

工業製品における付着混入異物の分析法と事例

Analysis and Case Study of Contaminants in Industrial Products

三嶋 洋介*
Yohsuke Mishima

(2000年7月10日 受理)

キーワード：付着混入異物，染色試験，試薬分析，機器分析

1. はじめに

繊維製品では物性の異なる多くの天然繊維や合成繊維からなる原綿を用途に応じて数種類を混綿し、紡績、織編、縫製という工程を経て製品になる。その各工程では、油剤や染料、染色助剤、界面活性剤などが用いられ、さらに、製品として使用目的に応じた仕上げ加工剤が使用される。

繊維だけでなく、一般の製品においても多種の加工剤を使用する工程を幾つも経てくるために、製造工程中で加工剤の残留付着や異物の混入などの事故が発生する。さらに、それが原因で素材の劣化や黄変などの変色に至ることもある。

このような事故が発生した時には、できるだけ迅速に混入異物や付着残留物を分析することによって、その混入経路を特定して防止対策や製造工程の改善を行わなければならない。

そのためには、事故の発生状況や生産加工履歴の調査をできるだけ詳細に行う必要がある。それらの正確な把握が問題解決の重要なヒントになるだけでなく、分析手法にも大きく影響するからである。また、この調査と並行して付着異物の分布や形態的特徴、硬さや弾力性、粘着性などの物理特性も確認するとともに、予備的な染色試験や化学試験によって化学特性を把握し、原因を確証するための化学試験や機器分析による分析プロセスにすすまなければならない。

ここでは、付着物質や混入異物の解析法と事例につ

いて述べる。

2. 解析プロセスで使用する化学試験

付着混入異物の化学特性を調べることによって、その主成分物質の概要を把握することは、解析プロセスの主体であると同時に、以後の機器分析などの手法を的確に行う上でも必須のものである。

有機化学物質の官能基に染着する染料を用いた染色性試験や、特定の官能基を検出する試薬によって、迅速簡便に分析試料の化学特性を把握することができる。なお、試料が微小の場合は、顕微鏡下で以上の作業を行うことになる。この分析法は各工場の試験室で容易に実施することができるので、試験の意義だけでなく試薬の調合法や特性ならびに実施法についても紹介する。

(1) C. I. Acid Red 1 (旧 Kiton Red G)

C. I. Acid Red 1 (東京化成) 1.615g と 0.1N 塩酸 100ml を水で 2ℓ とし、冷蔵庫に保管する。

低分子量のジスルホン酸の酸性染料で、非常に水溶性が高く、カチオン性のアミノ基に染着する。強カチオン性の場合には室温で、弱カチオン性の場合には加熱して染色する。

(2) Methylene Blue (C. I. Basic Blue 9)

Methylene Blue の飽和溶液(約 1%)1ℓ に対して、3N 硫酸を 10ml の割合で加え、攪拌後静置ろ過し、さらに 100 倍に希釈する。

カチオン性で非常に水溶性が高い塩基性染料であり、室温で試料をこの染色液に浸漬すれば、カルボキシル基、スルホン酸基、ニトロ基などの酸性基にイオン結合

* 評価技術部 繊維分析グループ

する。

(3) Sudan Red IV (C. I. Solvent Red 24)

メタノールとグリセリンを等容混合したものに Sudan Red IV を溶解飽和させ、吸引ろ過する。密栓して冷蔵庫に保管する。この染料は赤色の油性染料であり、室温でオイル、ワックスなど油性物質に溶解染着する。なお、この染色試験液はメタノールが蒸発しグリセリンとの比率が変化すると染色性が悪くなるので、染色操作は密栓容器内で行うなど、蒸発を防ぎながら行わなければならない。

(4) 繊維鑑別用染料

著者らが使用しているポーケンステイン（日本紡績検査協会）を例に解説する。

青色のアニオン染料（アミノ基などのカチオン基に染着する）、赤色のカチオン染料（カルボキシル基などのアニオン基に染着する）、黄色の油性染料（アルキル基や芳香核などに染着する）を混合した染料。この原液を 20 倍希釈したもので 2 分間沸騰染色を行えば、試料の官能基や化学特性を反映した色相に染色される。

