

# 微小異物のサンプリング方法と FT-IR による分析例

## *Sampling Methods and Examples of FT-IR Analysis for Minute Foreign Matter*

菅井 實夫\*

Jitsuo Sugai

(2013年7月1日 受理)

キーワード：微小異物, 付着・混入, FT-IR 分析, 転写サンプリング法

### 1. はじめに

近年, 品質管理の高度化に伴って異物のサイズはますます小さくなり, 肉眼の分解能に近い約 0.1 mm の異物が付着・混入した製品の分析が不可欠となっている。これらの微小異物は, 天然繊維や紙類, ナイロンやポリエチレン, ポリエステルなどの合成樹脂類, 金属や無機塩類, さらにカビやバクテリア, 昆虫の破片, フケ, 皮膚, 尿, 唾液など生物に由来する物等, 非常に多種類である。さらに, これらの異物は単独か, あるいは油やワックス等と混在した状態で存在する。これらの異物を構成する物質を特定するには, 被付着物に異物が付着したまま各種分析を行うこともあるが, 被付着物の情報が分析結果をより複雑にする可能性があるため, 被付着物からの異物の分離(サンプリング)が必要となる。

本報告では, これまでの異物分析の事例をふまえながら, 異物のサンプリング方法と, フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)による分析事例について述べる。とくに, FT-IR は他の分析方法と異なり, in situ, 顕微透過・反射法を採用することにより, 約 0.1 mm の微小試料からもスペクトルが得られるため, 異物の同定を行える可能性がある。

### 2. 異物の状況確認と予備分析

#### 2.1 異物の状況確認

##### 2.1.1 目視あるいは光学顕微鏡観察

異物の形態と付着・混入状況の特徴を調べるために, 目視あるいは光学顕微鏡観察を必ず行う, とくに, 異物の色や形といった外見だけでなく, 粘性や硬さ, 脆さ等の情報を得るために詳細な観察を行うことが重要である。繊維製品では, 織物や編物の糸中の異物の付着部分や, 糸中の異物の巻き込みについて確認を行う。

##### 2.1.2 紫外線照射による蛍光観察

紫外線照射による蛍光観察は, 付着している油分が共役二重結合を有する有機化合物に由来することが多いため, その確認に役立つ。例えば, 樹脂成型品や金属製品においては, 異物が製品表面のある点を中心に放射状に広がっている場合, 何らかの液体が付着し, 周囲に拡散した可能性がある。このような場合は, ハンディタイプの UV ランプや紫外線顕微鏡により, 異物に紫外線を照射するだけで, 有機化合物の有無が判別できる。

#### 2.2 予備分析

##### 2.2.1 鑑別染料による繊維の識別

繊維製品は, 繊維の種類を識別するための複合染料である鑑別染料で染色すると, 図 1 に示すように繊維の種類(綿, ナイロン, アクリル, 羊毛等)に応じて発色が異なることが知られている。鑑別染料として, ボーケンステイン(一般財団法人ボーケン品質評価機構)や, カヤステイン Q(日本化薬製株式会社)などが市販されている。異物が鑑別染料で発色する繊維で

\* 繊維・高分子料

あれば、わずか1 mm程度の大きさでも、その種類を推定することができる。

### 2.2.2 繊維の溶媒に対する溶解性

繊維の種類により、溶解する溶媒が限定されるものがある。例えば、ナイロンは20%塩酸に、アセテートは氷酢酸に、羊毛は次亜塩素酸ナトリウム溶液にいずれも室温で溶解するため、溶解実験も物質の特定に役立つ<sup>1)</sup>。

### 2.2.3 元素分析による異物分析

外観観察から、異物が無機物(塩類や金属)であると推測される時は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置による元素分析も有益である。

繊維の種類	染色後の様子	JIS Z 8102 による系統色名
綿		灰みの青緑
ナイロン		くすんだ黄緑
アセテート		あざやかな黄赤
羊毛		くすんだ赤みの黄
レーヨン		暗い灰みの青
アクリル		あざやかな赤
絹		くすんだ黄赤
ポリエステル		うすい緑みの黄

