

# 7010D トリプル四重極 GC/MS を用いた Py-GC/MS/MS によるマトリックス共存下 における微量ポリスチレンの定量分析

## 著者

穂坂 明彦

中村 貞夫

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

熱分解-トリプル四重極 GC/MS (Py-GC/MS) システムにより、潤滑油のマトリックス共存下におけるポリスチレンの定量分析について検討しました。その結果、MRM 測定により、1 ng 以下の検出下限値が得られ、シングル四重極 GC/MS による SIM 測定と比較し約 400 倍以上の感度が得られました。また、検量線は 0.01 ~ 10  $\mu\text{g}$  の  $10^3$  にわたる広範囲において  $R^2 > 0.995$  の直線性を示しました。

## はじめに

近年、微量マイクロプラスチックの定量分析には、赤外分光光度計 (IR) などの分光法が用いられる一方、熱分解 (Py) -GC/MS が揮発性分解生成物を効率的に検出できる有力な手法として注目されています。しかし、環境試料や生物試料においては、多量の有機化合物がマトリックスとして共存するため、シングル四重極 GC/MS による選択イオン検出 (SIM) 測定では十分な感度を得られない場合があります。

トリプル四重極 GC/MS は、多重反応モニタリング (MRM) を活用することで、複雑なマトリックス中の微量成分を高感度かつ高選択性で分析する技術として広く活用されています<sup>1)</sup>。この特長を活かせば、環境中のマイクロプラスチック分析にも大きな効果が期待されます。

本研究では、潤滑油が共存する高マトリックス試料中におけるポリスチレンの定量分析をモデルケースとし、Agilent 7010D トリプル四重極 GC/MS を用いた Py-GC/MS/MS の有用性を検討しました。

## 実験方法

### 試料

ポリスチレンは市販の標準ペレット (スタンダードテストピース社製) を用い、潤滑油には 5-56 (呉工業社製) を用いました。それぞれの THF 溶液を調整し、溶媒キャスト法によりパイロライザー用の試料カップへ採取し測定に供しました。

### 分析条件

表 1 に示す Py-GC/MS の条件に基づき測定を行いました。データ解析にはアジレント独自のアルゴリズム「Agile2」を採用し、マニュアル積分によるベースラインの補正は行いませんでした。S/N 値は RMS 法で算出し、ノイズ範囲をスチレン三量体のピーク近傍 (12.8-12.9 min) に設定しました。検出下限は下記の計算式から算出しました<sup>2)</sup>。

$$\text{検出下限} = t_s \times \text{繰り返し測定の標準偏差} \times \text{測定試料量}$$

$$t_s : \text{検定統計量 (n=8 の場合は 2.998)}$$

表 1. Py-GC/MS の分析条件

熱分解条件	
パイロライザーモデル	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)
熱分解温度	600 °C
インターフェース温度	320 °C
試料カップ	エコカップ FL
ポリスチレン	ポリスチレン標準試料 (スタンダードテストピース) 0.01 ~ 10 µg
マトリックス	潤滑油 (5-56、呉工業)、250 µg
GC 条件	
GC モデル	Agilent 8890
注入口温度	320 °C
注入口ライナー	シングルテーパー、ガラスウール入り (Agilent 5190-2293)
オープン温度	40 °C - 20 °C/min - 320 °C (6 min保持)
MSD トランスファライン温度	300 °C
分離カラム	Agilent 19091S-433UI HP-5 MS UI (30 m x 250 µm i.d. x 0.25 µm film)
カラム流量	1 mL/min (He、定流量)
スプリット比	50:01:00
MS 条件	
MS モデル	Agilent 7010D
イオン源	超高感度イオン源
イオン化法	電子衝撃イオン化法 (70 eV)
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
クエンチガス	4 mL/min (He)
コリジョンガス	1.5 mL/min (N <sub>2</sub> )
測定モード	SIM (m/z 91,117, 194, 207, 312, デュエルタイム 各 50 msec) スキャン (m/z 29-320) /MRM*

