

ノート

輸入染料の系統的分類試験法

可溶性染料

阿部邦夫, 成松亮輔, 葉山良子

§ 1 緒 言

税関分析の対称品目中染料等は比較的通常な分析品目といえる。税関における染料関係の分析には

1. 輸入税表適用のための分類試験
2. 輸入建染め染料中からの特掲建染め染料色素成分の検出, 同定試験
3. 反応性染料のセルロース繊維との反応染色性確認およびコールド型反応性とホット型反応性の区別
4. 一般染料の同定試験
5. 濃度比較試験

等があるが, 最も広く行なわれるのは輸入税表適用のための分類試験である。一般に染料の分類法にはアゾ, アントラキノン, トリフォエニールメタン, フタロシアニン系等のように染料分子の発色団, 色原体等にもとづく化学構造上の分類と, 直接染料, 酸性染料, 塩基染料等のように, その用途, 染色法等による分類があるが, 輸入税表上の分類は後者の用途, 染色法にもとづく分類法にしたがっている。

この税表分類にしたがって輸入染料を系統的に分類する試験法の必要から, 税関分析においても「染料試験法(案)」が検討され, 従来これを参考として分類試験が行なわれてきた。しかしながら, その後より高級な染料の開発により製造が中止され市場より姿を消した染料や新たな系統の染料として Inthion 染料のようなブンテ塩基を持ったポリ縮合性染料, Alcian 染料, Rap-idamin 染料のような特殊なフタロシアニン系のイングレイン染料, あるいは Calcobond 染料のように酸

性で反応染色を行う反応性染料等の出現によって, 旧試験法にいくつかの不合理が認められるようになったため, 筆者等は新染料も加えた新たな輸入染料の系統的分類試験法の検討を試みた。

検討にあたっては, 税関分析として最も重要な確実性と迅速性を第一とし, できるだけ煩雑な試験法を避け簡略な方法を念頭に, 旧「染料試験法(案)」の各試験法を基本とした。また, できるだけ多品目の銘柄を用いるようにしたが, 何分に用途, 染色法による分類では同種染料に分類される中に化学構造的には多種類のものが含まれ, 新種染料では未だ市販銘柄数が少なくて, その性質も十分知ることができないので, 今後さらに改良すべき点が出てくるのではないかと考えている。

方法として筆者等も旧「染料試験法(案)」に準じて水溶性染料と不溶性染料に大別, 各々について系統的に分類試験を試みたので本稿では水溶性染料の系統的分類試験法について報告する。

§ 2 試 験 法

2 - 1 器具および装置

200ml ピーカ

逆流冷却管付フラスコ

二次元展開可能簡易ペーパークロマト装置

白金線

試験管, 搅拌棒その他一般実験用小器具

2 - 2 試 薬

1. ナフトール AS5%アルカリ溶液(使用に際して調

* 神戸税関分析室 神戸市生田区加納町6丁目

製する)

2. 塩化第一錫塩酸溶液

塩化第一錫 100g を濃塩酸 100ml および水 50ml に溶解, 金属錫の小片を加え密栓試薬瓶中に保存。

3. タンニン試薬

局方タンニン 10g および酢酸ナトリウム 10g を 200ml の水に溶解, 長期保存の場合は 1 滴の フェノールを添加する。

4. 弗化クローム試薬

弗化クローム 10g および酢酸ナトリウム 5g を 100ml の水に溶解。

5. 1%, 5% 水酸化ナトリウム溶液

6. 5:100 希塩酸溶液

7. 1:100 希アンモニア水

8. 0.5% 炭酸ナトリウム溶液

9. 0.5% 塩化アンモン溶液

10. % 酢酸鉛溶液

11. 20% ピリジン水溶液

12. 水飽和 n-ブチルアルコール

13. 1:100 希蟻酸溶液

14. 亜硝酸ナトリウム, ナトリウムハイドロサルファイト, 過酸化水素水, アルミニン酸ナトリウム, 硫酸アルミニウム, 重炭酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム, 重クロム酸ナトリウム, 硫酸銅, 硼砂, ジメチルホルムアミド, エチルアルコール。

