

赤外全反射吸収測定法（ATR 法）による簡易混用率試験について

瀧 美沙子*、石井 純子*、中山 清貴*、伊藤 茂行*

Simple Testing Method for Quantitative Analysis of Fiber Mixtures by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectrometry Method (ATR Method)

Misako TAKI*, Junko ISHII*, Kiyotaka NAKAYAMA* and Sigeyuki ITO*

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

For quantitative analysis of fiber mixtures of cotton and polyester, we usually use the JIS-regulated sulfuric acid method (JIS method). However, this method involves troublesome procedures and takes a long time. To solve this problem, we investigated a simple, quick and safe testing method: the attenuated total reflection Fourier transform infrared spectrometry method (ATR method). The relationship between peak intensity ratio and weight ratio of cotton and polyester showed a good correlation.

1. 緒 言

関税分類では、二以上の紡織用繊維から成るものは、構成する紡織用繊維のうち最大の重量を占めるもののみから成る物品とみなしてその所属が決定される。

例えば、綿とポリエステル混紡の軍手については、綿が最大重量を占める場合は綿製のものとして、税番第 6116.92 号（WTO 協定税率 7.4%）、ポリエステルが最大重量を占める場合は合成繊維製のものとして、税番第 6116.93 号（WTO 協定税率 5.3%）に分類される。綿製のものか合成繊維製のものかによって税率に大きな格差があり、税関分析によって確認する必要がある。

現在、繊維の混用率試験は、日本工業規格 JIS L 1030-2 に規定された溶解法で行われている。綿とポリエステルの混紡繊維の場合、70%硫酸により綿を溶解し、残留したポリエステルの重量を測定する方法を用いるが¹⁾、硫酸という危険な溶媒を使用すること及び鑑別を行うまでに時間を要すること等の問題点がある。

そこで本研究では、赤外全反射吸収測定法（ATR 法）を用いた、安全で迅速簡便な綿とポリエステルの混用率試験について検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料

標準試料：綿糸（市販品）

ポリエステル糸（市販品）

測定試料：綿およびポリエステル混紡の軍手 2 種（輸入品）

2. 2 装置及び測定条件

フーリエ変換赤外分光分析装置：

Spectrum One Universal ATR Accessory（パーキン・エルマー社製）

分解能：4 cm⁻¹

積算回数：64 回

冷凍粉碎機：JFC-3000（吉田製作所製）

2. 3 混用率の測定

2. 3. 1 試料の粉末化

標準試料の綿糸及びポリエステル糸を 0.5–1cm 程度に裁断し、冷凍粉碎機を用いて粉末化した。

2. 3. 2 標準試料の赤外吸収スペクトルの測定及びピーク強度比の算出

粉末化した綿及びポリエステルの 105℃で乾燥した後、絶乾重量による綿の重量割合が、30%、40%、50%、60%及び 65%となるように混合し、それぞれ ATR 法を用いて赤外吸収スペクトルの測定を 20 回ずつ行った。

ピーク強度比の算出の際、特性ピークとして 664 cm⁻¹（綿由来）及び 723 cm⁻¹（ポリエステル由来）を選択した。

測定したスペクトルから、Fig.1 に示したようにベースラインを引き、各ピークの頂点からベースラインまでの長さを計測し、その比（664 cm⁻¹/723 cm⁻¹）をピーク強度比とした。

* 神戸税関業務部 〒650-0041 神戸市中央区新港町 12-1

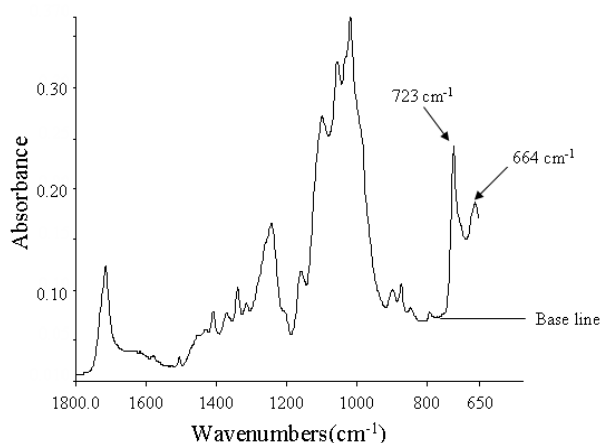


Fig.1 Infrared spectrum of fiber mixture of cotton and polyester

2. 3. 3 検量線の作成

標準試料のピーク強度比の 20 回の平均値を用い、ピーク強度比と絶対重量による重量比（綿／ポリエステル）より、検量線の作成を行った。

2. 3. 4 測定試料（軍手）の赤外吸収スペクトルの測定及びピーク強度比の算出

軍手の繊維をほぐし、標準試料と同様に 0.5–1 cm 程度に裁断し、粉末化した。粉末化した試料を 105℃で乾燥した後、ATR 法により赤外吸収スペクトルを測定し、綿とポリエステルのピーク強度比を算出した。

2. 3. 5 軍手の混用率試験

上記により作成した検量線を用いて、ピーク強度比の 20 回の平均値から綿及びポリエステルの混用率を算出し、JIS に規定された硫酸法（JIS 法）による混用率の結果と比較した。

