

信頼度を高める異物分析のための前処理技術に関する試験・研究開発

－高品質なモノづくり産業を支えるために－

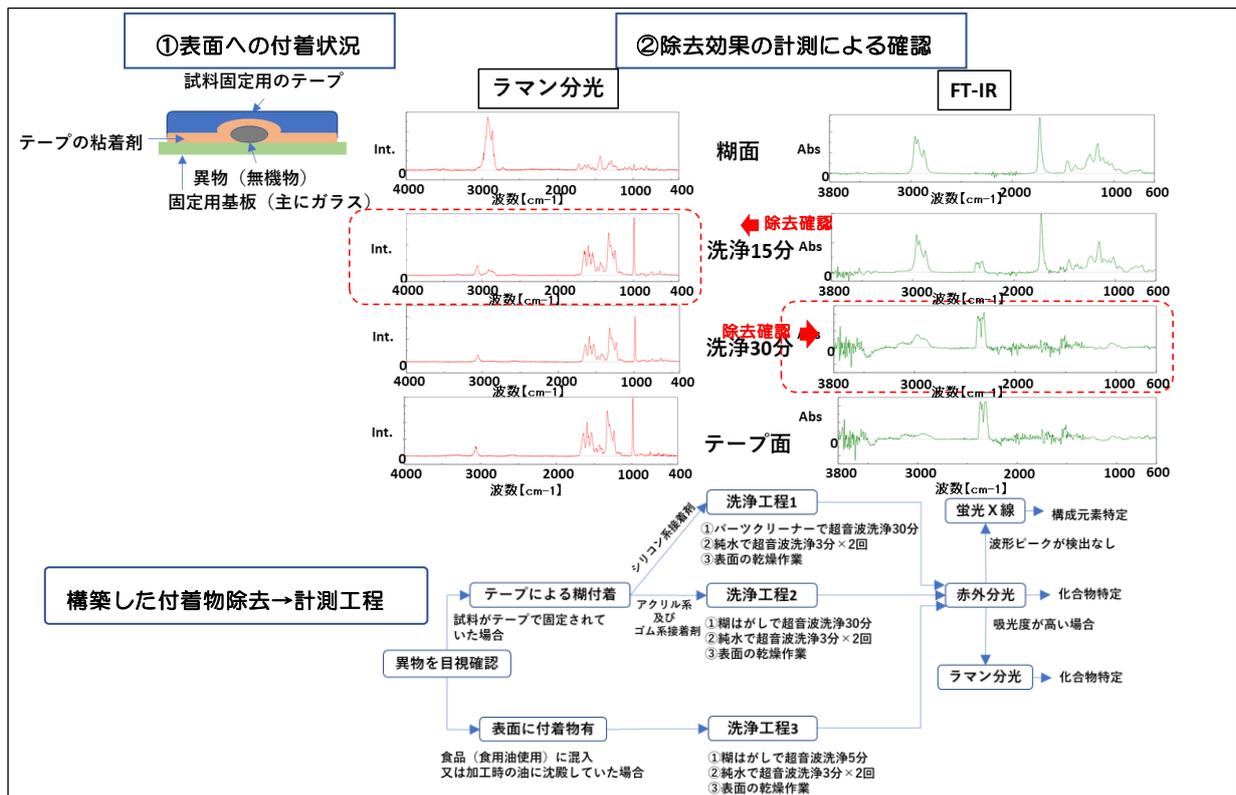
Research and development on pretreatment technology for foreign matter analysis

－Methods for supporting a high-quality manufacturing industry－

菊池 徹、宮川 大志、横濱 和彦

近年の世界のものづくり産業では、環境保護や製造者からユーザーまでの健康被害対策を目的としたRoHS2指令等による規制物質の指定といった国際的な規制が敷かれ、製造物に対する品質管理の要求が厳しさを増す情勢となっている。しかし、製造物の素材に含有が許される規制物質の量は微量なため、検出するには高精度な計測能力を持つ計測機器が必要となる。また、計測機器に試料を設置し、試料内の規制物質の含有量を計測するためには煩雑な前処理工程が必要となっているのが現状である。本研究では、製品中の規制物質や異物等を簡易、かつ高精度に分析するために必要な前処理法を確立することを目的に実施した。令和4年度は、搬送中に異物を固定する目的で使用したテープの糊や金属加工時に付着した切削油、調理中に付着した食用油等、異物の表面に付着している糊や油を除去する前処理方法について検討を行った。

研究の結果、糊はがし・パーツクリーナー等の除去剤を超音波洗浄と組み合わせて前処理として実施することで、異物表面に付着している糊・油の除去に効果があることを確認した。除去効果を確認する際に、異なる2つの計測方法（ラマン分光光度計とフーリエ変換赤外分光光度）を用いて前処理の除去効果を評価することで、表面に付着している糊や油の除去に最適な前処理時間を見出した。今後は得られた前処理工程を依頼試験や機器使用の工程に反映していく予定である。



1. はじめに

青森県内の企業が工業総合研究所で計測を行っている試料は、製造過程で発生して混入した異物である割合が高い。

本研究では令和元年度から令和4年度にかけて、プラスチックに含まれるフタル酸エステルを検出方法、樹脂内に埋没した状態の樹脂を計測する方法、生体由来の異物に付着した夾雑物を除去し、異物を分析するための前処理技術、無機物表面に付着している油脂や粘着物を除去するための前処理技術の順に、異物の分析を効率的に行うための前処理工程を構築することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1. 1 樹脂内のフタル酸エステルの検出方法

樹脂の可塑剤として使用されているフタル酸エステルは、人体への有害物質として RoHS2 指令では規制物質に指定されている。主な使用例として合成革や配線の被覆材等に使用されているが、2019年7月28日に始まった RoHS2 指令によってさらに規制が厳しくなり、米国、カナダ等の国でも使用規制が強まる傾向にある。令和元年度の研究では、工総研内の既存設備を用いて手間と時間のかからない軟質ポリ塩化ビニル内のフタル酸エステルの簡易分析技術について検討を行った。

まず、ヘキサンとアセトンがプラスチックからフタル酸エステルを抽出するための溶媒として有効か、評価実験を行った。工総研で使用している GC/MS (JMS-K9:日本分光(株)製) でフタル酸エステル類 4 種 (DBP、DIBP、DEHP、BBP) が含まれる標準認証試料をシリジンスパイク (安息香酸ベンジル・ヘキサン溶液) と共に、ヘキサンとアセトンの混合比を変えた溶媒に浸潤させた。浸潤後に、表 2 に示した条件で GC/MS による分析を実施し、試料から溶媒によって抽出されたフタル酸エステル類の定量分析を行った。計測の結果からフタル酸エステルの抽出に適した溶媒の比率を確認した。

表 1 フタル酸エステル抽出溶媒

No.	抽出溶媒	
	ヘキサン[μ L]	アセトン[μ L]
1	1500	0
2	1000	500
3	750	750
4	500	1000
5	0	1500

表 2 GC-MS 測定条件

装置		GC-MS : JMS-K9 (四重極型、日本電子製) + オートサンプラー : HT2850T (liq.モード、hta社製)
操作条件	カラム	InertCap 5MS/Sil T.L.2M, I.D.(0.25mm)×Length(30+2m), 膜厚0.25 μ m
	温度条件	50℃(1分間)~30℃/分~280℃~15℃/分~310℃(2分間)
	ガス流量	1.2mL/分
	注入口	温度 : 300℃, モード : スプリットレス
	注入量	1.1mL
MS		イオン化方式 : 電子イオン化法, 電子化エネルギー : 70eV, エミッション電流 : 100 μ A, イオン源温度 : 260℃, GCインターフェース温度 : 290℃ 測定モード : SIM (各化合物のm/zイオンは表3参照) サイクルタイム : 50ms

表3 各化合物のモニターイオン

化合物名	モニターイオン(m/z)		
	定量イオン	確認イオン-1	確認イオン-2
DBP	223	205	149
DIBP	223	205	149
DEHP	279	167	149
BBP	206	91	149
安息香酸ベンジル	105	194	212

2. 1. 2 結果および考察

表4に抽出溶媒ごとのRoHS2規制フタル酸エステル4種の抽出率と抽出溶媒への軟質ポリ塩化ビニルの溶解挙動をみるために行ったGC-MS試料注入口内の残留物の目視結果を示す。計測の結果、アセトン濃度33~100%の抽出溶媒ではフタル酸エステル4種とも抽出率55%以上を示し、DEHPはアセトン濃度が低くなるに従い抽出率が増加し、DBP、DIBP、BBPはアセトン濃度が高くなるに従って抽出率が増加する傾向が認められた。GC-MS内試料注入口内の残留物は、アセトン濃度100%、67%の抽出溶媒で認められ、ポリ塩化ビニルの抽出溶媒への溶解が示唆された。

表4 混合比が異なるヘキサン-アセトン混合抽出溶媒のフタル酸エステル抽出率 および GC-MS 試料注入口内残留物

No.	抽出溶媒		フタル酸エステル抽出率[%]				試料注入口内残留物*
	ヘキサン[μ L]	アセトン[μ L]	DIBP	DBP	BBP	DEHP	
1	1500	0	<3.6	<3.6	<3.6	<3.6	無し
2	1000	500	55.8	60.4	58.2	62.0	無し
3	750	750	56.8	61.2	59.4	61.7	無し
4	500	1000	57.3	61.4	60.0	61.5	少量
5	0	1500	60.0	64.3	63.5	61.2	有り

* : GC-MS分析後、目視でGC-MS試料注入口内の残留物を確認

2. 2. 1 RoHS2 規制フタル酸エステル4種の溶媒抽出条件時間の検討

GC-MSの注入口内の残留物は、それ自体が吸着相になることで分析対象物質の定量値に影響を与えたり、キャピラリーカラムへの移動によるカラム劣化を引き落とすことが知られている。

前述の2.1.2項の実験においても、GC-MS注入時に抽出溶媒によって試料が膨張し、オートサンプラーのマイクロシリンジのニードルの先端を塞ぐことで抽出溶媒採取の失敗が確認されている。これらのことから、ヘキサン/アセトン=1/1(V/V)を設定して、抽出時の容器を共栓付試験管に変更して最適な抽出時間の検討を行った。

RoHS2規制フタル酸エステル4種を1000ppm含む認証標準試料20mgと、抽出溶媒としてヘキサン/アセトン(=1/1(V/V))1.5mLを入れて栓をして、15分ごとに振り混ぜた。

共栓付試験管内の抽出溶媒を採取前にも振り混ぜた後、シリジスパイク(安息香酸ベンジル104.3mg/L・ヘキサン溶液)10 μ Lと抽出溶媒1mLを2mLバイアル瓶に入れて振り混ぜた。