15. 染色試験用糸または布

木綿糸(1~2g)

羊毛糸(1~2g)

クローミング羊毛糸

3% 重クローム酸ナトリウム溶液中で羊毛糸を 1 時間煮沸し水洗したもの。

混紡布

木綿を基地とし, 羊毛, 絹のほかにナイロン, アセテート, ポリエステル等の合成繊維を経糸として各 1cm巾に織込んだもの。

2.3 実験に用いた染料の種類

輸入染料の実績および国産染料より次の種類を用いた。

1. 直接染料

2. 酸性染料

3. 酸性媒染染料

4. 酸性金属錯塩染料

5. 塩基性染料

6. 塩基性媒染染料

7. フトール染料ソルト

8. 可溶性硫化染料

9. 可溶性建染め染料

10. 水溶性ラビット染料

11. 可溶性媒染染料

12. 水溶性酸化染料

13. ポリ縮合性染料 (Inthion 染料)

14. フタロシアニン系イングレイン染料 (Alcian 染料, Rapidamine 染料)

15. 反応性染料

アルカリ反応型セルロース反応性染料 (コールド型およびホット型)

酸性反応型セルロース反応性染料 (Calco-bond 染料)

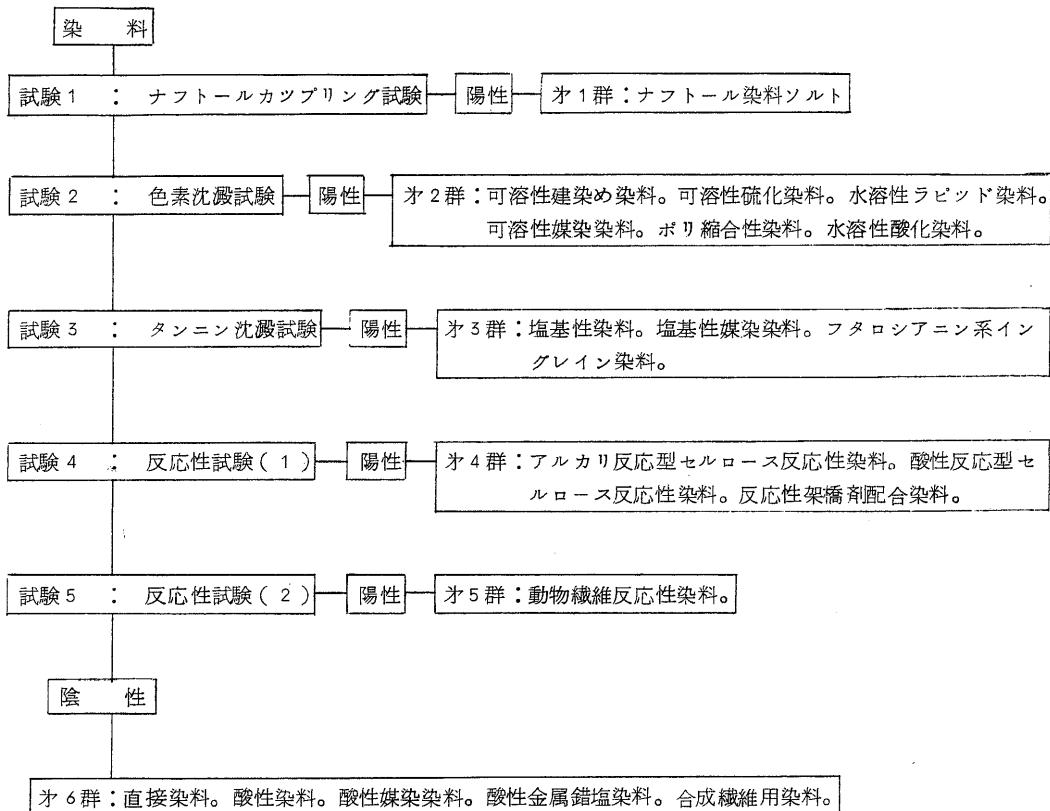
動物繊維反応性染料

16. 反応性架橋剤配合染料 (Basazol 染料)

