

微塑料分析应用合集

TED-GC-MS Application



TED-GC-MS 技术综述

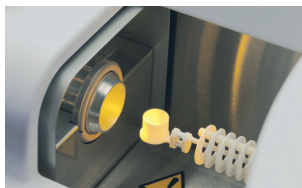
GERSTEL 的热萃取解吸气相色谱质谱系统 TED-GC-MS，是由德国联邦材料研究所（BAM）与德国 GERSTEL 总部合作研发的一种先进的分析系统，适用于对环境样品中的微量塑料进行高效、全自动的定量测定，如环境水、土壤、沉积物、堆肥、室内灰尘、苔藓等，亦可以对其他样品基质进行检测，如、饮用水、饮料、蔬菜等。

运用经典热重分析（TGA）形式的裂解，结合浓缩步骤和使用热脱附技术 TD-GC-MS 确定热分解产物，代表了最新的微塑料检测方法。该技术可通过化学分析间接表征微塑料，从而提供定性和定量结果，即可以获得微塑料的质量浓度。

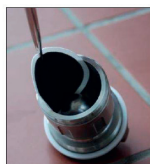
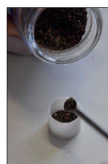
此技术显著提高了样品分析的效率，一个样品仅需2.5小时，一天10个样品。它能有效检测不同粒径的微塑料，并适用于分析高达1克的样本量，从而获得更具代表性的分析结果，同时保持 GC-MS 系统的清洁。仅需要极少的样品制备过程，是相对于常规光谱法而言，工作强度较低的一种检测技术。

与 Py-GC-MS 相比，TED-GC-MS具有明显的优势：

- 更大、更具代表性且更易于处理的样品量（最大1000 mg）
- 可在不锈钢过滤坩埚中过滤高达10 L的水或饮料样品，并直接分析残留物
- TGA 专利界面，避免高沸点和非挥发性的热裂解产物直接进入 GC-MS 系统，实现了最佳的 GC-MS 系统稳定性
- 在氧气环境及高温下实现高效的 TGA 炉净化
- 在 TGA 过程中跟踪样品重量
- 样品的均一性高，重复测量样品所得到的标准偏差小
- TGA 炉子的加热速度较慢，并通过载气不断吹出热裂解分解产物，因此消除了二次热裂解的副反应，可获得更干净、更有用的色谱图



TGA 坩埚 & 样品



TED-GC-MS 运行原理



1 TGA 热重分析

带有专用自动进样器的热重分析仪，可分析高达34个样品

2 专利的 TAU 接口

用于从 TGA 气体出口处捕集并浓缩挥发性化合物，并使用 MPS 自动在 TGA 和 TDU 之间转移，实现热脱附进样。

3 分析化合物的捕集和浓缩

热脱附单元，用于捕集和浓缩从 TGA 吹扫气体中释放的热裂解产物，并将其收集到 PDMS 吸附剂上（如 GERSTEL Twister®）

4 热脱附进样

用于热解吸，大体积冷进样口（CIS）用于分析物的聚焦、二次热脱附并将其转移到 GC-MS 上

5 GC-MS 系统

用于定性和定量测定聚合物的挥发性热裂解产物和释放的添加剂

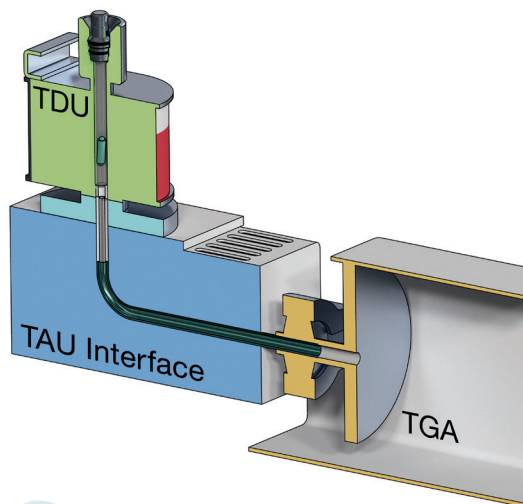
6 多功能进样器 MPS

在集成的 GERSTEL MAESTRO 软件控制下，MPS 可以将装有 Twister 的热脱附管在 TGA 和 GC-MS 系统之间自动转移，完成样品收集和热脱附进样的分析步骤

光谱成像技术,如红外(IR)或拉曼显微镜,常用于微塑料分析,它们可以提供颗粒数量、聚合物化学特性、几何形状和尺寸分布等信息。然而,这些技术的实施通常耗时较长,且对数据和样品制备的需求量很大。对于小颗粒(小于10微米),由于其无法直接通过光谱成像进行分析,因此可能被忽视,而这些颗粒在毒理学研究中却可能是关键因素。

热分析技术，作为一种替代手段，为成像技术补充了至关重要的监管与监控信息。这些信息来源于温度上升时聚合物发生的热裂解，生成的较小分子，然后通过红外光谱和质谱等分析技术，可以对这些分解产物进行详细分析，进而获得有关聚合物的结构信息。然而，使用这种分析方法对环境样本进行分析时，可能会产生非特异性的信号，这些信号无法明确地与特定的聚合物类型相关联。Py-GC-MS 方法在环境样品分析中，其中的样本量通常有限，可能无法涵盖足够大的样本量以确保分析的均匀性。

TED-GC-MS 方法更适合自动化处理,并能提高样本分析的通量,它不需要额外的样品制备步骤,包括聚合物分解过程的重复自动分析。TED-GC-MS 的优点在于,只要检测限以下,就能检测样品中的所有粒径。由于微塑料样本可能具有很高的异质性,采用具有较大烘箱的 TGA 炉, TED-GC-MS 可以分析 15 至 25 毫克甚至更多的较大样本,从而得到更具代表性的样本,无需采集多个样本。



TAU 接口安装在 TGA 气体出口上。将热脱附管放置在 TAU 接口上的 TDU 模块中，热脱附管中是 PDMS 固相吸附剂，如 GERSTEL Twister®，用于捕集和浓缩挥发性化合物。

已成功分析的样品和鉴别的聚合物

已用于成功分析以下多种样品：

- 表面水、污水、河水、流经水、淡水（悬浮颗粒物、湖泊沉积物、活性污泥）
- 固体（沼气厂残渣、浮颗粒物、湖泊沉积物、活性污泥）
- 土壤、沉淀物
- 堆肥
- 室内灰尘
- 城市废水系统（灰水、合流下水道以及废水处理厂的进水和出水）
- 饮用水、饮料
- 木塑复合材料（WPC），聚合物和生物聚合物（木材）
- 悬浮物基质（SPM）、悬浮固体样品
- 生物样品：贻贝
- 植物样品：苔藓
- LDPE 塑料袋、聚合物

有效鉴别以下几种聚合物：

聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚酰胺（PA）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）以及苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）、聚丙交酯（PLA）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）

环境中微塑料分析新标| ISO 24187:2023 之热分析法

在热分析方法中，样品在惰性条件下热解，并检测各个聚合物的特定分解产物。目前成熟的是气相色谱-质谱方法。它们在加热程序（基于灯丝、微型炉、居里点）、所选个体的样品量、样品制备或浓缩颗粒（热裂解 Py-GC-MS）以及整个过滤残留物的热裂解（热萃取解吸 TED-GC-MS），方法各有差异。

