

管式炉裂解 - 热脱附 - 气相色谱质谱法测定 地表水中 5 种微塑料含量

GCMS-600

摘要： 本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 TD-30R 全自动热脱附仪，搭配管式裂解炉建立了地表水中 5 种微塑料的检测方法。地表水经过膜、消解、再过膜等步骤，将富集微塑料的玻璃纤维滤膜全部置入石英舟中，水平推入管式炉高温裂解，裂解产物用 Tenax TA 吸附管捕集，TD-GCMS 检测。5 种微塑料裂解产物在线性范围内，线性相关系数 (R) 均大于 0.99。采用超纯水加标检测，平均回收率为 72.8%~111.7% 之间。该方法前处理简单、线性良好、回收率高，适用于多种样品中微塑料的检测。

关键词： 气质联用仪 管式裂解炉 热脱附仪 微塑料

技术特点：

- ❖ 该方法简化了前处理步骤，可直接取多张滤膜放入管式炉裂解并收集裂解产物。
- ❖ 5 种微塑料裂解产物在线性范围内，线性相关系数 (R) 均大于 0.99。

微塑料被定义为直径小于 5 mm 的塑料纤维、颗粒或者薄膜。大量研究已经表明微塑料普遍存在于海洋、土壤、空气、沉积物等环境中并对生物体和人类形成潜在危害。MPs 可以作为化学添加剂、污染物或微生物的载体，依靠其粒径小、比表面积大和疏水性强等特点深入渗透到生物体中。MPs 对人体潜在健康风险的评估表明：MPs 可能导致人体内各系统产生机械损伤、炎症和氧化应激等毒理效应，并和多种疾病如癌症、炎症性肠病和生殖障碍等有关。微塑料作为新兴污染物存在于各类环境样品中，其对人体健康的潜在威胁日益受到关注。

对微塑料的研究始于国外海洋，研究显示 80% 的海洋微塑料由陆地系统输送。城市地表水体，特别是人口密度和工业化程度较高的流域，微塑料的含量远高于其他水体，对生态环境和人类健康造成了极大威胁。因此，对我国城市地表水中微塑料的检测和研究具有重要意义。

本文利用采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 TD-30R 全自动热脱附仪，搭配管式裂解炉建立了地表水中 5 种微塑料的检测方法。该方法前处理简单、线性良好、回收率高，适用于多种样品中微塑料的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX
全自动热脱附仪 TD-30R
管式裂解炉

1.2 分析条件

管式裂解炉条件
升温程序：60°C _ 20°C /min_550°C (14 min)
气体流速：氮气 (100 mL/min)

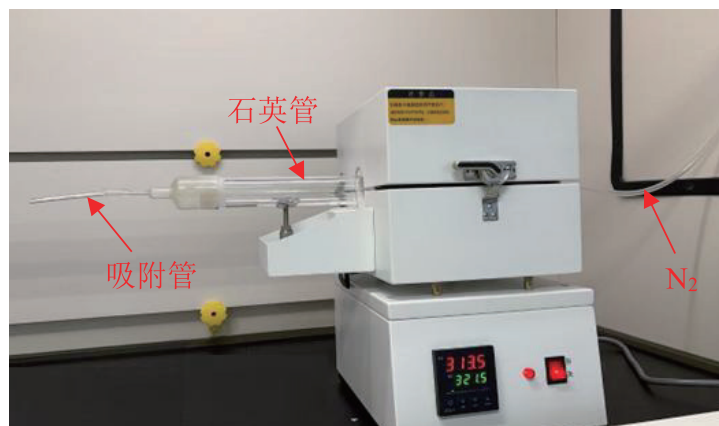


图1 管式裂解炉

TD 条件

吸附管脱附温度 : 280℃	吸附管脱附时间 : 10 min
聚焦管脱附温度 : 300℃	聚焦管脱附时间 : 5 min
阀 温 度 : 280℃	传 输 线 温 度 : 280℃