このバイアル瓶をオートサンプラーにセットし、2.1.2項に記載した手順で定量分析を行い、

フタル酸エテルの抽出量・抽出率を得た。

RoHS2 規制フタル酸エステル 4 種を 100rpm 含む認定標準試料についても同じ実験を行い、フタル酸エステル抽出量・抽出率を得た。

2. 2. 2 結果および考察

図 1 に認定標準試料 1,000ppm、図 2 に標準試料(100ppm)を使用した時の抽出時間と各フタル酸エステル抽出率の関係を示した。認定標準試料 1,000ppm からのフタル酸エステルの抽出は、抽出時間 120 分で DIBP、DBP、BBP、DEHP の全てのフタル酸エステルの抽出率が最大を示した。認定標準試料 100ppm では抽出時間 30 分から 180 分まで行った結果、抽出時間が長いほど抽出率は高くなり、DIBP、DBP、BBP、DEHP の抽出率は 89、81、87、83%であった。フタル酸エステル濃度 100 と 1,000ppm 標準試料の抽出率を比較すると、フタル酸エステル濃度の高い認定標準試料 1,000ppm の抽出率が高いことを確認した。実験の結果から、RoHS2 のフタル酸エステル規制値 1,000ppm のフタル酸エステルを含むポリ塩化ビニルからフタル酸エステル 4 種を抽出する場合に本実験の手法で 120 分間の抽出を行うことで、含有フタル酸エステルを 75%以上抽出できることを確認できた。

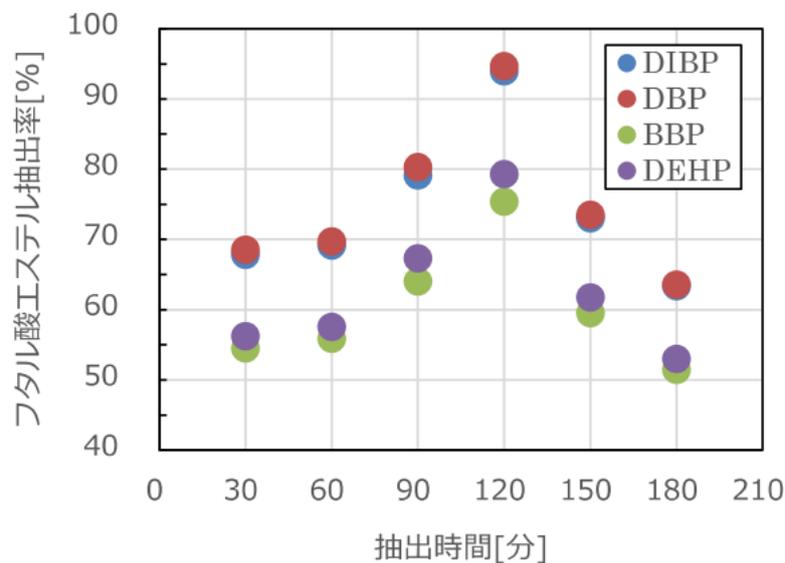


図 1 標準試料 1,000ppm からの各フタル酸エステル抽出率 と抽出時間の関係

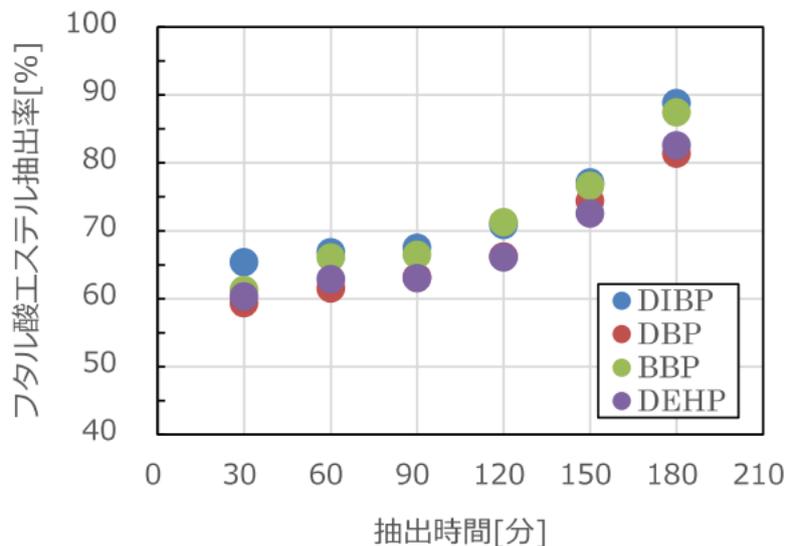


図 2 標準試料 100ppm からの各フタル酸エステル抽出率 と抽出時間の関係

2. 2. 3 まとめ

高価な装置を使わず、短時間で部品などに含まれるフタル酸エステル含有量をスクリーニング分析するために、軟質ポリ塩化ビニルからフタル酸エステルを抽出する方法を検討し、RoHS2 フタル酸エステル 1,000ppm を含む軟質ポリ塩化ビニル 20mg をヘキサン/アセトン(=1/1(v/V))1.5mL に120分間浸潤することで規制対象のフタル酸エステル4種を75%以上抽出できることを明らかにできた。

2. 3 樹脂中に包埋されている有機・無機系異物分析の検討

2. 3. 1 樹脂中有機系異物試料

工総研に持ち込まれる試料として比較的多いポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)の樹脂の中に有機系異物が埋まっている場合に異物計測を行う方法の検討を行った。これら3種の棒状の樹脂をスライスマスター(HW-1、日本分光(株)製)を用いて特定の厚さのフィルム状樹脂試料を作製し、直径20 μ mの線状ナイロンに被せたものを、樹脂被覆の異なる樹脂中有機系異物試料として計測実験を行った。

2. 3. 1. 1 顕微 FT-IR 分析

2.3.1項で調整した樹脂中有機系異物試料を顕微赤外分光光度計(Frontier Gold+Spotlight200、パーキンエルマー社製)を用い、反射方式で赤外吸収スペクトルの取得を行った。ナイロンを含む部位から含まない部位の差スペクトルをナイロンのみの赤外吸収スペクトルと比較して、ナイロンの判別可否による評価を行った。本研究ではアパーチャサイズを(ナイロンの直径20 μ m) \times (アパーチャの最大サイズ100 μ m)の条件で赤外吸収スペクトルの取得を行った。

2. 3. 1. 2 結果および考察

計測結果から、分子構造が簡単なPEとPPはナイロン上の厚さを5 μ m程度まで薄くするとナイロンの赤外線吸収スペクトルパターンを非破壊で確認できるが、PETではナイロンの厚みが5 μ mでもスペクトルパターンの確認が困難で非破壊分析が難しいことを確認した。

