热裂解-气质联用技术测试环境中的微塑料

步峰　车金水
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词
ISQ7000单四极杆气质联用仪；EGA/PY-3030D热裂解仪；微塑料

目标

本方法的目的是探索并建立一种快速高效的热裂解气质联用方法，定性和定量测定环境水体和土壤中的微塑料。单靠一种分析技术是不可能提供微塑料的全貌，热裂解气质连用法相对于其他微塑料的测定方法，具有更广泛的适用性，虽然红外光谱法可测量微塑料的颗粒数量，但是基于质量的浓度更有利于数据的分析比较，排除不同颗粒大小的影响。热裂解气质联用方法具有可准确定量分析的特点，特别是由于GCMS具有高灵敏度的能力，可对低浓度微塑料进行分析，另外此方法还可以分析微塑料中的添加和吸附的微量有机成分。

引言

微塑料（Microplastics，MPs）是近年来环境领域新兴污染物研究的热点。与较大的塑料颗粒相比，微塑料更易转移和扩散。微塑料现在被公认为存在于环境中，包括雨水、生活污水、海洋湖泊及沉积物、甚至饮用水中，在鱼类和鸟类等生物体内也有发现。更重要的是，人类也可以通过呼吸和食物链摄入微塑料。科学研究表明，微塑料可能会引起生物体氧化应激、细胞毒性和慢性炎症，增加罹患癌症的风险。

2004年，英国普利茅斯大学的汤普森等人在《科学》杂志上发表了关于海洋水体和沉积物中塑料碎片的论文，首次提出了“微塑料”的概念，现在学术界对于微塑料的尺寸还没有确定的定义，通常认为粒径小于5mm的塑料颗粒为微塑料。

微塑料的来源非常广泛，汽车轮胎的磨损产生的碎片、我们穿的衣服（合成材料，比如尼龙）、废弃的外卖包装、玩具，甚至是牙膏、洗面奶、湿巾等等，都是微塑料的产生源头。在物理、化学和生物等因素的作用下，塑料垃圾可进一步分解成细小碎片。

环境中的微塑料很容易被处于食物链底端的生物吃掉，食物链底端的生物会被上层动物吃掉，而食物链顶端的生物是人类，人类在富集的作用下，会累积大量的微塑料在体内，这些难以消化的小颗粒对人体会产生难以预计的危害。微塑料中存在大量的工业添加剂如增塑剂、染料、阻燃剂等，由于其较大的比表面积，会导致这些工业添加剂在环境及生物体内被释放出来。同时，比表面积大、不规则或多孔的特性导致微塑料具有吸附重金属、持久性有机污染物的特性。因此，微塑料释放的污染物危害可能远大于微塑料本身。

2015年召开的第二届联合国环境大会将微塑料污染列入环境与生态科学研究领域的第二大科学问题，并将其与全球气候变化、臭氧耗竭和海洋酸化并列为重大全球环境问题。作为世界上最大的塑料生产国和消耗国，我国微塑料污染防治形势严峻。

方法原理

通过特定的前处理分离手段，首先分离出水和土壤中的微塑料，然后通过热裂解气质联用仪来定性定量测试微塑料的不同成分。不同塑料的化学组成和结构有着明显的差异，其在高温裂解条件下会产生相应的特征热裂解产物。利用高温裂解产生的特征碎片信息经色谱分离和质谱鉴定，能够有效鉴别塑料成分和进行定量测定。

仪器

Thermo Scientific ISQ 7000 气相色谱质谱联用仪

Frontier Lab EGA/PY-3030D 热裂解仪，配备Auto-Shot Sampler（AS-1020E）自动进样器

热裂解条件

热裂解仪采用Single-Shot Analysis测试模式，裂解炉温设置为600℃，样品在600℃下瞬间裂解。

气质联用仪条件

色谱柱：TG-5SilMS，30 m×0.25 mm ID ×0.25μm 毛细管柱（Thermo Scientific, P/N: 26096-1420）；

柱温：60℃，保持1 min，20℃/min升温至300℃，保持7min；

进样模式：分流进样，分流比50:1，进样口温度：300℃；

载气：氦气（99.999%），恒流模式，1.2 mL/min；

质谱：EI源，传输线温度：300℃，离子源温度：300℃；

扫描模式：Full Scan，采集范围：33-500m/z。

标准品准备

本方法选择4种塑料标准物质聚乙烯（PE, CAS：9002-88-4）、聚丙烯（PP, CAS：9003-07-0）、聚苯乙烯（PS, CAS：9003-53-6）聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET, CAS：25038-59-9）进行分析，塑料标品经过液氮粉碎机粉碎，并使用5mm孔径筛网过筛，备用。

备注：此方法可作为多种微塑料成分分析的参考方法，不仅限于这4种微塑料的分析。

样品制备

1、样品制备

准备若干纯水和空白土壤，把过筛的微塑料标准品颗粒按照一定比例混入纯水和空白土壤中，并混合均匀，制成水中微塑料样品和土壤中微塑料样品。

2、分离和富集

2.1 水样：

取100mL水样，使用滤膜抽滤收集微塑料样品。滤膜采用非塑料材质的玻璃纤维滤膜（滤膜孔径1μm），收集滤膜，晾干备用。如果是实际环境水样，可从大到小逐步采用不同孔径的滤膜过滤，防止滤膜堵塞。