GERSTEL 提供热分析检测技术中所提及的热萃取热解吸-气相色谱-质谱技术 TED-GC-MS 和热裂解-气相色谱-质谱技术 PY-GC-MS 技术，并且拥有丰富的应用经验。

在不同环境基质中检测微塑料的效果

本研究选取了三种含有不同有机物浓度的固体淡水基质（悬浮颗粒物、湖泊沉积物、活性污泥），共掺杂了八种聚合物（PE、PET、PMMA、PS、PP、SBR、PBAT、PLA）。此外，本文首次应用 TED-GC-MS 技术对两种生物可降解聚合物——聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）与聚丙交酯（PLA）进行分析。研究方法主要关注检测灵敏度、信号质量以及量化程序的实施和检测限（LOD）值的确定。

环境中的微塑料监测，TED-GC-MS 技术发挥了关键作用，它不仅能够追踪微塑料的流向，还能为建模物质流动提供精确的数据支持。这一方法对揭示微塑料的主要传播途径贡献显著，进而有助于深入了解微塑料对人类健康及生态环境可能造成的长远危害。基于这些发现，我们可以为制定更为有效的监管政策，设定合理的未来限值提供科学依据。



采样点之一：德国多瑙河

样品

- 悬浮颗粒物（采集自多瑙河）
- 湖泊沉积物（采集自泰格尔湖）
- 活性污泥（采集自泰格尔湖）

在取样后直接干燥处理，未再进行干燥，因此样品含有大气中的水分。

微塑料中聚合物种类的定性和定量方法

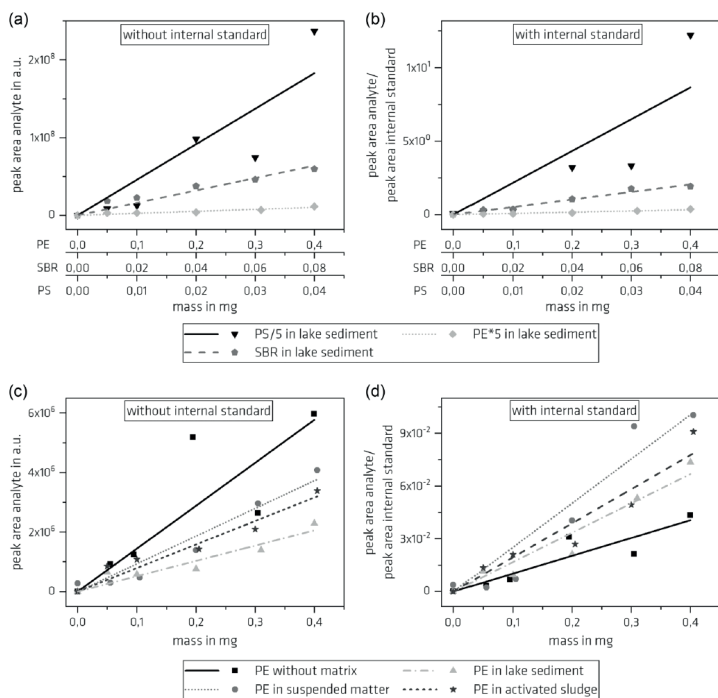
为了确保通过 TED-GC-MS 能够明确地检测到微塑料，至少需要两种、最好是三种特定的标记化合物，这些化合物在基质成分的影响下不应发生显著变化，从而可以被清晰地识别出来。研究结果显示，TED-GC-MS 方法能够明确地检测到所有分析的淡水基质中，包括环境相关的不可生物降解聚合物如 PE、PP、PS 和 SBR，以及可生物降解的 PBAT 聚合物。即使是在最低的分析质量含量下。

在实验中，取25毫克基质样品放入150微升含氧化铝的坩埚中进行测量。为了进行质量控制，每个样品中添加了5微克的五氟代聚苯乙烯内标物质。



含氧化铝的坩埚

使用 TED-GC-MS 对环境样品中微塑料进行定量的最可靠方法是标准添加，其中将聚合物添加到样品中，并获得聚合物的基质依赖性仪器响应因子。该方法特别适合对具有相对较高样本质量的大型相干样本集进行常规监测。通过分析三种淡水基质中以及额外聚合物掺入之前的基质中的8种聚合物的校准曲线来评估对聚合物分析物的仪器响应。聚合物重量为0 mg 的第一个校准点对应于没有聚合物掺入的基质的分析物含量。回归线与 Y 轴的交点设置为0。



同一基质中不同聚合物的不同灵敏度水平，此处以湖泊沉积物中的 PS、SBR 和 PE 为例

文献来源： M. Kittner, P. Eisentraut, D. Dittmann, U. Braun, Appl. Res. 2024; 3:e202200089.
<https://doi.org/10.1002/appl.202200089>



加速测定环境样品中的微塑料

热萃取解吸气相色谱质谱联用技术 (TED-GC-MS) 特别适合于自动化分析微塑料, 显著提高了样品分析的效率, 一个样品仅需2.5小时, 一天10个样品。它能够有效检测不同粒径的微塑料, 并适用于分析15至25毫克的样本量。

TED-GC-MS 技术不仅可以对制造过程中常用的聚合物进行常规分析, 还广泛适用于环保部门和水处理厂等领域。该技术已经在多种环境样本中, 如地表水、成品堆肥、室内灰尘和饮用水中, 成功识别出目标微塑料聚合物。

采用热重分析 (TGA) 对样本进行热分解, 分解产生的气态物质被固相吸附剂捕获, 并通过气相色谱进行检测。研究表明, 该方法在环境样本中对微塑料聚合物的定量检测限为0.06至2.2 μg , 适用于高达1 g 样本重量的痕量微塑料检测。该技术具有很好的重复性, 相对标准偏差 (RSD) 大约在6%至12%之间, 从而确保了可靠的定量分析结果。

本研究选定的聚合物种类包括: 聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚酰胺 (PA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以及苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR), 这些均与轮胎材料有关。通过分析各类样品, 以验证方法对微塑料检测的有效性:



- 过滤后的地表水样本
- 成品堆肥样品
- 室内空气中的灰尘样本
- PET瓶子中的饮用水样本

这项技术有着广泛的应用, 能够用于多种实验, 比如分析未知相对质量的 PE/PP 混合物, 以及测定废水处理中活性炭过滤器上吸附的污染物。



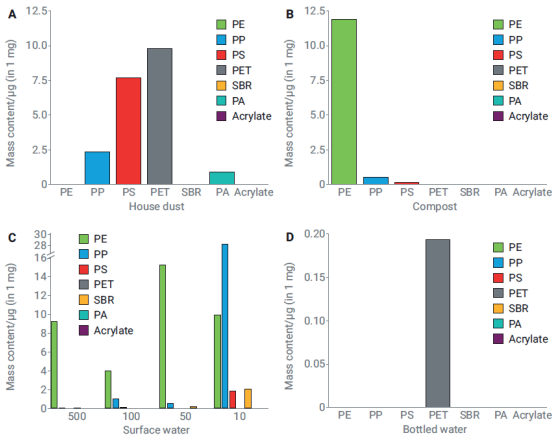
文献来源: Accelerated Determination of Microplastics in Environmental Samples Using Thermal Extraction Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TED-GC/MS). Application Note. Agilent. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-microplastics-determination-by-ted-gc-msd-5994-2551en-agilent.pdf>



