

ポリエチレンテレフタレートの純度測定方法の検討

徳岡 太誠*, 石川 友洋*, 渡邊 裕之*

Method for Measuring Purity of Polyethylene-terephthalate

TOKUOKA Taisei*, ISHIKAWA Tomohiro* and WATANABE Hiroyuki*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

Polyethylene-terephthalate (PET) having a viscosity number of 78 ml/g or higher is classified into 3907.61 of the Customs Tariff Schedule. In particular, PET classified into 3907.61 originating in China (excluding Hong Kong and Macao) is the target of Anti-Dumping Duty and higher tariffs are imposed thereon. Therefore, it is important to analyze the viscosity number for PET originating in China (excluding Hong Kong and Macao). According to the Explanation Note, the viscosity number measurement is to be calculated in accordance with the ISO standard 1628-5 which prescribes that it is to be measured by a Ubbelohde viscometer. ISO standard stipulates that the PET content in a sample should be calculated if one or several additives are included during the preparation. In this study, the method for measuring the purity of PET by ^1H -qNMR was examined, using the PET standard and simulated samples which are composed of mixtures of PET standard and SiO_2 . Relaxation delay of 70s which is more than 7 times T_1 was appropriate. There was approximately a 1% difference between measurements by ^1H -qNMR and theoretical values, thus verifying the accuracy of this method.

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」という。）は、関税率表において、第39.07項に分類されており、さらに、粘度数が1グラムにつき78ミリリットル以上のものについては第3907.61号（関税率：協定3.1%）、その他のものについては第3907.69号（関税率：協定3.1%）に分類される。このうち第3907.61号に分類される中国（香港地域及びマカオ地域を除く。）の産品は、「高重合度ポリエチレンテレフタレートに対して課する暫定的な不当廉売関税に関する政令」により、不当廉売関税の対象となっており、製造者により税率は異なるものの、最大で53%の高関税が別途課される。

そのため、不当廉売関税が課される場合には、第3907.61号に分類される物品と第3907.69号に分類される物品で関税率に大きな差が生じていることから、関税分類の基準となっている粘度数の測定を行う必要がある。

PETの粘度数の測定は、関税率表解説により、ISO規格1628-5（JIS規格K7367-5と同一）に基づいて行うことが規定されており、ここでは、ウベローデ粘度計によって行うこととなっている。

また、試料溶液の調製は、PETを $0.5 \pm 0.01 \text{ g}$ になるようにサンプルを量り取り、溶媒に溶かすと記載されている。したがって、試料に補強材や着色料が添加されている場合は、試料中のPETの純度を測定し、求めた純度から、PETが $0.5 \pm 0.01 \text{ g}$ になるようにサンプルを量り取り、溶液調製を行う必要がある。

JISでは、添加物がある場合のPETの純度測定については、加水分解法により行うことができると記載がされているものの、加水

分解法のみを純度測定方法として指定しているものではなく、具体的な手順については記載されていない。

他方、近年、定量分析法として活用されている定量NMR（以下、「q-NMR」という。）は、加水分解法よりも、迅速、簡便にPETの純度測定を行うことが期待される。

q-NMRは、 ^1H -NMRスペクトルにおいて、分子のプロトンのモル数が、対応するシグナル強度に比例することを利用し、既知の濃度の内標準物質のシグナル強度と比較することで、対象物質の定量を行う方法である^{1,2)}。

q-NMRのメリットとしては、①検量線の作成を要しないことから迅速な測定が可能である、②定量用基準物質に計量学的トレーサビリティが確保された認証標準物質を使用し、適切な手順で実施することで国際単位系トレーサブルな分析結果が得られる一次標準測定法（最高の計量学的な特性を持ち、その方法の操作が完全に記述され理解されるものであり、その不確かさがSI単位系を用いて完全に記述される方法）としての資格を有するため、信頼性の高い定量分析が可能である³⁾、③分析機器の汚染が無いといった点⁴⁾である。

本研究では、PET標準品及びPET標準品に二酸化けい素を添加した模擬試料を用いて、 ^1H -qNMR測定によるPETの純度測定方法について検討した。

2. 実 験

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

2.1 試料

PET 標準品 (ペルポリエステルプロダクツ製, PET の純度不明)
二酸化けい素 (富士フィルム和光純薬社製)
模擬試料 A : 標準品約 90%と二酸化けい素約 10%
模擬試料 B : 標準品約 80%と二酸化けい素約 20%