GCMS 条件

色 谱 柱	SH-Rxi-624Sil MS, 30 m×0.25 mm×1.4 μm		
柱 温 程 序	35℃ (5 min)_10℃ /min_260℃ (10 min)		
载气控制模式 :	恒流	离子源温度 :	230℃
色谱柱流量 :	1 mL/min	接 口 温 度 :	260℃
进 样 方 式 :	分流进样 (分流比 80:1)	采 集 方 式 :	SCAN, 35~350 amu

1.3 样品前处理

地表水样品前处理大致步骤为过膜、消解、过膜、烘干后放入管式炉裂解。

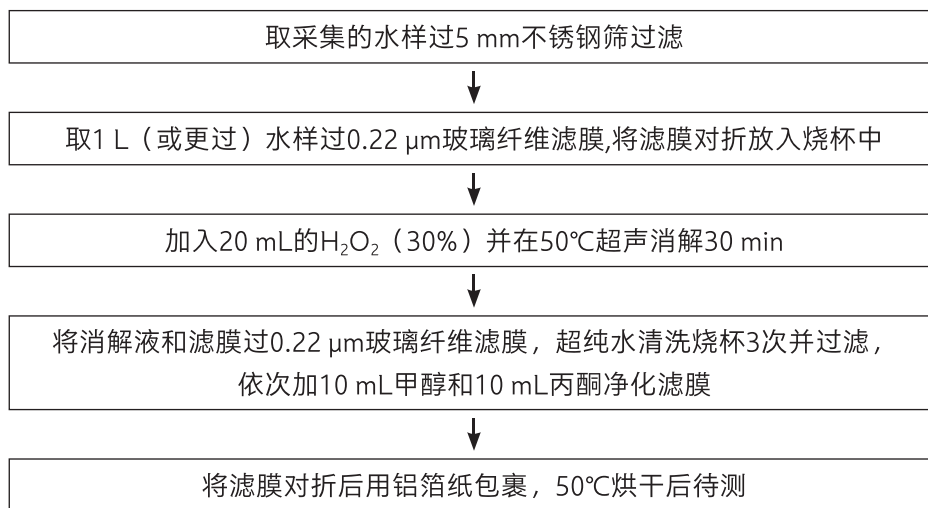


图2 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

分别吸取 5 种微塑料标准溶液于石英舟中，溶剂挥干后放入管式炉裂解，用 Tenax TA 吸附管捕集裂解产物，然后进行 TD-GCMS 检测。5 种微塑料标准溶液总离子流图见图 3，质量色谱图见图 4，5 种微塑料及特征裂解产物信息见表 1。

