

ノート

溶性バンダイクブラウンと酸性染料からなる皮革用染料の分析

達家清明, 森智嘉子, 橋本達夫*

1 緒 言

皮革の染色に供される‘Lumin Brown’という名称の染料がある。この染料は溶性バンダイクブラウンと酸性染料との混合物であって、輸入染料の系統的分類試験法¹⁾に従って分析すると酸性染料に分類されることがとなり、税表分類上問題がある。この染料の性状、分析方法について若干検討したので報告する。

2 実 験

2・1 試 料

用いた試料は分析依頼のあった BASF 社の Lumin G, GR, GT, M 及び R の 5 種の染料と BASF ジャパン株式会社から提供された Vandyke Brown の計 6 試料である。

2・2 装 置

日立デジタルビーム分光光度計 624 型

日立赤外分光光度計 215 型

染料の抽出装置 : JIS K 6350 ゴム製品分析方法, 図 3 に示すコットル形抽出装置。

3 結果及び考察

3・1 ペーパーカロマトグラフィー

図 1 に示すとおり溶性バンダイクブラウンは原点にとどまり酸性染料との分配係数の差は極めて大きい。酸性染料はいずれも混色である。

3・2 溶性バンダイクブラウンの含有量

抽出装置によりエチルアルコールを用いて 16~32 時間抽出すると Lumin Brown 各染料中の酸性染料はいずれも殆ど完全に抽出される。Vandyke Brown は殆ど抽出されず、その減量は 2.5% である。Lumin Brown GT 以外のものの残渣は黒色の不定形の細粒状物と白色の小粒状結晶との混合物であるが、Lumin Brown GT は黒色のもののみである。この黒色のものの色調、形

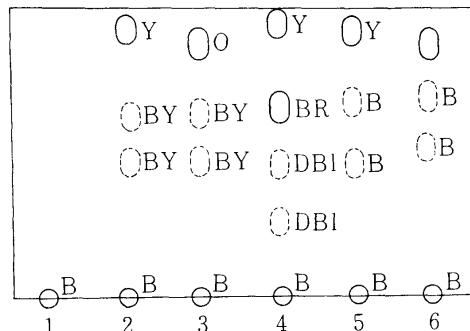


Fig. 1 Paper chromatograph of soluble vandyke brown and Lumin brown dyes.

1 Soluble vandyke brown

2 Lumin brown G

3 " " GR

4 " " GT

5 " " M

6 " " R

Paper : Toyo filter paper No.50

Developer : Pyridine, n-butyl alcohol, H₂O,

NH₄OH (10 : 8 : 8 : 2 %)

○ : clear spot, ◎ : faint spot.

Y : yellow, O : orange, B : brown, BR : brownish red, BY : brownish yellow, DBI : dark blue.

* 大阪税關輸入部分析室 552 大阪市港区築港 4-10-3

Table 1 Analytical Results

Sample	Residue of ethyl alcohol extraction (%)	Ash of residue (%)	Composition (%), Dry base		
			Soluble vandyke brown	Acid dye	Other (Inorganic salt)
Vandyke Brown	97.5	27.7	100	0	0
Lumin brown G	58.0	41.7	48.0	42.0	10.0
" " GR	59.4	38.7	51.7	40.6	7.7
" " GT	48.7	27.7	49.9	51.3	-1.2*
" " M	58.4	36.7	52.4	41.6	6.0
" " R	44.3	49.8	31.5	55.7	12.8

* See text

状及び赤外線吸収スペクトルは、比較品として用いた Vandyke Brown と同じである。アルコール抽出残渣の灰分量と Vandyke Brown のアルコール抽出による減量から、次式により溶性バンダイクブラウンの含有量を求めた。

$$V = \frac{100 - A}{0.723 \times 97.5} \times E$$

V : 染料中の溶性バンダイクブラウン含有量 (%)
(絶乾)。

A : アルコール抽出残渣中の灰分 (%)

E : アルコール抽出残渣の量 (%)

アルコール抽出物を酸性染料の量とし、全体から溶性バンダイクブラウンと酸性染料を差引いた残りを無機塩とした。結果を表 1 に示す。Lumin Brown GT については無機塩が 0 % となるべきところが -1.2% となっているのは実験誤差によるものと考えられる。

溶性バンダイクブラウンの含有量は 40 ~ 50% で、 Lumin Brown GT を除くと酸性染料よりもいずれも多い。Lumin Brown GT はほぼ等量の混合物である。

3・3 可視吸収スペクトル

図 2 に示すとおり、Vandyke Brown は 350 ~ 800nm の領域において極大を有せず、紫外部に近づくに従って次第にその強度を増す双曲線形の吸収を示す。 Lumin Brown 各染料の吸収スペクトルは、Vandyke Brown の上に重なったものとなっている。

3・4 赤外線吸収スペクトル

Vandyke Brown 及びその水溶液の塩酸々性沈殿物の赤外線吸収スペクトルを図 3 に示す。Lumin Brown 各染料の塩酸酸性沈殿物を洗滌、乾燥したものは Van-

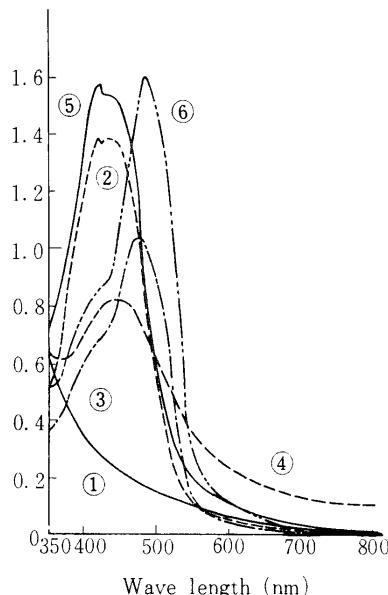


Fig. 2 Absorption spectra of soluble vandyke brown and Lumin brown dyes.

