



PerkinElmer  
微塑料 /  
微观污染物  
分析论文集

# 目 录

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| <b>1</b>  | 日益令人担忧的水体微塑料 .....  | 1  |
| <b>2</b>  | 红外显微镜技术应用于环境水样中微塑料的分析 .....                                 | 4  |
| <b>3</b>  | 产品中有意添加的微塑料以及其替代品——<br>一篇关于傅里叶变换显微红外光谱的应用 .....             | 6  |
| <b>4</b>  | 使用红外显微成像技术快速鉴别海水中的微塑料 .....                                 | 8  |
| <b>5</b>  | 使用红外显微镜检测和鉴别化妆品配方中微小的塑料颗粒 .....                             | 9  |
| <b>6</b>  | 利用自动红外显微快速表征一个样品的多个兴趣点 .....                                | 13 |
| <b>7</b>  | DB21T 2751—2017 海水中微塑料检测-红外显微镜法 .....                       | 17 |
| <b>8</b>  | 紫外/ 可见/ 近红外分光光度计测试海洋水体浮游植物含量 .....                          | 25 |
| <b>9</b>  | 热分析和光谱联用技术在表征纳米粒子和有机污染物相互作用中的应用 ..                          | 28 |
| <b>10</b> | 利用NexION 2000 ICP-MS 的高灵敏度<br>精确测定10 nm Au 纳米颗粒的粒径和数量 ..... | 32 |
| <b>11</b> | SP-ICPMS 对西红柿吸收金纳米颗粒的表征 .....                               | 38 |



## 微珠问题

### 背景

“一个词—塑料。”1967 年奥斯卡金像奖获奖影片中的这句著名台词经证明非常有预见性。今天，全球环境正在因这些东西而不断恶化……的确是这样。据科学家预测，在世界各大海洋中散布着近 270,000 公吨的塑料。他们甚至还针对这些环流提出了一些新颖的名词，从海洋“辐合带”到海洋“垃圾带”<sup>1</sup>。

不论我们怎么称呼它们，其本质都是一样的。在不到 50 年的时间里，在这个地球表面的所有水道、河流、池塘或生命形式里几乎都不免存在一种或多种形式的石化塑料。你不需要走很远，在我们身边就能发现日益严重的环境危机证据。只要在附近的任何一个街区走走，你都能看到塑料瓶、塑料袋存在的景象。再仔细观察，微小的塑料颗粒几乎代表了塑料光谱的各个方面，包括微珠。

什么是微珠？与世界各地到处乱丢的吸引海龟、海豚、水獭、甚至是鲸鱼的较大塑料物品不同，微珠更具有潜在致命性。他们是微小的聚乙烯（PE）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚丙烯（PP）颗粒，作为磨砂剂被添加到乳霜、肥皂和牙膏中，提高产品的性能。<sup>2</sup> 这些颗粒很小，很容易冲入下水道，无法被过滤设备过滤掉，最终每年以数万亿颗流入河流和海洋。它们能产生多大的问题呢？据研究人员估计：在旧金山海湾地区，仅废水处理设施每天排入水体的处理水中就有约 4.71 亿颗微珠。<sup>3</sup> 还有一些科学家估计，每天有 8 万亿的塑料微珠进入美国的水道。<sup>4</sup>

### 健康危害的科学证据越来越多

这对我们来讲意味着什么？除了危害成百上千的鱼类、野生动物及环境本身，微珠也在以数万亿计的数量进入我们的食品链。想一想，我们漱口用的这些东西。通过摩擦使其进入我们的皮肤。我们摄入的显微级塑料微粒数量可能会让大家都感到震惊。经调查，科学家发现加利福利亚销售的鱼类中约有四分之一都含有“人为碎片”。喜欢吃寿司或鱿鱼的朋友，顺带享用点聚乙烯塑料吧！<sup>5</sup>

更糟糕的是，微珠可吸引海水中的持久性有机污染物（POP）及其他毒素，然后通过浮游生物或斑马贝传递至鱼虾、蛤蜊进入食物链，最后流入人体。例如，老鼠体内含有大剂量聚乙烯，可引发癌症；而摄入世界上最常见的塑料也会引起肝脏和肾脏疾病。<sup>6</sup>

这些事实并非没有引起世界卫生官员和立法者的注意。贝拉克·奥巴马总统最近效仿几个州的做法，签署了一份由两党共同提出的一份法案，目标是在 2019 年以前禁止在美国出售和分销含有微珠的产品。加拿大也提议采取相同行动，并于 2018 年执行。<sup>7</sup>

有些国家和组织反应较慢，且采取的是非立法手段处理该问题。欧盟政策最初依据的是欧盟化妆品协会的调查结果。调查表明，欧盟废水处理厂除去了废水流中的大部分微珠，因此他们只是“向海洋环境排放塑料废弃物的一个小源头”。<sup>8</sup>

欧盟化妆品协会代表了 4000 多家个人护理产品生产厂家。它建议其成员在 2020 年前停止使用微珠。评论家们表示这个时间太长了。其他有些人则担心贸易组织给成员公司敞开了使用生物降解塑料的大门。<sup>9</sup>

### 解决全球性问题

随着全球禁止使用微珠的呼声越来越高，对产品、食品和环境中所含微珠进行追踪、识别和分类的最佳可用仪器成为了一个显而易见的问题。

对于品牌产品，确定是否含有微珠很容易，仅看成分标签就知道了。如前文所述，大部分微塑料都是由聚乙烯（PE）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚丙烯（PP）构成。不过，也有一些其他的以石油为基础的化学品微粒，如硬塑料和罐头内涂料中使用的双酚 A（BPA）和双酚 S（BPS）混有微珠，也会污染环境，并对健康构成巨大威胁。<sup>10</sup> 对于其他没有标签或标签有误导性的产品，只能通过分析检测确认是否含有微塑料以及所含微塑料类型。

### 珀金埃尔默公司的解决方案

Ian Robertson 是珀金埃尔默公司的材料表征科学家，是塑料鉴别方面的泰斗。他说，微珠可占到产品体积的 10% 左右。此外，微珠还不能进行生物降解；要识别我们食物和水中的每种微塑料碎片具有很大挑战性。

Robertson 说，“每种塑料微珠都有可让人们对他们进行正确识别的特征信息”。他还说，识别聚合物和添加剂的主要分析方法就是红外光谱法。珀金埃尔默公司在 1944 年发明了全球第一台红外光谱仪，并在 1954 年发明了全球第一台红外显微镜。PerkinElmer 公司已成为红外技术领域的全球领导者，公司提供从 Spotlight 400 红外成像系统到便携式、快速简便的 Spectrum Two™ 红外光谱仪先进的仪器，配备现成的操作指南、谱库及独有的 Spectrum Touch™ 软件。Spectrum Two 仪器是鉴别微珠中合成高分子材料的理想选择。

## 参考文献

1. National Oceanic and Atmospheric Administration, "How Big Is the "Great Pacific Garbage Patch"? Science vs. Myth," NOAA Office of Response and Restoration, April 21, 2016, <http://response.restoration.noaa.gov/about/media/how-big-great-pacific-garbage-patch-science-vs-myth.html>, accessed April 22, 2016.
2. Tracey Read, Dana Winograd, Julia Leung, "What are Microbeads" ? Plastic Free Seas, 2013, <http://www.plasticfreeseas.org/microbeads.html>, accessed April 22, 2016.
3. San Francisco Chronicle Editorial Board, "Sign The Plastic Microbead Ban, Gov. Brown," San Francisco Chronicle Editorial, September 30, 2015, <http://www.sfchronicle.com/opinion/editorials/article/Sign-the-plastic-microbead-ban-Gov-Brown-6541527.php>, accessed April 22, 2016.
4. Chelsea M. Rochman, Akbar Tahir, Susan L. Williams, Dolores V. Baxa, Rosalyn Lam, Jeffrey T. Miller, Foo-Ching Teh, Shinta Werorilangi & Swee J. Teh, "Anthropogenic Debris In Seafood: Plastic Debris And Fibers From Textiles In Fish And Bivalves Sold For Human Consumption," Nature Scientific Reports, Article number: 14340, September 24, 2015, <http://www.nature.com/articles/srep14340>, accessed April 22, 2016.
5. Ibid.
6. Ruth Winter, "Something Is Fishy With Microbeads," Consumer Ingredients, March 11, 2015, <https://ruthwinterinsights.com/2015/03/11/something-is-fishy-with-microbeads/>, accessed April 22, 2016. See also, Keith Rossiter, "Tide Turns Against Microbeads: 60 Per Cent Of Us Want Them Banned," The Plymouth Herald, April 13, 2016, <http://www.plymouthherald.co.uk/Ban-bead-public-turns-plastic-beauty-products/story-29103922-detail/story.html>, accessed April 22, 2016.
7. Paul Morden, "Sarnia-Lambton MP And Science Critic Supports Liberal Government' s Decision," [theobserver.ca/2016/01/06/sarnia-lambton-mp-and-science-critic-supports-liberal-governments-decision](http://www.theobserver.ca/2016/01/06/sarnia-lambton-mp-and-science-critic-supports-liberal-governments-decision), accessed April 23, 2016.
8. Richard Gray, "No More Plastic In Shower Gels And Face Scrubs: Cosmetics Firms Pledge To Remove Harmful Microbeads To Protect The Oceans." Daily Mail, October 30, 2015.
9. T. Gouin, J. Avalos, I. Brunning, K. Brzuska, J. de Graaf, J. Kaumanns6, T. Koning, M. Meyberg, K. Rettinger, H. Schlatter, J. Thomas, R. van Welie, and T. Wolf, "Use of Micro-Plastic Beads in Cosmetic Products in Europe and Their Estimated Emissions to the North Sea Environment," SOFW-Journal, Vol. 141, March 2015, pp. 40 – 46, [http://www.ikw.org/fileadmin/content/downloads/Sch%C3%B6nheitspflege/SOFW\\_Micro-Plastic\\_beads\\_in\\_Cosmetic\\_Products.pdf](http://www.ikw.org/fileadmin/content/downloads/Sch%C3%B6nheitspflege/SOFW_Micro-Plastic_beads_in_Cosmetic_Products.pdf), accessed April 25, 2016.
10. Beth Mole, "Replacement 'Plastic' May Be As Risky As BPA," Science News For Students, March 16, 2015, <https://student.societyforscience.org/article/replacement-%E2%80%98plastic%E2%80%99-may-be-risky-bpa>, accessed, April 25, 2016.

更多信息，请访问珀金埃尔默公司的红外解决方案

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路 1670 号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

要获取我们位于全球的各个办公室的完整列表，请访问[www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

©2016 珀金埃尔默公司版权所有。PerkinElmer® 是珀金埃尔默公司的注册商标。所有其他商标属于相应所有者的财产。

# 红外显微镜技术应用于环境水样中 微塑料的分析

Ian Robertson, Guido Lohkamp-Schmitz, Bettina Liebmann\*

## 背景

据估计，世界各大洋中有超过1.5亿吨的塑料，且每年在以640万吨的速度增加<sup>1</sup>。这种塑料污染大部分是由人们丢弃的饮料瓶或塑料购物袋等塑料材料造成的。然而，目前针对河流及海洋系统中更小材料（又叫微塑料）的研究在不断增加，因为这些物质对海洋生物构成了严重威胁。

微塑料是由较大塑料通过紫外线降解及风、浪作用后分解产生。它们也存在于面部去角质产品、牙膏和沐浴露等很多日用消费品中。这些通常是亚毫米大小的微塑料经过水槽被冲走后，由于太小，无法被污水处理厂过滤去除，最后流入河流系统并最终进入海洋。这些微塑料可以被海洋生物和鱼类摄取，并最终进入人类食物链。

2014年，美国很多州都禁止在化妆品配方中使用塑料微粒。很多化妆品公司目前也在自发地逐步淘汰塑料微粒，使用更环保的材料予以替代。

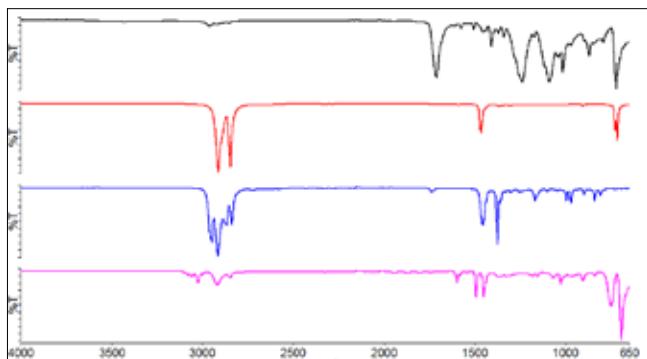
## 微塑料的红外光谱分析法

红外光谱法（IR）是鉴定高分子材料的常用方法，已广泛用于鉴别较大的（100μm以上）高分子材料。

Spectrum Two 是一款便携式FT-IR光谱仪，可以使用电池组进行操作，该仪器已被应用于船上，用以及时识别这些聚合物<sup>1</sup>。对于只有几微米大小的塑料微粒，可使用红外显微镜进行检测和识别。



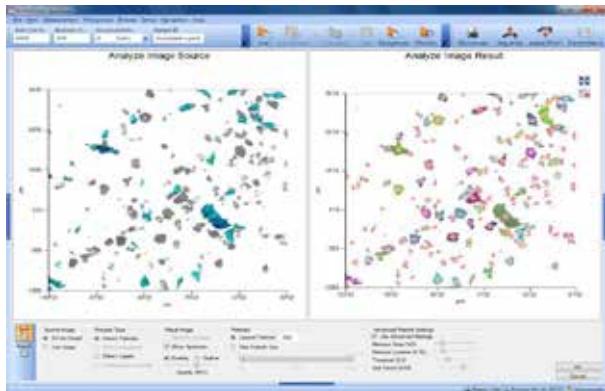
Lanzarote 海滩上，每次满潮后留下的塑料碎片



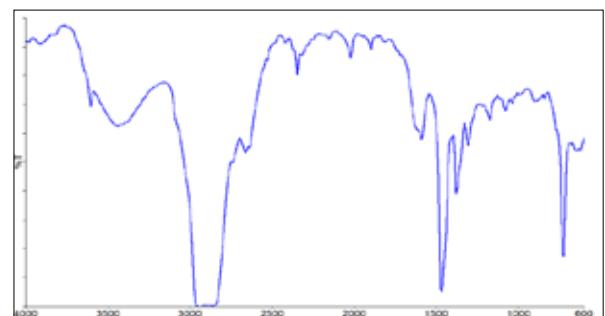
PET、聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等较大 (>1mm)  
塑料碎片的ATR光谱

## 日用消费品中的微塑料

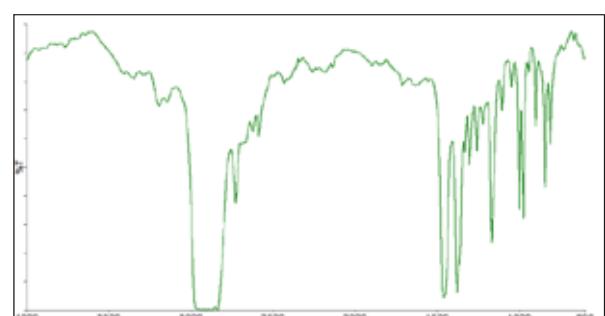
使用Spotlight 200i 傅里叶变换红外显微镜对市场上可买到的面部去角质产品进行检测，以确定是否含有微塑料，并确定所使用的塑料类型。萃取可溶性成分，并用50μm的金属网过滤掉不溶物。不溶物质放在溴化钾窗片上，并放入红外显微镜下进行透射测定。



通过分析图像程序（左）自动识别颗粒，并优化测定光阑。然后自动对颗粒进行扫描，并使用聚合物谱库进行检索鉴别。如光谱图所示，发现样品中存在聚乙烯和聚丙烯两种聚合物，搜索结果如下。



搜索匹配度：0.959831 聚乙烯



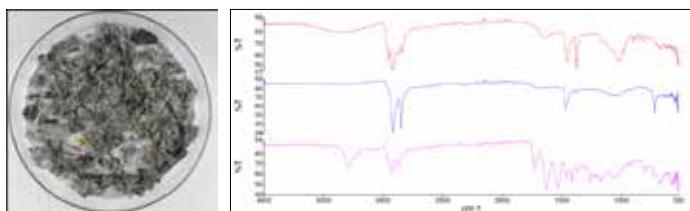
搜索匹配度：0.98174 等规聚丙烯



PerkinElmer 的Spotlight 200i 傅里叶变换红外显微镜

## 检测多瑙河中的微塑料

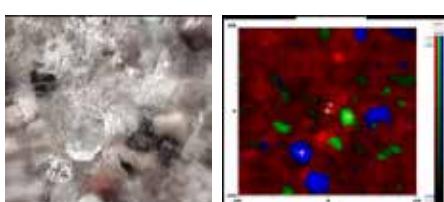
用500 和50μm筛网从多瑙河中提取样本，使用Spotlight 400 红外显微成像系统进行分析。大于500μm的碎片采用ATR 模式测量。



左：从多瑙河采集的干样本主要来自生物；有些塑料碎片用肉眼都能看见。

右：3个较大塑料碎片的红外光谱图(>500m, 如左图圈住的部分)，聚丙烯(PP, 红色)、聚乙烯(PE, 蓝色)和聚酰胺(PA, 紫色)材料。

对于较小的颗粒，ATR 成像附件是非常有用的。含有微塑料的样本区（下左），在几分钟内以6μm空间分辨率进行扫描。以下主成分分析中说明了数据的构成（下右）。从绿色和蓝色区域提取的光谱与聚烯烃最匹配。



左：含有微塑料的样品区域的可见图像

右：基于ATR成像的样品区的主成分分析图。不同颜色的区域分别是PP(绿色)、PE(蓝色)和不确定的(红色)。

## 结论

微米级塑料的正确检测和鉴别正在成为海洋、地表水及其他环境领域中新兴的研究热点。通过将已确立的FTIR 技术与显微镜和成像的完美结合，可有效检测和鉴别这些污染物。

## 致谢：

感谢奥地利环境局、奥地利自然资源和生命科学大学提供的采自多瑙河的样本。

\* 奥地利维也纳环境局

## 参考文献：

1. Labo magazine – Oktober 2010 Wasserverschmutzung durch Mikroplastikpartikel

# 产品中有意添加的微塑料以及其替代品 一篇关于傅里叶变换显微红外光谱的应用

Bettina Liebmann

奥地利环境局（Umweltbundesamt GmbH），环境分析、转基因和燃料分析检测实验室  
Spittelauer Lände 5, 1090 Vienna, Austria. bettina.liebmann@umweltbundesamt.at

## 简介

提到产品中有意添加的微塑料，通常会想到化妆品和个人护理产品中添加的去角质磨砂颗粒。不过，微塑料的使用范围远不止于其摩擦功能，并且应用到了很多产品上。根据[理论背景](#)，我们针对欧盟正在讨论的微塑料给出了一个宽泛的工作定义。本文将简述在产品中有意添加的微塑料及其在产品中多样化的功能。这里从[分析的角度](#)介绍了FT-IR 显微红外光谱在微塑料分析上的一个应用实例。

## 理论背景

### ★工作定义★

#### 微塑料是……？

- .....大部分赞同     .....讨论中
- 直径小于5mm 的固体塑料颗粒
- 由PE/PP/PS/PA/PVC 等传统塑料制成
- 弹性体、树脂、高吸水性聚合物等其他合成聚合物的颗粒?
- 小于1 μm (即纳米级) ?
- 可再生原料制成的生物塑料颗粒?
- 具有水溶性及/或生物降解性的颗粒?