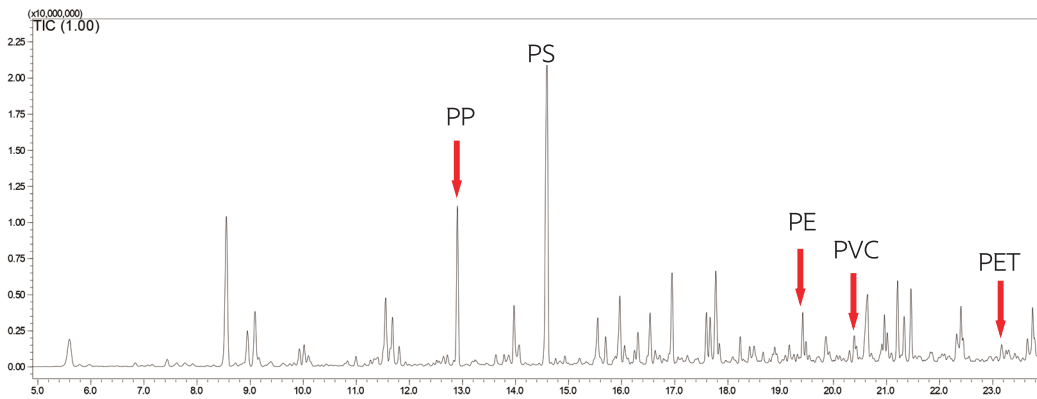
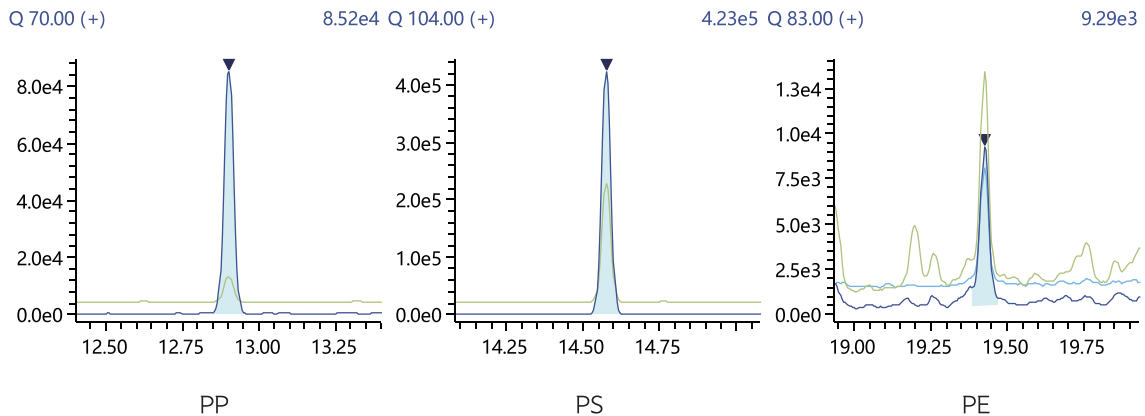


图 3 5 种微塑料裂解产物总离子流图

表 1 5 种微塑料及特征裂解产物信息

No.	微塑料名称	特征裂解产物	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	聚丙烯 PP	2,4- 二甲基 -1- 庚烯	19549-87-2	12.915	70	126
2	聚苯乙烯 PS	苯乙烯	100-42-5	14.590	104	78
3	聚乙烯 PE	十二烯	112-41-4	19.435	83	69,97
4	聚氯乙烯 PVC	萘	91-20-3	20.405	128	102
5	聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET	联苯	92-52-4	23.180	154	153,76



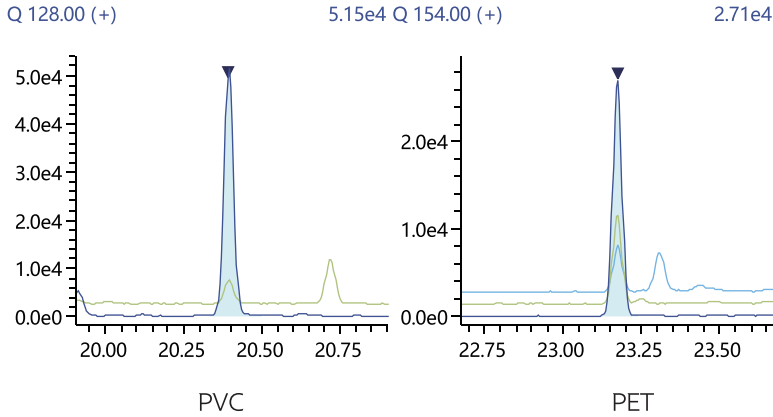


图 4 5 种微塑料特征裂解产物质量色谱图 (曲线最低点)

2.2 标准曲线

用注射器取不同体积的 5 种微塑料标准溶液分别置于不同玻璃纤维滤膜上，将玻璃纤维滤膜放入石英舟中，溶剂挥干后置于管式炉裂解，裂解产物用 Tenax TA 吸附管捕集，TD-GCMS 检测。其中 PP、PVC 和 PET 的线性范围为 15~300 μg ，PE 为 30~600 μg ，而 PS 因响应强度最高，线性范围较窄 (3.7~75 μg)，5 种微塑料典型裂解产物的标准曲线见图 4。每种微塑料在线性范围内，线性相关系数 R 均大于 0.99。

