—技術報告—

衣類などに付着した塩素系漂白剤の挙動

阿部 積, 風間 守, 工藤雅孝

警視庁科学捜査研究所
〒100-8929 東京都千代田区霞が関 2-1-1

The Behavior of Chlorine Bleach Absorbed in Clothing, Etc.

Izumo Abe, Mamoru Kazama and Masataka Kudo

*Criminal Investigation Laboratory, Metropolitan Police Department
2-1-1 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8929, Japan**(Received 4 March 2011; accepted 5 December 2011)*

A criminal investigation laboratory is sometimes asked to identify chlorine bleach on damaged clothes of pedestrians in a criminal case. However, it is difficult to prove the detection of sodium hypochlorite, the main component of chlorine bleach, because it decomposes in a short time. In this study, decomposition of sodium hypochlorite was investigated to decide whether the ratio of chloride and chlorate ions produced through the decomposition of hypochlorite ion could be an effective indicator for the use of chlorine bleach. A sample was prepared by making a piece of filter paper or fabric absorbed with 25 μ L of sodium hypochlorite solution or chlorine bleach and by drying it from one minute to 25 days. Chloride and chlorate ions in the sample were extracted into 100 mL of H₂O and determined by using ion chromatography. These two ions are stable and no significant change was observed in the ratio of them after the solution was dried. Therefore decomposed products can be detected from fabrics which had dried over a period of time and it is possible to show that chlorine bleach was used. The ratio of these ions exhibited separated ranges among bleach products by different manufacturers. In addition, the ratio of these ions was affected not only by the time after the bottle of bleach was opened but also the types of fabric material, even if bleach of same manufacturer was used. Comparing the ratio of two ions allows the discrimination of bleach products on the clothes, if two fabrics are made from the same material.

Key words: Chlorine bleach, Sodium hypochlorite, Ion chromatography, Decomposition

緒 言

薬品類を通行人の衣類などに付着させて損壊させ

た事件では、使用された薬品の種類を可能な限り詳細に特定することが要求される。塩素系漂白剤の原液が用いられた場合、かけられた衣類が脱色される

ことが多いため、衣類の脱色の状態から塩素系漂白剤の使用が推定される。しかし、主成分である次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) はアルカリ性の溶液以外の状態では非常に分解しやすく^{1,2)}、次亜塩素酸ナトリウム自体を検出することにより塩素系漂白剤の使用を証明するのは困難である。そこで、分解生成物である塩化物イオンと塩素酸イオンを分析することで、塩素系漂白剤が付着したことを推定している。ただし、これを可能にするためには、塩素系漂白剤の製品や付着した生地材質が異なる場合の塩素系漂白剤の分解挙動を把握しておく必要がある。

塩素系漂白剤は、製品によっては界面活性剤が含まれ、界面活性剤から製品を推定することも可能であるが、界面活性剤を含まない衣料用の塩素系漂白剤ではこの方法を適用することはできない。そこで本研究では、界面活性剤を含まない塩素系漂白剤が使用された場合を想定し、次亜塩素酸ナトリウムの分解挙動を明らかにすることで、付着物中の次亜塩素酸ナトリウム分解物から塩素系漂白剤の種類を推定できる可能性を検討したので、その結果を報告する。

材料および方法

1 試料

界面活性剤を含まない塩素系漂白剤のモデルとして、和光純薬(株)製次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 5%以上)を用いた。また、比較のため市販の塩素系漂白剤 3 種類(いずれも界面活性剤を含まないもの、製品 A, B, C とする)を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液、製品 A, B, C 25 μL をアドバンテック東洋(株)製ろ紙(定性ろ紙 No. 2, 直径 55 mm)、約 3 cm 角に切断した各種生地{綿、毛、ポリエステル (PET)、ナイロン、混紡(綿とポリエステル)}に付着させ、室温、大気中で 1 分~20 日放置後、100 mL の水で抽出し、試料溶液とした。なお、付着前のろ紙、生地は水で洗浄し、検出される分析対象のイオンが無視できる量であることを確認した。これらの実験はいずれも 2 回ずつ行い、結果に差異のないこと(有効数字の 2 桁目で 1 以下)を確認した。

