Detergency of Soil Particles Part 3 : Comparison of Reflectance and X-ray Fluorescence Method for Detergency Evaluation

Miyuki AKASE^{1*}, Teruo TSUNODA² and Yuji YONEYAMA³

¹ Graduate School of Bunka Women's University
(Yoyogi, Shibuya-ku, Tokyo, JAPAN)

² Bunka Women's University
(Yoyogi, Shibuya-ku, Tokyo, JAPAN)

³ Lion Corporation
(Hirai, Edogawa-ku, Tokyo, JAPAN)

Edited by K. Tajima, Kanagawa Univ., and accepted December 12, 2002 (received for review July 12, 2002)

Abstract: The detergency of clay particles on cotton cloth was evaluated based on the Kubelka-Munk equation for reflectance and X-ray fluorescence from Al, Si and Fe in the particles prior to and after washing. In X-ray fluorescence the same detergency was observed for Al, Si and Fe. From this fact it may be said that particles were removed from cotton cloth. The order of detergency of clay particles for washing solutions was LAS/STPP > STPP > LAS > pure water. The detergency based on the Kubelka-Munk equation for reflectance closely related to that from X-ray reflectance.

Key words: detergency, X-ray fluorescence, reflectance, evaluation, clay particle

1 緒 言

衣類に付着する汚れは、身体から分泌される皮脂などの有機質汚れと、泥などの無機質汚れに大別される。こうした汚れを取り除く洗浄は、界面活性剤の浸透、膨潤、乳化、分散、可溶化などの界面化学力の総和と、これに機械力が加わって成り立っており、そのメカニズムは非常に複雑な現象である。洗浄メカニズムに関する研究は、これまでも多く行われてきており、この中で粒子汚れの洗浄メカニズムは、疎水性コロイドとして単純化して扱えることから、分散と安定性に関する点から論じられている(1-2)。そして、実際の洗浄系にヘテロ凝集理論を応用して解析することが試みられてきた(3-4)。

著者らは、先にコロイド分散系にこの理論を応用して洗浄結果を解析するために適した粒子汚染布の作製ならびに洗浄方法について検討し、泥またはカーボンブラックを汚染する試験布の作製条件および機械作用

の抑制から、洗浄液の界面化学的作用の見やすい条件を報告した(5)。次いで前報告では、繊維および粒子間の反発作用および引力作用の因子となるゼータ電位およびHamaker定数を測定して、洗浄力との関係を検討した。その結果、洗浄液中における粒子-繊維間のHamaker定数が小さくなる、即ち、粒子-繊維間の引力作用が小さくなると洗浄率が増加した。また、粒子のゼータ電位は大きい程、反発作用が多くなり、洗浄率は高くなった。これらの値を用いてヘテロ凝集理論によりポテンシャルエネルギーを算出し、洗浄力の相関を把握した(6)。しかしながら、粒子汚れの洗浄性を洗浄前後の汚染布の表面反射率から算出していることが、果たして粒子汚れの脱離を正確に表しているのかを検証する必要があると思われる。そこで、本研究では洗浄前後の粒子汚れの量についてけい光X線分析法(XRF法)を用いて定量し、反射率による洗浄率の妥当性を検討した。

*Correspondence to: Miyuki AKASE, Graduate School of Bunka Women's University, 3-22-1, Yoyogi, Shibuya-ku 151-8523, Tokyo, JAPAN
E-mail: m-manabe@luck.ocn.ne.jp

2 実 験

2.1 試料

粒子汚れとして三方ヶ原の粘土（赤黄色土）を用い、試験布には油化学協会汚染布用綿白布（晒カナキン 2023 番）を使用した。洗浄成分の界面活性剤として、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS，和光純薬工業）およびトリポリリン酸ナトリウム（STPP，米山薬品工業）を用いた。洗浄液は 5×10^{-3} mol/L の LAS 溶液， 1×10^{-1} mol/L の STPP 溶液，LAS/STPP = $5 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-1}$ mol/L の溶液を用いた。

2.2 汚染布の作製

乳鉢に粘土 40 g を入れ、乳棒で細かく擦りながら蒸留水 100 mL を少量ずつ添加してよく分散する。大型シャーレに移し、蒸留水 300 mL を加えてマグネチックスターラーで攪拌する。この粘土分散液に試験綿布（ 11×11 cm）を浸漬して汚染した後、引き上げて自然乾燥する。乾燥した後、汚染布をスポンジシートに置き、棒に巻いたスポンジシートで表裏 20 回づつラビングして、余分な泥汚れを除去する。汚染布は 5×5 cm に裁断し、洗浄試験に用いた。試験布として、表面反射率が $55 \pm 5\%$ のものを使用した。

2.3 洗浄試験

洗浄試験機にはターゴトメータ（上島製作所製）を用いた。洗浄条件は、洗剤液量 900 mL，回転数 60，120，180 rpm，洗浄温度を 30，40，50℃，洗浄時間 10 分とし、すすぎは蒸留水 900 mL ですすぎ時間 3 分を 2 回行う。洗浄試験に用いた汚染布は 5 枚一組とした。

