Application of Laser Induced Fluorescence Spectroscopy to Evaluation of Adhesion Soil in Woven Fabrics

ISHIZAWA Hiroaki*, TANAKA Takeshi, KANAI Hiroyuki, NISHIMATSU Toyonori, TOBA Eiji

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda-shi, Nagano 386-8567, Japan

Received 27 September 2005; accepted for publication 23 May 2006

Abstract

Laser Induced Fluorescence (LIF) method is one of the fluorescence analysis methods that are very excellent methods as one of the quantitative analysis of the material of a small amount. This paper describes a new evaluation method of adhesion soil in woven fabrics by using LIF Spectroscopy. LIF spectra were measured by a developed measuring system. There are a peculiar absorption peak and luminescence peak in the molecule. In this research, we used artificial sweat and artificial lipid as model soil of sample. Then we used cotton cloth, cupro cloth, rayon cloth as standard cloth of sample. Fluorescence intensity of each sample was measured, and the quantitative evaluation of the model soil was done based on fluorescence intensity. This paper also describes the grasp of the distribution situation of the model soil in two dimensions.

Key Words: Laser induced fluorescence, Quantitative analysis, Two dimensional distribution of model soil

レーザ誘起蛍光分光法の繊維製品付着汚れ評価への適用

石澤広明*, 田中健之, 金井博幸, 西松豊典, 鳥羽栄治

1. まえがき

繊維製品の製造工程では、製布部門および縫製部門などの検査工程において、製品が規格に適合しているかを測定・管理し、最終製品の品質保証ができていないかを確認する。多岐にわたる検査工程の項目のひとつに物理的欠陥である汚れや異物の混入といった検査項目がある。

また、市場への出荷後に使用される繊維製品は多種多様な汚れが付着することで製品の外観を損ね、品質・機能の低下を招くため、個人使用や産業用途を含め、特に医療現場での繊維製品クリーニング再使用においては高い清潔性が求められる。ここで洗濯洗剤の洗浄性や繊維製品の防汚性の評価においては、十分な測定精度、速度を有する汚れの計測・評価方法が欠かせない。

従来、このような検査工程では、熟練者の目視検査が最も効率的な手法とされてきたが、労働力の確保が困難になる一方で、高効率化や目視での検出が困難な多様な欠陥検出の必要性といった高度化への対応が急がれている。

レーザ誘起蛍光分光分析 (LIF) は、レーザ光を試料に照射することで、試料を構成している分子が発する蛍光を高感

度に検出する。この方法によれば蛍光波長に基づき分子の定性分析が可能であり、蛍光強度から分子濃度に関する情報を非破壊で得ることができる[1, 2]。LIF計測システムでは、これまでに綿布に付着させた人工汗および人工脂質のLIFスペクトルを測定し、その特徴を基に付着させた汚れの定性および定量分析の可能性を見出している[3]。さらに、反応染料を用いた実験で染色布の測色の可能性を見出している[4]。本研究では前提条件として、繊維組織や染料の違いによる測定への影響を避けるためにこれらの条件は一定とし、綿に加えてレーヨンおよびキュプラにおけるLIF法適用の可能性を検討した。また、検反過程を考慮し、平面状態の織物に付着した汚れの二次元的定量分析についても検討した。

2. 実験方法

2.1 LIF計測システム

本研究のLIF計測システムの構成写真をFig. 1に示す。また、測定装置および仕様は既報[4]と同様のものを用いた。光源にはNd:YAGレーザ (HOYA Continuum, Minilite I) の第

* 連絡先: 信州大学繊維学部 386-8567 長野県上田市常田3-15-1, E-mail: zawa@giptc.shinshu-u.ac.jp, Tel/Fax: +81-268-21-5400

Fig. 1 Spectrum measurement equipment.

三高調波（波長355 nm，パルス幅3-5 ns，繰り返し10 Hz）を用いた。照射光はレーザ伝送用光ファイバ（三菱電線，石英製）を経てビーム径6 mm程度で試料表面に入射する。試料ホルダー部では，試料に対して45度の方向からレーザ光を照射し，垂直の方向から誘起蛍光を光ファイバーにより集光する構造となっている。誘起蛍光は，反射光カットフィルタ（SHARP L360）を経てCCD分光検出器（浜松フォトニクス，PMA-11）により分光される。蛍光を効率よく集光するために光ファイババンドル（1.5 m×15本，クラッド径0.2 mm，NA0.2）を用いた。受光側のバンドル端面（スポット径4 mm）は試料より14 mmの距離に設置した。LIFスペクトルは，パルスレーザ光の照射時間と分光検出器のシャッターが開くタイミングを同期させて測定した。なお，検出器の制御，データ解析等はパーソナルコンピュータ上で管理し，スペクトル計測の際にはモニタリングしながら計測が可能である。測定条件は，積算回数：10回（測定時間1秒／1カ所），測定箇所：5カ所／試料とした。

