

张玉佩, 吴东旭, 余建平, 等. TGA-FTIR 联用技术快速检测海水中的聚酰胺微塑料[J]. 环境化学, 2018, 37(10): 2332-2334.

ZHANG Yupei, WU Dongxu, YU Jianping, et al. Quantification of microplastic polyamide (PA) in seawater by TGA-FTIR[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(10): 2332-2334.



TGA-FTIR 联用技术快速检测海水中的聚酰胺微塑料*

张玉佩^{1**} 吴东旭¹ 余建平² 周 瑛²

(1. 浙江省计量科学研究院, 杭州, 310018; 2. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州, 310014)

摘 要 微塑料作为新型环境污染物, 是直径小于 5 毫米的聚合物颗粒, 在环境中广泛存在. 本文通过热重-红外联用技术(TGA-FTIR)建立了微塑料的定量分析方法. 在 TGA 中对微塑料热解, 用 FTIR 分析微塑料的热解气体, 通过热解气体的特征峰对微塑料进行识别和量化. 对生活中常用的 4 种微塑料进行了测试, 结果表明, 大部分微塑料的热解物质红外信号相互重叠. 建立了 PA 的定量标准曲线, 并对实际环境样品检测, 验证了该方法的有效性.

关键词 微塑料, 海洋环境, TGA-FTIR.

微塑料一般定义为尺寸介于 0.2—5.0 mm 的塑料粒料、微纤维、塑料颗粒、泡沫塑料或者薄膜等, 是一种在环境中广泛分布的新型污染物. 塑料污染物侵蚀着整个地球生态系统, 研究发现世界范围内已大部分地区、包括许多人迹罕见的区域、甚至于南北极均有微塑料存在. 有记录超过 630 种鱼类、海龟、鲸类、海鸟、双壳类和甲壳类动物, 受到塑料碎片的影响. 大量研究证明微塑料会对生物体造成物理损伤, 同时伴有细胞毒性、基因毒性、内分泌干扰等毒性效应, 进而影响生物的生长、进食、繁殖. 作为新型环境污染物, 已迫切需要对海洋环境中微塑料污染进行调查研究, 而建立准确、高效的微塑料定性定量分析方法则是进行上述研究的基础.

传统的微塑料定量分析都通过目检法实现, 即采用人工计数的方法数出微塑料颗粒数目, 再换算成样品中的浓度. 若以质量浓度作为单位, 则需用镊子将所有微塑料颗粒挑出称重. 目检法进行定量分析不仅耗时、费力, 而且实际操作过程中易出现失误. 近年来发展的高效定量分析方法如显微傅里叶变换红外光谱(Micro-FTIR)、显微拉曼光谱(Micro-Raman). Micro-FTIR 与 Micro-Raman 虽然在定量方式上与目检法基本一致, 但采用红外光谱、拉曼光谱代替肉眼识别颗粒大大提高了分析的准确性. 这些方法可以鉴别非常小的微米尺度, 显微红外对于 20 μm 以上的微塑料鉴别较为准确, 显微拉曼对于 20 μm 以下 0.5 μm 以上的微塑料鉴别较为准确. 但红外与拉曼光谱对于微塑料必须逐个鉴定, 并且所鉴定的微塑料表面不能被粘污, 需要较好的前处理技术以及大量的分析时间. 针对微塑料常与其他相似物弄混的情况, 近年利用尼罗红将微塑料染色以区分的技术增加了定量的准确性, 运用红外焦平面阵列扫描成像方法用于定量检测微塑料. 与常规的红外与拉曼光谱相比, 其不需要逐一检测, 缩短了检测时间, 使数据更加可靠, 但整个分析过程仍需花费很长时间.

针对目前微塑料必须逐个检测、费时费力等缺点, 本文提出一种可以识别和量化聚酰胺(PA)微塑料的新方法(TGA-FTIR). 以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等微塑料原料对该方法进行测试和验证, 并通过实样检测验证了该方法的准确性和可行性.

