

不明物質の定性分析手法の確立（固体試料）

不動 祐作*，長谷川 巧*，中西 智宏**

概 要

消防署から依頼される火災鑑定では、成分や危険性に関する事前の情報がない鑑定物件の定性を依頼される場合がある。しかしながら、鑑定物件の物性や含有成分を特定（定性）するまでの手法は定まっておらず、事案の都度、その手法を検討する必要があることから、当庁保有の各種分析装置を複合的に活用することで幅広く定性できる分析手法（フローチャート）の確立を目的とした。

その結果、固体の不明物質の定性分析手法をフローチャートとして統一化した。本フローチャートに沿って分析をすることで、固体試料 200 個中 178 個（89%）の不明物質を特定又は推定した。フローチャートを確立することで、注意を要する作業及び手順の蓄積がしやすくなり、従来よりも短時間で分析・回答することが可能となった。

1 はじめに

出火原因を究明するために焼損物、残渣物等、火災に係る物件の鑑定を行うことがあるが、これらの鑑定物件は、成分や危険性に関する事前の情報がない状態で持ち込まれる場合がある。鑑定物件の物性や含有成分を特定（定性）するまでの手法は定まっておらず、事案の都度、その手法を検討する必要がある。火災原因の究明に時間を要する場合がある。このことから、各種分析装置を複合的に活用し、また時間を短縮するためのノウハウを蓄積していくことで、不明物質を幅広く定性できる分析手法（フローチャート）の確立をすることを目的とした。

2 当課が保有する分析装置

当課で火災鑑定を行う際は、事案により有用な結果が見込まれる分析装置をその都度選定している。当課で保有する分析装置の一例を表1に示す。表1に示すような各分析装置の特徴を考慮して、分析を行うことになるが、その一例として、従来、粉体の試料であればエネルギー分散型蛍光X線分析装置（以下「XRF」という。）及び粉末X線回折装置（以下「XRD」という。）を使用して粉体の元素組成及び結晶構造を明らかにし、物質を特定してきた。その他、事案により、フーリエ変換赤外分光光度計（以下「FT-

IR」という。）、ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下「GC-MS」という。）、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置（以下「Py-GC-MS」という。）等を使用し、分析を行っているが、事案の都度分析手法を検討する必要がある。どの分析装置を使用すれば、どの程度定性可能なかは明らかになっていない。各分析装置の写真を写真1から写真5までにそれぞれ示す。

3 従来から用いていた分析手法

当課で従来から用いている手法ではあるが、どの程度定性に効果があるかを検討した。

(1) GC-MS

当課では火災鑑定において残渣物の成分分析を行うために、残渣物を溶媒で抽出し、得られた抽出液をGC-MSで分析を行う手法を用いている。しかしながら、残渣物に含まれる油分の成分分析は頻繁に行っているのに対して、残渣物以外の成分が不明な固体試料をGC-MSを用いて分析を行う事例は少ない。

(2) FT-IR及びPy-GC-MS

火災鑑定において、樹脂等の特定のために、FT-IR及びPy-GC-MSを複合させて分析を行う手法を用いることがある。この手法は試料をFT-IRを用いて非破壊分析した後に、試料を直接熱分解させGC-MSで分析を行う

表 1 各種分析装置の主な特徴及び分析可能な物質

分析装置	主な特徴	分析可能な物質
XRF	非破壊で試料の構成元素の分析が可能	多種多様な物質
XRD	試料の結晶構造を分析し、含まれる化合物の特定が可能	結晶構造を持つ物質
FT-IR	物質に赤外線を照射し、分析することで試料の分子構造の特定が可能	分子内に対称性を持たない物質
GC-MS	試料を気化させて成分を分離することで、含まれる化合物の特定が可能	溶媒に溶解し、用いたカラムで分析可能な物質で、主に有機物
Py-GC-MS	試料を熱分解させ、得られた熱分解後の化合物を特定することで、試料を推定することが可能	溶媒に不溶な物質等で主に有機物



