

## 使用热裂解 -GCMS 分析路肩沉积物中的微塑料

01-00499-CN

辻畑仁美

### 特点描述

- ◆ 使用 F-Search MPs 2.0 以及热裂解 -GC-MS，可以分别定性并简单定量环境样本中存在的多种微塑料。
- ◆ 不需要复杂的预处理操作即可从环境样本中分离微塑料成分，减轻分析人员的负担。

### 简介

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。



图 1 Py-GC-MS 的装置外观

### 样本的制备和分析条件

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。

表 1 显示了分析条件，表 2 显示了 MP 校准标准样本中含有的 12 种树脂的类型、用于定性分析的热裂解产物和用于定量分析的确离子。



图 2 路肩的沉积物

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 色谱柱	GCMS-QP 2020 NX 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 MP 校准标准样本中含有的 12 种树脂、定性分析中使用的热裂解物、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

\*1PE (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 (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)

## 标准曲线的确认

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  $R^2$  均达到 0.995 以上, 结果良好。例如, 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。

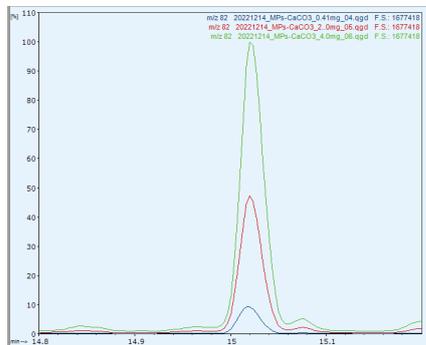


图 3 0.4、2.0、4.0 mg MP 校准标准样本的叠加 (PE, m/z 82)

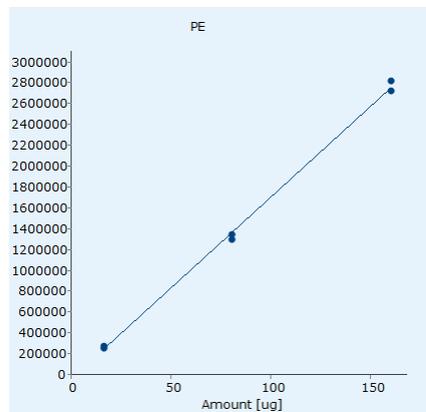


图 4 PE 的标准曲线 (m/z 82, n=2)

## 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 6 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。

例如, 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。

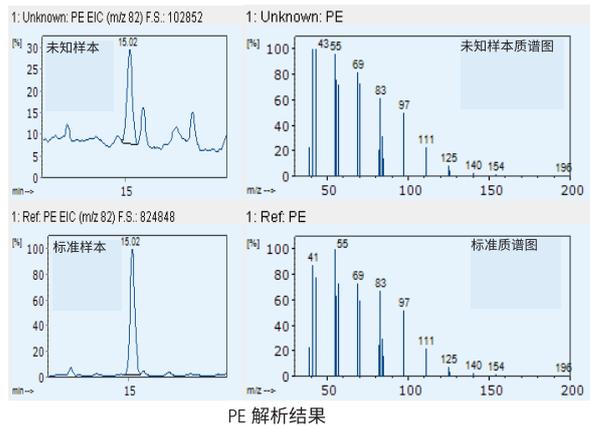
表 3 定性及定量结果

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

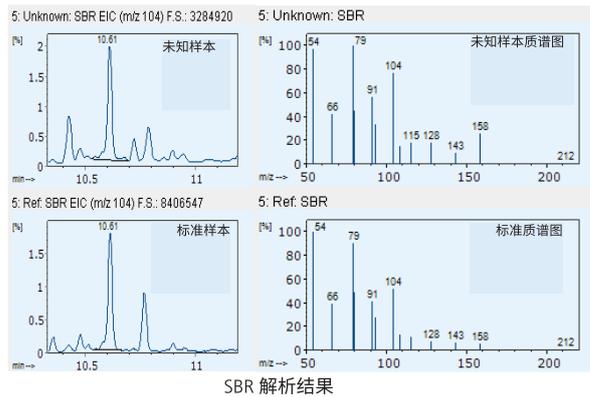
\*2( ) 是根据标准曲线的外推计算得出的。

\*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。

GCMS-QP 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



PE 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)

## 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。

岛津应用云

