SHIMADZU
Excellence in Science

GC-MS　GCMS-QP™2020 NX

Application News

熱分解-GC/MSを用いた12種類混合のマイクロプラスチック標準試料の詳細分析

辻畑 仁美

ユーザーベネフィット

◆ 各樹脂特有の熱分解生成物を高感度に検出し、混在した微量の樹脂を個別に定性、定量分析することが可能です。
◆ 試料から樹脂のみを分別する煩雑な前処理が不要で、固体試料を直接分析することができます。

■はじめに

大きさ数μm~5mm程度の微細なプラスチックはマイクロプラスチック（MPs）とよばれ、海洋汚染や生態系に及ぼす影響が懸念されており、MPsの実態調査や有害性評価が行われています。ASTMなどではPy-GC/MSを用いたMPsの試験方法が検討されており、簡便に定性、定量が可能なスクリーニング分析のワークフローの構築が求められています。

複数種類の微小なMPsと夾雑成分が混在してMPsの分別が困難である場合には、熱分解-GC/MS（Py-GC/MS）が有効な手法として報告されています。Py-GC-MSは固体試料を直接分析することが可能であるため、環境サンプル中からMPsのみを分別する煩雑な前処理が不要です。各樹脂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を個別に定性、定量することが可能です。

本稿では、Py-GC/MSを用いて世界で生産量の多い12種類の樹脂で構成された標準試料を分析し、検量線の直線性、再現性、回収率、定量下限を確認しました。

図 1　Py-GC-MS システム

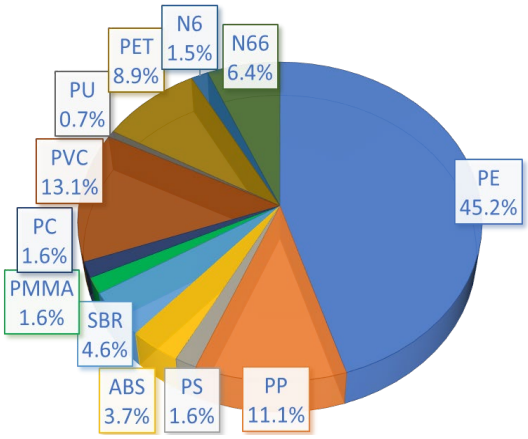

図 2　MP校正標準試料における各樹脂の割合

■試料調製

標準試料には世界で生産量の多い12種類の樹脂で構成されたMP校正標準試料（MPs-CaCO3、フロンティア・ラボ社）を用いました。MP校正標準試料における各樹脂の割合を図2に示します。MP校正標準を天秤で秤量し、試料カップに入れて、飛散防止のため1~2 mgの石英ウールを入れて分析しました。評価目的に合わせて試料①～④を準備しました（表1）。

表 1　測定試料

試料	評価目的	試料重量（mg）	繰り返し
①	検量線	0.2、0.4、0.8、2.0、4.0	n=4
②	再現性、回収率	0.2	n=7
③	定量下限	0.1、0.2、0.4、0.6、1.0	n=1
④	検量線適合性	0.8	n=4

■分析条件

分析条件を表2、MP校正標準試料に含まれる12種類の樹脂および定性分析に用いた熱分解生成物と定量分析に用いた定量イオンを表3に示します。

表 2　分析条件

パイロライザー	：マルチショット・パイロライザー EGA/PY-3030D（フロンティア・ラボ社） オートショットサンプラー AS-1020E（フロンティア・ラボ社）
GC-MS	：GCMS-QP 2020 NX
カラム	：UAMPカラムキット（フロンティア・ラボ社） UA precolumn 50: Ultra ALLOY-50 (2 m x 0.25 mmID x 1.0 μm) Separation column: Ultra ALLOY-5 (30 m x 0.25 mmID x 0.5 μm)
[パイロライザー]	
加熱炉温度	：600 ℃
インターフェース温度	：300 ℃
[GC]	
試料気化室温度	：300 ℃
キャリアガス	：He
注入法	：スプリット
スプリット比	：50
制御モード	：圧力（150 kPa）
オーブン温度	：40 ℃（2.0 min）– 20 ℃/min – 280 ℃（10 min）-40 ℃/min -320 ℃（15 min）
[MS条件]	
イオン源温度	：230 ℃
インターフェース温度	：300 ℃
イオン化法	：EI
測定モード	：Scan（*m/z* 29-350）
イベント時間	：0.2 sec

