

## 使用单颗粒 (sp)ICP-MS 实现聚苯乙烯微塑料的粒径分析

通过使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 监测  $^{13}\text{C}$ ，研究在可控环境中的紫外降解过程中的微塑料颗粒变化



### 作者

黄宇雄<sup>1</sup>，刘子毅<sup>1</sup>，  
严冬<sup>2</sup>，董硕飞<sup>2</sup>

1. 清华大学深圳国际研究生院，  
中国深圳，518055
2. 安捷伦科技（中国）有限公司，  
中国北京，100102

### 简介

许多日常用品，如包装材料、储存和食品容器、电子产品、玩具和纺织品都含有塑料。从 20 世纪 50 年代开始，塑料成为一种经济高效的材料，但来自消费品、工业、农业等方面的大量废弃的塑料制品污染了环境。由于塑料无法完全降解，通常会碎裂，从而产生毫米到纳米粒径范围的颗粒，塑料污染和被塑料污染的水体逐渐成为令人担忧的问题。粒径介于 5 mm 至 1  $\mu\text{m}$  之间的颗粒通常称为微塑料 (MP)，小于 1  $\mu\text{m}$  的颗粒称为纳米塑料 (NP)。我们需要可靠的颗粒数和粒径分析方法来帮助了解微塑料带来的所有风险。同时世界各地公众对水、土壤、空气和食品的塑料污染问题的认识正在提高<sup>[1]</sup>。鉴于塑料污染的规模和关于塑料污染物行为的认识不足，需要更多的研究来了解塑料颗粒对生态系统和人类健康的威胁。

为研究 MP 和 NP 的迁移转化，已经开发了各种方法来采集和分析塑料颗粒的粒径、数量和材料类型。大多数关于复杂环境和生物介质中 MP 的研究都集中在较大粒径的颗粒上，而用于表征 5  $\mu\text{m}$  以下 MP 的微塑料分析方法较少<sup>[2]</sup>。

单颗粒 (sp)ICP-MS 广泛用于金属纳米颗粒的研究<sup>[3]</sup>，也可用于定量分析 MP 和 NP 数量和粒径。研究人员已经使用 spICP-MS 在亚微米粒径尺度下定量分析了人工合成包被金的 MP 的粒径和颗粒数量浓度<sup>[4, 5]</sup>。然而，该方法基于对 Au 涂层的间接分析，需要多个步骤的样品前处理。最近的研究表明，spICP-MS 可以通过监测  $^{13}\text{C}$  定量分析聚苯乙烯 MP 粒径和颗粒数量浓度<sup>[6-8]</sup>。该方法是在受控研究环境中研究 MP 的一种有前景的方法。

在本研究中，我们进一步开发了 spICP-MS 方法，通过监测  $^{13}\text{C}$  信号，定量分析在实验室模拟环境中的紫外降解聚苯乙烯 MP 的颗粒数和粒径。

## 实验部分

### 材料与样品前处理

在这项研究中，将聚苯乙烯 (PS) 微球用作 MP 进行分析。两种 PS 微球悬浊液 (球形，重量比 10.0%)，一种粒径 800 nm (部件号：PL6008-4101；认证平均粒径：805 nm)，另一种粒径 1000 nm (部件号：PL6010-4101；认证平均粒径：1024 nm)，均来自安捷伦。含有三种不同粒径的 PS (球形，1.8  $\mu\text{m}$ ，3  $\mu\text{m}$  和 5  $\mu\text{m}$ ) 的微球粉末购自 Tesulang Inc. (中国广东)。通过扫描电子显微镜 (SEM，日立 SU8010，日本) 测量了这三种 PS 微球粉末的平均直径，分别为  $1.82 \pm 0.11 \mu\text{m}$ 、 $2.97 \pm 0.19 \mu\text{m}$  和  $4.96 \pm 0.14 \mu\text{m}$ ，如图 1 所示。配制所有 MP 悬浊液样品和/或用去离子水 (DIW) 稀释至 2–50 mg/L (取决于 MP 粒径) 的浓度范围，然后进行分析。