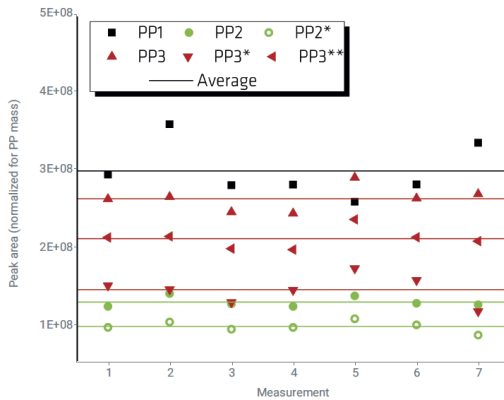
文献下载二维码

Polymer	Polymer Marker (Decomposition Product)	t_r (min)	Characteristic Fragment Ion(s) (m/z)
PE	1,14-Pentadecadiene	23.4	55 or 81
PP	2,4,6,8-Tetramethyl-10-undecene	18.8	111
PS	2,4-Diphenyl-1-butene	28.7	91 or 208
PET	Ethyl benzoate	15.3	105
SBR	Cyclohexenylbenzene	19.6	104
PA 6	Caprolactam	18.0	113
PMMA	Methyl methacrylate	3.7	69 or 100

特定的聚合物标记和特征碎片离子



通过 TED-GC-MS 检测房屋灰尘、堆肥成品、地表水和瓶装水中的微塑料聚合物含量。在地表水分析图表中，条形图显示了采样所得的不同颗粒部分的微塑料含量（以微米为单位）。



重复性测定的积分结果标准化为六个选定分解产物峰的样品质量。平均值显示为直线。

德国城市废水系统中的微塑料的研究

在近年，热萃取解吸-气相色谱质谱（TED-GC-MS）技术已被发展为一种快捷的检测手段，用于测定众多与环境相关的样本中的微塑料质量含量。特别是，该技术能够在不需要耗时样品制备的情况下，测量水样中的聚合物。这里运用 TED-GC-MS 技术，对欧洲某些城市废水系统中可能存在的微塑料质量浓度进行了研究。鉴于欧洲最近修订的《城市污水处理指令》，此类调查非常重要。

至今，大部分研究都采用耗时的显微光谱技术，这些技术提供了有关微塑料颗粒的信息。颗粒的数量和大小对于评估生态毒理学问题极为关键。相较之下，对于监管方面，快速且可靠的方法则是必需的。初步估算进一步测量的适宜指标是总质量含量。

从2018-2022，在德国废水系统四个不同的采样点进行，包括灰水（不含厕所的生活废水）、合流下水道以及废水处理厂（WWTP）的进水和出水。所有样本都通过分级的过滤方式进行收集，所使用的筛目尺寸为500、100、50 μm ，有时甚至达到5 μm 。在所有样本中，研究者们均检测到了聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）和聚苯乙烯（PS），其中 PE 是主要成分。而苯乙烯丁二烯橡胶仅在废水处理厂的进水中被发现，这可能表明它是轮胎磨损的一个指标。



文献下载二维码

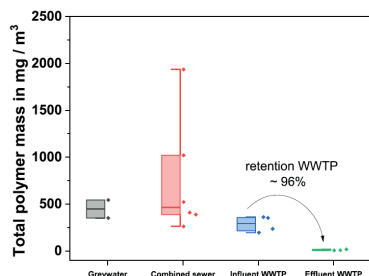
分析方法

TED-GC-MS 测量是一个多阶段过程。首先，将代表性样品量（根据基质的无机含量可以超过 500 mg）填充到坩埚中，并在单臂热天平中在惰性气氛下从25°C加热到600°C。在这些实验中，摄入量为10 毫克。这相当于1000-500、500-100和100-50 μm 级分的筛余质量的约0.5%-3%。50-5 μm 级分的取样质量通常低于所有测量样品的10 毫克。产生的分解气体被捕集和浓缩在 PDMS 的吸附材料上，然后将该满载的吸附材料自动输送到热脱附设备中进行解吸和 GC-MS 分析。

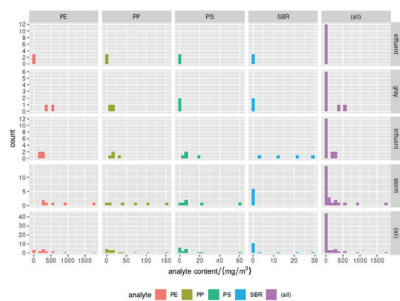
文献来源: Appl. Res. 2023;e202200078.
<https://doi.org/10.1002/appl.202200078>

使用聚合物标记物进行常规筛选的聚合物一览，用于定量和检测限 (LOD)

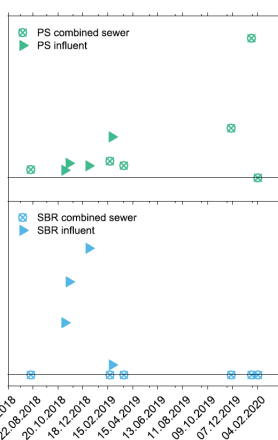
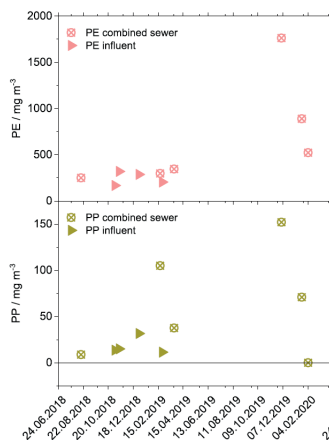
Polymer	Polymer marker	Name	Structural formula	m/z	LOD μg
Polyethylene (PE)	Peak shape — PE m/z 81	1,14-Pentadecadiene	<chem>C=CC=CCCCCCCCCCC</chem>	81, 55, 95	2.2
Polypropylene (PP)	Peak shape — PP m/z 111	2,4,6,8-Tetramethyl-undec-10-en	<chem>CC(C)=CC(C)C(C)C(C)C(C)C(C)C(C)C(C)C</chem>	111, 69, 154	0.14
Polystyrene (PS)	Peak shape — PS m/z 91	2,4-Diphenyl-1-buten	<chem>C=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	91, 130, 104, 208	0.08
Polyethylene terephthalate (PET)	Peak shape — PET m/z 105	Ethylbenzoate	<chem>CCOC(=O)c1ccccc1</chem>	105, 77, 122, 150	0.24
Styrene-Butadiene Rubber (SBR)	Peak shape — SBR m/z 104	Cyclohexenyl-benzen	<chem>C1=CC=CC=C1C2=CC=CC=C2</chem>	104, 158	0.06
Polyamid 6 (PA)	Peak shape — PA m/z 113	Caprolactam	<chem>O=C1NCCCCC1</chem>	113, 85, 55	0.24
Acrylate	Peak shape — Acrylate m/z 69	Acrylate	<chem>CC(=O)OC</chem>	69, 100, 41	0.12



在不同采样位置发现的总聚合物质量的变化



列中不同分析物和行中采样位置的所遇到分析物含量的直方图。Storm 表示合流下水道，all 分别是分析物和采样位置的边际分布。



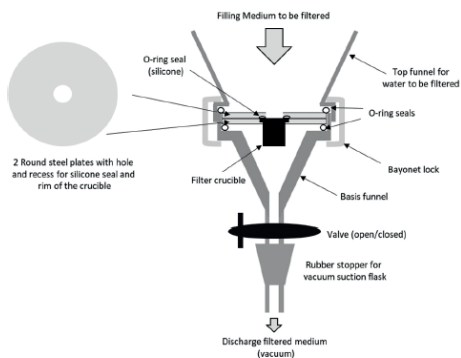
2018-2020检测到的物质出现频率及次数，针对较多采样记录的地点进行了比较，即合流下水道与污水处理厂的进水泵。在所收集的样本中，合流下水道所占的样本数量居首位。

