

Application News

No. A581

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 –混合比算出法–

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混合比算出法を検討しました。個別算出法による検討はアプリケーションニュース No. A580 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。

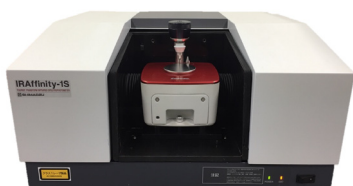


図1 使用装置 (IRAffinity™-1S、Quest)

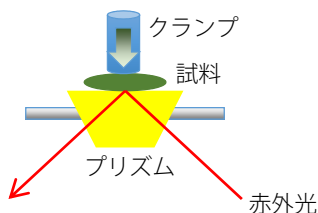


図2 ATR法の原理

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「混合比算出法」

濃度既知の試料を用いて、PE/PP、PS/PP、PET/PP それぞれの混合比と吸光度比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 PE/PP、PS/PP、PET/PP の混合比を算出し、PE : PP : PS : PET = A : B : C : D を求めます。全体を 100 wt% として A : B : C : D 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、ピーク高さ値の比を使用します。

■ 本手法の特徴

- PE、PP、PS、PET の合計を 100 wt% として各々の定量値を算出するため、その他成分の存在は考慮されません。
- 分析法その1に比べて、試料形状による測定誤差の影響が小さいため、ペレット形状も対応できます。

■ 分析試料

測定したペレッ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

「混合比算法」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、試料 1~5 の PE/PP、PS/PP、PET/PP の混合比を表 3 に、各混合比と吸光度比の関係を表す検量線を図 5 に示します。検量線の横軸は表 3 に示す混合比、縦軸は 1719 cm⁻¹ (PE)、841 cm⁻¹ (PP)、698 cm⁻¹ (PS)、1721 cm⁻¹ (PET) のピーク高さ値から求めた吸光度比です。

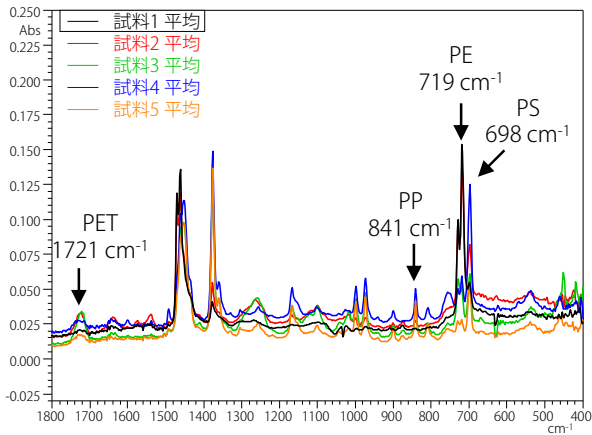


図 4 試料 1、2、3、4、5 の赤外スペクトル (4 回の平均)

表 3 試料 1、2、3、4、5 の PE/PP、PS/PP、PET/PP 混合比

	PE/PP	PS/PP	PET/PP
試料 1	9.89	0.11	0.11
試料 2	5.29	0.21	0.14
試料 3	0.32	0.06	0.06
試料 4	0.29	0.15	0.01
試料 5	0.18	0.05	0.01

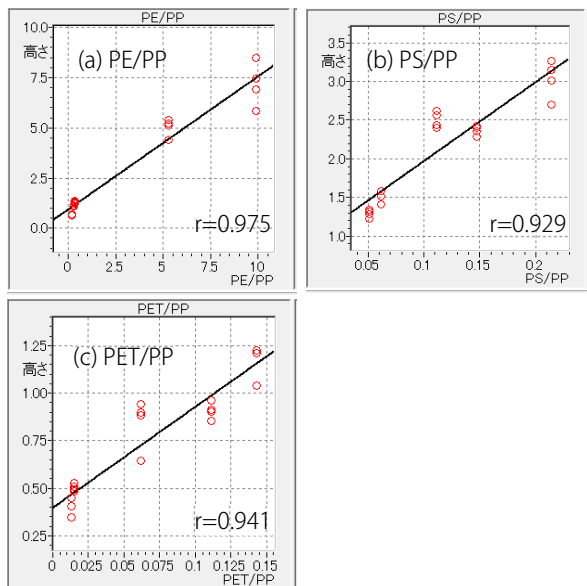


図 5 検量線 (a) PE/PP、(b) PS/PP、(c) PET/PP

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混合比を求めました。結果を表 4 に示します。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 4 混合比の測定結果

未知 1	測定 1	測定 2	測定 3	測定 4	測定 5	平均値
PE/PP	2.59	2.94	3.22	2.76	3.74	3.05
PS/PP	0.28	0.30	0.30	0.23	0.36	0.29
PET/PP	0.13	0.12	0.12	0.12	0.17	0.13
未知 2						
PE/PP	8.49	10.50	7.64	8.21	6.35	8.24
PS/PP	0.14	0.17	0.12	0.13	0.10	0.13
PET/PP	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

表 4 の結果を用いて、下記の定量値算出過程から、PE、PP、PS、PET の定量値を算出しました。結果を表 5 に示します。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ことを確かめるため、参考値として NMR で算出された値を記載しました。

定量値算出過程

例) 未知 1 PE の場合

表 3 より、PE : PP : PS : PET = 3.05 : 1 : 0.29 : 0.13

PE の定量値 $100 \times 3.05 / (3.05 + 1 + 0.29 + 0.13) = 68.2 \text{ wt}\%$

表 5 FTIR による定量分析結果と NMR による参考値 単位: wt%

未知 1	算出結果	NMR 値
PE	68.2	56
PP	22.3	23
PS	6.6	10
PET	2.9	3
未知 2		
PE	87.1	89
PP	10.6	9
PS	1.4	1
PET	0.9	<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 12 wt% のずれがありました。PE、PP、PS、PET 以外の成分を考慮しない算出法であるため、これらが多い場合には NMR 値とのずれが大きくなると考えられます。

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、ペレット形状の試料については、本稿で提案する「混合比算法」により NMR 値と相関のある定量値が得られる可能性が示唆されました。

検量線の精度が定量分析結果に大きく影響するため、各成分を代表する最適なピークの選択や混合比の取り方、定量条件について、今後さらなる検討が必要です。

IRAffinity は、株式会社 島津製作所の商標です。