

ICS 13.060.01

CCS Z16

团体标准

T/LNEMA 002--2023

城市河道中微塑料的测定 傅里叶变换微红外光谱法

Determination of micro plastics in city river
— Fourier transform infrared spectroscopy

2023-08-26 发布

2023-11-01 实施

辽宁省环境监测协会 发布

目 次

前言.....	错误！未定义书签。
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂及配制方法.....	1
6 仪器与设备.....	2
7 样品采集与保存.....	2
8 样品前处理.....	3
9 样品的测定.....	4
10 微塑料丰度计算.....	4
11 质量控制.....	4
12 精密度和准确度.....	4
13 注意事项.....	5
附录 A（资料性）聚合物红外吸收谱带与微塑料定性判别.....	6
附录 B（资料性）微塑料测试记录表.....	9

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规则起草。

本标准由辽宁省沈阳生态环境监测中心提出。

本标准由辽宁省环境监测协会归口。

本标准起草单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心。

本标准参与单位：辽宁省抚顺生态环境监测中心、辽宁省鞍山生态环境监测中心、沈阳市生态环境事务服务铁西分中心、沈阳建筑大学材料工程学院。

本标准主要起草人：杜治舜、孙学斌、许云竹、李元宜、刘兴鑫、郑传军、张淑琴、王帅、高志新、刘首正、王姝欣、付丹丹、赵璐璐、王男、侯乐、周芳名。

本标准在执行过程中的意见或建议反馈至辽宁省生态环境监测学会。

意见反馈联系电话：13842085675

城市河道中微塑料的测定 傅里叶变换微红外光谱法

1 范围

本标准规定了使用傅里叶变换微红外光谱仪对城市河道中微塑料监测的流程和测定方法。

本标准适用于使用傅里叶变换微红外光谱仪测定地表水中微塑料的测定。微塑料粒径测定范围为0.02mm—5mm。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 32198 红外光谱定量分析技术通则

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 城市河道 city river

城市河道是指通常指自然地或人工开挖的流经城市区域范围内的河流段。本标准中城市河道包括城市区域范围内江河，湖泊，运河，沟渠。

3.2 微塑料 micro plastics

颗粒尺寸小于5mm的塑料制品或塑料碎屑。主要包括聚乙烯（Polyethylene，PE）、聚丙烯（Polypropylene，PP）、聚氯乙烯（Polyvinyl Chloride，PVC）、聚苯乙烯（Polystyrene，PS）、尼龙（聚酰胺）（Polyamide，PA）、聚氨酯（polyurethane PE）和聚对苯二甲酸乙二醇酯（Polyethylene Terephthalate，PET）七大类常见聚合物。

3.3 微塑料丰度 abundance of micro plastics

单位水体积中含有微塑料的数量，本标准中以每升水中微塑料个数表征或每立方米水中微塑料个数表示。

3.4 微塑料的形貌 morphological characteristics of MPs

微塑料的形貌主要包括微塑料的颜色和形状。颜色主要可分为红色、黄色、白色、绿色、蓝色、紫色、粉色、灰色、黑色、透明以及其他；形状可分为球形、薄膜、碎片、纤维状。

4 方法原理

本标准使用傅里叶变换微红外光谱仪对城市河道水体中的微塑料进行测定。样品经采集、分离、净化后，目标物被抽滤至滤膜上。首先使用傅里叶变换微红外光谱仪上显微镜观察滤膜上目标物，记录微塑料的形貌并进行统计。小粒径的微塑料颗粒采用傅里叶变换微红外光谱仪进行检测。通过将采集到的目标物微红外光谱图与标准谱图以及聚合物特征谱带对比，从而对目标物进行定性分析。根据分析结果统计微塑料的数量N，再除以采样水体体积L，计算微塑料丰度A。

5 试剂及配制方法

5.1 试剂

5.1.1 过氧化氢溶液（H₂O₂）：浓度为30%的过氧化氢。

5.7.2 氯化钠 (NaCl)：优级纯。

5.1.3 浓硝酸 (HNO₃)：质量分数约为 65%—68%。

5.1.4 七水合硫酸亚铁 (FeSO₄·7H₂O)。

5.1.5 浓硫酸： $\rho=1.84\text{ g/ml}$ 。

注：本标准所用试剂，除特别标注，均使用分析纯试剂。

5.2 试剂配制

5.2.1 超纯水：实验用水均为超纯水或等效纯水，电阻率应达到 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