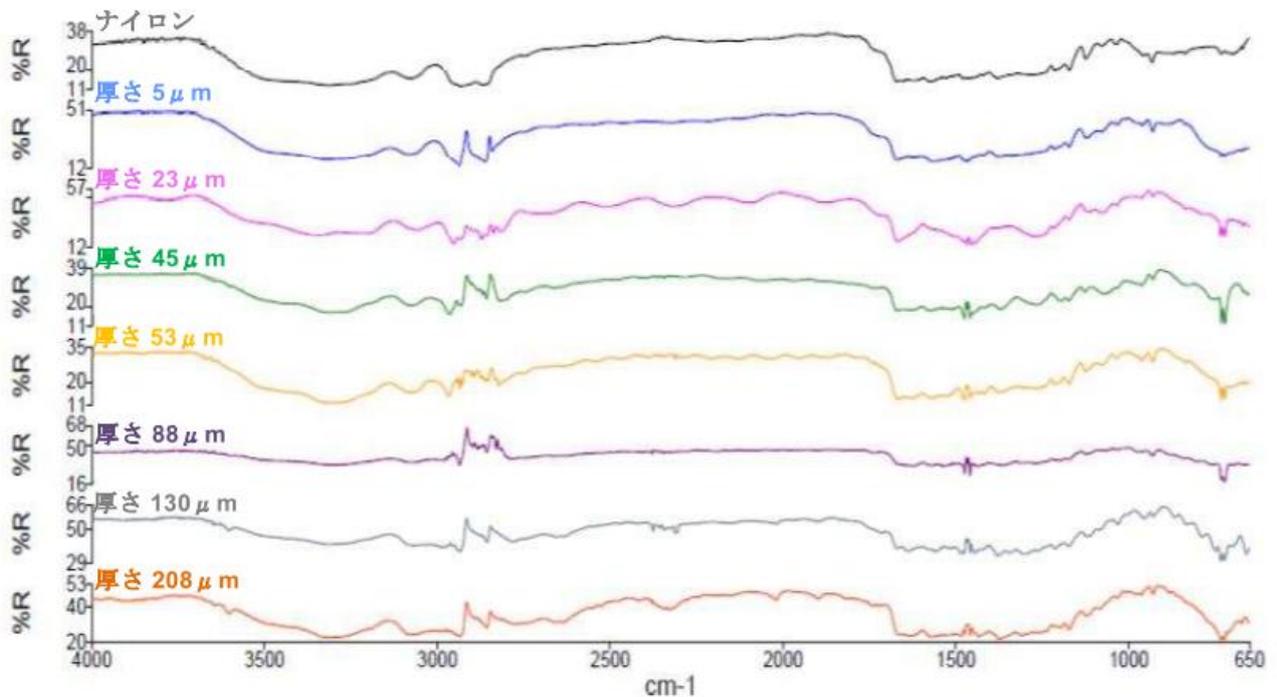


図3 PE樹脂中有機系異物試料の差スペクトル

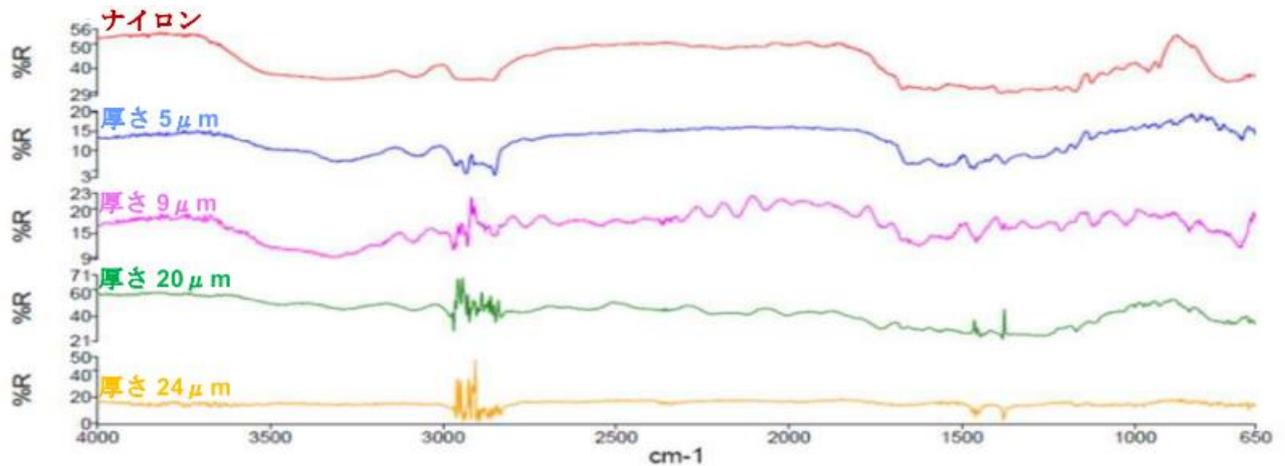


図4 PP樹脂中有機系異物試料の差スペクトル

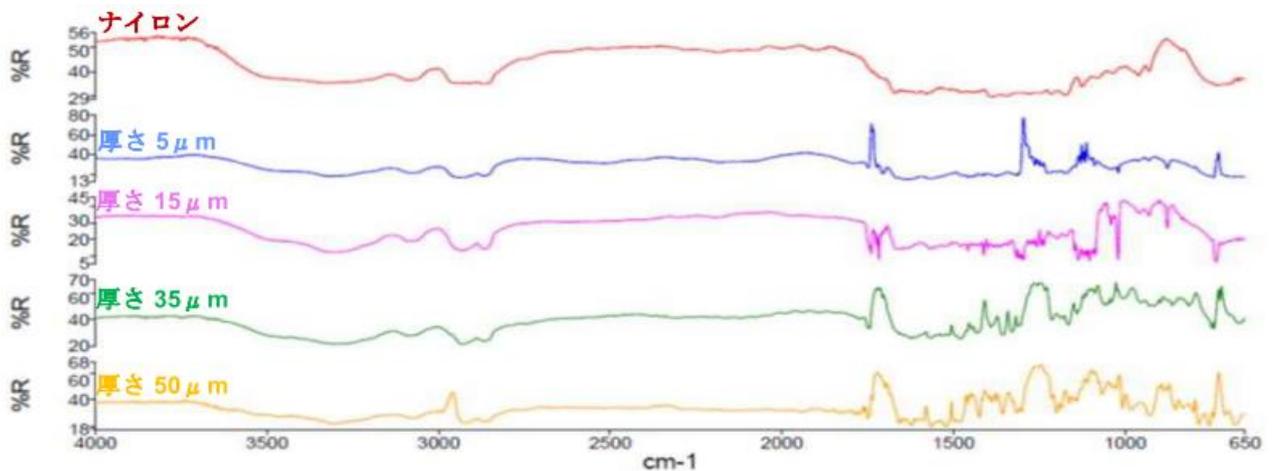


図5 PET樹脂中有機系異物試料の差スペクトル

2. 3. 2 無機物系異物分析のための走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (SEM-EDX) 用剥片資料の検討

2. 3. 2. 1 樹脂中無機系異物試料

2. 3. 1 項と同様にPE、PP、PETの樹脂中に無機物系異物が包埋されている場合を想定し、計測方法を検討した。2. 3. 1. 1 項と同じ方法で、作成した厚さの異なるフィルム状樹脂試料を大きさ150mm×700 μ m程度の黄銅の切削屑に被せたものを、黄銅上の被覆厚が異なる樹脂中無機系異物試料とした。

2. 3. 2. 2 SEM-EDX 分析

アルミニウム製SEM用試料台に2. 3. 2. 1 項で調整した各樹脂中無機系異物試料を固定し、SEM-EDX(SU-6600+EMAX EX250 X-act、日立製作所製)を用いて黄銅が含まれる領域の蛍光X線分析を行い、銅(Cu)と亜鉛(Zn)の元素マッピングを取得した。元素マッピングにおいて黄銅の元素成分CuとZnが同じ位置、かつ同じ形状で確認されるかによって黄銅の判別可能か評価を行った。

2. 3. 2. 3 結果および考察

図6に厚さ5、23、45、53、88 μ mそれぞれのPE樹脂中無機系異物試料のCu, Znマッピングを示す。その結果、厚さ23、45 μ mのマッピングにはCu, Znともに僅かに認められたが、黄銅の形状は確認できず、厚さ5 μ mのマッピングでCu, Znともに認められ、黄銅の形状も確認できた。

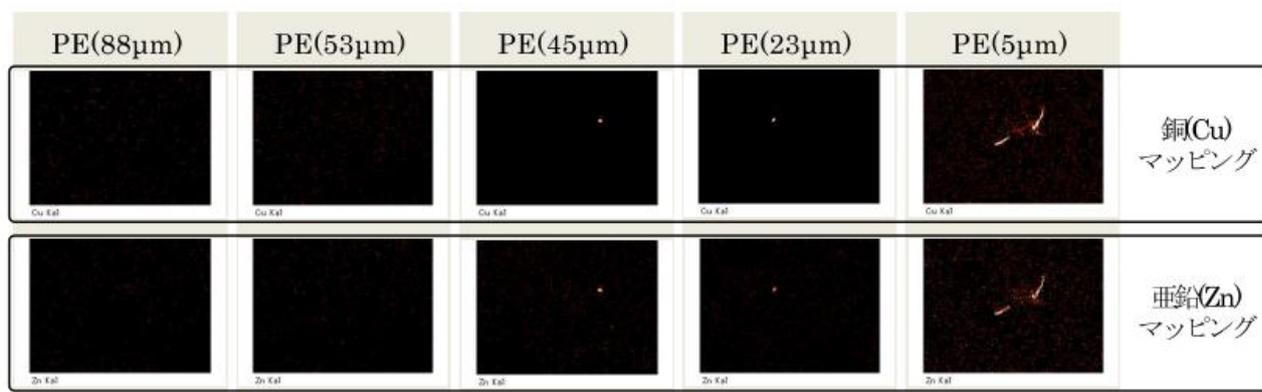


図6 PE樹脂中無機系異物試料のCu、Znマッピング

図7に厚さ5、9、20、24、51 μ mそれぞれのPP樹脂中無機系異物試料のCu、Znマッピングを示す。厚さ9 μ mまではCu、Znの形状が一部認められる程度だったが、厚さ5 μ mのマッピングではCu、Znともに認められ、異物の形状も確認できた。

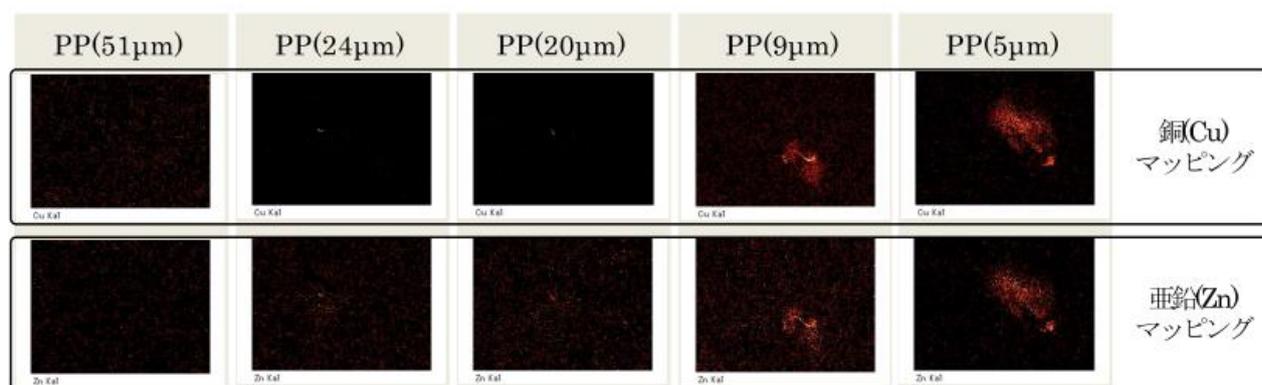


図7 PP樹脂中無機系異物試料のCu、Znマッピング

以上のことから、分子構造が簡単なPEとPPは黄銅上で厚さ5 μ mまで薄くすると黄銅のCu、Znを形状とともに非破壊で検出できることを確認した。その一方でPETは黄銅上の樹脂の厚さが5 μ mでもCu、Znの検出が困難で、非破壊分析が難しいことを確認した。

2. 3. 3 樹脂表面上に付着する有機系液状異物分析の前処理方法の検討

2. 3. 3. 1 樹脂表面上に付着する有機系液状異物試料

樹脂表面上に付着する有機系液状異物のモデルとして、オレフィン系である鉄鋼用ドリルオイル（エーゼット社製）、脂肪酸系の食品機械用潤滑オイル（クリューバーL40、NOK クリューバー社製）を使用した。

2. 3. 3. 2 FT-IR 分析

赤外分光光度計（Frontier Gold、パーキンエルマー社製）または顕微赤外分光光度計（Frontier Gold+Spotlight200、パーキンエルマー社製）を用いて、透過法で試料の赤外吸収スペクトルを取得した。有機薄膜でバックグラウンドを取得した後、試料を含浸させた有機薄膜の赤外吸収スペクトルを取得し、解析用ソフト（Perkin Elmer Spectrum Ver. 10. 5. 4、パーキンエルマー社製）で解析を行った。使用した有機薄膜は、試料の赤外吸収スペクトルを適切に取得できるよう4, 000~650 cm^{-1} の範囲に吸収ピークが少なく、かつ有機溶媒とオレフィン、脂肪酸系オイルに対し耐性と含浸性を有するパリテトラフルオロエチレンメンブレンフィルタ（PTFE フィルター）（H050A090C、アドバンテック社製）を用いた。

2. 3. 3. 3 有機系液状異物試料が異なる PTFE フィルター試料の調整

鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルを用いて調整した濃度が異なるヘキサン溶液 10 μ L を、直径 10mm の PTFE フィルターに滴下した後で、ドライヤーでノルマルヘキサンを揮発させて、単位面積当たり有機系液状異物濃度が異なる PTFE フィルター（液状異物含侵 PTFE フィルター）になるよう調節を行った。

2. 3. 3. 4 ノルマルヘキサン転写による樹脂曲面上のキズに入り込んでいる有機系液状異物を含ませる PTFE フィルターの調整

直径 20mm の棒状 PE 上に作製した幅 20mm \times 10mm のキズに、鉄鋼用ドリルオイルを入れた。次に幅 2mm \times 長さ 12mm の PTFE フィルターを傷を覆うように被せた後、ノルマルヘキサン少量を複数回に分けて PTFE フィルターに滴下浸透させる。最後に PTFE フィルターを棒状 PE から剥がし、ドライヤーでノルマルヘキサンを揮発させ、鉄鋼ドリル含侵 PTFE フィルターを調整した。この試料の作成方法で鉄鋼用ドリルオイルと食品機械用潤滑オイルを置きかえて、同様の手法を用いて食品機械用潤滑オイル含侵 PTFE フィルターを調整した。