#### 含有微塑料的常见产品有……？



图 1a. 含有微塑料（聚乙烯）的个人护理产品的成分清单  
1b. 磨砂颗粒的显微图像  
1c. 产品及其添加的磨砂颗粒

→ 各品牌产品在慢慢地自发去除个人洗护产品中所使用的用于去角质或清洁的固体塑料颗粒。

### 产品中★微塑料★的多种功能

- 去角质、磨砂
- 乳化/ 悬浮/ 分散剂
- 形成薄膜、表面涂层、抗静电剂
- 粘合剂、填料、成分的缓释性
- 提高耐化学/ 机械性能
- 絮凝剂、脱水、吸收剂

### 含★微塑料★的产品类型

- 化妆品、个人护理用品、洗涤剂
- 涂料、涂层、墨水；工业磨料
- 农业及园艺应用
- 药品
- 废水处理中的添加剂

## 微塑料分析

### 产品中的磨砂颗粒



图 2: 去角质磨砂膏含有的颗粒

- (2.1) 蓝色球体 ~0.4mm
- (2.2) 白色球形颗粒 ~0.3mm 和 ~0.05mm



图 3: 手部清洁膏中含有的颗粒

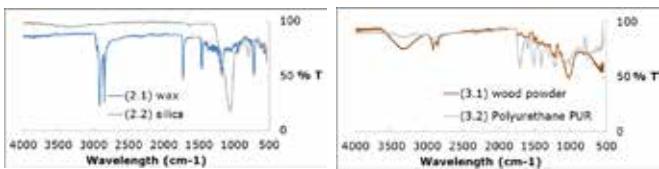
- (3.1) 棕色碎片 ~0.2-1.5mm
- (3.2) 透明、锐边碎片 0.05-0.25mm

## 结论及展望

- 潜在的各类微塑料因其多样化的功能被广泛应用于各种日用消费品中。
- 显微红外光谱技术成功的用于鉴别产品中的微塑料及其替代品。
- 不同的FTIR 测量模式为给定的分析范围选择最合适的方法提供了灵活性。

SETAC 欧洲 2017, 2017 年 5 月 7-11 日, 比利时布鲁塞尔

### 通过 Micro-ATR-FTIR 分析鉴别材料



产品中不含塑料微粒，只有替代的  
磨砂颗粒

产品中含有塑料颗粒 (PUR) 和  
替代的研磨剂

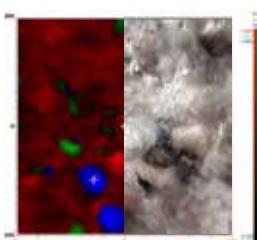
### 使用PerkinElmer Spotlight 400 进行微塑料的功能选项



#### Micro-ATR-FTIR

##### 接触测量

- 初始颗粒大小/ 形状改变
- 通过清洗避免交叉污染
- 图4 进行单个颗粒测量前，从下往上看到的显微-ATR 装置和 200 μm 的颗粒。

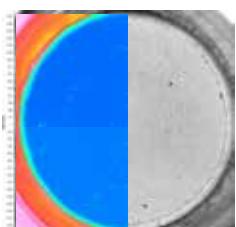


#### ATR-FTIR (+ 成像)

##### 接触测量

- 初始颗粒大小/ 形状/ 位置改变
- 通过清洗避免交叉污染
- 使颗粒均匀分布，避免重叠影响鉴别

图5 在 400 × 400 μm 的测量区域内，ATR-成像测试前（右）后（左）的颗粒情况



#### 透射/ 反射 FTIR (+ 成像)

##### 非接触表面测量

- 初始颗粒大小/ 形状/ 位置不变，尽可能计算颗粒数量
- 交叉污染少，清洗少
- 图6 在 2.5 × 2.5 cm 的测量区域内，滤膜上约 1.5 mg 颗粒经过 FTIR 成像透射测试前（右）后（左）的情况

# 使用红外显微成像技术快速鉴别海水中的微塑料

微塑料（Microplastics）是近年来广受关注的新兴全球性海洋环境污染物，目前关于微塑料的定义国际上并没有统一标准，一般指直径小于5mm的塑料碎片或塑料颗粒，也有一些文献将微塑料划定为直径小于1mm的塑料碎片或塑料颗粒。由于这些塑料垃圾在海洋中不会生物降解，只能通过物理作用成为形体越来越小的有毒碎片而留存在海洋中从而成为一项严重污染来源，在破坏、威胁着海洋环境，更可怕的是它已经开始渐渐地进入食物链，被海洋生物以及鱼虾类摄取，最终经过食物链会被人类食用，严重影响到海洋生态系统和人类健康。

红外光谱仪已经广泛用于鉴别大尺寸的高分子材料，对于较大的塑料样品可以选择不怕潮可电池供电的Spectrum™ Two 红外光谱仪放到船上做快速塑料的鉴别；而对于肉眼无法识别的微小的塑料颗粒，就需要选择红外显微镜成像系统用于这些微塑料的检测和鉴别。本文将介绍使用 Spotlight™ 400 红外显微成像系统（图1）快速鉴别海水中的微塑料颗粒。

海水样品经过一系列的前处理后去除有机质，再通过滤膜过滤，然后将带有样品的滤膜在空气中干燥之后得到待测样品（图2, 左），本文采用的海水样品来源于辽宁省海洋水产科学研究院。将待测样品放置到 Spotlight™ 400 的载物台上，先在可见光下观察样品可见图像（图2, 右）并选取样品区域，扫描选定区域的红外成像数据。

从样品的可见图像上（图2, 右）可以明显看出滤膜上分布着不规则的颗粒，至于哪些是塑料颗粒需要进行红外谱图分析才能确定。因此对选定区域红外成像数据的扫描，得到总平均吸光度成像（图3, 左），对每个颗粒进行红外谱图分析（图3, 右），发现选定区域右上角两个颗粒的红外谱图均为聚苯乙烯的红外特征吸收，再对照聚苯乙烯的标准谱图，可以最终确定该海水样品中含有聚苯乙烯（Polystyrene）微塑料颗粒。



图1. Spotlight400 红外成像系统

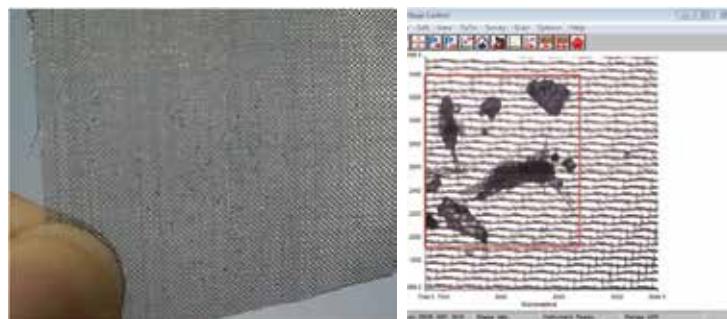


图2. 待测样品（左）；样品的可见图像（右）

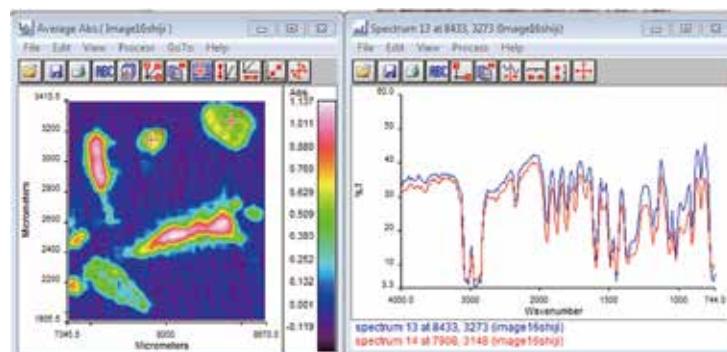


图3. 总平均吸光成像（左）；红外光谱图（右）

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs>ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2017, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。



## Infrared, IR Microscopy

作者:

Ian Robertson

PerkinElmer, Inc.

Seer Green, UK

# 使用红外显微镜检测 和鉴别化妆品配方中 微小的塑料颗粒

## 介绍

据估计全球的海洋中有超过1.5亿吨的塑料垃圾。这些污染大部分来源于丢弃的饮料瓶和塑料袋。然而，越来越多人投入研究更微小的塑料颗粒对河流以及海洋中的生物的危害。

很多化妆品产品，例如面部去角质霜，牙膏和沐浴露，目前都含有微小的塑料颗粒作为磨砂材料。这种塑料微粒大小在0.1-1mm之间，冲到水槽后由于太小了不能被污水处理厂过滤，最终进入河流和海洋。这些微小的塑料颗粒会被海洋生物以及鱼类摄取，最终经过食物链会被人类食用。

在2014年美国许多州都禁止在化妆品配方中使用塑料微粒，并且大多数化妆品公司也主动淘汰添加微小的塑料颗粒。

红外 (IR) 光谱是一种已经建立的鉴定高分材料的技术，并且已经广泛用于鉴别大的 (100um以上) 高分子材料。Spectrum Two 是一款便携式FT-IR 光谱仪，可以使用电池供电携带到船上做快速塑料的鉴别；对于只有几个微米的塑料微粒，红外显微镜可以用于这些材料的检测和鉴别。

使用Spotlight™ 200i 红外显微系统检测两种市场上的化妆品内是否含有微小的塑料颗粒作为去角质成分以及鉴别所用塑料的类别。

产品1是一种市面上的面部去角质霜。产品2是身体去角质霜。每种产品均与热水混合使其将配方中的可溶性成分溶解出来。得到的溶液经过50um的滤膜过滤，收集50um以上的不溶性成分。然后将滤膜在空气中干燥之后用红外显微镜检测。我们直接检测了在滤膜上的微粒同时也将微粒转移到红外透射窗片放到显微镜样品架上检测。收集的塑料颗粒样品的可见图像如图1a和1b。

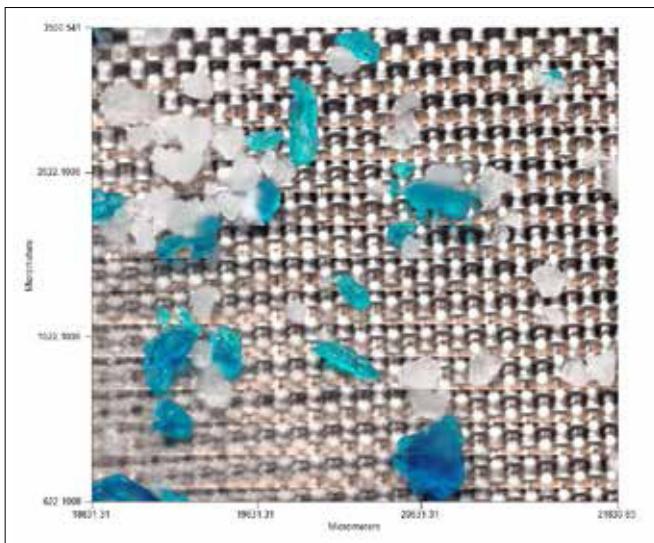


图1a 收集的产品1 (面部去角质霜) 的塑料微粒

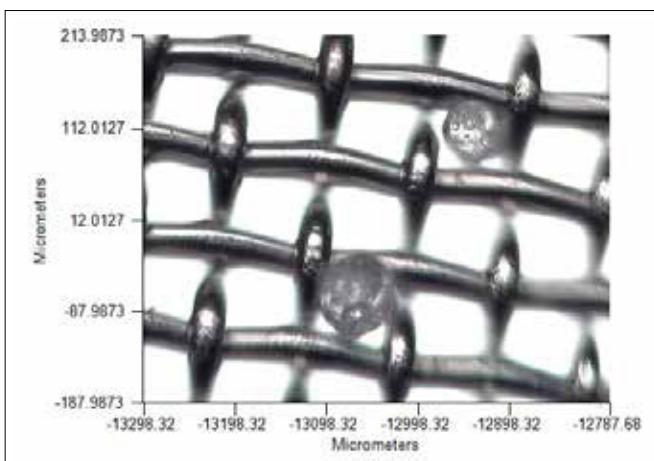


图1b 收集的产品2 (身体去角质霜) 的塑料微粒

从样品的可见图像上可以明显看出产品1中含有两种不同颜色的不规则的塑料微粒。产品2中的塑料微粒呈现规则的球体，通过图1b可以估计直径约为50-80um。这些材料的红外光谱图既可以用红外显微镜的透射模式也可以用反射模式进行采集。图1a中提取一个颗粒 (直接在滤膜上) 采集的红外谱图如图2。

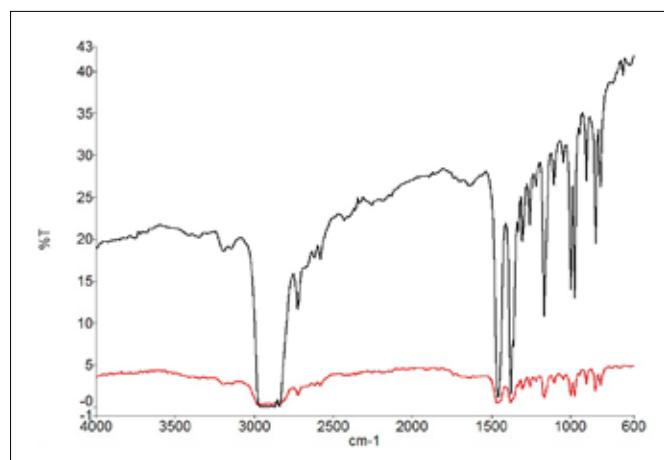


图2 产品1中塑料微粒的谱图，透射谱图（黑）和反射谱图（红）

透射谱图的信号远大于反射谱图，并且灵敏度也更高。另外，事实上反射法红外光束是有效地接触样品两次，即穿透反射，反射法的吸收谱带应该是更强的。对于很小的颗粒这个很容易发生；但是对于大的颗粒由于路径太长以至于饱和吸收带的产生，从而导致谱图鉴别很困难。

然后，对于这个检测，从透射和反射谱图上鉴别材料都是有可能的。滤膜可能会干扰透射测量，略微减少了到达检测器的能量。这就是为什么光谱图中有基线的倾斜，但是对总体的谱图采集不会产生显著影响。为了获得最好的光谱图，可以将样品转移到红外透射窗片上，如KBr窗片。将一个KBr窗片放置到带有样品的滤膜上，将滤膜倒置过来从而将塑料微粒直接转移到KBr窗片上。

产品1的可见图像扫描区域包括了大部分的颗粒。选择Spectrum 10软件中的“分析图像”功能，软件会调用智能自动化的程序检测可见图像中的颗粒，得到“分析图像结果”如下图3所示。

