

報 文

配合建染め染料のペーパークロマトグラフによる分離

阿 部 邦 夫

配合建染め染料を還元状態でペーパークロマトグラフ法で展開した場合、展開スポットが接近した成分染料の R_f 値の間には相互に影響が認められる。特に R_f 値が下位の成分染料の濃度変化が、上位の成分染料の R_f 値におよぼす影響が大きく、下位染料の影響を受けた上位染料の R_f 値は単独同濃度の時より大きく、全上下染料と同じ濃度の時の R_t 値に近い値を示す。又同じ染料が配合されている場合でも、その組成比が極端に違う場合は展開スポットが重なり合ってしまうため分離同定が難しい。

1 緒 言

建染め染料を還元状態でペーパークロマトグラフによって展開する場合、それが分配クロマトグラフ的性質が強いほど R_f 値は染料濃度に影響されないもので、多成分染料よりなる場合にも各染料は、単一染料の時と同様の行動を取り得るため、配合建染め染料でも各成分染料の分離、同定がペーパークロマトグラフによっても容易になされるわけであるが、実際上は R_f 値が染料濃度に影響される等吸着クロマトグラフ的性質が強く認められる。一般に吸着クロマトグラフの場合には、ある溶質の吸着は共存する他の溶質の影響を受け互に吸着を妨害されるが、2 種以上の染料が配合された建染の染料をペーパークロマトグラフで展開した場合でも、 R_f 値におよぼす各成分染料の相互の影響が予測されるわけである。この点について知見を得ておくことは、輸入建染め染料と国産建染め染料の競合の認定にペーパークロマトグラフ法を採用している税関分析に於て大切な事項と考えられるので筆者はこの問題について実験、検討して見た。

実験の結果からも、展開スポットが接近しているような染料の R_f 値には相互の影響が認められ、単一同濃度の時と R_f 値が異なってくるので、配合建染の染料の成分染料をペーパークロマトグラフ法で分離、同定を行う場合この点について十分留意しておく必要があることが知られた。

2 実 験

次の 5 種の市販染料から、実験目的に適したものを選り一定比率の配合染料を調製した。

C・159825 Vat Green	1 Thren Brill・Green B
C・159700 Vat Orange	9 Thren Gold・Orange eG
C・169015 Vat Brown	3 Thren Brown R
C・169025 Vat Orange	15 Thren Gold・Orange 3G
C・169800 Vat Blue	4 Thren Blue RSN

調製試料分散水溶液を東洋ろ紙 No.50(20×40)にスポット、窒素ガスで十分空気を除去した展開シリンドー中で次の展開剤を用ひ、上昇法によって展開した。

1) 展開剤

ハイドロサルファイト	2 g
濃アンモニア水	5 ml
ピリジン	15ml
蒸留水	30ml

3 実験結果および考察

ペーパークロマトグラフによつて、建染め染料のリユエコ塩を展開する場合、染料濃度によって R_f 値が変わってくるが、Fig.1 のように R_f 値の差の大きい染料が配合されている場合は、下位の染料濃度を高めても上位染料の R_f 値には影響が現れず、各成分染料の濃度および展開条件が同じであれば単一の時と同じ R_f 値を示した。

* 神戸税関分析室 神戸市生田区加納町

配合建染め染料のペーパークロマトグラフによる分離

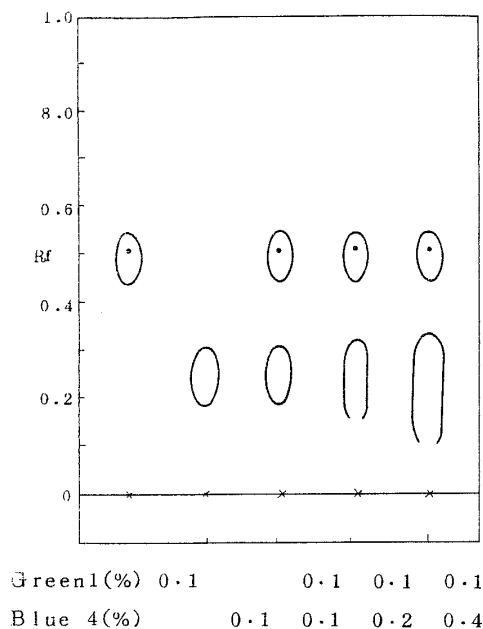


Fig. 1 Separation of Blend Vatdye (1)

