

Application News

No. A580

光吸収分析

FTIR によるリサイクルプラスチックの 定量分析 -個別算出法-

私たちの身の回りには、ペットボトルやプラスチック製の容器包装材料が溢れています。これらは消費者からごみとして排出されますが、廃棄物の減量化と再資源化のために制定された容器包装リサイクル法によって、新たな原料や製品に生まれ変わります。

リサイクルプラスチックに用いられている主な成分は、汎用樹脂であるポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリエチレンテレフタレート (PET) の4種です。リサイクルプラスチックには品質基準が設けられており、一般的には試料を溶媒に溶かし、NMR (核磁気共鳴装置) で測定して成分組成を算出しますが、今回は FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計) を用いたスクリーニング分析手法をご紹介します。定量方法としては個々の成分濃度を算出する個別算出法と、全体を 100% として個々の成分濃度を算出する混合比算出法の2手法がありますが、本アプリケーションニュースでは個別算出法を検討しました。混合比算出法による検討はアプリケーションニュース No. A581 を参照ください。なお、NMR による精密分析とは異なり、この手法は前処理を必要とせず、迅速に成分組成を算出することが大きな特長です。

R. Fuji

■ 分析条件

図1に示す、フーリエ変換赤外分光光度計 IRAffinity™-1S に、1回反射型全反射測定装置 Quest を付属したシステムを使用しました。ATR法 (全反射法) の原理を図2に、分析条件を表1に示します。ATR法は、赤外光を通す高屈折率物質で作られたプリズムの表面に試料を密着させ、試料のごく表面を通過して反射した光を検出し、スペクトルを得る手法です。

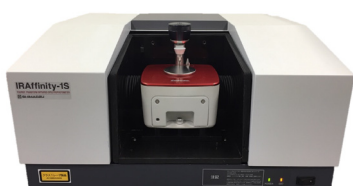


図1 使用装置 (IRAffinity™-1S、Quest)

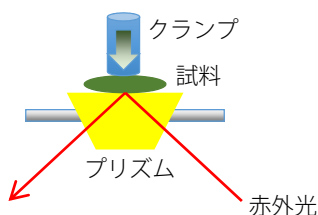


図2 ATR法の原理

表1 分析条件

装置	: IRAffinity-1S Quest
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 20
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
測定モード	: 吸光度
検出器	: DLATGS

■ 定量分析法「個別算出法」

濃度既知の試料を用いて、PE、PP、PS、PET それぞれに対し、濃度 (wt%) と吸光度の関係を表す検量線を作成します。この検量線を用いて、濃度未知の試料の測定結果から PE、PP、PS、PET の定量値を算出します。ここで、定量に用いるプラスチック由来のピーク波数は、各々 719 cm⁻¹ (PE)、841 cm⁻¹ (PP)、698 cm⁻¹ (PS)、1721 cm⁻¹ (PET) で、ピーク補正高さ値 (ベースラインからのピーク高さ値) を使用します。

■ 本手法の特徴

- ATR法におけるプリズムと試料の密着度合いにより定量値が変化しやすいため、ペレット形状は不向きです。
- PE、PP、PS、PETの合計が100 wt%になるとは限らず、その他成分の存在も定量値に反映されます。

■ 分析試料

測定したシート形状のリサイクルプラスチックを図3に、検量線作成に用いた5点の試料の成分組成を表2に示します。



図3 分析試料

表2 検量線作成に用いた試料の成分組成

	成分組成 (wt%)				
	PE	PP	PS	PET	その他
試料 1	89	9	1	<1	1
試料 2	74	14	3	2	7
試料 3	21	65	4	4	6
試料 4	20	68	10	1	1
試料 5	14	79	4	1	2

「個別算出法」による定量分析結果

濃度既知の試料 1~5 を測定箇所を変えて 4 回測定し、算出した平均の赤外スペクトルを図 4 に、PE、PP、PS、PET に対して作成した検量線を図 5 に示します。検量線の横軸は濃度 (wt%)、縦軸は 1719 cm⁻¹ (PE)、841 cm⁻¹ (PP)、698 cm⁻¹ (PS)、1721 cm⁻¹ (PET) のピーク補正高さ値です。