1 实验部分

1.1 仪器设备及测试条件

TGA-FTIR 采用 TGA 4000 热重分析仪(Perkin Elmer)和 Frontier FTIR 光谱仪(Perkin Elmer)通过绝缘的可加热传输线和 TL9000 控制器联用. 在正式试验中, 所有样品均在 30—600 $^{\circ}\text{C}$ (30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 的加热速率下进行热解实验, 在氮气气氛下(吹扫: 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 保护性: 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 进行热解实验. 热解气体产物通过传输线进入傅里叶变换红外光谱

* 浙江省基础公益研究项目(LGF18B070003)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0571-87857370, E-mail: beibei210363@126.com

(FTIR),在 4000—450 cm^{-1} 波长范围,8 cm^{-1} 分辨率,4 扫描次数下扫描 30 min.实验开始前需对 TGA 炉温和 FTIR 背景进行校正和扣除.

1.2 样品来源

PE、PP、PET、PA 微塑料标准品均购自桐鑫塑料厂.实际样品来源:使用方型网口浮游生物网(网口面积 0.1 m^2 ,网长 140 cm,筛绢孔径 0.077 mm) 水平拖曳,采集舟山近岸海域表层海水样品.样品经前处理后转移至小玻璃瓶中实样分析时将微塑料转移至热重坩埚中进行检测.

1.3 质量控制

实验人员全程穿着棉质实验服,所有实验玻璃器皿实验前均使用超纯水清洗干净且润洗 3 次后,用酒精擦拭并倒扣.

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 显示了 PE、PP、PA、PET 微塑料在程序设定为“1.1”时的热重实验结果.所有微塑料的热解过程均为一步热解,且所有微塑料均完全热解.PE、PP、PA、PET 在 430、390、224、430 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解(温度为 5%wt 质量损失),最终分解温度为 519、480、620、470 $^{\circ}\text{C}$,最大失重温度为 485、447、458、433 $^{\circ}\text{C}$.由于 PE、PP、PA、PET 的热解温度范围大部分重合,如果仅通过 TGA 识别聚合物,则结果容易受到其他因素的影响导致假阴性或假阳性.因此,为了准确的量化微塑料,必须对热分解产物进行化学结构解析.

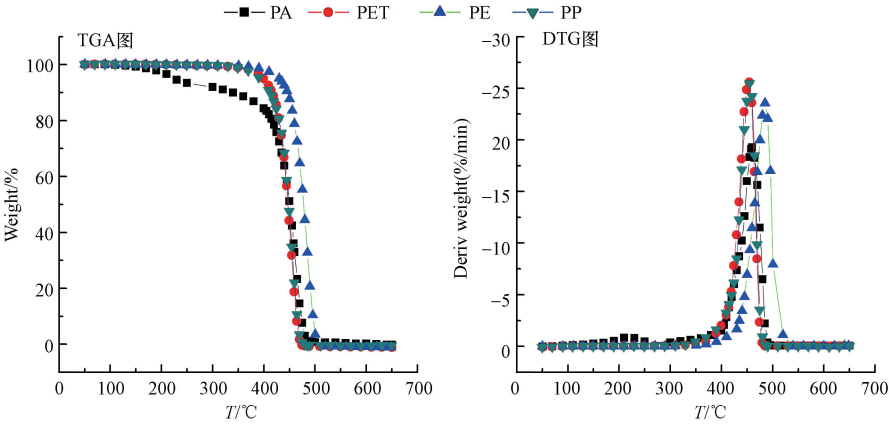


图 1 PA、PET、PE 和 PP 的 TGA 及 DTG 曲线图

2.2 FTIR 分析

研究的聚合物的 IR 光谱随温度而变化,在分解开始之前,IR 信号是噪声信号. IR 选项的强度与其开始分解后的重量损失率成比例(图 2). 为了方便地观察红外信号、计数和计算,采用最大质量损失率的红外光谱.图 3 显示了每种最大重量损失速率温度下的 FTIR 光谱. 如图 3 所示. PP、PE、PET 的产品具有相似的吸收峰. 它们的产物主要是烯烃(2960 、 2917 cm^{-1})和 CO_2 (2400 — 2200 cm^{-1})以及少量的芳香族化合物(1457 、 1378 、 890 cm^{-1}).在 PA 产物的光谱中,在 3050 — 2800 cm^{-1} 处观察到 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$. 在 1714 cm^{-1} 处的强吸收带是由于酮的 $\text{C}=\text{O}$ 基团. 这可能来自于内酰胺,它是 PA 热解的主要挥发性产物. 2400 — 2240 cm^{-1} 带的来源可能是 CO_2 的伸缩振动.