(5) ヨウ素・アジ化ナトリウム発泡試験薬

アジ化ナトリウム (NaN_3) 3g を、0.1 N ヨウ素溶液 100 ml に溶解したもの。

シスチン結合や加硫物中の還元性硫黄と接触すると、還元性硫黄の触媒作用により、窒素ガスの気泡を発生する。なお、染料中のスルホン酸基や硫酸塩の硫酸根中の硫黄元素および硫黄単体などは、還元性ではないので発泡しない。

3. 解析プロセスで使用する機器分析の概要

異物が有機物質や高分子の場合、赤外スペクトル分析によって重要な情報が得られることが多く、高分子に関しては示差熱分析 (DSC) による熱特性の測定も重要な役目を果たすことが多い。

金属や鉱物などの無機系の異物の分析にはその構成元素を簡単に検出できるエネルギー分散型蛍光 X 線分析計が大きな役割を果たす。以下にそれらの機器の概要を述べる。

(1) フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

測定しようとする試料に赤外光 ($4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$) を透過分光させると、その物質を構成している分子の構造によって特有の吸収スペクトルが得られる。化学構造が同じ物質であれば、得られる赤外吸収スペクトルは全く同一のスペクトルになる。赤外吸収スペクトルが化学の指紋といわれるゆえんである。

したがって、混入異物と推定される物質と測定比較

することにより発生個所を突き止めることができる。

異物分析において、試料は非常に微小微量であることが大半であり、当グループでは、直径 $75 \mu\text{m}$ よりも小さな範囲の測定が可能な顕微分光法によって赤外スペクトルを測定するケースが多い。ただし、測定範囲が微小であるため、予め染色した試料を用いて測定個所を決定し、全体を代表していることを確認する必要がある。

顕微分光では試料調製も非常に容易である。例えば、プラスチック片などは剃刀で薄くスライスし、厚さの薄い部分で測定ができ、繊維などの様に丸断面の場合はピンセットの肩の部分で押し撫でれば簡単に薄いフィルム状の部分を作ることができる。このフィルム状の部分で透過スペクトルを求めるほうが、繊維を缺で細かく切り碎いて作った繊維微粉末の KBr 錠剤で測定したものよりも、よりシャープなスペクトルを得ることができる。ウール繊維を両者の方法で測定した結果をそれぞれ図 1 と図 2 に示す。

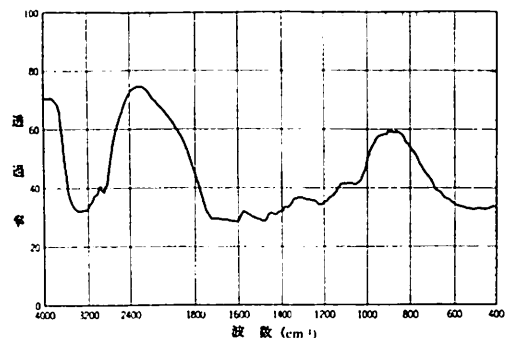


図 1 ウール微粉末の KBr 錠剤法による測定結果

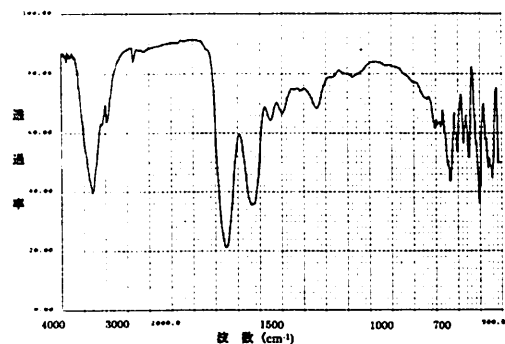


図 2 ウール繊維を圧着して得たフィルム状部分での透過測定結果

また、粘着性のある試料では、表面反射の良いアルミ板などに薄く塗布し、反射測定法によって容易に赤外スペクトルを得ることができる。

(2) エネルギー分散型蛍光 X 線分析計 (EDX)

