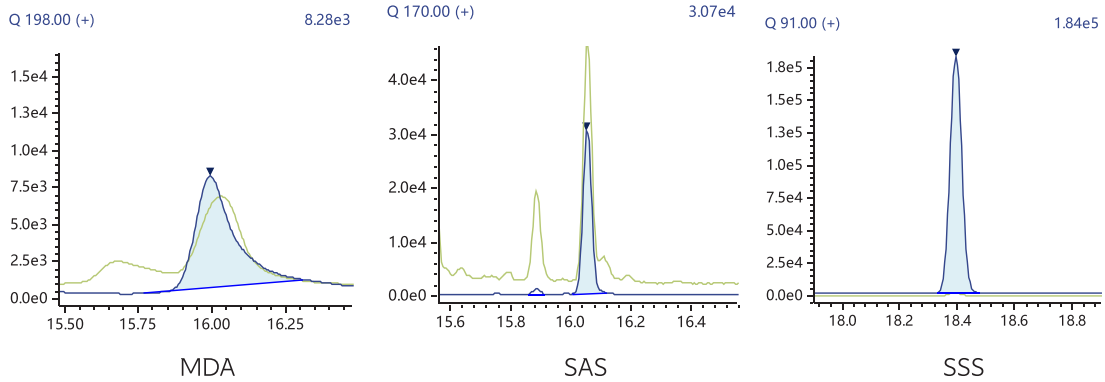
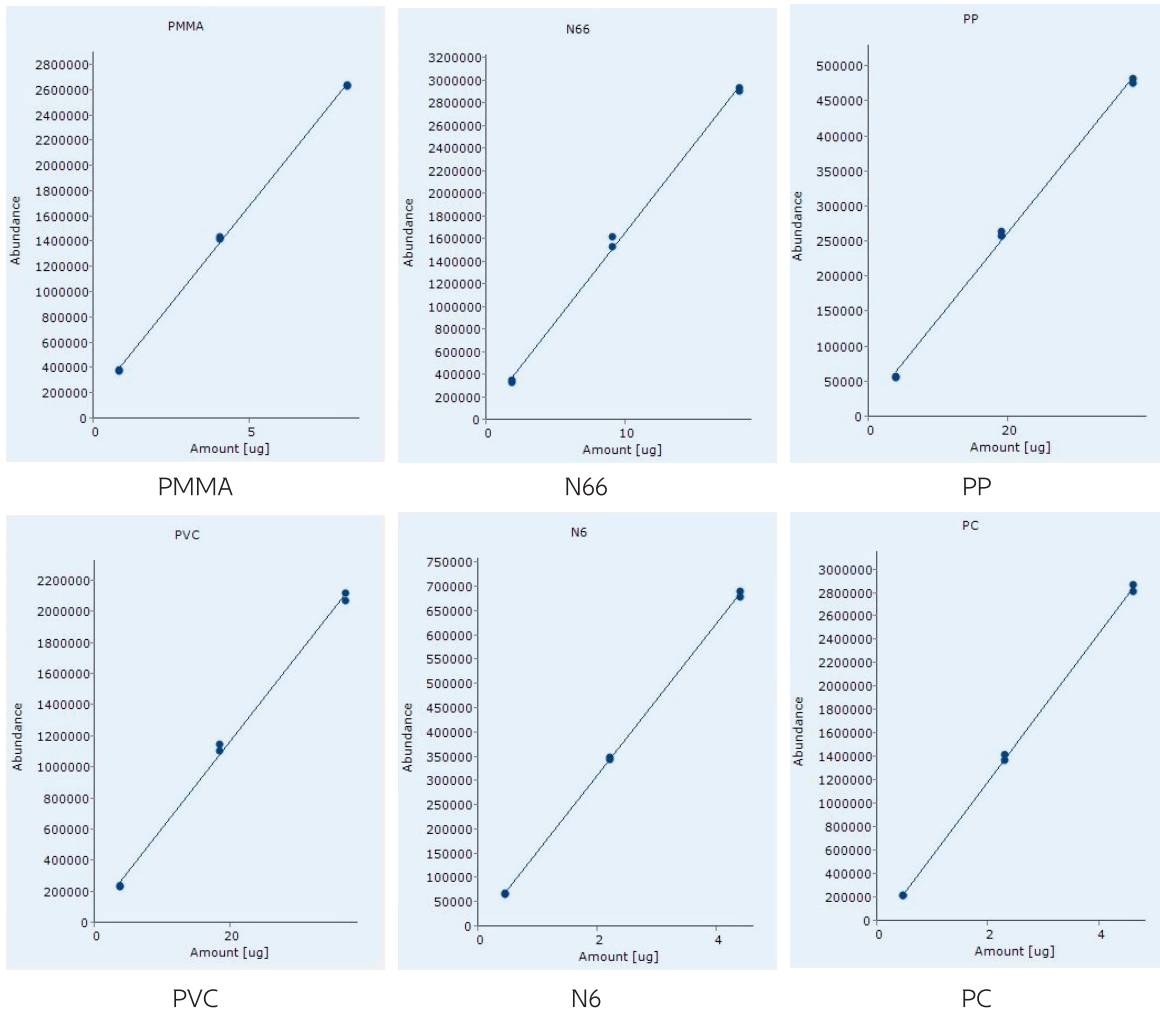