また、ヨウ素還元滴定法には、いずれも和光純薬(株)製のヨウ化カリウム、酢酸、0.1 mol L⁻¹ チオ硫酸ナトリウム溶液(容量分析用)を用いた。

2 分析手法

本研究では、塩素系漂白剤の含有成分のうち、次亜塩素酸イオン (ClO^-)、塩化物イオン (Cl^-)、塩素酸イオン (ClO_3^-) を分析対象とした。

次亜塩素酸イオンの検出と定量についてはヨウ素還元滴定法³⁾を用いた。塩素系漂白剤の分解生成物に含有される塩化物イオンおよび塩素酸イオンの検出、同定および定量にはイオンクロマトグラフを用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液、製品 A, B, C の溶液中の塩素の総量を蛍光 X 線分析法(検量線法)で求め、イオンクロマトグラフとヨウ素還元滴定法により求めた塩化物イオン、塩素酸イオン、次亜塩素酸イオンの量の和と等しいことを確認した。また、付着後の分解生成物のうち、塩素ガスの発生の有無を検査するため、綿、ポリエステル、ナイロン、ろ紙、ガラス板に次亜塩素酸ナトリウム溶液 25 μL を付着させ、プラスチック製の袋に入れ密閉して放置し、乾燥後にガステック(株)製、塩素用検知管 (No. 8La) で袋内の気体を検査した。

イオンクロマトグラフの分析条件は次に示すとおりである。

機種 : DIONEX 社製 ICS-3000 (陰イオン)/
ICS-2100 (陽イオン)

検出器 : 電気伝導度検出器

カラム温度 : 35°C

試料注入量 : 25 μL

陰イオンの分析条件

カラム : IonPac AG15/AS15

サプレッサ : ASRS 300

溶離液 : 42 mM 水酸化カリウム水溶液 1.0 mL
min⁻¹

陽イオンの分析条件

カラム : IonPac CG12A/CS12A

サプレッサ : CSRS 300

溶離液 : 20 mM メタンサルホン酸水溶液 1.0
mL min⁻¹

電気化学検出器では次亜塩素酸イオンの分析例も報告されているが⁴⁾、電気伝導度検出器では次亜塩

素酸イオンのピークは認められず、塩化物イオンと塩素酸イオンのピークが認められている^{4,5)}。今回は、乾燥後の付着物の分析が主であり、乾燥後の付着物には次亜塩素酸イオンが含まれていなかったため、一般的な電気伝導度検出器を使用して塩化物イオン、塩素酸イオンの定量を行った。次亜塩素酸ナトリウム溶液、製品 A, B, C の溶液中には次亜塩素酸イオン、塩化物イオン、塩素酸イオンが含まれているが、塩化物イオンと塩素酸イオンについてイオンクロマトグラフで定量を行った。定量は検量線法で行い、抽出量による誤差をなくするため、分解前後でナトリウムイオンの量に変化はないものとして、ナトリウムイオンの強度で各イオンの量を規格化した。

蛍光 X 線の分析条件は次に示すとおりである。

機種：リガク(株)製 RIX-3001

X 線源：ロジウム管球 30 kV, 130 mA

検出器：ガスフロー型カウンタ

測定法：液体（測定室内ヘリウム置換）、ポリエチレンフィルム使用、測定径 25 mm。

結 果

1 塩素酸イオン、塩化物イオン、次亜塩素酸イオンの組成の経時変化

次亜塩素酸ナトリウム溶液をろ紙に付着させ、1 分～20 日放置したものを対象に付着物を分析した。陰イオンの分析結果を Fig. 1 に示す。溶液および、目視でろ紙が湿った状態では次亜塩素酸イオン、塩化物イオン、塩素酸イオンが検出された。時間の経過に伴って次亜塩素酸イオンが減少するとともに、塩化物イオンと塩素酸イオンが増加し、目視で乾燥した状態である付着 25 分後以降は、次亜塩素酸イオンは検出されなかった。乾燥後の塩化物イオン、塩素酸イオンの検出量や比率は 25 分～20 日の間ほとんど変化が見られなかった。このときの塩化物イオンに対する塩素酸イオンの試料溶液中の濃度比 $R_{\text{dried}} (= [\text{ClO}_3^-] / [\text{Cl}^-])$ は約 0.05 であった。

2 塩素系漂白剤の製品による組成の違い

次亜塩素酸ナトリウム溶液、製品 A, B, C の溶液を分析したところ、Fig. 2 に示すように製品 B では次亜塩素酸イオンの量は製品 A, C と比較して少

Fig. 1 Analytical results of ClO_3^- , Cl^- and ClO^- in NaClO solutions on the filter paper.