付着混入異物の主成分が無機物質の場合、その構成元素を簡単に検出できる EDX が有効である。EDX とは物質を構成する原子に X 線を照射すると、その原子の種

類に応じたエネルギーを持つ特有のX線が発生し、そのエネルギーを測定することによって物質中に存在する元素の種類と量を解析する分析機器であり、原子番号 11 番のナトリウムから 92 番のウランまでの元素をすべて同時に定性と定量が行える。なお、ナトリウムより軽い元素は検出されないので、有機物質の構成元素である H, O, N, C は検出できない。

(3) 示差走査熱量計 (DSC)

測定試料を昇温プログラムに従って変化させながら、吸熱や発熱エネルギーと温度の関係を測定することによって、高分子の溶解挙動などの熱特性を求める機器である。

4. 分析事例

(1) 混入異種繊維の分析

繊維製造において、本来の繊維以外の異種繊維が混入すると、染色糸筋ムラなどの染色異常の原因となる。衣料用繊維の場合には、繊維鑑別用染料による染色試験で容易に混入異種繊維を特定できるが、染着座席を持たないポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)など、オレフィン系繊維の場合は、ほかの手段を使って異種繊維を特定しなければならない。

本事例は、PP 産業用ロープに混入した異種ポリマーの分析である。

繊維鑑別用染料で染色したが、染色されうる異種ポリマーは検出されなかった。次に FT-IR (透過法) の測定を行った。

解析試料としてはロープ材料、PP と PE の各材料、およびそれぞれを 50:50 にブレンドした試料を用意し、次の方法でそれぞれ最低 1cm^2 の薄いフィルムを作成した。予め試料を鉢で細粉し、2 枚のアルミホイルの間にはさみ、染色堅牢度試験に使用するホットプレス器を用い 200°C で圧着させ、測定に適した薄いフィルムを得た。そのフィルムについて測定したスペクトルを図 3 に示す。図 3 から PE には $720, 740\text{ cm}^{-1}$ に吸収があり、PP にはその吸収はないことがわかる。そこで、 720 cm^{-1} と 740 cm^{-1} に注目して、50:50 にブレンドした試料のスペクトルチャートと比較することによって、この産業用ロープには PE が 50% 以上混入されていることが判明した。

さらに追加確認のために、試料重量約 10 mg、測定温度範囲 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で熱分析(DSC)を行った。その結果を図 4 に示す。

図 4 から明らかなように、PP の融点に相当する 165.3°C の吸収ピークに加え、 140.7°C にも吸収ピークが認められる。この吸収ピークは PE の吸収に相当し、熱分析の結果からも PE の混入が確認された。