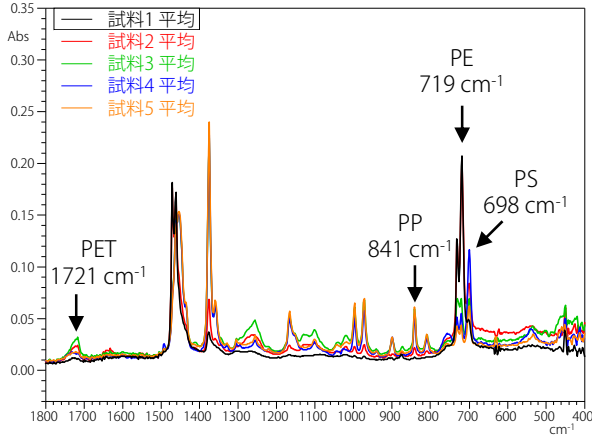


図 4 試料 1、2、3、4、5 の赤外スペクトル (4 回の平均)

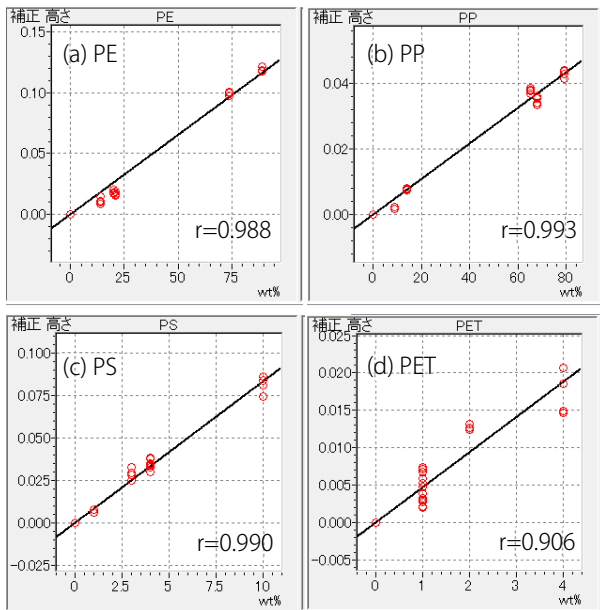


図 5 検量線 (a) PE、(b) PP、(c) PS、(d) PET

次に、濃度未知の試料 2 点を測定し、図 5 に示した検量線を用いて定量を行いました。なお、各試料について、測定箇所を変えて 5 回の測定を行いました。表 3 に定量分析結果を示します。ここでは、FTIR により算出した成分組成が妥当な結果であるかを確かめるため、参考値として NMR で算出された値を記載しました。

表 3 FTIR による定量分析結果と NMR による参考値 単位: wt%

未知 1	測定 1	測定 2	測定 3	測定 4	測定 5	平均値	NMR 値
PE	59.0	59.0	59.0	56.9	55.5	57.9	56
PP	28.7	25.8	29.0	28.9	31.3	28.7	23
PS	8.3	8.9	8.5	8.5	8.1	8.5	10
PET	2.7	3.3	3.0	3.0	2.7	3.0	3

未知 2	測定 1	測定 2	測定 3	測定 4	測定 5	平均値	NMR 値
PE	89.1	89.9	87.9	90.7	91.1	89.8	89
PP	4.0	4.1	3.8	4.3	3.7	4.0	9
PS	0.8	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1
PET	0.2	0.3	0.5	0.5	0.5	0.4	<1

FTIR による定量分析結果と NMR による参考値を比較すると、最大で約 6 wt% のずれがありました。抽出の前処理を行わず、試料を直接測定する FTIR では、主に低濃度の範囲で検量線のばらつきが大きくなり定量値にも影響が出ると推測できます。よって、検量線作成に用いる試料 (濃度) の選択が重要です。

また、シート形状の試料はペレット形状よりも、ATR プリズムとの密着性が良く、測定間のばらつきが小さい傾向をもちますが、微量成分の測定ではばらつきが大きくなることが確認できました。

まとめ

FTIR によるリサイクルプラスチック中の PE、PP、PS、PET の簡易な定量分析法を検討した結果、シート形状の試料については、本稿で提案する「個別算出法」により NMR 値と関連のある定量値が得られる可能性が示唆されました。今回は、濃度既知の試料 5 点を用いて検量線を作成しましたが、より多くの試料を用いることで検量線の精度および定量分析結果の向上が見込めると考えています。

IRAffinity は、株式会社 島津製作所の商標です。