\*MRM 条件は表 3 を参照

## 結果と考察

### ポリスチレンと潤滑油のパイログラムの確認

定量対象のポリマーであるポリスチレン (1  $\mu\text{g}$ ) とマトリックスとして用いた潤滑油 (250  $\mu\text{g}$ ) のスキャン TIC によるパイログラムを図 1 (a) と (b) に示します。図 1 (a) には主にスチレンモノマーの他に二量体と三量体が観測されます。スチレンモノマーが最も生成率の高い熱分解生成物ですが、スチレンモノマーは環境中に元々存在する可能性があることや、ABS や SBR などの他のポリマーからも生成するためポリスチレンの指標ピークとしては不適切と言えます。また、スチレン二量体はポリスチレンからの生成プロセスが複雑で、生成率が不安定であることが報告されています。これらの理由から、ポリスチレンの指標ピークとしてはスチレン三量体を用いられることが一般であり、本報においてもスチレン三量体をターゲットして検討を行いました。

図 1 (b) はベースラインが変動しているようなパイログラムを示していますが、これは潤滑油が脂肪族炭化水素類の多数の異性体の混合物であることから、各成分が十分に分離されていないためです。スチレン三量体の溶出時間でも、高い強度で潤滑油の構成成分が検出されています。図 1 (a) に示すポリスチレンのパイログラムは、マトリックスがない条件で測定したものであるため、スキャンモードによってもスチレン三量体が明瞭に検出されていますが、潤滑油のようなマトリックスが共存する場合には、大きく影響を受けることが示唆されています。

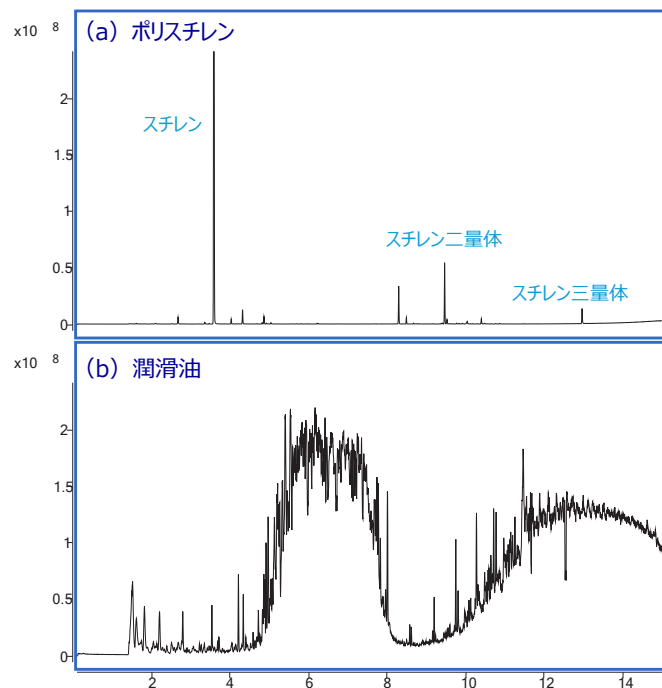


図 1. (a) ポリスチレン (1  $\mu\text{g}$ 、マトリックス無し) と (b) マトリックスとして添加した潤滑油のパイログラム (スキャン TIC)

### MRM 条件の検討

スチレン三量体を検出するための MRM 条件を検討しました。スチレン三量体の EI マスペクトルを図 2 に示します。分子イオンである  $m/z$  312 の他に主種のフラグメントイオンが観測されます。プリカーサーイオンを選択する場合には、生成率の高さと共に、選択性を考慮して質量数が大きいことが重要です。ここでは、 $m/z$  117, 194, 207, 312 をプリカーサーイオンとして選択しました。各プリカーサーイオンから 20 eV のコリジョンエネルギーで得たプロダクトイオンスキャンによるマスペクトルを図 3 に示します。プロダクトイオンの選択においても、プリカーサーイオンの選択と同様に生成率の高さと質量数の大きさが重要となります。また、コリジョンエネルギーは選択したプロダクトイオンの生成率に大きく影響するため、適切な値を選択する必要があります。本報では、各プロダクトイオンの生成量をコリジョンエネルギーを 1 ~ 40 eV の間で確認し、最大値となる値を採用しました。最終的に選択した 7 種類のトランジションを表 2 にまとめます。