2.2 土样：

采用密度分离法分离土壤中的微塑料样品。

密度分离法指的是利用塑料制品的密度与环境样品不同，而将微塑料分离出来。一般塑料制品的密度为0.8~1.6g/cm3，而土壤或沉积物的密度一般都大于2.3g/cm3，在不同密度的溶液中，微塑料与环境样品得以分离。可利用ZnCl2（1.8-2.0g/cm3）水溶液分离塑料样品与土壤基质。

取1-5g土壤样品，倒入装有氯化锌溶液的烧杯中，然后超声震荡，静止后收集上层清液，必要时再经过1-2次氯化锌溶液分离。收集到的上层清液经过玻璃纤维滤膜过滤，收集滤膜，晾干备用。（实际环境土样，可从大到小逐步采用不同孔径的滤膜过滤，防止滤膜堵塞。）

3、净化和消除干扰

收集2中过滤后的滤膜，放入双氧水（30%）中进行消解，在60℃水浴加热下12-24h，去除环境干扰成分（主要为有机质）。

收集溶液，使用玻璃纤维滤膜再过滤一次，收集滤膜，晾干备用。

4、样品收集

把3中收集的滤膜放入复合有机溶剂中，可使用超声的方式，震荡、溶解或者洗下滤膜上的微塑料，收集溶液，浓缩至50-100μL，待测。

结果与讨论

1. 微塑料定性分析