5.2.2 硫酸亚铁溶液：称取 7.5 g FeSO₄·7H₂O (5.1.4) 于 500ml 高纯水中，再将 3ml 浓硫酸 (5.1.5) 缓慢加入溶液中，摇匀，保存在棕色试剂瓶中备用，现用现配。

5.2.3 硝酸溶液 (20%)：将浓硝酸 (5.1.3) 按照体积比稀释至 20% 的硝酸溶液 (v/v)。

6 仪器与设备

6.1 采样设备

6.1.1 采水器：建议使用体积为 5L 的大体积不锈钢采水器。

6.1.2 拖网：建议使用 Neuston 或 Manta 水体表面拖网，网具孔径为 0.33mm，网末端连接网底管，内置筛绢套，孔径为 0.33 mm。

6.1.3 横向数字流量计：使用前必须先标定。

6.2 提取和保存设备

6.2.1 广口玻璃样品瓶：1000ml。

6.2.2 烘箱。

6.2.3 真空抽滤装置：包括真空泵、抽滤桶和抽滤器。

6.2.4 滤膜：孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水系滤膜。

6.2.5 烧杯和玻璃棒：烧杯体积分别为 250ml 和 500ml。

6.2.6 玻璃培养皿。

6.2.7 无齿不锈钢镊子。

6.2.8 洗瓶：500ml。

6.2.9 铝箔纸。

6.2.10 超声设备：频率 40-60KHz。

6.2.11 不锈钢筛网：不锈钢筛网孔径分别为 0.020mm、0.048mm、0.096mm、0.30mm、2.0mm 和 5.0mm。

6.2.12 漏斗、胶皮连接管、止水夹：漏斗容积为 500 ml，下端接有胶皮连接管。

6.2.13 电热板。

6.2.14 冰箱。

6.2.15 圆环和铁架台。

6.3 分析测定设备

6.3.1 傅里叶变换微红外光谱仪

波数范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，分辨率可达 0.4cm^{-1} ，配有 MCT 检测器以及标准谱图库。

6.3.2 显微成像设备：体视显微镜或景深显微镜。

6.3.3 显微取样针。

6.3.4 载玻片。

6.3.5 双面胶。

7 样品采集与保存

7.1 大体积采样法

采用大体积采水器（6.1.1）采集地表水 30 L，过 0.020 mm 不锈钢标准筛（6.2.11），将筛网上的固体颗粒物用去离子水反冲入 1000 ml 广口玻璃样品瓶（6.2.1）中，同时采集平行样品 2 个，具体采样方法执行 HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范。

7.2 拖网采样法

使用拖网（6.1.2）采样，数字流量计 L（6.1.3）装于网口中央，拖网置于船体的侧边，拖行距离和滤水量可通过流量计（6.1.3）上的读数计算获得。拖网以 2 节船速拖行 10-15 min。每次拖行完毕之后用清水清洗拖网（6.1.2），并将清洗液与网底管的样品一并装进 1000 ml 的玻璃样品瓶（6.2.1）。

7.3 保存方法

样品采集后密封带回实验室，及时进行分析测定。若不能及时分析测定的样品，应置于 4℃ 的冰箱（6.2.14）中，冷藏保存。样品应在 14 天内分析。

8 样品的前处理

8.1 采样样品的过滤

8.1.1 将已采集的 1000 ml 广口玻璃样品瓶（6.2.1）中的样品过 5 mm 不锈钢筛（6.2.11），剔除尺寸大于 5 mm 的固体颗粒物，滤液继续过不同尺寸不锈钢筛网（6.2.11），采样的样品选择最小孔径筛网为 0.020 mm（6.2.11）。

8.1.2 将步骤 8.1.1 中不锈钢筛网上的颗粒物用适量超纯水反冲至 250 ml 烧杯（6.2.5）中，盖好铝箔纸（6.2.9），待处理。

8.2 过滤后样品中有机物的消解

8.2.1 向 8.1.2 中的烧杯中先加入 20 ml 硫酸亚铁溶液（5.2.3），再加入浓度为 30% 过氧化氢（5.1.1），烧杯口盖好铝箔纸，在常温下放置 15 min，若反应剧烈，可向烧杯中加入超纯水或将烧杯置于冰水浴中。

8.2.2 反应在通风橱中进行，待剧烈反应结束后，将 8.2.1 步骤中的样品烧杯转移至电热板（6.2.13）上，湿度控制在 50℃。

8.2.3 视烧杯中样品有机质去除情况，待 8.2.1 步骤的样品烧杯中不再产生气泡后，再次向烧杯中加入 20 ml 30% 过氧化氢（5.1.1）继续消解，重复此步骤 3~4 次，直至无肉眼可见天然有机物。（净化效果写在）