2.2 実験試料

本研究の実験試料として，染色堅ろう度試験用添付白布（JIS L0803）に規定されているレーヨン白布・キュプラ白布を用いた。そして，3.4節に示す付着汚れの2次元分布画像取得試験では同様の綿白布を用いた。この試料の糸番手，織密度，目付けおよび組成をTable 1に示す。汚れ付着織物のモデル試料として，それぞれの白布に人工汗液もしくは，人工脂質を付着させたものを使用した。人工汗液は，汗に対する染色堅ろう度試験方法（JIS L0848）に準じて調製した。本実験では，人工汗液を[酸性:アルカリ性=1:1]の割合で混合し，任意の濃度に調製したものを人工汗汚れ溶液として用いた。人工脂質は（財）洗濯科学協会による湿式人工汚染布の汚れ成分に準じて調製して用いた。作製した人工汗液および人工脂質の組成は既報[4]と同様とした。任意の濃度の汚れ溶液

Table 1 Composition of standard cloth.

Sample cloth	
cotton (Kanakan)	
Yarn count	warp 20tex weft 16tex
Weave density	warp 141number/5cm weft 135number/5cm
Area density	100g/m ²
rayon (Taffeta)	
Yarn count	warp 13tex weft 13tex
Weave density	warp 175number/5cm weft 109number/5cm
Area density	75g/m ²
cupro (Taffeta)	
Yarn count	warp 6.7tex weft 8.3tex
Weave density	warp 278number/5cm weft 176number/5cm
Area density	65g/m ²

に試料白布を浸漬させ自然乾燥後，汚れ付着試料として用いた。試料の汚れ付着前後の重量変化から，付着汚れ量を求め重量%として算出し，蛍光強度に対する参照値として用いた。実験室環境は（室温:25°C，50 %RH，試料乾燥時間：24時間以上）で，重量測定には電子天秤（sartorius CP225D：秤量精度10 μg）を使用した。

2.3 LIFスペクトルの解析

LIFスペクトルの特徴量として蛍光の面積強度を用いて，参照値である汚れ付着量（重量%）と比較検討し，定量評価を試みた。Fig. 2に蛍光の面積強度を求めるための波形分離例を示す。汚れ成分のみのLIFスペクトル面積強度は，汚れ

Fig. 2 Curve fitting of cotton cloth with artificial sweat soil.

- (a) Original LIF spectrum with artificial sweat (wide line).
- (b) Synthesized spectrum (narrow line).
- (c) Standard white cloth.
- (d) Extracted spectrum of adhered sweat.

Table 2 Parameters of Asymmetric Gaussian wave of LIF spectrum.

Material/(Model Soil)	Center Wave Length (nm)	Height	Left Width (nm)	Right Width (nm)
cotton/(sweat+lipid)	446	0.48	87	188
rayon/(sweat)	426	0.24	56	194
rayon/(lipid)	429	0.64	56	168
cupro/(sweat)	420	0.27	52	205
cupro/(lipid)	420	0.75	52	211

付着試料のLIFスペクトル(a)を、それぞれ非対称ガウシアン曲線で近似した汚れ成分のみのLIFスペクトル(d)と欠損のない白布の蛍光スペクトル(c)において、白布のLIFスペクトルのパラメータはTable 2に示す通り固定し、汚れスペクトルのパラメータを可変とする波形分離処理を行い、線形結合で近似することにより求めた。この解析は波形解析ソフトウェア(島津製作所 Hyper IR for the FTIR 8000PC series)を用い、対象波長範囲は360–760 nm、白布のスペクトルと付着物のスペクトル(パラメータ可変)を合成し、この合成スペクトル(b)と汚れ付着試料の実測LIFスペクトルとの誤差が0.1 %以下となった時点で処理を終了した。なお、波形分離の結果得られた汚れ成分スペクトルのピーク位置および形状からの汚れ成分の定性評価の可能性は前報で見出されている[3, 4]。