将浓缩后的微塑料溶液转移至热裂解样品杯中，低温烘干有机溶剂，然后上机测试。得到不同微塑料热裂解气质联用谱图。

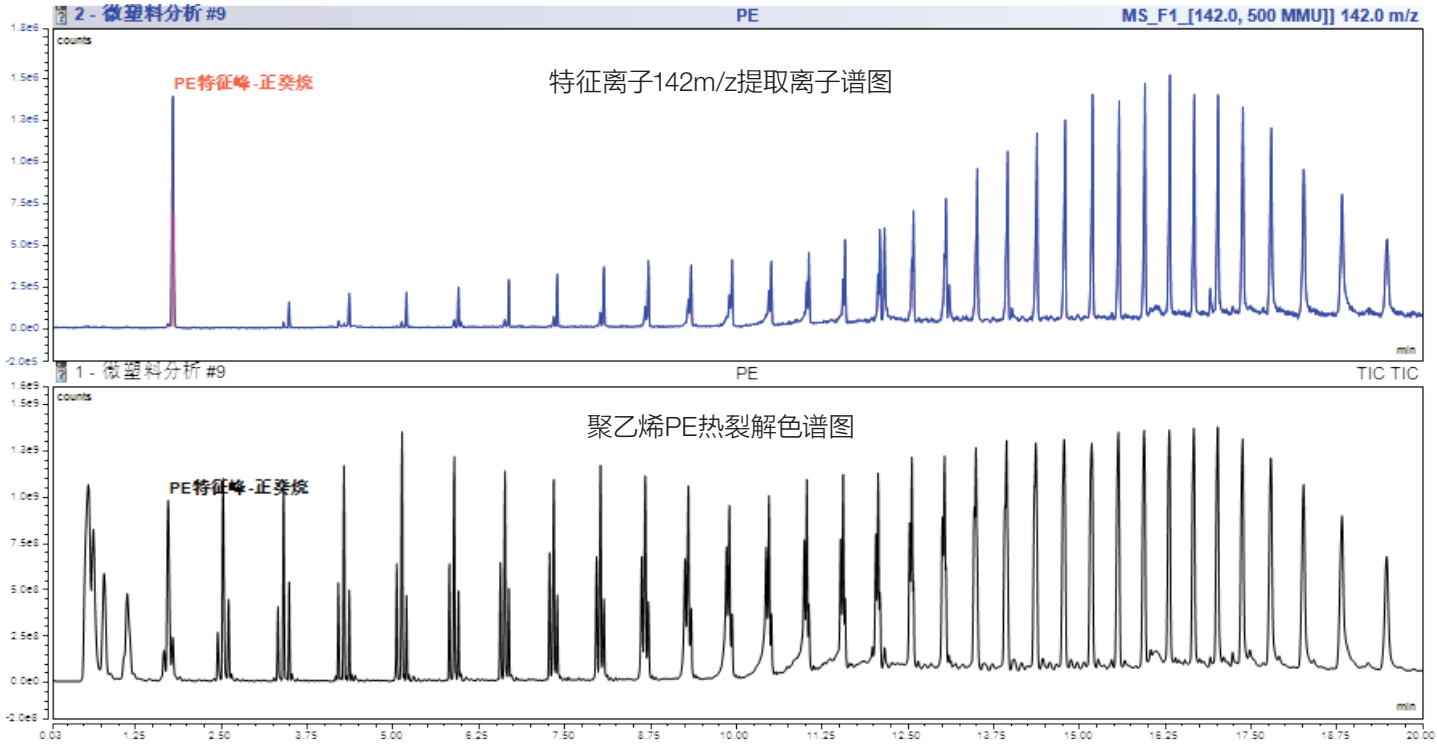


图1 聚乙烯PE热裂解色谱图、特征离子142m/z提取离子谱图

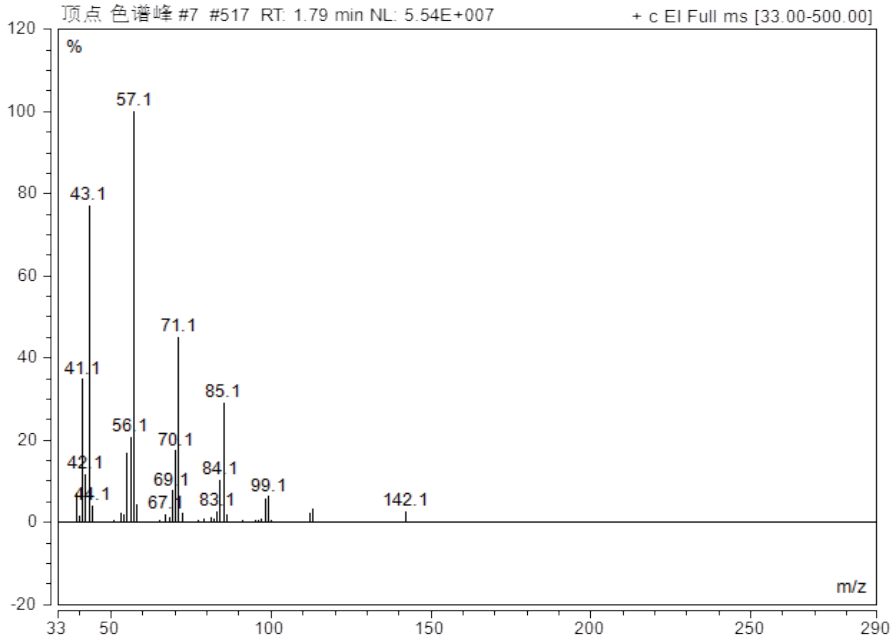


图2 特征峰正癸烷质谱图

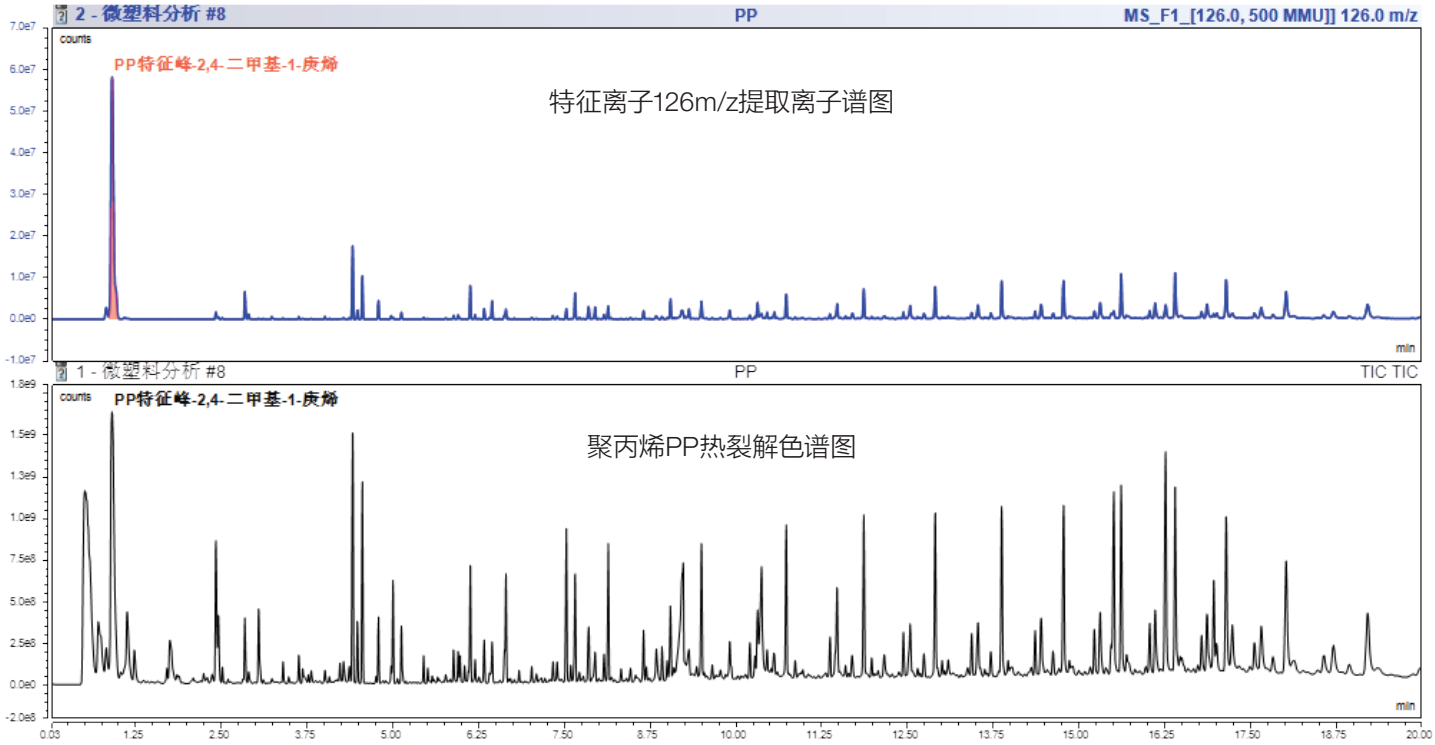


图3 聚丙烯PP热裂解色谱图、特征离子126m/z提取离子谱图

