

鉄が誘発したトラブルに対する原因解析 — 繊維製品を中心に —

Cause Analysis for Troubles of Textile and Polymer Products Induced by Iron

浅澤 英夫*

Hideo Asazawa

(2012年6月29日 受理)

キーワード：鉄, 変色, 異物, 強度低下, 呈色反応, 機器分析, EDX, FT-IR

1. はじめに

繊維製品を主とする各種工業製品の製造、加工、流通、消費過程における様々なトラブル(変色, 異物付着, 変形, 破損等)に対して, 顕微鏡による観察, 試薬を利用する呈色反応や炎色反応などの化学分析, エネルギー分散型蛍光 X 線分析計, フーリエ変換赤外分光光度計などの機器分析により, それらの原因解析を行ってきた。

本報告では, 長年にわたるトラブル原因解析の中から, 原因物質が“鉄”である事例に関して, トラブルの様態とその解析手法について報告する。

2. 変色に対する解析事例

2.1 黄色に変色(黄変)した事例

呈色反応により, 鉄の存在を確認する一般的な方法は, 塩酸とフェロシアン化カリウム(ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム)を用いた青色の呈色反応であるが, 当所では様々な製品の色に対応するため, 塩酸とチオシアン酸カリウムを用いた血赤色の呈色反応も採用している。

2.1.1 綿布の黄変(i)

まず, 青色の呈色反応を利用し, 鉄を確認した事例について述べる。持ち込まれた製品は, 筋状に黄変し

た綿布である。この黄変部分をあらかじめ塩酸蒸気に暴露して鉄のイオン化を促し, そこへフェロシアン化カリウムの3%水溶液を噴霧したところ, 3 価の鉄イオンの存在により, 反応式(1)に従い, 図1に示すように青く発色した。



発色状況を観察した結果, 発色は布中の同じ一本の糸のみに生じており, 特定の糸に鉄が付着していることがわかった。このことから, 綿糸製造における紡績もしくは撚糸工程において, 何らかの理由で鉄が混入し, その糸を用いて綿布を製織したため, 後日, 鉄の酸化により布内に筋状の黄変が発生したものと推定された。

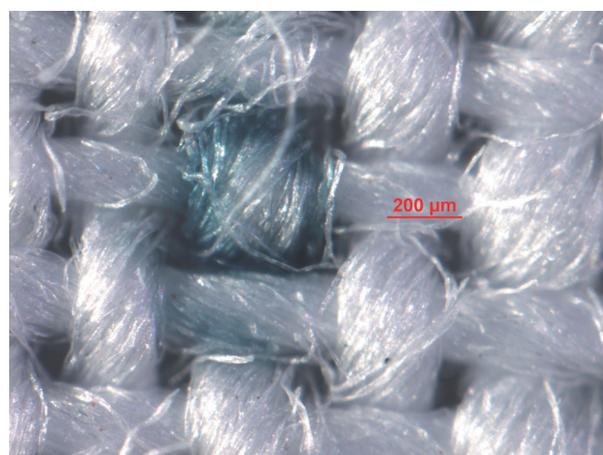


図1 フェロシアン化カリウムによる鉄の呈色反応
(光学顕微鏡写真)

* 繊維・高分子科

2.1.2 綿布の黄変 (ii)

次に、血赤色の呈色反応を利用し、鉄を確認した事例について述べる。事例はニット製品であり、仕上がりに検反時には見つからなかったが、最終製品となった後、店頭において斑点状の黄変が発見されたものである。製品の色目の関係で青色の呈色反応では判別できないものであった。

原因解析にあたり、この布の黄変部分をあらかじめ塩酸蒸気に暴露し、そこへチオシアン酸カリウムの10%水溶液を噴霧した。その結果、図2に示すように赤く発色した。これは、3価の鉄イオンの存在により、反応式(2)に従ったものである。



また図2に示すように、発色状況を詳細に観察したところ、周縁部が輪染み状に濃い赤に発色していることから、まず鉄(鉄イオン)を含む水滴が付着し、水分の拡がりに伴い鉄イオンも移動し、水分の蒸発により、その濃度が高くなったものと推定された。この事例では数枚の製品の同じ部位で黄変が生じており、また時間を経て黄変していることから、鉄イオンを含む水滴が、原反、あるいは縫製前のパーツの段階で付着したものと考えられる。はじめは無色であったものが、水滴が乾燥した後、時間を経るに伴い鉄が酸化して黄変を生じたものと推定された。