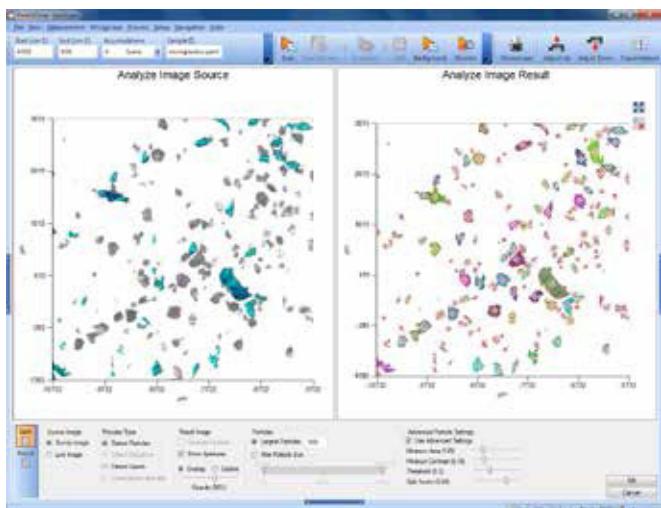


图3 分析图像软件程序检测产品1中的颗粒

该程序将会自动检测可见图像中每一个颗粒并且自动标记出需要检测的区域。然后程序会自动计算适合检测每个粒子的最大光阑尺寸，因此在扫描数据时最大限度地提高了信噪比。在过去，靠手动标记需要检测的区域和设置光阑大小花费大量的时间。点击“扫描标记点”启动每个颗粒透射光谱的采集（使用相同大小的光阑采集背景），软件会实时显示采集的光谱图。使用软件数据处理程序如检索、比较和验证等功能可以自动处理谱图，这些谱图处理可以在运行数据采集的同时执行。该方法还可以针对于你每个塑料颗粒直接从高分子专业谱库中进行谱图检索从而鉴别塑料的种类。鉴别结果的截屏如图4所示。

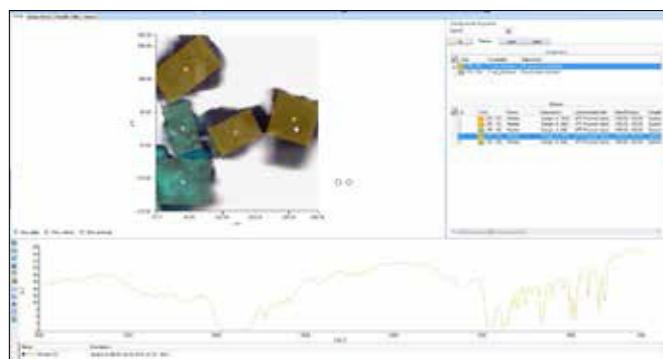


图4 检测和鉴别颗粒的结果截屏

结果显示产品1中含有两种不同类型的聚合物，聚丙烯和聚乙烯。产品2中只含有聚乙烯颗粒。图5为颗粒的代表红外光谱图。聚乙烯光谱在两种产品中表现出微小的差异，很大可能是由于添加剂的干扰

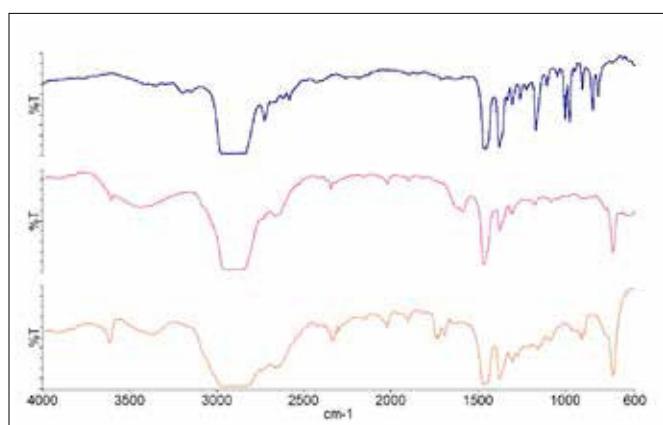


图5 上-产品1中的聚丙烯；中-产品1中的聚乙烯；下-产品2中的聚乙烯

## 总结

微小的塑料颗粒对环境的危害问题越来越受到关注，而且这些微小的塑料颗粒在越来越多的消费产品中被禁止使用。上述实验数据显示自动的红外显微镜系统是一种检测和鉴别化妆品中微小的塑料颗粒非常重要的手段。我们将会用同样的方法去分析欧洲河流系统中收集到的微小塑料颗粒，从而阐明这种分布广泛的环境污染问题。

## 参考文献

1. Labo magazine – Oktober 2010 Wasserverschmutzung durch Mikroplastikpartikel, [www.labode](http://www.labode)

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs>ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

**Infrared, IR Microscopy****作者:**

Ian Robertson

PerkinElmer, Inc.

Seer Green, UK



## 利用自动红外显微 快速表征一个样品的 多个兴趣点

### 引言

对于小样品甚至小到几微米样品红外显微镜是一种行之有效的分析技术。红外显微镜广泛用于聚合物、制药、化工、食品、电子行业用于识别小污染或来历不明的异物。

在法医学中，常常见到药物、油漆、残留或纤维等，这些微小颗粒通常被当作证据收集，并通过红外显微镜进行分析。

材料的类型和大小，以及样品所属的矩阵，将决定红外显微镜的采样方式：透射、反射、ATR

Spotlight™ 200i全自动红外显微镜的系统组成：

- 自动X,Y,Z样品台
- 自动照明
- 自动对焦
- 自动校正
- 自动切换透射和反射
- 自动下拉ATR晶体

所有这些功能都是Spectrum 10软件控制。

传统上，红外显微的测试要手动找到感兴趣的和指定区域的进行分析，还要手动处理收集数据，这需要花费大量的时间。这些流程在Spectrum 10软件上已经完全自动化，在显微红外上使用智能检测器能检测常规典型规格的样品，例如：颗粒、多层膜、夹杂物。

本应用说明将展示红外显微镜平台在检测不同类型材料中的特征微粒或异物的优势。

## 自动检测和分析化妆品配方中的微小塑料

这是一个在化妆品中自动检测和分类的配方

去死皮的化妆品中包含少量像通过打磨来清洁皮肤的微塑料微粒。这些微塑料用这种方式进入河流再汇入海洋，给这些地方带来了严重的污染。商用产品是与热水混合来溶解可溶性成分的配方。最终的解决方案是用50微米的滤网，滤过所有不溶的大于50微米的物质。晾干滤网，将剩余残渣转移至显微红外样品台上。观察可见图，收集包含大部分粒子所在区域的数据。在Spectrum 10 软件中选择自动分析图像功能的“Analyze Image”，如图1 所示，软件中可见智能分析结果。

这个程序在可见图像上可以检测任何存在的微粒并且可以标记感兴趣的区域。它会在包含所有粒子的情况下，计算最大的矩形孔径大小，从而最大限度地减小数据扫描时的信噪比。(在过去手动选择感兴趣的区域和设置光圈需要花费大量的时间。) 点击“扫描标记”将启动收集透射光谱(使用等效孔径的背景)对于每一个样本，显示比样品光谱实时收集。光谱的自动处理，如检索、比较或验证，将在数据收集时完成。

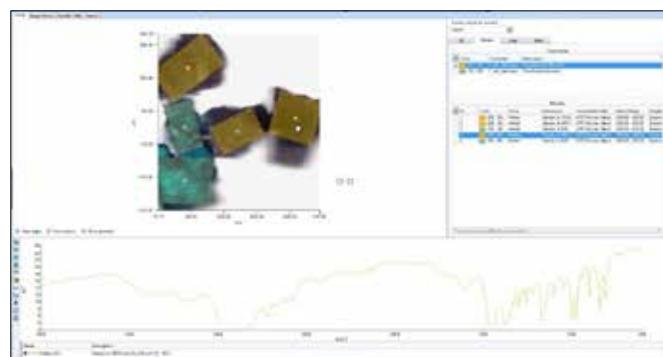


Figure 2: Results screen for detection and identification of particles.

在此示例中，发现有两种不同的聚合物类型，分别为聚乙烯和聚丙烯。光谱如图3所示。

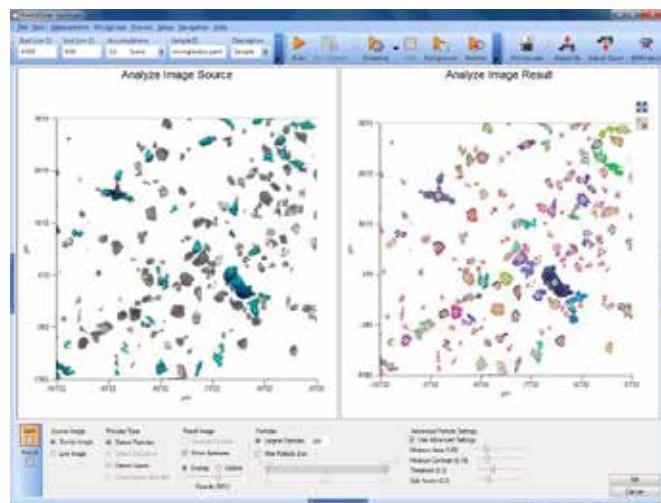


Figure 1: The "Analyze Image" function detected filtered particles deposited on a KBr window.

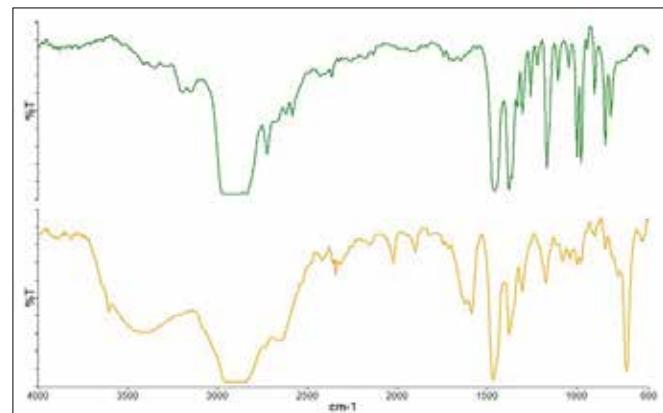


Figure 3: Spectra of the two different polymer types are shown here.  
Top: polypropylene, Bottom: polyethylene.

## 自动检测和分析电子接触中的污染物

电子接触为避免在运行中出现问题,要求干净、无污染。提交样本进行分析,可见污染物。样品被放置在Spotlight 200i的样品台上,在软件中选择“Visible Image Survey”来收集全部的信息。结果图像运用Spectrum 10软件中的“Detect Particles”功能来尽可能的找的污染物粒子。其可见图像及其放大框部分如图4所示。

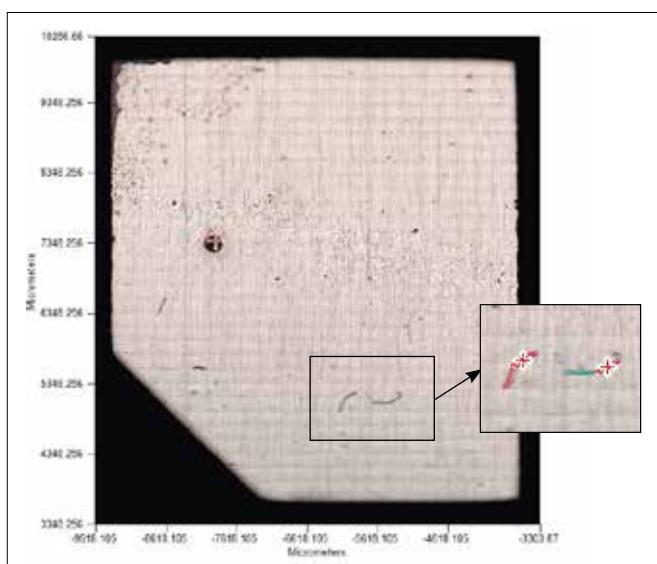


Figure 4: The Visible Image Survey and expanded region show automatic detection of contaminants.

然后点击“Scan Markers”软件自动收集反射背景和粒子(纤维)的光谱,结果如图5所示。

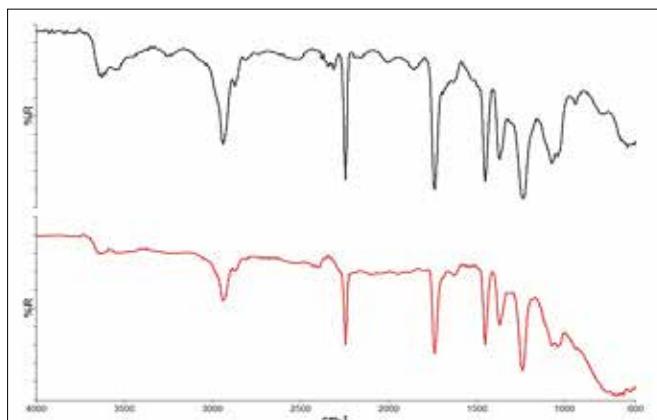


Figure 5: Reflectance spectra of the two contaminant fibers.

这两个材料的光谱是相似的,下面的谱图在 $700\text{cm}^{-1}$ 附近有一个额外的宽峰。上面的谱图通过在聚合物和聚合物添加剂谱库中检索,利用谱图对比,确认为丙烯腈-甲基丙烯酸丁酯共聚物。下面的谱图中显然还有其他的成分,通过混合物检索功能发现有氧化锡存在。

## 自动化的ATR分析聚合物多层膜

ATR是方便抽样技术,要求最小的样品制备,经常应用在高分子行业。自动下拉ATR晶体的红外显微镜,允许自动测量聚合物样品,包括高分子层的每层膜。将多层聚合物夹在样品架上,放在Spotlight 200i的样品台上。样品的一个 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的区域被软件Spectrum 10的“Visible Image Survey”功能记录,并通过“Detect Layers”功能进行分析,如图6所示。

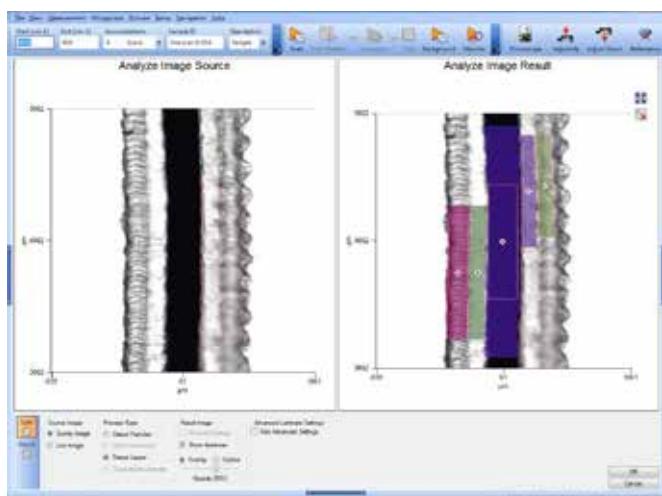


Figure 6: Automated detection feature of the Spotlight 200i show multiple layers in a polymer laminate.

图像显示样品有五层,并标记每层的中间位置。点击“Scan Markers”自动采集背景,然后移动到每层被标记的位置进行扫描,下图是自动ATR晶体在测样品的照片。每层样品的光谱如图8所示,通过比对谱库进行鉴别分析。

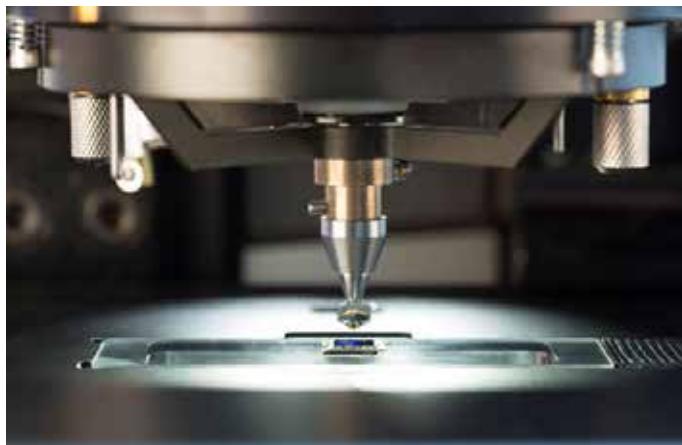


Figure 7: The automated dropdown ATR crystal.

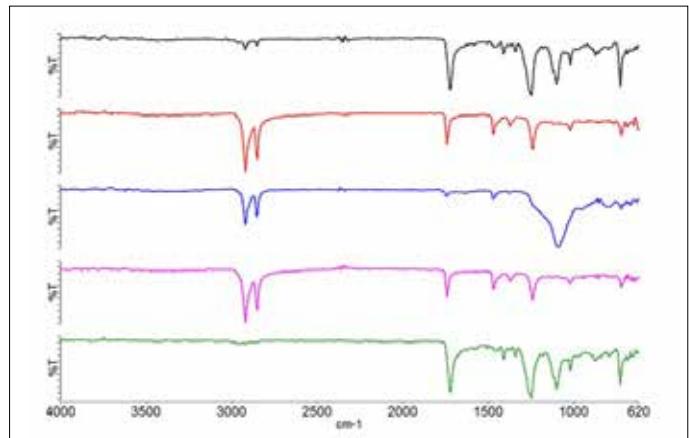


Figure 8: Spectra of the five layers.