2. 3. 3. 5 結果及び考察

表 5 に 2.3.3.4 項で調整した鉄鋼ドリル、食品機械用潤滑オイルの液状異物含侵 PTFE フィルターを、各検知器を用いて取得した赤外吸収スペクトルの検索結果を示す。検索結果は解析ソフトが算出し、鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑油を臭化カリウム (KBr) の板に塗布して取得した赤外吸収スペクトルと、液状異物含侵 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトルとの一致度を示し、完全な一致では 1 となる。鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルともに単位面積あたりのオイル含有量が増加するにしたがって検索スコアも増加する傾向がみられた。また、FT-IR 検出器毎の検索スコアを確認すると、鉄鋼用ドリルオイルは TGS、MCT 検出器が顕微 MCT より高く、食品機械用潤滑油は TGS、顕微 MCT 検出器が MCT 検出器より高い傾向にあることが認められた。これらの傾向は鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑油ともに単位面積あたりのオイル含有量が低い方が顕著であることを確認した

表 5 鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルの単位面積あたりのオイル含有量と検出器ごとの検索スコア

オイル含有量 [pL/mm ²]	検出器					
	鉄鋼用ドリルオイル			食品機械用潤滑オイル		
	TGS	MCT	顕微MCT	TGS	MCT	顕微MCT
127.4	0.622	0.641	0.480	0.530	0.452	0.524
318.5	0.918	0.935	0.877	0.766	0.759	0.784
1274	0.989	0.980	0.895	0.829	0.833	0.859
6369	0.985	0.962	0.958	0.864	0.848	0.901

図 8 に鉄鋼用ドリルオイル含侵 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトル、図 9 に食品機械用潤滑オイル含侵 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトルを示す。どちらのオイル含侵フィルターの赤外吸収スペクトルも各々のオイルの赤外吸収スペクトルと酷似していることを確認した。また、棒状 PP、棒状 PET の鉄鋼用ドリルオイル含侵 PTFE フィルター及び食品機械用潤滑オイル含侵 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトルも前述の棒状 PE と同様の結果が認められた。以上のことから、棒状の PE、PP、PET の表面に溝にオレフィン系オイルや脂肪酸系オイルが入り込んでいる場合は、溝を覆うように PTFE フィルターを被せて、フィルター上にノルマルパラフィンを複数回滴下浸透させることで、溝のオイルを PTFE フィルターに含侵させることで、赤外吸収スペクトルを得られ

ることが解った

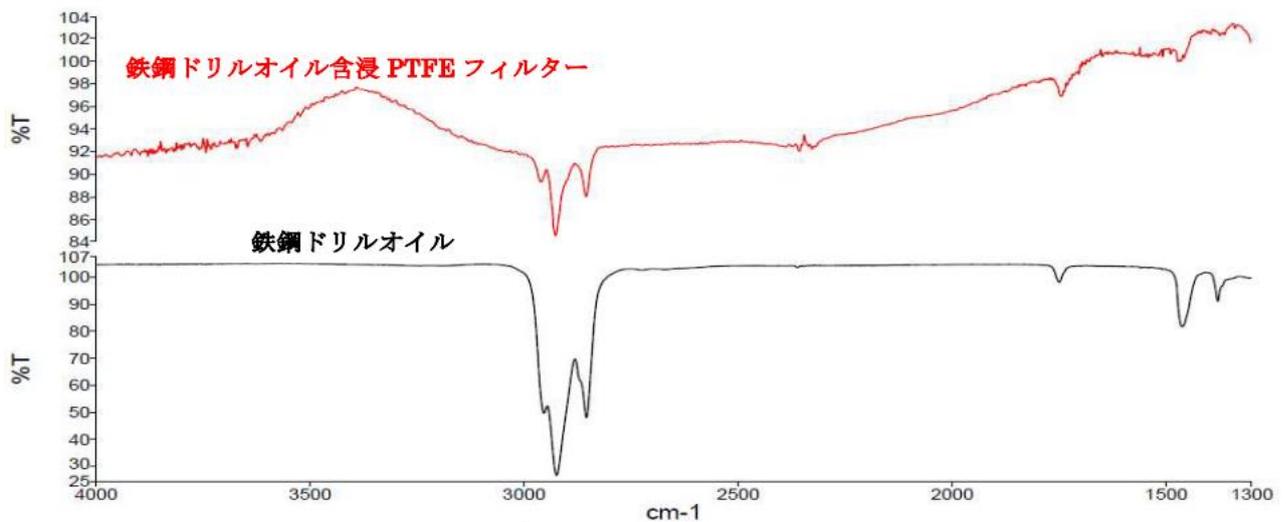


図8 鉄鋼用ドリルオイル含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトル

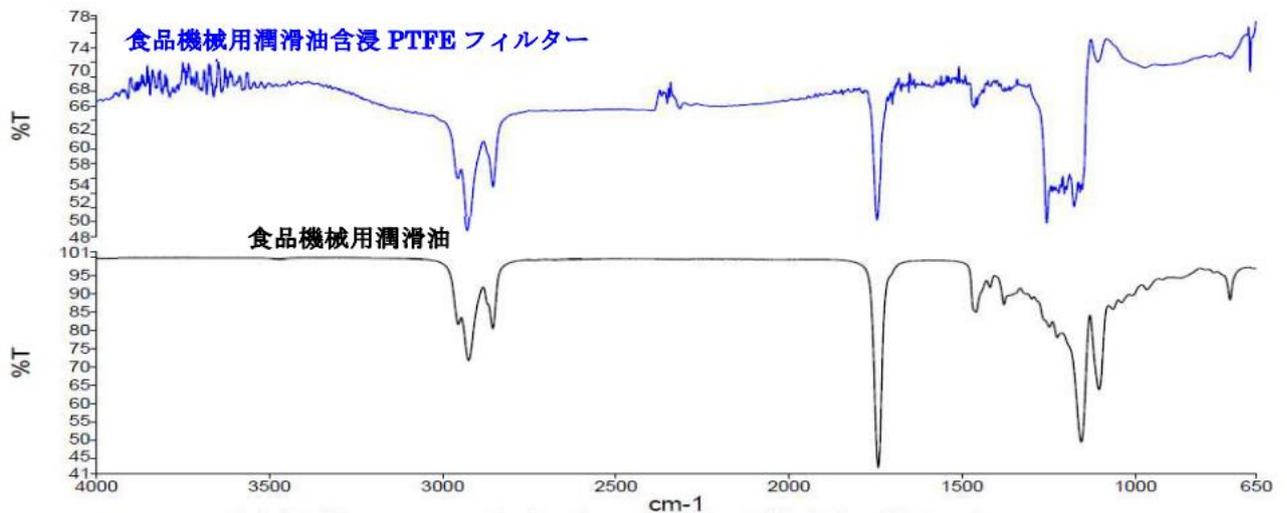


図9 食品機械用潤滑油含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトル

2. 3. 3. 6 まとめ

本研究によって製品中の規制物質や異物等を簡単かつ高精度に分析するための前処理方法を確立するために、樹脂系の製品中の有機・無機系異物を付着している条件に対応して、できるだけ破壊せずに分析する前処理方法を確立することができた。

2. 4 生体由来系異物分析の前処理技術の開発

異物が生体由来の物質で、異物の付着や溶液内に浸潤している場合などの条件でも、生体由来異物自体の分析を行えるよう、付着している夾雑物を除去する前処理技術の構築と、人工物と生体由来の物質を識別する計測方法について検討を行った。

2. 4. 1 混入した生体由来の異物の特定

食品の製造工程で生体由来系異物の混入が発生した場合に異物自体の分析を行うための前処理工程を検討した。加工用のむき身のホタテの中に混入した異物が生体由来系の異物であった場合に実施する前処理から分析までの工程を構築した。

2. 4. 1. 1 前処理とFT-IR 計測による比較

異物の外観を目視で確認したところ、木片と見られる。また製造工場内で混入しそうで木材を使用している物品は、フォークリフトで製品を運搬するためのパレットのみである。そのため、外観目視の結果から異物を木片と判断したが、実際に異物がパレットと同一樹種か、確認する手法を検討した。

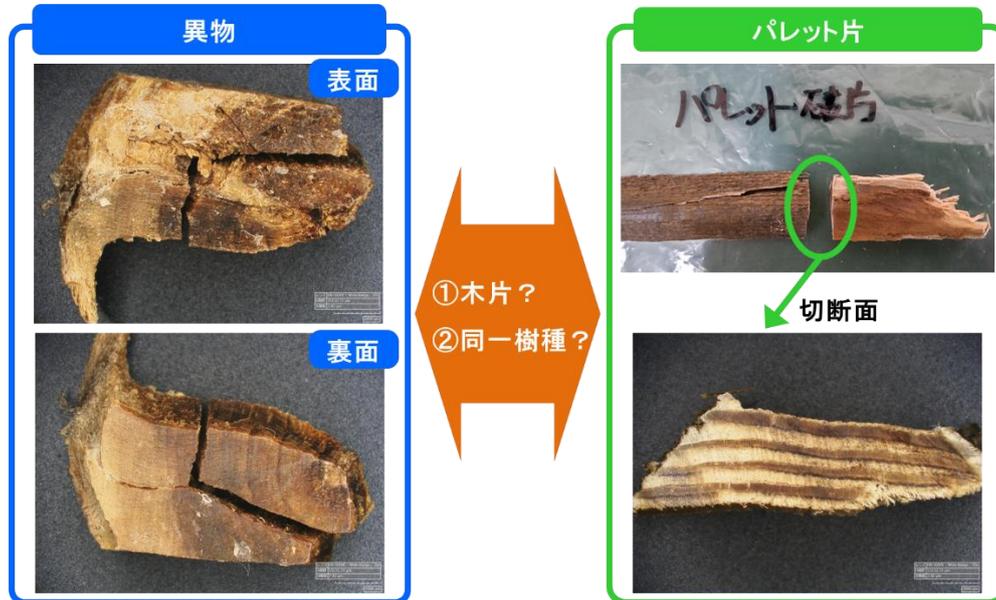


図 10 異物とパレット片

異物と比較対象となるパレットを切断して、パレット片として赤外分光光度計で計測してえられた赤外吸収スペクトルと、異物に付着した夾雑物を除去したうえで計測して得られた赤外吸収スペクトルを比較した。また、異物表面に付着している白色物についても赤外吸収スペクトルを取得して、どのような化合物で構成されているか確認を行った。