17. 合成繊維用染料

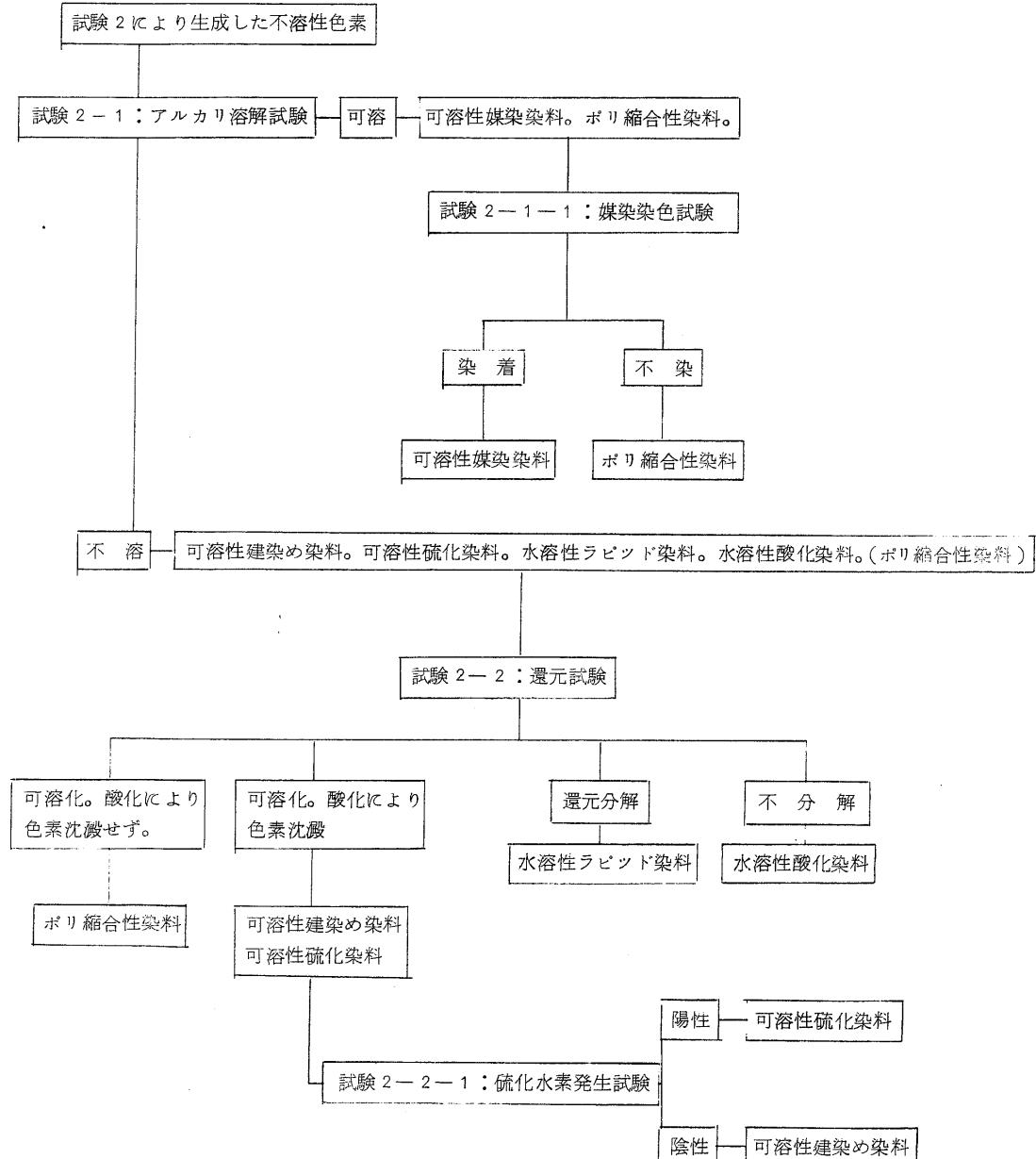
2 - 4 分 類 試 験

染料を次の試験により 6 群に大別し、さらに各群に必要な細分類試験を行う。



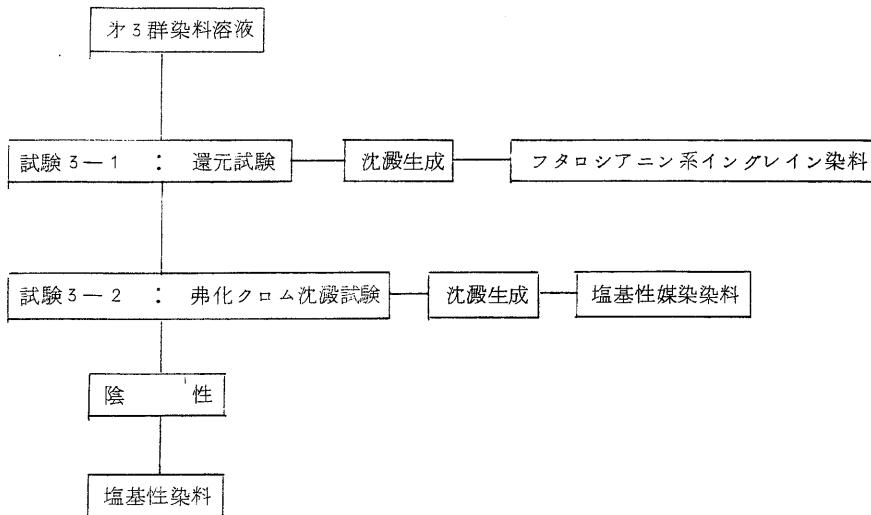
第2群細分類試験

試験2で生成した不溶性色素について、順次次の細分類試験を行う。



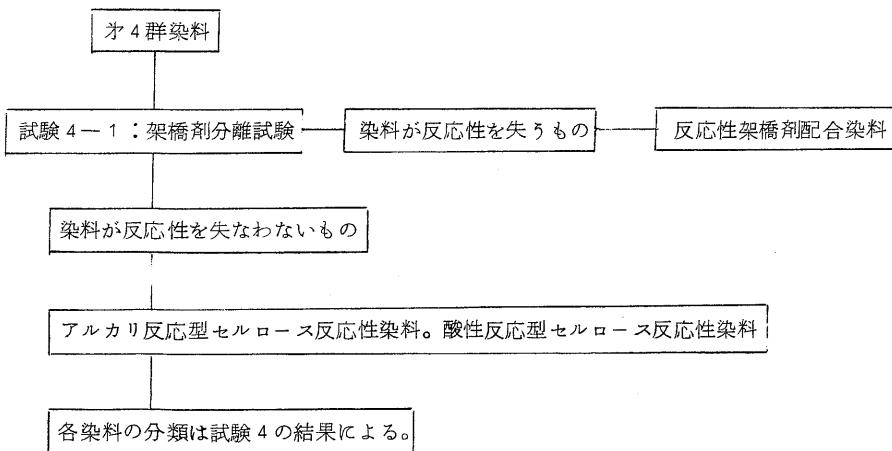
第3群細分類試験

新たな染料溶液について、次の細分類試験を行う。



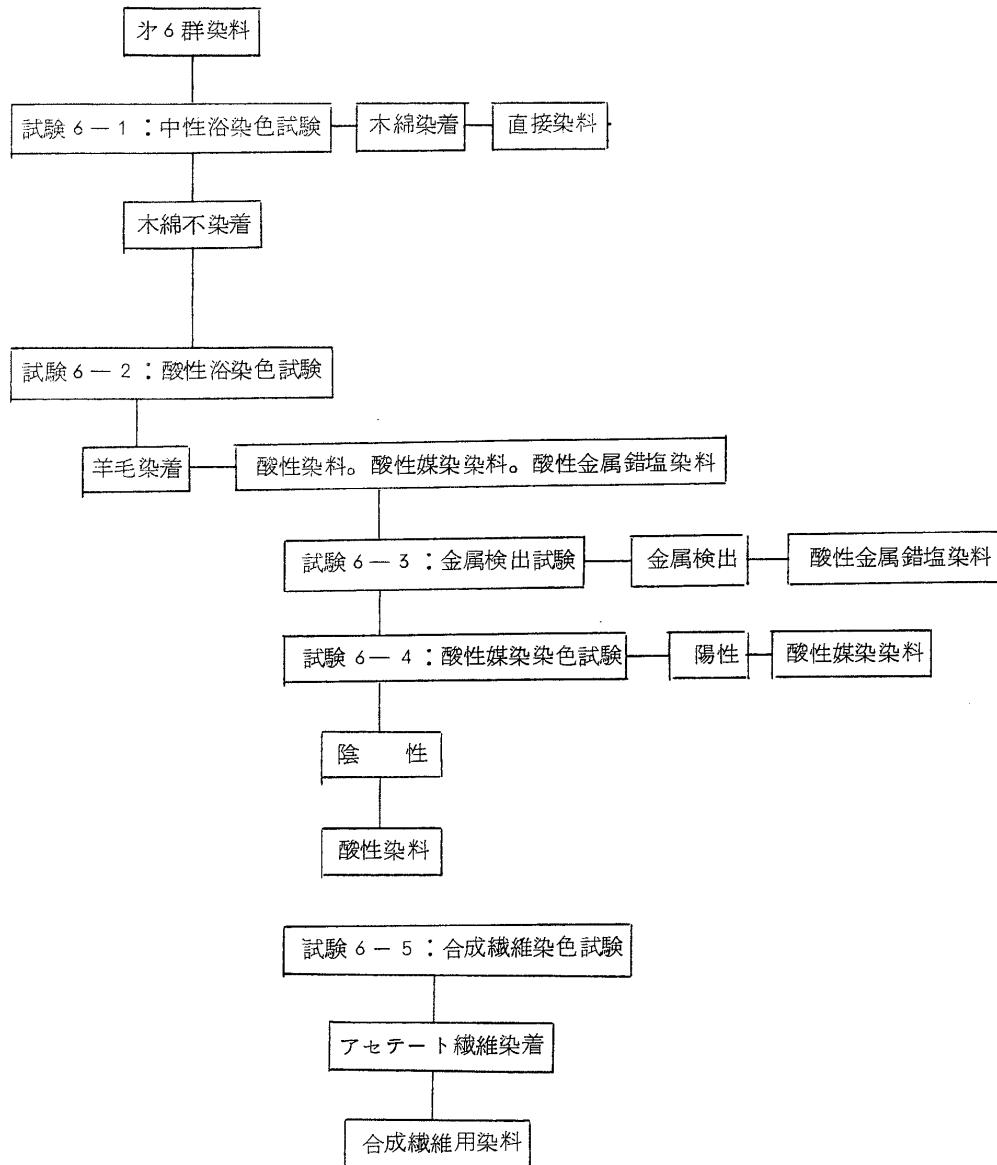
