

マイクロプラスチックの解析に向けた 熱分解 GC/MS による樹脂混合試料の分析

大きさ数 μm ~5 mm 程度の微細なプラスチックはマイクロプラスチック (MPs) と呼ばれ、海洋環境の汚染や生態系に及ぼす影響が懸念されています。微細な MPs に海洋中の有害物質が吸着し、それを海洋生物が摂取することで、生物濃縮が起きる可能性も指摘されており、MPs の実態調査や有害性評価が行われています。

分析装置として、比較的大きな MPs の定性分析にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、FT-IR の全反射測定法 (ATR 法) で分析出来ないような微小な MPs に対しては、赤外顕微鏡を用いた顕微 FT-IR が主に使用されています。顕微 FT-IR は粒子単位であれば 10 μm 程度の微小な MPs も高感度で分析が可能です。しかしながら、複数種類の微小な粒子が混在し MPs の分別が困難であるような場合には、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析 (Py-GC/MS) 法が有用な手法として報告されています。

Py-GC/MS 法は各樹脂に特有の熱分解生成物を高感度に検出することで、混在した微量の樹脂それぞれを個別に定性することが可能です。本稿では、MPs を模した複数の樹脂を混在させた試料を準備し、Py-GC/MS 法を用いて各樹脂の定性解析を行った結果を報告します。

Y. Kudo, Y. Ikezawa, Y. Aoyama



図1 Py-GC/MS システム

■ 試料と分析条件

図1に分析に使用した Py-GC/MS システム (GCMS-QP2020 NX 及び熱分解装置 EGA/PY-3030D) の外観を示します。

実試料として、市販されている4種類の樹脂標準試料 (ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC)) の断片をそれぞれ約 0.05 mg ずつ試料カップに入れ、飛散防止用にウールを約 1 mg 入れました。この試料をパイロライザーのオートショットサンプラーにセットしました。

表1に装置及び分析条件を示します。また文献1、2を参考にして、以下の熱分解生成物 (一部の化合物は独自に選定) が検出されていることにより、樹脂の含有を判定しました (表2)。

表2 樹脂の検出に用いた熱分解生成物と解析条件

樹脂	熱分解生成物	保持時間 (min)	SIM モニタリングイオン
PE	C20, alkane	20.937	99, 85
	C20, α -alkene	20.879	97, 83
	C20, α, ω -alkene	20.817	95, 82
PP	2,4-dimethylhept-1-ene	5.231	126, 70
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	12.908	111, 69
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	13.027	111, 69
	2,4,6,8-tetramethyl-1-undecene	13.145	111, 69
PS	Styrene	6.17	104, 78
	3-butene-1,3-diyldibenzene	18.136	208, 91
	5-hexene-1,3,5-triyltribenzene	25.032	312, 207
PVC	Benzene	2.498	78, 51
	1-Chloroindan	8.874	116, 115
	Dihydronaphthalene	10.835	130, 115
	Azulene	11.145	128, 102

表1 分析条件

装置

パイロライザー : マルチショットパイロライザー EGA/PY-3030D、オートショットサンプラーAS-1020E (フロンティア・ラボ)
GC-MS : GCMS-QP™2020 NX
カラム : UA-5 (MS/HT) -30M-0.25 (長さ 30 m、0.25 mm I.D.、 $df=0.25 \mu\text{m}$) (フロンティア・ラボ)

パイロライザー条件

熱分解炉温度 : 600 °C
インターフェース温度 : 300 °C (Manual)

GC 条件

気化室温度 : 300 °C
カラムオープン温度 : 40 °C (2 min) \rightarrow 10 °C/min \rightarrow 320 °C (16 min)
キャリアガス : ヘリウム
制御モード : 線速度一定
注入モード : スプリット (1 : 50)
線速度 : 36.1 cm/min
パージ流量 : 3 mL/min

MS 条件

インターフェース温度 : 300 °C
イオン源温度 : 230 °C
イオン化法 : EI
測定モード : Scan/SIM (m/z 29~700)
Scan イベント時間 : 0.3 sec
SIM イベント時間 : 0.15 sec

■ 樹脂混合試料に含まれる各樹脂の同時解析

図 2 に複数樹脂を混合した試料を分析して得られたトータルイオンカレントクロマトグラム (TIC クロマトグラム) を示します。それぞれの樹脂の熱分解生成物が混在した複雑なクロマトグラムとなっており、これだけでは含有する樹脂それぞれを特定することは困難でした。