パレット片を計測の結果、得られた赤外吸収スペクトルを検索した結果、セルロースとの一致度が最も高い結果となった。また、異物を前処理して夾雑物を除去する工程を行う前に、付着している白色物についても赤外分光光度計で計測した。計測の結果、白色物から得られた赤外吸収スペクトルを図に示す。パレット片の赤外吸収スペクトルと一致せず、検索によってヒトの皮膚や毛髪に近いとの結果が得られ、セルロースではなくタンパク質に類する化合物ということから、発見時の状況を考えると、異物が混入していたむき身のホタテから付着した物質と推測できる。

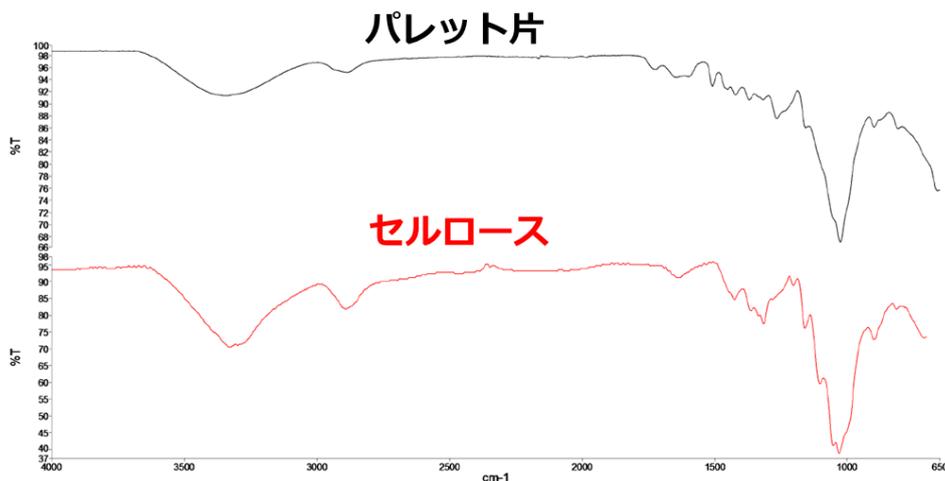


図 11 パレット片の赤外吸収スペクトル



図 12 異物に付着した白色物

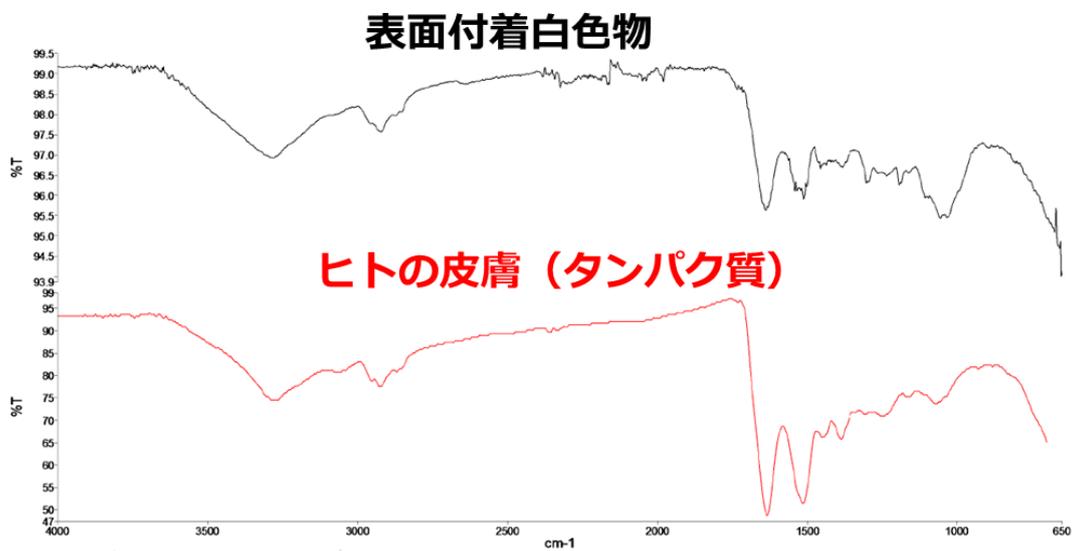


図 13 白色物の赤外吸収スペクトル

前述した白色物のように付着しているタンパク質を含む夾雑物を除去し、異物自体の赤外吸収スペクトルを計測する目的で、除去工程の検討を行った。超音波洗浄（周波数 38KHz、洗浄時間 5 時間）の後に乾燥（温度 40℃、72 時間）を実施し、表面の夾雑物の除去を行った上で、赤外分光光度計による計測を行い、得られた赤外吸収スペクトルに適合するスペクトルの検索を行った。検索の結果、異物の成分はセルロースが最も近いという適合結果となった。



図 14 異物の夾雑物除去による変化

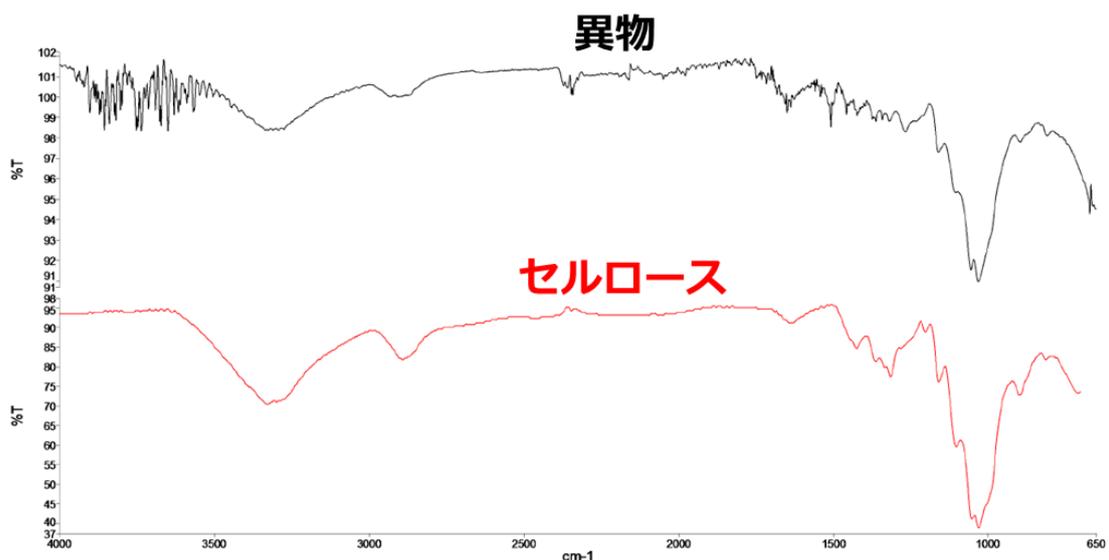
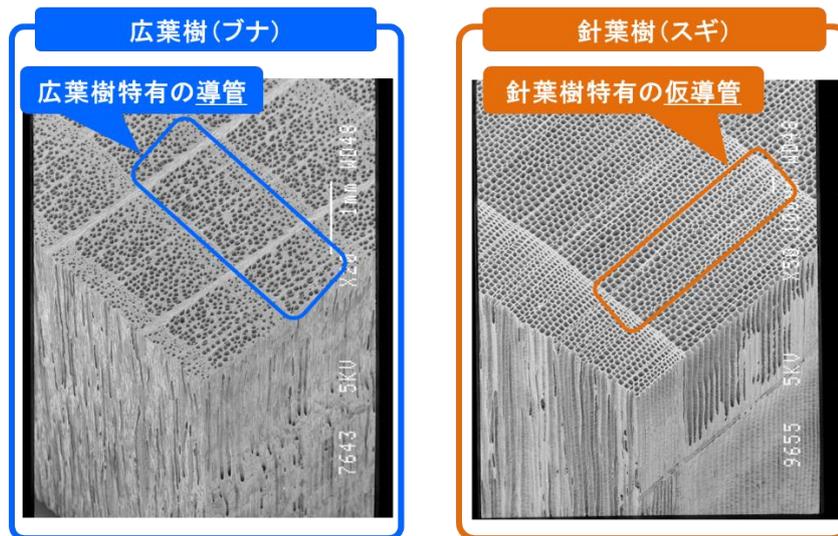


図 15 異物の赤外吸収スペクトル

2. 4. 1. 2 前処理と SEM 観察による比較

赤外分光光度計による計測の結果、異物もパレット片と同じくセルロースを主成分であることが確認された。しかし、同一樹種かは赤外吸収スペクトルからは識別が困難であるため、異物の微細な外観をパレット片と比較して同じ組織となっているか比較を行うこととした。

前処理として SEM 試料台に載るサイズに切断後、純水に水浸後 SEM での計測面が平滑になるようにカットする。カット後に研削機内で試料を乾燥（温度 40℃、乾燥期間 3 日ほど）させた後に SEM 試料台に固定して Au-Pd コーティングを行った後、SEM での観察を実施した。SEM による観察の結果、異物に見られる木材としての導管は広葉樹特有の特徴を持っており、針葉樹の特徴的な導管を持つパレット片とは同一樹種ではないことを確認できた。



国立研究開発法人 森林研究・整備機構 森林総合研究所 日本産木材データベースより引用

図 16 SEM による広葉樹と針葉樹の観察結果

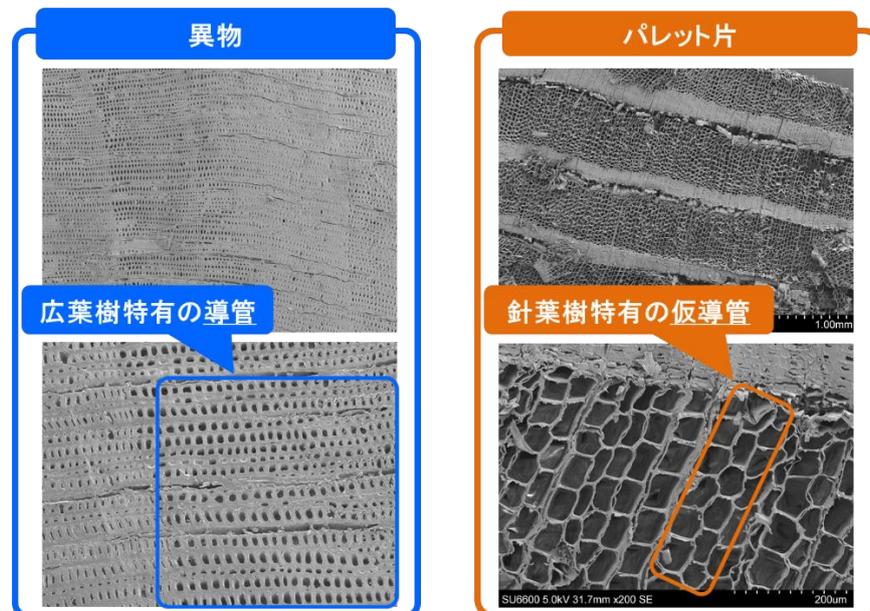


図 17 SEM による異物とパレット片の観察結果

2. 4. 1. 3 結果と考察

表面が夾雑物に覆われているが、異物の成分が生体由来のものであると想定される場合の分析を行うための手法について検討を行った。その結果、超音波洗浄後に異物を乾燥させた後、赤外分光光度計によって得られる赤外吸収スペクトルから成分の検索を実施し、異物を特定する。成分は同じだが構造が違うことで分類が必要となる試料の場合は SEM-EDX で異物の構造を確認して相違点の有無も確認を行う必要があることを確認できた。

