ノート

繊維に付着した鉄に対する発色試験および機器分析の比較検討

山﨑　武*　古畑　雅弘*　小海　茂美*

The coloring test of the iron attached to cloth, and comparison with instrumental analysis

YAMAZAKI Takeshi*, FURUHATA Masahiro*and KOKAI Shigemi*

1. 緒　　言

繊維製品の変色に関する相談の中で，鉄に起因した事例が多く発生している。鉄も含めた重金属の場合は，走査型電子顕微鏡に付属の EDS（エネルギー分散型 X 線分析装置）を用いて確認しているが，付着量が少ないなどの理由により検出に至らなかったことも多々ある。

鉄の確認方法としては，フェロシアン化カリウムを用いた発色試験が有効かつ簡便な手法として知られている。本報告では，発色試験および機器分析（EDS，蛍光 X 線分析）で判別比較を行い，それぞれの有用性について検討を行った。

2. 鉄を付着させた生地の作成

2.1 塩化鉄（Ⅲ）溶液の調製，鉄の定量操作

塩化鉄（Ⅲ）を水に溶かし，鉄濃度約 30g/L の塩化鉄（Ⅲ）水溶液を調製した。

鉄の定量は，JIS K0400-57-10（水質－鉄の定量－1,10-フェナントロリン吸光光度法）を参考にし，表 1 に示した操作により鉄濃度 0，1，10，100，1000 および 10000mg/L の水溶液を調製した。

2.2 鉄の添付白布（綿）への付着方法

6cm×6cm の染色堅ろう度試験用添付白布（綿）(JIS L0803)を各濃度の塩化鉄（Ⅲ）水溶液に浸せきさせた後，溶液の付着量が添付白布（綿）と同じ重量になるよう，ローラー部分にラップを巻いたマングルで絞り，自然乾燥した。

* 素材応用技術支援センター

表 1　塩化鉄（Ⅲ）水溶液の調製手順

鉄濃度約 30g/L 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を水で 20000 倍および 50000 倍に希釈した溶液 10ml

↓

硫酸 2 滴を加える

↓

塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液(*1)0.2mL を加え，混合

↓

酢酸塩緩衝液(*2)0.8mL を加え，pH4～5 に調節

↓

1,10-フェナントロリン水溶液(*3)0.4mL を加え，混合

↓

15 分後，波長 510nm における吸光度を分光光度計(*4)を用いて測定

↓

鉄標準液を水で希釈し，鉄濃度を 0，0.25，0.5，1 および 2.5mg/L とした水溶液で同様の操作を行ったもので検量線を作成し，鉄濃度約 30g/L 塩化鉄(Ⅲ)水溶液の鉄濃度を算出(*5)

↓

鉄濃度約 30g/L の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を水で希釈し，鉄濃度 0，1，10，100，1000 および 10000mg/L の水溶液を調製

*1 塩化ヒドロキシルアンモニウム 10g を水に溶かし，100mL とする
*2 酢酸アンモニウム 40g 及び酢酸 50mL を水に溶かし，100mL とする
*3 塩酸 o-フェナントロリン 0.5g を水に溶かし，100mL とする
*4 (株)日立製作所製 U-3210
*5 鉄濃度 0mg/L の水溶液についての吸光度を対照とした

3. フェロシアン化カリウム溶液による発色試験

3.1 発色試験

フェロシアン化カリウム 0.50g を塩酸(1＋9)10mL に溶解し，フェロシアン化カリウム溶液を得た。鉄が付着した添付白布（綿）にフェロシアン化カリウム溶液を滴下し，約 4 時間乾燥後，フェロシアン化カリウム溶液により青色に発色した箇所と添付白布（綿）との色差を，汚染用グレースケール(JIS L0805)で判定した。