写真1 XRF



写真2 XRD



写真3 FT-IR



写真4 GC-MS



写真5 Py-GC-MS



写真6 試料の一例

手法である。しかしながら、この手法を用いて分析を行う事例は少ない。

4 確立した分析手法等の検討

試料の選定、分析装置の選定及び分析の順序について検討した。

(1) 試料の選定

試料は、固体の不明物質 200 個を使用した。なお、試料は外観上それぞれ統一性のない不揃いな試料を用いた。試料の一例を写真6に示す。

(2) 分析装置の選定及び分析の順序

前述してきたXRF、XRD、FT-IR、GC-MS及びPy-GC-MSの5種類の分析装置を本研究で用いることとした。

また分析の順序であるが、不明物質を扱う危険性、分析の効率性、表1に示す各種分析装置の特徴等を考慮し検討した結果、①分析前確認で、試料の空気安定性、潮解性等の確認を実施した後に、②XRF、③XRD、④FT-IR、⑤GC-MS、⑥Py-GC-MSの順で実施することとした。なお、GC-MSについては、火災鑑定で使用しているジエチルエーテル溶媒に試料を溶解させて分析を行った。分析は表2から表6までの各表に示す使用機器及び測定条件で行い、試料の成分が特定された時点でその試料についての分析を終了することとした。

不明物質の定性分析手法の確立（固体試料）

表2 XRF分析条件

XRF	XGT-9000（株式会社堀場製作所）
ターゲット	Rh（ロジウム）
電圧	30kV
電流	1mA
X線照射径	100 μ m
試料室環境	大気
検出器	シリコンドリフト検出器
検出範囲	${}^6\text{C}$ （炭素）～ ${}_{95}\text{Am}$ （アメリシウム） ただし、原子番号がNe（ネオン） 以下の元素は、X線透過フィルムに よる吸収の影響及びX線透過フィル ム自身から出るC（炭素）ピークに 影響により、正確な測定ができない ため除外する。

表3 XRD分析条件

XRD	MINI FLEX 600-C （株式会社リガク）
走査範囲	5°～85°
サンプリング幅	0.02°
スキャンスピード	20.0°/分
管電圧	40kV
管電流	15mA
窓材	Be（ベリリウム）

表4 FT-IR分析条件

FT-IR	NICOLET iS20 （Thermo Fisher SCIENTIFIC）
アクセサリ	Smart iTR （Thermo Fisher SCIENTIFIC）
分解能	4 cm^{-1}
スキャン回数	32回
測定方法	ATR（全反射法）
プリズム	ダイヤモンド

表5 GC-MS分析条件

GC	8890 GC System （アジレント・テクノロジー社）
MS	5977B Inert Plus EI MSD （アジレント・テクノロジー社）
カラム	HP-1 （長さ30m、内径0.25mm、膜 厚0.25 μ m）
オープン 温度範囲	40°C～300°C
昇温速度	5°C/分
注入口温度	280°C
スプリット比	20：1
検出器	MS（質量分析器）
検出器温度 （イオン源）	230°C
検出器温度 （四重極）	150°C
キャリアーガス	ヘリウム
注入量	2 μ L

表6 Py-GC-MS分析条件

GC	8890 GC System （アジレント・テクノロジー社）
MS	5977B Inert Plus EI MSD （アジレント・テクノロジー社）
加熱装置	Curie Point Injector JCI-77 （日本分析工業株式会社）
カラム	HP-5ms UI （長さ30m、内径0.25mm、膜 厚0.25 μ m）
オープン 温度範囲	40°C～300°C
昇温速度	5°C/分
注入口温度	250°C
スプリット比	20：1
検出器	MS（質量分析器）
検出器温度 （イオン源）	230°C
検出器温度 （四重極）	150°C
キャリアーガス	ヘリウム
熱分解条件	590°C、5秒（誘導加熱型）