なお試薬を噴霧する理由は、黄変部分と同じ分布で呈色反応を示すかどうかを広範囲に確認するためである。この呈色の分布状況を観察することにより、有機物の付着や蛍光染料の劣化など、他の要因による黄変と区別して確認することができる。

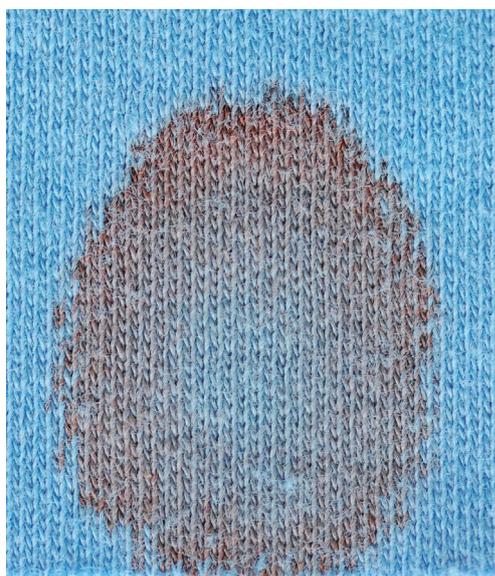


図2 チオシアン酸カリウムによる鉄の呈色反応

2.1.3 脱脂綿の黄変

エネルギー分散型の蛍光X線分析計(島津製作所製EDX-800HS;以下、EDX)を利用し、鉄を確認した事例について述べる。

これは、脱脂綿に斑点状の黄変が生じたものである。脱脂綿の黄変部分を分析して、得られたスペクトルを図3に示す。図から、脱脂綿に由来する元素以外に鉄が特異的に多く存在することがわかる。ここでRhLaのピークはX線発生管中のターゲット(Rh:ロジウム)に由来する特性X線である。

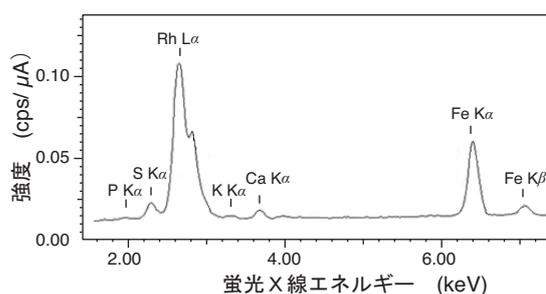


図3 黄変部のEDXスペクトル

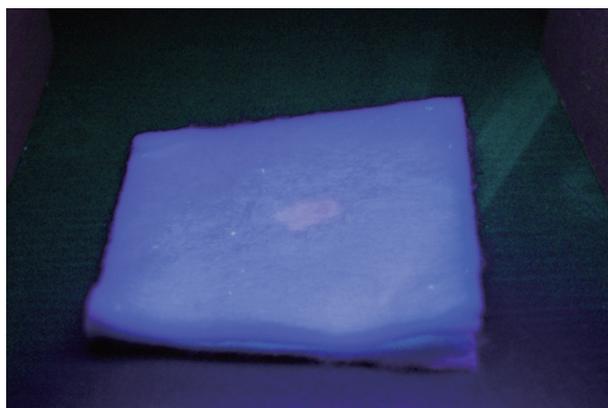


図4 黄変した脱脂綿に紫外線を照射した様子

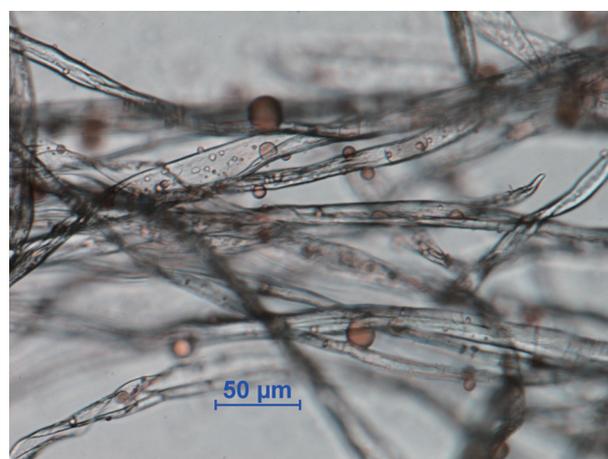


図5 繊維上の油粒子が赤く染まった様子(光学顕微鏡写真)