クが認められる。この吸収ピークは PE の吸収に相当し、熱分析の結果からも PE の混入が確認された。

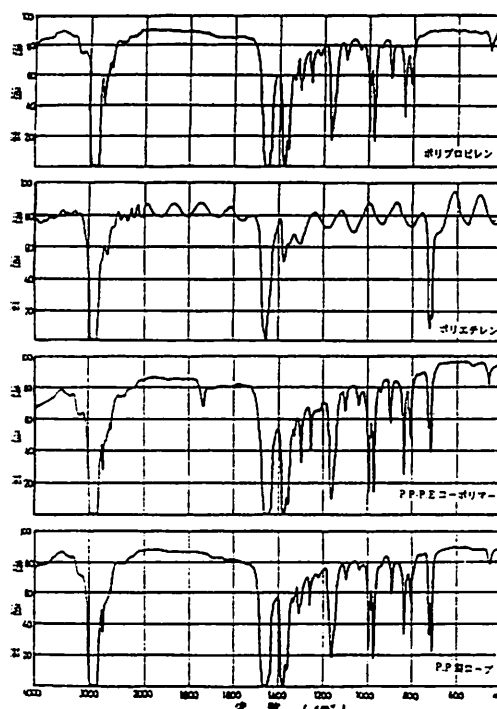


図 3 赤外スペクトルチャート

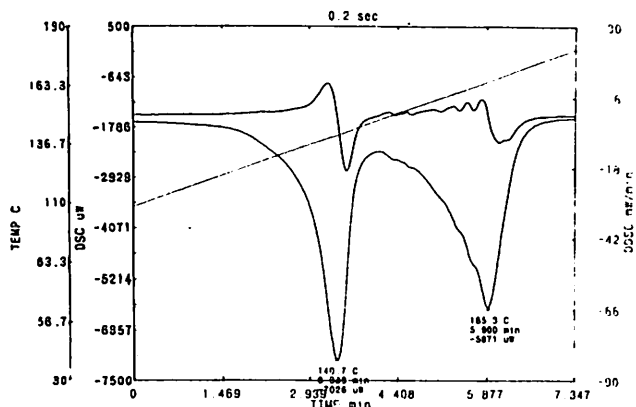


図 4 DSC チャート

(2) 付着残留物による染色物の退色と劣化

付着残留物は、その種類によって染色物を退色させたり、繊維自体を劣化させることがある。以下は、入居前の新築家屋で、居間に敷き詰めてある羊毛のウルトンカーベットの窓際の部分だけが白く変色した事例である。なお、発見されたのは台風の後で雨が吹き込んだ可能性も考えられた。

顕微鏡で退色した部分を観察すると、その繊維の表面がかなり損傷していた。羊毛を損傷する物質は強アルカリ性の物質である場合が多いので、損傷部分と正常部分のパイル部の EDX 測定を行った。その結果をそれぞれ図 5 と図 6 に示す。

損傷部分には正常部に比べてより多くのカルシウムが検出された。この結果から、新築後すぐに窓の隙間か

ら、大雨のため工事中のセメントや建材の成分を溶解したアルカリ性を有する雨水が屋内に流入し、カーペットを濡らし、その後乾燥したため、その部分がより強いアルカリ性になり、退色と繊維劣化に至ったものと考えられた。

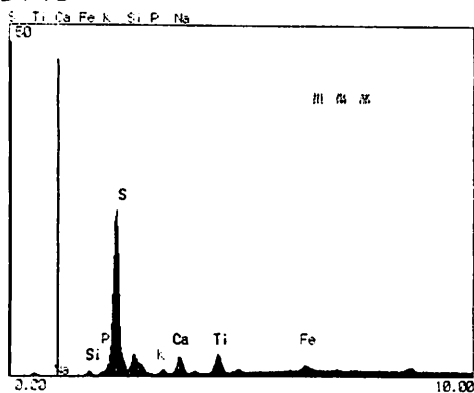


図5 EDXのスペクトル (パイル損傷部)

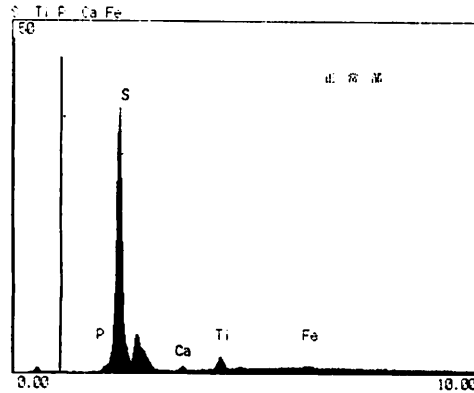


図6 EDXのスペクトル (パイル正常部)

このように、現象は退色や劣化であっても、事故部の残留物質を検出することによって事故の因果関係を知ることができる。

(3) シリコン系油剤や加工剤が関与する事故

シリコン系油剤や加工剤は、その化学的安定性や数々の特性から、プラスチックや金属の成形離型剤として、繊維製品の柔軟加工や撥水剤、染色工程における消泡剤など、多くの分野にわたって広く使用されている。これらが不均一に付着したり、他の製品に飛散したりすると繊維製品に不染あるいは濃淡むらなどの染色異常や、金属塗装における剥離原因、プラスチック成形加工品の表層剥離の原因になることがある。

(A) 繊維の不染や濃淡ムラなどの染色異常

鑑別用染料で正常部と異常部を染色して、400倍で繊維の表面を観察したところ、染色異常部には水滴のように薄黄色に染まった付着物が認められた。

事故部の黄色の染着部分をクロロホルム溶媒で洗い、溶媒を蒸発させ、残留物をFT-IR(顕微鏡法)で測定した結果、図7のように 800cm^{-1} と $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$, 1280cm^{-1} にジメチルシリコンの特性吸収が認められた。この