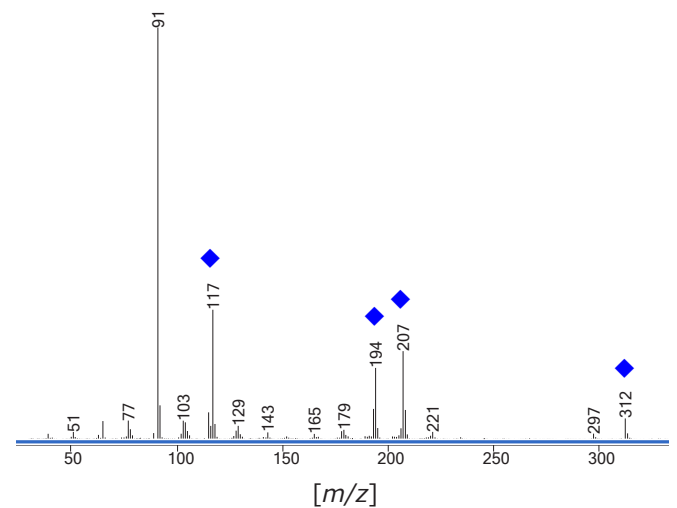


図 2. スチレン三量体 EI マスペクトルとプリカーサーイオンの選択

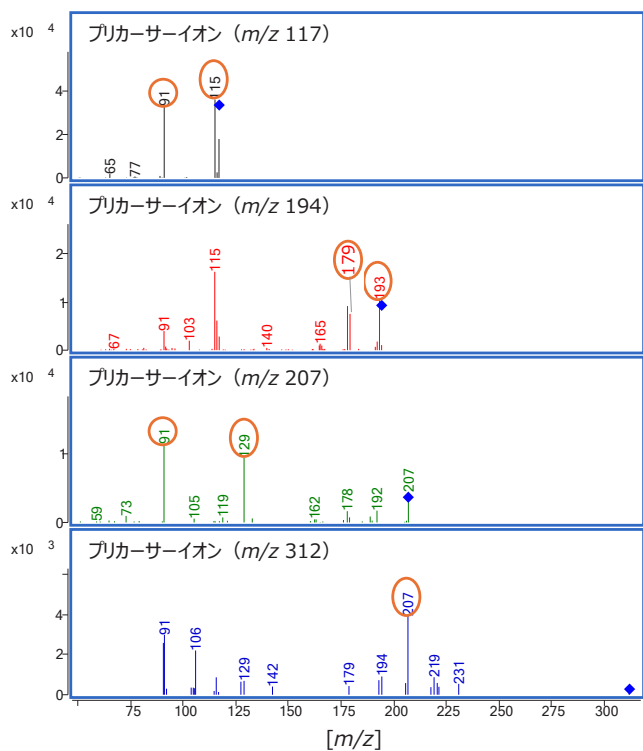


図 3. 各プリカーサーイオンのプロダクトイオンスキャン (コリジョンエネルギー : 20 eV) によるマスペクトルとプロダクトイオンの選択

表 2. スチレン三量体検出に用いた MRM 条件

トランジション番号	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コリジョンエネルギー (eV)	デュエルタイム (msec)
1	117	91	28	30
2	117	115	20	30
3	194	179	10	30
4	194	193	10	30
5	207	91	25	30
6	207	129	18	30
7	312	207	5	30

### SIM と MRM の比較

SIM モードにより測定したポリスチレン (0.1 μg) のパイログラムを図 4 に示します。m/z 91, 117, 194, 207 の EIC 上にはスチレン三量体が発見されていますが、分子イオンである m/z 312 の EIC 上では発見されませんでした。また、いずれの EIC 上でもスチレン三量体ピークの S/N 値は 10 程度であり、0.1 μg 付近が発見下限であると考えられます。一方、MRM モードで測定したポリスチレン (0.1 μg) のパイログラムを図 4 に示しますが、いずれのトランジションによる EIC 上にも明瞭にスチレン三量体が発見されています。また、トランジション 6 (m/z 207 → 129) の EIC では約 5,600 の S/N 値が得られ、SIM 測定と比較し 400 倍以上に感度が向上していることがわかります。