■定性分析

4.0 mgのMP標準試料のTICクロマトグラムを図3に示しました。各樹脂特有の熱分解生成物に基づいて定性を行いました。熱分解生成物および保持時間を表2に示しました。

■検量線

試料①を分析し、MP校正標準試料中の各樹脂の重量に対する定量イオンの面積値より、12種類の検量線を作成しました。検量線の決定係数（R^2）は全樹脂で0.9947以上となり、良好な直線性が得られました（表3）。12種類のうち、熱分解生成物の感度が低い6種類の樹脂の検量線を図4に示しました。

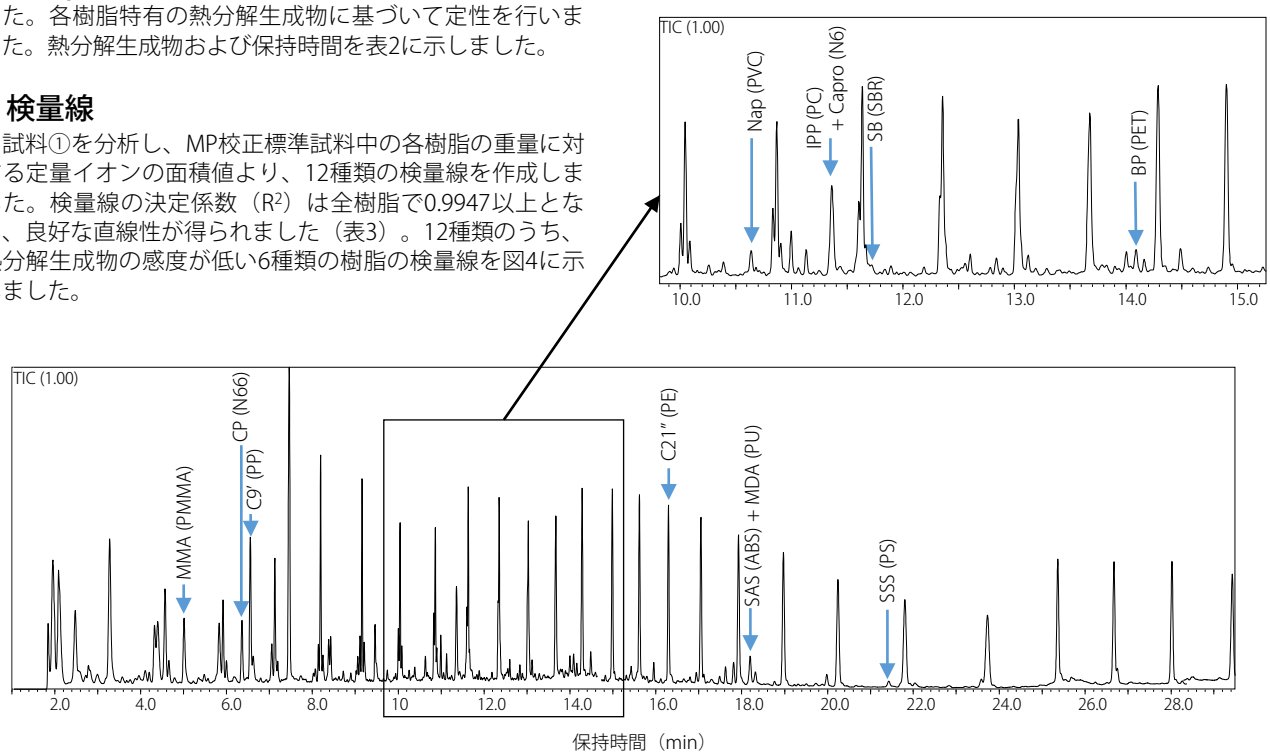

図 3　4.0 mgのMP校正標準試料のTICクロマトグラムおよび12種類の特徴的な熱分解生成物

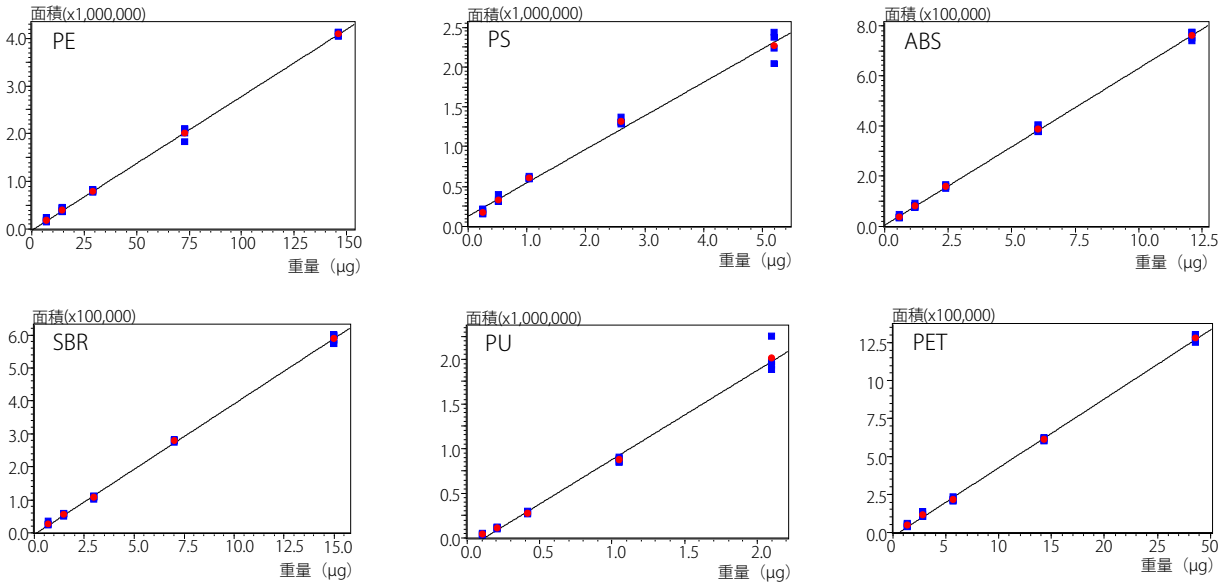

図 4　感度が低い6種類の樹脂の検量線（n=4）

表 3　12種類の樹脂、樹脂の熱分解生成物、保持時間、検量線解析結果

#	樹脂	熱分解生成物	定量イオン（*m/z*）	確認イオン（m/z）	保持時間	R^2	検量線範囲（μg）
1	PE	1,20-Heneicosadiene（C21')	82	41、55、97	16.2	0.9999	7.29-145.8
2	PP	2,4-Dimethyl-1-heptene（C9')	126	43、55、70	6.6	0.9999	1.79-35.7
3	PS	Styrene trimer（SSS）	91	117、207、312	21.4	0.9947	0.26-5.2
4	ABS	2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile（SAS）	170	115、118	18.1	0.9999	0.60-12.1