試験結果を表 2 に，判定時の添付白布（綿）を図 1 に示す。鉄濃度 10mg/L の水溶液を付着させた場合（鉄 10μg／添付白布 1g）で汚染用グレースケール 3 号の色差が確認できた。また，鉄濃度 1000mg/L のもので汚染用グレースケール 1 号の色差に達したため，これより高濃度のものは試験を省略した。

3.2 反射光の強度試験

JIS Z8722:2009(色の測定方法－反射及び透過物体色）5.3.3 により，同一添付白布の発色させなかった箇所を対照とし，分光光度計に付属の 150mmφ 積分球装置で測定した。発色は経時変化が生じるため，測定は汚染用グレースケールで色差を判定した後速やかに行った。

試験結果を図 2 に示す。波長 680nm 近辺で OD が極大となった。

4. EDS 分析および蛍光 X 線分析

4.1 EDS 分析結果

試験機器は，日本電子（株）製 JED-2200 を用いた。鉄を付着させた添付白布（綿）の試験結果を表 2 に示す。

鉄濃度 10000mg/L の水溶液を付着させたもの（鉄 10mg／添付白布 1g）のみ鉄の存在が確認でき，その他の濃度のものは，鉄のシグナルが現れる箇所に有位な信号を確認できなかった。鉄濃度 10000mg/L の水溶液を付着させた添付白布のスペクトルを図 3 に示す。

4.2 蛍光 X 線分析結果

試験機器は，（株）堀場製作所製 MESA-500（エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置）を用い，真空下で測定した。試験結果を表 2 に示す。

鉄濃度 100mg/L のもの(鉄 100μg／添付白布 1g)で小さなシグナルとして確認され，鉄濃度 10mg/L 以下の濃度では検出されなかった。鉄濃度 100mg/L の水溶液を付着させた添付白布のスペクトルを図 4 に示す。

表２　試験結果一覧

添付白布に付着させた塩化鉄（Ⅲ）溶液の鉄濃度	添付白布1gに付着させた鉄量	フェロシアン化カリウム溶液による発色試験の色差	EDS分析	蛍光X線分析
0mg/L	0μg	汚染用グレースケール４－５号	検出されず	検出されず
1mg/L	1μg	汚染用グレースケール４－５号	検出されず	検出されず
10mg/L	10μg	汚染用グレースケール３号	検出されず	検出されず
100mg/L	100μg	汚染用グレースケール１－２号	検出されず	小さなシグナルとして検出
1000mg/L	1000μg（ 1mg ）	汚染用グレースケール１号	検出されず	検出
10000mg/L	10000μg（ 10mg ）		小さなシグナルとして検出	検出

5. 結　　言

フェロシアン化カリウム溶液を用いた発色試験は，EDS 分析やエネルギー分散型蛍光 X 線分析に比べ低濃度の鉄でも検出された。これは，これらの機器分析では検出できない濃度の鉄でも，発色試験により検出できる場合があることを示している。しかし，濃色や柄物の繊維の場合，発色させた色が見づらくなり，低濃度の鉄の検出が難しくなると思われる。