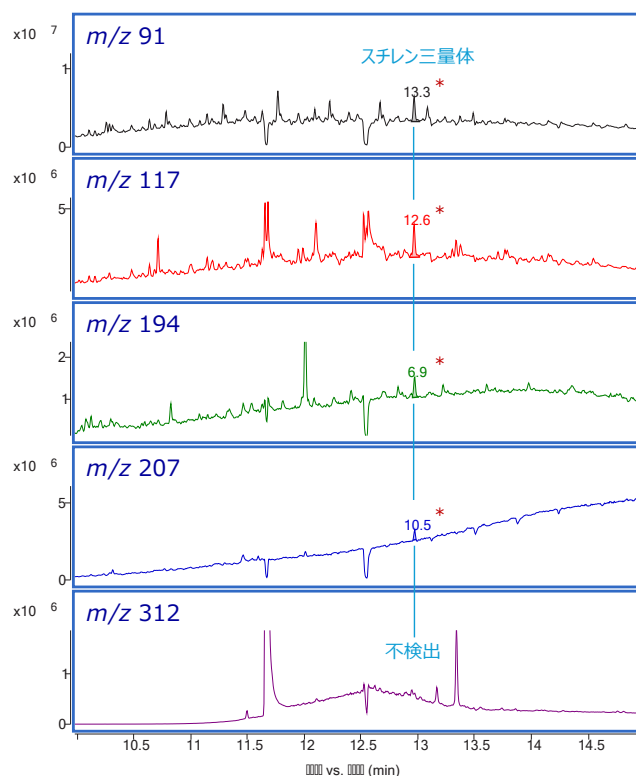


図 4. SIM モードによる潤滑油共存下におけるポリスチレン (0.1 μg) のパイログラム中のスチレン三量体の検出

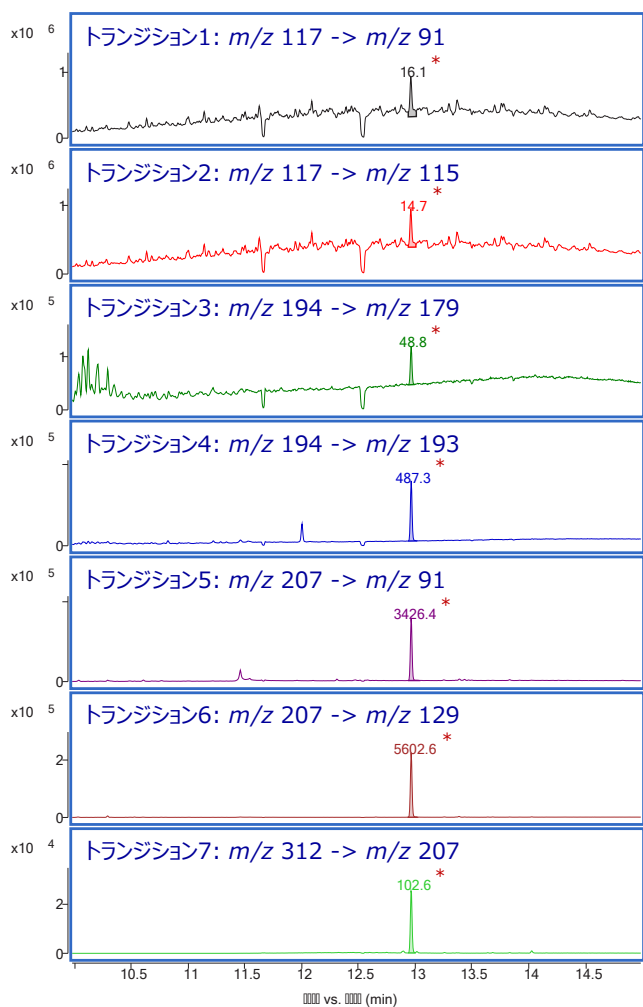


図 5. MRM モードによる潤滑油共存下におけるポリスチレン (0.1  $\mu\text{g}$ ) のパイログラム中のスチレン三量体の検出

### 検量線の直線範囲の検討

検量線作成のために試料量を 0.01 ~ 10  $\mu\text{g}$  の範囲で変化させて測定したポリスチレンのパイログラムを各トランジションごとに図 6 に示します。また、得られたパイログラムから作成した検量線を図 7 に示します。トランジション 7 により、測定した全試料量の範囲にわたり  $R^2 > 0.995$  以上の直線性が得られましたが、他のトランジションでは試料量が 3  $\mu\text{g}$  以上で検出器の飽和による影響により直線性が損なわれていることが分かります。トランジション 7 によるピーク強度は使用した 7 種類のトランジション中で最も低いために、検出器の飽和の影響を受けなかったためと考えられます。また、各トランジションについて  $R^2 > 0.995$  以上となる範囲を確認した結果を図 8 に示します。トランジション 1 と 2 は全範囲において直線性に乏しいことが分かりました。これは、トランジション 1, 2 はマトリックスの影響を大きく受けており低濃度範囲での直線性が乏しいと同時にシグナル強度は高いために検出器の飽和の影響も受けているためと考えられます。トランジション 3, 4, 5, 6 は 0.01 ~ 3  $\mu\text{g}$  の範囲では  $R^2 > 0.995$  の直線性が得られました。