水样中微塑料的高效收集与检测

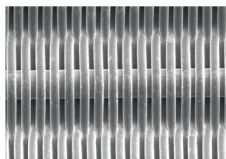
食品中的微塑料，例如塑料瓶中的饮料，是公众高度关注的问题。现有的分析方法侧重于颗粒数量的测定，需要精细的采样工具、实验室基础设施和通常耗时的成像检测方法。

德国联邦材料研究所的Braun博士及其团队，使用微过滤坩埚采样，通过热萃取热脱附气相色谱质谱(TED-GC-MS)直接测定坩埚样品中的微塑料的质量含量。自动检测样品能够对塑料瓶装饮料中直径小至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的微粒(MP)进行分析，总分析时间（包括采样和检测）不足3小时，从而实现了这种综合性和多种常规分析的样品处理。

此法确定了饮料瓶中样品的微塑料含量低于 $0.01\text{ }\mu\text{g/L}$ 至 $2\text{ }\mu\text{g/L}$ ，具体取决于塑料瓶的类型。与环境样品类似，对于各种测量的重复性和多次测定对于对样品进行有效评估至关重要。对可乐等其他样品的筛查（仅基于单次测量）显示，一次性及多用途塑料瓶中的MP污染分别为 $0.8\text{ }\mu\text{g/L}$ 和 $1.9\text{ }\mu\text{g/L}$ 。



带过滤器的过滤装置示意图



高度为 10 mm 的智能过滤坩埚的光学图片（左）和具有 $13\text{ }\mu\text{m}$ 细纬丝的过滤材料的电子显微镜成像

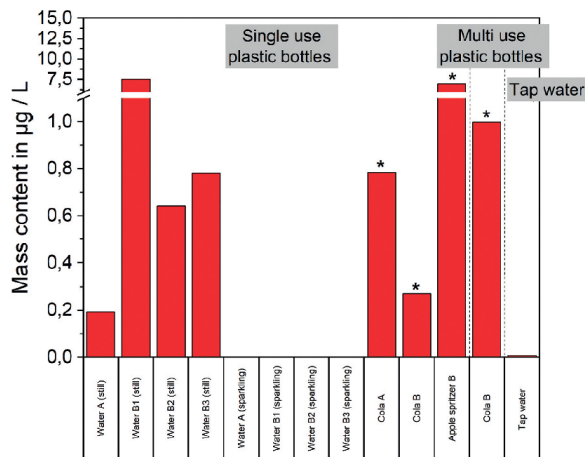
文献来源: FOOD ADDITIVES & CONTAMINANTS: PART A
2021, VOL. 38, NO. 4, 691 – 700
<https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1889042>

不同饮料所选择的瓶子的概述

Bottle sort	Beverage	Descriptions and composition of bottle/screw cap (ATR-FTIR)	Number of bottles and dimension
Single use plastic bottles	Water A (still)		6 x 1.5 L
	Water B1 (still)	PET/PE (blue coloured)	6 x 1.5 L
	Water B2 (still)		
	Water B3 (still)		
	Water A (sparkling)		6 x 1.5 L
	Water B1 (sparkling)	PET/PE (red coloured)	6 x 1.5 L
	Water B2 (sparkling)		
	Water B3 (sparkling)		
	Cola A		6 x 1.5 L
	Cola B	PET/PE (red coloured)	6 x 1.5 L
Multi use plastic bottle	Apple spritzer B	PET/PE (red coloured)	18 x 0.5 L
	Cola B	PET/PP (red coloured) with inner PE (transparent) seal	9 x 1 L
Glass bottles	Water B (still)	Metal screw cap with inner SBR seal (white coloured)	9 x 1 L
	Water B (sparkling)	Metal screw cap with inner SBR seal (white coloured)	9 x 1 L
Tap water A			4 x 5 L

不同样品的微塑料结果一览 (括号中 LOD 以下的信号)

Bottle	Beverage	Mass in crucible/mg	MP mass absolute/ μ g				
			PE	PP	PS	PET	PA
Single use plastic bottles	Water A (still)		(0.493)		(0.002)	1.738	
	Water B1 (still)	0.21	13.039		(0.053)	54.30	
	Water B2 (still)	0.16				1.924	
	Water B3 (still)	0.23			(0.177)	2.341	
	Water A (sparkling)					(0.002)	
	Water B1 (sparkling)	0.20			(0.036)		
	Water B2 (sparkling)	0.29					
	Water B3 (sparkling)	0.21			(0.078)		
	Cola A	0.12			(0.004)	7.034	
	Cola B	0.28	703		0.565	0.810	
Multi use plastic bottles	Apple spritzer B	1.12	3.271		(0.067)	41.386	
	Cola B	0.42		14.039	(0.054)	2.992	0.165
Glass bottles	Water B (still)	0.50	63.087		1.009	0.900	
	Water B (sparkling)	0.39	50.326		0.259		
Tap water		0.35			0.161		0.234 (0.057)



* only PET content due to insufficient polymer marker

微塑料质量含量的总和, 在不同样品中以1 L 标准化



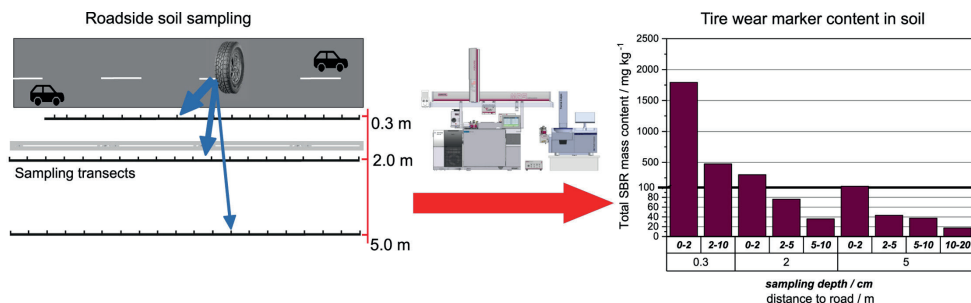
文献下载二维码

土壤样品中轮胎磨损标记物的测定

在陆地生态系统中，轮胎磨损（TW）是微塑料的重要来源。研究已经证明，道路排放的颗粒物能影响到距离道路100米内的邻近区域。本文首次利用热萃取解吸气相色谱-质谱联用仪（TED-GC-MS）检测丁苯橡胶（SBR）的热分解产物，以确定土壤样品中的轮胎磨损情况，无需额外富集。研究还发现，锌含量可以作为轮胎磨损的元素标志。