Fig. 2 Comparison of analytical results of ClO_3^- , Cl^- and ClO^- in a NaClO solution and 3 bleaches by 3 different manufactures, before and after drying on filter papers.

$$a) R_{\text{solution}} = [\text{ClO}_3^-] / ([\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}_3^-]).$$

$$b) R_{\text{dried}} = [\text{ClO}_3^-] / [\text{Cl}^-].$$

なく、塩素酸イオンの量は多いなど、製品により各陰イオンの含有量や比率が異なった。これらをろ紙に付着させ、乾燥後の付着物を分析したところ、いずれからも塩化物イオンと塩素酸イオンが検出された。溶液および乾燥させた付着物に含まれる陰イオンの検出結果を Fig. 2 に示す。付着前の溶液に含まれる 3 種類の陰イオン中に占める塩素酸イオンの割合 $R_{\text{solution}} \{ = [\text{ClO}_3^-] / ([\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}_3^-]) \}$ が大きいものは、付着後の R_{dried} の値も大きく、製品ごとに差が見られた。乾燥後の塩素酸イオンの量は、いずれの製品も付着前と比較して増加した。

また、冷暗所で製品 A, B の容器のキャップを閉

Fig. 3 Changes in the amount of ClO_3^- , Cl^- and ClO^- after one year.

a) One year passed.

じて1年経過した後に、溶液中の陰イオンを分析したところ、いずれも次亜塩素酸イオンが減少し、塩素酸イオンの増加が見られた。それぞれの製品の陰イオンの量を Fig. 3 に示す。このように、光や外気を遮断して保存しても、次亜塩素酸ナトリウムの分解が進行した。

3 付着した生地による乾燥後の付着物の組成の違い

次亜塩素酸ナトリウム溶液を各種生地に付着させ、乾燥後の付着物を分析した。生地は綿、毛、ポリエステル (PET)、ナイロン、混紡 (綿とポリエステル) を使用し、比較のためろ紙、ガラス板に付着させたものについても同様に分析を行った。なお、綿とポリエステルについては、白色のものと着色されたものや、生地の織り方の異なるものについて分析を行ったが、同じ材質の生地同士では結果に差は見られなかった。陰イオンの検出結果を Fig. 4 に示す。いずれも塩化物イオン、塩素酸イオンが検出され、次亜塩素酸イオンは検出されなかった。それぞれのイオンの検出量は生地の材質によって異なった。綿とろ紙は乾燥後に塩化物イオンが大幅に増加し、塩素酸イオンと合わせると、検出された塩素の総量は付着させた総量とほぼ同じであった。ポリエステル、ナイロン、ガラス板では付着乾燥後に塩化物イオンの大幅な増加は見られず、付着させた塩素の総量に対して、乾燥後にイオンとして検出された塩素の総量は半分以下であった。なお、付着物抽出後のろ紙や生地について蛍光 X 線分析を行ったところ、いずれも塩素は検出されなかった。

市販の塩素系漂白剤を同様に生地に付着させ、乾燥後の付着物を分析したところ、Fig. 5 に示すよう

Fig. 4 Comparison of analytical results of ClO_3^- , Cl^- and ClO^- in a NaClO solution after drying on the different materials.

$$a) R_{\text{solution}} = [\text{ClO}_3^-] / ([\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}_3^-]).$$

$$b) R_{\text{dried}} = [\text{ClO}_3^-] / [\text{Cl}^-].$$

Fig. 5 Comparison of analytical results of ClO_3^- , Cl^- and ClO^- in 3 bleaches after drying on the different materials.

$$a) R_{\text{solution}} = [\text{ClO}_3^-] / ([\text{ClO}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{ClO}_3^-]).$$

$$b) R_{\text{dried}} = [\text{ClO}_3^-] / [\text{Cl}^-].$$

Table 1 Properties of residues prepared by drying 25 μ L of NaClO solution on the different materials.

