

HS-GC/MS法を用いた再生PET中のアセトアルデヒド、リモネンの分析

橋本 紅良

ユーザーベネフィット

- ◆ ヘッドスペースサンプリング(HS)を用いることで、樹脂中のアセトアルデヒド、リモネンを、樹脂を溶媒に溶解することなく、測定できます。
- ◆ HS-GC/MSを用いることで、夾雑物が多く判別が難しい目的成分の定性・定量を行うことができます。
- ◆ HS-20 NXを用いることで、低沸点から中沸点までの成分を高感度で分析できます。

■はじめに

地球を取り巻く環境問題の一つに、プラスチックごみがあります。家庭から排出されるごみの重量の2~3割、容積の6割を容器包装廃棄物が占めています。

中でもPETボトルは軽くて丈夫なため、飲料用ボトルをはじめ、様々な容器に広く利用され、その再利用も検討されています。日本におけるペットボトルの回収率は96.7%、リサイクル率88.5%と高水準であり、ヨーロッパは約4割、アメリカは約2割にとどまっています¹⁾。

これらのPETリサイクルに関して、日本のリサイクル業者の間では、品質に関する独自の取り組みが行われています。その一つに、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を用いる方法が挙げられます。

ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) は、夾雑物が多く判別の難しい試料でも、対象成分のピークを特定し、ターゲットとする物質の定性、定量を行うことができます。

アセトアルデヒドは水飲料から、リモネンは柑橘系飲料からPET容器に残留しやすい物質として知られているため、本稿では、GCMS-QP™ 2020 NX / HS-20 NX (図1参照) を用いて、PETボトル中のアセトアルデヒド、及び、リモネンの定性、定量分析行った例をご紹介します。



図1 GCMS-QP™ 2020 NX + HS-20 NX

■試料の調製

試料はそれぞれ前処理状態の異なるものを6種準備しました。リサイクル業者様よりいただいた、ペレット状のものとそれを凍結粉碎したパウダー状のもの。更に、市販の水が入っていたペットボトル2種、レモンティー、オレンジジュースが入っていたペットボトル各1種。それぞれHSバイアル瓶に封入しました。

各試料の状態及び試料量は表1のとおりです。

表1 前処理した各試料の情報

試料名	状態	封入量
ペレット*1	ペレット	5g
パウダー*1	パウダー	0.5g
水1*2	ハサミによるカット片	1g
水2*2	ハサミによるカット片	1g
レモンティー*2	ハサミによるカット片	1g
オレンジジュース*2	ハサミによるカット片	1g

*1 リサイクル会社様ご提供リサイクルPET品
(同試料のペレット状、および、パウダー状)

*2 市販PETボトル飲料の容器
(軽く水洗済し、ハサミでカット)

■分析条件

表2に分析条件を示します。

表2 分析条件

GC-MS分析条件	
Model	: GCMS-QP2020 NX
Column	: SH-PolarWax (0.25 mm I.D. × 30 m, d.f.= 0.5 μm)
Column temp.	: 40 °C – 10 °C/min – 250 °C Total 21 min
Injection Mode	: Split 1 : 20
Carrier Gas Controller	: 線速度一定モード (He)
Linear Velocity	: 30 cm/sec
Ion Source temp.	: 200 °C
Interface temp.	: 250 °C
Measurements Mode	: Scan/SIM (Simultaneous Measurements)
SCAN Range	: m/z10 ~ 250
SIM	: m/z43, 29, 42 (Acetaldehyde) : m/z136, 68, 93 (D-Limonene)
Event Time	: 0.3 sec
HS分析条件	
Oven Temperature	: 80 °C
Sample Line temp.	: 150 °C
Transfer Line temp.	: 150 °C
Vial Stirring	: Off
Vial Volume	: 20 mL
Vial Heat-retention Time	: 30 min
Vial Pressurization Time	: 0.5min
Vial Pressure	: 80.0 kPa (He)
Loading Time	: 0.5 min
Needle Flush Time	: 5 min
Injection Volume	: 1 mL
Load Equilib. Time	: 0.1min

