

Application News

No.A517

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

赤外分光光度計 (FTIR) と蛍光 X 線分析装置 (EDX) による変色・着色成分の分析

Analysis of Discoloration and Coloration Using FTIR and EDX

わずかな変色もクレームになる昨今、その原因を迅速に突き止めることを求められますが、変色の原因はさまざまであり特定は容易ではありません。

変色や着色の成分量が微量である場合には、抽出して分析を行うのが一般的ですが、今回は FTIR と EDX の特長を活かし、前処理なく直接測定することでその成分を特定しました。“色”の分析に主眼を置き、FTIR と EDX による複合解析手法によって有機物、無機物の両面から変色および着色の原因を探った分析例をご紹介します。

R. Fuji

■ FTIR による変色した紙の分析

Analysis of Discolored Paper Using FTIR

FTIR を用いて、正常品と変色した紙を測定して比較し、その変色原因を探りました。Fig. 1 に試料画像、Table 1 に FTIR 分析条件を示します。

- (1) 試料
正常品と変色した紙



Fig. 1 正常品 (左) と変色した紙 (右)
Normal Paper (left) and Discolored Paper (right)

- (2) 分析
手法：一回反射 ATR 法

Table 1 FTIR 分析条件
Measurement Conditions of FTIR

Instruments	: IRTracer-100, MIRacle 10 (Diamond prism)
Resolution	: 4.0 cm ⁻¹
Accumulation	: 40
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

- (3) 結果
解析：データ演算機能により、差スペクトルを算出

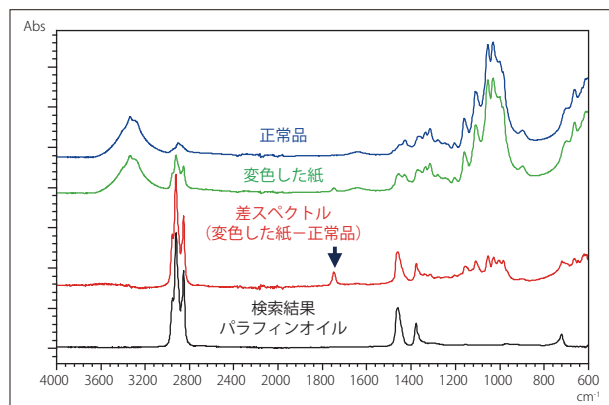


Fig. 2 赤外スペクトルと検索結果
Infrared Spectra and Search Result

Fig. 2 に正常品、変色した紙の赤外スペクトルと差スペクトル (変色した紙 - 正常品) および差スペクトルの検索結果を示します。検索の結果、パラフィンオイルがヒットしましたが、一般的にパラフィンは無色であることから、変

色の原因は添加剤を含むパラフィンオイル (機械油等) の付着と推測されます。

Fig. 2 の矢印で示した差スペクトルに存在する 1750 cm⁻¹ 付近のピーク (C=O 結合) は、パラフィンオイル (機械油等) に含まれる添加物由来であると考えられます。

「変色した紙」のスペクトルは母材の成分が支配的で、「正常品」とのスペクトルの差異は不明瞭ですが、差スペクトルを算出することで差が明瞭になり、同定が容易になりました。

■ EDX による変色した樹脂製品の分析

Analysis of Discolored Resin Product Using EDX

EDX を用いて、樹脂製品の正常部と変色部を測定して比較し、その変色原因を探りました。Fig. 3 に試料画像、Table 2 に EDX 分析条件を示します。

- (1) 試料
一部変色した樹脂製品

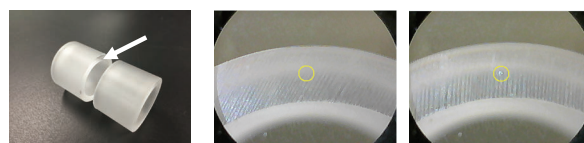


Fig. 3 樹脂製品 (左), 正常部 (中央), 変色部 (右)
Resin Product (left), Normal Part (center) and Discolored Part (right)