2. 4. 2 オリーブオイルに混入した生体由来の異物の特定

食品の製造現場や機械加工現場での食用油や切削用油に浸潤した状態の異物（毛、糸）の計測を想定して、表面に付着している夾雑物を削除して分析を行う前処理と分析手法に関する検討を行った。

2. 4. 2. 1 有機溶剤による夾雑物の除去

人の毛、PET、ナイロン6それぞれの異物をオリーブオイルに浸潤させた後で取り出し、エタノールを染み込ませた綿棒でふき取る前処理で、表面に付着している夾雑物（オリーブオイル）が除去できているか、それぞれの異物の特定が可能か検討を行った。



図 18 オリーブオイルに浸潤する異物

2. 4. 2. 2 夾雑物の除去作業後の計測

エタノールを浸した綿棒による表面の夾雑物除去作業後に、赤外分光光度計と SEM による成分分析と外観確認を実施して、試料の分類は可能か確認した。赤外吸収スペクトルによる検索の結果、人の毛髪、PET、ナイロン6が適合率最大となり、実際の異物と一致することが確認できた。

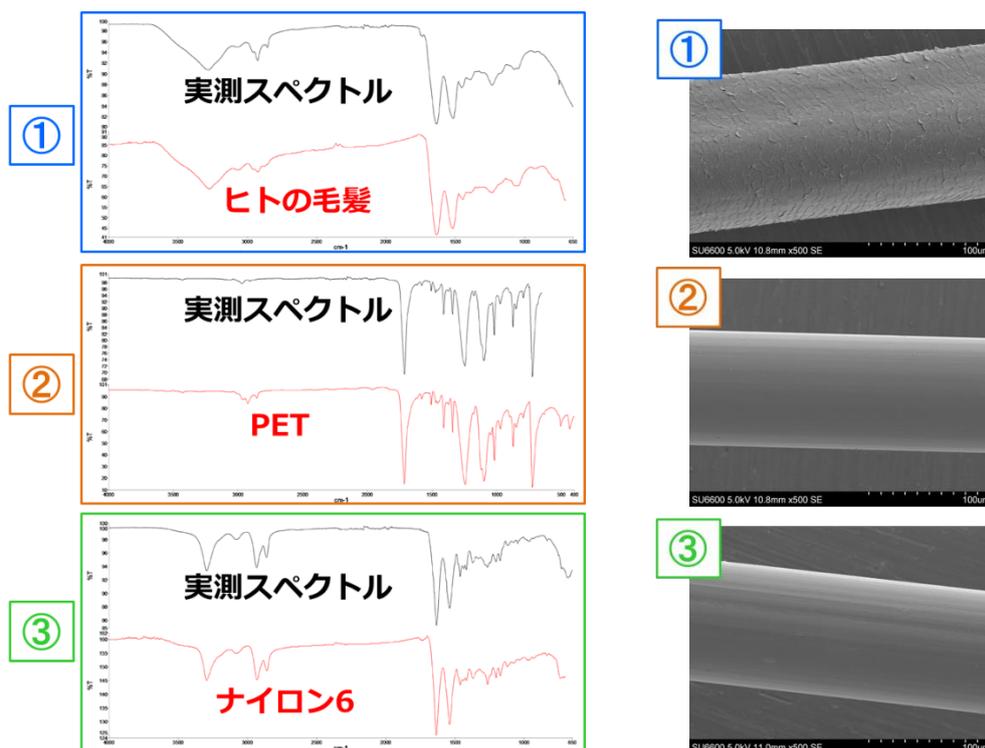


図 19 異物(①～③)の赤外吸収スペクトルと外観観察結果

2. 4. 2. 3 結果と考察

食用油や切削油に浸潤した状態で発見した異物を想定し、異物を覆っている油脂の除去方法と除去後の赤外分光光度計で異物を正確に識別できるか、確認を行った。異物を覆う油脂をエタノールを浸した綿棒で拭き取り、赤外分光光度計の計測で得られた赤外吸収スペクトルの検索結果を比較した結果、実際の異物の成分と一致していることを確認できた。

また、SEMによる観察で、異物表面にキューティクルが確認されたことで、①がヒトの毛髪であることを確認できた。

2. 4. 3 外観での識別が難しいヤリイカ骨と透明樹脂の特定

どちらも透明で外観で違いが判らない異物が混入した場合の判別方法について検討を行った。

PPのような包装パッケージが包装対象のヤリイカの骨に混入している場合、生体由来の異物か化学合成物の異物かを識別できるか確認を行った。

2. 4. 3. 1 ヤリイカ骨とPPの計測結果の比較

目視では酷似しているヤリイカの骨とPPの切片を赤外分光光度計で計測し、得られた赤外吸収スペクトルと検索結果の比較を行った。

計測の結果、ヤリイカの骨とPPの赤外吸収スペクトルは違う吸収ピークを持つ化合物という計測結果が得られ、識別することが可能であることを確認した。

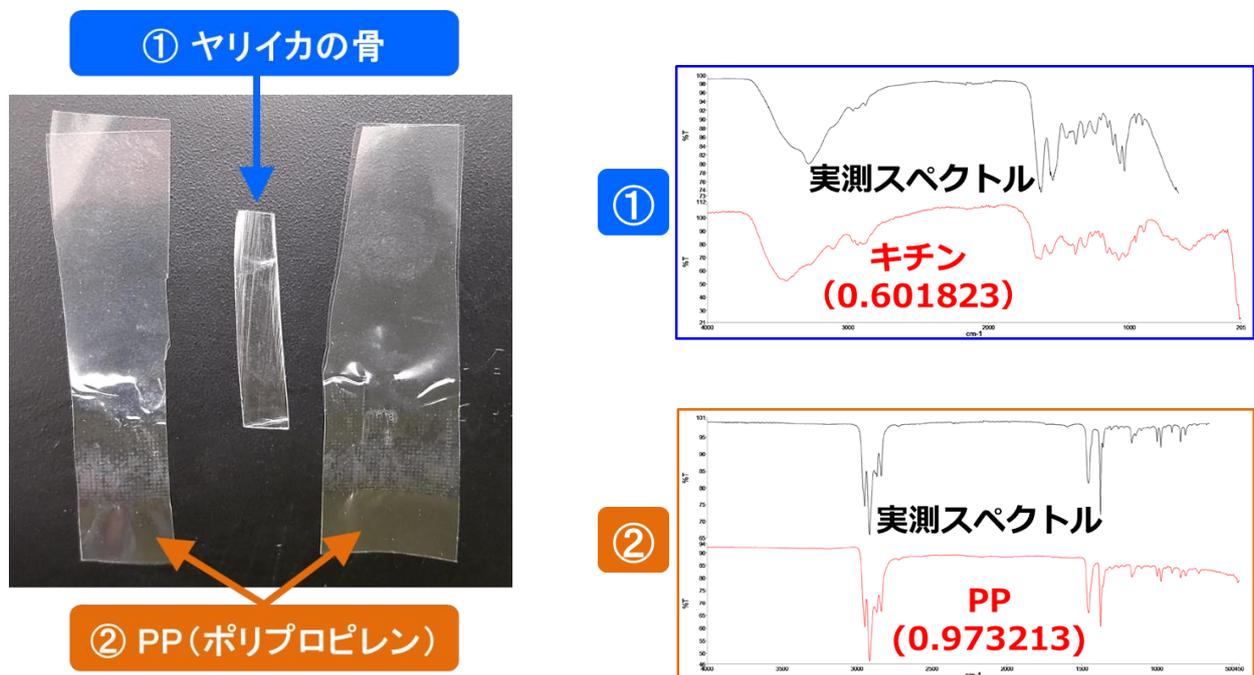


図 20 ヤリイカの骨とPPの外観、赤外吸収スペクトル

2. 4. 3. 2 結果と考察

食品と包装している外観が酷似した樹脂が混在してしまった際の分別方法として、赤外分光光度計の計測で得られた赤外吸収スペクトルによる検索結果の比較を行った結果、それぞれの赤外吸収スペクトルに明確な違いが見られ、検索結果でもそれぞれの成分と一致する結果となった。

この結果から、包装用のPPが商品であるヤリイカの骨と混在しても識別可能であることを確認できた。

2. 4. 4 まとめ

本実験によって、生体由来の異物の表面が夾雑物の覆われた状態になった場合に、夾雑物を除去する工程や異物の成分を明らかにするためにはどのような機器を使用すれば短時間で特定できるか前処理と計測による工程を確立することができた。

2. 5 無機物系異物分析の前処理技術の開発

異物の搬送時に固定のためにセロテープが使用されている場合があるが、異物が微細の場合など溶剤による拭き取りが困難な場合がある。しかし、テープ類の接着剤が表面に付着したままだと成分分析の結果などに影響を与えてしまい、正しい分析結果が得られなくなる可能性がある。また、食品製造工程や金属加工工程で発生した異物の場合、その表面に食用油や切削油が付着して計測結果に影響を与える可能性があるため、異物の正しい計測結果を得るためには前処理で除去を行う必要がある。そこで、想定される接着剤、油の除去に適した前処理工程の検討を行った。

2. 5. 1 無機物系異物表面の接着剤除去方法の検討

2. 5. 1. 1 除去方法の効果確認手法の検討

無機物と想定される異物が工業総合研究所に持ち込まれる際に、セロテープ等によって固定されて持ち込まれる事例がある。こうした固定方法が行われた場合、テープ自体を除去してもテープ糊面の接着剤が異物表面に残り、SEM や蛍光エックス線分析装置 (EDX-800、島津製作所製) による元素分析を行った際の結果に影響を与える可能性がある。こうした計測によるトラブルを回避し、早急的確な計測結果を県内企業に提示することを可能にすることを目的として、テープ類の接着剤の除去を行う前処理工程の検討を行った。除去の検討を行う対象として、代表的なシリコン系、アクリル系、ゴム系の各接着剤を選択した。本実験では検討する対象として、除去薬剤と超音波洗浄の処理時間を中心に検討を行った。また、除去効果の確認を行うために異なる計測方法である赤外分光光度計とラマン分光光度計 (NRS-5500、日本分光株製) を使用した。