2.2 試薬

2.2.1 ¹H-qNMR 用認証標準物質

ジメチルスルホン (シグマアルドリッチ社製, 規格:Standard for quantitative NMR, 純度:99.82 %)

2.2.2 重水素化溶媒

トリフルオロ酢酸-d (関東化学社製)

2.3 器具

10 mm NMR 試料管 (NORELL 社製)
セミマイクロ電子天秤 (メトラートレド社製, 最小計量値 0.01 mg)

2.4 NMR 装置

装置 : JNM-ECZ400S (日本電子社製, 400 MHz)

2.5 ¹H-NMR 測定条件及び解析条件

2.5.1 ¹H-NMR 測定共通パラメータ

全測定に共通する測定パラメータは以下のとおりである。
観測幅 : -5~15 ppm の 20 ppm
データポイント数 : 32k
デジタル分解能 : 0.25 MHz
繰返し待ち時間 : 緩和時間 (T₁) の 7 倍及び 10 倍
試料管スピンの : なし
フリップ角 : 90 °
取り込み時間 : 4 秒
ダミーキャン : 2 回
積算回数 : 10 回
温度 : 25 °C

2.5.2 解析条件

解析ソフトウェア : MestreNova ver:14.0.0-23239
(Mestrelab Research 製)
位相補正 : マニュアル
ベースライン補正 : マニュアル
積分 : マニュアル
化学シフト基準 : トリフルオロ酢酸のプロトン 11.5 ppm

2.6 純度計算式

下記の式により, 標準品及び模擬試料中の PET の純度を算出した。

$$P_{sam} = \frac{I_{sam}}{I_{std}} \times \frac{H_{std}}{H_{sam}} \times \frac{M_{sam}}{M_{std}} \times \frac{W_{std}}{W_{sam}} \times P_{std}$$

上記式において,
P : 純度 (単位 : %)

I : シグナル強度 (積分値)
H : 水素数 (官能基の水素数)
M : モル質量 (単位 : g/mol)
W : 質量 (秤量値) (単位 : g)
sam : 測定対象物質
std : ¹H-qNMR 用認証標準物質
である。

¹H-NMR 測定において, フタル酸ユニット, エチレングリコールユニット及びジエチレングリコールユニットに由来するシグナルが観測されることから, 各ユニットの重量割合を算出し, それらの合計を PET の純度 (%) とした。

また, PET 由来の各ユニット及びジメチルスルホンの H (水素数) 及び M (モル質量) は, 以下のとおりである。
ジメチルスルホン (C₂H₆O₂S) H = 6, M = 94.133
フタル酸ユニット (C₈H₄O₂) H = 4, M = 132.116
エチレングリコールユニット (C₂H₄O₂) H = 4, M = 60.052
ジエチレングリコールユニット (C₄H₈O₃) H = 8, M = 104.104

2.7 実験方法

2.7.1 模擬試料作製

セミマイクロ電子天秤を使用して, Table 1 のとおり, PET 標準品及び二酸化けい素の合計秤量値が約 0.3g になるよう, それぞれ NMR 試料管に量り取り, 模擬試料とした。

Table 1 PET and SiO₂ weight (g) in Standard, Sample A and B respectively.

Sample	PET (g)	SiO ₂ (g)
Standard	0.3188	0.000
A	0.2814	0.0349
B	0.2602	0.0675

2.7.2 NMR 溶液調製

標準品, 模擬試料 A 及び B を量り取ったそれぞれの NMR 試料管に, 内標準物質としてジメチルスルホン 0.0327 g, 0.0351 g 及び 0.0334 g をそれぞれ量り取り, トリフルオロ酢酸-d を NMR 試料管の底部から 4 cm の高さまで加えた。

NMR 試料管の内容物を PTFE 製の棒を使用して, 溶媒液面より上部に試料が付着しないように注意しながら, 室温で攪拌し, 均一に溶解させ, 測定試料とした。

2.7.3 PET 標準品の ¹H-NMR スペクトルの確認

標準品を用いて, NMR 測定を行いスペクトルの確認を行った。
また, PET に由来する各シグナル及び内標準物質であるジメチルスルホンのシグナルに重なりがないか確認し, 各ユニットに由来するシグナルの積分値の算出方法及び純度計算に使用するシグナルについて検討した。