■ TICクロマトグラム

試料の代表例として、パウダー試料のTICクロマトグラムを図2に示します。

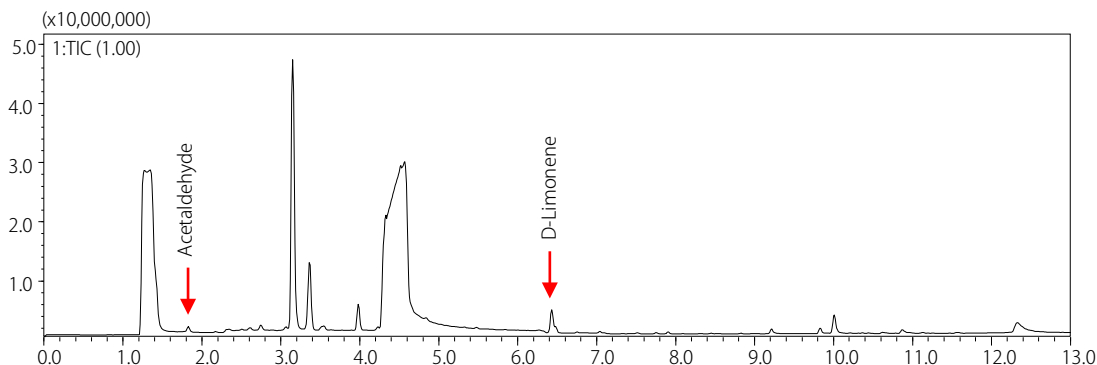


図2 パウダー試料のTICクロマトグラム

■ 検量線

アセトン溶液で段階的に希釈し、アセトアルデヒドは、2、20、100、200 μg を、リモネンは、20、100、200ngをヘッドスペースサンプル瓶に封入し、表2に示す条件で分析し、検量線を作製しました。

アセトアルデヒドおよびリモネンの検量線を図3、および、図4に示します。

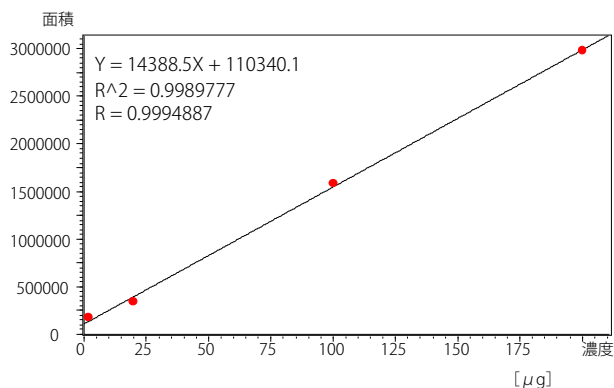


図3 アセトアルデヒドの検量線

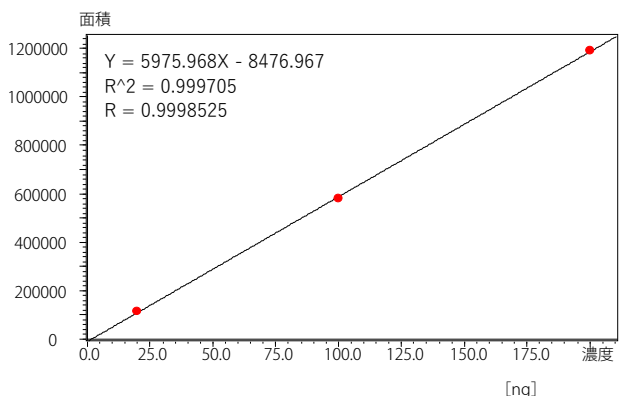


図4 リモネンの検量線

■ 分析結果

各試料の封入量から、グラムあたりの発生量として定量した結果を表3に示します。

表3 各試料の定量結果

試料名	アセトアルデヒド換算量($\mu\text{g}/\text{g}$)	リモネン換算量(ng/g)
ペレット	2.3	96
パウダー	25	140
水1	63	N.D.
水2	8.7	N.D. *1
レモンティー	23	N.D. *1
オレンジジュース	15	N.D. *1

*1 リモネンは検出されませんでした。近接保持時間でリモネン類似物質であるテルピネンの検出がありました。

■ まとめ

HS-GCMSを用いることにより、リサイクルPETからのアセトアルデヒド、および、リモネンを定性、定量することができました。また、市販のペットボトルの一部からは、リモネン保持時間の近接保持時間で、リモネンの類似物質であるテルピネンも定性することができました。

一般的に、ペレット状態より、凍結粉碎したパウダー状の方が、表面積が大きくなり、ヘッドスペース部への抽出成分量が増えることもわかりました。

これらのことより、リサイクルPET樹脂の品質を確認する一つの手法として、HS-GC/MS法は有効であることがわかりました。

1) PETボトルリサイクル推進協議会

[PETボトルリサイクル推進協議会 \(petbottle-rec.gr.jp\)](http://petbottle-rec.gr.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
グローバルアプリケーション開発センター

01-00311-JP 初版発行：2022年 01月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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」、「®」を明記していない場合があります。

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。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club に登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2022