	Cotton	PET	Nylon	Filter paper	Glass plate
Weight of solid residue (mg)	8	6	6	9	6
Detection of chlorine gas	—	+	+	—	+
Liquid feature	Neutral	Alkaline	Alkaline	Neutral	Alkaline

に次亜塩素酸ナトリウム溶液と同様に生地の変色による違いが見られた。

また、次亜塩素酸ナトリウム溶液を付着させたポリエステル、ナイロン、ガラス板から、付着後に塩素ガスの発生が検知され、綿、ろ紙からは検知されなかった。乾燥後の固形量などについて Table 1 に示す。乾燥後の固形量は、ポリエステル、ナイロン、ガラス板のものと比べ、綿、ろ紙のものが多くなった。また、乾燥後の固形物に水 1 mL を加え、液性を調べたところ、ポリエステル、ナイロン、ガラス板のものがアルカリ性であったのに対し、綿、ろ紙のものはほぼ中性となった。

4 実際の資料の例

実際に衣類などに塩素系漂白剤がかけられた事案について、付着物の分析を行った。付着物はいずれも乾燥していた。生地の変色した部位の付着物を水で抽出し、イオンクロマトグラフで陰イオンの量を求めた。バックグラウンドとして、変色していない部位の付着物も同様に分析し、検出された塩化物イオンの量を差し引いた。 R_{dried} の値を Table 2 に示す。Table 2 の Case A, F のように、同一の事案で、同種または類似する材質の衣類では、 R_{dried} の値がほぼ同じになった。事案が異なるものでは、同種の材質の衣類でも R_{dried} の値が異なるものがあった。

考 察

次亜塩素酸ナトリウムは空気中で速やかに分解し、付着して乾燥したものからは検出されなかった。一方、乾燥後数週間以上、塩化物イオンと塩素酸イオンの量には変化が見られず、 R_{dried} の値がほぼ一定であった。そのため、衣類などの付着物から塩化物イオンと塩素酸イオンが同時に検出され、 R_{dried} の値がおおむね 0.03~0.3 であれば塩素系漂白

Table 2 Values of $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ obtained from actual cases.

Case	Clothing	Material	$R_{\text{dried}}^{\text{a)}$
A	Tank top	Cotton	0.034
	Parka	Cotton	0.037
B	Shirt	Cotton	0.041
C	Handkerchief	Cotton	0.045
D	Skirt	Hemp/Cotton	0.049
E	Shirt	Cotton	0.049
F	Jacket	Wool/Cotton	0.051
	Shirt	Cotton	0.052
G	Vest	Cotton	0.057

a) $R_{\text{dried}} = [\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$.

剤の付着が推定される。また、経時変化がほとんどないことから、付着後の時間が経過したものでも分析および塩素系漂白剤付着の推定が可能であると考えられる。

また、今回分析した 3 種類の塩素系漂白剤は、 R_{solution} の値が異なっていた。 R_{solution} の値は、乾燥後に付着物から検出される R_{dried} の値にも影響することから、製品 A と製品 B のように、 R_{solution} の値が大きく異なる製品については、付着物を分析することでも使用された漂白剤の絞り込みが可能であると考えられる。また、溶液中でも時間の経過とともに次亜塩素酸イオンが分解するため、同じ製品であっても保存期間による分解の進行度が異なる場合には、 R_{solution} および R_{dried} の値が異なることがある。

生地の種類による R_{dried} の値の違いは、次亜塩素酸イオンの分解機構が異なることに由来すると考えられる。次亜塩素酸イオンの分解機構に関する報告はいくつかあるが^{6,7)}、反応生成物との関係を単純化して分解反応を表すと主に次の式のような⁸⁾。

全ての分解反応が式(1)～(3)のいずれかであると仮定し、溶液中の次亜塩素酸イオンの量、付着後にそれぞれの生地で増加した塩化物イオンと塩素酸イオンの量から、式(1)～式(3)で分解する比率 (a, b, c) を、次の式(4)～式(6)を解くことにより求めた。

$$[\text{溶液中の ClO}^-] = a + b + c \quad (4)$$

$$[\text{増加した Cl}^-] = a + 2b/3 - c \quad (5)$$

$$[\text{増加した ClO}_3^-] = b/3 \quad (6)$$

次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いたときの、式(1)～式(3)で反応する割合を Table 3 に示す。綿と毛ではほとんどが式(1)に示す分解と考えられ、ポリエステル、ガラス板ではこれらと比較して式(2)で分解する割合も大きくなるが、式(3)による分解の割合が大きくなる。綿など、セルロースを含む生地の漂白時には、含まない生地よりも酸素の発生が多く見られることが知られている⁹⁾。また、次亜塩素酸による綿の漂白では、強い酸化条件で繊維自体の損傷が見られることがあり¹⁰⁾、ポリエステルなどの化学繊維とは異なる反応が起こっていると考えられる。今回の各イオンの分析結果からも、綿やろ紙など、セルロースを含むものでは、酸素を発生する式(1)の分解が主となり、セルロースを含まない他の生地とは、分解機構が異なると考えられる。