第4群細分類試験

試験4によってセルロースとの反応染着性が認められたときは、反応性架橋剤配合染料を区別するため次の試験を行う。



第6群細分類試験

第6群染料の細分類は主として染色試験による。



2-5 各試験法解説

試験1：ナフトールカップリング試験

ナフトールASアルカリ溶液に染料溶液を加えたときナフトール染料ソルトであれば直ちにカップリングして不溶性顔料色素を生成し、沈澱する。

試験2：色素沈澱試験

約0.5%染料溶液100mlに5:100希塩酸10ml

を加え煮沸する。2~3分間煮沸しても変化の認められないときは、さらに亜硝酸ナトリウムの小粒を添加する。このいずれかによって色素を沈澱したときは濾別して、十分水で洗滌する。沈澱した色素が水に不溶であれば、染料は第2群に属する。

この場合、染料によってはジアゾ化を受けて分解し、淡色の沈澱物を生成することがあるが、これは陰性であって、第2群に属する染料は必ず原染料と同色またはさ

らに濃色の色素を沈澱する。

試験 2 - 1 : アルカリ溶解試験

試験 2 で生成した不溶性色素の一部を試験管に採り, 5%水酸化ナトリウム溶液 5ml を加え加温する。不溶性色素が可溶性媒染染料またはポリ縮合性染料よりのものであれば, 各々フェノール基, メルカプタン基がアルカリ塩となり溶解する。

