

GC-QMSによる熱分解オイルの迅速定性と定量法の検討

関連製品：質量分析(MS)

1. はじめに

熱分解オイルは、ケミカルリサイクルの工程で得られ、その品質評価にはGC-QMS法が用いられる。本法では、原料由来の多種多様なポリマーの熱分解生成物が検出されるため、配合されているポリマー種の特定制および定量的評価には時間を要する。樹脂中のポリマー種の特定制には、熱分解 (PY) -GC-QMS法で得られる特徴的な熱分解生成物が識別用化合物として用いられるが、熱分解オイルのポリマー種の特定制においても同様の識別用化合物が適用可能かは明らかとなっていない。

今回は、JMS Q1600GC UltraQuad™ SQ Zeta を用いて、GC-QMSによる熱分解オイルの分析における識別用化合物の選定、およびそれらを用いた熱分解オイル中のポリマー種の迅速な特定法を検討した。さらに、識別用化合物のピーク面積比によるポリマー種の配合比の評価法についても検討した。



ガスクロマトグラフ質量分析計
JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta

2. 実験

試料には、Table 1に示す配合比のポリマー種から生成された熱分解オイルおよび、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、ポリ塩化ビニル (PVC) 樹脂の標準試料を用いた。熱分解オイルの測定には、GC-QMSを用い、樹脂の測定にはPY-GC-QMSを用いた。識別用化合物の迅速な検出に統合ソフトウェア (msFineAnalysis iQ, JEOL製)のターゲット分析機能を用いた。本機能では、探索したい化合物の分子式やフラグメント組成式などの情報もとに描画したEICからピークを検出し、そのピークが目的の化合物であるかを統合的に判定することで化合物の含有を確認できる。GC-QMSおよびPY-GC-QMS測定条件をTable 2に示す。

Table 1 試料 (熱分解オイル)

#	配合比	
A	PP : PE	100 : 0
B		70 : 30
C		50 : 50
D		30 : 70
E		0 : 100
F	PP : PE : PVC	45 : 45 : 10

Table 2 測定条件

	Pyrolysis oil	Resin
Sample pretreatment	Liquid injection	Pyrolysis 600 °C EGA/PY-3030D (FRONTIER LAB Ltd.)
Sample volume	1 µL (Hexane dilution)	0.1 mg
GC	JMS-Q1600GC (JEOL Ltd.)	
Inlet temp.	300 °C	
Column	DB-5MS (Agilent Technologies), 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm	
Oven temp.	40 °C (1 min) - 10 °C/min - 320 °C (30 min), Total 59 min	
Column flow	1.0 mL/min (He)	
Inlet mode	splitless	split 50:1
MS		
Interface temp.	300 °C	
Ion source temp.	250 °C	
Ionization	EI (70 eV, 50 µA)	
Scan range	m/z 35~800	

3. 結果

3.1 熱分解オイルにおけるポリマー種識別用化合物の選定

Figure 1に、熱分解オイルのGC-QMS測定および樹脂のPY-GC-QMS測定のTICCを示す。PP樹脂の識別用化合物として一般的¹⁾である2,4-Dimethyl -1-heptene (C₉H₁₈) は熱分解オイルから検出されておらず、低沸点成分であることから作製オイルの回収時および保管中に揮発したと考えられる。そのため、PPの熱分解オイルの識別用化合物には2,4,6,8-tetra methyl-1-undecene (C₁₅H₃₀) を選定した。尚、PEおよびPVCの熱分解オイルからは、各樹脂の識別用化合物1,20-heneicosadiene (C₂₁H₄₀) およびNaphthalene (C₁₀H₈) が検出されたため、これらを識別用化合物とした。

参考文献 1) A. Watanabe, *BUNSEKI KAGAKU*, 73, 6, 251-263 (2024).