試料には他の物質も含まれているため、それらの吸収ピークも現れ、スペクトルも複雑になる。しかしジメチルシリコンの特性吸収は特異なので混入していれば、赤外吸収スペクトルからだけでも十分読み取ることができる。図8に純粋なジメチルシリコンの赤外スペクトルを示した。

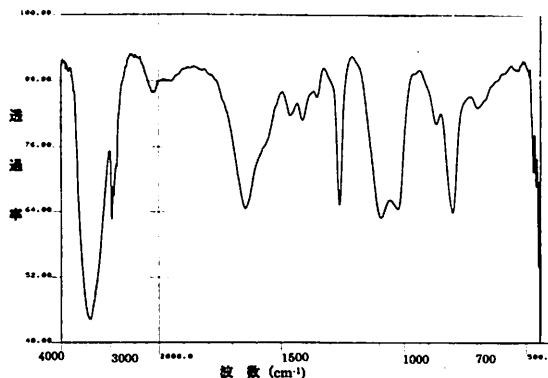


図7 付着物の赤外吸収スペクトル

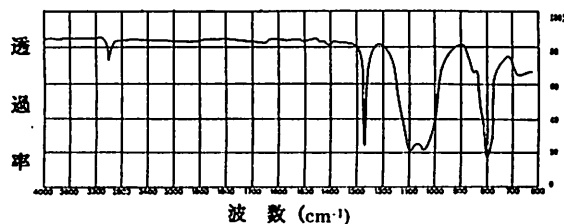


図8 ジメチルシリコンの赤外吸収スペクトル

(B) プラスチック成形加工品の表層剥離

ポリカーボネイトの成形品の表面に搔いたような表層剥離傷が発生した。

表層剥離部分における異物の有無を調べるために、鑑別用染料で染色したところ、この成形品は薄赤色に染色されたが、剥離傷部は薄黄色に染着した。事故部の薄黄色部分をクロロホルム溶媒で洗い、蒸発残留物をFT-IR測定したところ、ポリカーボネイト樹脂の成分と考えられるスペクトルが得られ、ジメチルシリコンの特性吸収は見られなかった。そこで、この蒸発残留物をエチルエーテル溶媒で洗い、溶出してくる粘性のある物質を顕微鏡で観察したところ、黄色物質の中に透明な粘性のある物質が存在した。この物質をFT-IR測定したところ、ジメチルシリコンの特性吸収を示すスペクトルが得られた。

通常では離型剤は使用していないが、この製品の成形加工ではシリコン離型剤をスプレーしたためであった。再現試験として、成形時にシリコン離型剤をスプレーしたところ、同じ現象が発生した。

(4) 環境物質の分析

繊維や工業製品には生活とつながりの深い物質、すなわち食品、カビやバクテリア、昆虫、動物の皮膚や汗、

尿や汗、唾液や血液、すす、ほこりなどが付着し、商品の外観を損ねて商品価値がなくなったり、また、繊維の場合は、以後の染色加工などにおいて染色異常の原因となることがある。これらの物質は複雑で多種多様な化学物質で構成されているので、ある特定の化学成分や化学構造に基づいて定義できるものではない。

(A) カビとバクテリア

綿やウールが保管中などに高温高湿度の環境を経ると、カビやバクテリアが発生することがある。これらの分析では試料を生物染色した後、顕微鏡による形態観察を行うのが普通である。これらの微生物の細胞壁にはキチン質、ポリペプチドグルカンを多く含んでいるため、キトンレッド染色で赤く染色され、また、ピクロアニリンブルー染色で黄色や緑、青に染色されるので、それらの形態観察が容易になる。

一方、ウールによく発生するシュードモナス菌やある種のカビはブラックライト紫外線下で黄色や赤色や青色の蛍光を発するのを観察することができる。

(B) 皮膚と血液、唾液や尿

ウールの毛刈時に羊の皮膚が繊維に混入したり、清潔さが必要な工業製品に人間の頭髪のかげや血液が混入することがある。また、衣服などの日用雑貨品では消費者の使用時には唾液や尿が付着する場合がある。それらの分析は、以下の手順で行っている。