8.2.4 向样品烧杯中加入氯化钠（NaCl）（5.1.2），每 20 ml 溶液中加入 6 g NaCl 以增加溶液密度，用玻璃棒（6.2.5）搅拌，直至 NaCl 溶解。

8.2.5 将 8.2.4 步骤烧杯中的液体转移至夹好止水夹的渥斗（6.2.12）中，用适量超纯水适当冲洗，冲洗液一并转移至漏斗中，用铝箔纸（6.2.9）将漏斗封口，置于铁架台的圆环（6.2.15）上，静置 24 h。（固体状态）

8.3 微塑料颗粒提取

8.3.1 松开止水夹（6.2.12）将 8.2.5 中渥斗（6.2.12）下层沉淀物等杂质从漏斗（6.2.12）的胶皮连接管处排出，上层溶液转移至 500 ml 烧杯（6.2.5）中，并用超纯水（5.2.1）反复冲洗 3 遍，并转移至 250 ml 烧杯（6.2.5）中。

8.3.2 根据对微塑料尺寸的分级要求，将 8.3.1 部分中的上层溶液过目标孔径的不锈钢筛网。采样样品分别过

0.020mm、0.048 mm、0.096 mm、0.30mm 和 2.0 mm 的不锈钢筛网（6.2.11）。

8.3.3 用装有超纯水（5.2.1）的洗瓶（6.2.8）反冲不锈钢筛网，反复冲洗3遍，将不同尺寸的微塑料颗粒收集至 250 ml 烧杯（6.2.5）。

8.3.4 采用真空抽滤装置（6.2.3），将8.3.3中的液体过 0.45 μm 的水系滤膜（6.2.4）。

8.3.5 用无齿不锈钢镊子（6.2.7）将水系滤膜取下置于培养皿（6.2.6）中，放置烘箱（6.2.2）中50℃烘干或自然晾干，待测。

9 样品的测定

9.1 微塑料的分拣和统计

粒径>2mm的微塑料颗粒用肉眼识别，人工分拣；粒径 $\leq$ 2mm的微塑料颗粒借助显微镜进行识别和分拣。将各类分离浮选得到的滤膜置于显微镜下，观察各类微塑料外观及形态等特征，并对样品的尺寸、颜色和形状进行统计。结果记录于附表B中表格内，经测量微塑料颗粒最长一边的长度。

9.2 组分判定

9.2.1 微塑料的定性分析

将肉眼不能识别的目标物放入傅里叶变换微红外光谱仪进行组分判定，操作可参考GB/T 32198 红外光谱定量分析技术通则。

将目标物的红外光谱图与标准谱图联机检索对照，根据匹配度和红外光谱解析结果进行定性分析。若匹配度 $\geq$ 80%，则认为目标物与匹配结果一致。若样品组分复杂，匹配度 $< 80\%$ 且 $\geq 50\%$ ，则需进一步分析红外光谱图中特征峰的位置、数量、形状及其相对强度，与不同种类聚合物的红外光谱特征谱带进行比对，对聚合物进行鉴定，若鉴定结果与匹配结果一致，则匹配结果可信；若不一致，匹配结果无效，以鉴定结果为准。若匹配度 $< 50\%$ ，对目标物红外光谱图进行解析，以鉴定结果为准。

9.2.2 微塑料的定量分析

计算经定性分析确认为塑料成分的目标物的数量N，结果记录于附表B中表格内。

10 微塑料丰度计算

本标准方法按公式（1）计算采水样品微塑料丰度：

$$A = \frac{N}{V}$$

式中：

A——城市河道中微塑料的丰度，单位为个每升（个/L或个/m³）；

N——微塑料目标物的个数，单位为个；

V——过滤城市河道水的总体积，单位为升（L）；采用拖网计算出的滤水量，单位为立方米。

11 质量控制

11.1 每批样品应做全程序空白，每批次空白样品不少于1个（比例）。如果测定结果表明全程序有不可忽略的玷污，应查明污染源来源并进行消除。

11.2 全程序空白要求来样前在实验室将高组水放入样品瓶中气封，将其带到采样现场。与采样的样品船同时

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程是否受到污染。

12 精密度和准确度

12.1 精密度和准确度的验证根据 DB21/T 2751 实验室加标法进行测定。加标样品的制备方法如下：采集地表水过 0.45 μm 的水系滤膜，将适量已知成分的微塑料颗粒加入 500 ml 过滤后的地表水中。制备和分析 5 个实验室加标的平行样，其微塑料丰度宜在 25-30 个/L。按规定的操作步骤进行定量与定性分析。