図1 多織交織布を、鑑別染料(ボーケンステイン)により染色した様子

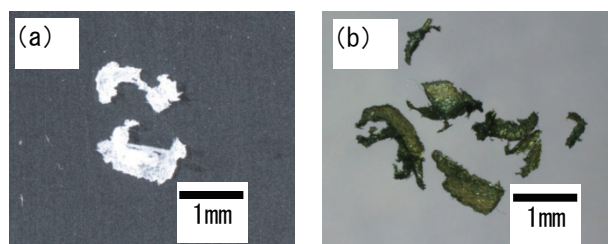


図2 (a) サンプリングした異物の光学顕微鏡写真  
(b) 鑑別染料により染色した異物の光学顕微鏡写真

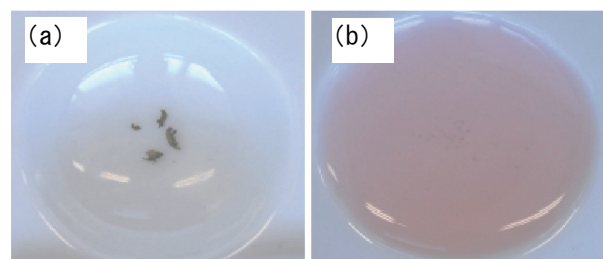


図3 (a) 滴板に染色後の異物を入れた様子  
(b) 20%塩酸を加えて静置した後の様子

## 3. FT-IR による分析事例

### 3.1 固体異物の in situ 分析

#### 3.1.1 固体異物のサンプリング

プラスチック容器内の底に、図2(a)に示すような約1 mmの白い異物が複数あり、これらを光学顕微鏡で拡大観察しながら、針と先端が鋭利なピンセットを用いて容器からサンプリングした。

#### 3.1.2 鑑別染料による分析

異物の一部について、2.2.1で記載した鑑別染料(ボーケンステイン)で染色すると、図2(b)に示すようにくすんだ黄緑色に発色したため、異物はナイロンであると考えられた。

#### 3.1.3 溶解性の評価

次に、溶媒に対する溶解性を評価した。滴板の凹部に染色後の異物を入れ、20%塩酸を加えて室温で数分間静置した。その結果、図3(b)から明らかなように異物は全て溶解したため、この異物がナイロンであることを確認できた。

#### 3.1.4 FT-IR による分析

異物について得られた赤外吸収スペクトル(FT-IRスペクトル)を図4に示す。また、測定装置に付属のデータベース中のスペクトルとの照合を行った結果を図5に示す。鑑別染料による分析結果および溶解性の評価結果と図5から、この白い異物はナイロン6であることが明らかとなった。

#### 3.1.5 その他の事例

これまでに測定した固体異物として、木材の表面にめり込んだ鋸の破片や鉄さび等、また、生地を構成する繊維と繊維のわずかな隙間に紛れ込んだ異物があ

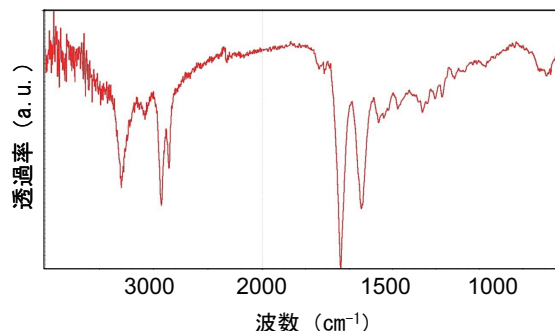


図4 異物のFT-IRスペクトル

FT-IR; Thermo Nicolet 製 Avatar360  
 付属装置; Split Pea  
 測定方法; 全反射測定(ATR)法(一回反射モード)  
 測定範囲; 4000 ~ 600 cm<sup>-1</sup>  
 分解能; 4 cm<sup>-1</sup>  
 スキャン回数; 128  
 検出器; 焦電型検出器(DTGS)  
 ATR結晶; ゲルマニウム(Ge)

