

顕微ATR法による紙上異物の分析

Analysis of Contaminants on Paper by ATR Microspectroscopy

品質管理上重要な微小異物の分析において、簡単かつ短時間に測定ができる赤外顕微鏡は分野を問わず広く用いられています。中でも、顕微ATR法は試料からのかき取りや試料厚さの調整といった前処理の必要がなく、透過測定においてよく見られる干渉縞の影響、反射測定における異物表面の荒れや下地による反射、吸収の影響などを受けないため、表面異物や付着物の分析に大きな威力を発揮します。

顕微ATR法は、顕微鏡のステージ上に試料を置き、ステージを上げることにより異物をプリズムに密着させて測定します。そして、この密着の良し悪しがデータに大きく影響します。したがって一般的に、ある程度の硬さをもったフラットな下地表面の柔らかい異物は測定が簡単ですが、下地が柔らかい場合や凹凸がある場合はむずかしくなってきます。今回はこのむずかしい種類に属する紙やフィルタ上異物の測定例をいくつか紹介します。

紙上異物の測定

Measurement of Contaminants on Paper

透過法、反射法と異なり、顕微ATR法では測定対象である異物に物理的な圧力がかかります。この際、下地に比べ異物が柔らかい場合はプリズムと密着しやすいのですが、下地が柔らかい場合、下地の中に埋まってしまい、プリズムが下地とも密着することがあります。この状態で得られたスペクトルは下地による吸収を含むことがあるため、異物の正体を見誤る原因となります。

したがって、紙上異物を測定する場合は下地である紙の測定を行い、異物の測定結果に対しその影響の有無を確認する必要があります。

異物の顕微鏡写真をFig.1に、測定結果として異物と下地である紙のスペクトルをFig.2にそれぞれ示します。今回の場合、異物が十分大きく、密着しやすいものであったため、紙の影響を受けていない良好なスペクトルが得られています。

このスペクトルは2級アミド系の吸収を示しており、異物は皮膚片の類ではないかと考えられます。

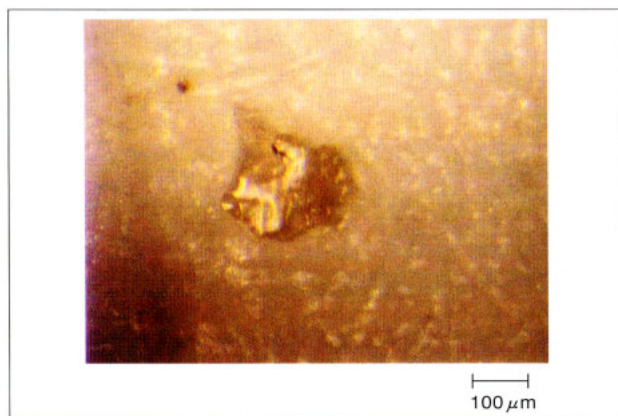


Fig.1 紙付着した異物の拡大写真
Micrograph of a Contaminant Imbedded in Paper

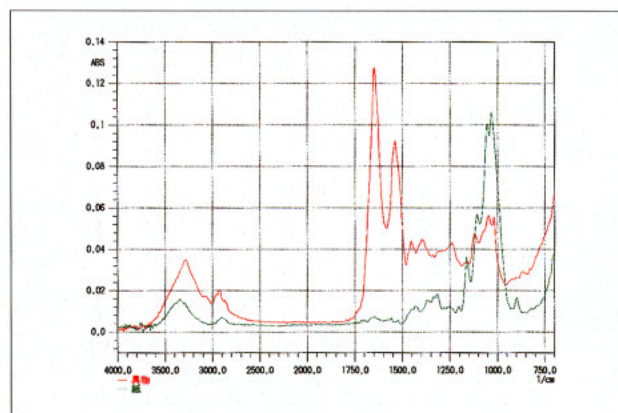


Fig.2 紙(緑)と異物(赤)のATRスペクトル
ATR Spectra of Paper (green)
and a Contaminant Imbedded in Paper (red)

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 8cm ⁻¹
Accumulation	: 60
Detector	: MCT Detector
Prism	: Ge

フィルタ上繊維の測定 Measurement of a Fiber on Filter

顕微ATR法ではプリズムと密着した部分の測定を行います。したがって最小測定面積（測定領域）はプリズムの形状や測定する試料によって異なります。

今回測定に用いたATRカセグレン（スライドオンタイプ、ゲルマニウムプリズム）で、表面がフラットなプラスチックを測定した場合は、約20～30 μm 程度であることがわかっています。したがって、それよりも小さな物や部分を測定した場合、目的物以外の吸収も拾ってしまうことが考えられます。