图4 12种MPs特征裂解产物质量色谱图(0.4mg)

2.2 标准曲线

分别称取0.4、2.0、4.0 mg的12种微塑料校正标准品(稀释剂CaCO₃)于裂解杯中(n=2),加入适量玻璃棉,依次进Py-GCMS检测,采用F-Search MPs 2.1软件制作标准曲线,12种MPs特征裂解产物标准曲线见图5,曲线范围和相关系数见表2。



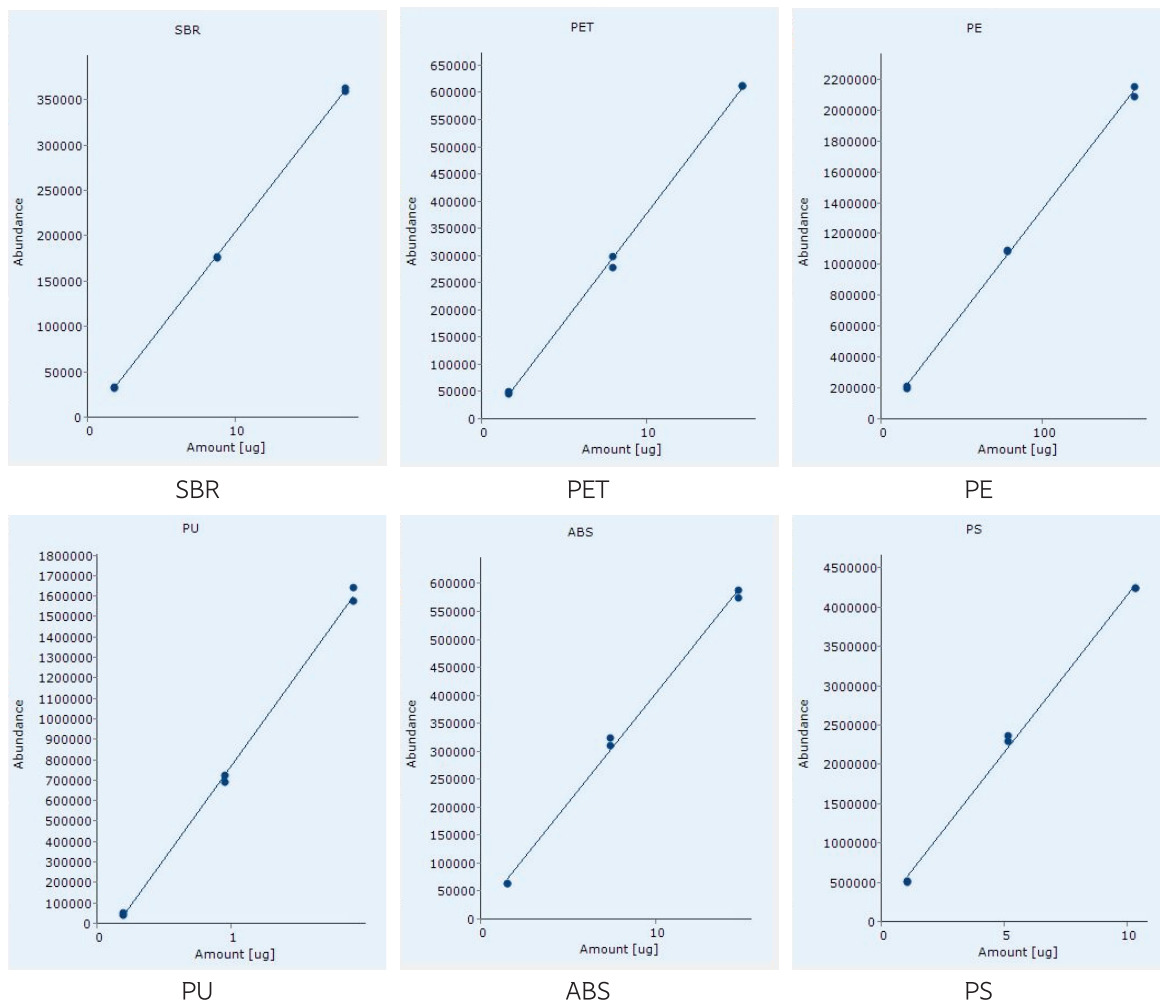


图 5 F-Search MPs 2.1 软件制作的 12 种微塑料标准曲线

表 2 12 种微塑料标准曲线标样浓度和相关系数

No.	化合物名称	标样浓度 (μg)	回归系数 (R ²)
1	PMMA(MMA)	0.8、4.1、8.1	0.9994
2	N-66(CP)	1.8、9.1、18.2	0.9986
3	PP(C9)	3.8、19.0、38.0	0.9980
4	PVC(Naph)	3.7、18.5、37.0	0.9983
5	N-6(Capro)	0.4、2.2、4.4	0.9999
6	PC(IPP)	0.5、2.3、4.6	1.0000
7	SBR(SB)	1.7、8.7、17.4	0.9999
8	PET(BP)	1.6、7.9、15.8	0.9996
9	PE(C21)	15.7、78.3、156.6	0.9996
10	PU(MDA)	0.2、1.0、1.9	0.9994
11	ABS(SAS)	1.5、7.4、14.7	0.9975
12	PS(SSS)	1.0、5.2、10.3	0.9976

2.3 重复性测试

称取 0.4 mg 标准品 5 份，分别上机测试，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积					RSD (%)
		1	2	3	4	5	
1	PMMA(MMA)	336041	356716	338055	333988	339345	2.67
2	N-66(CP)	307292	314104	301106	284836	330864	5.50
3	PP(C9)	49880	50791	51285	49367	52846	2.66
4	PVC(Naph)	231817	237937	223428	212375	211070	5.28
5	N-6(Capro)	69555	69666	66575	62792	70733	4.76
6	PC(IPP)	217188	220270	205313	185087	225693	7.67
7	SBR(SB)	30308	31742	29231	29338	31159	3.63
8	PET(BP)	47155	46805	40895	39568	38293	9.77
9	PE(C21)	185734	191518	191161	192175	192622	1.47
10	PU(MDA)	79551	83848	77111	83887	82191	3.62
11	ABS(SAS)	60296	67910	61725	58424	63286	5.77
12	PS(SSS)	477774	543796	455248	455018	528262	8.45

2.4 实际样品测试

取某地区采集到的水质、土壤和灰尘样品，按 1.3 前处理方法进行测定，其中，水质样品经 MAP-100 前处理后上机测定，土壤和灰尘样品均称样直接上机测定，实际样品色谱图见图 6，样品测定结果见表 4。