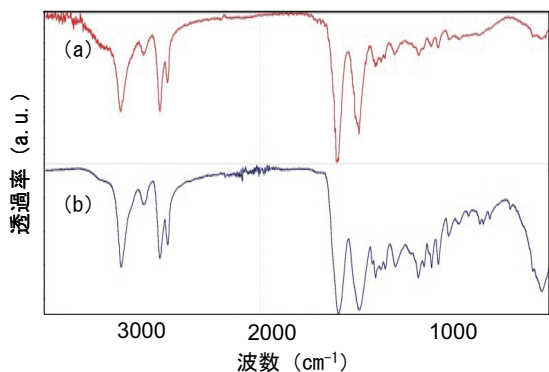


図5 (a) 異物のスペクトル  
(b) データベース中のナイロン6のスペクトル

る。このような場合、異物がごく微小・微量であっても、ピンセット等でそのままサンプリングできればFT-IRによる分析を行うことができる。

### 3.2 繊維と油が混在している異物のFT-IR分析

#### 3.2.1 ダイヤモンドセルを用いた繊維と油の分離

繊維と油が混在している異物の場合は、顕微IR用のダイヤモンドセルを用いて繊維を圧縮することで、繊維からにじみ出た油と繊維とを分離し、個別にFT-IRによる分析が可能となる。ダイヤモンドセル(図6)とは、直径2~3mmのダイヤモンドの窓板が埋め込まれたディスクが2枚セットになったものであり、赤外線の透過率を高めるため、硬い試料を薄くする際によく用いられる。図7に、繊維と油が混在している異物の光学顕微鏡写真を示す。この異物を片方のディスクの窓板に載せ、もう片方のディスクと重ね合わせて圧縮し、繊維から油を分離した。

#### 3.2.2 FT-IRによる分析

図7に示す異物の大きさは約0.2mmであり、約1mm以上の異物分析に適したATR法ではスペクトルが得られない可能性があった。そのため、より微小な異物分析に適した顕微透過法を採用した。上述の、異物を圧縮したダイヤモンドセルをFT-IRの付属装置に装着し、繊維部分と油部分を個別に分析した。図8(a), (b)に、それぞれ繊維部分、油部分のスペクトルを示す。繊維部分のスペクトルは、繊維単体と油のスペクトルが重畳したものに相当するため、図8(a)と(b)の差スペクトルが繊維単体に由来することになる。差スペクトルとは、二つのスペクトルを吸光度スペクトルの形で表示させた上で、それらの差を求めたものであり、両方のスペクトルに共通に現れる吸収ピークが相殺され、目的物に起因する吸収ピークのみが表示されるようになる。図8(c)に示す差スペクトルをデータベースと照合した結果、繊維は絹であり、油はシリコンオイルであると認められた。