- (2) 分析
手法：εC-92U 定性定量分析

Table 2 EDX 分析条件
Measurement Conditions of EDX

Instrument	: EDX-8000
X-ray Tube	: Rh target
Voltage / Current	: 50 kV (Al-U) / Auto
Atmosphere	: Vacuum
Measurement Diameter	: 1 mm φ
Integration Time	: 100 sec

- (3) 結果
解析：ブランク補正機能により、差分プロファイル
を算出
検出元素：¹³Al (99.8%), ²⁶Fe (0.2%)

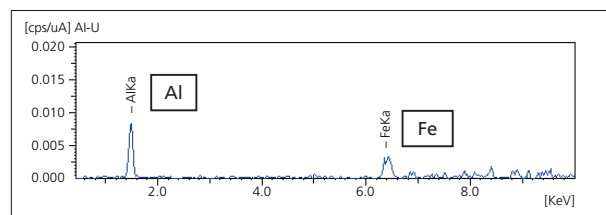


Fig. 4 ブランク補正後の定性プロファイル
Blank Corrected Qualitative Profile

Fig. 4 は、変色部のプロファイルから正常部のプロファイルを差し引いたブランク補正後の定性プロファイルです。変色部からのみ ¹³Al, ²⁶Fe が検出され、定量結果は ¹³Al が 99.8%, ²⁶Fe が 0.2% となりました。この結果から、変色の原因はアルミニウム合金の欠片と推定され、切断加工時に刃先に付着していたものと考えられます。

■ FTIR と EDX による着色成分の分析

Analysis of Coloration Using FTIR and EDX

FTIR と EDX を用いて、白色樹脂と緑色樹脂を測定し、その着色成分を探りました。Fig. 5 に試料画像、Table 3-1 に FTIR 分析条件、Table 3-2 に EDX 分析条件を示します。

- (1) 試料
白色樹脂と緑色樹脂



Fig. 5 白色樹脂 (左) と緑色樹脂 (右)
White Resin (left) and Green Resin (right)

- (2) 分析
手法 (FTIR) : 一回反射 ATR 法
手法 (EDX) : ϵ C-92U 定性定量分析

Table 3-1 FTIR 分析条件
Measurement Conditions of FTIR

Instruments	: IRTracer-100, MIRacle 10 (Diamond prism)
Resolution	: 4.0 cm^{-1}
Accumulation	: 40
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

Table 3-2 EDX 分析条件
Measurement Conditions of EDX

Instrument	: EDX-8000
X-ray Tube	: Rh target
Voltage / Current	: 15 kV (C-Sc, S-K)
	: 50 kV (Ti-U, Zn-As, Pb) / Auto
Atmosphere	: Vacuum
Measurement Diameter	: 10 mm ϕ
Integration Time	: 60 sec

- (3) FTIR による定性分析結果

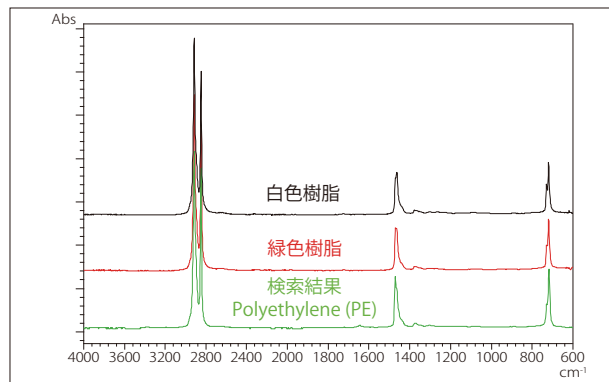


Fig. 6 赤外スペクトルと検索結果
Infrared Spectra and Search Result

Fig. 6 に白色樹脂、緑色樹脂の赤外スペクトルとその検索結果を示します。白色、緑色ともに樹脂成分はポリエチレンであることが判明しました。着色成分は微量であるため検出されなかったと考えられます。