計測レイアウトは図の通りで、除去工程が進行してテープ糊面上の接着剤が無くなると、それまで検出されていた接着剤の波形は検出されなくなり、テープの素材を検出した波形へと移行していく。本計測レイアウトで除去状態を確認していくことで接着剤の除去状態の確認を行った。

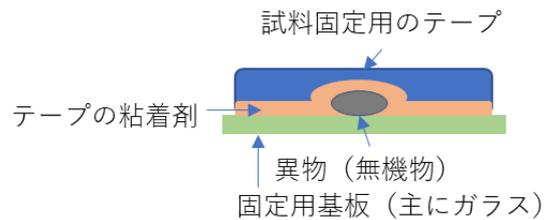


図 21 異物のテープによる固定

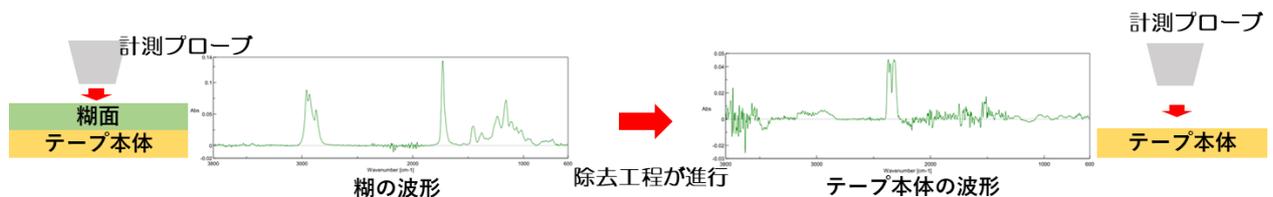


図 22 接着剤の除去効果観察レイアウト

接着剤の除去剤として主成分がリモネンである糊はがし (のり取りクリーナー スリーエムジャパン製) と、エタノールとイソヘキササンが主成分のパーツクリーナー (パーツクリーナー アサヒペン製) を選択し、除去工程を検討した結果、超音波洗浄と組み合わせて以下のような除去工程で効果を確認することとした。

表 6 実施した接着剤除去工程

課題	計測	除去対象	手段	条件
課題1: 糊の除去	計測1	アクリル系接着剤	除去剤+超音波洗浄	糊はがし (最長:30分) + 純水
	計測2	//	//	パーツクリーナー (最長:30分) + 純水
	計測3	シリコン系接着剤	//	糊はがし (最長:30分) + 純水
	計測4	//	//	パーツクリーナー (最長:30分) + 純水
	計測5	ゴム系接着剤	//	糊はがし (最長:30分) + 純水
	計測6	//	//	パーツクリーナー (最長:30分) + 純水

2. 5. 1. 2 結果と考察

除去剤と超音波洗浄を組み合わせることによる除去効果の計測結果を図 23（アクリル接着剤の除去計測時）に示す。赤外分光光度計とラマン分光光度計で計測して洗浄時間毎に比較した結果、ラマン分光光度計では洗浄時間が 15 分経過の際に接着剤の特徴的ピーク波形が検出されなくなったことから、15 分で除去されたものと考えられる。一方で赤外分光光度計では 30 分で接着剤の特徴的ピーク波形が検出されなくなった。このことから、直径 10 μm 程度の計測範囲であるラマン分光光度計に対して計測範囲の広い（直径 2mm 弱）の赤外分光光度計は接着剤の残渣を捉えていたと考えられるため、除去に要した時間は 30 分と判断した。この計測方法で他の接着剤に関しても除去効果を確認した結果、各接着剤に有効と考えられる除去方法は以下の表の結果となった。

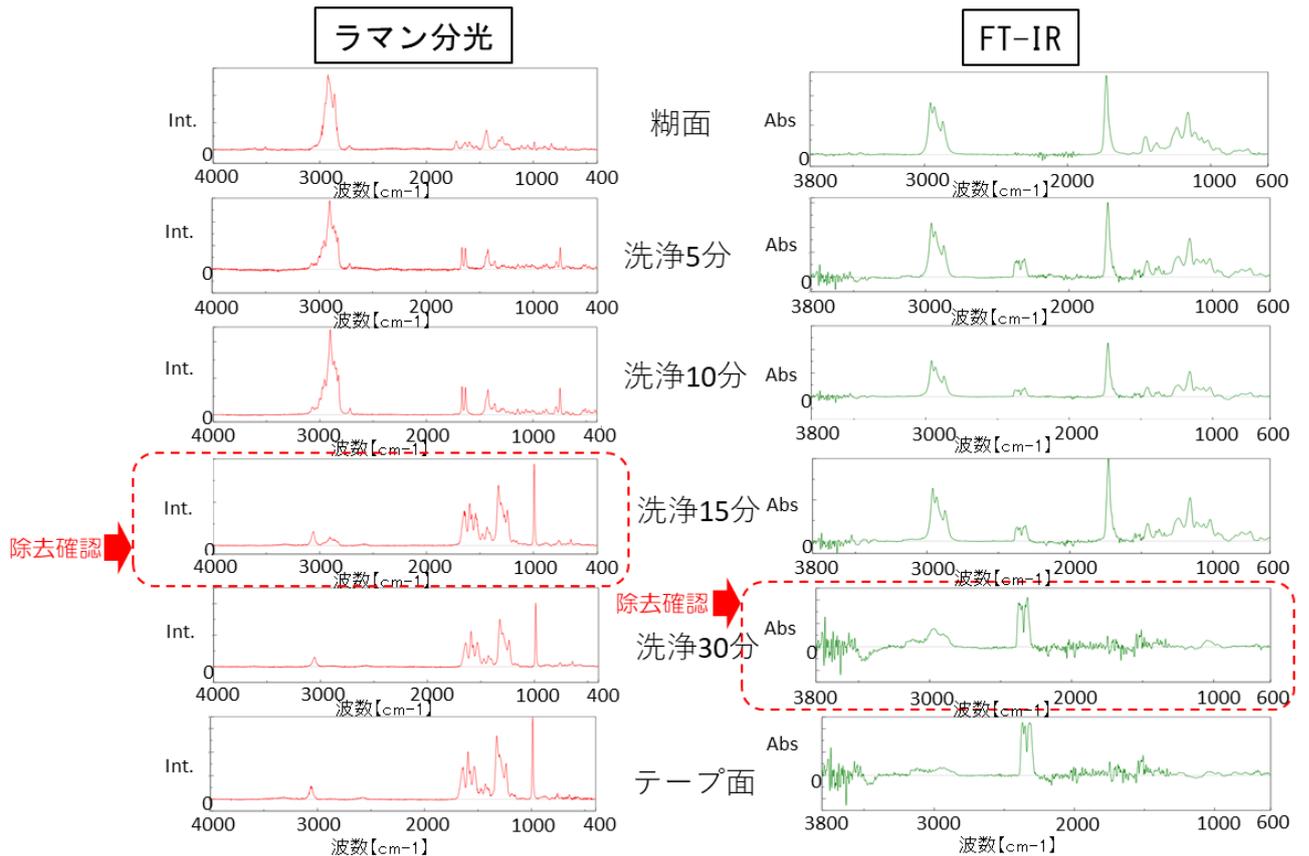


図 23 経過時間による除去効果の確認（アクリル系接着剤）

以下の表 7 のように、アクリル系接着剤とゴム系接着剤の除去には糊はがしが有効で、シリコン系接着剤の除去にはパーツクリーナーが有効という結果となった。

表 7 各接着剤に対する除去実験結果

課題	計測	除去対象	手段	条件	結果
課題1： 糊の除去	計測1	アクリル系接着剤	除去剤+超音波洗浄	糊はがし（最長:30分）+純水	◎
	計測2	〃	〃	パーツクリーナー（最長:30分）+純水	○
	計測3	シリコン系接着剤	〃	糊はがし（最長:30分）+純水	○
	計測4	〃	〃	パーツクリーナー（最長:30分）+純水	◎
	計測5	ゴム系接着剤	〃	糊はがし（最長:30分）+純水	◎
	計測6	〃	〃	パーツクリーナー（最長:30分）+純水	○

2. 5. 2 無機物系異物表面の接着剤除去方法の検討

2. 5. 2. 1 無機物系異物表面に付着した油の除去方法の検討

食品製造中に混入した異物や金属加工中に発生した異物は、それぞれ表面を食用油や切削用油で覆われた状態で持ち込まれることが多い。こうした異物の元素分析を行う際には、前処理としてエタノール等の溶剤に浸潤させて超音波洗浄を行うか、エタノールを浸した綿棒による異物表面のふき取りを実施した後、計測を実施していた。しかし、異物の大きさが微細な品や、複雑な形状をしている場合には異物自体を欠損する可能性もある。また、超音波洗浄での処理時間も推測して設定するため、残渣が残った場合に繰り返し行うことによって、計測結果を報告するまでの時間が伸びてしまうため、効率的な前処理工程とはいえない状況となっている。そこで、効率的に異物表面の油を除去できる前処理工程の検討を行った。

2. 5. 2. 2 無機物系異物表面の油除去方法の検討

異物表面に付着している油に対して有効な前処理を確認するために、2.5.1.1項と同様に本実験では検討する対象として、除去薬剤と超音波洗浄の処理時間を中心に検討を行った。除去対象に一般的に使用されている油として機械油はマシンオイル、食用油はキャノーラ油を選択した。除去効果の確認方法として、油に浸潤させた銅板を取り出した後、2.5.1項と同様に除去剤（糊はがし・パーツクリーナー）中に浸潤させて超音波洗浄を行った。本計測では比較対象として、純水のみによる超音波洗浄での効果も確認することとした。除去効果の確認を行うために、2.5.1.1項でも記述した異なる計測方法である赤外分光光度計とラマン分光光度計（NRS-5500、日本分光㈱製）を使用することとした。