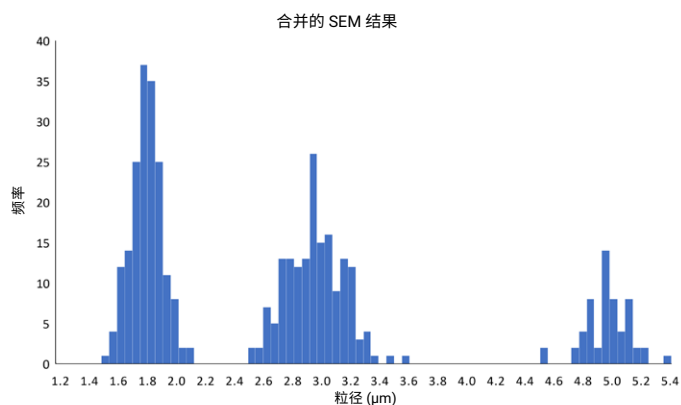


图 1. 本研究使用的三种微球粉末的合并 SEM 结果。每种粉末测得的 PS 粒径分别为  $1.82 \pm 0.11 \mu\text{m}$  ( $n=175$ )、 $2.97 \pm 0.19 \mu\text{m}$  ( $n=168$ ) 和  $4.96 \pm 0.14 \mu\text{m}$  ( $n=55$ )

### 仪器

spICP-MS 方法使用 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS (ICP-MS/MS)。进样系统包括具有 1.0 mm 内径中心管的石英炬管 (部件号：G3280-80081)、标准石英雾化室、标准玻璃同心雾化器和镍尖接口锥。使用内径 0.51 mm 的 PTFE 管线 (部件号：8003-0689) 通过自提升将样品引入 ICP-MS。8900 包括两个四极杆 Q1 和 Q2，位于 ORS<sup>4</sup> 碰撞/反应池 (CRC) 的两侧，可实现 MS/MS 操作模式。在这项研究中，使用 MS/MS，将 Q1 和 Q2 均设置为  $m/z = 13$ ，在无气体模式下测定  $^{13}\text{C}$ 。上述操作条件提供了更好的信噪比 (S/N) 和更低的粒径检测限，原因可能是在 MS/MS 模式下消除了  $^{12}\text{C}$  的峰拖尾重叠的干扰。表 1 列出了典型的仪器操作参数。Agilent ICP-MS MassHunter 软件 5.1 版中的单颗粒模块被用于数据采集、校准、计算样品中的颗粒数、浓度和粒径分布。

表 1. 用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 进行聚苯乙烯微塑料 spICP-MS 分析的典型仪器参数和采集设置

参数	设置
RF 功率 (W)	1600
采样深度 (mm)	6.0
雾化器气体流速 (L/min)	0.78
动能歧视电压 (V)	5
样品进样流速 (mL/min)	0.08
Q1 → Q2 质量 (m/z)	13 → 13
积分时间 (ms)	0.1
采集时间 (s)	60

### 紫外降解处理过程

为研究 MP 的紫外降解过程，在石英烧杯中使用去离子水通过多步稀释制备 10 mg/L 的 PS MP (5 μm) 的悬浊液。使用玻璃搅拌器、超声分散、涡旋等方法混匀悬浊液，确保 MP 均匀分散。使用 36 W 紫外灯 (CNLIGHT, 中国) 进行 MP 的紫外光降解，如图 2 所示。在实验过程中，通过搅拌确保 MP 良好地分散在悬浊液中 (没有 MP 附着在烧杯壁上的迹象)。在 0、12、16 和 20 小时后用玻璃移液器收集紫外降解的 MP。采用 spICP-MS 方法分析样品。

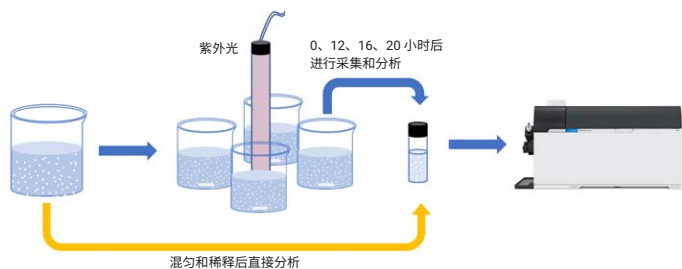


图 2. 实验工作流程图示

### 结果与讨论

使用 8900 ICP-MS/MS 在 spICP-MS 模式下运行，确定样品中 PS MP 的粒径和颗粒数量浓度。<sup>13</sup>C 信号强度与 PS MP 的粒径有关，采集时间内的峰的个数用以计算 MP 的颗粒数量浓度。