Soluble vandyke brown

Lumin brown G

" " GR

" " GT

" " M

" " R

Concentration : 5mg / 100ml water

dyke Brown の酸性沈殿物と同じスペクトルを示し、同定に有効である。これらのスペクトルは中国産のフミン酸のアルカリ可溶分及びアルカリ可溶、塩酸不溶分のスペクトルとほぼ同じである。

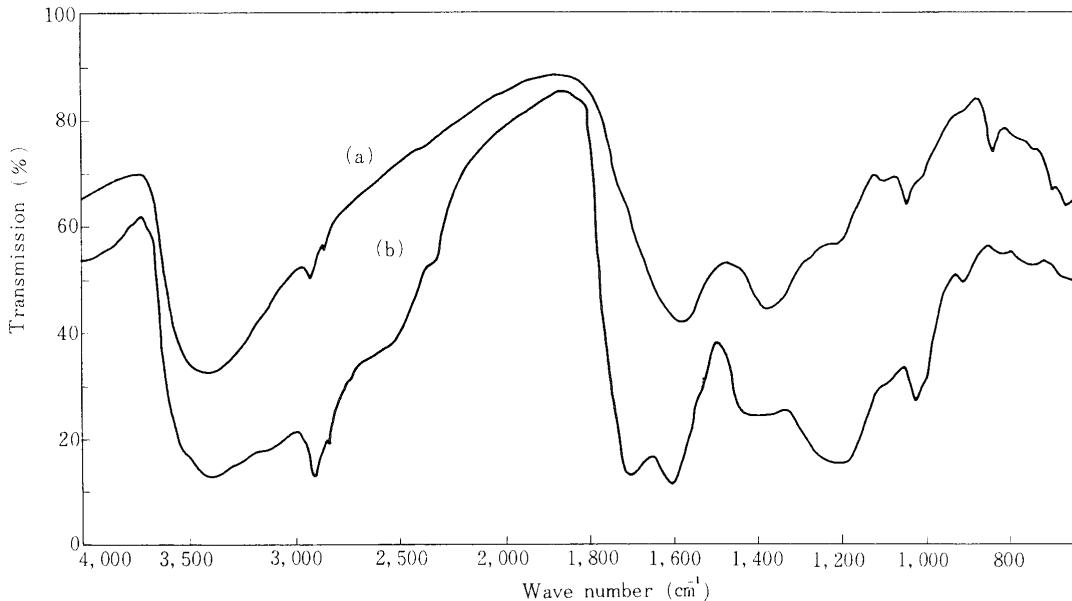


Fig.3 Infrared spectra of soluble vandyke brown (KBr disk)

(a): Original specimen

(b): Acid precipitate (2N - HCl)

輸入染料の系統的分類試験法¹⁾に従って Lumin Brown の分析を行うと、色素沈澱試験において褐色の沈澱を生じるので、この沈澱の赤外線吸収スペクトルから同定を、その量から含有の多少を知ることができる。

Vandyke Brown は Colour Index に CI Natural Brown 8 として記載され、英國規格もあるが、天然品から作ったものであるので、どの程度品位が一定であるか問題である。先に述べた定量法、酸性沈澱の量からの定量法、或は又酸性染料を完全に除いた抽出残渣についての比色定量法のいずれを行なうにしても、添加された溶性バンダイクブラウンと同じものがない場合問題が

残る。

4 ま と め

染料の分析に先だって少量の試料を試験管に取り、メチルアルコールと共に煮沸、溶解した染料を除去する。この操作を 4 ~ 5 回くり返して黒色の沈澱が残留する場合は、その沈澱について溶性バンダイクブラウンの同定試験を行う。その含有量は熱エチルアルコール連続抽出残渣とその灰分量及び溶性バンダイクブラウンの灰分量から求めることができる。

文 献

1) 阿部邦夫、成松亮輔、葉山良子：本誌，No. 5，1 (1967).

Detection of Soluble Vandyke Brown in Leather Dyes

Kiyoaki TATSUKA, Chikako MORI, Tatsuo HASHIMOTO*

* Osaka Customs Laboratory ,

10 - 3, Chikko 4 - chome, Minato - ku, Osaka - shi, 552 Japan.

Various Lumin brown , water soluble dyes for leather , are mixtures of soluble vandyke brown and acid dyes. Soluble vandyke brown can be detected by the infrared spectra of acid precipitate from the dye solution, or, of the residue of hot methanol extraction. The Content of soluble vandyke brown were caluculated from the following equation.

$$V = \frac{100 - A}{0.723 \times 97.5} \times E$$

where :

V= percent of soluble vandyke brown

A= percent of ash of residue obtained by hot alcohol extraction.

E= percent of residne obtained by hot alcohol extraction.

The content of soluble vandyke brown were 40 ~ 50 percent.

- Recieved Sept. 28, 1979 -