从上到下依次为：聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) , 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) , 聚乙烯, 乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 。

### 总结：

Spotlight 200i 是智能化的自动显微系统，它能够大大简化和加速样品采集和分析的过程，适用于各种类型的样品。自动化的采样方式有：透射，反射和ATR。样品类型多种多样，如粒子、纤维、多层膜等。

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

DB21

辽 宁 省 地 方 标 准

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

Determination of microplastics in seawater — micro-fourier transform infrared spectroscopy

2017-02-23 发布

2017-03-23 实施

辽宁省质量技术监督局 发布

## 前　　言

本标准按照GB/T 1.1标准化工作导则起草。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由辽宁省海洋水产科学研究院提出。

本标准由大连市质量技术监督局归口。

本标准起草单位：辽宁省海洋水产科学研究院。

本标准主要起草人：杜静、王年斌、吴景、王昆、宋广军、赵海勃、邵泽伟、李爱、宋永刚。

本标准首次发布。

# 海水中微塑料的测定 傅立叶变换显微红外光谱法

## 1 范围

本标准规定了利用傅立叶变换显微红外光谱法测定海水中微塑料的术语和定义、方法原理、试剂及配制、仪器和设备、样品采集与保存、测定步骤、结果分析与计算、测定范围、精密度和准确度及质量控制等。

本标准适用于海水中微塑料（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯）的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.2 海洋监测规范 第2部分：数据处理与分析质量控制

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 12763.6-2007 海洋调查规范 第6部分：海洋生物调查

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**微塑料 microplastics**

直径小于5 mm的塑料碎片或颗粒。本标准中微塑料包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯等7类物质。

### 3.2

**微塑料丰度 abundance of microplastics**

单位海水体积中含有微塑料的数量，本标准中以每升海水中微塑料个数与每立方米海水中微塑料个数表征。

## 4 方法原理

本标准使用傅立叶变换显微红外光谱仪对海水中的微塑料进行测定。样品去除生物干扰后，目标物被抽滤至微孔滤膜上。首先使用体视显微镜观察滤膜上目标物，记录目标物的颜色、大小及形状。随后使用傅立叶变换显微红外光谱仪反射吸收光谱（reflection）在 $4000\text{ cm}^{-1}\sim750\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内，采用配有半导体碲化镉和半金属化合物碲化汞混合制成的MCT（mercury cadmium telluride）检测器，对滤膜

上目标物进行检测。通过将采集到的目标物红外光谱图与标准谱图对比对目标物进行定性分析。最后，确定成分为塑料的目标物的数量。

## 5 试剂及配制

本标准所用试剂，除非另有规定，均使用分析纯试剂，水为去离子水或等效纯水。

5.1 微塑料颗粒：市售已知成分微塑料颗粒，直径为 0.5 mm ~ 1 mm。

5.2 七水硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.3 双氧水（30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）。

5.4 高纯水：电阻率应达到 18.2 MΩ·cm。

5.5 二价铁溶液（ $\text{Fe}^{2+}$ 溶液）：将 3 mL 浓硫酸沿搅拌棒缓慢的加入到 500 mL 水中，将 7.5g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （278.02 g·mol<sup>-1</sup>）加入硫酸溶液中，搅匀，保存在棕色试剂瓶中，需现用现配。

## 6 仪器和设备

6.1 傅立叶变换显微红外光谱仪：波数范围  $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ，分辨率可达  $1 \text{ cm}^{-1}$ ，配有 MCT 检测器、金镜背景和标准谱图库。

6.2 体视显微镜。

6.3 电热干燥箱：温度可控制在  $60 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.4 采水器：有机玻璃或玻璃材质。

6.5 浅水III型浮游生物网：网口面积  $0.1 \text{ m}^2$ 。

6.6 广口玻璃样品瓶：1000 mL。

6.7 抽滤装置：包括滤器、支架、抽滤瓶和真空泵；

6.8 聚碳酸酯微孔滤膜：0.02 μm，直径与滤器内径相等；

6.9 量筒：1000 mL，100 mL。

6.10 烧杯：500 mL。

6.11 加热磁力搅拌器：配搅拌子。

6.12 玻璃培养皿：60 mm。

6.13 不锈钢刮片。

6.14 无齿不锈钢镊子。

6.15 塑料洗瓶：500 mL。

6.16 铝箔。

## 7 样品采集与保存

7.1 使用采水器采集表层海水于 1000 mL 广口玻璃样品瓶中（采水样品），并采集平行样，具体方法详见 GB17378. 3。

7.2 使用浅水Ⅲ型浮游生物网水平拖曳采集表层海水样品，收网后样品收集于 1000 mL 广口玻璃样品瓶中（网采样品），具体方法详见 GB12763. 6-2007。

7.3 采集后的样品密闭送至实验室并于 48 h 内进行分析。若不能及时测定，将样品置于 4 ℃的条件下冷藏保存，7 d 内测定。

## 8 测定步骤

### 8.1 样品前处理

#### 8.1.1 采水样品前处理

8.1.1.1 将待测水样摇匀，准确记录样品体积。用聚碳酸酯微孔滤膜过滤，过滤负压不得超过 40 kpa。

8.1.1.2 用无齿不锈钢镊子将滤膜放入培养皿，加入 20 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液，密闭常温放置 3 d。

8.1.1.3 培养皿中溶液用聚碳酸酯微孔滤膜过滤，过滤负压不得超过 40 kpa。用去离子水多次反复冲洗初始滤膜及培养皿，冲洗液一并过滤。完成过滤前应多次反复使用去离子水淋洗滤器内壁，使水样中目标物全部集聚于滤膜上。

8.1.1.4 用无齿不锈钢镊子将滤膜取下放入培养皿中，待测。

#### 8.1.2 网采样品前处理

8.1.2.1 将待测水样摇匀，准确记录样品体积。取 3 个分样，分别量取 50 mL 待测水样，用聚碳酸酯微孔滤膜过滤，过滤负压不得超过 40 kpa。用去离子水多次反复冲洗量筒及淋洗滤器内壁，冲洗液一并过滤。

8.1.2.2 用不锈钢刮片将滤膜上物质全部转移至 500 mL 烧杯中，用少量去离子水冲洗滤膜，冲洗液移入烧杯中。用铝箔完全盖住烧杯口，将烧杯置于电热干燥箱 90 ℃干燥 24 h 以上，直至烘干。

8.1.2.3 烧杯中加入 20 mL Fe<sup>2+</sup> 溶液，再加入 20 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液，静置 5 min。

8.1.2.4 烧杯中放入一粒搅拌子，于加热磁力搅拌器上加热至 75 ℃。待液体表面有气泡产生后，将烧杯取下冷却。反复操作 30 min。

8.1.2.5 烧杯中液体用聚碳酸酯微孔滤膜过滤，过滤负压不得超过 40 kpa。用去离子水多次反复冲洗烧杯，冲洗液过滤。完成过滤前应多次反复使用去离子水淋洗滤器内壁，使目标物全部集聚于滤膜上。

8.1.2.6 用无齿不锈钢镊子将滤膜取下放入培养皿中，待测。

### 8.2 傅立叶变换显微红外光谱工作参考条件

傅立叶变换显微红外光谱采用反射模式，MCT 检测器，波数范围取 4000 cm<sup>-1</sup>~750 cm<sup>-1</sup>，分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>，光栅大小与累加次数随目标物大小变化。累加次数随光栅增大而减少。

### 8.3 样品测定

8.3.1 用体视显微镜观察待测滤膜，记录目标物颜色、大小、形状。

8.3.2 将滤膜从培养皿中取出，固定于傅立叶变换显微红外光谱仪样品架上，使滤膜与金镜位于同一平面。将样品架置于载物台上。

8.3.3 使用傅立叶变换显微红外光谱仪显微镜找到目标物，根据目标物尺寸调整光栅显微区域。移动载物台，使光束对准金镜，按照设置好的仪器条件（8.2）运行仪器程序扫描金镜背景。

8.3.4 移动载物台，使目标物正对光束位置，调节亮度，使光栅视窗内目标物视野达到最清晰效果，运行仪器程序扫描目标物，采集目标物红外特征光谱。

8.3.5 将采集到的红外特征光谱扣除金镜背景，并进行 Kramers-Kronig 校正，即为目标物红外光谱图。

## 9 结果分析与计算

### 9.1 目标物的定性分析

将目标物的红外光谱图与标准谱图联机检索对照，根据拟合度进行定性分析。若样品组分复杂，需进一步进行人工谱图比对，确认定性结果。

### 9.2 目标物的定量分析

计算经定性分析确认为塑料成分的目标物的数量，结果记录于附表A中表格内。

### 9.3 海水中微塑料丰度计算

#### 9.3.1 采水样品

本标准方法按公式（1）计算采水样品微塑料丰度：

$$A = \frac{N}{V_1} \times 1000 \quad (1)$$

式中：

$A$  ——海水中微塑料的丰度，单位为个每升（ $\text{个}\cdot\text{L}^{-1}$ ）；

$N$  ——微塑料目标物的个数，单位为个；

$V_1$  ——过滤海水的总体积，单位为毫升（mL）。

#### 9.3.2 网采样品

##### 9.3.2.1 滤水量计算

根据流量计的转数（ $r$ ）按公式（2）计算网采样品采样时的滤水量：

$$V_L = n \frac{SD}{n_0} \quad (2)$$

式中：

$V_L$  ——滤水量，单位为立方米（ $\text{m}^3$ ）；

$n$  ——实际采样时流量计的转数，单位为转（ $r$ ）；

$S$  ——浮游生物网口面积，单位为平方米（ $\text{m}^2$ ）；

$D$  ——流量计标定时的平均拖曳距离，单位为米（m）；

$n_0$  ——流量计标定时的平均转数，单位为转（ $r$ ）。

### 9.3.2.2 丰度计算

本标准方法按公式（3）计算网采样品微塑料丰度：

$$A = \frac{N \cdot a}{V_L} \quad (3)$$

式中：

$A$  ——海水中微塑料的丰度，单位为个每立方米（个·m<sup>-3</sup>）；

$N$  ——三个分样的微塑料目标物总数，单位为个；

$a$  ——样品总体积与三个分样总体积之比；

$V_L$  ——滤水量，单位为立方米（m<sup>3</sup>）。

## 10 测定范围、精密度和准确度

### 10.1 测定范围

本标准微塑料大小的测定范围为0.05mm-5mm。

### 10.2 精密度和准确度

精密度和准确度的验证根据 GB17378.2 实验室加标空白法进行测定。加标空白样品的制备方法是将适量已知成分的微塑料颗粒加入 1000 mL 高纯水中。制备和分析 5~7 个实验室加标空白的平行样，其微塑料丰度大概在 5 个·L<sup>-1</sup> ~ 15 个·L<sup>-1</sup> 范围内。按规定的操作步骤进行定量与定性分析。计算不同微塑料组分的回收率和精密度(相对标准偏差)，每种组分的回收率应在 80 % ~ 100 % 之间，相对标准偏差应小于 10 %。

## 11 质量控制

11.1 实验室质量控制要求进行实验全过程空白分析。全过程空白要求采样前在实验室将高纯水放入样品瓶中密封，将其带到采样现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，之后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行试验，用于检查样品从采集到分析全过程是否受到污染。每批样品应至少测定一个全过程空白。如果测定结果表明过程有不可忽略的沾污，应查明污染源来源并进行消除。

11.2 应特别注意实验室污染对实验结果的影响，实验前使用酒精擦拭实验台，操作实验过程中应全程穿着棉质实验服。若中途停止实验，需将容器用铝箔封口。

附录 A  
(资料性附录)

表A.1~表A.2给出了通用的记录表格。

表A.1 微塑料丰度计算记录表(采水样品)

海区\_\_\_\_\_ 监测船\_\_\_\_\_ 采样日期: \_\_\_\_\_年\_\_\_\_\_月\_\_\_\_\_日  
仪器型号\_\_\_\_\_ 瓶号\_\_\_\_\_ 样品体积 $V_1$ =\_\_\_\_\_ mL 分析日期: \_\_\_\_\_年\_\_\_\_\_月\_\_\_\_\_日

第   页 共   页

| 编号                         | 序号 | 目标物 |        |                 |    | 微塑料<br>(是/否) |
|----------------------------|----|-----|--------|-----------------|----|--------------|
|                            |    | 颜色  | 大小(μm) | 形状 <sup>a</sup> | 成分 |              |
| b____                      | 1  |     |        |                 |    |              |
|                            | 2  |     |        |                 |    |              |
|                            | 3  |     |        |                 |    |              |
|                            | 4  |     |        |                 |    |              |
|                            | 5  |     |        |                 |    |              |
| 微塑料数量合计N(个)                |    |     |        |                 |    |              |
| 微塑料丰度A(个·L <sup>-1</sup> ) |    |     |        |                 |    |              |

<sup>a</sup>形状:丝状、片状、颗粒状、其它

分析者\_\_\_\_\_ 校对者\_\_\_\_\_ 审核者\_\_\_\_\_

表A.2 微塑料丰度计算记录表(网采样品)

海区\_\_\_\_\_ 监测船\_\_\_\_\_ 采样日期: \_\_\_\_\_年\_\_\_\_\_月\_\_\_\_\_日

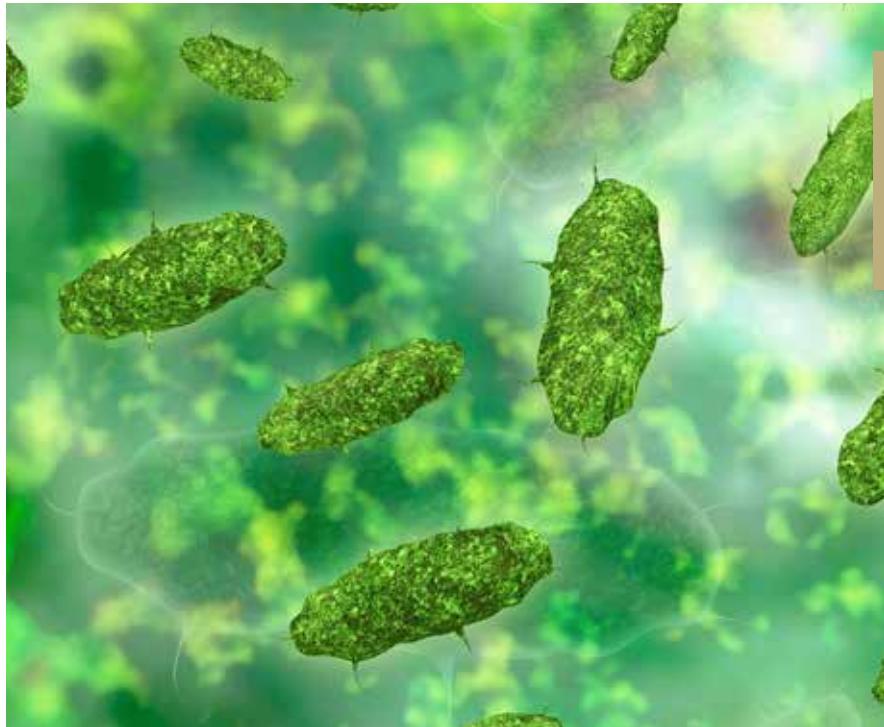
仪器型号\_\_\_\_\_ 瓶号\_\_\_\_\_ 滤水量 $V_L$ =\_\_\_\_\_ mL 样品体积 $V_2$ =\_\_\_\_\_ mL

三个分样总体积 $V_2'$ =\_\_\_\_\_ mL 分析日期: \_\_\_\_\_年\_\_\_\_\_月\_\_\_\_\_日 第   页 共   页

| 编号                         | 序号 | 目标物 |        |                 |    | 微塑料<br>(是/否) |
|----------------------------|----|-----|--------|-----------------|----|--------------|
|                            |    | 颜色  | 大小(μm) | 形状 <sup>a</sup> | 成分 |              |
| b __-1                     | 1  |     |        |                 |    |              |
|                            | 2  |     |        |                 |    |              |
|                            | 3  |     |        |                 |    |              |
| b __-2                     | 1  |     |        |                 |    |              |
|                            | 2  |     |        |                 |    |              |
|                            | 3  |     |        |                 |    |              |
| b __-3                     | 1  |     |        |                 |    |              |
|                            | 2  |     |        |                 |    |              |
|                            | 3  |     |        |                 |    |              |
| 微塑料数量合计N(个)                |    |     |        |                 |    |              |
| 微塑料丰度A(个·m <sup>-3</sup> ) |    |     |        |                 |    |              |

<sup>a</sup>形状:丝状、片状、颗粒状、其它

分析者\_\_\_\_\_ 校对者\_\_\_\_\_ 审核者\_\_\_\_\_

A microscopic image showing several green, oval-shaped phytoplankton cells suspended in water. The cells have a slightly textured appearance and some small appendages. The background is a soft-focus green.