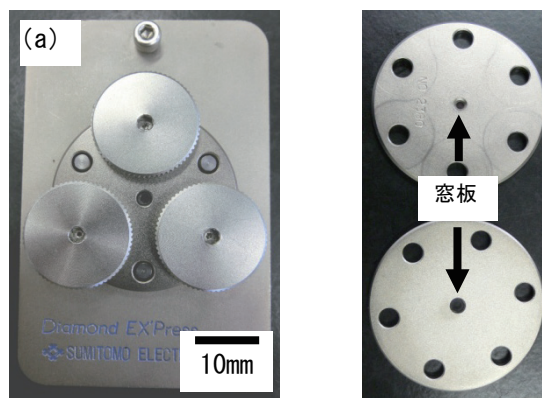


図6 (a) 顕微IR用のダイヤモンドセルの外観  
(b) ダイヤモンドの窓板がある2枚のディスク

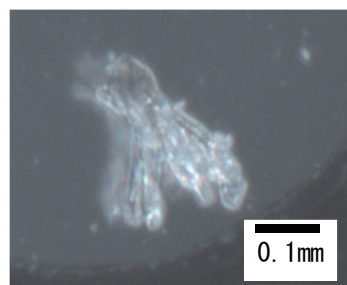


図7 圧縮前の異物の光学顕微鏡写真

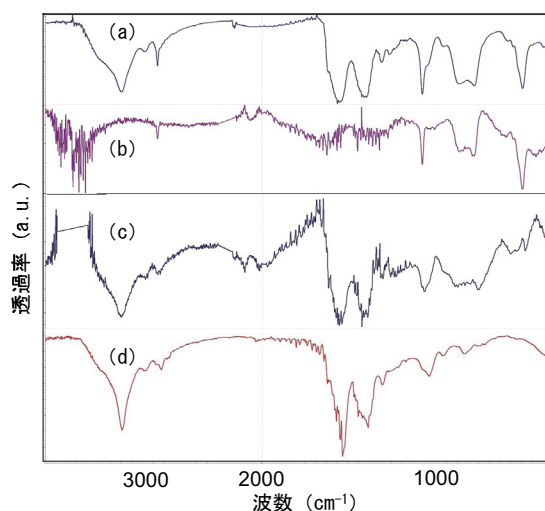


図8 (a) 繊維部分のスペクトル  
(b) 油部分のスペクトル  
(c) 繊維部分と油部分の差スペクトル  
(d) データベース中の絹のスペクトル

FT-IR; Thermo Nicolet 製 Avatar360  
 付属装置; Continuum  
 測定方法; 顕微透過法  
 測定範囲; 4000 ~ 650 cm<sup>-1</sup>  
 分解能; 4 cm<sup>-1</sup>  
 スキャン回数; 64  
 検出器; 半導体型検出器 (MCT)



### 3.3 転写法による固体異物の分析

#### 3.3.1 固体異物のサンプリング

図9に示すように、金属の表面に薄く、強固に付着した白い異物の分析について述べる。光学顕微鏡による形態観察から、異物は、何らかの液体が蒸発して乾固したものであると推測された。通常、固体表面に強固に付着した異物のサンプリングでは、溶剤による抽出と濃縮を繰り返すことで実施する。また、ある程度の厚みのある異物については鋭利なナイフで削り取ってサンプリングすることができる。しかし、硬く、削り取れるほどの厚みがない試料では、転写材に異物を転写する方法(転写サンプリング法)で異物を簡便にサンプリングすることができる。例えば、エタノールで清浄にしたアルミホイルをn-ヘキサンに浸し、素早く異物の上をなぞることにより、n-ヘキサンに溶解した異物をアルミホイル上に転写することができる。なお、転写材として用いたアルミホイルは、異物の形状に応じて変形し、かつ、スペクトルには全く影響を与えない基材として簡便に利用することができる。また、異物がプラスチックに付着しているときは、プラスチックを侵さず、異物のみを溶解する溶媒をあらかじめ検討しておく必要がある。

#### 3.3.2 X線分析顕微鏡による元素分析

得られた異物について、まず、X線分析顕微鏡(堀場製作所, XGT-5200)を用いて元素分析を行ったところ、カルシウムが認められた。

#### 3.3.3 FT-IRによる分析

アルミホイルに転写した異物について得られたスペクトルを図10に示す。図10において $1600 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ の波数域に表れたブロードなピークから、無機塩類が含まれていることがわかった。

X線分析顕微鏡による元素分析の結果と合わせると、図10の波数 $1600 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ のピークはカルシウム塩に由来することが明らかとなった。また、カルシウム塩(無機塩)のスペクトルには、C-H伸縮振動に由来する波数 $3000 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが現れないため、図10の波数 $3000 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、他の物質由来であることが示唆された。そこで、図10のスペクトルが、カルシウム塩のスペクトルとその他の物質のスペクトルとが重畳したものと仮定し、スペクトル解析ソフトにより図10のスペクトルを2つのスペクトルに分解した。次に、分解した2つのスペクトルについてデータベースとの照合を行ったところ、図11(b)および(c)の結果が得られた。図11(b)より白い異物を構成する物質の一つは炭酸カルシウムであり、さらに、図11(c)から、もう一つの物質はポリアクリレート樹