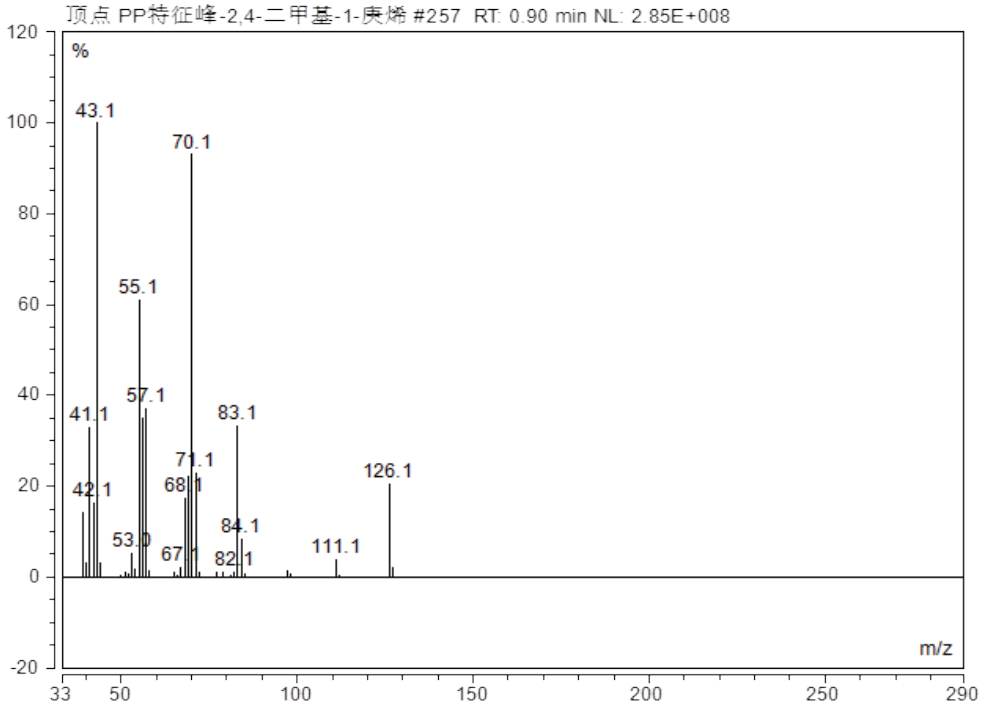


图4 特征峰2,4-二甲基-1-庚烯质谱图

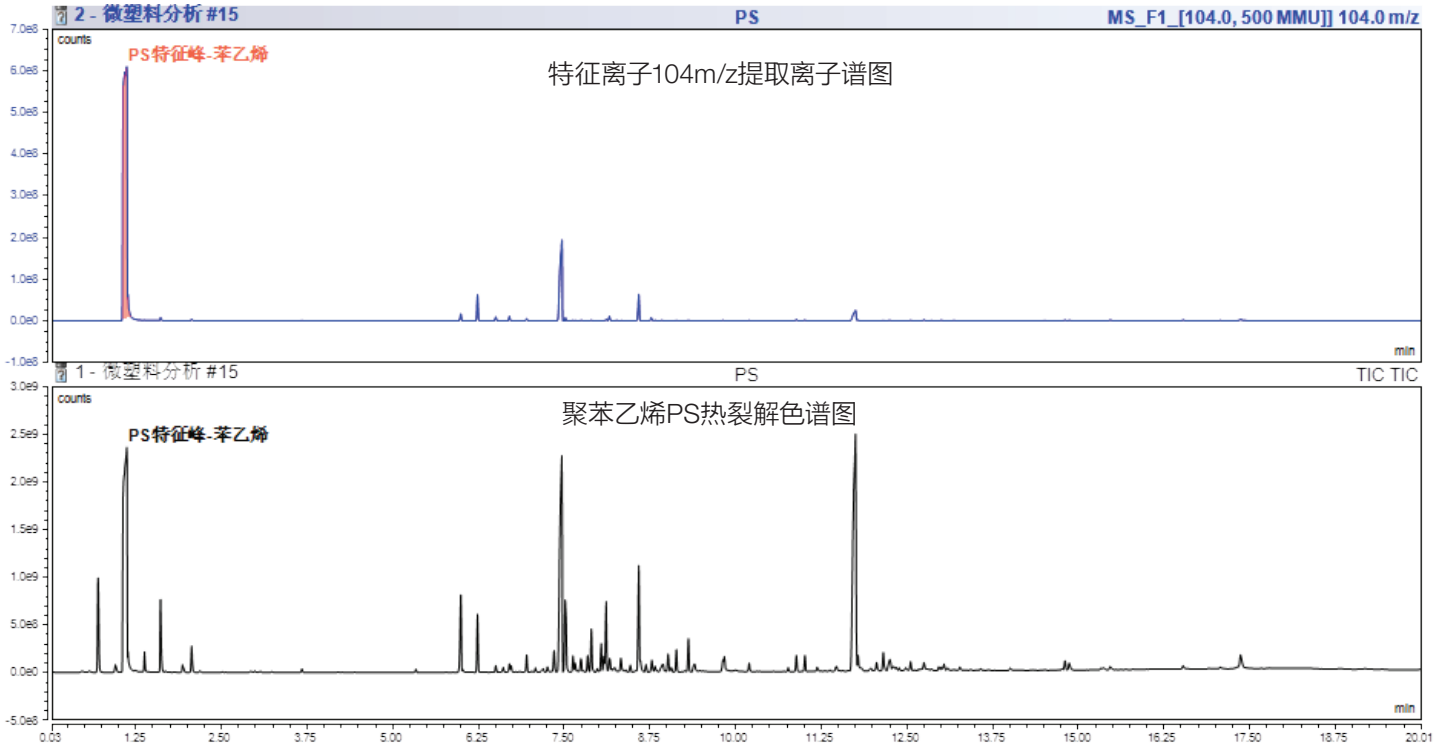


图5 聚苯乙烯PS热裂解色谱图、特征离子104m/z提取离子谱图

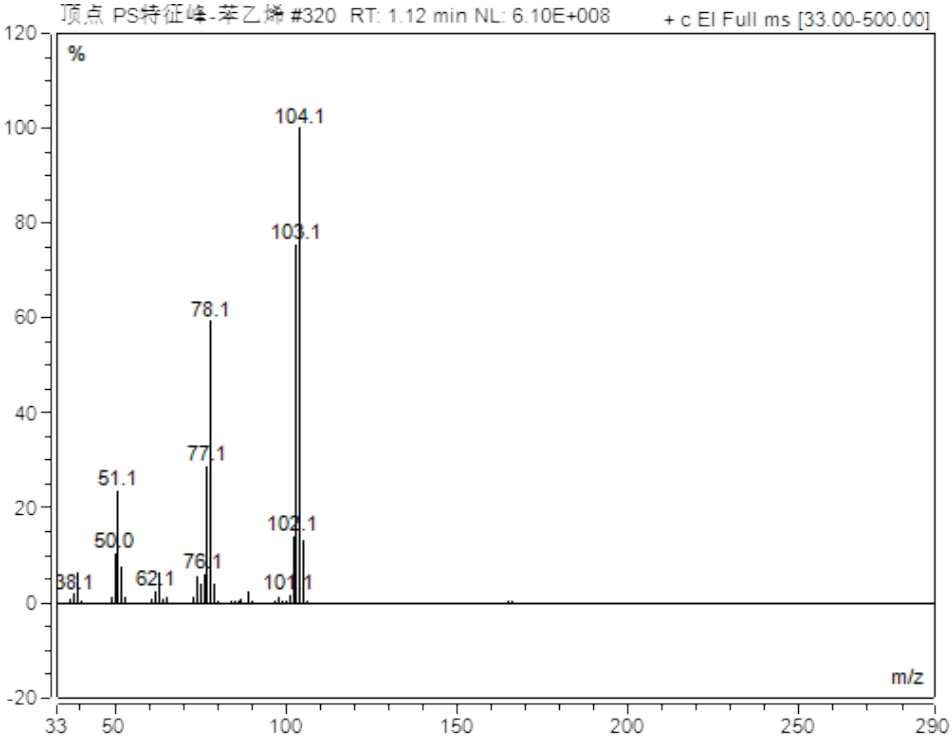


图6 特征峰苯乙烯质谱图

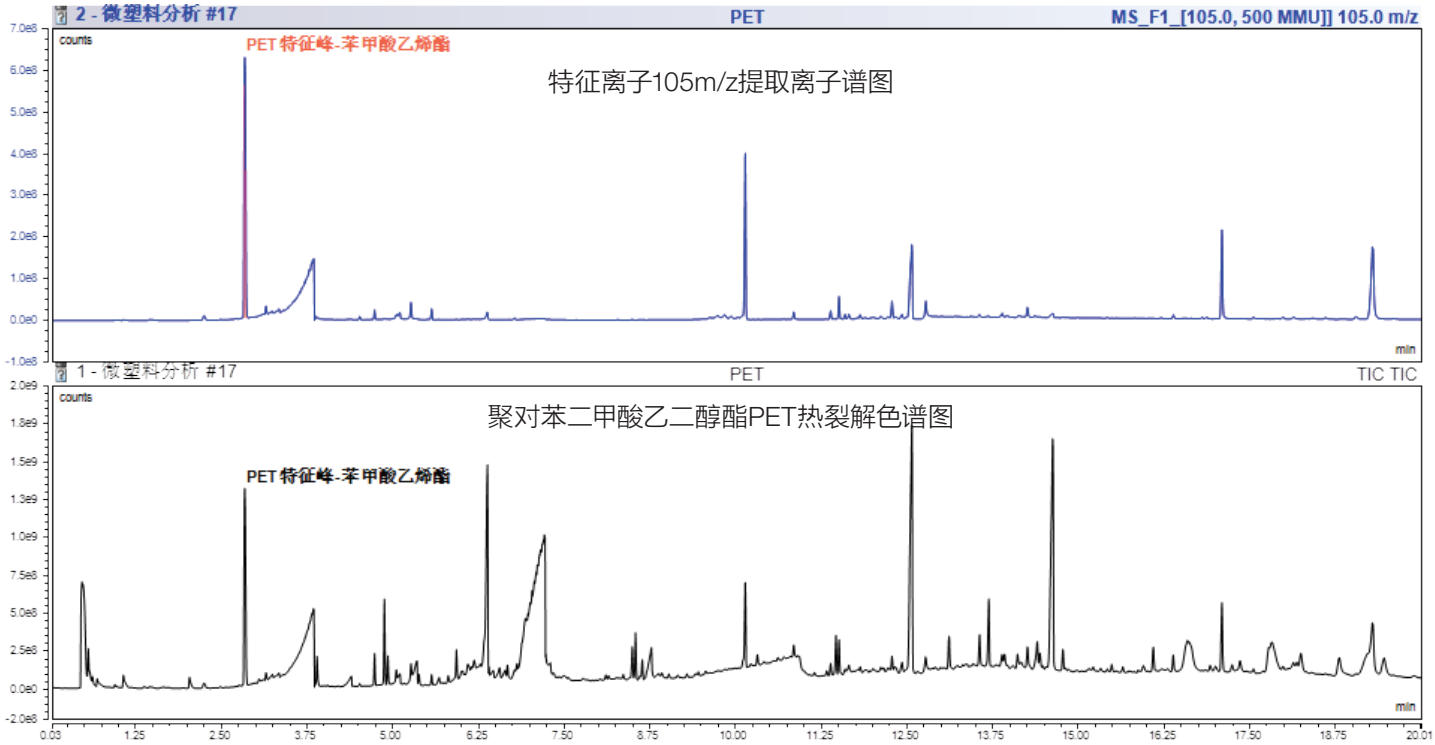