## 分子光谱

作者：

钱程

珀金埃尔默公司广州

# 紫外 / 可见 / 近红外分光光度计测试海洋水体浮游植物含量

游植物通过光合作用合成氧气，为大自然生态系统重要一环。研究海洋水体中浮游植物分布，对于水体研究、生态研究都有着重要科研价值。

水体中悬浮颗粒物指悬浮于水中一切有机和无机颗粒物，悬浮物是水体重要组成，同时也是影响水体光学特性重要因子。悬浮物一般分为两部分：一部分是藻类颗粒物，主要是浮游植物及微生物，可以通过色素完成光合作用，因此藻类颗粒物吸收特性可以反映水体初级生产能力；另一部分是非藻类颗粒物，包含藻类颗粒物分解残体、无机颗粒物及碎屑。

目前来测试水体吸收系数有 2 种方法，定量滤膜技术和手持设备现场测试。定量滤膜技术利用分光光度计测量滤液及滤膜上颗粒物吸光度，来推算浮游植物及非浮游植物颗粒含量。该方法可以分别测量水中主要组分，如浮游植物、非浮游植物颗粒物的吸收系数，然后推算出其含量。定量滤膜技术手持现场测试设备，测试结果更加准确、可靠。

## 序言

海洋水体主要由纯水、非藻类颗粒物、浮游植物和有色可溶性有机物组成。海洋浮



## 硬件配置

PerkinElmer Lambda950 紫外 / 可见 / 近红外分光光度计，150mm 高反射率 Spectralon 涂层积分球，仪器见图 1。



图 1. PerkinElmer Lambda950 紫外 / 可见 / 近红外分光光度计

## 样品测试

PerkinElmer Lambda950 紫外 / 可见 / 近红外分光光度计，150mm 高反射率 Spectralon 涂层积分球，仪器见图 1。

### 测试条件

测试波长：250-900nm，波长间隔 2nm。

### 前处理

悬浮颗粒物吸收采用定量滤膜技术测定，分别取不同位置以及不同深度水样，用玻璃纤维滤膜过滤 2L 水样，过滤后滤膜转移至液氮桶中保存，得到不同水体的滤膜样品。过滤前将水样摇匀，确保过滤后样品均匀分布在滤膜表面，见图 2。用紫外分光光度计测试滤膜上颗粒物的吸光度，用润湿程度相同的空白滤膜作为参比，测试 300-900nm 滤膜吸光度。

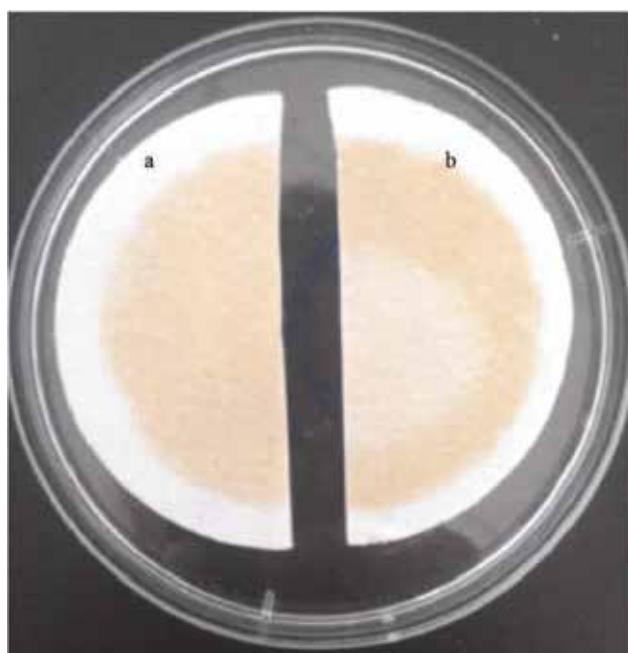


图 2. 过滤后滤膜（a 均匀分布，b 非均匀分布）

过滤后滤膜上总颗粒物光谱吸收包含浮游藻类颗粒物和非色素颗粒物吸收两部分，两者吸收信号可用通过溶剂提取、漂白等后续分离处理来实现。目前应用广泛的为用甲醇提取，滤膜测试完成后，用甲醇浸泡滤膜 4h，甲醇洗涤过滤，将滤膜上色素萃取掉，滤膜上剩下的是非藻类颗粒物。用同样的方法测定非藻类颗粒物吸收系数。

### 测试过程

测试相同润湿程度空白玻璃纤维作为参比，将含样品玻璃纤维放在积分球入射口，测试 300-900nm 紫外透射曲线。紫外谱图中 673nm 处有较强紫外吸收，该处吸收主要来自于藻类植物叶绿素的紫外吸收。

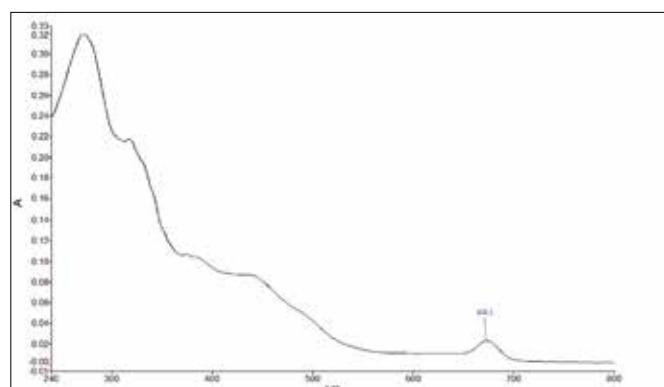


图 2. 水体测试紫外吸收谱图

分别测试同一地理位置 0m、25m、50m、75m 不同深度水体的紫外吸收图，发现 0m、75m 深度水体 675nm 吸收较弱，25m、50m 深度水体 675nm 吸收较强，表明 25m 和 50m 处浮游植物浓度较高。

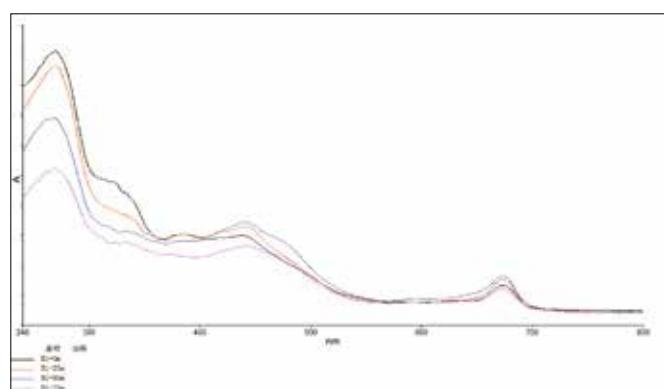


图 3. 同一水体不同深度取样测试谱图

分别测试不同地理位置 25m 深度水体的紫外吸收图，不同地理位置水体 675nm 吸收会有差异，见图 4。表明不同地理位置浮游植物浓度不一样，由此可以推断海洋浮游植物分布。

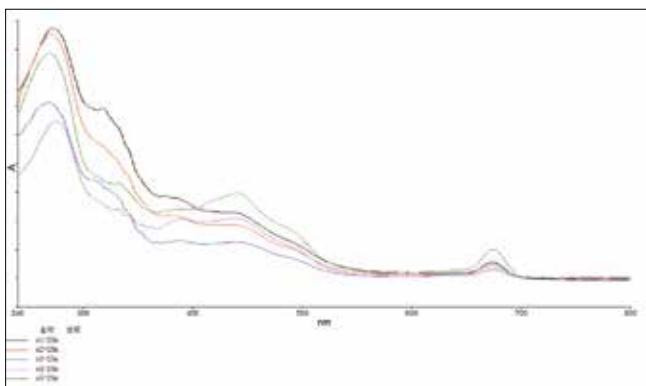


图 4. 不同地理位置 25m 深紫外吸收谱图

将上述测试后玻璃纤维滤膜用 250ml 甲醇浸泡 4h，洗涤过滤除去滤膜上有机物。然后按照上述方法再次测试 300-900nm 紫外透射曲线。洗涤后测试样品在 675nm 吸收峰消失，表明叶绿素等有机物洗涤比较完全，见图 5。

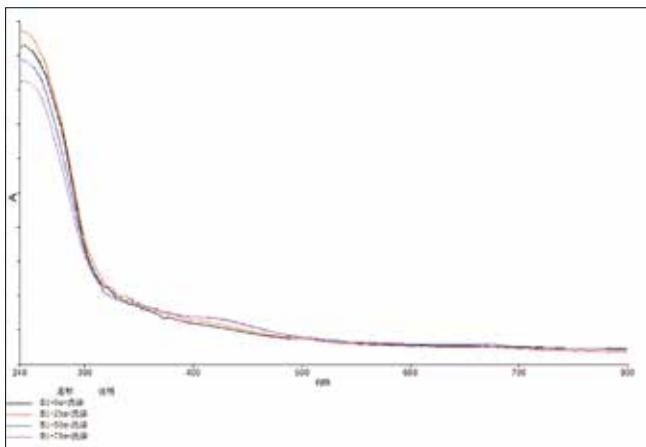


图 5. 甲醇洗涤后滤膜紫外图

## 结论

利用定量滤膜技术测试水体紫外吸收峰，通过水体吸收系数推算海洋浮游植物分布。利用浮游植物分布估算海洋初级生产能力，对研究海洋生态系统有着重要科研价值。此方法也可以用河流和湖泊等不同水体浮游植物分布测试。

定量滤膜透射法测试海洋水体紫外吸收峰，操作简单，测试速度快。为进一步消除透射法时滤膜散射因素影响，可采用将滤膜置于积分球内部测试其直接吸光度，提高测试准确度，有进一步研究的价值。

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

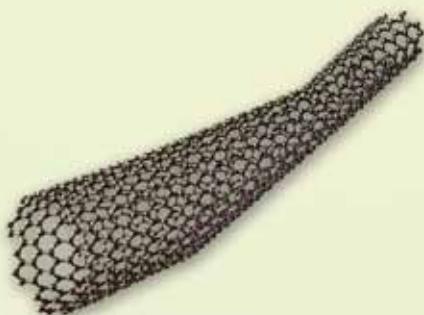
©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归 PerkinElmer.

200003\_CHN\_01 PKI



欲了解更多信息，  
请扫描二维码关注我们  
的微信公众账号

## TGA-GC-MS



## 作者

E. Sahle-Demessie  
Amy Zhao

U.S. Environmental Protection Agency  
Cincinnati, OH USA

Andrew W. Salamon  
PerkinElmer, Inc.  
Shelton, CT USA

# 热分析和光谱联用技术 在表征纳米粒子和 有机污染物相互作用 中的应用

## 简介

功能化修饰纳米粒子 (ENP) 应用非常广泛，已被用于服装、化妆品、电子信息、生物医药、化工、能源、环保、食品、材料和光学产品等诸多领域。ENP对环境和人类健康的作用很大程度上依赖于它们极高的比表面积和特殊的表面特性。虽然针对天然胶体对环境的影响已有很多详尽的报道，但人们对于ENP的寿命、传输机理、毒理特性和与污染物间的相互作用还知之甚少。因此急需开发新的表征手段来研究这类相互作用。

## 污染物与胶体间的相互作用

许多悬浮在天然水中的纳米粒子都会与污染物或者蛋白质材料发生相互作用。而ENP的物理化学特性大大地影响着它的独特性和表现性，包括较高的比表面积、较高的界面能和较高的表面电荷密度比。

毒性有机化合物 (HOC) 的相分布和分配比可显著影响水生系统和水生微生物系统中污染物的寿命和生物利用率。许多有机和无机污染物都与HOC在颗粒中的相分配有关。这种分配与HOC溶解性的对数和颗粒浓度的对数呈反比。纳米粒子中水的分配对其动态分配有很大影响，因此，了解持久性有机污染物，例如多环芳烃，多氯联苯的的寿命，传输和病理学特征是相当重要的。水生环境中有机污染物的寿命很大程度上取决于它们在纳米粒子和胶体中的分配行为。

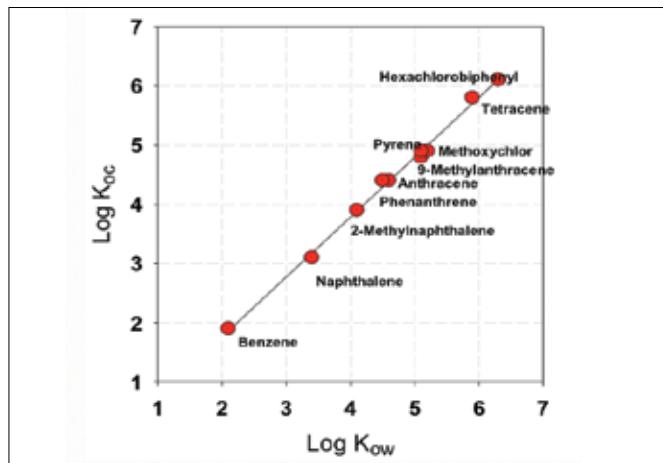


图1.多环芳香烃及其衍生物的悬浮固体有机碳分配系数对Kow的曲线  
(Karickhoff et. al., Water Res., 241 (1979). (从下到上分别是: 芬, 萍, 2-甲基芬, 菲, 萍, 9-甲基芬, 甲氧氯, 芬, 四芬, 六氯联苯)

## 吸附在功能化上纳米粒子的污染物

污染物在有机相、水相和固体悬浮物三相之间的分配系数会使水相中的污染物在吸附于纳米颗粒表面。

辛醇-水溶液分配系数 (K<sub>ow</sub>)。

该系数是指化合物在辛醇 (非极性溶剂) 中的溶解度与它在水 (极性溶剂) 中溶解度之比。K<sub>ow</sub>值越大, 化合物的非极性越强。K<sub>d</sub>是吸附于颗粒上的污染物浓度与其在水相中的浓度之比。

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_{w'}} \quad K_d = \frac{C_p}{C_{w'}}$$

这里C<sub>o</sub>, C<sub>w'</sub> 和C<sub>p</sub>分别指非极性有机相中的有机污染物浓度, 在等量水中的有机污染物浓度和吸附于每单位质量颗粒上的污染物浓度。在理想情况下, 这些系数代表了污染物在有机相、水溶相和颗粒相之间的平衡分配情况。

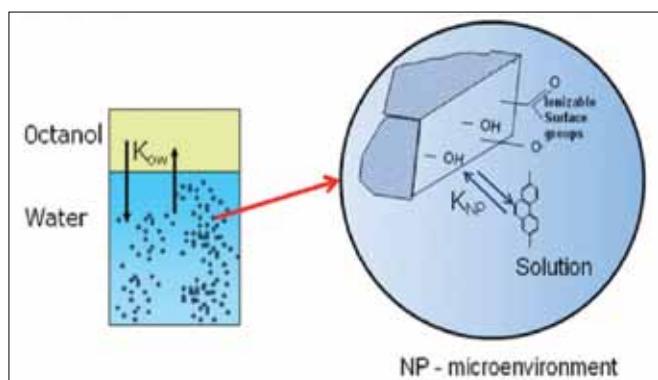


图2. 悬浮纳米粒子对疏水性有机污染物在辛醇-水相分配系数的影响

环境中表现为疏水性的有机化合物的物理、化学性质主要是受水中溶解度和辛醇-水分配系数影响。水溶性S<sub>w</sub>是指溶解物在水和溶质之间的分配平衡。换句话说, 是指溶解物在溶液中可以达到的最大平衡浓度, 该浓度指标在某些浓度控制步骤中可以 (如动力学过程) 起到限制作用。辛醇-水分配系数是化合物在辛醇和水中平衡时的浓度之比。辛醇是一种有机溶剂, 可以作为天然有机物的替代品。在许多环境研究中常用此参数来确定化学物的寿命, 例如预测渔业中污染物在生物体内的累积程度。辛醇-水分配系数与水中溶解度有关; 因此, 可以用一个物质在水中的溶解度来估计其辛醇-水溶液分配系数。而纳米粒子的存在会影响疏水性有机污染物的辛醇-水溶液分配系数。

## 测量技术

我们选择小分子量的多环芳香烃 (PAHs) 作为研究对象, 包括蒽、萘和菲作为探针分子研究疏水性有机污染物在纳米粒子水溶液中的寿命和运输机理。实验步骤为: 向含有不同浓度 (0-20mg/L) 纳米粒子的去离子水 (900mL) 的锥形瓶中加入200mL含0-20mg/L多环芳香烃 (PAHs) 的辛醇。搅拌5天后, 将混合物静置3小时, 等待水相和辛醇相完全分离。悬浮液被分为三部分。一部分可以用等体积的二氯甲烷 (MC) 和己烷萃取。混合物经离心分离得到上层有机相, 再将其注入到PerkinElmer公司产的Clarus 600 GC气相色谱仪中。用气相色谱仪可测定二氯甲烷、己烷和水中的多环芳烃 (PAHs) 的浓度。第二部分在每分钟10,000转的速率下离心30分钟。倾析混合物, 然后将得到的纳米粒子放入坩埚在烘箱中, 在105°C下干燥8小时。采用热重分析(PerkinElmer)和傅里叶变换红外光谱或总有机碳仪分析干燥的颗粒所吸附的有机物质量分数。

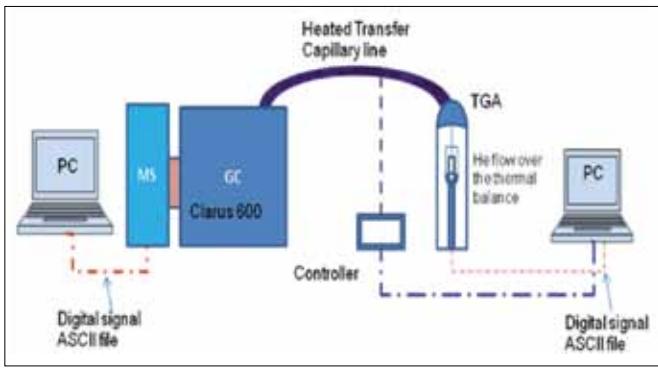


图3. 配备有自加热传输线的PerkinElmer TGA-GC-MS联用仪示意图

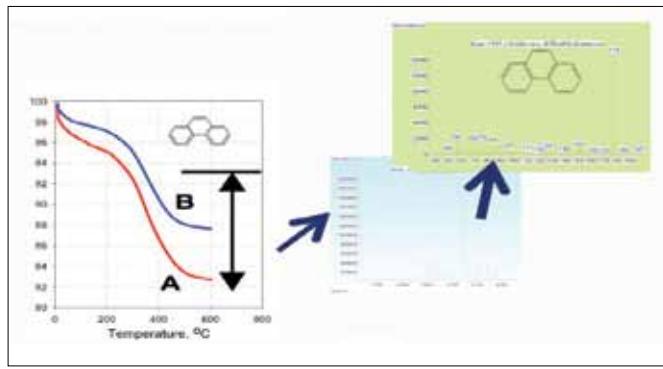


图6. 吸附了菲的TiTO<sub>2</sub>纳米粒子的热重曲线, PH=10 (曲线A) 和 PH=6.6 (曲线B)