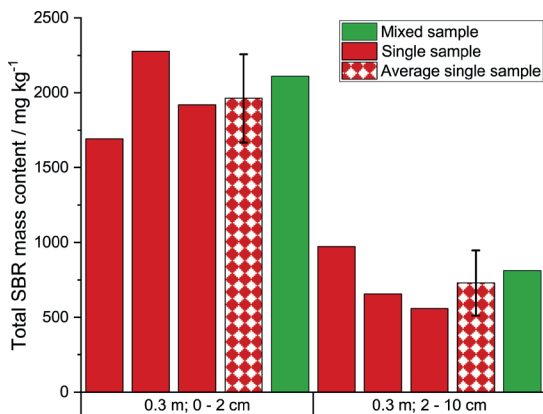
本研究中的混合土壤样品是在德国高速公路沿线，距离道路0.3米、2.0米和5.0米的三个横断面采集的，采样深度分别为0-2厘米、2-5厘米、5-10厘米和10-20厘米。分析了四种细颗粒物：1000 - 500微米、500 - 100微米、100 - 50微米和小于50微米。根据 SBR 的轮胎磨损含量范围在155至15,898毫克/千克之间，根据锌的轮胎磨损含量范围在413至44,812毫克/千克之间。通过比较 SBR 和锌的各个值，发现 SBR 是更具体的标记。

研究结果表明，大多数轮胎磨损最终出现在2米距离内的表土中。采用的抽样策略能够产生更大区域的代表性数据。所有粒度级分的 SBR 经过四重 TED-GC-MS测定的标准偏差均小于10%。这表明 TED-GC-MS 是一种合适的分析工具，可用于确定土壤样品中的轮胎磨损情况，无需使用有毒化学品、浓缩或特殊样品制备。

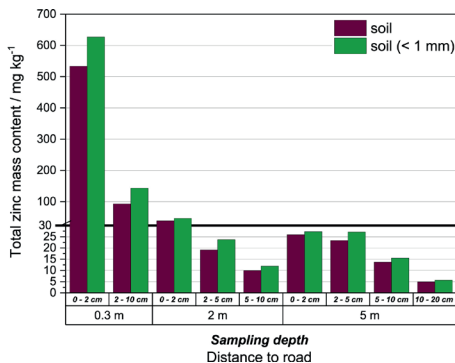
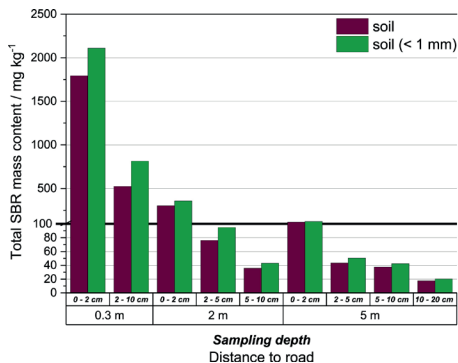


采样地点：德国南部蒂宾根附近 Bundesstraße B27 的 Lee 一侧。观察方向为南

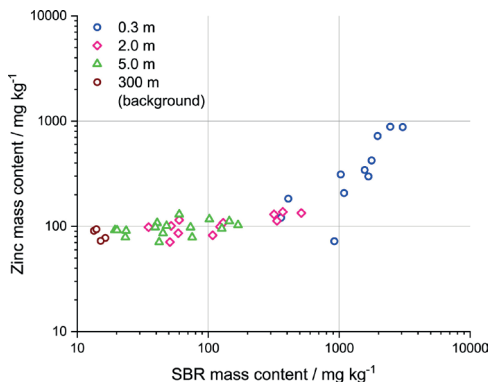
文献来源：Chemosphere 294 (2022) 133653
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133653>.



通过 TED-GC-MS 分析单个样品和混合样品的总 SBR 质量含量的比较。在 0.3 m 横断面的 0、20 和 40 m 处采集单个样本。混合样品由十个单一样品组成。误差条显示三个单个样品中总含量的标准偏差。



在完整土壤或土壤的路边土壤样品中，通过 TED-GC/MS 检测到的总 SBR 质量含量（左）和通过 ICP-OES 检测到的总锌质量含量（右）<1毫米。



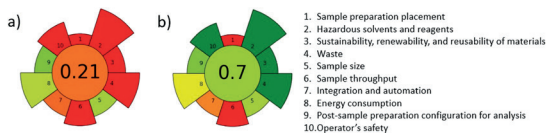
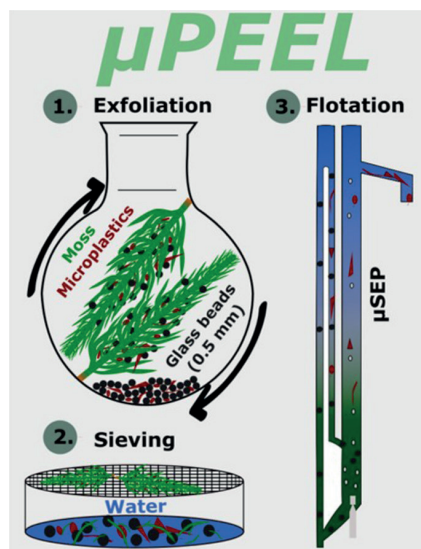
文献下载二维码

显示不同距离下所有细粒部分和深度的路边土壤样品中 SBR 和锌质量含量的相关性。不减去背景值

苔藓中大气沉积微塑料的测定

微塑料在大气污染研究界是一个崭新而热门的课题。不过，关于在大气中采集微塑料的策略还没有形成统一标准，其制定通常依据研究的具体科学目的。目前，一些研究团队正致力于探究苔藓中大气沉降的微塑料，这主要是因为苔藓能作为监测其他大气污染物质，比如重金属、氮和持久性有机污染物的生物指示器。在探讨大气微塑料时，大多数研究主要关注的是微塑料的数量和形态，而对于其聚合物质量的研究却相对缺乏。然而，要评估大气中传播的微塑料对环境可能产生的影响，我们需要基于粒子和质量的数据。

为此，本研究介绍了新的样品制备方法的发展与评估，该方法通过热萃取解吸-气相色谱-质谱（TED-GC-MS）和拉曼显微光谱（ μ Raman）两种分析技术，用于测定苔藓中的微塑料含量。

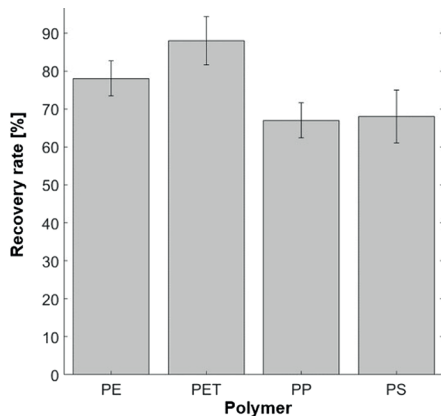
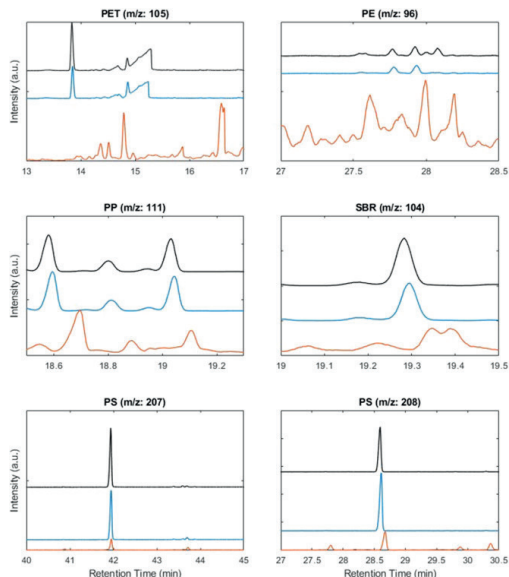