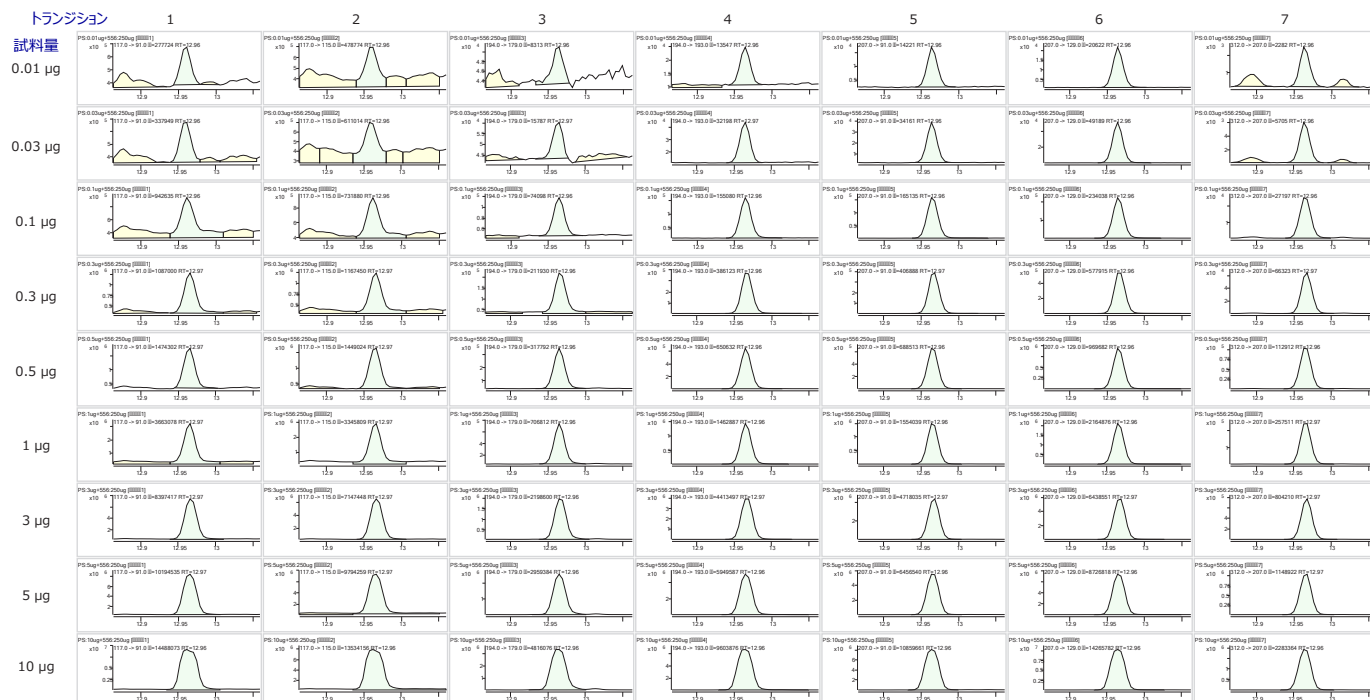


図 6. 検量線作成のために測定した各トランジションによるポリスチレン (0.01 ~ 10 µg) のパイログラム中のスチレン三量体のピーク

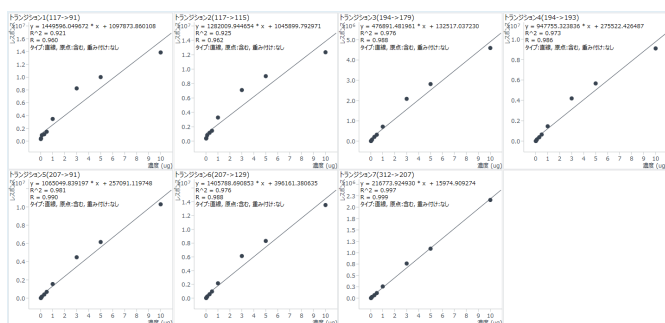


図 7. 各トランジションによるポリスチレンの検量線

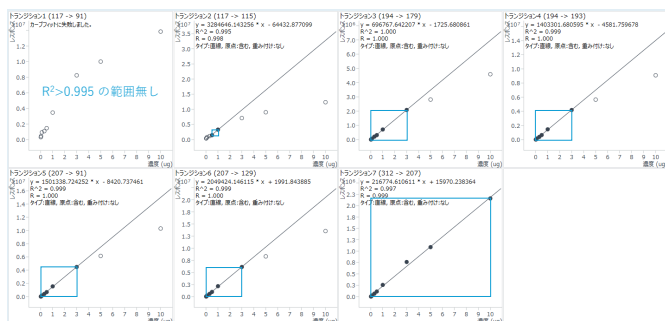


図 8. 各トランジションにおける検量線の直線範囲

### 各トランジションの評価

0.01 µg のポリスチレンを繰り返し 8 回測定して得られたパイログラム中のスチレン三量体のピークを各トランジションごとに図 9 に示します。また、ピーク面積値の再現性を表 3 に示します。トランジション 1 ~ 3 ではマトリクスに由来するノイズレベルが高いために、RSD 値で 20 % 以上となり再現性に乏しい結果となりました。一方、トランジション 4 ~ 7 では RSD 値で 5 % 以下の優れた再現性が得られました。

以上の結果から得られた S/N 値と検出下限値および検量線の直線範囲を表 4 にまとめます。トランジション 7 は検出下限と検量線の直線範囲共に優れた値を示し、7 種類のトランジションの中では今回検討したモデルケースに対しては最も適していると考えられます。しかし、トランジション 1 または 2 は、潤滑油マトリクスからの影響が大きかったため、検出下限が高い値でしたが、ピーク強度は他のトランジションよりも高いために、マトリクスの種類によっては低い検出下限が得られる可能性もあります。このことから、実試料の測定においては、本報で検討したトランジション全てを用いて測定を行い、適したトランジションを選択することが望ましいと言えます。