### 确定 PS MP 的粒径和粒径分布

使用 spICP-MS 方法通过监测 <sup>13</sup>C 确定各种 PS MP 悬浊液 (即 0.8 μm、1 μm、1.8 μm、3 μm 和 5 μm) 的粒径分布。如图 3 所示，绘图显示每种 PS MP 悬浊液的平均信号强度值 (每秒计数, CPS) 与 MP 的体积 (视为固体球体) 的关系。5 种粒径的悬浊液结果呈现良好的线性关系 ( $R^2 = 0.9999$ )，表明该方法具有分析 0.8–5 μm 的 PS MP 粒径的较宽的适用范围。

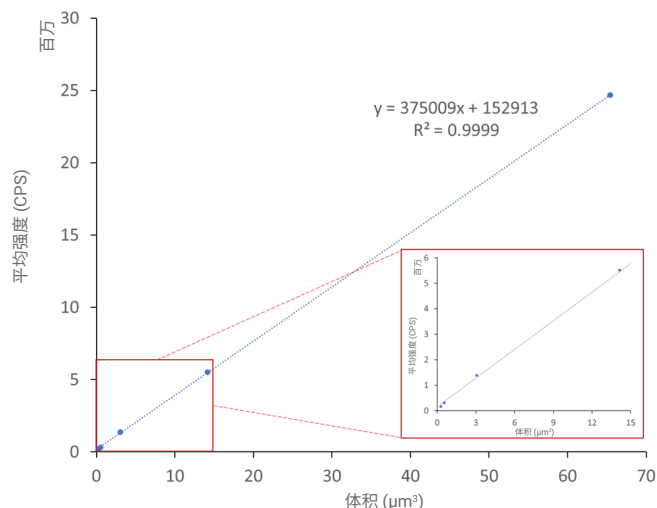


图 3. 由 spICP-MS 确定的 PS MP 粒径的校准曲线。使用平均信号强度 (CPS) 与颗粒体积 (μm³) 进行绘制。数据来自表 2

将 1.8 μm、3 μm 和 5 μm PS MP 混合，质量比为 1:4.6:20.1，用 spICP-MS 进行分析。通过每种被测定的颗粒的 CPS 结果和校准曲线计算粒径数据。如图 4 所示，结果与 SEM 成像在测试粒径范围内获得的粒径分布结果非常吻合。

0.8 μm 和 1 μm PS MP 的粒径分布同样基于图 3 所示的 spICP-MS 校准曲线计算得出。平均粒径分别为  $0.86 \pm 0.11 \mu\text{m}$  和  $1.03 \pm 0.18 \mu\text{m}$ ，在 PS 微球悬浊液的标称值范围内。结果表明，spICP-MS 方法可以为 PS MP 提供准确的粒径分布数据。

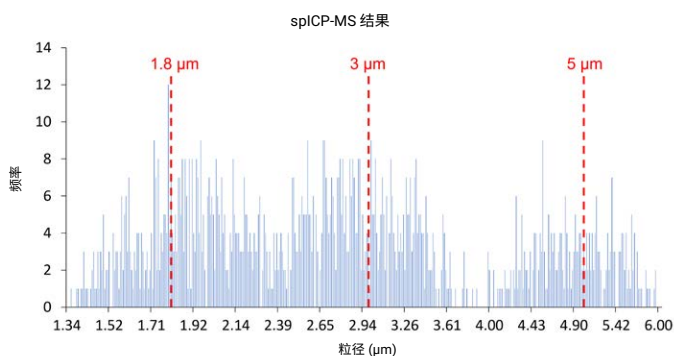


图 4. 三种粒径的混合 PS 微球粉末的 spICP-MS 分析结果

雾化效率计算：需要使用雾化效率 ( $\eta_{neb}$ ) 计算未知样品中颗粒的数量浓度。在本文中，根据公式 1 计算 PS MP 的  $\eta_{neb}$

$$\eta_{neb} = \frac{N_p}{C_{prepared} \times v \times T} \quad (\text{公式 1})$$

其中  $N_p$  是采集时间内检测到的颗粒数。 $C_{prepared}$  是为 spICP-MS 分析制备的悬浊液的颗粒数量浓度 (颗粒数/L)， $v$  是样品进样流速 (L/s)， $T$  是总采集时间 (s)。