所示为使用 AGREEprep 的绿色度评估结果。图中所示为 (a) 芬顿消化和 (b) μ PEEL 方法作为样品制备方法的结果象形图

在这项研究中，开发了一种新的样品制备方法（ μ PEEL），包括三个主要步骤（详细描述请参考原文）：

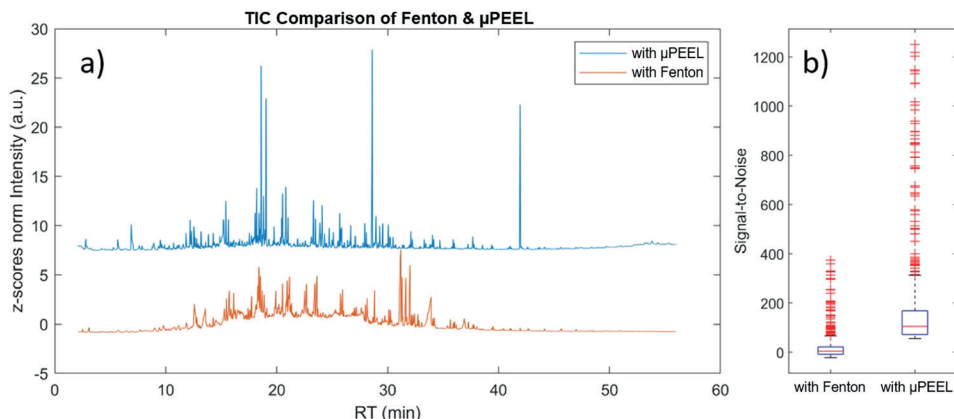
- (1) 苔藓表面微塑料的脱落
- (2) 剥离样品的筛分
- (3) 使用疏水性水/空气富集池 μ SEP 通过浮选分离微塑料

文献来源：Green Analytical Chemistry 7 (2023) 100078
<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2023.100078>



对所研究的每种聚合物进行 TED-GC-MS 分析的提取离子色谱图 (EIC) (PET m/z: 105、PE m/z: 96、PP m/z: 111、SBR m/z: 104)、PS m/z: 208 和 207)，比较使用 μ PEEL 方法 (蓝色色谱图) 和使用芬顿消化 (橙色色谱图) 所得到的数据质量。此外，还显示了质量控制样品的色谱图 (对不含基质的聚合物进行分析，黑色色谱图) 用于比较目的。

使用 TED-GC-MS 进行回收率实验的结果 ($n=3$)。样品制备采用了新开发的 μ PEEL 方法。测定了聚合物聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和聚苯乙烯 (PS) 的回收率。



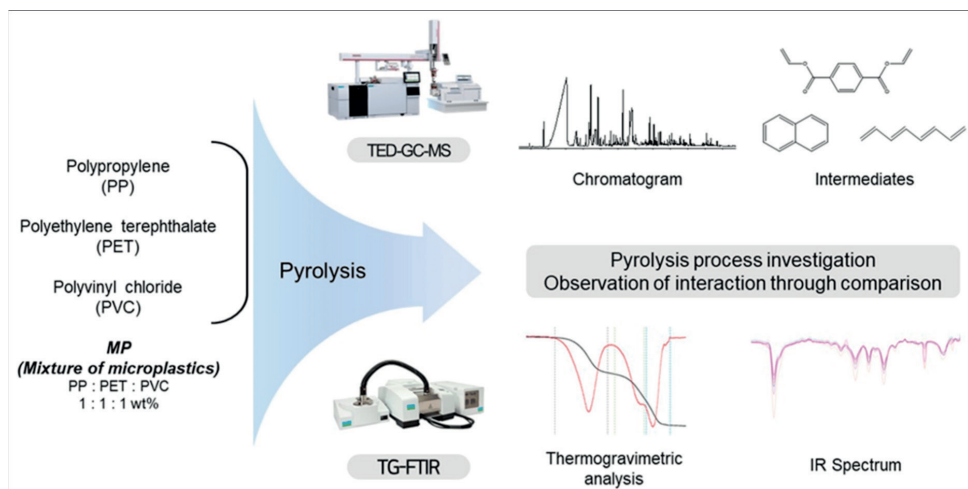
上图显示了使用 μ PEEL 方法 (上/蓝色) 进行样品制备并使用 Fenton 试剂进行氧化消化 (下/橙色) 后获得的标准化总离子色谱图 (TIC)。样品制备后，向样品中掺入大致相同质量的聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯 (PE) 和丁苯橡胶 (SBR)。使用 TED-GC-MS 进行测量。图中(b) 比较了两种方法的信噪比 (S/N)。信噪比的计算方法为信号除以导出的归一化数据的四分位数间距。考虑了信噪比数据的上5%，因为这些数据描述了高概率的峰。



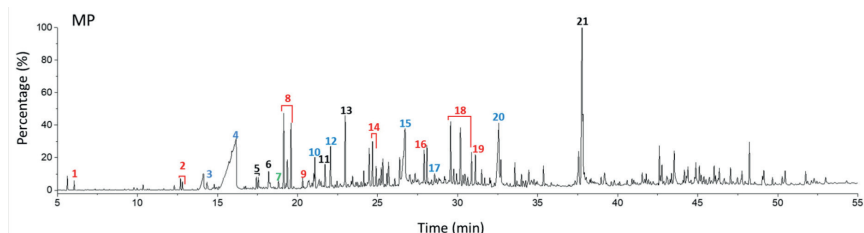
文献下载二维码

使用 TG-FTIR 和 TED-GC-MS 分析混合微塑料

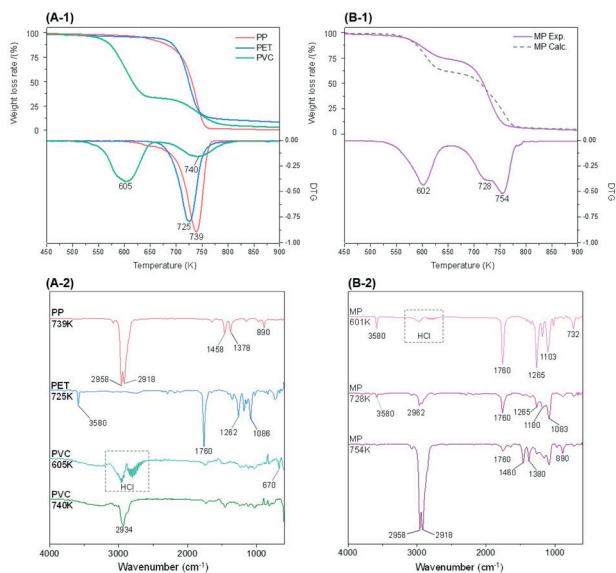
本研究聚焦于微塑料的识别、特性分析以及量化技术的研究。这些微塑料由于其独特的结构，能够被明确地鉴定。在各种塑料样品中，聚合物通常是由不同单一聚合物的混合物构成，针对混合样品的热解特性研究还相对较少。在本研究中，采用了热重分析（TG）与傅立叶变换红外光谱（FTIR）以及气质联用（TED-GC-MS）两种分析方法相结合，对聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）以及聚氯乙烯（PVC）的单独和混合样品的热降解过程进行了评估。研究发现，主要的化学反应是与氯分子结合的对苯二甲酸的挥发。还观察到，与烯烃支化相关的乙烯基酯官能团和芳烃中间体的数量有所减少。由于 PET 和 PVC 中含有的芳香族化合物，炭化物的形成量有所增加。同时，由于热解过程中的共同挥发物，研究中使用的所有聚合物的总量可能被低估。TG-FTIR 和 TED-GC-MS 这两种方法在识别混合微塑料方面显示出各自的优势。