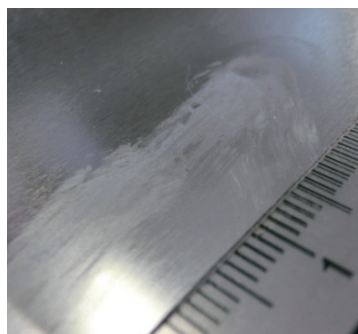


図9 金属表面に付着した異物の様子

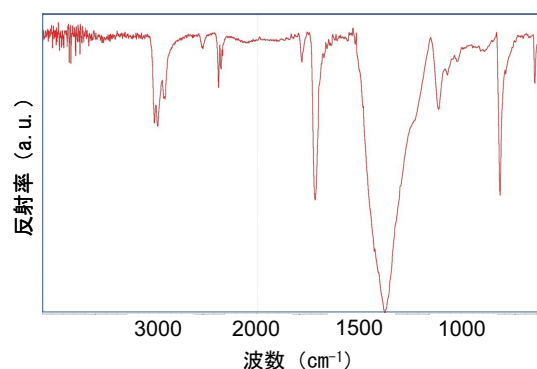


図10 異物のFT-IRスペクトル

FT-IR; Thermo Nicolet 製 Avatar360  
 付属装置 Continuum  
 測定方法; 顕微反射法  
 測定範囲;  $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$   
 分解能;  $4 \text{ cm}^{-1}$   
 スキャン回数; 64  
 検出器; MCT.

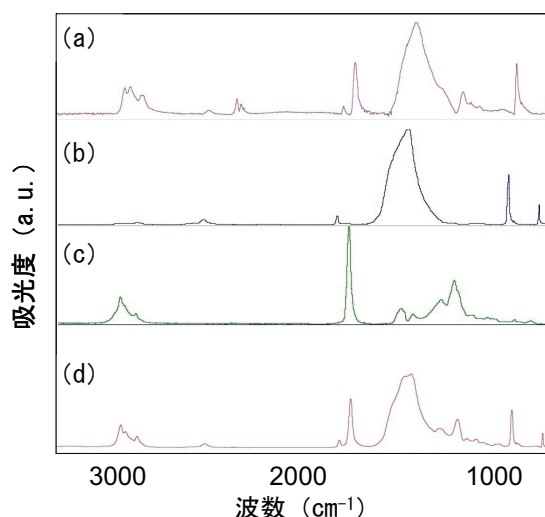


図11 (a) 異物のスペクトル  
 (b) データベース中の炭酸カルシウムのスペクトル  
 (c) データベース中のポリアクリレート樹脂のスペクトル  
 (d) データベース中の2つのスペクトル(bとc)を重畳したスペクトル

脂(アクリル樹脂)であることが推測された。さらに、炭酸カルシウムおよびポリアクリレート樹脂のスペクトルをそれぞれ示す図 11(b) および図 11(c) を解析ソフト上で重ね合わせたものが図 11(d) である。解析ソフト上で重ね合わせたスペクトルである図 11(d) は、異物のスペクトルを示す図 11(a) とよく一致していることが認められた。このことから、少なくとも異物中には、炭酸カルシウムおよびポリアクリレート樹脂が含まれていることがわかった。なお、解析ソフトは吸光度表示で動作するため、反射率表示の図 10 と上下が反転したスペクトルが表示される。

### 3.4 転写法による液体異物の分析

#### 3.4.1 液体異物のサンプリング

図 12 に示すように、金属の表面に付着した極めて少量の液体異物についてのサンプリング例を紹介する。この異物は、通常の液体異物のサンプリングに用いる方法、すなわち、針やパストツールピペットの先端に付着させる方法ではサンプリングできなかった。このような場合は、図 13(a) および (b) に示すように、溶剤を用いない転写サンプリング法によりアルミホイルに転写する方法でサンプリングが可能となる。