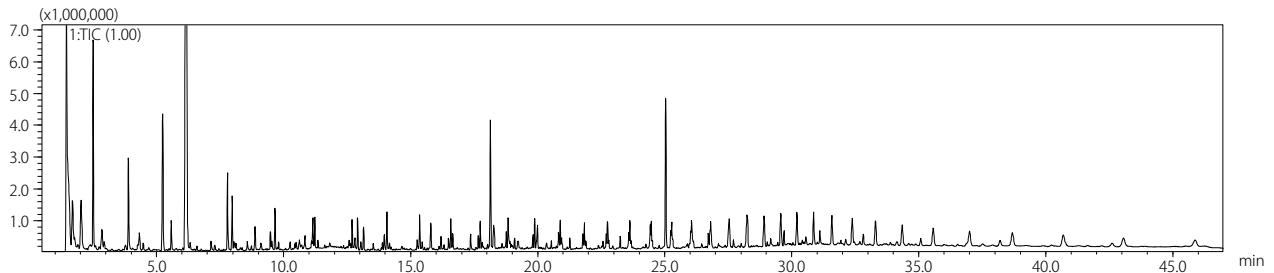


図 2 樹脂混合試料を Py-GC/MS 法で分析して得られた TIC クロマトグラム

図 3 にそれぞれの樹脂の熱分解生成物の SIM クロマトグラムを示します。各樹脂に特有の熱分解生成物をそれぞれ追跡することにより、複数の樹脂が混在した中でも、個々の樹脂の含有を正確に特定することができました。

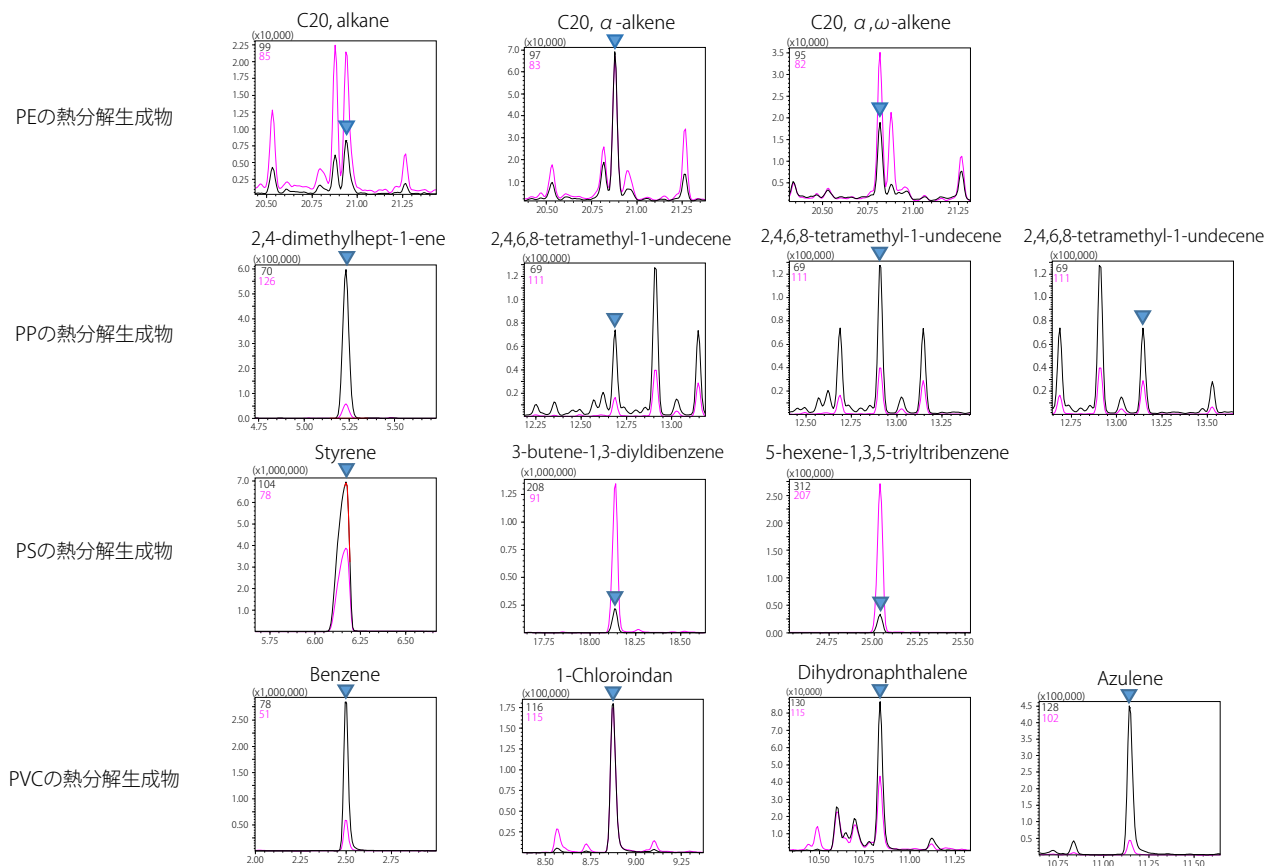


図 3 樹脂混合試料に含まれる各樹脂の熱分解生成物の SIM クロマトグラム

■ まとめ

Py-GC/MS 法で熱分解した各樹脂の熱分解生成物をモニターすることで、複数の樹脂が混合した試料でも各樹脂を定性解析できることがわかりました。今回は分析対象を 4 物質としましたが、さらに多くの種類の樹脂へも応用可能であると考えられ、本手法が MPs を解析する新しい分析法になると期待できます。

参考文献

- 1) M. Fisher and B. M. Scholz-Böttcher, Environ. Sci. Technol., 51, 5052–5060 (2017)
- 2) S. Tsuge, H. Ohtani, C. Watanabe: Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers –Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzers–, 1st Edition, Elsevier, 420 (2011)

GCMS-QP は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年5月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。