洗浄率は下記に示す反射率法および XRF 法により求めた。

2.4 反射率法を用いた洗浄力算出

試験布の反射率は、携帯色差計（日本電色工業，NF902）を用い、洗浄前後の布の表面反射率を測定し

た。洗浄力を反射率変化の百分率で求めた式（1）を用いて、洗浄率 D_R を求めた。

$$D_R = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100(\%) \quad (1)$$

ここで、 R_o は原白布， R_s は汚染布， R_w は洗浄後の汚染布の表面反射率である。また、反射率 R と吸光度係数 K および散乱係数 S の関係式である Kubelka-Munk 式を（2）より、 K/S 値を算出し、洗浄前後の K/S 値の変化量から式（3）により洗浄力 D_K を求めた。

$$K/S = \frac{(1 - R/100)^2}{2R/100} \quad (2)$$

$$D_K = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \times 100(\%) \quad (3)$$

ここで、 K/S 値の添え字 s, w, o はそれぞれ汚染布，洗浄布，白布を示す。

2.5 けい光 X 線強度を用いた洗浄力算出

けい光 X 線測定には、けい光 X 線分析装置（理学電機工業，System3270 型）を用いた。検出した元素は粘土の構成元素である Al，Si および Fe について、それぞれ回折角度はそれぞれ 144.8 度，109.1 度，57.5 度におけるけい光 X 線強度（CPS）を測定した。洗浄前後における CPS 値から、下式により洗浄率 D_X を算出した。

$$D_X = \frac{(CPS)_s - (CPS)_w}{(CPS)_s} \times 100(\%) \quad (4)$$

ここで、 $(CPS)_s$ は洗浄前の汚染布からの XRF 強度， $(CPS)_w$ は洗浄後の汚染布からの XRF 強度とした。

3 結果と考察

洗浄前後における汚染布の XRF 強度値とそれから算出した洗浄率 D_X を **Table 1** に示す。洗浄液は蒸留水，

Table 1 Fluorescent X-rays Strength on the Test Cloth and Detergency D_X under the Washing Condition of 120 rpm and 30℃.

Solution	Al			Si			Fe		
	CPS_s	CPS_w	$D_X(\%)$	CPS_s	CPS_w	$D_X(\%)$	CPS_s	CPS_w	$D_X(\%)$
Water	22.09	4.28	83.8	23.60	4.63	84.0	1.78	0.41	78.8
LAS	22.09	2.77	89.5	23.60	2.56	91.6	1.78	0.30	84.4
STPP	22.09	1.88	92.5	23.60	2.27	91.8	1.78	0.17	90.8
LAS+STPP	22.09	1.93	92.5	23.60	2.64	90.7	1.78	0.20	89.8

(Kcps)

LAS (5×10^{-3} mol/L) 溶液, STPP (1×10^{-1} mol/L) 溶液および LAS (5×10^{-3} mol/L) と STPP (1×10^{-1} mol/L) を混合した溶液を用い, 洗浄条件はターボメータの回転数を通常の家産洗濯機の機械力に相当する 120 rpm とし, 洗浄温度 30℃ の条件下で洗浄実験を行った結果である。Al, Si および Fe の各元素を検出して求めた洗浄率はいずれも同じような値であり, 特定の元素が脱離していない, 即ち, 粘土粒子そのものとして脱離していると考えられる。このことから, これ以降の XRF 法による検討では Al 元素だけを検出し, 洗浄力 D_X を算出することにした。

Table 1 に示した洗浄布について反射率を測定し, 反射率法による 2 種の洗浄率を算出し, XRF 法から求めた洗浄率を比較した結果を **Fig. 1** に示す。洗浄力は洗浄液によって異なり, 水 < LAS < STPP < LAS/STPP の順に洗浄は高くなっている。この順序は, 洗浄力の算出方法のいずれもおいても同じであった。次に, 洗浄力の算出方法 D_R , D_K および D_X の間で比較すると, 水, LAS 溶液および STPP 溶液では D_R が最も低い値であり, 次いで, D_K , D_X の順になっている。しかし, LAS/STPP の混合溶液の洗浄力では D_X の値が低い値になっている。これは, けい光 X 線は布上に存在する粘土粒子の存在量を全量検知しているのに対して, 表面反射率は表面の変化だけを捕らえているため, LAS 溶液および STPP 溶液のような低めの洗浄率では, 粒子

Fig. 1 Detergency D_R and D_K Calculated by Use of Reflectance and Detergency D_X Calculated by Use of Fluorescent X-rays Strength. The washing condition is 120rpm and 30℃.

汚れの脱離を全量で捕らえられずに低く評価してしまうことが起因していると考えられる。反対に, LAS/STPP 溶液のように洗浄力が高いところでは, D_X よりも D_R , D_K の方が高い値となっている。これについては, 繊維内部に残存している粘土粒子が, 表面反射率法では検出されずに, けい光 X 線では検出されるために, 洗浄性の値が逆転するためと考えられる。

次に, 機械作用と洗浄液の化学作用の総和という洗浄の現象を考慮し, 洗浄温度 (30, 40, 50 度) および回

(a) 60rpm

(b) 120rpm

(c) 180rpm

Fig. 2 Effect of the Washing Temperature and Rotation Number on Detergency D_R .

