

熱分解 GC/MS による黒色廃プラスチックの分析

辰市祐久・長谷川明良・寺嶋有史・小泉裕靖

【要約】

近赤外線プラスチック判別機では特定できない黒色のプラスチックについて、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法(Pr-GC/MS)を用いて測定を行った。プラスチックを加熱分解して生成したガス成分を GC/MS で測定することによってポリマーの TIC(トータルイオンクロマトグラム)パイログラムを検出し、更に各ポリマーの指標化合物を示す EIC(抽出イオンクロマトグラム)により、プラスチック素材と含有比率を確認した。黒色の弁当容器の底やハンガーなどについて、樹脂の種類を特定し、製品ごとの特長を明らかにした。

【キーワード】 Pr-GC/MS、黒色プラスチック、トータルイオンクロマトグラム、抽出イオンクロマトグラム

【目的】

現在、家庭から可燃ごみとは別に収集された製品プラスチックや容器包装プラスチックは、中間処理施設で選別・圧縮・梱包され、熱利用のための RPF(固化燃料)とするサーマルリサイクルや、分解されて工業用原料とするケミカルリサイクル、熱で溶かしてプラスチックに再生するマテリアルリサイクルに用いられている。

廃棄されたプラスチックを中間処理施設で選別する場合、近赤外線を利用した選別機により、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)が他のプラスチック廃棄物から分離、回収されている。しかし、黒色のプラスチックは近赤外線では判別ができないため、主に RPF 用原料になっている。こうした黒色のプラスチックでもより高度な再利用のためには、黒色のプラスチック製品の素材を知る必要がある。本研究では、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法(Pr-GC/MS)を用いて、黒色のプラスチックの成分材質とその含有比率の分析を行った

【方法】

(1) 黒色プラスチック試料

中間処理施設の近赤外線による仕分け工程で黒色プラスチックとして目立ったものに弁当容器の底部があり、使用された弁当容器(A1~A8)(A8は2重底のためA81とA82に区分した)を試料とした。また製品プラスチックを手で仕分けする施設で黒色プラスチックとしてハンガーが多く見られ、黒色のハンガー(B1~B6)を試料とした。さらに製品プラスチックに含まれるカセット、CD ケース、プラスチックの箱、玩具として使われた模型枠及びブロック、繊維状のプラスチック、園芸用ポット、調理用へらを試料とした。

試料のプラスチック製品は Pr-GC/MS に用いる量が微量のため、一軸式粉碎機 W280 で粗砕を行った後、CMT 社製高速振動粉碎機 TI200 で微粉碎し、さらにティア・ラボ製冷凍式粉碎機 IQMILL-2070 で細かく粉碎した。

(2) 測定方法

使用した Pr-GC/MS はアジレント社製 8890GC/MS にフロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030 パイロライザーを取り付けたものである。熱分解は粉碎したプラスチックを 80 μ l のステンレスカップに 1 mg 以下を測り取り、パイロライザー上部から高温の加熱炉に落とすことにより行い、発生した分解ガスを GC/MS で測定した。

(3) 分析条件

【Py】 分析の条件: シングルショット熱分解温度: 600°C ITF(インターフェース)温度: 320°C

【GC/MS】 カラム: Ultra Alloy -5tube (30m. 0.25mm id 0.25 μ m)

オープン温度: 40°C (2min) -20°C/min -280°C (15min) -40°C/min -320°C (60min)

試料気化室温度: 300°C キャリヤーガス: He 流量(1.2ml/min)

注入法: スプリット(1:50) ITF 温度: 300°C イオン源温度: 230°C 設定モード: Scan(m/z 29-500)

【結果の概要】

(1) 単組成 PE、PS の Pr-GC/MS 測定結果(パイログラム)

PE, PS を測定した場合の TIC(トータルイオンクロマトグラム)パイログラムを図 1 と図 2 に示した。図 3 は PE に固有な指標化合物(1, 20-Heneicosadiene)の質量数(m/z 82)で EIC(抽出イオンクロマトグラム)を作成したもので、PE の含有量を求める場合は、強度の高い 14.15min 付近(矢印)のピークを積分した面積を用いた。また図 4 は PS の指標化合物である SSS(1, 4, 6-Triphenyl-1-hexene)の m/z (91)の EIC であり、定量には保持時間 17.9min 付近(矢印)の m/z(91)ピークを積分した面積を用いた。

なお、図 1 と図 3 および図 2 と図 4 の横軸は保持時間を一致させて表示している。

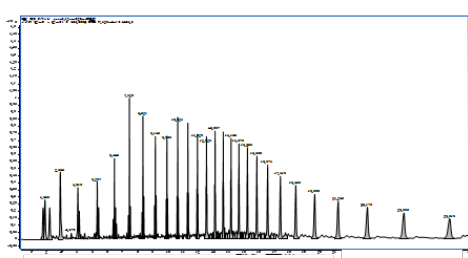


図 1 PEのTICパイログラム

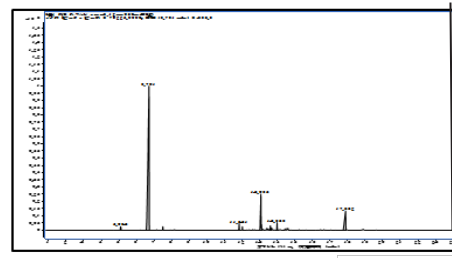


図 2 PSのTICパイログラム

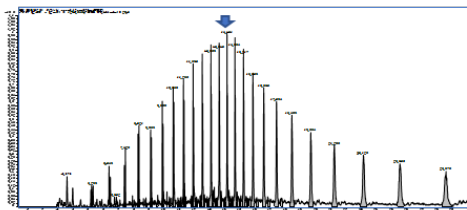


図 3 PEのEICパイログラム

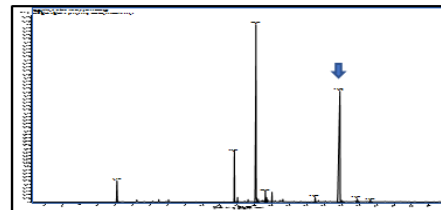


図 4 PSのEICパイログラム

(2) 測定した黒色プラスチックの種類とその含有比率

表 1 に弁当容器の底部の試料、表 2 にハンガー試料のプラスチックの種類と含有比率を示した。

表 1 弁当箱底のプラスチック種類と含有比率(%)

試料No	PS	PP
A1	98	2
A2	<1	99
A3	97	2
A4	56	44
A5	<1	99
A6	<1	99
A7	<1	99
AS1	98	2
AS2	<1	99

表 2 ハンガーのプラスチック種類と含有比率(%)

試料No	PE	PS	PP
B1	28	61	11
B2	23	6	71
B3	39	29	32
B4	2	0	97
B5	<1	0	99
B6	<1	0	99

弁当箱底部の黒色プラスチック試料の外観的特徴からつやがあって硬い印象があるものでは PS 成分が主体であり、くすんだ黒色で多少曲げやすいものでは PP 成分が主体となっていた。ハンガーでは曲げてもおれず折り曲げに強い PP が多く使われていた。カセット、CD ケースの黒色プラスチック試料では PP, PS, ABS で単一の素材が使用されていた。箱の黒色プラスチック試料では主に PS が使われていた。玩具などの製品では PS と衝撃に対して強い ABS が使われていた。繊維状のプラスチック試料では PP 又は PET が入っている製品があった。園芸用ポットでは PS と PE が使われていた。調理用品では熱性と強度を考慮しナイロン 66 が使われていた。このようにプラスチックの組成を明らかにすることで、リサイクル手法の検討が可能となる。