Fig.3 フィルタに付着した繊維の拡大写真
Micrograph of a Fiber Imbedded in Filter

しかし、下地よりも上に出ている異物で、密着しやすいものであれば、より小さな物でも下地の影響を受けずに測定することが可能です。

Fig.3はニトロセルロースフィルタに付着した繊維の顕微鏡写真です。長さは100 μm 以上あるものの幅は約10 μm しかありません。Fig.4に繊維およびフィルタの測定結果を示します。繊維のスペクトルはポリエチレンテレフタレートを示し、下地の影響を受けていないことがわかります。

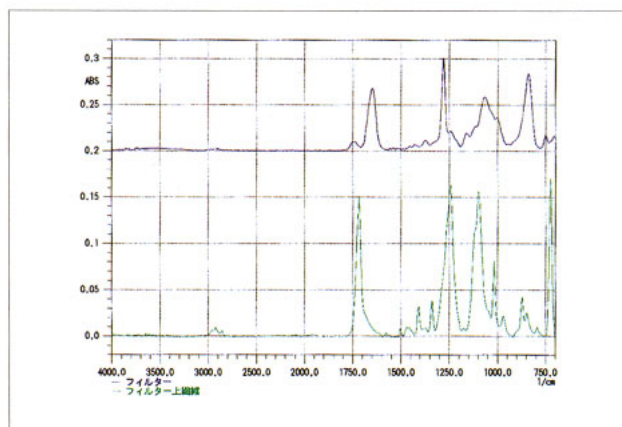


Fig.4 フィルタ(青)と繊維(緑)のATRスペクトル
ATR Spectra of Filter(blue)
and a Fiber Imbedded in Filter(green)

シミ状物の測定 Measurement of a Stain

紙の中にしみ込んだ物質の場合、紙による影響を受けずに測定することは困難です。したがって差スペクトル計算によりこの影響を除去しなければならないのですが、しみ込んだ物質が液体や柔らかい粉状の物であった場合、接触したプリズム表面に付着することがあります。このような場合は試料とプリズムを離れた状態で測定し直すことにより、シミ状物のみのスペクトルを得ることが

できます。また、さらに金のミラーなどと再接触させることにより、高感度に測定することが可能です。

Fig.5に紙の正常部（下）とシミ部（上）のスペクトルを、またFig.6にプリズムに付着したシミ状物（下）および金蒸着ミラーと再接触後のスペクトル（上）をそれぞれ示します。

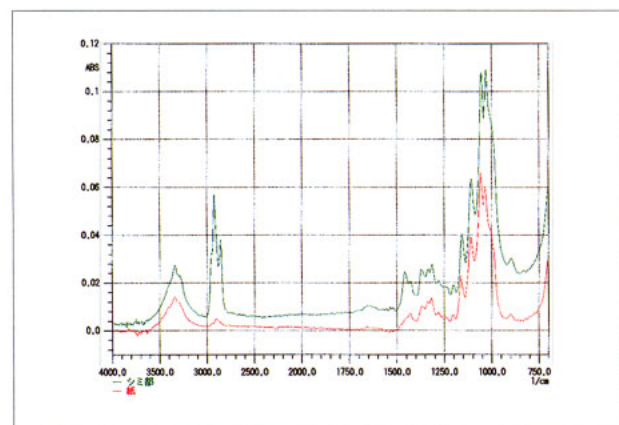


Fig.5 紙(赤)とシミ状物(緑)のATRスペクトル
ATR Spectra of Paper(red) and a Stain(green)

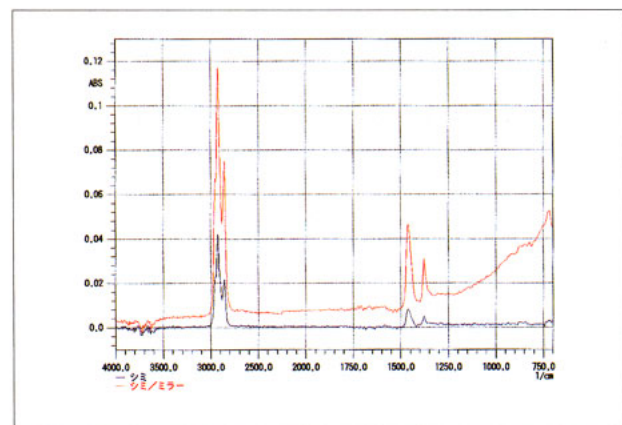


Fig.6 プリズムに付着したシミ状物のATRスペクトル
ATR Spectra of a Stain Imbedded in Prism