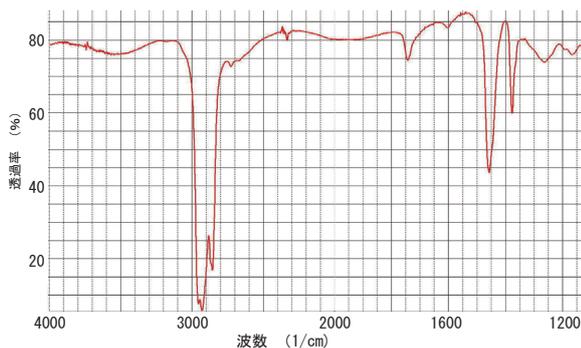


図6 黄変した脱脂綿の抽出物のFT-IR スペクトル

次に、黄変した脱脂綿を紫外線ランプにより紫外線を照射したところ、図4に示すように黄変部分の周辺に青白い蛍光発光が認められた。この蛍光発光は、共役二重結合を有する有機化合物に由来することが多いため、油分の付着の可能性が考えられた。

そこで、油溶性染料であるワキシリンレッド試験液を用いて顕微鏡下で油の存在を確認することにした。その結果、図5に示すように、赤く染まった油の粒子を観察することができた。さらに、エチルアルコールによる黄変部分の抽出物をフーリエ変換赤外分光分析計(Thermo Nicolet 製 Avatar 360; 以下、FT-IR)で測定し、得られたスペクトル(図6)から、抽出物は油(鉱物油)であることを確認した。

それらの分析結果に基づき、油中に鉄が存在することから、機械摩耗等による鉄分を含む機械油の油滴が製造工程中に付着し、油中の鉄分が酸化触媒となって油を酸化させ、斑点状の黄変が生じたものと推測した。

以上の解析結果に基づき、製造工程の清掃内容を改善したところ、それ以降の黄変発生を防ぐことができた。

2.2 黒く変色(黒変)した事例

2.2.1 繊維製品の黒変

黒変した繊維製品に対して、EDXを利用し、鉄を確認した事例について述べる。

トラブルが発生したのは、芳香および抗菌性を付与するため、ヒノキチオールを含む成分で加工された下着製品であり、洗濯後に黒変が生じたものである。洗濯時に井戸水のように鉄分を多量に含む水を使用した場合、ヒノキチオールと鉄とが、図7に示すような黒色の錯体を形成することが考えられる。そこで、未使用品を水道水により洗濯したもの(正常品)と、黒変した製品(黒変品)についてEDXを用いて分析を行った。得られたスペクトルを図8に示す。

図8において、正常品(青色スペクトル)は、鉄に

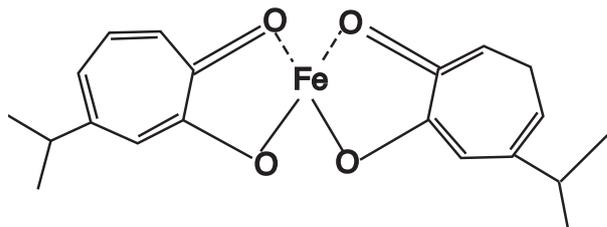


図7 ヒノキチオールと鉄との錯体の構造

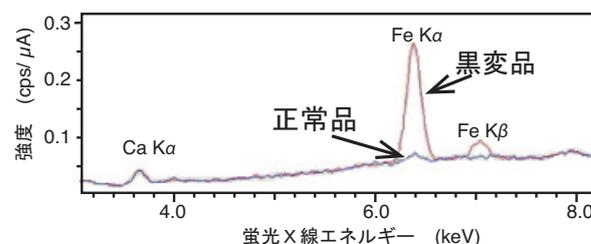


図8 下着の正常品, 黒変品のEDX スペクトル

由来するピークがほとんど確認できないが、黒変品(赤色スペクトル)は明瞭な鉄のピークが確認できた。この結果から、洗濯時に井戸水を使用したため、洗濯用水中の鉄分とヒノキチオールが錯体を生成したことにより黒変したことが明らかになった。

2.2.2 合板の黒変(i)

次に、合板の黒変に対して、呈色反応とEDXとを利用し、鉄を確認した事例について述べる。

これは、建築工事現場に立てかけていた合板の表面に、雨に濡れただけで雫状の黒変が生じたものである。鉄由来の原因が想定されたので、まず、黒変部分をあらかじめ塩酸蒸気に暴露し、そこへフェロシアン化カリウムの3%水溶液を噴霧した。その結果を図9に示す。

