



### キーワード

ポリマーリサイクルのためのプラスチック材料中の TCl の精密測定

### 概要

高性能サンプル供給技術とクロメトリー検出による自動塩素分析装置を用いた燃焼定量による直接分析

## リサイクルするプラスチック廃棄物中の直接総塩素測定

### はじめに

混合プラスチック廃棄物はエネルギー生産のための重要な廃棄物固形燃料 (RDF) となっています。さらに、リサイクル業界にとっては、バージンプラスチック材料の生産量を減少させるのに役立つ貴重な原料であると考えられています。問題なく処理し、最終製品の高品質を確保するためには、正確な元素組成を特定する必要があります。これは、環境に望ましくない有害化合物の環境への放出を避けるためにも極めて重要です。重金属、炭素、水素、硫黄に加え、塩素も重要な成分の 1 つです。

PVC (ポリ塩化ビニル) に含まれる塩素が好ましくない成分であるため、混合プラスチック廃棄物中の PVC の割合を把握することは非常に重要です。処理中に HCl が生成され、システム部品を破壊し、高価な触媒を汚染する可能性があります。

これを防ぐために、塩素含有量を正確かつ迅速に測定することが重要です。欧州委員会<sup>[1]</sup>の技術指導にしたがって、廃棄物はハロゲン含有量に関しても再利用のために分類しなければなりません。これは、EN 14582<sup>[2]</sup>に準拠して酸素雰囲気下の燃焼とそれに続くさまざまな検出方法によって行うことができます。この目的のために、多数の方法が利用できますが、処理時間が長く使い勝手が悪いため、多く

の労力を必要とします。多くの場合、サンプル供給から分解、検出までの分析プロセスの完全自動化は、ほとんど実現されていません。

燃焼元素分析は、これらの方法に代わる優れた方法として直接自動塩素測定を提供します。multi EA 4000 は、高分子材料やその他の困難な有機物中の総塩素の直接分析を可能にし、斬新でシンプル、かつ費用対効果の高い分析方法を提供します。酸素雰囲気下のプラスチックの高温燃焼段階に続き、生成された HCl の自動マイクロ電量滴定が行われます。総塩素含有量は元のサンプルから追加の前処理ステップなしに直接定量されます。

multi EA 4000 燃焼元素分析は、スプリット機能により検出限界の 0.3 ppm から最大 10% までの塩素の幅広い測定範囲を提供します。サンプルあたりの一般的な測定時間は 3 - 10 分程度です。堅牢な装置設計により、産業用 QC ラボ (アットライン) や従来の受託ラボ (オフライン) に最適です。

## サンプルと測定条件

### サンプルと試薬

あらかじめ粉碎、ふるい分け（粒子径 ≤ 1 mm）し、均質な灰色のふわふわした固体サンプルとなった 2 つの粉碎プラスチックサンプルを分析に使用しました。45 ~ 56 mg のサンプルを分析に使用しました。

### サンプル前処理

サンプルは直接分析し、均質化などの追加のサンプル前処理は必要ありませんでした。

### 装置

粉碎したプラスチックをワイドレンジクーロメーターとスプリットを搭載した multi EA 4000 CI 燃焼元素分析装置で分析しました。

最初に粉碎したプラスチックサンプルを石英サンプルポートに量り取り、熱処理した超高純度石英砂で覆いました。このように前処理したサンプルは FPG 48 固体オートサンプラーで multi EA 4000 CI の石英燃焼管に自動で移送され、装置のソフトウェアのメソッドライブラリーにあらかじめプログラムされたパラメーター設定にしたがって制御された方法で燃焼されました。したがって、ゆっくりで完全な反応が保証され、煤が発生せず、正確な結果が得られます。

燃焼管の最初のゾーンでは、サンプルは 1050°C の不活性アルゴン雰囲気中で熱分解されます。2 番目のゾーンでは、形成された熱分解ガスが 1050°C の酸素リッチ雰囲気中で酸化されます。その後、測定ガスは乾燥され、干渉や分析物の損失を防ぐために灰のような生成した可能性のある粒子が十分に除去されます。生成した HCl ガスはスプリットの有無にかかわらず高濃度セルに送られ、そこで電解液に完全に吸収されます。使用しているモードやアクセサリーに応じて、0.3 µg から 10 mg までの塩素の濃度範囲をカバーすることができます。

### メソッド設定

メソッドライブラリーから標準的なメソッド設定を適用しました。燃焼プロセスとサンプル移送のパラメーター設定を表 1 と 3 にまとめました。塩素の検出に関する評価パラメーターを表 2 に示します。

### 検量線

クーロメトリック塩素定量はファラデーの法則に基づく絶対法です。したがって、分析装置の校正は必要ありません。システム（滴定セル）の正常な性能は塩素含有量が正確にわかっている塩酸水溶液によってテストされました。スプリットモードの測定では、スプリット係数が必要です。この係数も同様の塩酸標準溶液によって決定されました。