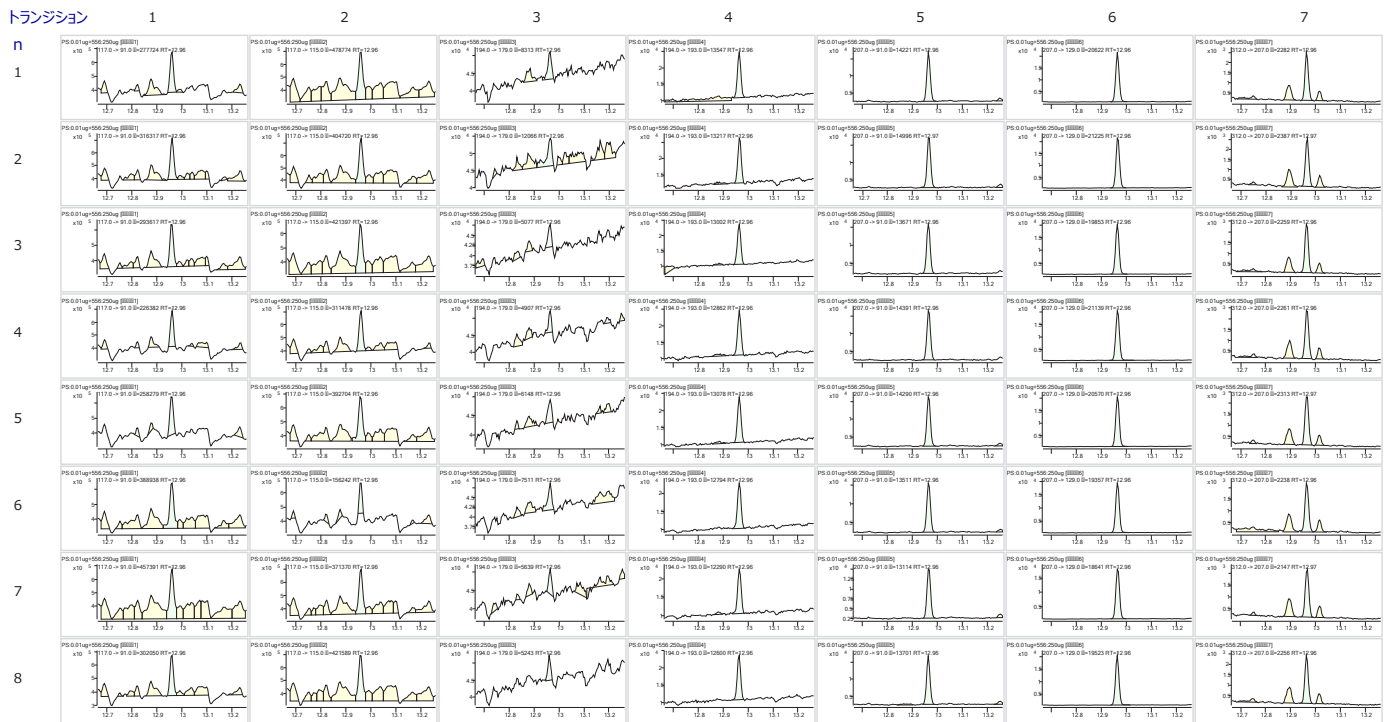


図 9. 各トランジションによる繰り返し測定 (n=8) によるスチレン三量体のピーク検出

表 3. 各トランジションによる繰り返し測定 (n=8) によるスチレン三量体のピーク面積値

トランジション番号	1	2	3	4	5	6	7
トランジション	117 -> 91	117 -> 115	194 -> 179	194 -> 193	207 -> 91	207 -> 129	312 -> 207
n	スチレン三量体の面積値						
1	277724	478774	8313	13547	14221	20622	2282
2	316317	404720	12066	13217	14996	21225	2387
3	293617	421397	5077	13002	13671	19853	2259
4	226382	311478	4907	12862	14391	21139	2261
5	258279	392704	6148	13078	14290	20570	2313
6	388938	156242	7511	12794	13511	19357	2238
7	457391	371370	5639	12290	13114	18641	2147
8	302050	421589	5243	12600	13701	19523	2256
平均	315087	369784	6863	12924	13987	20116	2268
RSD (%)	23.64	26.65	35.37	2.97	4.27	4.57	2.98

表 4. 各トランジションによるスチレン三量体の S/N 値と検出下限および検量線の直線範囲

トランジション 番号	トランジション (プリカーサーイオン $m/z$ → プロダクトイオン $m/z$ )	S/N*	検出下限 2** (ng)	R <sup>2</sup> >0.995 以上の検量線範囲 (ug)