また，蛍光 X 線分析のほうが EDS 分析に比べ低濃度の鉄でも検出できた。

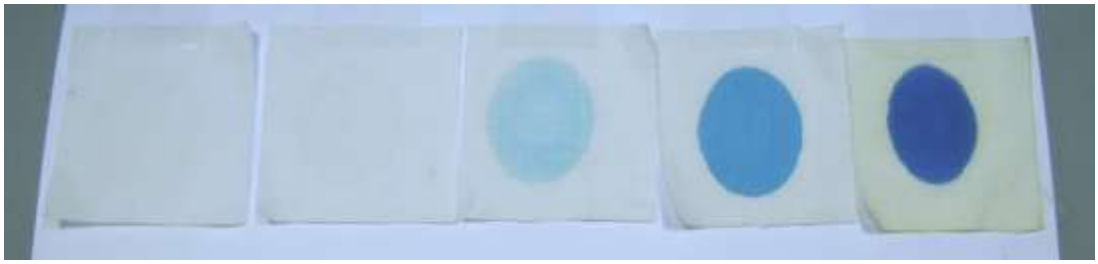

図１　フェロシアン化カリウム溶液を滴下・乾燥した添付白布（綿）
（左から順に鉄濃度 0，1，10，100,1000mg/L の溶液を付着させたもの）

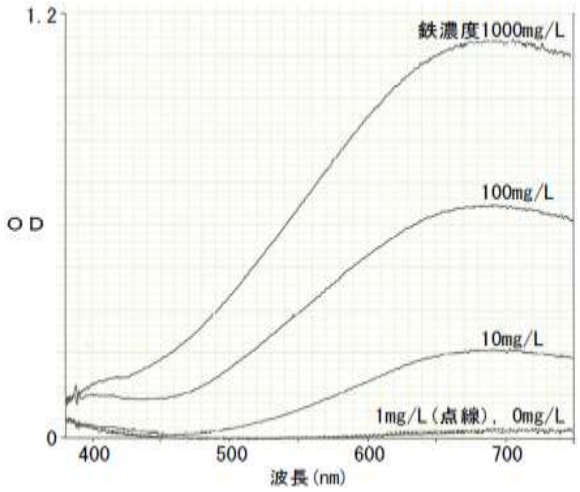

図２　塩化鉄(Ⅲ)水溶液を付着させた添付白布の反射光強度

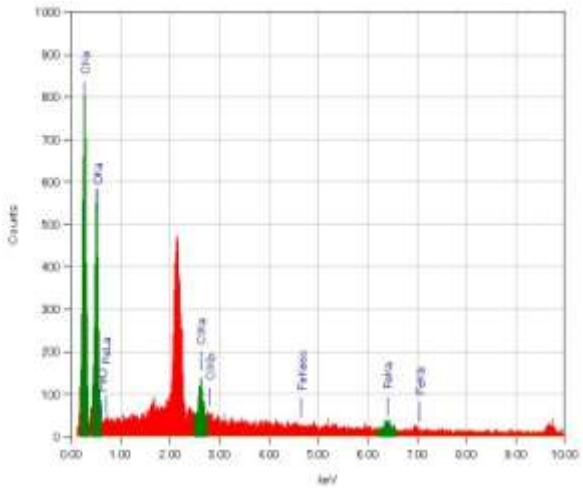

図３　鉄濃度 10000mg/L の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を付着させた添付白布の EDS 分析結果

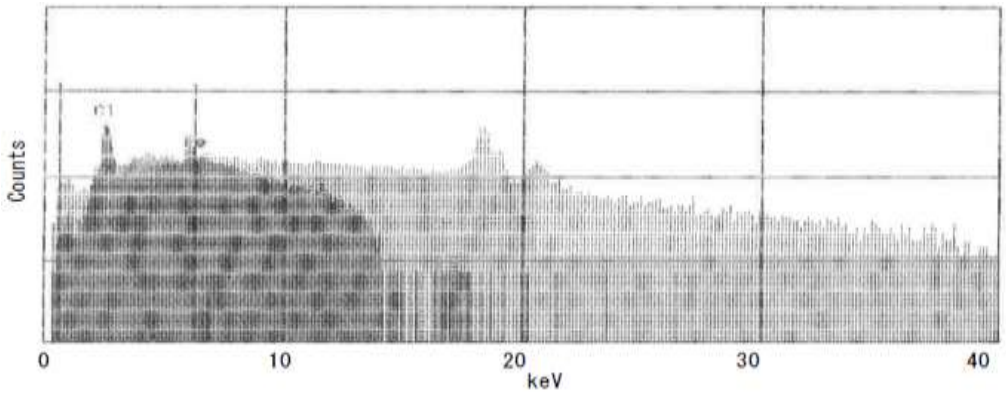

図４　鉄濃度 100mg/L の水溶液を付着させた添付白布の蛍光 X 線分析結果