表 1: 測定パラメーター

パラメーター	仕様
温度	1050 °C
酸素流 (燃焼)	0.4 L/min
アルゴン流 (熱分解)	0.4 L/min

表 2: CI 検出パラメーター

パラメーター	仕様
最大滴定時間	600 秒
滴定遅延	10
セル温度	20 °C

表 3: FPG 48 パラメーター設定

速度 [mm/min]	位置 [mm]	仕様
500	75	0
100	180	180
100	325	0

## 結果と考察

粉碎されたプラスチックサンプルと塩素濃度既知の標準物質の結果を表 4 にまとめました。1 サンプルあたり 3 回の測定の平均値を示します。このような不均一な多成分マトリックスで最良の分析結果を得るには、1 サンプルあたり 3 回測定することを推奨します。測定した標準物質の塩素濃度と公称値がよく一致したことにより、分析システムの総合性能が優れていることが証明されました。

表 4: プラスチック材料中の塩素測定結果

サンプル ID	TCl [g/kg]	SD [g/kg]	サンプル重量
粉碎したプラスチック 1	7.79	± 0.20	45 – 56 mg
粉碎したプラスチック 2	10.94	± 0.76	45 – 56 mg
Cl 標準 (35.45 g/kg)	35.31	± 1.17	50 mg

粉碎したプラスチックの燃焼性はどちらも非常に良好でした。選択したサンプル量では、煤は発生せず問題なく燃焼しました。これは複数測定した結果の偏差が低いことに反映されています。

粉碎プラスチックと標準物質の代表的な測定ピークをそれぞれ図1と図2に示します。

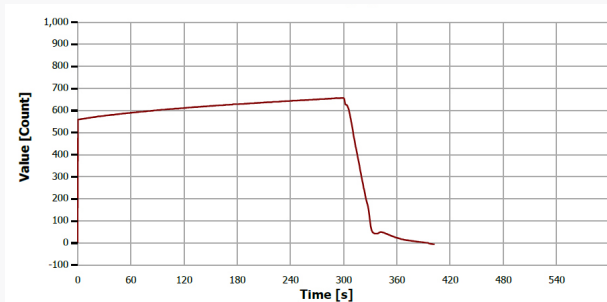


図 1: “粉碎したプラスチック2”のTCl測定ピーク

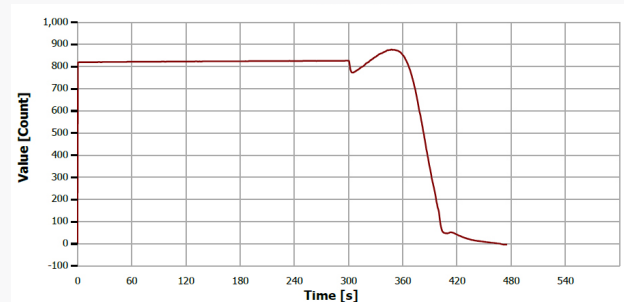


図 2: 標準35.45 g/kgのTCl測定ピーク

粉碎したプラスチック材料の分析のための速度を決定する段階は、制御されたサンプル供給と安定した燃焼、ガスの精製、その後続くセル電解液中で生成した塩素ガスの吸収です。電量滴定による塩素検出は、滴定電流を完全に自動的かつ柔軟に、測定中の塩素含有量に適応させるため、2 分未満で終了します。1 サンプルあたりの合計時間は約 10 分です。燃焼とサンプル移動が特定のマトリックスの要求に合わせて最適化されるため、安全と定量的なサンプル燃焼を損なうことなくプロセスを高速化することは不可能です。

## 結論

multi EA 4000 燃焼式元素分析装置は、粉碎したプラスチック材料中の塩素含有量の安全で正確な測定を容易にします。約 50 mg の粉碎してふるい分けしたサンプルは、FPG 48 固体サンプラーにより直接塩素分析を行うことができます。サンプラーは、分析装置のメソッドライブラリーの事前に設定されたパラメーター設定を使用して、サンプルを燃焼管に移動させます。位置、速度、待ち時間が事前に定義されているので、オペレーターはそれ以上のメソッド開発を行う必要がありません。

multi EA 4000 は滴定セル、アナリティクイエナが特許を取得している堅牢な 3 in 1 セラミック電極を内蔵しています。堅牢性、低メンテナンス性、あらゆるオペレーターのスキルレベルやラボ環境での使い勝手の良さに対して最適化されています。また、高濃度セルにより 10 % Cl (スプリットモード時) までの非常に広い測定範囲を実現しています。



図 3: 推奨するシステム構成:  
multi EA 4000と FPG 48

## References

- [1] Commission notice on technical guidance on the classification of waste, 09.04.2018, C 124/01
- [2] EN 14582:2016-12 Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。