皮膚はキトンレッド染色やピクロアニリンブルー染色を行った後、顕微鏡下で細胞の観察を行い、さらに、次亜塩素酸ソーダ溶液に発泡しながら分解し、キサントプロテイン反応で黄色に呈色することを確認する。

血液の場合は、ロイコマラカイトグリーン試薬によるグリーン発色を確認し、さらに、希釈した過酸化水素で漂白した後、酸性ロダンカリや酸性フェロシアン化カリでヘモグロビン中の鉄の検出を行う。試料が微量で非破壊検査の方が望ましい場合には、EDXによって鉄を検出することもある。

ここに述べた皮膚や血液、また、毛などは典型的な動物性蛋白質であり、構成アミノ酸としてシスチンが含まれ、その中に還元性硫黄を有している。したがって、ヨウ素・アジ化ナトリウム溶液によって、顕著な発泡が認められる。このことは、動物蛋白の同定において一つの大きな参考データとなる。その様子を図9に示す。

唾液の場合は、その中に含まれるアミラーゼ酵素の澱粉分解作用をヨウ素澱粉反応によって確認する。

尿と汗に関しては、その中に含まれる塩の40~50%はカリウム塩であることが知られており、EDXによってカリウムを検出することができる。さらに、時を経た

ものは好気性菌の作用により亜硝酸イオンを生じているのが普通である。亜硝酸イオンはグリース試薬¹⁾によって容易に検出することができる。

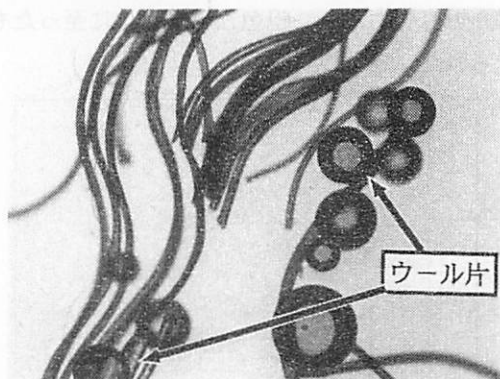


図9 アジ化ナトリウム発泡試験
(絹繊維中の混入ウール片)

以上、生物異物の分析について述べたが、それらはアミノ基やアミド基(ペプチド)を含む物質で構成されている。したがって、図10、11に示した血液とカビのFT-IRスペクトルから分かるように、両者ともに3400と1650、1550 cm^{-1} 付近にアミノ酸の特性吸収が認められ、両者を区別することは困難である。そのため生物異物の解析は染色や試薬分析、顕微鏡による形態観察などによって、その物質固有の特性を調べて、特定が可能となる領域と言えよう。