2.7.4 純度測定における緩和待ち時間の検討

緩和待ち時間を 1 秒から 60 秒の間で変更しながら測定を行い, 純度計算に使用する全てのシグナル強度が, 増加せず頭打ちとなった緩和待ち時間を緩和時間 (T₁) とした。取込み時間と緩和待ち時間の合計であるパルス繰返し時間 (Tr) は, T₁ の 7 倍以上に設定することにより, 磁化を熱平衡状態の 99.9 %以上回復させ

ることができ、 T_1 の10倍以上に設定した場合には、99.995%以上回復させることができることから¹⁾、純度測定は、 T_1 の7倍及び10倍となる緩和待ち時間を設定した。

2.7.5 標準品及び模擬試料の純度測定

JIS²⁾では、 ^{13}C 核デカップリングの設定についてONとOFFの2つの条件の記載がある。ONに設定した場合には、定量対象シグナルの ^{13}C サテライトシグナルが添加物のシグナルと重なる可能性を減らすことができるメリットがあるが、積分区間の設定を適切に行うことが難しく、精度が低くなる可能性があるという点がデメリットである。

一方、OFFに設定した場合では、 ^{13}C サテライトシグナルが添加物のシグナルと重なる危険があるが、 ^{13}C サテライトシグナルを目安に積分区間の設定を行っている例もあり、サテライトシグナルを目安にすることで、積分区間を正確に設定しやすくなるというメリットがある。

本研究では、デカップリング設定ONとOFFの両方による測定を試みた。そして、得られたスペクトルを2.5.2に示した条件で解析後、PET由来の各ユニット及びジメチルスルホンの各積分値を求め、2.6に示した純度計算方法で、PETの純度を算出した。模擬試料A及びBのPETの純度の理論値は、標準品の純度測定結果より算出した。

3. 結果及び考察

3.1 PET標準品の ^1H -NMRスペクトルの確認

標準品を用いて、 ^1H -NMR測定を行い、純度計算に使用するシグナルの確認を行った。標準品の ^1H -NMRスペクトルをFig. 1に示す。Fig. 1(a)とNMRデータベース³⁾を比較したところ、

- シグナルA：フタル酸ユニット
- シグナルB：エチレングリコールユニット
- シグナルC：ジエチレングリコールユニット
- シグナルD：ジエチレングリコールユニット
- シグナルE：ジメチルスルホン

に由来するものと帰属することができた。

ジメチルスルホン由来のシグナルEは、PETに由来する各シグナルと十分に分離できていることから、内部標準物質として使用することとした。

5.0 ppm付近を拡大したFig. 1(b)を見ると、エチレングリコールユニットに由来するシグナル及びその ^{13}C サテライトシグナルが、ジエチレングリコールユニット由来であるシグナルCと重なっている。シグナルC及びDは、ジエチレングリコールユニット由来であり、これらのシグナルに対応するプロトン数は同じ2個であり、シグナル強度は同じになるため、シグナルB及びCを一括で積分し、シグナルDの積分値を減算することで、エチレングリコールユニットの積分値とした。

また、フタル酸ユニットの積分値は、シグナルAの積分値とし、ジエチレングリコールユニットの積分値は、シグナルDの積分値の2倍にすることとした。

なお、積分値が最小となったシグナルDを規格化し、純度計算を行うこととした。

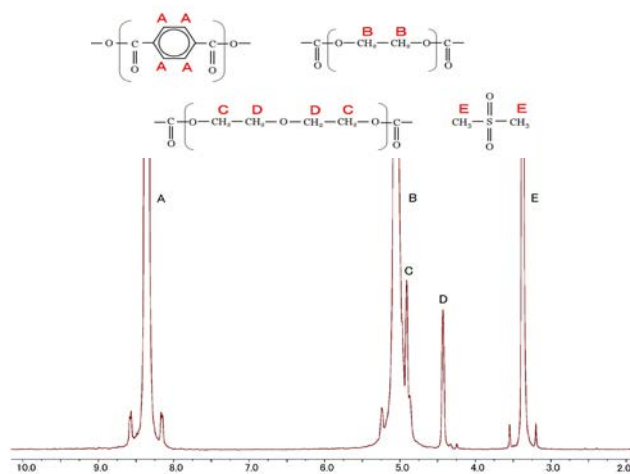


Fig. 1 (a) ^1H -NMR spectra of Standard

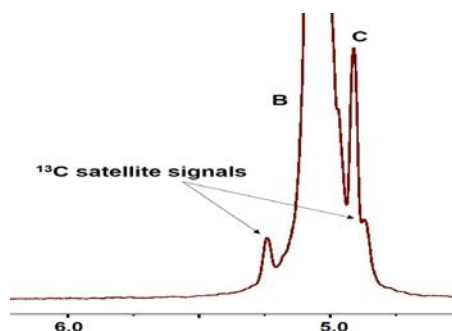


Fig. 1 (b) ^1H -NMR spectra of Standard enlarged around the 5 ppm.