根据 5 家实验室对地表水样品进行实验室加标实验的方法验证，地表水中微塑料的加标回收率为 80%—94%，加标回收率最终值为 $(88.9 \pm 0.30)\%$ 。（加标志说明）

13 注意事项

13.1 为避免实验室污染对测定结果的影响，实验过程最好是在洁净实验室中进行，并要严格按照操作规范开展实验工作，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，避免穿聚酯类衣服（如羊毛衫、聚酯类试验服等）。并戴好口罩。若中途停止实验，需将容器用铝箔封口。

13.2 确保所使用的仪器设备尽量不是塑料制品，并且确保烧杯等仪器设备等在使用前的清洁和校准。实验所用玻璃器皿，在使用前须用硝酸溶液（5.2.2）浸泡至少 12h 后，用超纯水冲洗晾干后使用。

13.3 实验环境推荐室内温度为 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，湿度 $< 60\%$ ，避免温度、湿度变化对分析结果造成较大干扰。室内湿度较大时，建议使用除湿机等设备进行湿度控制。

附录 A
(规定性)
聚合物红外吸收谱带与微塑料定性判别

表 A.1 不同种类聚合物最强谱带分区

序号	分类	最强谱带区域/cm ⁻¹					
		I 区	II 区	III 区	IV 区	V 区	VI 区
1	聚酯类、聚羧酸、聚酰亚胺	1800 - 1700	—	—	—	—	—
2	聚酰胺类、聚脲	—	1700 - 1500	—	—	—	—
3	饱和聚烃类、有极性基团取代的聚烃类	—	—	1500 - 1300	—	—	—
4	芳香族聚醚类、聚砜类和一些含氯的聚合物	—	—	—	1300 - 1200	—	—
5	脂肪族聚醚类、醇类和含硅、含氟的聚合物	—	—	—	—	1200 - 1000	—
6	含有取代苯、不饱和双键和一些含氯的聚合物	—	—	—	—	—	1000 - 600

表 A.2 常见聚合物红外谱带位置

序号	聚合物名称	谱带位置 /cm ⁻¹	
		最强谱带	特征谱带
1	聚甲基丙烯酸甲酯	1730	1375 1240 1020
2	聚甲基丙烯酸乙酯	1730	1268 1240 1190 1150
3	聚邻苯二甲酸乙二醇酯	1740	1280 1125 1070 745 710
4	聚对苯二甲酸乙二醇酯	1730	1265 1100 1020 730
5	聚酯型聚氨酯	1735	1540
6	聚酰亚胺	1725	1780
7	聚酰胺	1640	3300 3090 1550
8	聚乙烯	1470	731 720
9	等规聚丙烯	1376	1304 1166 998 841
10	天然橡胶	1450	835
11	氯丁橡胶	1440	1670 1100 820
12	双酚-A 型环氧树脂	1250	2980 1604 1510 1300 1188 830
13	聚氯乙烯	1250	1420 1330 600-700
14	硝化纤维素	1285	1660 1075 845
15	纤维素	1050	1158 1109 1025 1000 970
16	聚醚型聚氨酯	1100	1730 1690 1540
17	聚四氟乙烯	1250 ~ 1100	770 638 554
18	聚苯乙烯	760 700	3100 3080 3060 3022 3000
19	聚对-甲基苯乙烯	815	720

20	1: 2 聚丁二烯	909	1650 993 700
21	氯化聚乙烯	670	1266 790 760

表 A.3 定性判别方法表

匹配度/%	红外光谱解析		定性结果
≥ 80	—		匹配结果可信
≥ 50 , < 80	出现匹配结果中聚合物部分特征谱带，对红外光谱图进行解析，对聚合物进行鉴定后确认的聚合物种类	与匹配结果一致	匹配结果可信
		与匹配结果不一致	匹配结果无效，以鉴定结果为准
< 50	对红外光谱图进行解析，对聚合物进行鉴定后确认聚合物种类		以鉴定结果为准

附录 B
(资料性)
微塑料测试记录表

表B 微塑料测试记录表

采样日期：____年 ____月 ____日； 分析日期：____年 ____月 ____日

采样位置：____； 测试环境（温/湿度）：____

仪器型号：____； 瓶 号：____； 样品体积V：
____ml分 析 者：____； 审核者：____

样品 编号	序 号	目 标 物				微塑料 (是/否)
		颜 色	大 小	形 状	成 分	
微塑料数量合计 N (个)						
微塑料丰度 A (个·L ⁻¹)						
备注						