计算结果表明，各种 PS MP 混悬液的雾化效率在 0.5%–1.9% 之间。如表 2 显示，颗粒粒径越大， $\eta_{neb}$  值越小。

颗粒数量浓度检测限计算：根据公式 2 计算颗粒数量浓度检测限 (LOD, 颗粒数/L)。

$$LOD = 3 \times \frac{1}{\eta_{neb} \times v \times T} \quad (\text{公式 2})$$

其中  $\eta_{neb}$  是雾化效率， $v$  是样品进样流速 (L/s)， $T$  是总采集时间 (s)。

使用公式 2，spICP-MS 方法的颗粒数 LOD 在  $2.0 \times 10^6$  至  $6.9 \times 10^6$  颗粒数/L 范围内，具体取决于 MP 的粒径。

雾化效率随 MP 粒径变化显著。因此，在计算未知样品中 MP 的浓度数量时，应根据不同的粒径范围 (即  $>3 \mu\text{m}$ ， $1.8\text{--}3 \mu\text{m}$  和  $0.8\text{--}1.8 \mu\text{m}$ ) 使用  $\eta_{neb}$ ，以便此方法能够更好地估计 MP 的颗粒数量浓度。

表 2. 用于分析 5 种不同粒径 PS MP 的 spICP-MS 方法的典型雾化效率和平均信号强度

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	雾化效率 (%)	平均信号强度 (CPS)
0.805	1.9	1.67E+05
1.011	1.5	3.07E+05
1.8	0.8	1.39E+06
3	0.8	5.51E+06
5	0.5	2.47E+07

### PS MP 粒径在紫外降解过程中会发生变化

在实验室模拟环境中，使用开发的 spICP-MS 方法定量  $5 \mu\text{m}$  PS MP 颗粒数和粒径，研究了紫外降解的影响。在初步实验中，在紫外线暴露 0、12、16 和 20 小时后采集 MP 样品，并通过 spICP-MS 分析样品。

如图 5 所示，spICP-MS 检测结果清楚地表明，在 20 小时的紫外降解过程中产生了亚微米到微米级粒径的次级 MP。测得的粒径分布表明，通过本方法可以详细追踪 MP 降解的动力学过程。在降解的前 12 h，平均粒径从  $4.9 \mu\text{m}$  下降到  $4.1 \mu\text{m}$ ，并检测到更小粒径 ( $<1.8 \mu\text{m}$ ) 的 MP。16 h 和 20 h 时 MP 粒径分布的变化表明，平均粒径分别降至  $3.3$  和  $2.2 \mu\text{m}$ ，并产生大量  $<1.8 \mu\text{m}$  粒径的 MP。

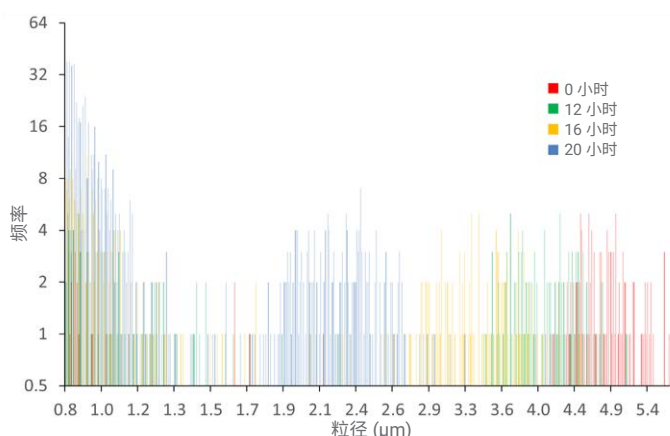


图 5. 0、12、16 和 20 小时的紫外降解实验后 MP 的 spICP-MS 粒径分布结果

为了解 MP 在紫外降解过程中颗粒数量浓度变化的动态过程，通过 spICP-MS 获得了初始粒径为 5 µm 的 MP 颗粒在各个采样时间点的颗粒数量浓度分布（表 3）。在最初的 12 小时内，各个 MP 粒径分段的颗粒数量浓度 (>3 µm, 1.8–3 µm 和 0.8–1.8 µm) 变化不大。16 和 20 小时后，中型 (1.8–3 µm) MP 的颗粒数量浓度显著增加。这一增加与较大粒径 (>3 µm) MP 颗粒数量浓度在 20 小时后下降到  $4.6 \times 10^6$  颗粒数/L 的 LOD 以下相吻合。此外，紫外线暴露 12 至 20 小时后，较小 MP (0.8–1.8 µm) 的颗粒数量浓度从大约  $4.14 \times 10^7$  显著上升至  $3.58 \times 10^8$  颗粒数/L。较小粒径的颗粒增加表明在紫外降解过程中会产生碎裂的次级 MP。