#### 3.4.2 FT-IR による分析

転写された異物について、3.3.3 と同じ測定方法および測定条件で FT-IR による分析を行ったところ、図 14(a) に示すスペクトルが得られた。データベース中のスペクトルと照合を行った結果、液体異物はパラフィン系オイルであることがわかった。データベース中のパラフィン系オイルのスペクトルを図 14(b) に示す。さらに、図 14(a) に示すスペクトルにおいて、波数 1700, 1180  $\text{cm}^{-1}$  の小さなピークから、油脂の酸化劣化により、カルボニル基が生成している可能性が示唆された。

## 4. おわりに

微小異物が、各種製品や商品へ付着、あるいは混入すると、その価値が大きく低下する。また、異物を構成する物質や付着の状態によっては、修復できない場合も多い。したがって、異物が付着・混入した原因を調査し、再発防止に向けた取り組みを行うことは、非常に重要である。とくに、製造や流通段階で付着・混入する異物は、各段階の周辺環境と密接に関連した物質であることが多く、異物の形態観察と各種分析技術などを駆使することにより、異物を構成する物質名や発生段階を解析できる場合が多い。

本報告で詳述したように、FT-IR を活用した微小異

本技術報告は、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所の許可なく転載・複写することはできません。



図 12 金属表面に付着した異物の様子

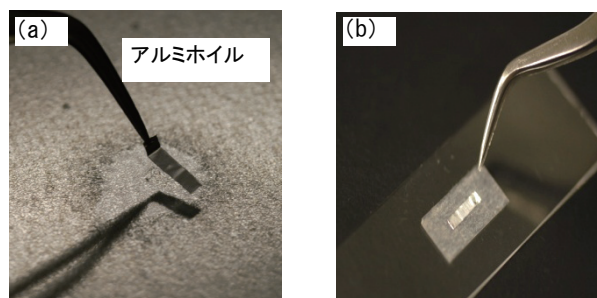


図 13 (a) アルミホイルへの転写の様子  
(b) FT-IR 分析用に、異物を転写したアルミホイルをスライドガラスに貼りつけた様子

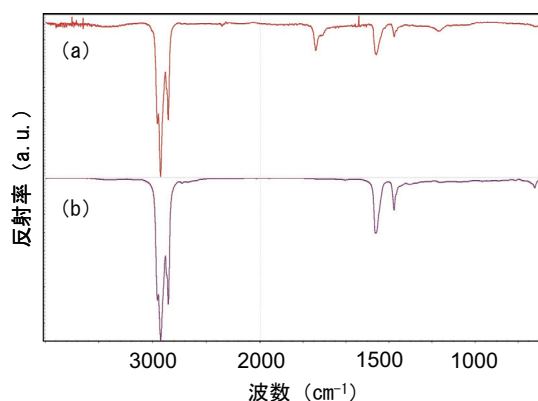


図 14 (a) 異物のスペクトル  
(b) データベース中のパラフィン系オイルのスペクトル

物の分析では、分析対象の異物を効率よくサンプリングすることが重要となる。また、あらかじめ物質名を推定できるほど、外観観察や予備分析を実施することにより、その後の分析が大きく左右されることは言うまでもない。なお、本報告が異物分析の一助になれば幸いである。

## 参考文献

- 1) 新版高分子分析ハンドブック, 社団法人日本分析化学会・高分子分析研究懇談会編, (1995) 879.