5	SBR	4-Phenylcyclohexene（SB）	104	158	11.7	0.9997	0.75-15.0
6	PMMA	Methyl methacrylate（MMA）	100	69、41、99	5.0	0.9985	0.27-5.3
7	PC	4-Isopropenylphenol（IPP）	134	91,119	11.4	0.9999	0.26-5.1
8	PVC	Naphthalene（Nap）	128	102	10.6	0.9997	2.12-42.4
9	PU	4,4'-Methylenedianiline（MDA）	198	106、182	18.1	0.9972	0.11-2.1
10	PET	Benzophenone（BP）	105	51、77、182	14.1	0.9994	1.43-28.6
11	N-6	ε-Caprolactam（Capro）	113	30、55、85	11.4	0.9998	0.25-4.9
12	N-66	Cyclopentanone（CP）	84	39、55、56	6.4	> 0.999	1.03-20.7

■再現性および回収率

試料②を分析し、再現性および回収率を確認しました。作成した検量線を用いて各樹脂の重量を算出し、算出した定量値の相対標準偏差（%RSD）および回収率を確認しました。

%RSDは3.6～24%、回収率は66~145%となりました（表4）。

■定量下限

試料③を分析し、定量下限（LOQ）を確認しました。本分析では、12種類の樹脂のうち最も感度が低いポリマーのS/Nが10以上となる重量をLOQとしました。

0.2 mgのMP校正標準試料において、感度が低い6種類の樹脂のMSクロマトグラムを図5に示しました。全樹脂でS/Nが10以上となり、12種類の樹脂のLOQは0.1～7.3 µg（最低校正点）となりました（表4）。