- (4) EDX による定性定量分析結果

Table 4 定量結果
Quantitative Results

	Cl	Si	P	Al	S	Cu	C ₂ H ₄
白色	-	0.010	0.007	0.007	0.003	-	99.97
緑色	0.030	0.012	0.007	0.006	0.003	0.002	99.94

※ポリエチレン (C₂H₄) をバランス¹⁾として設定

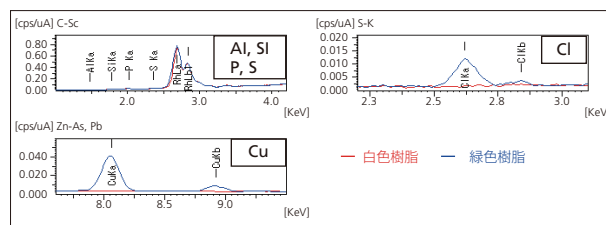


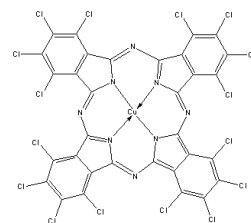
Fig. 7 定性プロファイル
Qualitative Profiles

Table 4 に定量結果、Fig. 7 に定性プロファイルを示します。白色樹脂、緑色樹脂両者から ¹³Al, ¹⁴Si, ¹⁵P, ¹⁶S が検出され、¹⁷Cl, ²⁹Cu は緑色樹脂からのみ検出されました。FTIR によって、樹脂はポリエチレンであることが判明しています。ポリエチレンは一般的に透明であることから、検出された元素が色に關与していると予想されます。

まず白色樹脂に含まれる ¹⁴Si, ¹⁵P, ¹³Al, ¹⁶S について、同様に緑色樹脂にも含まれていることから、これら元素は着色目的の成分ではなく、樹脂の機能性を向上させるための添加剤成分に由来すると考えられます。¹³Al, ¹⁴Si を含む添加剤として、充填剤であるケイ酸アルミニウム (カオリン, Al₂Si₂O₅(OH)₄) が考えられます。¹⁵P, ¹⁶S は酸化防止剤に含まれることの多い元素です。

次に緑色樹脂のみに含まれる ¹⁷Cl, ²⁹Cu について、これら元素を含む緑色の顔料としては、有機顔料のフタロシアニングリーン (C₃₂Cl₁₆CuN₈)、無機顔料のアタカマイト (Cu₂(OH)₃Cl) などが挙げられます。緑色顔料として他に、鉄系、カドミウム系、クロム系等がありますが、検出元素と組成が一致せず該当しません。EDX の定量結果より、¹⁷Cl は 0.03 %、²⁹Cu は 0.002 % であり、²⁹Cu よりも ¹⁷Cl の方が多く含まれています。候補の顔料の組成と、EDX の定量結果を比較すると、フタロシアニングリーンが最も合致した物質だといえます。

以上から、樹脂の白色は添加剤由来、緑色は顔料のフタロシアニングリーン由来であると推定しました。参考として、Fig. 8 にフタロシアニングリーンの構造を示します。



出典：独立行政法人
製品評価技術基盤機構
化学物質総合情報提供システム
(CHRIP)

Fig. 8 フタロシアニングリーン
Phthalocyanine Green

■ まとめ

Conclusion

変色の原因が有機物である場合は FTIR、無機物である場合は EDX を利用することで迅速に原因を特定することができました。着色された材料の分析においては、主成分の判定に FTIR、顔料の特定に EDX が有効でした。

非破壊で迅速な分析を可能にする FTIR と EDX による複合解析は、“変色・着色”の分析に役立ちます。

参考文献

- 1) 島津アプリケーションニュース No.X255