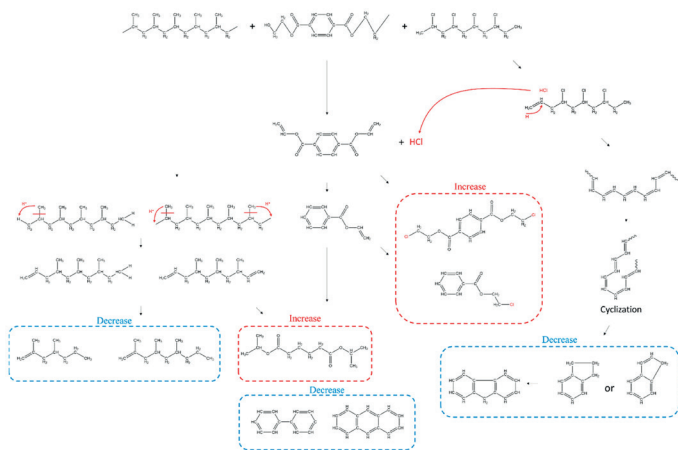
两种仪器研究微塑料（PP、PET、PVC及聚合物混合物）热解过程的对比实验方法示意图



微塑料的TED-GC-MS色谱图。数字的颜色表示来源：红色：PP，蓝色：PET，绿色：PVC，黑色：微塑料的热降解化合物中新出现的化合物



(A-1) PP、PET、PVC 的热裂解的 TG、DTG 曲线；(A-2) PP、PET 和 PVC 的独立 FTIR 光谱；(B-1) MP 的 TG、DTG 曲线；(B-2) 微塑料各温度峰的 FTIR 光谱



从微塑料的热解过程中推断出的一些热解化合物的出现概述

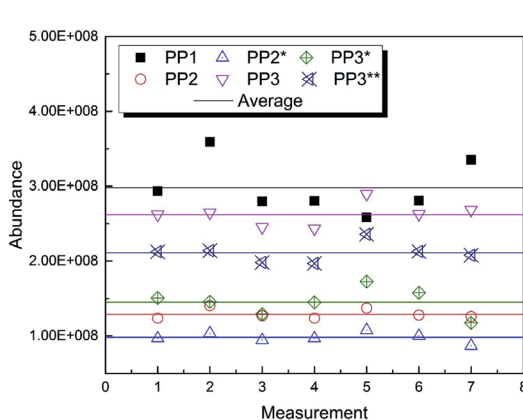
文献来源: Polymers 2023, 15, 241.
<https://doi.org/10.3390/polym15010241>



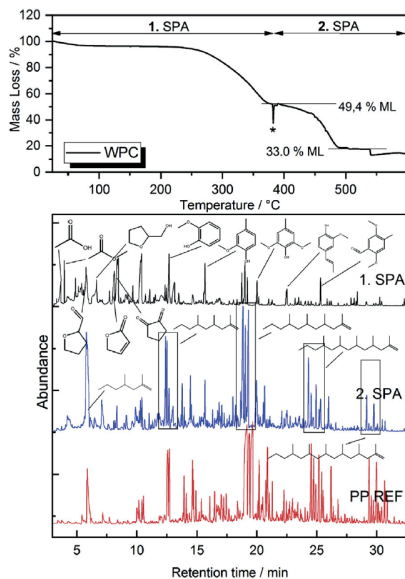
文献下载二维码

全面表征聚合物及其降解产物

自动化 TED-GC-MS 代表了一种用于综合聚合物分析的新型灵活多功能方法。以前只能通过多种独立分析方法的组合才能实现类似的聚合物表征。这通过关注材料分析和识别中的实际挑战的三个例子来证明：第一个是木塑复合材料的分析，其中聚合物和生物聚合物（木材）的分解过程可以通过使用顺序吸附器的分级收集来清楚地区分。其次，通过与参考材料比较来确定未知聚烯烃共混物的重量浓度，从而显示快速定量应用。此外，环境样品中微塑料浓度的测定正成为日益重要的分析必需品。事实证明，TED-GC-MS 校准曲线对于最重要的微塑料前体表现出良好的线性，甚至可以成功分析复杂的基质材料（悬浮颗粒物）。



对于六个选定的降解产物峰，将重复性的积分结果归一化为样品质量。平均值显示为一条直线。

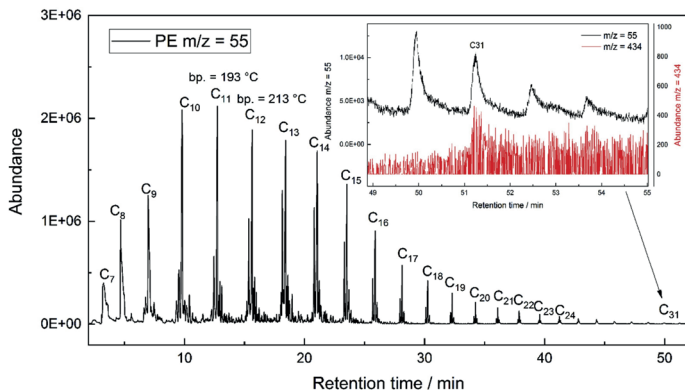


上图：木塑复合材料样品在 25 至 600°C 氮气环境下、10°C/min 下测量的质量损失曲线；标明了不同固相吸附器（SPA）上收集分解产物的温度范围；TGA 响应中标有 * 的峰源自固相吸附器的变化。底部：标有特征化合物的 SPA 的 TED 色谱图与纯 PP 的参考色谱图进行比较。

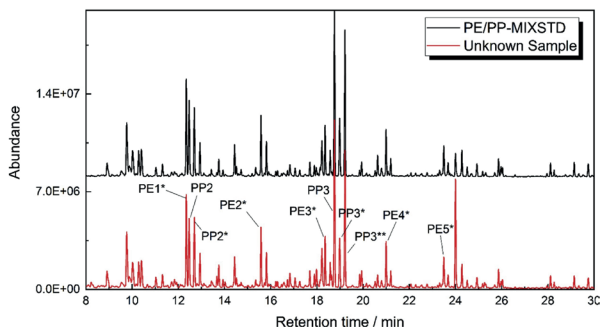


文献下载二维码

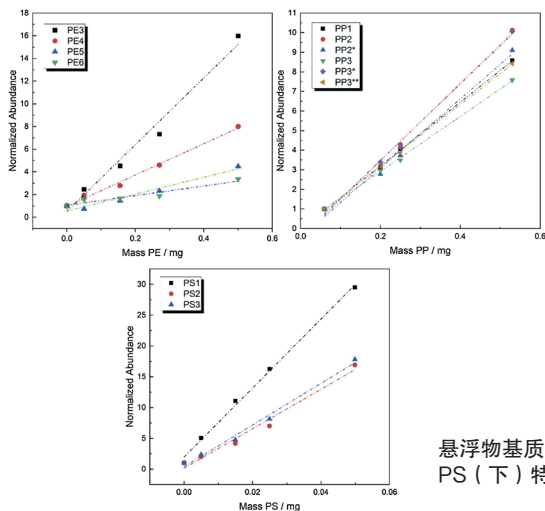
文献来源：J. Chrom. A., 1592 (2019), 133 – 142
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.033>