3.2 ^1H -NMRによる標準品及び模擬試料の緩和時間の測定

標準品、模擬試料A及びBに対して、緩和待ち時間を1秒、3秒、5秒、10秒、30秒及び60秒に設定し、得られたシグナル強度の変化を比較した。Fig. 2に標準品のシグナルA及びEのシグナル強度と緩和待ち時間の相関図を示す。Fig. 2のとおり、緩和待ち時間が10秒以降から、シグナル強度が増大せず、一定となっている。10秒以上の緩和待ち時間で、純度計算に使用する全てのシグナル強度は増大しなくなったことから、おおよそ T_1 は10秒であると考えられる。模擬試料A及びBについても、同様の結果が得られたため $T_1 = 10$ 秒として、緩和待ち時間を T_1 の7倍である70秒、10倍である100秒に設定し、純度測定を行うこととした。



Fig. 2 (a) Intensity of signal A each relaxation delay.

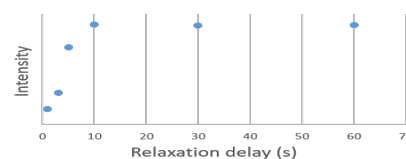


Fig. 2 (b) Intensity of signal E each relaxation delay.

3.3 ^1H -NMR による標準品及び模擬試料の純度測定

^{13}C 核デカップリングの設定を OFF にしたときの標準品, 模擬試料 A 及び B の各緩和待ち時間における ^1H -NMR スペクトルを Fig. 3 に示す. 緩和時間の違いによるスペクトルへの影響は認められなかった.

各試料における, 緩和待ち時間 70 秒, 100 秒の NMR スペクトルから得られた各シグナルの積分値, 算出した各試料の PET の純度及び理論値を Table 2 に示す. PET の純度の理論値は, 標準品の純度から計算した.

なお, 積分区間は ^{13}C サテライトシグナルの外側 30Hz (0.075 ppm) とした. Table 2 に示した各緩和待ち時間における PET の純度の平均値は, 理論値と誤差が 1 %程度であった. おおむね理論値と同程度の純度となっていることから緩和待ち時間を T_1 の 7 倍以上に設定することで, 十分に磁化が緩和されているものと考えられる.

本研究では, 模擬試料 A 及び B の純度は理論値よりも若干高くなった. ここでは示していないが, 二酸化けい素の添加量が増加するとともに, 各シグナルの単位重量当たりの積分値が増大する傾向が見られた. 各シグナルの積分値について単位重量当たりで比較したとき, 標準品の積分値に対し模擬試料 A の PET の積分値は 1.11 倍, ジメチルスルホン積分値は 1.10 倍となった. 模擬試料 B の PET の積分値は 1.22 倍, ジメチルスルホンの積分値は 1.20 倍となった. PET の純度は模擬試料 A, B ともに 1.01 倍高くなった. 二酸化けい素の添加量が増大することで, 単位重量当たりのシグナル積分値が大きくなり, 算出される PET の純度に影響が与えられた可能性がある.

次にデカップリングの設定を ON にして, 緩和待ち時間を 70 秒及び 100 秒に設定して純度測定を行った.

標準品について, デカップリングの設定を ON にして得られたスペクトルを Fig 4 に示す. この場合, ^{13}C サテライトシグナルが消失したため, Fig. 1 (b)に示されたシグナル B の高磁場側の ^{13}C サテライトシグナルとシグナル C の重なりも解消された.

デカップリングの設定を ON にした場合の各試料における, 緩和待ち時間 70 秒, 100 秒の NMR スペクトルから得られた各シグナルの積分値, 算出した各試料の PET の純度及び理論値を Table 3 に示す. PET の純度の理論値は, デカップリングの設定を ON にした場合の標準品の純度から計算をした.

なお, 積分区間については, シグナルの両裾がベースラインと最初に重なった点とした. 標準品, 模擬試料 A 及び B の PET の純度については, デカップリングの設定を OFF にした場合と比較して, 総じて高い純度が得られた.

また, 理論値との誤差は 1%程度となっており, デカップリングの設定の ON と OFF に問わず, 得られた純度の誤差は同程度になった.