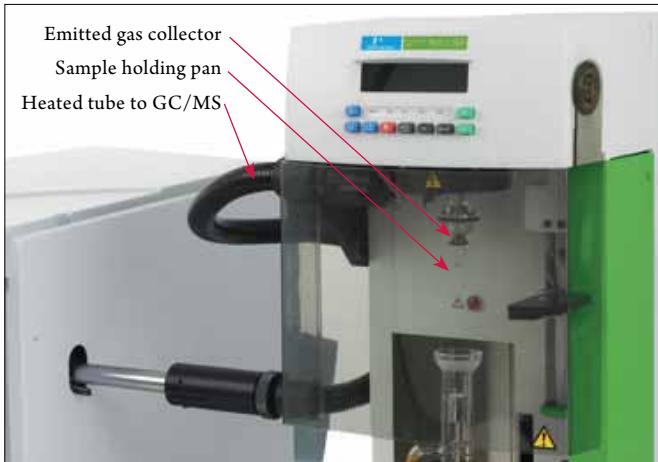


图4. PerkinElmer TGA-GC-MS联用仪图片 (细节)

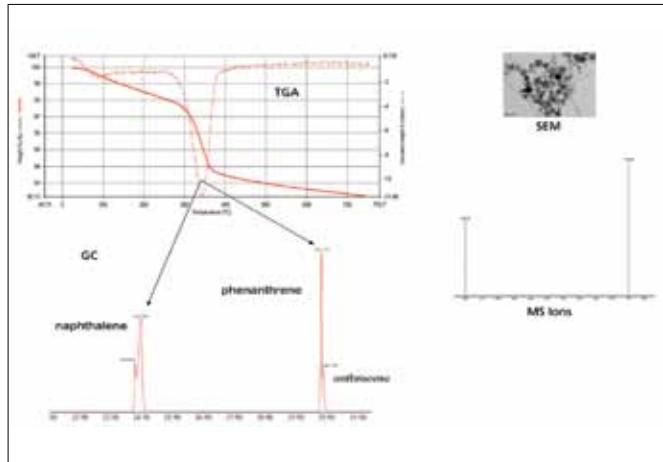


图7. TGA-GC-MS曲线和扫描电镜 (SEM) 图像

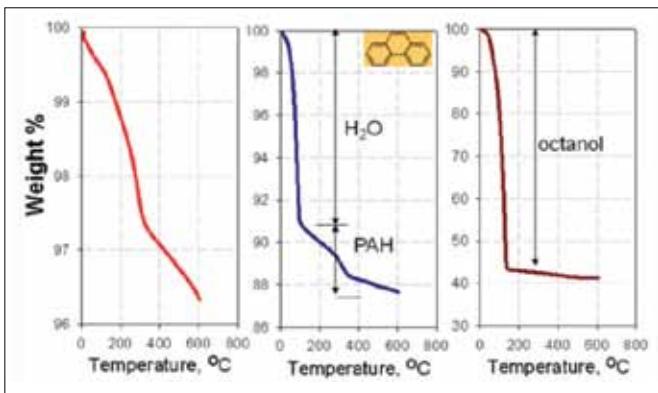


图5. TiTO<sub>2</sub>纳米粒子的热失重分析曲线, a) 吸附在纳米粒子上的有机污染物: 辛醇-水相分配

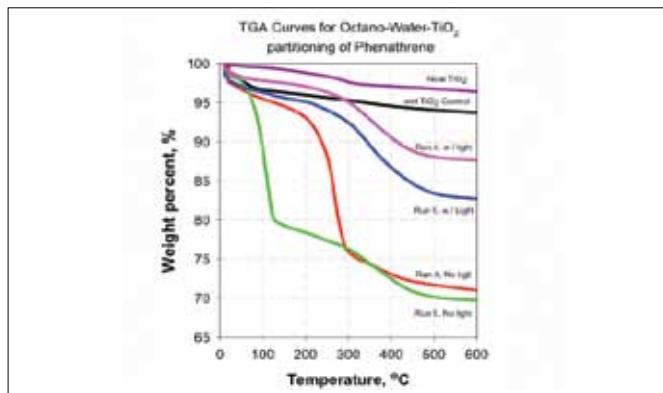


图8. 无光条件会使纳米粒子的亲水性减弱, 而在有机相中的分布增强

## 总结：

- TGA-GC-MS是一种研究纳米粒子对多环芳烃吸附和分配影响，的高效分析手段。
- 纳米-TiO<sub>2</sub>的加入提高了多环芳烃向水相中的分配系数。
- 纳米粒子会使PAHs分配系数增加，比在水-辛醇平衡条件下高出6-10倍。
- 虽然萘和菲溶解性很低，但是仍有不同的分配系数。
- PH越高，分配系数影响越大。
- 无光条件会使纳米粒子的亲水性减弱，而其在有机相中的分布增强。
- 研究表明纳米粒子（NP）的环境风险应该包括其转化和在转移过程中对其他污染物的影响。

## Additional Reading

1. PerkinElmer, Inc. Nanotechnology and Engineered Nanomaterials – A Primer, [www.perkinelmer.com/nano](http://www.perkinelmer.com/nano)
2. PerkinElmer, Inc. Nanomaterials Reference Library [www.perkinelmer.com/nano](http://www.perkinelmer.com/nano)

## References

1. Bom, D., Andrews, R., Jacques, D., Anthony, J., Chen, B., Meier, M.S., Selegue, J.P., Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defects Sites in Carbon Nanotube Chemistry, NanoLetters, 2002, 2, 6, 615-619.
2. Pinault, M., Mayne-L'Hermite, M., Reynaud, C., Beynaud, C., Beyssac, O., Rouzaud, J.N., Clinard, C., Carbon nanotube produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects, (2004) 13, 1266-1269.
3. Penn, S.G., He, L. and Natan, M.J., Nanoparticles for bioanalysis. Current Opinion in Chemical Biology 2003, 7, 609-615.

PerkinElmer, Inc.

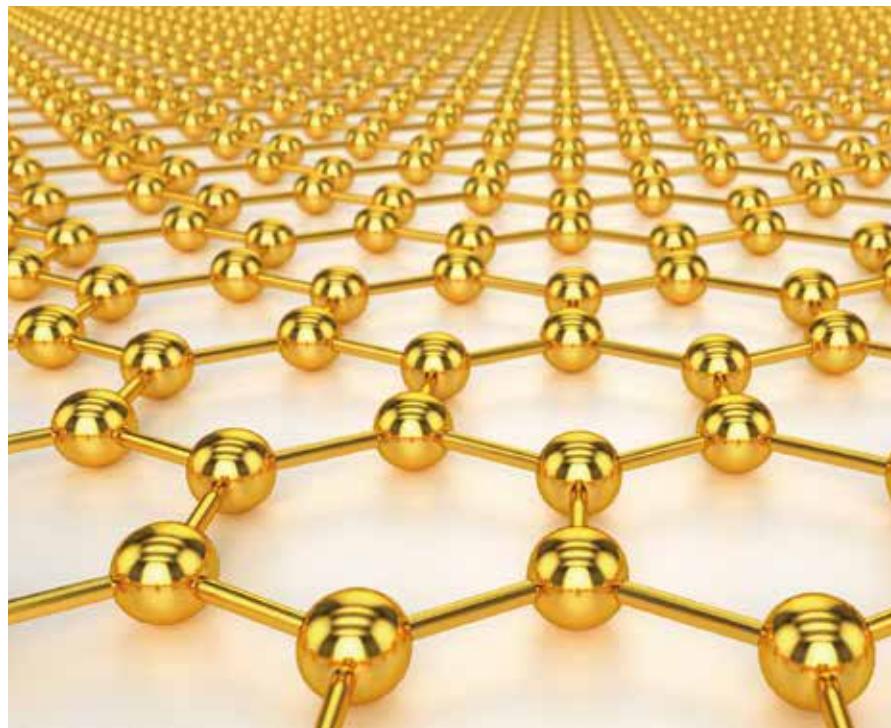
珀金埃尔默仪器（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

010327\_01\_CN



## ICP - Mass Spectrometry

作者：

Chady Stephan

PerkinElmer, Inc.

Shelton, Inc.

## 利用 NexION 2000 ICP-MS 的高灵敏度精确测定 10 nm Au 纳米颗粒的粒径和数量

有多种技术可用来表征由金属组成的和含有金属成分的纳米颗粒，但均受技术所限无法大规模应用<sup>1</sup>。相比于这些技术，单颗粒 ICP-MS 技术 (SP-ICP-MS) 具有明显的优势和更广的应用范围，已有大量资料证明它可以快速对金属纳米颗粒和 / 或纳米材料的组成和数量进行表征<sup>2-8</sup>。欧盟委员会 (EC) (2011/696/EU) 对“纳米材料”的建议定义为：纳米材料是一种由基本颗粒组成的粉状或团块状天然或人工材料，这一基本颗粒的一维或多维尺寸在 1 纳米至 100 纳米之间，并且这一基本颗粒的总数量在整个材料的所有颗粒总数中占 50% 以上<sup>9</sup>。一般而言，SP-ICP-MS 纳米颗粒 (NP) 分析的挑战之一就是准确地表征粒径小于 20 nm 的颗粒的特征<sup>10</sup>。

### 简介

纳米材料在许多消费产品领域的快速发展和应用要求我们必须快速和准确地对不同粒径和成分的纳米颗粒 (NP) 进行表征。



为了检测到尺寸小于 20 nm 的纳米颗粒，SP-ICP-MS 方法必须具备高灵敏度、快速数据采集速率 (< 75  $\mu$ s 驻留时间) 和低本底等特点。另外，具有自动阈值检测和实时本底扣除功能的数据处理软件也是至关重要的。我们在本次工作中发现，搭载了独特射频发生器和离子透镜技术的珀金埃尔默公司 NexION® 2000 ICP-MS 配合 Syngistix™ 纳米应用软件模块可以准确地测量单一粒径或混合粒径纳米颗粒样品中粒径小于和等于 10 nm 的纳米颗粒并对其进行表征。

## 实验

### 样品及前处理

这项工作采用的金纳米颗粒标准物质是 NIST 8011 (10 nm)、8012 (30 nm) 和 8013 (60 nm) (美国，马里兰州，罗克维尔市，NIST)。所有样品和标准物质是在去离子水中采用含 2% 异丙醇 (美国，密苏里州，圣路易斯市，IPA Sigma-Aldrich®) 和 0.01% 磷酸盐缓冲溶液 (美国，马萨诸塞州，比勒利卡，EMD Chemicals 公司，PBS) 的稀释溶液进行稀释；IPA 和 PBS 用于保持金 (Au) 纳米颗粒的稳定性。

### 方法

所有分析均是在表 1 列出的条件下采用 NexION 2000 ICP-MS (美国，康乃狄克州，谢尔顿市，珀金埃尔默公司) 进行的。采用自动化智能调谐 (SmartTune)™ 程序对方法进行了优化，灵敏度以 Au 的灵敏度最高为依据对雾化气流量进行了调谐。反应气使用纯氮气，在反应模式下测量 Au 信号，这得益于独特的碰撞聚焦效应——它是 NexION 2000 获得专利的通用池技术 (Universal Cell Technology)™ (UCT) 的众多优势之一。使用 NIST 8013 测定传输效率，结果为 9.82%。使用 Syngisitix 纳米应用模块 (珀金埃尔默公司) 采集和处理所有数据，这是当前市场上最简单、最智能的 SP-ICP-MS 软件处理包，对于离子和颗粒标准样品都具有自动化阈值检测、实时本底扣除和多点校准的特征。

表 1. NexION 2000 ICP-MS 操作条件

| 参数      | 数值                         |
|---------|----------------------------|
| 雾化器     | 同心雾化器 (MEINHARD®+ 玻璃, C 型) |
| 雾室      | 玻璃旋流雾室，温度：2°C              |
| 中心管     | 内径：2.5 毫米                  |
| 雾化气流速   | 1.14 升 / 分钟                |
| 辅助气流速   | 18 升 / 分钟                  |
| 射频发生器功率 | 1600 W                     |
| 驻留驻留时间  | 50 $\mu$ s                 |
| 分析时间    | 10-120 秒                   |
| 反应气     | 氮气流速：0.45 毫升 / 分钟          |

## 结果与讨论

为了获得最高的 Au 灵敏度，实验在反应模式下进行。此模式允许用户利用 NexION 2000 通用池技术 (UCT) 提供的碰撞聚焦效应。与非反应模式相比，Au 灵敏度增加了两倍。根据实验得知，当氮气流速等于 0.45 毫升 / 分钟时可获得最高的 Au 灵敏度。

完成了系统优化和确定了传输效率后，纳米颗粒分析的下一个步骤就是进行溶解浓度校准和颗粒粒径校准。图 1 和图 2 给出了两种校准曲线。分别采用 0.080、0.125 和 0.275  $\mu$ g/L 的 Au 标准绘制溶解浓度校准曲线 (图 1)，得到的线性相关系数是 0.99955，证明在低浓度条件下线性良好。用 NIST 8011、8012 和 8013 绘制颗粒粒径校准曲线，采用透射电子显微镜 (TEM) 进行表征，粒径分别为 8.9、27.6 和 56 nm。图 2A 给出的是全尺寸下的颗粒校准，但只有两个点可见，即 30 和 60 nm 纳米颗粒标准点。放大曲线的下段 (图 2B)，则 10 nm Au 纳米颗粒可见，与 30 nm 纳米颗粒处于一条直线上。进一步放大 10 nm 纳米颗粒周围的校准曲线 (图 2C) 可清晰的看到该点在原点的上方。综上所述，利用 NexION 2000 可以清晰地检测 10 nm Au 纳米颗粒，并证明了 10 至 60 nm 纳米颗粒之间颗粒粒径校准曲线线性良好。

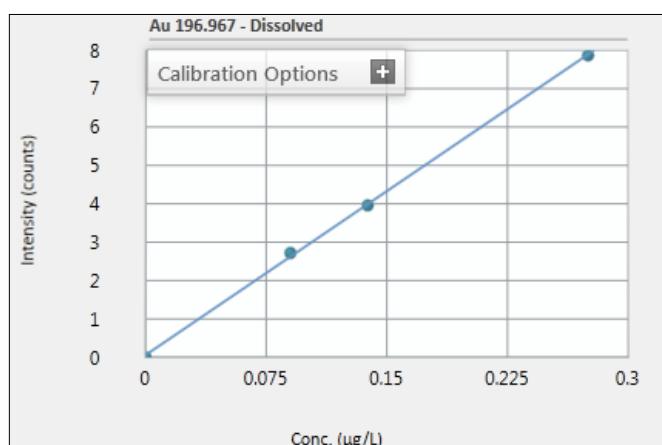


图 1. 0.080、0.125 和 0.275  $\mu$ g/L Au 的溶解浓度校准曲线。

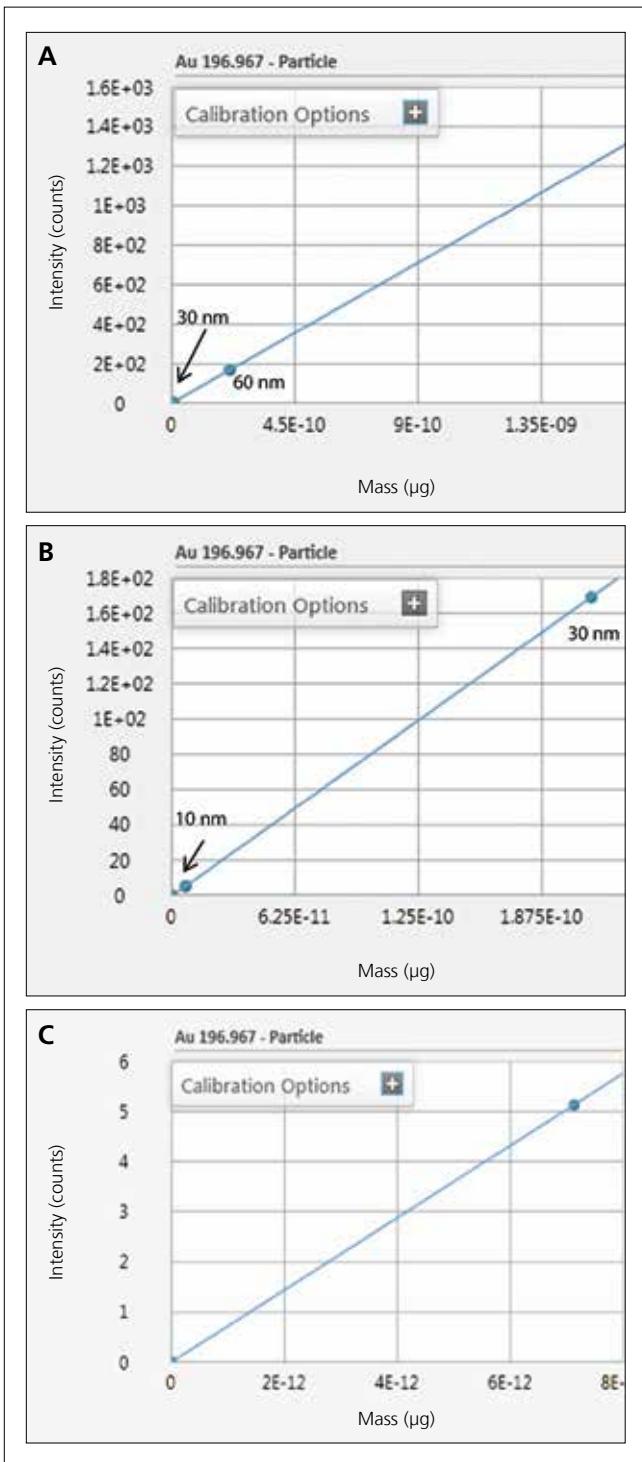


图 2. 10、30 和 60 nm Au 纳米颗粒的粒径校准曲线 (A)；10 和 30 nm Au 纳米颗粒的放大粒径校准曲线 (B)；10 nm Au 纳米颗粒和原点的放大粒径校准曲线 (C)。