転数 (60, 120, 180 rpm) を変えて洗浄率を測定した。

Fig. 2 は反射率法の式 (1) を用いて算出した洗浄率 D_R の場合であり, **Fig. 3** は, Kubelka-Munk 式を用いた洗浄率 D_K の値である。

Fig. 2, 3 から, 洗浄液の種類と洗浄率との関係は, **Fig. 1** と同様に水 < LAS < STPP < LAS と STPP の混合水溶液の順に, 洗浄性は大きくなっている。また, 機械作用つまり回転数が増加するにつれ, 洗浄液間の差異は小さくなっている。これは, 機械作用が小さい

程化学作用の差がみられ, 反対に機械作用が大きい程化学作用の差が小さくなっており, 機械作用の大きさによって化学作用の効果が影響すると考えられる。洗浄温度の影響は, 回転数が 60 rpm の時にある程度の差が見られ, 高温になる程洗浄率は高い値を示した。一方, 回転数が 120 rpm 以上では, 洗浄性に対する温度の影響は回転数 60 rpm の場合と比較して小さくなった。これは回転数が大きい, 即ち, 機械作用が大きい場合での粒子汚れの除去性には, 機械作用が大きな効

(a) 60rpm

(b) 120rpm

(c) 180rpm

30°C 40°C 50°C

Fig. 3 Effect of the Washing Temperature and Rotation Number on Detergency D_K .

(a) 60rpm

(b) 120rpm

(c) 180rpm

30°C 40°C 50°C

Fig. 4 Effect of the Washing Temperature and Rotation Number on Detergency D_X .

果を持つと考えられる。

同じ汚染布について洗浄前後の汚染布上の粘土粒子に含まれている Al 元素からの X 線強度から求めた洗浄率 D_X と、洗浄条件との関係を Fig. 4 に示す。この結果は、反射率法で求めた洗浄性と比較し、洗浄液の種類、

温度変化、回転数の変化をみるとほぼ同様の傾向を示しており、特に Fig. 3 に示した反射率法の洗浄率 D_K と類似した結果である。

Fig. 2 の反射率法から求めた洗浄率 D_R と Fig. 4 の XRF 法から求めた洗浄率 D_X との関係をプロットする

(a) 60rpm

(b) 120rpm

(c) 180rpm

◆ 30°C ■ 40°C ● 50°C

Fig. 5 Relation between D_R and D_X .

(a) 60rpm

(b) 120rpm

(c) 180rpm

◆ 30°C ■ 40°C ● 50°C

Fig. 6 Relation between D_K and D_X .

と、Fig. 5-a, b, cとなる。同様に、Fig. 3の反射率法から求めた洗浄率 D_K とFig. 4のXRF法から求めた D_X の洗浄性の関係をプロットしたものをFig. 6-a, b, cに示す。これらの結果から、反射率法とXRF法で求めた洗浄率の間には、洗浄率 D_R と D_X の間では相関性はあまり良くなく、Kubelka-Munk式による洗浄率 D_K と D_X の間では良い相関性が見られた。これは、Kubelka-Munkの式で算出した K/S 値は光の吸収と散乱に関する物質の量と相関性があることから、Kubelka-Munkの式を適用して求めた洗浄率 D_K が、反射率そのものよりも汚れ量をより定量的に反映しているためと考えられる。

前報(5, 6)では、カーボンおよび粘土粒子の綿布からの洗浄性および、繊維と粒子汚れ間に働く引力に関するHamaker定数と反発力に関するゼータ電位との対応性について検討を行なっているが、このような考察における洗浄性の評価値には、定量性が必要である。本報告ではけい光X線分析法により汚れ量を測定し、算出した洗浄率が、Kubelka-Munk式から求めた洗浄率との関性が良いという結果から、Kubelka-Munk式で求

めた洗浄率は粒子汚れの洗浄性を定量的評価するのは妥当であることが分かった。

References

1. H. LANGE, *Solvent Properties of Surfactant Solutions* (K. SHINODA, ed.), Marcel Dekker Inc., New York, pp. 117-187 (1967).
2. K. DURHAM, *Proc. 2nd. Int. Cong. Surface Activity*, IV, 60 (1957).
3. T. IMAMURA and H. TOKIWA, Relations between Desposition of Ferric Oxide onto Various Fabrics and Their Potential Energies in Aqueous Solutions of Sodium Tripolyphosphate and Sodium Chloride, *J. Chem. Soc. Japan*, 2177-2183 (1972).
4. Y. YONEYAMA, The Behavior of Zeolite in a Detergent Solution, *Tenside Detergents*, Vol. 19, 197-204 (1982).
5. M. AKASE, A. DOBASHI, T. TSUNODA, Preparation of Artificially Particle Soiled Clothes and Washing Conditions for Evaluation of Detergency, *J. Jpn Res. Assn. Text. End-uses*, Vol. 42, 595-600 (2001).
6. M. AKASE, A. DOBASHI, T. TSUNODA, Y. YONEYAMA, *J. Jpn Res. Assn. Text. End-uses* (Contributing) (2000).