図9(a)は、呈色反応前、図9(b)は、呈色反応後の合板表面の様子である。図9において、黒変部分のみ青く発色したことから、黒変部分に鉄の存在が確認された。この結果を基に、さらにトラブル発生の経緯を調査した結果、その近くで鉄製品の切削加工をしていたため、飛散した鉄の微粉末が合板表面に付着し、雨に濡れてイオン化した後、合板の樹脂成分と反応し、黒変を生じたことがわかった。

2.2.3 合板の黒変(ii)

合板の製造過程では、合板表面に木目をつけるために薄く削り出した木片を貼り付けている。これに関し、図10に示すように、貼り付けた後に、その表面が黒変したという事例が持ち込まれた。まず、EDXを用いて分析を行った結果、黒変部分には、正常部と比較して鉄が多く存在していることがわかった。この結果に基づき、鉄が合板の表面に付着しうる経緯を詳しく

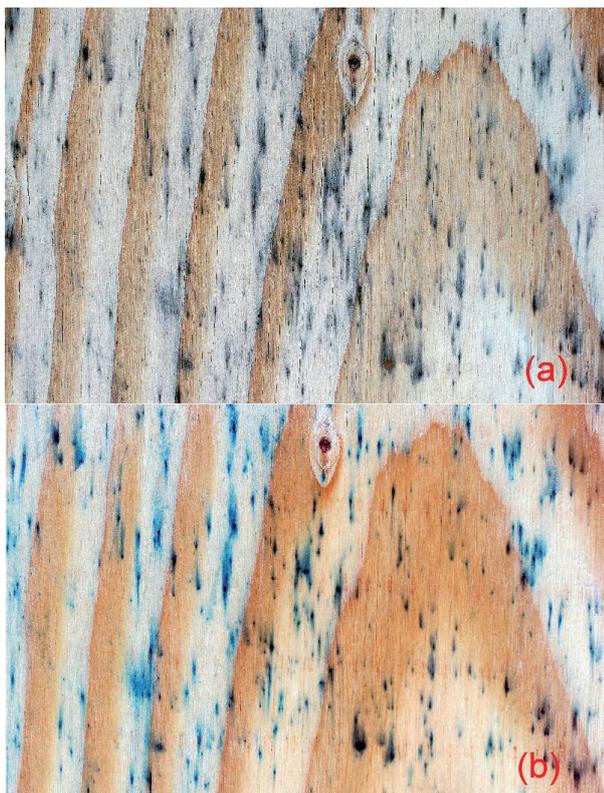


図9 合板表面の黒変部分の呈色反応前後の様子
(a) 反応前, (b) 反応後

調査した結果、木片をかんなで削り出す工程があり、その時に生じる波状の凹凸(ナイフマーク)と、黒変場所が一致したことから、かんな由来の鉄と樹脂成分が反応して黒変を生じたと推定された。なお、この事例では、木片製造用の原木を変更してから黒変が発生しており、特定の木材に含まれる樹脂成分が影響を及ぼしたものと考えられた。

3. 異物付着に対する解析事例

繊維製品への異物付着に対して、微小部を測定するX線分析顕微鏡(堀場製作所製XGT-5200)を利用し、鉄を確認した事例について述べる。使い捨ておしぼり(綿、レーヨン、ポリエステルの不織布)の一部に、直径約1~2mmの茶褐色の付着異物が認められた事例である。図11に示すように顕微鏡観察では有機物の付着と考えられた。

この部分をX線分析顕微鏡により分析し、得られたスペクトルを図12に示す。

ここで、RhLaのピーク強度が通常よりも異常に大きく、このエネルギー位置に重なるClKaが存在していることがわかる。また、前出のEDXで一次X線中の特性X線であるRhLa付近をカットするフィルターを



図10 合板の黒変部位(ナイフマーク)