5 結果

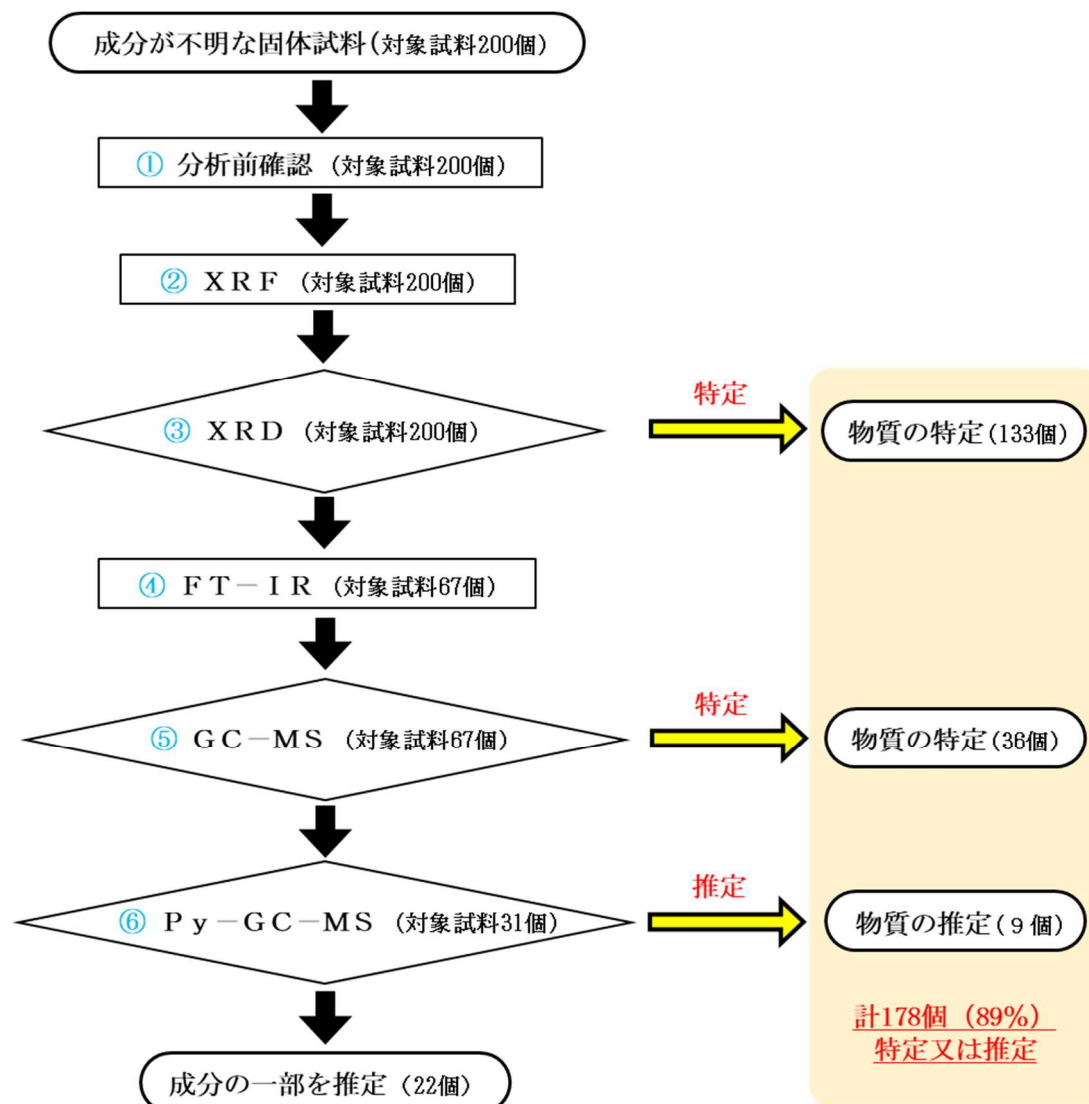


図 成分が不明な固体試料の定性フローチャート

4(1)及び(2)の分析手法を用いることで、図に示す成分が不明な固体試料の定性フローチャートが確立された。内訳として、成分が不明な固体試料 200 個の分析を行い、定性フローチャートを通して合計で 178 個 (89%) の試料が特定又は推定された。詳細の内訳として、XRD までの分析で 133 個 (66%) の物質の特定をすることができた。また、本研究で分析手法の有用性の検討を行った GC-MS までの分析で 36 個 (18%) の物質を特定することができ、さらに、Py-GC-MS までの分析で 9 個 (5%) の物質を推定することができた。なお、XRD までの分析手法及び GC-MS までの分析手法では物質の化合物の特定ができたことに対し、Py-GC-MS までの分析手法では、化合物の特定まではできなかったものの、物質の推定はできた。