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

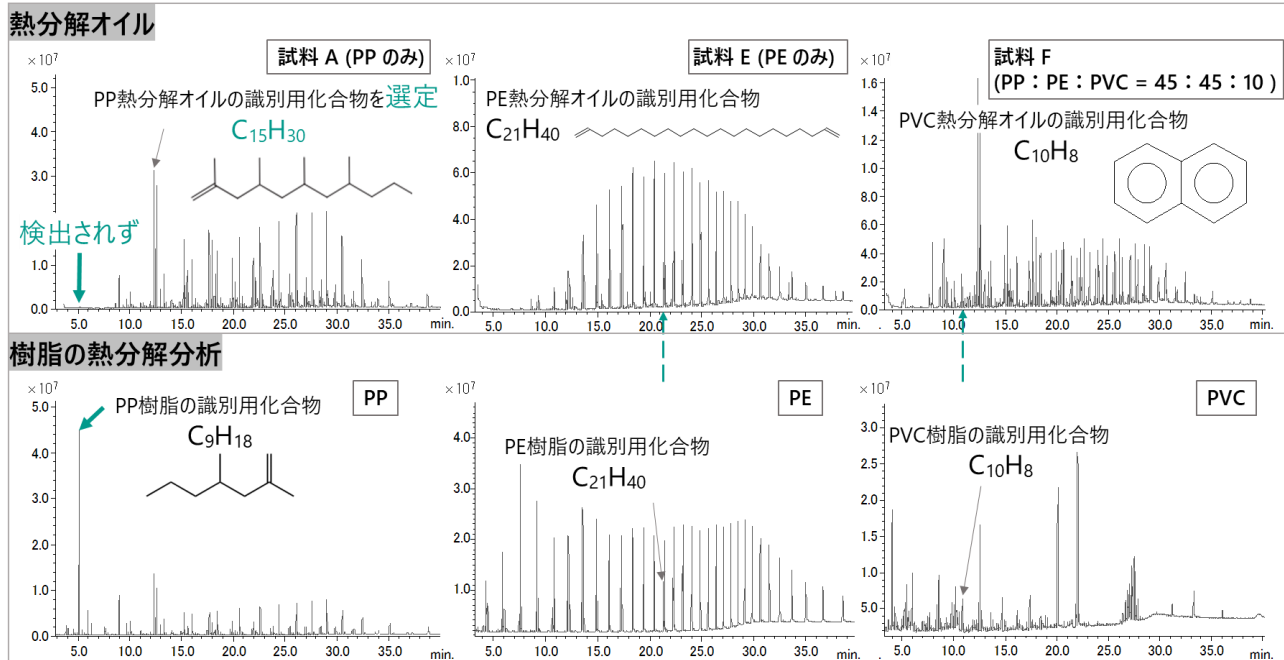


Figure 1 熱分解オイル：試料A, E, F のTICC (上段) / 樹脂：PP,PE,PVC樹脂のTICC (下段)

3.2 識別用化合物を用いた熱分解オイル中のポリマー種の迅速な特定

Table 3 に、3-1項で設定した識別用化合物のEIC (ベースイオンの m/z) から得られたピーク面積値とC.V.値を示す。結果より、複数のポリマー種が含まれる熱分解オイルから、識別用化合物を用いてポリマー種を迅速に特定可能であることが示された。

Table 3 各試料から検出された識別用化合物のピーク面積値とC.V.値(n=5)

			識別用化合物		
			C ₁₅ H ₃₀ (PP)	C ₂₁ H ₄₀ (PE)	C ₁₀ H ₈ (PVC)
ベースイオン(m/z)			69	55	128
RT (min)			12.36	21.35	10.8
#	配合比	ピーク面積平均値 (n=5)			
A	PP : PE	100 : 0	14150663.4 (C.V. 3.6 %)	N.D.	N.D.
B		70 : 30	5725813.4 (C.V. 1.7 %)	246904.2 (C.V. 0.6 %)	N.D.
C		50 : 50	4166884 (C.V. 1.9 %)	255610.8 (C.V. 2.5 %)	N.D.
D		30 : 70	2286223.2 (C.V. 0.5 %)	238300.6 (C.V. 2.3 %)	N.D.
E		0 : 100	N.D.	542496.0 (C.V. 2.4 %)	N.D.
F	PP : PE : PVC	45 : 45 : 10	5772299.8 (C.V. 1.4 %)	388039.2 (C.V. 2.4 %)	656219.2 (C.V. 1.5 %)

3.3 識別用化合物のピーク面積比によるポリマー種の配合比の評価

Figure 2に、試料B、C、D、Fについて、横軸にPP、PEの配合比、縦軸にPP、PEのピーク面積比をプロットした図を示す。結果より、ポリマー種の配合比とピーク面積比の相関が得られ、GC-QMSIによる熱分解オイル中のポリマー種の配合比の評価が可能であることが示された。

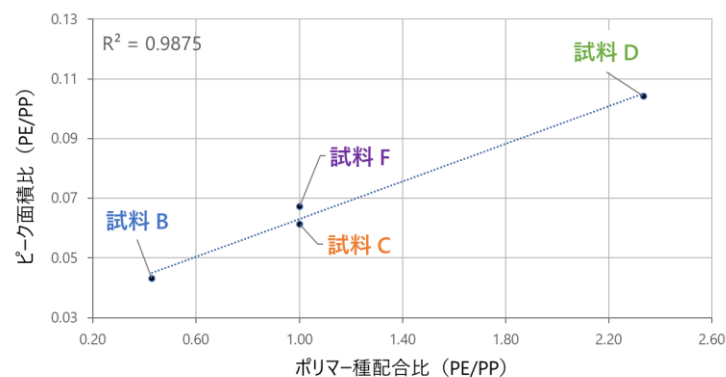


Figure 2 ポリマー種配合比(PE/PP)と識別用化合物のピーク面積比(PE/PP)の相関

4. 結論

GC-QMSを用いた熱分解オイルの分析において、熱分解オイルは回収・保存時に低沸点成分が揮発する可能性がある。これを踏まえて識別用化合物を適切に設定することで、ポリマー種の迅速な特定および配合比の評価を行うことができた。

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。