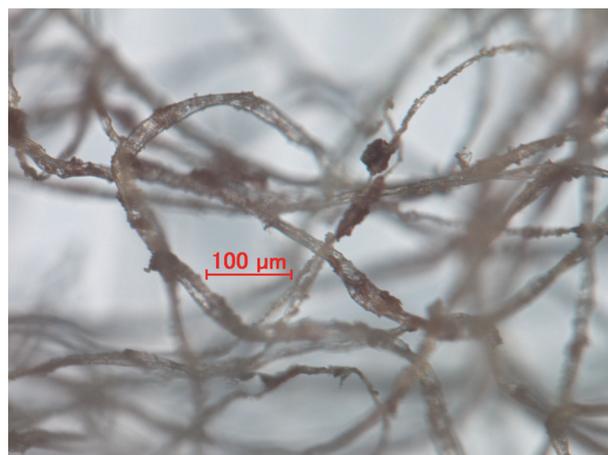


図11 おしぼりに付着した茶褐色異物
(光学顕微鏡写真)

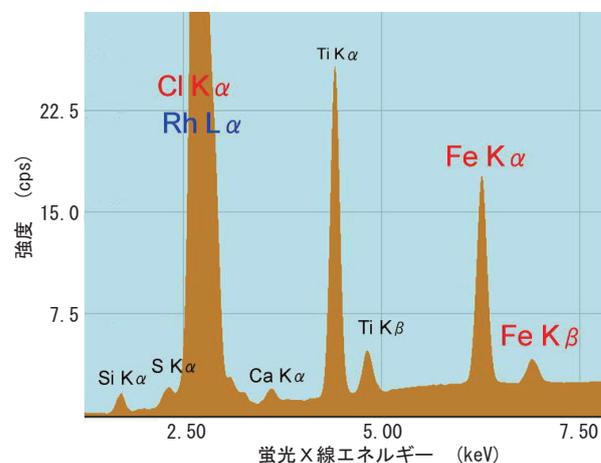


図12 茶褐色異物のEDXスペクトル

使用して測定した結果からも、塩素の存在が確認された。なお、TiKaはポリエステル中に含まれる艶消し剤(ダル剤)の酸化チタンに由来する。

図12において鉄と塩素に由来するピークが確認されたこと、また、有機物の付着と想定されることなどから、異物が血液である可能性も考えられた。製品の性格上、血液の付着は最も避けなければならないトラブルである。そこで、呈色反応を利用し、血液であるか否かの検討を行った。

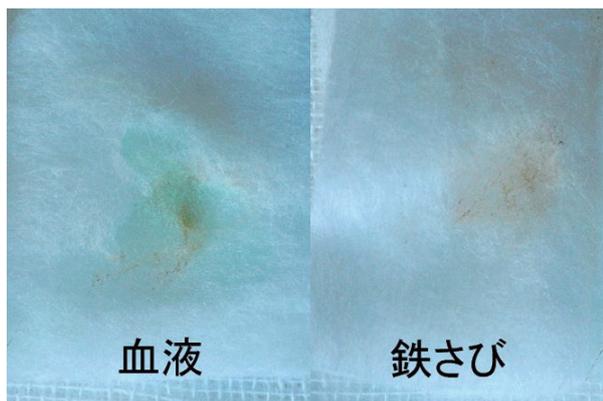


図 13 ロイコマラカイトグリーンによる呈色反応

適用したのはロイコマラカイトグリーン試験である。この試験は、血液に含まれる酵素に試験液が反応して活性酸素を生じ、これによりロイコマラカイトグリーンが酸化され、緑色に発色する現象を利用した呈色反応である。

付録に記載したロイコマラカイトグリーン溶液を、模擬的に、血液と鉄さびを付着させた布に滴下した様子を図 13 に示す。過酸化水素は血液中の酵素以外に鉄を触媒としても活性酸素を生じるが、この溶液の滴下直後では、血液が付着した部分は緑色に発色し、鉄さびが付着した部分では発色しない。

このロイコマラカイトグリーン試験を使い捨ておしぼりの付着異物に対して行った。その結果、発色は確認されず、したがって、血液の可能性は否定された。さらに、X線分析顕微鏡により、異物が付着していない部分にも塩素の存在が確認された。詳細な調査の結果、このおしぼりには製造時に消毒剤として塩化ベンザルコニウムが添加されているとのことであった。したがって、この塩素は塩化ベンザルコニウムに由来していると考えられた。

以上の結果から、この茶褐色付着異物は鉄を含む有機物であると推定された。

4. 強度低下に対する解析事例

鉄が、綿(セルロース)の酸化、あるいは加水分解を促進させ、強度低下(劣化)を引き起こした事例について述べる。

トラブルが発生したのは綿製の病院用シーツであり、シーツの左右の端部(マットの下に折り込まれ、マットとベッドフレームに挟まれる部分)において、洗濯工場で洗濯すると、強度が低下し簡単に破れるようになったというものである。綿の劣化が想定されたので、化学分析によりそれを確認することとした。適