一方で、200 個中 22 個 (11%) の固体試料については、物質の特定又は推定はできなかったものの、分析前確認から Py-GC-MS までの分析結果から物質の成分の一部を推定できた。22 個の試料のうちの多くが金属元素で構成される無機物質であり、XRF 分析では構成元素を特定できたが、XRD 分析では、試料を粉体にできなかった等の理由から物質の特定又は推定まではできなかった。また、土のような多くの化合物で構成される混合物もその成分の多さから、物質の特定又は推定までは困難であった。なお、XRF 分析及び FT-IR 分析については、試料を定性するために有益な情報を得られる分析装置ではあるが、単体では化合物の特定までは至らないため、他の分析装置と複合せ分析を行った。

6 本研究を通して得られた知見

図中の①から⑥までに示す分析前確認及び各種分析について、本研究を通して得られた知見を(1)から(6)までにそれぞれ示す。

(1) 分析前確認

ア 試料は、防護眼鏡、防毒マスク及び手袋を着用し、ドラフト内で開封する。

イ 試料の色や形状が均一か確認する。

均一でない場合、分析する箇所に注意する。（偏りのある試料は全体をマッピング分析することや、複数箇所をサンプリングすることを検討する。）

ウ 開封時に試料に状態変化や変色がないか確認する。

エ 自然発火性が疑われる物質はろ紙上に試料を置き、変化を観察する（危険物確認試験第3類参考）。

イ 潮解性を有する物質は、試料表面にぬれが発生する。

(2) XRF分析

ア 非破壊で試料の構成元素の分析が可能である。

イ 機器損傷防止のために、部分真空で分析を行う。部分真空で分析を行った場合の元素検出範囲はNa~になることに注意する。（部分真空を行った場合、検出器下部に設定するX線透過フィルムに炭素が含まれているため、安易に炭素が検出されたと判断しないこと。）

ウ 真空状態でも試料が揮発しない又は飛散しなければ、全体真空を行っても構わないが、細心の注意を払う。（全体真空を行う場合は、事前に真空デシケーター等に入れて真空状態でも試料に変化がないか確認を行う。）

エ マッピング分析で全体が均一な試料かを確認する。マッピング分析の結果、顕著なピークが出なかった場合、XRF分析装置の検出範囲外の元素で構成されている可能性がある。

ア 均一な場合はそのままXRD分析を行う。

イ 均一でない場合はXRD分析で解析を行う箇所を検討する。場合によって、構成元素が異なる部位ごとにXRD分析を行うことを検討する。

オ 詳細な分析を要する場合は、倍率を上げて測定可能なエネルギー分散型X線分析装置付き走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）分析を検討する。

(3) XRD分析

ア 試料に含まれる化合物の特定ができるが、多数の化合物から構成される試料の場合、すべての化合物の定性解析を行うことは困難で

ある。

イ XRF分析の結果から、乳棒及び乳鉢での耐衝撃性を検討する。必要により、切創手袋等で防護する。

ウ 乳棒及び乳鉢ですりつぶす際は必ず少量から実施する。基本はメノウ製の乳棒及び乳鉢を使用するが、すりつぶせない試料はセラミック製の乳棒及び乳鉢を使用する。

エ すりつぶした後の試料量が少ないものは、シリコン無反射試料ホルダーの微量試料測定用のくぼみに試料を入れ、分析を行う。

オ ペースト状、板状等、粉体にならずとも測定可能な場合があるため、測定を試みる。

カ 測定の際、試料板の角度が変化するため、試料板が傾いた際、試料が流出しないことやこぼれ落ちないことを事前に確認しておく。

キ 潮解性のある試料は、測定中に状態変化し、試料板が傾いた際に試料が流出する恐れがあるため、注意する。

ク 解析の際は、XRF分析の結果をもとに解析を行う。（異なる元素から構成される化合物でも同じ箇所にピークが出る場合があるため、注意する。）

(4) FT-IR分析

ア 非破壊で試料に含まれる化合物の官能基の定性ができるが、化合物の特定はできず、また、多数の化合物から構成される試料の場合、どの化合物にどの官能基が含まれているか特定することは困難である。