图 3 显示了空白 (A) 和 10 nm Au 纳米颗粒 (B) 的实时信号。在两张图中，x 方向被放大，从而显示了个别峰值。比较两张图可以清楚地发现：可以轻易地检测出 10 nm 纳米颗粒。利用这种算法空白中没有检测出任何纳米颗粒，说明可以将微小颗粒从本底上区分开来。

图 4 给出的是 NIST 8011 10 nm Au 纳米颗粒的粒径分布，符合高斯分布。参考值列出了 TEM 确定的实际粒径 (8.9 nm) 和原子力显微镜确定的实际粒径 (8.5 nm)。这两个数值分别吻合最常见粒径和粒径中值的 SP-ICP-MS 数值 8 和 8.92。该数据表明 NexION 2000 可以准确地测量粒径小于 10 nm 的纳米颗粒，粒径定量限 (MQL) 可以达到 4 nm，该定量限是将高于阈值一个信号计数换算成粒径得到的。图 3 还显示，粒径增加 1 nm 信号计数就有定量的增加，表明可以准确地测定小至 1 nm 的粒径偏差。只有采用峰面积积分 (而非峰高) 才能达到这种高选择性。反过来，它强调了快速数据采集的必要性，如此一来每个峰才能有足够的信号点构成，用来对 20 nm 以下的颗粒进行积分运算。基于峰宽，必须达到最低数据采集速度 50 μs/ 点才能获得相应的数据点。

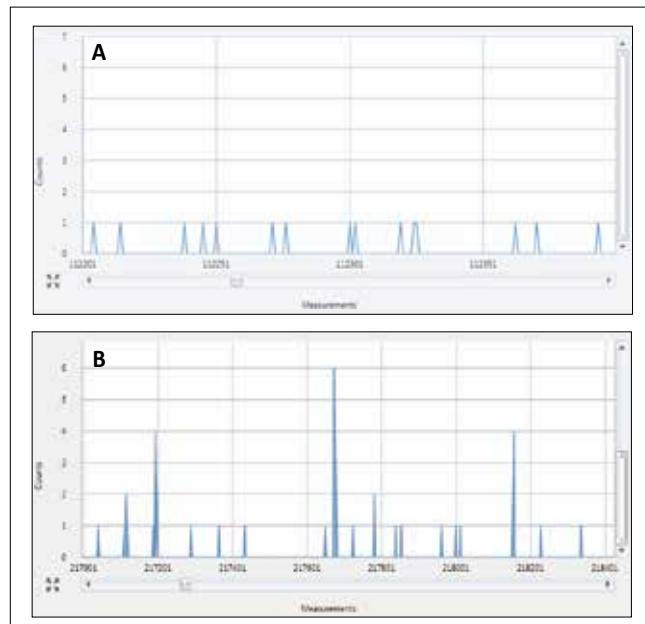


图 3. 空白 (A) 和 10 nm Au 纳米颗粒 (B) 的实时信号，x 轴被放大，从而能够看清个别采集点。



图 4. NIST 8011 10 nm Au 纳米颗粒的粒径分布，符合高斯分布。

为了进一步论证该方法，在 10-120 秒范围内对五个不同的数据采集时间进行测量（每个时间测量三次）。表 2 的结果说明，当采集时间为 10 秒时可以生成准确的数据：平均粒径、平均强度和平均颗粒浓度均相等，RSD 等于或小于 3%。测定的平均粒径为 8.9 nm，与 TEM 值 8.9 nm 吻合。

为了进一步验证结果和检验计数的精度，我们连续稀释 NIST 8011 10 nm 并进行分析。表 3 的结果表明，即使颗粒浓度相对较低（2500 part/mL）也可以获得高质量的数据。无论是否使用稀释因子都可以准确地测定粒径。这些数据进一步验证了该方法，并为 NexION 2000 ICP-MS 可以准确测定 10 nm 以下纳米颗粒的粒径和精确计数提供了确凿的证据。

表 2. NIST 8011 10 nm Au 纳米颗粒的精确计数

| 时间<br>(秒) | 平均粒径<br>(μm) | 平均强度<br>(计数) | 平均颗粒浓度<br>(PART/mL) | % RSD<br>(n=3) |
|-----------|--------------|--------------|---------------------|----------------|
| 10        | 9.02         | 6.75         | 21307               | 2.91           |
| 20        | 9.04         | 6.80         | 21502               | 4.09           |
| 30        | 8.94         | 6.69         | 21229               | 2.92           |
| 60        | 8.78         | 6.26         | 20319               | 2.45           |
| 120       | 8.83         | 6.46         | 20467               | 3.76           |
| 均值        | 8.92         | 6.59         | 20695               |                |
| % RSD     | 0.90         | 3.25         | 2.33                |                |

表 3. 以 NIST 8011 10 nm Au 纳米颗粒的颗粒浓度为函数的实测粒径

| 初始颗粒浓度 =20,000 part/mL |                   |                   |                |               |              |       |
|------------------------|-------------------|-------------------|----------------|---------------|--------------|-------|
| 稀释因子                   | 预期浓度<br>(PART/mL) | 实测浓度<br>(PART/mL) | % RSD<br>(n=3) | % 偏差<br>(绝对值) | 实测粒径<br>(nm) | % RSD |
| 1                      | 20,000            | 20,681            | 2.51           | 3.29          | 8.8          | 0.90  |
| 2                      | 10,000            | 9,759             | 3.50           | 2.55          | 8.9          | 0.77  |
| 4                      | 5,000             | 5,015             | 2.55           | 0.29          | 8.8          | 0.56  |
| 8                      | 2,500             | 2,431             | 3.74           | 2.84          | 8.9          | 0.14  |

### 利用离子浓度对粒径进行校准

目前，SP-ICP-MS 的应用范围还比较有限，这主要是因为金属和金属氧化物纳米颗粒的标准物质种类还比较匮乏。为了克服这个困难，NexION 2000 的 Syngistix 纳米应用模块加入了一个获得专利的程序，可以凭借该模块采用溶解离子浓度对粒径进行校准<sup>11</sup>。为了佐证这项技术的准确性，我们采用图 1 的校准曲线测定三种 NIST 参考物质的粒径，实测结果列于表 4。从数据（对每个样品进行三次分析的结果）得知，与粒径校准相比，离子浓度校准得到了同样准确的三种粒径结果。离子浓度和粒径校准的 NIST 8011 10 nm Au 纳米颗粒的粒径分布柱状图列于图 5，证明可以只采用离子浓度校准表征纳米颗粒的粒径等特征。

表 4. 用颗粒和溶解校准测定的粒径结果

| 样品        | 认定值<br>(由 TEM 认定;<br>nm) | 粒径校准<br>(nm) | 溶解浓度校准<br>(nm) |
|-----------|--------------------------|--------------|----------------|
| NIST 8011 | 8.9 ± 0.1                | 8.8 ± 0.03   | 8.8 ± 0.03     |
| NIST 8012 | 27.6 ± 0.1               | 27.8 ± 0.06  | 27.9 ± 0.03    |
| NIST 8013 | 56 ± 0.51                | 56.1 ± 0.37  | 56.2 ± 0.30    |

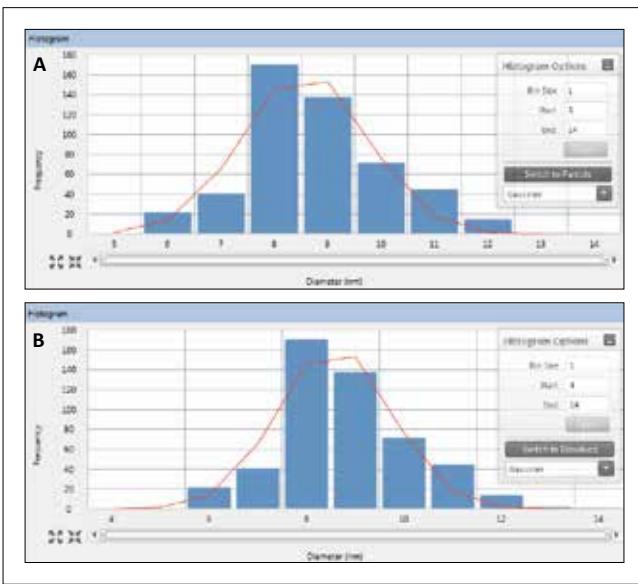


图 5. 采用溶解离子浓度校准 (A) 和粒径校准 (B) NIST 8011 10 nm Au 纳米颗粒的粒径分布柱状图

### 颗粒混合物的分析

由于可以准确地测量小于 10 nm 的 Au 纳米颗粒，所以可以用来表征不同粒径的纳米颗粒混合物当中的纳米颗粒粒径和浓度。混合物成分如表 5 所示，总纳米颗粒浓度限定为 100,000 part/mL，从而避免颗粒信号重合。图 6 显示的是混合物的粒径分布柱状图，以及每个峰值的积分区域。由实验获得的数据列于表 6，表明结果均为准确和精确的。结果说明可以测量由不同粒径的纳米颗粒组成的混合物，并测量每个成分的粒径和浓度 (part/mL)。峰值之间的分辨率足够区分不同粒径，这是一项重要的功能，因为纳米颗粒混合物很少只含有单一粒径的颗粒。图 6 显示的不同峰宽强调了为每个峰值规定积分窗口，从而从纳米颗粒混合物中获得正确结果的重要性。每个纳米颗粒数据处理软件都必须具备这个功能，否则需要反复多次分析样品。

表 6. 不同粒径纳米颗粒混合物的分析。

|       | NIST 8011 - 10 nm |           |                | NIST 8012 – 30 nm |           |                | NIST 8013 – 60 nm |           |                |
|-------|-------------------|-----------|----------------|-------------------|-----------|----------------|-------------------|-----------|----------------|
| 同样的样品 | 标称粒径 (nm)         | 平均粒径 (nm) | 颗粒浓度 (PART/mL) | 标称粒径 (nm)         | 平均粒径 (nm) | 颗粒浓度 (PART/mL) | 标称粒径 (nm)         | 平均粒径 (nm) | 颗粒浓度 (PART/mL) |
| 1     | 9                 | 8.9       | 20,058         | 28                | 28.3      | 49,411         | 57                | 56.6      | 31,295         |
| 2     | 9                 | 8.9       | 20,622         | 28                | 28.3      | 49,391         | 57                | 56.7      | 31,007         |
| 3     | 9                 | 8.7       | 21,327         | 28                | 28.2      | 49,763         | 57                | 57.0      | 31,585         |
| 均值    | 9                 | 8.8       | 20,669         | 28                | 28.3      | 49,522         | 57                | 56.8      | 31,296         |
| % RSD | 0.0               | 1.3       | 3.1            | 0.0               | 0.2       | 0.4            | 0.0               | 0.4       | 0.9            |

表 5. Au 纳米颗粒混合物的组成

| 成分            | 浓度 (Part/mL) |
|---------------|--------------|
| 10 nm Au 纳米颗粒 | 20,000       |
| 30 nm Au 纳米颗粒 | 50,000       |
| 60 nm Au 纳米颗粒 | 30,000       |

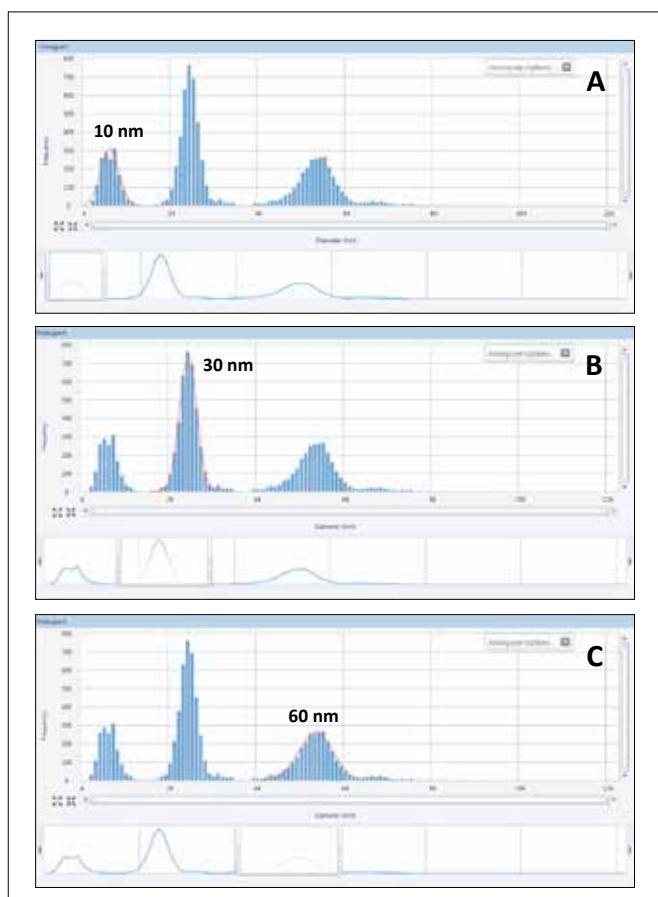


图 6. 10、30 和 60 nm Au 纳米颗粒混合物的粒径分布柱状图：通过求每个峰值的积分面积测定的平均粒径列于柱状图中。

## 结论

该报告证明珀金埃尔默公司的 NexION 2000 ICP-MS 配合 Syngistix 纳米应用软件模块可以采用溶解离子或粒径校准准确地测量小于 10 nm 的纳米颗粒。方法定量限为 4 nm，粒径分布柱状图的分辨率为 1 nm，因此可以以 1 nm 为粒径增量实现准确的测量。分析不同粒径纳米颗粒混合物时，每一种粒径分布均清晰可见并可单独求积分，无需反复多次分析样品即可获得每个成分的信息。

## 参考文献

1. Montaño, M.D., Lowry, G.V., von der Kammer, F., Blue, J., Ranville, J.F. *Environmental Chemistry*, 2014, 11(4) 351.
2. Laborda, F., Bolea, E., Jiménez-Lamana, J. *Anal. Chem.*, 2014, 86, 2270.
3. Stephan, C., Neubauer, K. "Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Understanding How and Why", PerkinElmer, 2014.
4. Hineman, A., Stephan, C. *JAAS*, 2014, 29, 1252.
5. Cirtiu, C-M., Fleury, N. Stephan, C. "Assessing the Fate of Nanoparticles in Biological Fluids using SP-ICP-MS", PerkinElmer, 2015
6. Dan, Y., Shi, H., Liang, X., Stephan, C. "Measurement of Titanium Dioxide Nanoparticles in Sunscreen using Single Particle ICP-MS", PerkinElmer, 2015.
7. Stephan, C. "Analysis of Iron Nanoparticles in Organic Solvents Used in the Semiconductor Industry Using Single Particle ICP-MS in Reaction Mode", PerkinElmer, 2015.

8. Merrifield, R.C., Lead, J.C., Stephan, C. "SP-ICP-MS Analysis of Size and Number Concentration in Mixtures of Monometallic and Bimetallic (Core-shell) Nanoparticles", PerkinElmer, 2016.
9. EU Commission, [http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm)
10. M. D. Montaño, H. R. Badie, S. Bazargan, J. F. Ranville, *Environ. Sci.: Nano*. 2014, 1, 338.
11. S. Bazargan and H. Badie, "Systems and Methods for Automated Analysis of Output In Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Similar Data Sets", 2015, U.S. Pat. Appl. 20150235833.

## 使用的耗材

| 成分               | 说明                                    | 部件号                                  |
|------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 金 (Au) 纳米颗粒      | 60 nm, 2.60E+10 part/mL, 25 mL        | N8142303                             |
| 金 (Au) 标准溶液, 水介质 | 1000 mg/L, 125 mL                     | N9303759                             |
| 进样管              | 橙色 / 绿色 (内径: 0.38 mm) 发光 PVC, 一组 12 个 | N0777042                             |
| 排液管              | 灰色 / 灰白色 (内径: 1.30 mm) 山都平, 一组 12 个   | N0777445                             |
| 样品管              | 一箱 500 个                              | B0193233 (15 mL)<br>B0193234 (50 mL) |

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海张江高科技园区张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

©2017, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归 PerkinElmer.

013084\_CHN\_01 PKI



欲了解更多信息,  
请扫描二维码关注我们的  
微信公众账号

## ICP – Mass Spectrometry



作者:

Yongbo Dan<sup>1,2</sup>, Weilan Zhang<sup>3</sup>, Xingmao Ma<sup>2,3</sup>,  
Honglan Shi<sup>1,2</sup>, Chady Stephan<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Missouri University of Science and Technology

<sup>2</sup>Center for Single Nanoparticle, Single Cell, and Single Molecule Monitoring (CS<sup>3</sup>M), Missouri University of Science and Technology

<sup>3</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Southern Illinois University

<sup>4</sup>PerkinElmer, Inc.