用したのはハリソン試験とターンブルブルー試験である。

セルロースが酸化、あるいは加水分解により劣化すると、セルロース中にアルデヒド基やカルボキシル基が生成される。ハリソン試験は、セルロースに生じたアルデヒド基を検出する試験であり、アルデヒドの還元作用により、銀がアルデヒド基に付着する反応を利用する。すなわち、銀鏡反応と同じ作用の化学反応である。セルロースが酸化、あるいは加水分解され、アルデヒド基が生成している部分には、銀が付着し黒くなる。

ターンブルブルー試験は、セルロースに生じたカルボキシル基を検出する試験であり、カルボキシル基に鉄を付着させ、その鉄を発色させる方法である。セルロース上にカルボキシル基が生成している部分は青く発色し、セルロースの酸化を評価する。

上述のシーツの破損部分について、ハリソン試験とターンブルブルー試験を行った結果、両試験で陽性を示したことから、綿の酸化による劣化が確認された。洗濯工場におけるシーツの洗濯方法を詳細に調査したところ、過酸化水素による殺菌と漂白を行っており、この場合の綿の酸化は、洗濯に用いる過酸化水素によると考えられた。さらに、当該シーツには、マットに折り込まれ、マットとベッドフレームに挟まれる部分にベッドフレームの鉄さびが付着していることがわかった。過酸化水素処理時に鉄が付着していると、鉄が触媒となりセルロースの酸化を著しく促進し、シーツの強度低下を引き起こすことが考えられる。

以上の分析結果に基づき、洗濯工場において、鉄さびの付着を目視で確認したシーツについては過酸化水素処理前に部分水洗いをして、鉄を除去する改善がなされた。その結果、その後、この種のトラブルの発生を抑制することができた。

なお、塩素系漂白剤についても、鉄の付着によりセルロースの酸化が著しく促進され、強度低下を引き起こすので、注意が必要である。

5. おわりに

本報告では、変色や異物付着、強度低下などのトラブルの原因物質として“鉄”が特定できた事例に関して、トラブルの様態とその解析手法について詳述した。本報告では触れなかったが、種々の化学分析と機器分析との組み合わせによりトラブルの原因として特定された物質は、鉄のような金属元素だけではなく、様々な無機化合物、有機化合物の場合がある。

トラブル原因解析には分析結果だけではなく、製造、加工、流通、消費など、その製品に関わる全ての状況の把握が重要である。

製造から消費に至るまでの幅広い知見と、トラブルを起こしやすい素材との組み合わせに関する知識をあらかじめ有していれば、トラブルの発生を未然に防ぐことができ、また、トラブル発生後の対策も講じやすい。

付録：本文中に記載した各種試験方法

ワキシリンレッド試験

ワキシリンレッド (Sudan Red 7B) を、メチルアルコールとグリセリンの等容溶液に飽和濃度で溶解させたのちに吸引濾過した試験液を作製する。これを試料に滴下し、光学顕微鏡により観察する。

ロイコマラカイトグリーン試験

ロイコマラカイトグリーン 0.3 g を 20 mL のエタノールに溶解した後、5 mL 酢酸を加え、さらに蒸留水 30 mL を追加して A 液を調製する。また、3% 過酸

化水素水 (B 液) を調製し、A 液 : B 液が 3:1 となるよう混合する。この溶液は、保存がきかないので試験時に調製する (用時調製)。

ハリソン試験

硝酸銀 8 g を蒸留水 100 mL に溶解して A 液を調製する。また、水酸化ナトリウム 20 g とチオ硫酸ナトリウム 20 g を蒸留水 100 mL に溶解して B 液を調製する。試験時には、A 液と B 液を蒸留水 20 mL に、A 液 1 mL、B 液 2 mL の割合で混合する。次に、セルロース試料 1 g あたり、試験液 100 mL の割合で、試料を約 5 分間煮沸する。

ターンブルブルー試験

硫酸第一鉄 1 g を蒸留水 100 mL に溶解して A 液を調製する。また、フェリシアン化カリウム (ヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウム) 1 g を蒸留水 100 mL に溶解して B 液を調製する。次に、室温で A 液中に試料を約 10 分間浸漬後、十分に水洗する。引き続き、B 液中に試料を約 5 分間浸漬後、十分水洗する。