イ 非破壊で試料を分析したい場合は、XRD分析の前にFT-IR分析を行う。

ウ プリズムへの試料の押し付け具合でピークの出方が異なるため、試料に危険性がなければしっかりと押し付ける。（試料をプリズムに押し付ける際に試料に多少圧力がかかるため、機器損傷防止のため、本研究ではFT-IR分析よりも先に乳棒及び乳鉢で試料に衝撃を与え、様子を見ている。）

エ 均一でない試料の場合は、測定箇所によって、測定結果が異なってしまうため、予め測定箇所を検討しておく。（XRF分析のマッピング測定の結果等を参考にし、場合によって、複数箇所の分析を行う。）

(5) GC-MS分析

ア 試料が溶媒に溶解し、かつ試料に適したカラムを使用した場合に試料に含まれる化合物の定性ができる。一方で、試料が溶媒に溶解しない場合や、試料に適していないカラムを使用した場合は、化合物の定性はできない。しかしながら、定性可能だった場合、得られた結果

の信頼性は非常に高く、試料に複数の化合物が含まれている場合でも、その一つひとつの化合物を定性できる。

イ GC-MSの注入口は高温に加熱されているため、熱分解しやすい化合物は、熱分解後の構造が定性結果として得られる場合がある。

ウ 均一でない試料の場合は、溶媒で抽出する箇所によって、測定結果が異なってしまうため、できる限り試料の様々な部分から抽出し、分析を行う。

（XRFのマッピング測定の結果等を参考にし、場合によって、複数箇所の測定を行う。）

エ 基本的には有機物の定性が可能である。分析する試料によっては、XRF分析及びXRD分析の前に分析を行うことで分析時間の短縮につながるため、分析依頼内容を考慮して、分析の順番を検討すること。

(6) Py-GC-MS分析

ア 試料を直接熱分解し、分析できるため、溶媒に溶解しない物質、GC-MSの検出できる質量範囲を超える高分子の物質等の試料の分析ができるが、熱分解の過程で化合物の構造が分解されてしまうため、検出される化合物は熱分解後の化合物であることに留意する。

イ XRF分析からGC-MS分析まで（特にFT-IR分析）の分析結果と複合し、解析することで熱分解前の化合物の推定ができる。しかしながら、試料に複数の化合物が含まれている場合は、熱分解後の化合物をもとに熱分解前の化合物を推定することが困難となる場合がある。また、試料が複数種類のモノマーから構成されている高分子化合物の場合、熱分解後の状態から高分子化合物を構成するモノマー配列を解析することは困難であるため、正確な化合物の特定は困難となり、推定までに留まると思慮される。

ウ 樹脂等の高分子であれば熱分解生成物をまとめた書籍（熱分解パイログラム集等）を使用して定性解析ができることがあるため、参考にする。

エ 未知試料を直接熱分解して機器に導入するため、試料によっては、機器の汚染、損傷につながるため試料量には十分注意すること。

7 結論

- (1) 各種分析装置を複合的に活用することで、固体の不明物質の定性分析手法をフローチャートとして統一化した。
- (2) フローチャートに沿って分析をすることで、固体試料 200 個中 178 個 (89%) の不明物質を

特定又は推定した。

- (3) フローチャートを確立することで、注意を要する作業及び手順の蓄積がしやすくなり、従来よりも短時間で分析・回答することが可能となった。

8 今後の方針

令和7年度、液体試料の定性分析手法の確立に向けた分析を行っていく予定である。