繊維の種類	染色後の様子	JIS Z 8102 による 系統色名
綿		灰みの青緑
ナイロン		くすんだ黄緑
アセテート		あざやかな黄赤
羊毛		くすんだ赤みの黄
レーヨン		暗い灰みの青
アクリル		あざやかな赤
絹		くすんだ黄赤
ポリエステル		うすい緑みの黄

図 1 多織交織布を、鑑別染料(ボーケンステイン)により染色した様子

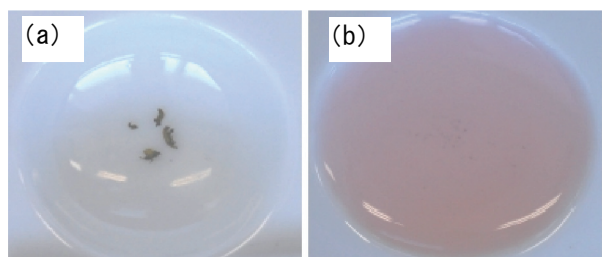


図 3 (a) 滴板に染色後の異物を入れた様子  
(b) 20% 塩酸を加えて静置した後の様子

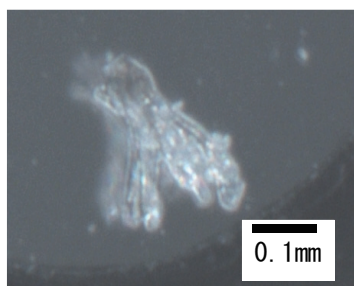


図 7 圧縮前の異物の光学顕微鏡写真



図 12 金属表面に付着した異物の様子

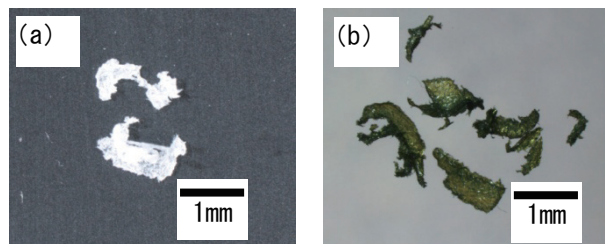


図 2 (a) サンプルングした異物の光学顕微鏡写真  
(b) 鑑別染料により染色した異物の光学顕微鏡写真

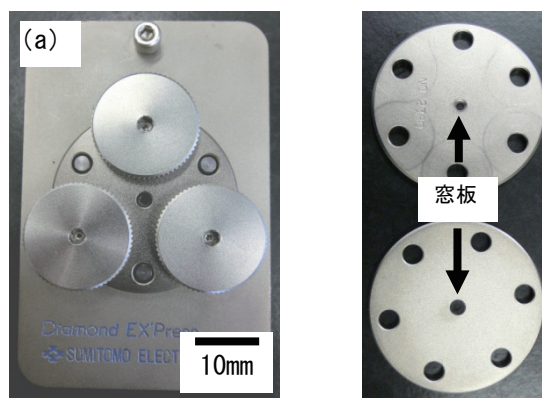


図 6 (a) 顕微 IR 用のダイヤモンドセルの外観  
(b) ダイヤモンドの窓板がある 2 枚のディスク

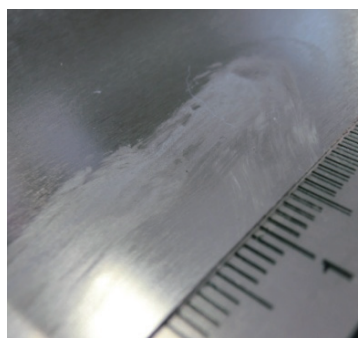


図 9 金属表面に付着した異物の様子

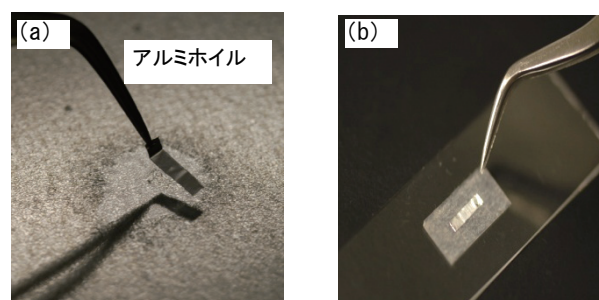


図 13 (a) アルミホイルへの転写の様子  
(b) FT-IR 分析用に、異物を転写したアルミホイルをスライドガラスに貼りつけた様子