デカップリングの設定を OFF にした場合と同様に, 二酸化けい素の添加量が増加することによる, 単位重量当たりの積分値及び純度の増加傾向が見られた.

実際の輸入品は, PET 以外に有機系の着色料等の添加物が混合されている場合もあり, それらのシグナルが, PET 由来のシグナ

ルと重なる可能性があり, 解析が難しい場合もあるが, デカップリングの設定を ON にすることで重なりを多少緩和できると考えられる.

一方, 無機系の添加物であれば, PET 由来のシグナルと添加物由来のシグナルの重なりを考慮する必要がないため, 純度測定は可能と考えられる.

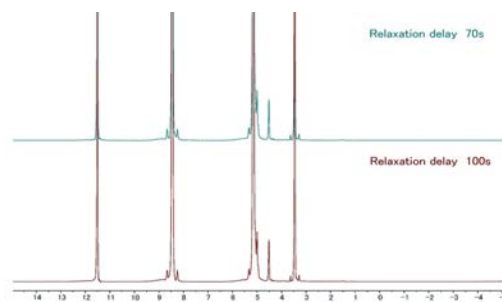


Fig. 3 (a) ^1H -NMR spectra of Standard at each relaxation delay (Decoupling OFF)

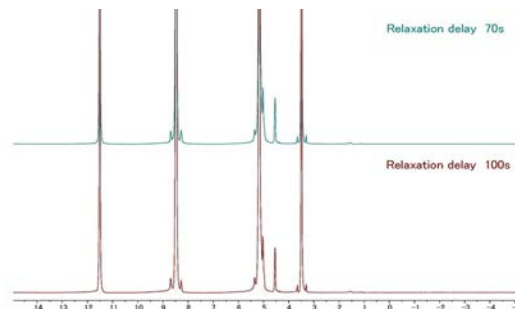


Fig. 3 (b) ^1H -NMR spectra of Sample A at each relaxation delay (Decoupling OFF).

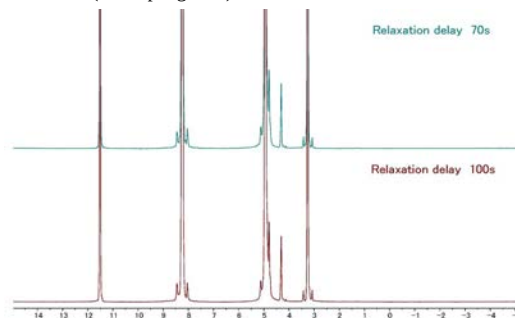


Fig. 3 (c) ^1H -NMR spectra of Sample B at each relaxation delay (Decoupling OFF)

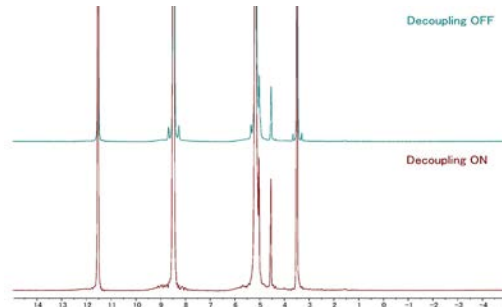


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of decoupling ON and OFF.

Table 2 PET purity (%) of Standard, Sample A and B at each relaxation delay by ¹H-NMR (Decoupling OFF)

Sample	Relaxation delay (s)	Integral value					PET purity (%)	Average of purity (%)	Theoretical value of purity (%)
		A	B	C	D	E			
Standard	70s	481.8578	470.0418	10.0000	10.0000	152.3474	99.5	99.5	/
		482.7745	470.8360	10.0000	10.0000	152.6780	99.5		
		488.9598	477.1161	10.0000	10.0000	154.4257	99.6		
	100s	477.7616	465.9055	10.0000	10.0000	151.1213	99.5	99.5	
		486.2773	474.3560	10.0000	10.0000	153.5961	99.6		
		476.7232	464.8521	10.0000	10.0000	150.9185	99.5		
Sample A	70s	463.7109	452.2922	10.0000	10.0000	177.1596	89.1	89.3	88.5
		479.4638	468.0741	10.0000	10.0000	182.5981	89.4		
		480.4495	468.8014	10.0000	10.0000	183.0241	89.4		
	100s	480.4495	468.8014	10.0000	10.0000	183.0241	89.4	89.3	
		470.9526	459.3744	10.0000	10.0000	179.6119	89.3		
		473.5560	461.9401	10.0000	10.0000	180.5503	89.3		
Sample B	70s	482.9949	471.3652	10.0000	10.0000	188.4989	80.1	80.1	79.0
		482.9949	471.3652	10.0000	10.0000	188.4989	80.1		
		475.6912	463.9874	10.0000	10.0000	185.8157	80.1		
	100s	485.9329	474.2629	10.0000	10.0000	189.5536	80.2	80.1	
		486.8016	475.2890	10.0000	10.0000	189.8623	80.2		
		481.9734	470.2073	10.0000	10.0000	188.2265	80.1		