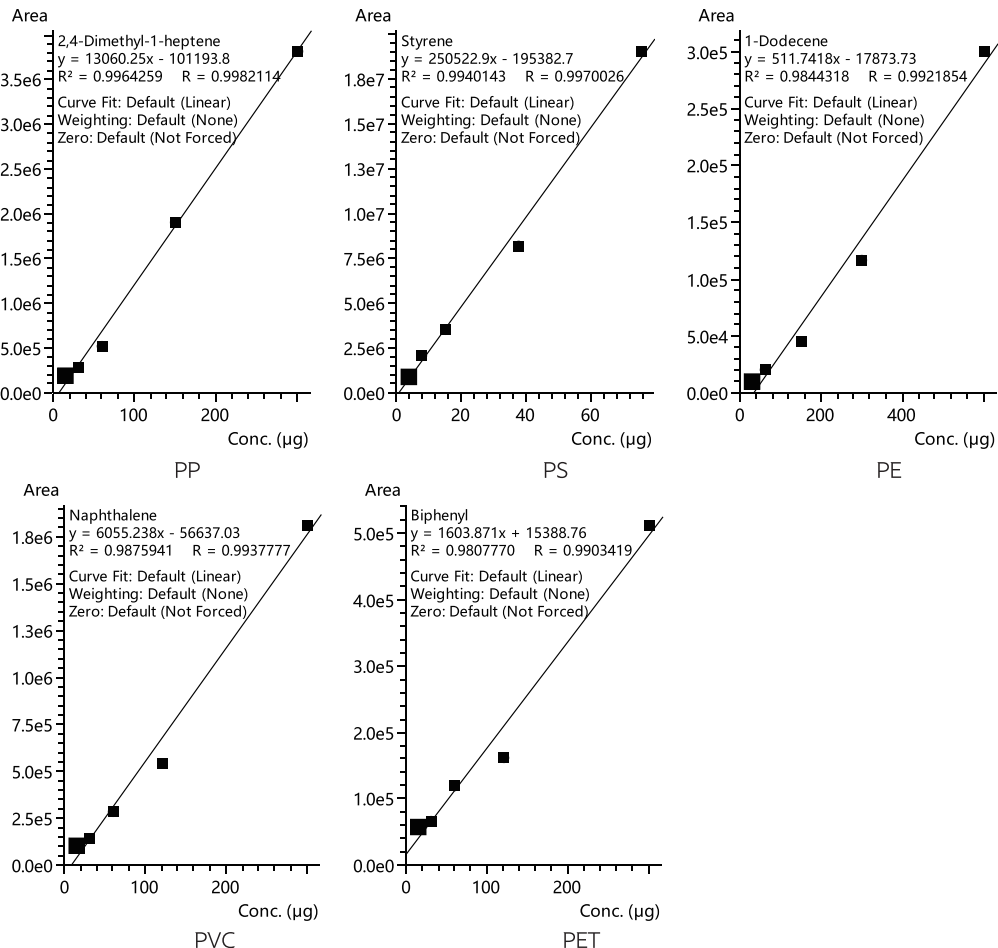


图 4 5 种微塑料标准曲线

表 2 5 种微塑料线性范围和相关系数

No.	微塑料名称	特征裂解产物	线性范围 (μg)	线性相关系数 R
1	聚丙烯 PP	2,4- 二甲基 -1- 庚烯	15~300	0.998
2	聚苯乙烯 PS	苯乙烯	3.7~75	0.997
3	聚乙烯 PE	十二烯	30~600	0.992
4	聚氯乙烯 PVC	萘	15~300	0.993
5	聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET	联苯	15~300	0.990