图7 PET热裂解色谱图、特征离子105m/z提取离子谱图

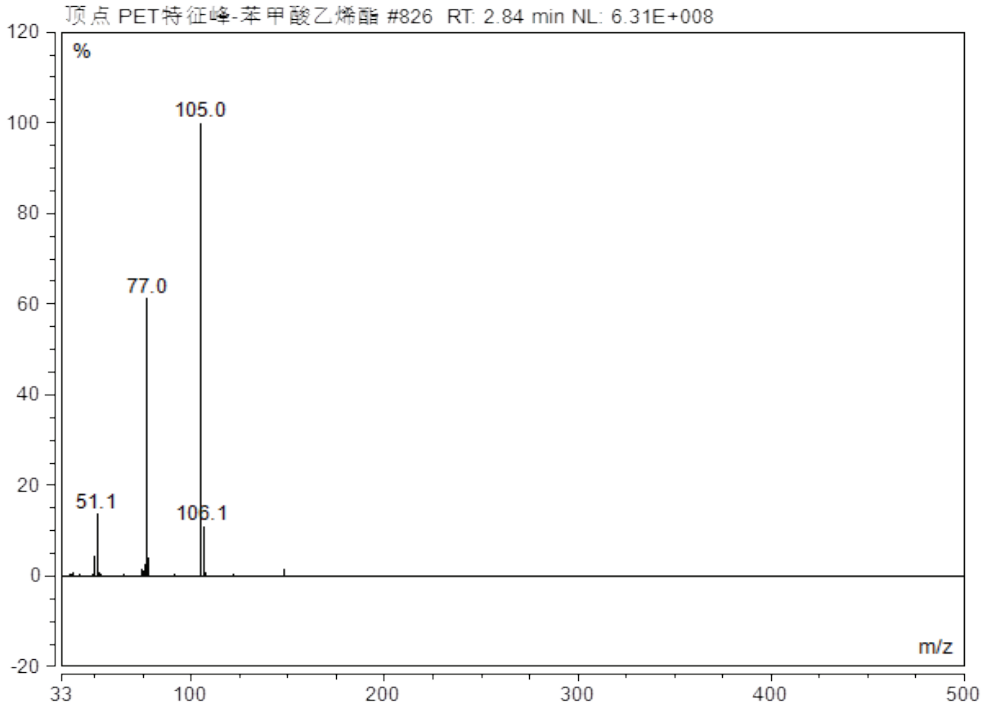


图8特征峰苯甲酸乙烯酯质谱图

通过查找微塑料样品的热裂解气质联用谱图中是否含有PE、PP、PS、PET的特征热裂解产物，即可对微塑料样品中的成分进行定性。图1-图8展示了4种微塑料成分的热裂解气质联用谱图、特征裂解产物质谱图与特征离子谱图。图中仅选择展示PE、PP、PS、PET的一种特征裂解产物，必要时可选择3-4组特征裂解产物进行定性分析。