3. 実験結果および検討

3.1 汚れ成分の蛍光特性

本研究で調製した人工汗および人工脂質を分光蛍光光度計(島津製作所 RF-5300 (PC) S)により、蛍光特性を測定したところ、それぞれ440 nmおよび410 nmを中心波長としたブロードな蛍光を確認した。それぞれの蛍光スペクトルから人工汗成分中のL-ヒスチジン塩酸塩一水和物のみが440 nmをピークとする蛍光を発することが報告されている。また、人工脂質成分中のオレイン酸およびトリオレインが410 nm付近をピークとする蛍光を発することが報告されている[4]。なお、励起光波長は355 nmである[3]。

以上のことから、本研究でモデル汚れとして用いる汗および脂質の汚れ成分はそれぞれ異なる蛍光特性を示すので、定性および定量評価が可能であると考えられる。

3.2 定性評価

Fig. 3からFig. 6にLIFシステムにより得られた試料のLIFスペクトルを示す。ここで凡例は布に付着した汚れ量(重量%)を表しており、付着した汚れ量に対応してLIFスペクトル強度も変化している。しかしながら、このLIFスペクトル

は汚れ成分のスペクトルと布成分のスペクトルが重ね合わされたものであり、汚れ成分の定性的な評価にあたっては波形分離処理によってそれぞれのスペクトルに分離する処理が必要となる。既報[3, 4]において見出されている汚れ成分の定性的な評価は、本実験においても同様の手法を用いた結果、スペクトルのピーク位置および形状から再現性を得たことから、LIF法の汎用性を確認できた。

しかしながら、複数の汚れ成分の混合物質をそれぞれ固有の物質として同定する解析手法の開発は、本計測法の適用範囲拡大において今後の重要課題である。

Fig. 4 LIF spectrum of sweat soil adhesion on cupro cloth.

Fig. 5 LIF spectrum of lipid soil adhesion on rayon cloth.

Fig. 3 LIF spectrum of sweat soil adhesion on rayon cloth.

Fig. 6 LIF spectrum of lipid soil adhesion on cupro cloth.

3.3 定量評価

Fig. 7からFig. 10にLIFスペクトルの波形分離処理によって算出した面積強度と、汚れ付着量との関係を示す。それぞれの図において測定点および誤差棒は、一試料について5箇所の測定点で測定されたLIFスペクトルにより算出された平均値および標準偏差を示す。面積強度と人工汗汚れ付着量および人工脂質汚れ付着量との間には、相関係数で0.96–0.99、無相関検定で全て p 値が0.01を下回る高度に有意な相関関係があることが判明した。このことからLIFスペクトルの面積強度から汚れ成分の定量評価が可能であると考えられる。ここで結果から、人工汗汚れでは対数的比例関係を見出すことができる[5]。八木らの既報[5]によると、液相中の蛍光物質の蛍光強度は物質の濃度に対数的に比例する(式.1)。本研究では人工汗液組成成分でも(式.1)に沿った対数的比例関係を得ているが、人工脂質汚れでは直線関係が得られた。人工脂質成分には溶媒としてヘキサンを用いており、試料布作成の際に布および脂質成分に影響を与えた可能性や脂質成分の酸化による影響(蛍光は酸素分子濃度により定量的に消光する)などの原因が考えられるが、統計的手法による解析法も含め現在検討中である。また、Fig. 7からFig. 10において測定値のばらつきおよび標準偏差の大きさから測定精度に欠けていることは明白である。これらはレーザー光による汚れ成分の分解、面積強度算出の際の誤差のばらつき、そして試料調製の際の汚れ付着分布のばらつきが考えられる。これらの問題点に対し、最適な励起波長の選択、面積強度計算の規格化、布における付着汚れ分布の測定を検討し、高精度な検量線を求めることが必要である。

以上より、既報[4]の綿に加えて、レーヨンおよびキュプラでもLIFスペクトルの波形分離処理によって、汗および脂質汚れの定量測定の可能性が得られた。

$$p = klbe(1 - 10^{-acd}) \quad (1)$$

p : 蛍光強度 k : 比例常数

I : キュベットへ入射する励起光の強度

b : キュベットと受光部との間にある間隙の広さ(面積)

e : 2次フィルターの材料によって決まる常数

c : 検体濃度

a : c/d の次元における比吸光係数

d : キュベットにおける光路の長さ

Fig. 7 Relation between the amount of sweat soil adhesion and area intensity in rayon.

Fig. 8 Relation between the amount of sweat soil adhesion and area intensity in cupro.

Fig. 9 Relation between the amount of lipid soil and area intensity in rayon.

Fig. 10 Relation between the amount of lipid soil and area intensity in cupro.