## SP-ICPMS对 西红柿吸收金纳米 颗粒的表征

### 介绍

伴随着工程纳米材料在各个不同产品和过程的使用不断增加，人们开始对纳米粒子 (ENPs) 的释放对环境和人类健康造成的影响产生了担心。要研究纳米粒子 (ENPs) 对环境的影响，就必须探索纳米粒子 (ENPs) 如何通过在水和土壤中的迁徙而被植物吸收的。如果纳米粒子 ENPs 最终为食品作物所吸收，那么人类就直接面临 ENPs 释放造成的影响。

研究团队研究的是如何准确测定植物吸收的单颗粒 ENPs，在具体实验过程中，样品制备成该研究的最大的挑战。就我们所知，目前的样品制备技术局限性在于，一旦纳米颗粒 ENPs 进入植物组织它的浓度及特性就不受控制，因为它们是主要依靠酸来溶解的。该技术的缺陷可以通过甄选合适的提取方法并结合单颗粒 ICPMS (SP-ICP-MS) 技术来避免，SP-ICP-MS 可最大程度保留颗粒尺寸信息，并在短时间内分析大量样品。同时获得粒度、浓度和粒度分布等信息。

这项研究工作的目标是开发一种从植物中提取其吸收的纳米颗粒ENPs的程序并借助单颗粒等离子体质谱仪进行分析。一旦这些步骤可以确定可行，那么它们都会被用于西红柿摄取金(Au)纳米颗粒含量的测定，这里介绍的内容有更加深入的研究可见参考文献<sup>1</sup>。

## 实验部分

### 样品制备

番茄植物从种子种植，生长29天后，将幼苗浸没在装有不同浓度的40nm的金纳米粒子(nanoComposix™，圣迭戈，加利福尼亚州，USA)聚乙烯吡咯烷酮(PVP)容器里四天后收获用于分析。收获后，植物枝条用去离子水洗涤三次，然后切成小块均质化于8ml浓度为2mM柠檬酸盐缓冲溶液中。均质后加入2ml Macroenzyme R-10(bioWORLD™，都柏林，俄亥俄州，美国)，在37度水浴震荡24小时。再静置1小时，取上清液0.1ml并用去离子水稀释100倍上SP-ICP-MS分析。质控和校准空白制备方法随样品操作，同时在植物提取液里添加金纳米颗粒测其加标回收。

### 测试条件

所有分析测试工作都在珀金埃尔默NexION®300D/350D ICP-MS上完成，应用了Syngistix™软件内置的纳米应用模块(珀金埃尔默部件号N8140309)。仪器参数见表1所示。单颗粒的工作曲线和溶解金元素的含量工作曲线都建立了。其中金(Au)纳米颗粒标准曲线是采用30, 50, 80, 和100nm柠檬酸盐稳定的金纳米粒(nanoComposix™，圣迭戈，加利福尼亚州，USA)，为了最大限度提高其分析灵敏度，看到最小的颗粒，对仪器进行了优化，选择最高灵敏度的金197同位素进行分析。

Table 1. NexION 300/350D Instrumental and Analytical Parameters.

| Parameter                      | Value                    |
|--------------------------------|--------------------------|
| Nebulizer                      | Concentric (glass)       |
| Nebulizer Flow                 | 1.08 L/min               |
| Spray Chamber                  | Baffled Cyclonic (glass) |
| ICP RF Power                   | 1600 W                   |
| Analyte                        | Au                       |
| Mass                           | 197 amu                  |
| Dwell Time                     | 0.1 ms                   |
| Settling Time                  | 0 ms                     |
| Sampling Time                  | 100 sec                  |
| Number of Data Points Acquired | 1 million per sample     |
| Au Density                     | 19.3 g/cm <sup>3</sup>   |

## 结果与讨论

在进行分析前，基础植物研究的结果表明，40nm金纳米颗粒在其浓度低至1000颗粒NPs/毫升也可以精确地测定。确定金纳米颗粒最低检测限是至关重要的，由于在植物组织里的金纳米颗粒的浓度是未知的。

为了评估消化酶对金纳米颗粒的影响，我们对50nm的金(Au)( $2.05 \times 10^5$  NPs/mL)纳米颗粒采用Macroenzyme R-10进行了稳定处理。图1给出了所得到的颗粒尺寸分布，所测得的50nm粒子浓度达到 $1.81 \times 10^5$  NPs/mL，回收率达到88.3%。结果显示，经过处理后，酶消解过程不影响粒径分布。

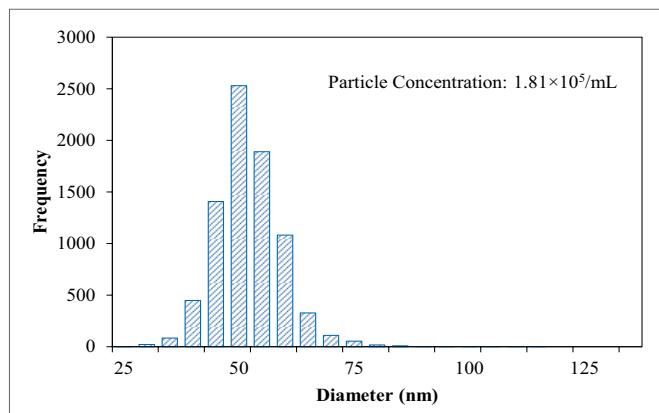


Figure 1. Particle size distribution histogram of enzyme-treated 50 nm AuNP (without plant tissue).

为了真实测得并展示作物里金(Au)纳米颗粒的分布，我们进行了一系列的测试工作，测试结果如图2所示。首先，我们测定了用于处理金(Au)纳米颗粒的2mM柠檬酸盐缓冲溶液中的金(Au)纳米颗粒的含量；结果在图2a所示，出现了2个随机的离子强度，但是没有纳米颗粒物，所以用于处理的缓冲盐溶液不会带来影响。

紧接着，我们对没有浸入金纳米颗粒的同批次栽培植物进行了分析，正如分析试剂空白一样，只有两个随机的离子强度峰，如图2b所示，同样不会带入纳米颗粒影响。最后，我们将浓度 $4.7 \times 10^4$  NPs/mL的100nm金(Au) NPs加入到没有浸入过金纳米颗粒的植物的消解液中。结果显示如图2c所示。然后通过2d图我们能很容易看到金(Au)纳米颗粒的在100nm的分布；实验结果表明，无论是植物酶还是植物本身，都不会对金(Au)纳米颗粒含量测定带来较大影响。

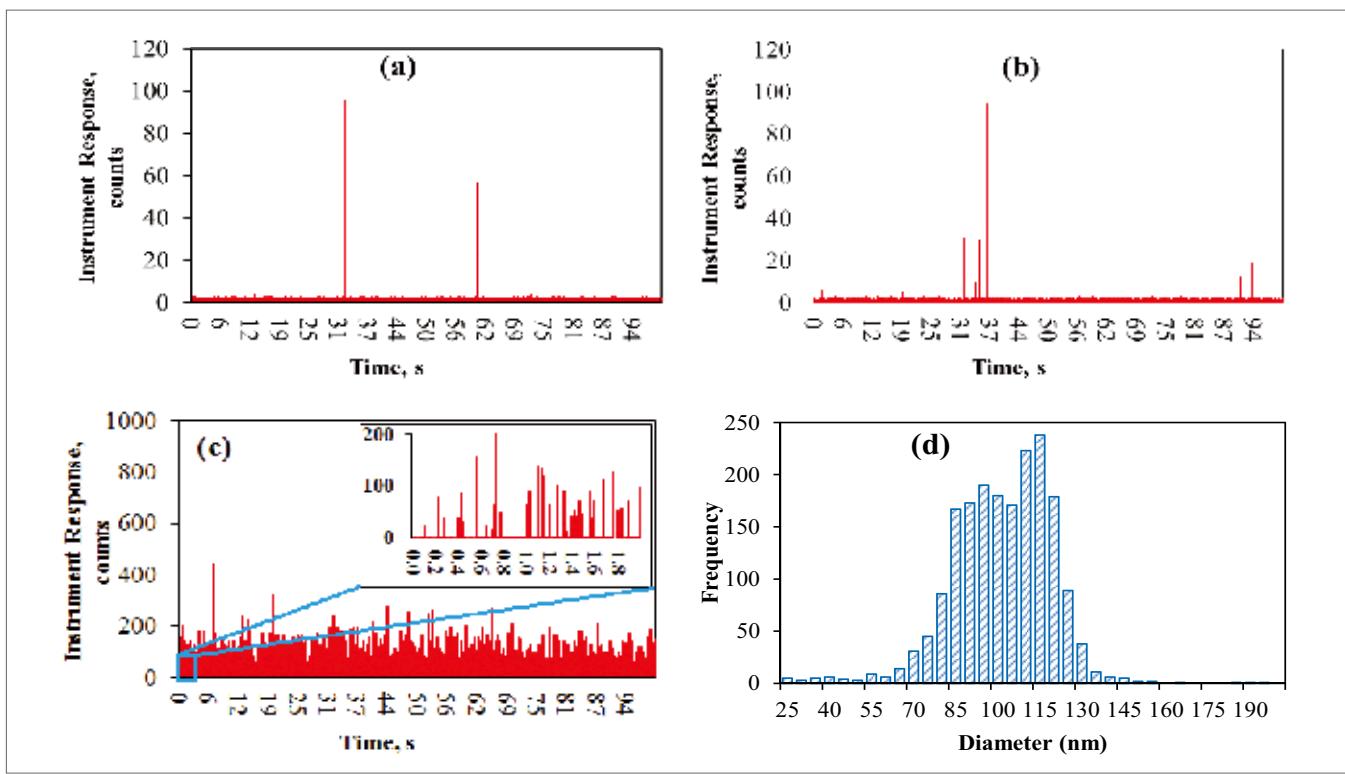


Figure 2. (a) Raw data for reagent blank (reagent blank: enzyme in 2 mM citrate solution, without plant tissues and Au NPs); (b) Raw data for control plant without exposure to Au NPs; (c) Raw data for spiking  $4.7 \times 10^4$  NPs/mL of 100 nm Au NPs into control plant sample; (d) Size distribution histogram for spiking  $4.7 \times 10^4$ /mL of 100 nm Au NPs into control plant sample.

接着，我们对浸入在40 nm Au NPs浓度为0.2 mg/L溶液里4天的西红柿作物进行了消解和分析，分析结果如下图所示，图3a和3b显示了作物对Au纳米颗粒的吸收，图3c显示了不同粒度Au纳米颗粒分布，该分布集中在40nm中心附近，符合统计分布理论。最后，在相同的植物消解液中加入

浓度为 $4.7 \times 10^4$  NPs/mL的100nm的金纳米颗粒，不同粒度Au纳米颗粒分布如图3d所示。从两图我们可以发现，两种粒径分布都是分别集中于40nm和100nm附近，而且比较会发现，100nm的颗粒出现频率比40nm的高。。

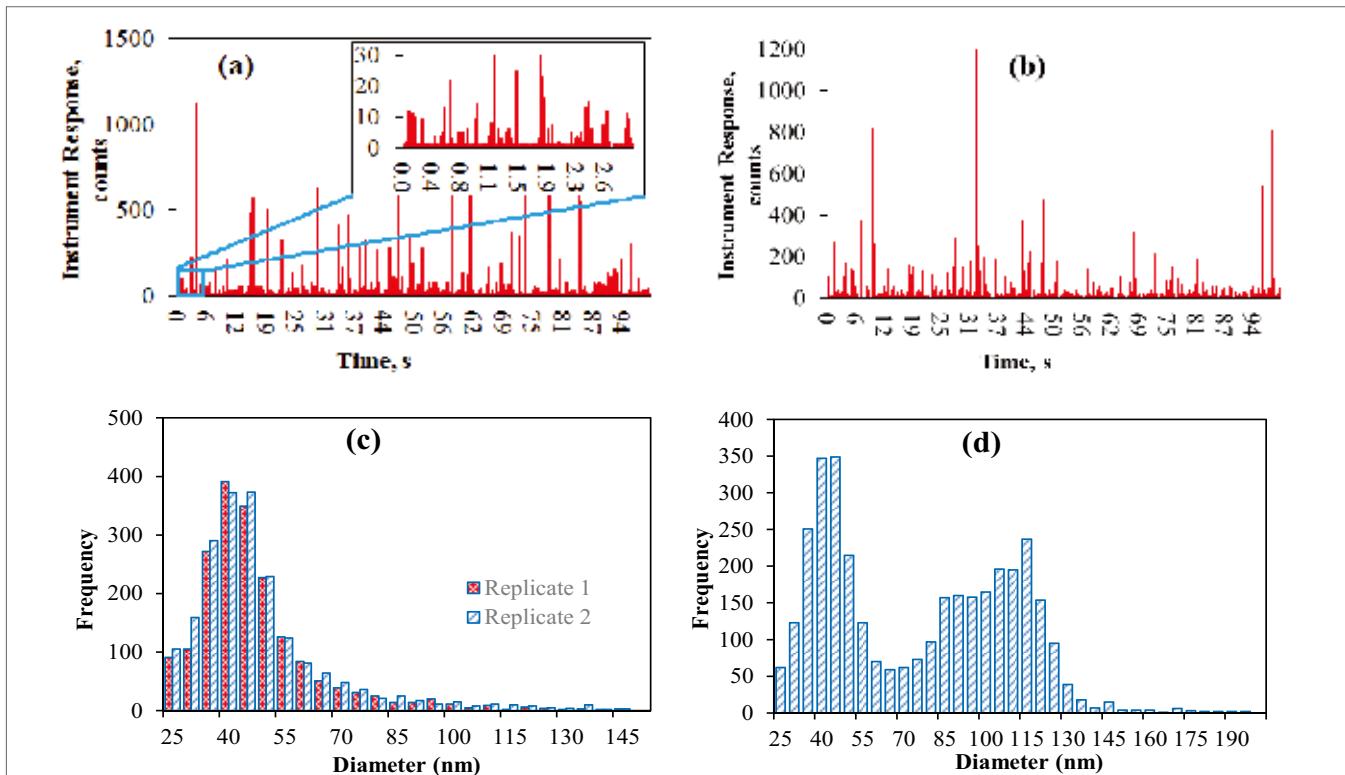


Figure 3. (a)&(b) Raw data of duplicated tomato plants exposed to 5 mg/L of 40 nm Au NPs for 4 days; (c) Size distributions histograms of duplicated tomato plants exposed to 5 mg/L of 40 nm Au NPs from Figure 4(a) and 4(b); (d) Size distribution histogram of spiking  $4.7 \times 10^4$  particles/mL of 100 nm Au NPs into tomato plants exposed to 5 mg/L of 40 nm Au NPs.

## 结论:

这项研究结果表明西红柿可以吸收NPs, SP-ICP-MS能够准确检测纳米颗粒的分布和大小。酶消解处理可以分解植物组织而不溶解Au纳米颗粒, 从而使SP-ICP-MS得以分析最终结果。结合酶消化和SP-ICP-MS, 允许对部分或者整个植物芽进行分析, 使植物吸收NPs分析变得快速、轻松。

## 参考文献:

1. Yongbo Dan, Weilan Zhang, Runmiao Xue, Xingmao Ma, Chady Stephan, Honglan Shi, 2015, "Characterization of Gold Nanoparticles Uptake by Tomato Plants Using Enzymatic Extraction Followed by Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis", *Environmental Science and Technology*, 49(5):3007-3014.

## 试剂耗材列表:

| Component  | Part Number                          |
|--|--------------------------------------|
| Green/Orange Flared Peristaltic Pump Tubing<br>(package of 12) | N0777042                             |
| Gold Nanoparticles in Water (30 nm)                            | N8142300                             |
| Gold Nanoparticles in Water (50 nm)                            | N8142302                             |
| Gold Nanoparticles in Water (80 nm)                            | N8142305                             |
| Gold Nanoparticles in Water (100 nm)                           | N8142307                             |
| Autosampler Tubes  | B0193233 (15 mL)<br>B0193234 (50 mL) |

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司  
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号  
邮编：201203  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999  
[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。



欲了解更多信息，  
请扫描二维码关注我们  
的微信公众账号



## 珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司

### 中国技术中心

#### 上海总公司

地址：上海张江高科技园区  
张衡路1670号  
电话：021-60645888  
传真：021-60645999 邮编：201203

#### 北京分公司

地址：北京朝阳区酒仙桥路14号  
兆维工业园甲2号楼1楼东  
电话：010-84348999  
传真：010-84348988 邮编：100015

#### 成都分公司

地址：成都市高新区西芯大道5号  
汇都总部园6栋3楼  
电话：028-87857220  
传真：028-87857221 邮编：611730

中文网址：[www.perkinelmer.com.cn](http://www.perkinelmer.com.cn)

#### 武汉分公司

地址：武汉武昌临江大道96号  
武汉万达中心1808室  
电话：027-88913055  
传真：027-88913380 邮编：430062

#### 广州分公司

地址：广州市荔湾区芳村大道白鹅潭  
下市直街1号信义会馆12号  
电话：020-37891888  
传真：020-37891899 邮编：510370

#### 新疆分公司

地址：乌鲁木齐市经济开发区玄武湖路  
555号万达中心1808室  
电话：0991-372 8650  
传真：0991-372 8650 邮编：830000

客户服务电话：

800 820 5046 400 820 5046

#### 沈阳分公司

地址：沈阳市沈河区青年大街167号  
北方国际传媒中心 2803 - 2805室  
电话：024-22566158  
传真：024-22566153 邮编：110014

#### 南京分公司

地址：南京市鼓楼区中山北路2号  
紫峰大厦17楼1701室  
电话：025-51875680  
传真：025-51875689 邮编：210008

#### 昆明分公司

地址：云南省昆明市五华区三市街  
柏联广场6号写字楼12层1203室  
电话：0871-65878921  
传真：0871-65878579 邮编：650021

#### 西安分公司

地址：陕西省西安市雁塔区二环南路西段  
64号西安凯德广场11层1101-10室  
电话：029-81292671 87204855  
传真：029-81292126 邮编：710065

#### 青岛分公司

地址：山东青岛市市南区燕儿岛路10号  
凯悦中心青岛农业科技大厦1504室  
电话：0532-66986008  
传真：0532-66986009 邮编：266071



要获取我们位于全球的各个办公室的完整列表，请访问 <http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs/>

版权所有 ©2013,PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。

本资料中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。