使用F-search软件进行定性分析

我们也可以采用选配的F-search软件进行全自动数据分析工作。

F-search是一个自动谱图检索工具，它有一套算法可对每个聚合物的特征热裂解碎片进行识别分析。下图演示了使用F-

search自动检索工具，对微塑料中的聚丙烯PP进行识别的过程。m/z41、43、55、70的离子被作为PP的特征碎片离子，与谱库进行对比，得到97.1%的相似度，因此可确认微塑料中存在聚丙烯PP的成分。

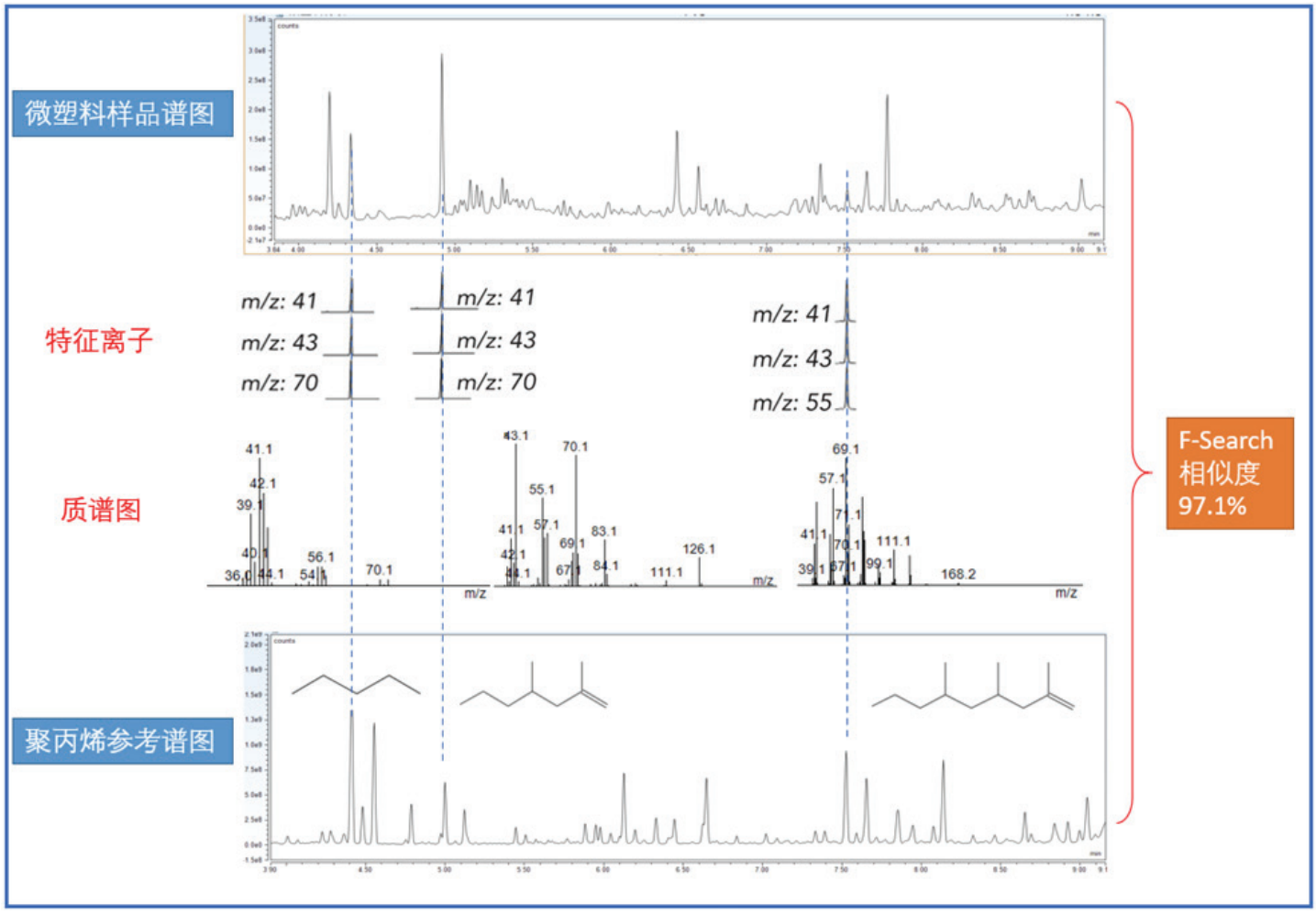
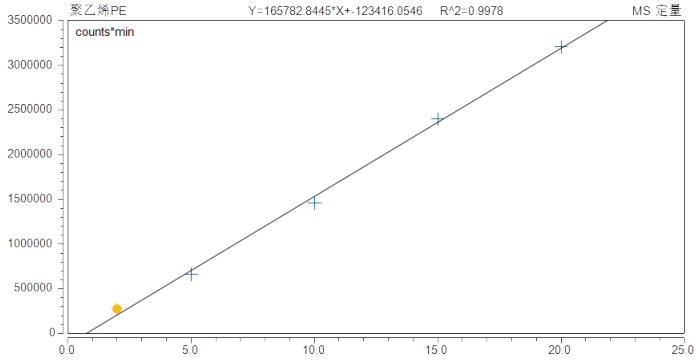