表 3. 紫外降解实验 0、12、16 和 20 小时后的平均颗粒数量浓度结果。颗粒的原始粒径为 5 µm

时间 (h)	颗粒数量浓度 (颗粒数/L)			
	0.8–1.8 µm	1.8–3 µm	>3 µm	总计
0	7.53E+06	<LOD	1.78E+08	1.87E+08
12	4.14E+07	8.48E+06	1.63E+08	2.13E+08
16	6.08E+07	9.09E+07	1.49E+08	3.01E+08
20	3.58E+08	2.13E+08	<LOD	5.74E+08

## 结论

研究使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS 开发了一种微塑料分析方法，通过测量  $^{13}\text{C}$  定量分析微塑料颗粒。单颗粒 (sp)ICP-MS 方法在亚微米 (0.8 µm) 至微米 (5 µm) 级的粒径范围内实现了微塑料粒径和颗粒数量浓度的准确定量。考虑到不同粒径颗粒的雾化效率差别，颗粒数量浓度检测限范围为  $2.0 \times 10^6$  至  $6.9 \times 10^6$  颗粒数/L。

采用 spICP-MS 方法研究了聚苯乙烯 MP 的紫外光加速降解的动力学过程。结果表明，随着时间的推移，聚苯乙烯 MP 明显碎裂，在 20 小时的模拟暴露中产生了大量的纳米和微米级颗粒。

本研究定量了降解对 MP 粒径和颗粒数量浓度的影响。由微塑料的 spICP-MS 分析方法提供的数据可用于估计和预测长期的次级 MP 生成过程和 MP 在环境中的保留状态。这些信息对于评估微塑料和纳米塑料污染对生态系统的毒理学风险有重要的意义。

## 更多信息

有关更多信息，请参见 Ziyi Liu, et al. Quantifying the Dynamics of Polystyrene Microplastics UV-Aging Process. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2022**, 9 (1), 50–56. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00888>.

## 消耗品清单

聚苯乙烯微球悬浊液（球形，重量比 10.0%，粒径 800 nm，部件号：[PL6008-4101](#)）

聚苯乙烯微球悬浊液（球形，重量比 10.0%，粒径 1000 nm，部件号：[PL6010-4101](#)）

具有 1.0 mm 内径中心管的石英炬管（部件号：[G3280-80081](#)）

0.51 mm 内径的 PTFE 管线（部件号：[8003-0689](#)）

## 参考文献

1. K. Kannan and K. Vimalkumar, A Review of Human Exposure to Microplastics and Insights Into Microplastics as Obesogens. *Front. Endocrinol.*, **2021**, 12:724989
2. A.B. Silva, A.S. Bastos, C. I. L. Justino, J. P da Costa, A. C. Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, Microplastics in the Environment: Challenges in Analytical Chemistry – A Review. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1017, 1–19
3. F. Laborda, A. C. Gimenez-Ingalaturre, E. Bolea, J. R. Castillo, Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry as Screening Tool for Detection of Particles. *Spectrochim. Acta, Part B*, **2019**, 159, 105654
4. Y. Lai, L. Dong, Q. Li, P. Li, Z. Hao, S. Yu, J. Liu, Counting Nanoplastics in Environmental Waters by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy after Cloud-Point Extraction and In Situ Labeling of Gold Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, 55, 4783
5. J. Jiménez-Lamana, L. Marigliano, J. Allouche, B. Grassl, J. Szpunar, S. Reynaud, A Novel Strategy for the Detection and Quantification of Nanoplastics by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Anal. Chem.* **2020**, 92 (17), 11664–11672
6. E. Bolea-Fernandez, A. Rua-Ibarz, M. Velimirovic, K. Tirez, F. Vanhaecke, Detection of Microplastics Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Operated in Single-Event Mode. *J. Anal. At. Spectrom.* **2020**, 35 (3), 455–460
7. F. Laborda, C. Trujillo, R. Lobinski, Analysis of Microplastics in Consumer Products by Single Particle-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using the Carbon-13 Isotope. *Talanta* **2021**, 221, 121486
8. R. Gonzalez de Vega, S. Goyen, T. E. Lockwood, P. A. Doble, E. F. Camp, D. Clases. Characterisation of microplastics and unicellular algae in seawater by targeting carbon via single particle and single cell ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*, **2021**, 1174, 338737

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com/chem/8900icp-qqq](http://www.agilent.com/chem/8900icp-qqq)

DE54853577

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。