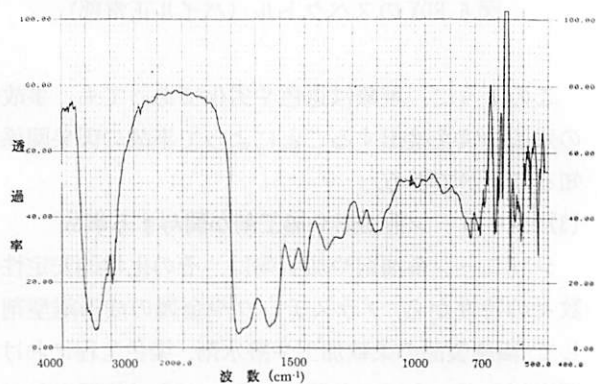


図10 血液のスペクトル

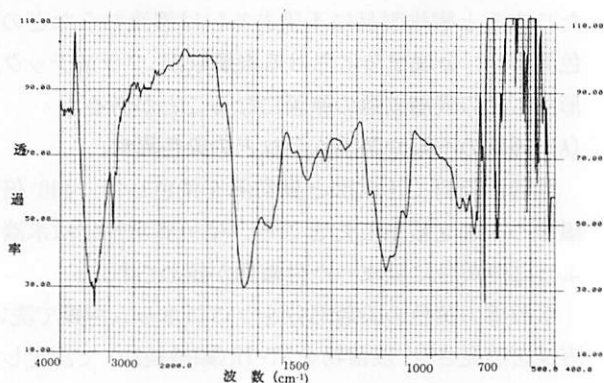


図11 カビ(*Aspergillus niger*)のスペクトル

(C) すず

すずは複雑な構造を持った多種多様な炭化水素系の成分で構成され、ある化学成分によって同定することは困難である。そこで、著者らは顕微鏡観察でカーボンブラックの粒子を観察したり、クロロホルムなどの有機溶媒を滴下し、その周辺に輪じみ状に染み出してきた茶色の液状炭化水素がブラックライト紫外線の照射で明確な黄色やオレンジ色の蛍光を発することを確認し、すずであることを推定せざるを得ないのが現実である。なお、すずが石油に由来し、付着量も多い場合には、EDX 測定で微量ではあるが、バナジウムが検出されることがある。

(D) ほこり

ほこりという言葉も日常生活用語であり、化学的定義が伴う物質名称ではない。一般に屋外に由来するほこりの場合は、珪素、カルシウム、アルミニウム、鉄などの元素が多く含まれ、工場内の生産ライン付近では機械の稼動部材料の摩擦によって発生する金属微粒子を多く含む。また、ほこりをシャットアウトしているはずのクリーンルームでも作業者の衣類から綿を主体にした繊維屑のほこりが発生している。このように、ほこりはその環境によってかなり異なってくるのが普通である。したがって、ほこりのサンプルを鑑別染料で染色した後、顕微鏡や偏光顕微鏡で観察し、どのような物質が主成分か、また、その主成分の大まかな化学的特性を形態や染色性や偏光特性から把握するのが一般的分析法である。

無機物質が主成分の場合には EDX 測定によるほこりの元素の組成分析を行えば、そのほこりの由来などがより明確に推定でき、繊維ほこりなどの場合は、その形態や鑑別染料に対する染色性から繊維の種類などを特定することが可能である。しかし、繊維の形態がなくなっている場合も多く、このような時には FT-IR が威力を発揮する。

また、繊維ほこり以外の有機質のほこりにおいても、その染色性から、大まかな化学特性を把握し、さらにほこりの種類を特定するための分析プロセスへと進むことになるのが一般的である。

(E) 還元性硫黄

身近な生活圏の中には、意外と還元性硫黄を含有するものは多く存在している。例えば、動物性の繊維や羽毛、皮革製品、加硫ゴム、硫黄系酸化防止剤を含有しているプラスチック製品、ダンボール、蛋白質系の食品などである。これらの還元性硫黄を含む製品から硫化水素が発生し、それと接している金属製品に黒色硫化物を生じさせ、金属アケサリーなどの外観を損ねたり、電気部品では導通不良といった機能障害を起すことがある。ほかに、食品関係においても、金属製厨房用品の蛋白質加工食品との接触による黒変、塗装関係では食堂厨房からの排水溝の防水塗料の剥がれ面の黒変、自動車タイヤのホイール部アクリルメラミン塗装の黄変などがある。

このような事故において、黒変が硫化物か、あるいは硫化水素の発生源となる還元性硫黄を含む物質かはアジ化ナトリウム発泡試験で容易に確認することができる。さらに、銀や錫、鉛、銅などの金属硫化物は EDX によって容易に検出することができる。

5. おわりに

製品への異物混入はクレーム事故において大きな割合を占める。ISO 9000 シリーズ規格の普及や PL 法の施行に伴い品質保証・品質管理に対する対応が強化されている現在、製品への異物混入や付着問題は見栄えの悪さだけの問題なのか、それに加え人体にも有害なのか、製造工程中で製品に悪く影響するものなのかなどといった疑問や苦情にも対応しなければならないケースが増えつつある。また、付着混入異物事故が製品の変色や劣化をも伴っている場合も多々見受けられる。このような状況の中で、FT-IR や卓上型蛍光 X 線分析計などの機器分析に、顕微鏡観察や試薬分析を併用することによって、迅速でよりの確な情報を得、工程改善や顧客信頼性の維持に努めなければならないと考えている。

参考文献

- 1) 寺嶋久史, 坂口嘉人, 加藤 弘, 染色工業, 44, 10, 33 (1996)