图9 使用F-search自动检索工具分析微塑料样品

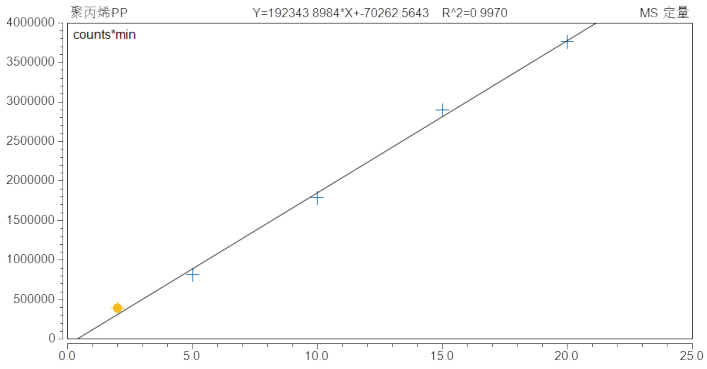
2. 微塑料定量分析

微塑料进行定性分析后，也可进行定量分析。根据PE、PP、PS、PET四种微塑料的特征裂解碎片的峰面积建立标准曲线，进行定量测定，可得到微塑料中不同成分的含量。

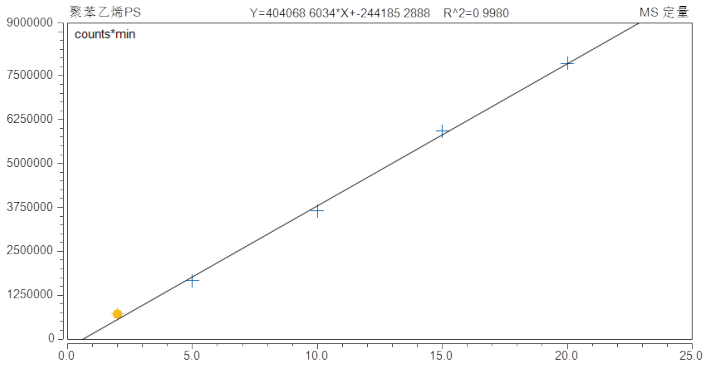
分别取少量粉碎好的聚乙烯PE、聚丙烯PP、聚苯乙烯PS、聚对苯二甲酸乙二醇酯PET颗粒加热超声溶解在三氯甲烷/甲苯/四氢呋喃特制混合溶剂中，制成一定浓度的母液（母液浓度不可过大，否则不易溶解）。然后分别移取不同体积的母液，转移至热裂解样品杯中，使样品杯中的聚合物质量分别为2.0、5.0、10.0、15.0、20.0ug。使用热裂解气质联用仪测试，根据每种塑料的特征碎片，绘制标准曲线。



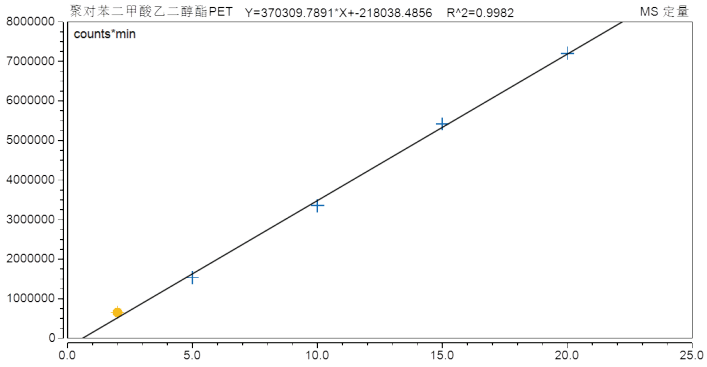
聚乙烯校正曲线



聚丙烯校正曲线



聚苯乙烯校正曲线



聚对苯二甲酸乙二醇酯校正曲线

图10 PE、PP、PS、PET四种微塑料的特征裂解碎片标准曲线

实际样品测试时，根据特征峰面积，通过标准曲线计算可得到样品中不同微塑料成分的浓度。

总结

热裂解气质联用技术是鉴别微塑料种类、添加剂甚至污染物成分的一种良好测试方式。方法稳定性好，聚合物识别速度快，易于标准化。相对于传统的光谱技术，热裂解气质联用方法受到的限制更低，灵敏度更佳。F-search自动谱图检索工具可在几秒内自动检索微塑料的成分，大大提高了分析效率。同时，基于不同塑料成分的特征碎片离子或目标添加物/污染物特征离子，可进一步进行准确的定量分析。

参考文献

1、自然环境中微塑料样品的采集与分离方法，邓延慧，环境监测管理与技术，2020第32卷第4期

2、DB21/T 2751-2017 海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法

3、水环境中微塑料污染特性及去除技术研究进展，田立平，山东建筑大学学报，2020年8月

4、ASTM D8332-2020 Collection of Water Samples with High, Medium, or Low Suspended Solids for Identification and Quantification of Microplastic Particles and Fibers

赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher SCIENTIFIC

仅用于研究目的。 不可用于诊断目的。 © 2020 Thermo Fisher Scientific Inc. 保留所有权利。
所有商标均为 Thermo Fisher Scientific Inc. 及其子公司的资产，除非另有指明。