 Table 3 PET purity (%) of Standard, Sample A and B at each relaxation delay by ¹H-NMR (Decoupling ON)

Sample	Relaxation delay (s)	Integral value					PET purity (%)	Average of purity (%)	Theoretical value of purity (%)
		A	B	C	D	E			
Standard	70s	457.6440	448.1952	10.0000	10.0000	144.6500	99.7	99.8	/
		461.4738	452.0978	10.0000	10.0000	145.6958	99.8		
		457.8207	448.3718	10.0000	10.0000	144.4489	99.9		
	100s	446.0810	436.2982	10.0000	10.0000	140.9904	99.7	99.8	
		447.8650	438.1347	10.0000	10.0000	141.3054	99.9		
		446.8880	437.1394	10.0000	10.0000	140.9362	99.9		
Sample A	70s	468.9019	460.8048	10.0000	10.0000	178.2614	89.5	89.6	88.8
		465.8150	456.2535	10.0000	10.0000	177.3806	89.5		
		465.5941	457.5287	10.0000	10.0000	177.1079	89.7		
	100s	464.3208	455.9371	10.0000	10.0000	176.7513	89.6	89.6	
		464.0247	455.7071	10.0000	10.0000	176.6855	89.6		
		460.8867	452.5555	10.0000	10.0000	175.5295	89.6		
Sample B	70s	462.1339	451.5579	10.0000	10.0000	180.0976	80.3	80.3	79.2
		464.7668	454.3711	10.0000	10.0000	180.9832	80.4		
		468.7815	458.0916	10.0000	10.0000	182.6326	80.3		
	100s	468.4936	457.8066	10.0000	10.0000	182.4517	80.3	80.3	
		465.4504	454.8007	10.0000	10.0000	181.2931	80.3		
		468.4133	457.9151	10.0000	10.0000	182.4337	80.4		

4. 要 約

本研究では、PET 標準品及び PET の純度が異なる模擬試料を使用して、 ^1H -qNMR 測定により PET の正確な定量を行えるか検証した。純度測定結果に影響を与える緩和待ち時間については、 T_1 の 7 倍以上である 70 秒に設定したところ、模擬試料について測定により得られた PET の純度と理論値との誤差はそれぞれ 1 % 程度となり、正確に測定できることが分かった。

^{13}C 核デカップリングの設定を ON にした場合、得られた純度の測定結果は、OFF にした場合と比較して高くなる傾向が見られたが、理論値との誤差は同程度であった。

PET 由来のシグナルが添加物由来のシグナルと重なる可能性もあるため、デカップリングの設定を ON にして測定することで、重なりは多少緩和されると考えられる。

また、試料溶液中の二酸化けい素の含有量が増加することで、単位重量当たりのシグナル面積が増大し、それに伴い PET の純度が高くなる傾向も見られた。

文 献

- 1) 「qNMR プライマリーガイド」ワーキング・グループ：“qNMR プライマリーガイド 基礎から実践まで”，2015，共立出版
- 2) JIS K 0138, 定量核磁気共鳴分光法通則（qNMR 通則）(2018)
https://www.jisc.go.jp/pdfa7/PDFView/ShowPDF/BgEAAC6_AWVkkQZdwRQF, (参照 20210-12-22)
- 3) 国立研究開発法人物質・材料研究機構ホームページ「高分子データベース（Poly Info） NMR データベース」
<https://polymer.nims.go.jp/>, (参照 2021-02-04)
- 4) 松本 健志, 野澤 和也, 榎本 康敬, 野口 大：関税中央分析所, 59, 21 (2019)
https://www.customs.go.jp/ccl_search/info_search/foodstuffs/r_59_03_j.pdf, (参照 2021-02-03)
- 5) 山崎 太一, 斎藤 剛, 三浦 享, 井原 俊英, “精確な定量 NMR 測定のための解析条件の検討”, 分析化学, 61, 11, 963-967 (2012)
https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunsekikagaku/61/11/61_963/_pdf, (参照 2021-02-15)