また、Table 1 に示した付着前後の重量測定の実験では、ポリエステル、ナイロン、ガラス板への付着後に、塩素ガスの発生が確認され、乾燥後の固形物の量も綿、ろ紙より少なくなった。このことから

も、ポリエステル、ナイロン、ガラス板では、塩素ガスが発生する式(3)による分解が主に起こっていると考えられる。式(1)と式(2)は、塩酸が生成する反応機構であるため pH が小さくなり、式(3)は、塩素ガスが発生する反応機構で、酸 (H⁺) が消費されて pH が大きくなる反応式である。綿、ろ紙に付着させたものと比較して、ポリエステル、ナイロン、ガラス板に付着させたものは、pH が大きいことが確認されていて、このことから式(3)による分解が主に起こったものと考えられる。

このように、付着した生地の種類により分解機構や分解生成物が異なるため、異なる生地の付着物を分析して、検出されたイオンの比率で製品の比較を行う際は注意が必要である。

結 語

次亜塩素酸ナトリウムを含む溶液を各種生地に付着させ、付着後の挙動を調べた。次亜塩素酸イオンは付着後速やかに分解し、乾燥後の付着物からは、陰イオンとして塩化物イオン、塩素酸イオンが検出された。乾燥後に検出される塩化物イオンと塩素酸イオンの比率は長期間一定で、塩素酸イオンが塩化物イオンに対し、 R_{dried} でおおむね0.03～0.3同時に検出されれば塩素系漂白剤の付着が推定される。この比率は、付着前の溶液に含まれるイオンの比率と関連が見られる。塩素系漂白剤の製品によって含まれるイオンの比率が異なることから、付着物のイオンの比率を求めることで、付着した塩素系漂白剤の区別が可能であると考えられる。なお、同じ塩素系漂白剤の製品でも、保存期間による分解の進行度により溶液中のイオンの比率が異なり、また、付着した生地の材質により分解生成物の割合が異なることがあるため、付着物のイオンの比率では単純に比較できない場合もある。

文 献

- 1) Scone, J. S.: CHLORINE Its Manufacture, Properties And Uses. pp. 519-522, Reinhold Publishing Corporation, New York (1962).
- 2) Chapin, R. M.: The Effect of Hydrogen-Ion Concentration on the Decomposition of Hypo-

Table 3 Estimated rate (%) of decomposition reaction of ClO^- on the different materials.

	Reaction(1)	Reaction(2)	Reaction(3)
Cotton	89	7	4
Wool	86	5	9
PET	38	17	45
Nylon	53	5	42
Mixture	82	6	11
Filter paper	91	7	2
Glass plate	32	25	43

- halides. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2211–2215 (1934).
- 3) 第十五改正日本薬局方. 試薬・試液 次亜塩素酸ナトリウム試液 (2006).
- 4) 合田幸広, 鈴木淳子, 神蔵美枝子, 義平邦利: イオンクロマトグラフィーによる亜塩素酸ナトリウム, 次亜塩素酸ナトリウムの識別. 衛生試験所報告, **107**, 105–108 (1989).
- 5) 佐藤万由子, Li Hui, 関口洋子: イオンクロマトグラフ法による飲料水および次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の塩素酸の測定. 工業用水, **578**, 78–82 (2006).
- 6) Forster, F.: Die Umwandlung Von Hypochlorit in Chlorat in Alkalischer Lösung. *Z. Elektrochem.*, **23**, 137–160 (1917).
- 7) Lister, M. W.: Decomposition of Sodium Hypochlorite: The Uncatalyzed Reaction. *Canadian Journal of Chemistry*, **34**, 465–478 (1956).
- 8) 高木誠司: 新訂定性分析化学中巻・イオン反応編. pp. 222–223, 南江堂, 東京 (1984).
- 9) Sukumar, N. and Gulrajani, M. L.: Kinetics of Bleaching Agent Decomposition in a Single-Stage Preparatory Process, Part II: Sodium Hypochlorite Bleaching. *Textile Research Journal*, **57**, 105–109 (1987).
- 10) 日本学術振興会染色加工第120委員会編: 新染色加工講座 5 精練・漂白. pp. 15–17, 共立出版, 東京 (1972).