3.4 付着汚れ分布の二次元表示

本研究において、ここまでの検討結果から参照値である汚れの重量測定法および実験方法に着目し、新たな手法として誘起光源であるレーザー光を試料上で走査し、布における付着汚れの分布状況を二次元画像として表示する実験を試みた。LIF計測システムの構成および試料作製法は同様とし、9 cm × 6 cmの大きさの綿織物に人工汗汚れを付着させた試料布上を、レーザスポット径(6 mm)に依存して測定ポイント各1ポ

イントを6 mm四方とし、全150ポイントにレーザ光を走査しながら試料に照射し、各測定ポイントでのLIFスペクトルを得た (Fig. 11)。さらに、得られたLIFスペクトルに波形分離処理を行い各測定ポイントにおける汚れ成分スペクトルの面積強度を求めた。Fig. 12に実験結果を示す。Fig. 12は、縦線および横線の交点が各測定ポイントの中心点と一致する面積強度の等高線グラフである。この実験結果は1枚の試料布において、汚れの付着に大きなばらつきがあることを明瞭に表しており、従来のように試料布1枚につき任意の5ポイントを測定点とする測定法では標準偏差が大きくなることを裏付けている。ここでは汚れ付着量を、白布重量と汚れ付着試料重量との差から汚れの付着量を実重量 (mg) として算出した。Fig. 12に示す結果の妥当性を検討するため、測定した9cm×6cmの試料布を1.2cm×6cmの大きさで7枚の試料片に切り分けた。それぞれの試料片の重量を測定し、計算によって汚れ付着量を求め、一方でそれぞれの試料片に相当する部分の面積強度の和を求め、汚れ付着量と面積強度との関係をプロットしFig. 13に示す。Fig. 13より、これらの間には相関係数0.89という高度に有意な相関関係があることが判明した。

以上より、試料上にレーザ光を走査させることによる、付着汚れ分布の二次元表示の妥当性が示された。今後、等高線による表示ではなく各測定箇所のスペクトル情報を二次元プロットすることで、LIF計測システムによる迅速な定性画像

Fig. 11 Laser light scanning image on sample cloth.

Fig. 12 Two dimension contour line chart of soil adhesion on cotton cloth (Explanatory notes is area intensity (a.u.)).

Fig. 13 Relation between the amount of sweat dirt adhesion and area intensity of soil adhesion on cotton cloth.

および定量画像計測が可能であると考えられる。

しかしながら、分解能の向上、参照値である付着物の重量測定法、安定性などが今後の検討課題である。

4. 結 論

本研究では、製布工程における物理的欠点の汚れや異物などの品質計測へのレーザ誘起蛍光分光分析の適用について基礎的検討を加えた。得られた結論は次の通りである。

- (1) 綿だけでなくレーヨンおよびキュプラ素材においても波形分離処理による付着汚れ成分のスペクトル抽出は可能である。
- (2) LIFスペクトル測定および波形分離処理により、汗や脂質汚れ成分の定性分析と実用的定量測定の再現性を得た。
- (3) 光源のレーザ光を試料上で走査しながらLIFスペクトル計測を行い画像化することで、試料上の物質付着状況の定性および定量的な把握が可能であり、分解能の向上次第では微量物質の付着位置判定の可能性があることが判明した。
- (4) LIF計測法は迅速かつ非破壊で多様な項目を計測可能であり、実用性を備えている。

以上のように、製布工程における汚れや異物の混入などの検査項目へのLIF計測法の適用に可能性を見出すことができた。計測システムの安定性、定性・定量可能な成分の拡大およびレーザ走査装置との融合が検討課題である。

今回の実験では織組織ならびに染料の条件は一定としているため、今後はこれら織組織と染料が測定に与える影響を考慮した測定の必要性がある。加えて、検量線モデルの高精度化のため、PLS回帰分析による波形解析を現在行っている。

なお、本研究は文部科学省21COEプログラムの助成を受けた。

References

- [1] Takeuchi A, Saito Y, Kanoh M, Kawahara DT, Nomura A, Ishizawa H, Matsuzawa T (2002) Applied Engineering in Agriculture, **18**, 128–133
- [2] Ishizawa H, Saito Y, Amemiya T, Amemiya K (2002) Journal of the Japanese Society of Agricultural Machinery, **64**, 89–94
- [3] Miki T, Ishizawa H, Nishimatsu T, Matsumoto Y, Toba E (2004) IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2250–2253
- [4] Yamamoto T, Ishizawa H, Miki T, Kanai H, Nishimatsu T, Matsumoto Y, Toba E (2005) J Text Mach Soc Japan, **58**, T31–T37
- [5] Yagi K (1989) “Keikou”, pp43–98, Nankoudou, Tokyo