纯 PE 的 TED 色谱图 (m/z = 55), 放大了三十碳烯 (C₃₁H₆₂; MW = 434.8) 保留时间附近的区域, 并覆盖了 m/z = 434 的质量碎片离子



PE/PP 混合物参考样品的 TED 色谱图 (上) 和未知样品的色谱图 (下); 标记了 PE 和 PP 的特定峰, 用于确定重量比。

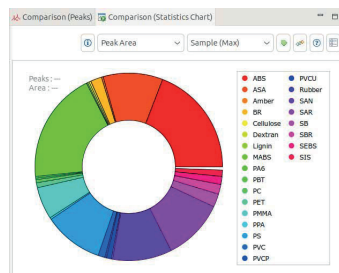
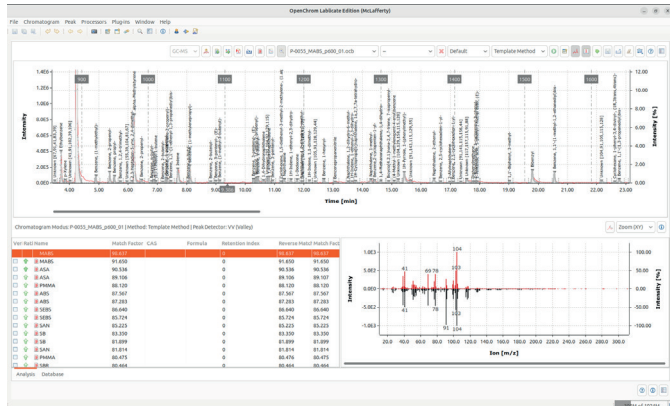
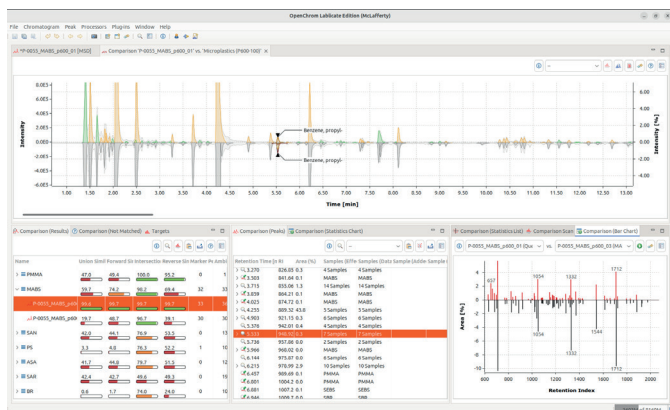


PP3** 的回归系数达到了 0.9994, PS1 为 0.9951, 而 PE4 也有 0.9910, 这些系数都非常理想。因此, 利用类似的基质对未知样品进行分析是可行的。化合物的检测限 (LOD) 是利用 chemstation 软件, 在信噪比为 6 的条件下估算出来的。PP 的 LOD 大约是 1 μg, PS 的 LOD 约为 0.2 μg, 而 PE 的 LOD 则大约在 10 μg 左右。

悬浮物基质 (SPM) 中 PE (左上)、PP (右上) 和 PS (下) 特定降解化合物的线性回归。

热裂解分析软件 & 数据库

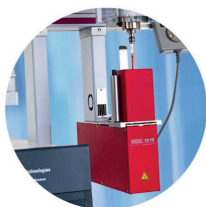
GERSTEL 还提供特有的热裂解软件兼数据库 ChromIdent®，这是一种新型的基于峰值列表的数据库。适用于处理和对比复杂的GC-MS热裂解数据。软件收集了几百种聚合物的热裂解图谱，并且通过两种裂解温度获得（600℃ 或550℃）外加智能梯度热裂解 SRP。客户也可以根据自己样品情况，建立自己的数据库。ChromIdent®使客户能够根据参考色谱图数据库快速识别样品。它是强大的色谱数据系统 OpenChrom® 的附加组件。灵活的预处理管道可用于准备样本或创建要存储在用户特定数据库中的参考。结合强大的反卷积和峰识别功能，可以可靠地识别纯样品甚至混合样品。在分析微塑料或香气特征等复杂样品时，这种方法很有效。



GERSTEL 热脱附解决方案

GERSTEL 不仅提供热裂解解决方案，更是旨在提供灵活全面的热脱附解决方案

- 无阀无传输线设计，保证最高回收率和最低残留
- 灵活精确的程序升温程序
- 占地极小、灵活、稳定、维护简单
- 适合各种样品（固体、液体、气体）
- 全面的无溶剂萃取富集技术（吸附管、SPME、SBSE、TF-SBSE）
- 从热脱附到热裂解，全面的升温范围（10 -1000°C）
- 可升级动态顶空、嗅闻、自动化样品制备



顶空&动态顶空



SPME



热脱附&热萃取



TF-SBSE & SBSE

多种无溶剂萃取技术，

绿色高效的萃取与富集

- 自动化液液萃取 LLE
- 固相微萃取 SPME
- 搅拌棒吸附萃取 SBSE
- 薄膜-固相微萃取 TF - SPME
- 顶空 HS
- 动态顶空 DHS

全面的进样技术

- 液体进样
- 顶空进样
- 热脱附、热裂解进样

气相色谱-嗅闻技术 GC-O，
助力分子感官科学

- 嗅觉检测口（ODP）

风味物质数据库，
收录超过10000个化合物

- Aroma Office 2D

GERSTEL

MAKING LABS WORK

关于我们

GERSTEL是一家在全球范围内享有盛誉的公司，专注于自动化样品前处理、自动进样、热脱附以及感官嗅闻设配的研发与生产。自1967成立以来，GERSTEL 一直致力于为实验室提供精密仪器设备，以确保客户在 GC/MS 和 LC/MS 自动化样品前处理以及自动进样领域的需求得到专业而可靠的解决方案。公司总部在德国，在中国、美国、瑞士、日本、新加坡等地分公司分别设立多个应用实验室，并且在全球80多个国家有专业的经销商。

GERSTEL为您提供全面的自动化解决方案：从各种现代化无溶剂的萃取技术，到高效无歧视的进样技术，再到风味化合物的气味鉴定，风味物质数据库，以及高阶的中心切割多维气相色谱技术以及全自动馏分收集。我们还为您提供多种自动化样品制备技术，如自动配标、蒸发浓缩、高效振荡混合、小型化液液萃取，在线衍生、孵育、超声分散等。以此同时，我们开发的整体解决方案如三氯丙醇 3-MCPD、矿物油 MOSH-MOAH、全氟化合物 PFAS、微塑料等，也受到全世界客户的青睐。



自动化离线样品前处理解决方案



自动化在线样品前处理解决方案

GERSTEL

MAKING LABS WORK

哲斯泰（上海）贸易有限公司

上海市金海市1000号56幢206室

电话：021-50719398

邮箱：china@gerstel.com



欢迎关注我们

www.gerstel.com



Subject to change. GERSTEL®, GRAPHPACK®, TWISTER® and TWICESTER® are registered trademarks of GERSTEL GmbH & Co. KG. Copyright by GERSTEL GmbH & Co. KG.

Agilent® is a registered trademark of Agilent Technologies, Inc.



Agilent Technologies
Premier Solution Partner