2.3 回收率测试

采用超纯水作为空白水样进行加标实验。取水样 1 L，加入 PP、PVC 和 PET 为 60 μg ，PE 为 120 μg ，PS 为 15 μg ，按 1.3 前处理方法进行处理，将富集微塑料的玻璃纤维滤膜全部置入石英舟中，水平推入管式炉高温裂解，裂解产物用 Tenax TA 吸附管捕集，TD-GCMS 检测。平行 2 次，平均回收率范围为 72.8%~111.7% 之间，详细结果见表 3。

表 3 5 种微塑料回收率

No.	微塑料名称	特征裂解产物	加标量 (μg)	平均回收率 (%)
1	聚丙烯 PP	2,4- 二甲基 -1- 庚烯	60	86.6
2	聚苯乙烯 PS	苯乙烯	15	84.2
3	聚乙烯 PE	十二烯	120	72.8
4	聚氯乙烯 PVC	萘	60	98.6
5	聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET	联苯	60	111.7

2.4 实际样品测试

采集某市某河流地表水样，取 2 L 水样按 1.3 前处理方法进行处理，管式炉裂解，TD-GCMS 检测。该水样中检测到了微塑料 PS、PVC 和 PET。地表水样色谱图见图 5，样品测定结果见表 4。

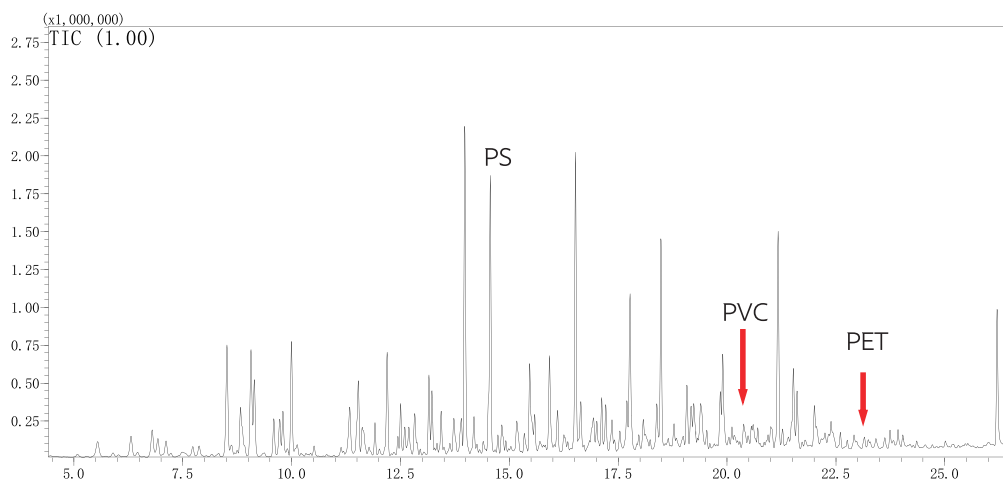


图 5 某市某河流地表水样色谱图

表 4 地表水样测试结果

No.	微塑料名称	特征裂解产物	测试结果 (µg/L)
1	聚丙烯 PP	2,4- 二甲基 -1- 庚烯	N.D.
2	聚苯乙烯 PS	苯乙烯	2.65
3	聚乙烯 PE	十二烯	N.D.
4	聚氯乙烯 PVC	萘	16.88
5	聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET	联苯	8.56

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 TD-30R 全自动热脱附仪，搭配管式裂解炉建立了地表水中 5 种微塑料的检测方法。地表水经过膜、消解、再过膜等步骤，将富集微塑料的玻璃纤维滤膜全部置入石英舟中，水平推入管式炉高温裂解，裂解产物用 Tenax TA 吸附管捕集，TD-GCMS 检测。5 种微塑料裂解产物在线性范围内，线性相关系数 R 均大于 0.99。采用超纯水加标检测，平均回收率为 72.8%~111.7% 之间。该方法前处理简单、线性良好、回收率高，适用于多种样品中微塑料的检测。

岛津应用云