両染料の展開スポットの上端と下端が接近するような Rf 値を示す染料を配合した場合、Rf 値が上位の染料濃度を一定とし、下位染料の染料濃度を変えるとクロマトグラフは Fig. 2 のようになり、下位染料の Rf 値は濃度が高くなると漸次大きくなるが、上位染料の方も下位

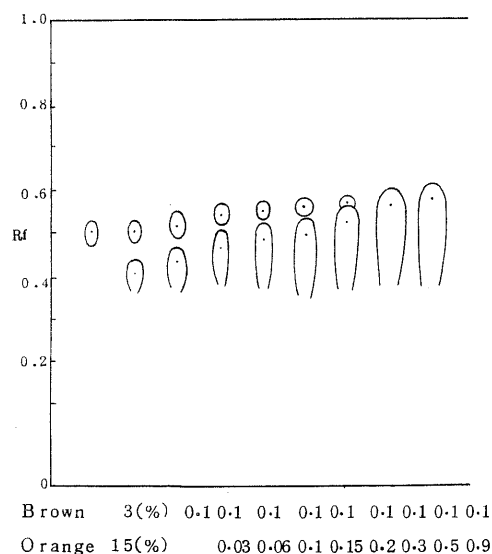


Fig. 2 Separation of Blend Vat Dye ()

染料の濃度が小さい間は Rf 値に変化は見られないが、下位染料濃度が高くなると影響が現れ、上位染料の Rf 値も大きくなっている。下位染料の濃度がさらに高くなると Rf 値の変化も大きくなり、両染料の展開スポットは漸次接近し、遂には両染料は完全に重なって分離しない。

同じ染料の組合せで下位染料濃度を一定とし、上位染料濃度を变化させた場合は Fig. 3 のようになり、上位染料は濃度が高くなるにしたがって、Rf 値も大きくなるので両染料の展開スポットの間隔はしだいに広がり、下位染料は上位染料の影響を受けないので一定の Rf 値を示している。

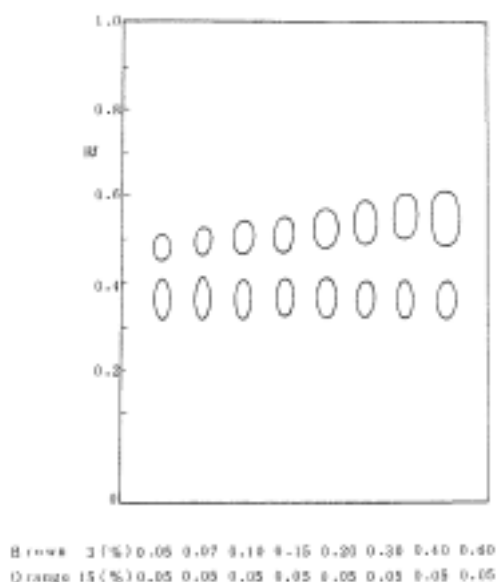


Fig. 3 Separation of Blend Vat Dye ()

Fig. 4 はさらに Rf 値の近似した染料を配合した場合である。染料の配合割合に近い間は両染料の展開スポットは重なって分離されないが、一方の濃度が高いほど展開スポットはずれてくる。この場合濃度の高い染料の Rf 値の方が当然大きくなるが、濃度の低い方の染料の Rf 値も単独の時より大きくなっている。

これらの実験例から、ペーパークロマトグラフによって配合建染め染料の分離、同定を行う場合、Fig. 1 のように Rf 値の差の大きい染料が配合されているものについては問題はないが、Fig. 2-4 のような配合染料では、

各染料成分の Rf 値はその濃度だけでなく、他の染料成分によっても影響を受けることが知られる。特に Fig.2 3 から明かなように Rf 値の接近した染料が配合されている場合は、Rf 値が下位の染料の上位染料に対する濃