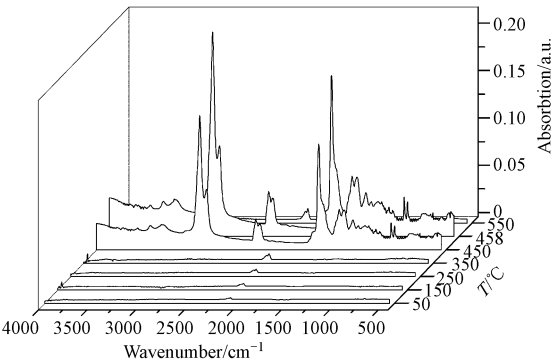


图 2 PA 热解产物原位红外光谱图

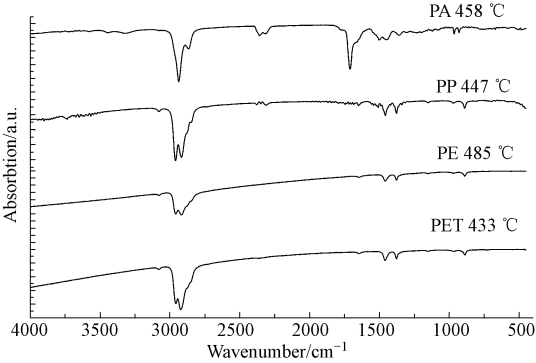


图 3 微塑料最大失重速率温度下热解产物红外光谱图

综上所述,当与其他类型的聚合物相比,PA 的热解产物在 FTIR 光谱具有特征性. 因此,通过 TGA-FTIR 可以实现 PA 的定量分析

2.3 标准曲线和实样检测

为了进行定量分析,对 TGA-FTIR 加权并分别检测 1、2、4、8、16、24 mgPA.通过而使用 1710 cm⁻¹的吸收峰来定量 PA. 将吸收峰积分并将该面积对应它们所属的 PA 的重量含量绘制标准曲线.使用最小二乘法计算线性回归.结果表明,PA 微塑料热解产物的红外特征吸收峰面积与微塑料质量具有良好的线性关系($y=0.2950x+0.6594, R^2=0.9978$).

将前处理后的表层海水的微塑料样品用 TGA-FTIR 进行分析,3 份样品中只有 1 份样品检测到了 PA 微塑料的热解产物的红外特征吸收峰(图 4),由给出的定量曲线确定 PA 微塑料的质量为 1.95 mg.并且在 400— 550 ℃ 的温度区间出现了属于 CO₂的强信号.这可能是由样品中所含有的含氧纤维(例如棉)热解产生的.

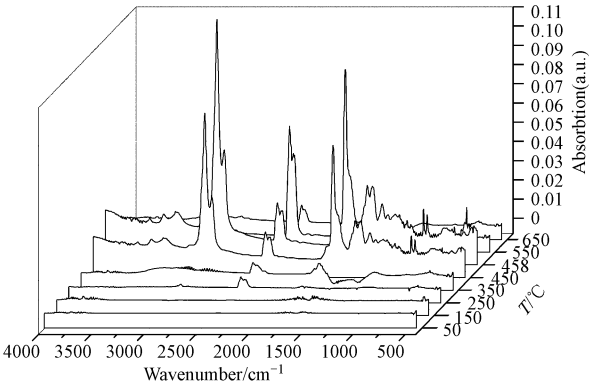


图 4 实际样品原位红外光谱图

3 结论

本文使用 TGA-FTIR 建立了 PA 微塑料的定量分析方法.该方法将 TGA 与 FTIR 相结合,可以实时观测样品的质量损失和热解物质的红外信号.通过 TGA 和 FTIR 的综合分析,特征信号的强度与聚合物的重量有关,从而可以识别和定量聚合物.

TGA-FTIR 操作简单、成本效益高和检测时间短,且 TGA-FTIR 分布广泛,在较大的高校、科研机构 and 检测机构中均有存在.用 TGA-FTIR 可直接测定 PA 的总质量,可作为单颗粒显微 FTIR 或显微拉曼的补充或替代方法.