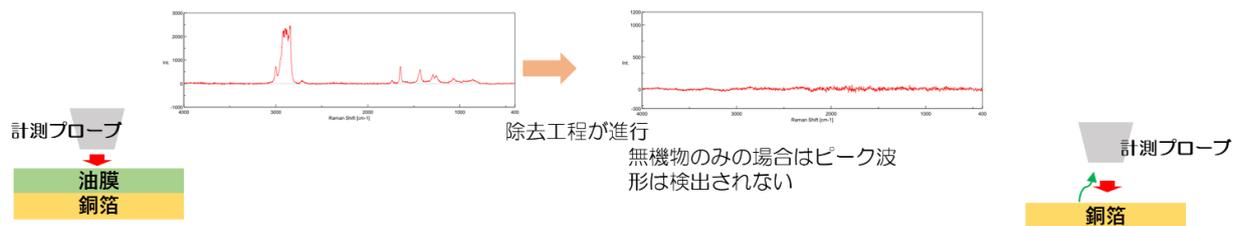


図 24 各油膜除去方法の観察レイアウト

計測レイアウトは図 24 の通りで、除去工程が進行して銅箔上の油膜が無くなると、それまで検出されていた油の波形は検出されなくなり、ピークの無い波形へと移行していく。本計測で除去状態を確認していくことで接着剤の除去状態の確認を行った

計測条件を下の表に示す。

表 8 実施した油膜除去工程

課題	計測	除去対象	手段	条件
課題2：油の除去	計測7,8	食用油、機械油	超音波洗浄	純水（3分×2）
	計測9,10	//	除去剤+超音波洗浄	糊はがし（30秒）+純水
	計測11,12	//	//	糊はがし（1分）+純水
	計測13,14	//	//	糊はがし（5分）+純水
	計測15,16	//	//	パーツクリーナー（30秒）+純水
	計測17,18	//	//	パーツクリーナー（1分）+純水
	計測19,20	//	//	パーツクリーナー（5分）+純水

2. 5. 2. 2 結果と考察

純水と超音波洗浄を組み合わせた除去効果の計測結果を図 25 に示す。以降は検出範囲が広く残渣を検出しやすい赤外分光光度計による計測結果を表示する。純水 3 分×2 回の超音波洗浄を行ったが、食用油・機械油共に処置前と処置後の検出波形に違いは見られなかったことから、純水と超音波洗浄の組み合わせによる油の除去は難しいと判断した。

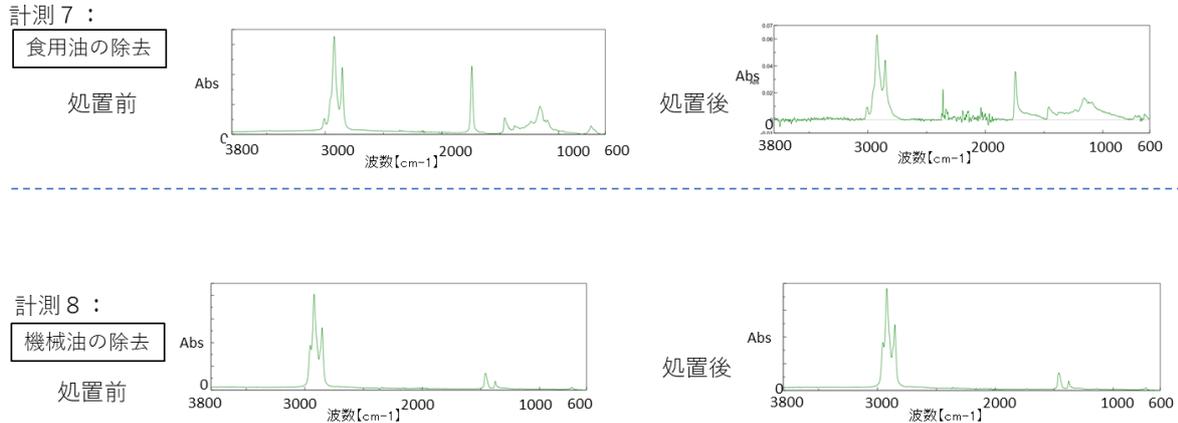


図 25 純水+超音波洗浄による油膜除去作業の結果

次に除去剤と超音波洗浄を組み合わせることによる油の除去効果の計測結果を図 26 (アクリル接着剤の除去計測時) に示す。

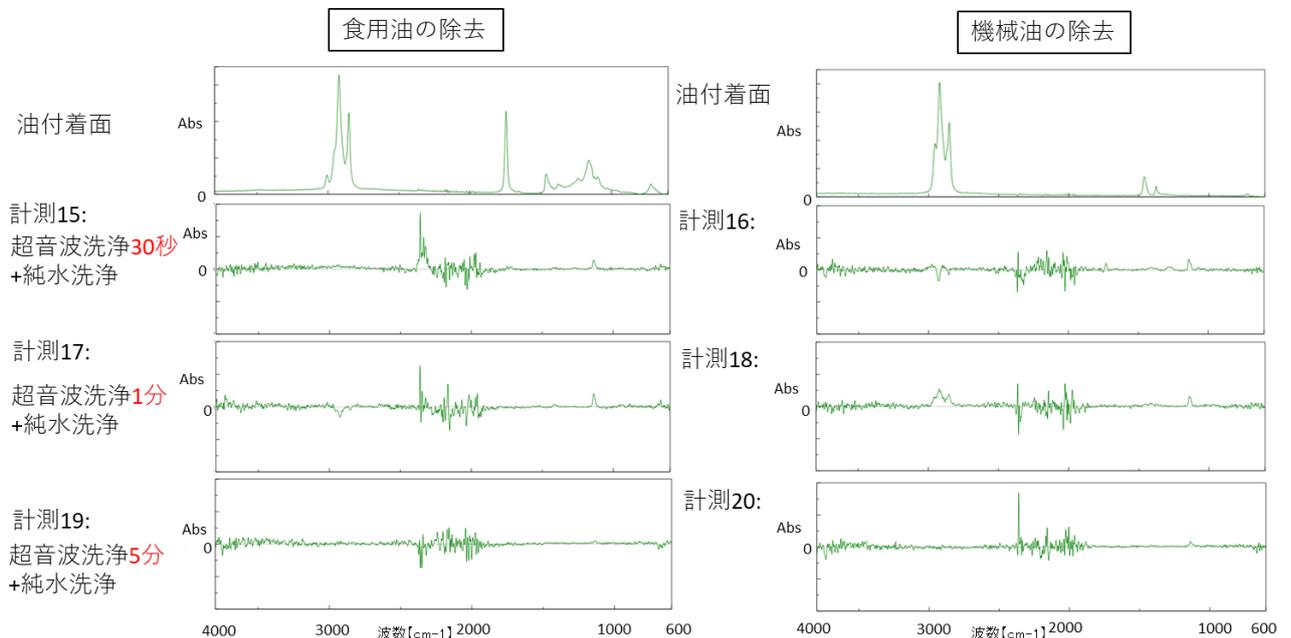


図 26 除去剤+超音波洗浄による油膜除去工程の結果

計測の結果、5 分の除去剤による超音波洗浄と 3 分の純水による超音波洗浄を組み合わせることで、食用油・機械油共に特徴的なピークが検出されなくなったことから油は除去されたと考えられる。この結果から、以下の表のように、純水による油の除去は困難だが、食用油・機械油共に糊がし又はパーツクリーナーに浸潤させて 5 分の超音波洗浄後に純水による超音波洗浄を行うことで油膜の除去が可能であることを確認できた。

表 9 実施した各油膜除去工程の結果

課題	計測	除去対象	手段	条件	結果
課題2：油の除去	計測7,8	食用油、機械油	超音波洗浄	純水 3分×2	×
	計測9,10	〃	除去剤+超音波洗浄	糊はがし(30秒)+純水	×
	計測11,12	〃	〃	糊はがし(1分)+純水	×
	計測13,14	〃	〃	糊はがし(5分)+純水	◎
	計測15,16	〃	〃	パーツクリーナー(30秒)+純水	×
	計測17,18	〃	〃	パーツクリーナー(1分)+純水	×
	計測19,20	〃	〃	パーツクリーナー(5分)+純水	◎

2. 5. 3 まとめ

実験の結果から、無機物の異物の表面に付着している接着剤や油に対して有効な除去剤を利用した前処理方法の検討を行った。各接着剤や油に対して有効な除去剤と前処理時間の組み合わせを検討した結果、以下に示す工程によって効率よく接着剤や油の除去が可能になり、異物自体の分析を行うまでの時間を短縮することを可能にできた。

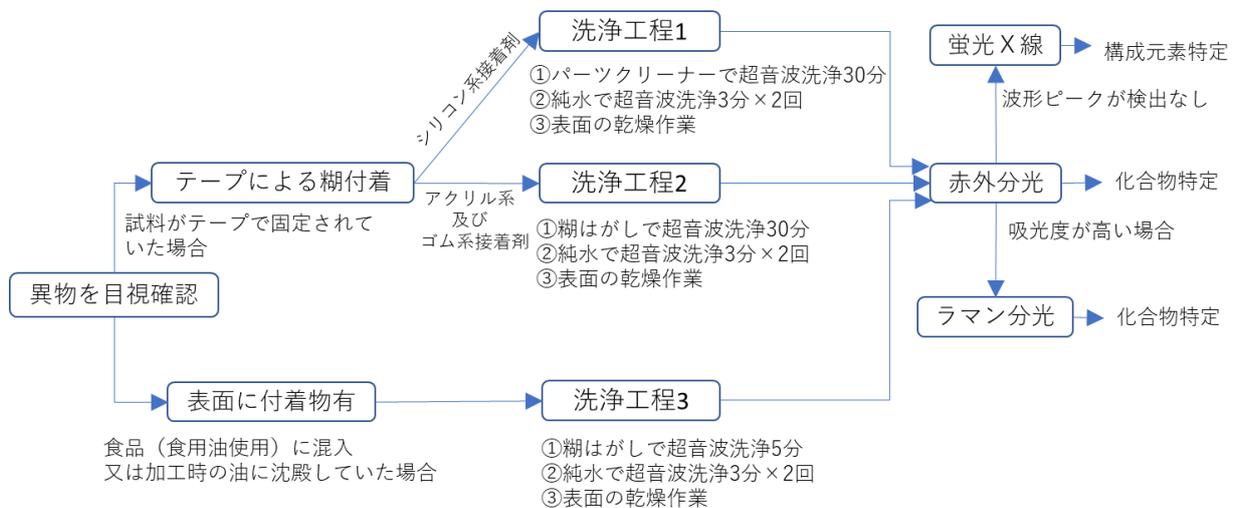


図 27 構築した無機物の前処理工程

2. 6 総論

今後の県内企業への技術支援に必要と考えられる、EU 発の RoHS2 指令で規制物質に指定されているフタル酸エステルの樹脂からの抽出・分析方法や樹脂に包埋された有機物・無機物の異物抽出と分析方法、生体由来異物の前処理方法、無機物異物の計測を行うための前処理方法について検討を行い、異物を簡易、かつ高精度に分析するために必要な前処理方法を確立することができた。