1	117→91	8.2	7.09	-
2	117→115	9.0	7.99	0.5-1
3	194→179	4.4	10.06	0.01-3
4	194→193	42	0.89	0.01-3
5	207→91	156	1.28	0.01-3
6	207→129	556	1.37	0.01-3
7	312→207	9.3	0.89	0.01-10

\* 0.01 μg のパイログラムから RMS 法で算出

\*\* 0.01 μg の繰り返し測定 (n=8) の標準偏差より算出



## まとめ

熱分解-トリプル四重極 GC/MS (Py-GC/MS) システムにより、潤滑油のマトリックス共存下におけるポリスチレンの定量分析について検討しました。その結果、SIM 測定と比較し、MRM 測定は 100 倍以上の高い感度を示しました。また、7 種類のトランジションを比較したところ、トランジション 7 ( $m/z$  312→207、コリジョンエネルギー：5 eV) により、0.01 ~ 10  $\mu\text{g}$  の範囲において  $R^2=0.997$  の直線性で検量線を得ることができ、1 ng 以下の検出下限値が得られました。

## 参考文献

- 1) 笠松隆志, CHROMATOGRAPHY, Vol.33 No.2 (2012), 97-105.
- 2) 質量分析におけるシグナル、ノイズおよび検出限界 アジレント・テクノロジー, 資料番号 5990-7651JAJP [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンター

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-004049

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, January 30, 2025

5994-8122JAJP