■検量線適合性

バッチの最後に試料④を分析し、%Driftを確認しました（表4）。試料には検量線の中間レベルを用いました。

全樹脂の%Driftは20%未満となり、バッチ分析全体で検量線が有効であると考えられました。

$$\%\mathrm{Drift} = \frac{\text{計算重量} - \text{理論重量}}{\text{理論重量}} \times 100$$

■結論

本稿では、Py-GC/MSを用いて世界で生産量の多い12種類の樹脂を分析し、検量線の直線性、再現性、回収率、定量下限を確認しました。R^2は全樹脂で0.9947以上となり良好な結果となりました。LOQは0.1~7.3 µgとなりました。

Py-GC/MSは各樹脂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を個別に定性、定量分析することが可能です。本手法は複数樹脂が混在した試料の解析に有効な手法であり、ナノサイズの混合樹脂への応用が期待されます。

Py-GC/MSを用いた環境サンプル中のMPsの定性、定量分析例については、01-00499-JPをご参照ください。MPs分析用ソフトウェアであるF-Search MPsを用いることで測定したデータを迅速に解析することが可能です。

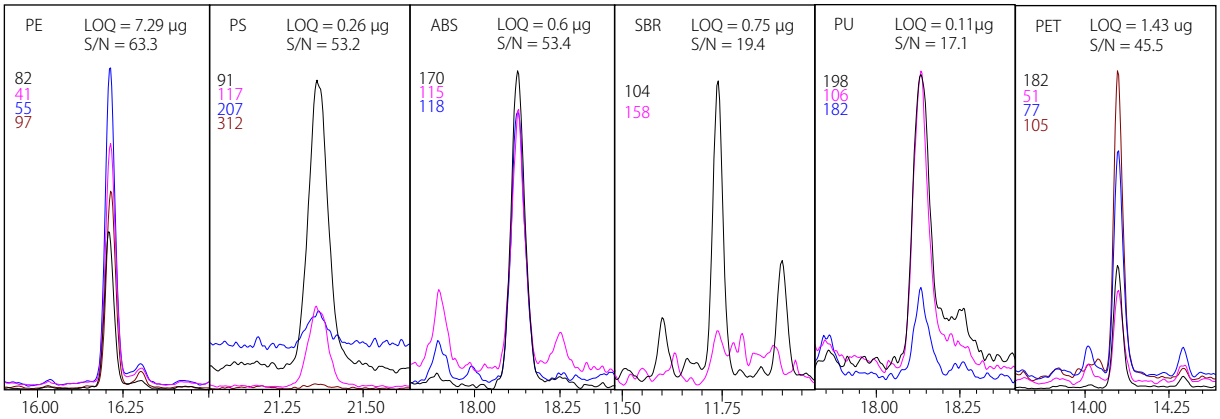

図 5　感度が低い6種類の樹脂のMSクロマトグラム（0.2 mg）

表 4　メソッドのパフォーマンス結果

樹脂	保持時間（min）	%RSD	回収率（%）	LOQ （µg）	%Drift
PE	16.2	9.7	100	7.3	-16.9
PP	6.60	9.2	111	1.8	-11.4
PS	21.3	24	66	0.3	-9.30
ABS	18.1	7.8	107	0.6	-18.1
SBR	11.7	6.8	122	0.8	-8.70
PMMA	5.00	8.5	104	0.3	-6.50
PC	11.4	7.1	123	0.3	-10.8
PVC	10.6	9.3	114	2.1	-9.60
PU	18.1	3.6	145	0.1	-19.8
PET	14.1	13	127	1.4	-18.2
N6	11.4	11	112	0.3	-11.0
N66	6.40	8.1	122	1.0	-7.20

<関連アプリケーション>

1. 熱分解-GC-MSを用いた路肩の堆積物中のマイクロプラスチックの分析、Application News No.01-00499-JP

GCMS-QPは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

01-00561B-JP
初版発行：2023年 6月
A改定発行：2023年 7月
B改訂発行：2023年8月

島津コールセンター 0120-131691

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。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2023

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

多機能熱分解システム（熱分解ガスクロマトグラフィー）

GCMS-QP2020シリーズ，GCMS-QP2010シリーズ，GCMS-TQシリーズ用

関連分野

- 環境
- マイクロプラスチック

- 価格お問い合わせ
- 製品お問い合わせ
- 技術お問い合わせ
- その他お問い合わせ