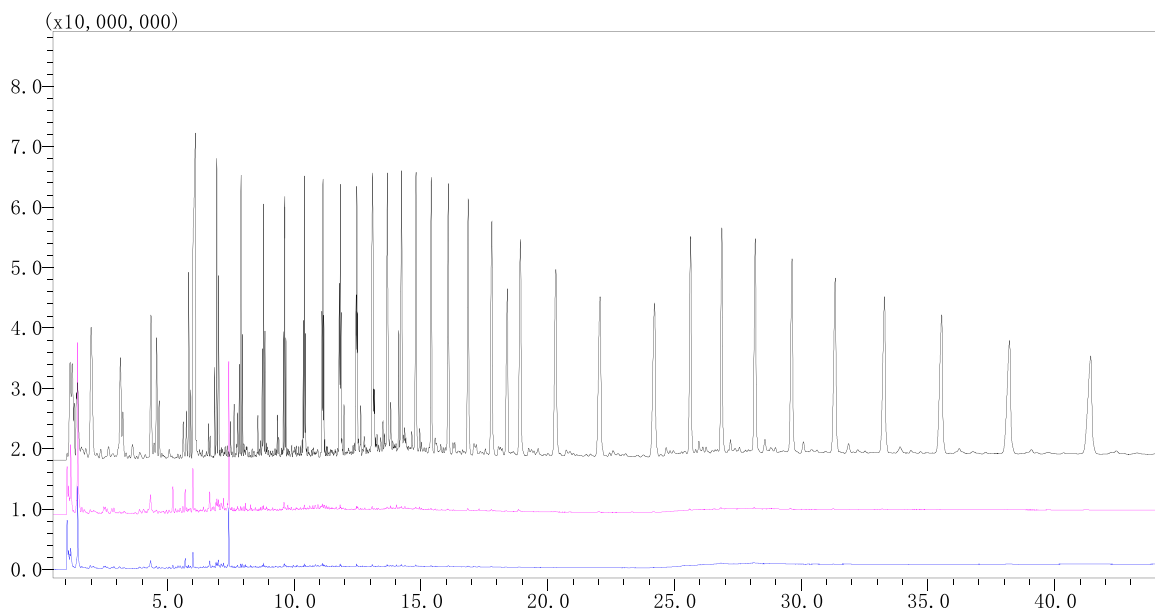


图 6 实际样品色谱图（黑色为水质样品、红色为灰尘样品、蓝色为土壤样品）

表 4 实际样品测试结果

No.	化合物名称	样品测试结果 (mg/g)		
		水质样品	灰尘样品	土壤样品
1	PMMA(MMA)	N.D.	N.D.	N.D.
2	N-66(CP)	N.D.	N.D.	0.030
3	PP(C9)	N.D.	N.D.	0.085
4	PVC(Naph)	12.099	N.D.	N.D.
5	N-6(Capro)	N.D.	N.D.	N.D.
6	PC(IPP)	N.D.	0.044	0.171
7	SBR(SB)	28.365	2.392	0.732
8	PET(BP)	N.D.	N.D.	N.D.
9	PE(C21)	566	0.554	1.064
10	PU(MDA)	N.D.	N.D.	0.040
11	ABS(SAS)	N.D.	N.D.	N.D.
12	PS(SSS)	122	0.121	0.056

注: N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪结合 PY-3030D 热裂解器, 建立了环境样品中 12 种微塑料的检测方法。以 MPs-CaCO₃ 微塑料标准品, 使用 F-Search MPs 2.1 软件建立标准曲线, 12 种微塑料的特征裂解产物在相应浓度范围内线性关系良好, R² 均大于等于 0.997。选取水质、土壤、灰尘样品进行检测, 样品中到 SBR、PS、PE 等多种微塑料成分。该方法操作简单、基质干扰低, 能同时进行多种微塑料的分析检测。

岛津应用云