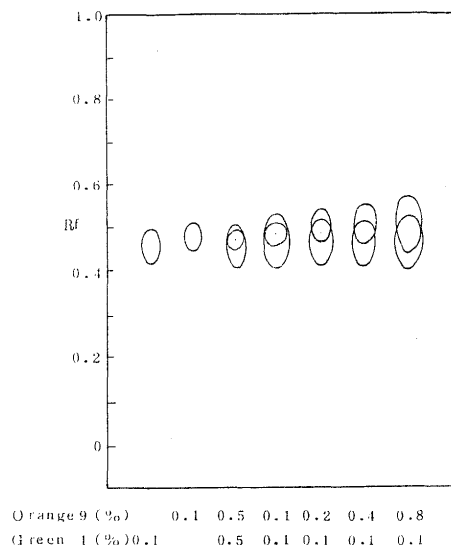


Fig.4

度比と Rf 値の濃度による変動の強弱が染料相互の分離の上に大きな影響を有し、同じ染料が配合されている場合でも下位染料の含有率が小さい間は両染料の分離、同定も容易であるが、含有率が大きい時は少成分の上位染料の分離、同定に必要な試料濃度も高くなり、そのために当然下位の主成分染料濃度も一層高くなるので Rf 値

もまた大きくなり、両染料の分離も難しくなってくる。実験例の Vat Orange15 と Vat Brown3 を配合した場合、Orange の含有率が 80%以上になると Brown は Orange の展開スポットの上部先端に重なり分離しなくなるので Brown を同定することは不可能になる。Orange の含有率が 80%以下の場合も Brown の Rf 値は Orange を含めた濃度と同じ濃度の時の Brown の Rf 値に近似した値を示すようである。このことは単位長当り吸着量を M, 吸着剤恒数を A, 溶質恒数を a とすると Brown3 の吸着量 Q_B については

$$Q_B = M A \frac{a^B c_B}{1 + \sum_{B.O} a \cdot c}$$

なる定性的な関係が成立つものと考えられる。(Table)。

又 Fig.4 のように濃度が同じであれば Rf 値もほとんど近似した値を示す染料が同比率で配合されている場合は両染料は分離しないので同定が困難であるが、一方の染料濃度が高い場合はその染料の Rf 値は大きくなり上位に分離してくるので同定が可能となってくる。

以上のように建染め染料リユコ塩のペーパークロマトグラフに際して、Rf 値が濃度により変るだけでなく、配合建染め染料の場合は近接した Rf 値を有する染料、特に近接した下位染料の影響を受けるため、標準染料との比較試験に際しては対称標準品の濃度について留意せねばならないが、Rf 値が濃度により変化する性質を利用して上位染料の濃度を高めることにより下位染料の分離、同定を可能にすることも出来る。

Table Variation of Rf Values with Reciprocal Action of Dyes

Vat Orangel15 (%)	Vat Brown 3 (%)	Rf Value of Vat Brown 3	Vat Brown 3 (%)	Rf Value of Vat Brown 3
0.04	0.10	0.50	0.15	0.51
0.10	0.10	0.54	0.20	0.54
0.20	0.10	0.56	0.30	0.55
0.30	0.10	0.57	0.40	0.57

4 お わ り に

ペーパークロマトグラフによる配合建染め染料の分離に於ける問題点について検討した結果、国産建染め染料と輸入建染め染料の比較同定に際して十分留意せねばな

らないいくつかの点が明らかとなった。

本実験にあたり御指導、御便宜を賜った神戸税関波来谷鑑査部長、増田、宇治橋、田平各分析官および嶋田枝官の各氏に深謝します。

文 献

- 1) 阿部邦夫：本誌 2,7 (1966)

Sepration by paper Chromatography of Blended Vat Dye

Kunio Abe

(Kobe Customs Laboratory,Kano - Cho,Ikuta - Ku,Kobe City)

Blended vat dyes,being reduced state.Were developped by paper chromatography method , and the reciprocal effects of developed spots which came out near each other have been proved.

Especially the change in concentration of the dye having lower Rf value has a great influence on Rf value of another dye,and the Rf value of the latter under the affection by the former was greater compared to the Rf value investigated alone and in the same concentration ; it showed close Rf value as the concentration of whole dyes did.

It is hard to separate and to distinguish the blended dyes since developed spots come together;if the ratio of dyes blended are extremely different although they are like .

(Received May 31,1966)