3. 結果及び考察

3. 1 混用率試験

3. 1. 1 赤外吸収スペクトルの繰り返し精度及び検量線の作成

ATR 法を用いて測定した赤外吸収スペクトルを用いて定量を行う際には、試料を ATR 結晶に押し付けたときの密着具合の差がピーク強度比に影響を与えるため、赤外吸収スペクトル測定の際にピークの強度を一定にすることにより、密着具合を合わせることも重要である²⁾。

そこで今回は、1017 cm⁻¹のピークの吸光度が 0.4 程度になるように押し付け強度を調整し、赤外吸収スペクトルの測定を行った。

5 種類の混合割合の標準試料について、算出したピーク強度比の結果を Table 1 に示した。変動係数は、4–9%であったが、20 回程度の平均値を用いることで、誤差による影響を小さくできると考えられる。

綿とポリエステルの絶対重量による重量比（綿/ポリエステル）とピーク強度比から作成した検量線を Fig.2 に示した。相関係数 R²は、0.9994 と良好な相関関係を示した。

Table 1 Repeatability of intensity ratio(664 cm⁻¹/723 cm⁻¹) for each weight ratio of cotton/polyester

	Weight ratio of cotton/polyester (Content ratio of cotton)				
	0.426 (30%)	0.667 40%	1.00 50%	1.50 60%	1.86 65%
1	0.226	0.312	0.427	0.565	0.665
2	0.254	0.325	0.444	0.615	0.613
3	0.289	0.289	0.324	0.572	0.697
4	0.227	0.295	0.411	0.602	0.624
5	0.234	0.314	0.395	0.582	0.634
6	0.317	0.317	0.423	0.569	0.631
7	0.227	0.317	0.443	0.587	0.651
8	0.229	0.297	0.396	0.537	0.639
9	0.250	0.335	0.442	0.518	0.642
10	0.233	0.304	0.413	0.563	0.611
11	0.250	0.331	0.412	0.579	0.656
12	0.243	0.307	0.428	0.520	0.624
13	0.236	0.325	0.367	0.520	0.637
14	0.248	0.318	0.396	0.491	0.715
15	0.226	0.293	0.402	0.565	0.583
16	0.247	0.288	0.346	0.539	0.707
17	0.240	0.308	0.374	0.560	0.692
18	0.250	0.311	0.444	0.536	0.690
19	0.243	0.327	0.440	0.538	0.642
20	0.260	0.307	0.375	0.573	0.582
Mean	0.246	0.311	0.405	0.556	0.647
S.D.	0.0222	0.0139	0.0342	0.0311	0.0380
C.V.	9.0%	4.5%	8.4%	5.6%	5.9%

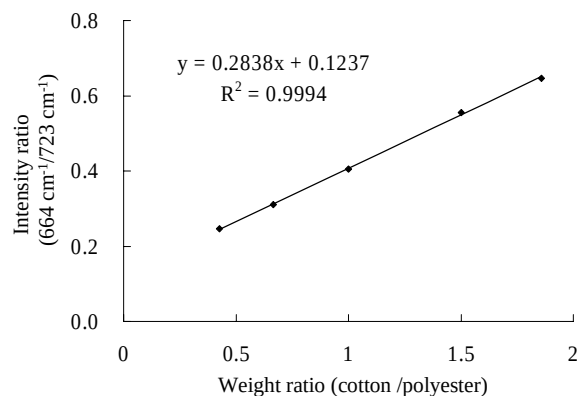


Fig.2 Relationship between peak intensity ratio and weight ratio of cotton and polyester

3. 1. 2 ATR 法による軍手の混用率試験

綿及びポリエステル混紡の軍手 2 種について、ATR 法及び JIS 法により測定した綿の絶対混用率を、それぞれ Table2 に示した。ATR 法と JIS 法との誤差率は 8.1%及び 1.1%となった。

誤差の原因としては、標準試料として使用した綿及びポリエステルと軍手に使用されている綿及びポリエステルは異なっており、それぞれの赤外吸収スペクトルのわずかな差が影響していることが考えられる。

Table 2 Quantitative results of cotton content (dry base)

	JIS Method(%) ①	ATR Method(%) ②	Difference(%) (②-①) × 100/①
Sample A	55.9	60.4	8.1
Sample B	54.4	55.0	1.1

4. 要 約

綿とポリエステル混用繊維について、ATR 法を用いて赤外吸収スペクトルを測定し、それぞれの特性ピークの強度比から混用率試験を試みた。ATR 法を用いて繊維製品の赤外吸収スペクトルを測定する場合には、製品そのままでは表面の繊維のみのスペクトルしか得られず、製品全体を反映したものとならない可能性がある。これを避けるため、赤外吸収スペクトル測定前に、凍結粉碎により、繊維を粉末化した。

綿とポリエステルのピーク強度比と重量比は、良好な相関関係を示したが、ATR 法を用いて 2 種類の軍手（綿及びポリエステル混紡のもの）について混用率試験を行い、JIS 法による結果と比較したところ、誤差があることが分かった。誤差の原因として、標準試料と軍手の原料が違うことが考えられる。

今後、簡易法として ATR 法を利用するためには、繊維製品を構成する綿及びポリエステルの種類の違いによる誤差についても検討する必要がある。

文 献

- 1) JIS L 1030-2, 繊維製品の混用率試験方法—第 2 部：繊維混用率（2005）
- 2) 土淵 毅：FTIR TALK LETTER vol.2, 「ATR の注意点（その 2）」（2004），島津製作所