試験 2 - 2 : 還元試験

試験 2 で生成した不溶性色素をビーカに採り, 1%水酸化ナトリウム溶液約 50ml およびナトリウムハイドロサルファイト 1g を加えて加温する。

1. 不溶性色素が還元をうけ, あまり色調が変わることなく溶解した場合は, 一部を試験管に採り, 過酸化水素水の 1 滴を加えて酸化して見る。もし不溶性色素がポリ縮合性染料の不溶化に際してジサルファイト結合を形成し, ポリ縮合したものであれば, 結合が開裂してアルカリ可溶となり, 酸化するも沈澱しない。
2. 不溶性色素が還元されて溶解したら, 木綿糸を数分間浸漬して取り出し, 空気中で酸化する。還元された色素が木綿に染着し, 空気酸化により復色して不溶性となれば原染料は可溶性建染め染料または可溶性硫化染料である。
3. 不溶性色素が還元により分解して褪色し, 酸化により色素を再現しない場合の原染料は水溶性ラピッド染料である。
4. 還元によって変化が認められない場合あるいは変化が僅かで可溶化しない場合の原染料は水溶性酸化染料である。この種の染料は普通灰~黒褐色を呈し, 生成した不溶性色素も暗茶~暗褐色である。

試験 2 - 1 - 1 : 媒染染色試験

木綿糸および硫酸アルミニウム 100 重炭酸ナトリウム 20~25 の割合で溶解したものに木綿糸を浸漬

して絞ったもの, または 3%硫酸アルミニウム溶液に木綿糸を浸漬して軽く絞り, 1%アンモニア溶液に再浸漬したものをお溶性色素の希アルカリ溶液に加え, 加熱染色する。原染料水溶液を用いて同様に染色を行なってよい。媒染染料は媒染により色調が変り, また媒染剤としてアルミニウム塩以外にクロム, 錫, 鉄, ニッケル塩を用いると各々色調が違う多色性を示す。媒染染料は未媒染の木綿糸に染色しない。

試験 2 - 2 - 1 : 硫化水素発生試験

試験 2 で生成した不溶性色素を試験管に採り, 塩化第一錫塩酸溶液を 3~4ml 注加した後, 管口を瀘紙で覆い酢酸鉛溶液で湿らし, 次に煮沸するとき原染料が可溶性硫化染料であれば管口の瀘紙に黒褐色の硫化鉛の汚点が現われる。この場合煮沸が強過ると塩酸蒸気が管口の瀘紙に生じた硫化鉛を分解して褪色するので注意を要する。

試験 3 : タンニン沈澱試験

少量の染料を試験管に溶かしタンニン試薬を加えるとき, 陽性であればタンニンレーキを生成して沈澱する。

この沈澱は試験管を加熱しても溶解しない。

試験 3 - 1 : 還元試験

染料水溶液を試験 2 - 2 に準じてナトリウムハイドロサルファイトで還元すると Alcian 染料, Rapid - amine 染料のようなフタロシアニン系イングレイン染料のある種のものは可溶性基を脱離して不溶性色素を生成する。この場合生成する不溶性色素の色調は水溶液の時とならない。

試験 3 - 2 : 弗化クロム沈澱試験

染料溶液に弗化クロム試薬を加えると塩基性媒染染料であれば不溶性のクロム錯塩を沈澱する。

試験4：反応性試験(1)

試験管に染料の水，0.5%炭酸ナトリウム，0.5%塩化アンモン溶液(いずれも染料は0.5%程度)を調製し，毛細管を用いてクロマト用濾紙の下端より3cmの位置に順次3cm間隔で経1cm位のスポットをした後，120~1305分間熱処理を行ない，次に染料水溶液をさらに一ヶ所スポットして風乾。ペーパークロマト用展開槽中で，20%ピリジン水を用い約15cm上昇展開する。

1	水溶液	120~130 °C 5分間熱処理
2	0.5%炭酸ナトリウム溶液	
3	0.5%塩化アンモン溶液	
4	水溶液	

結果の判定

- ， 2.4の原点に染料の斑点が認められる場合アルカリ反応型セルロース反応性染料(コールド型)
- ， 2の原点にのみ染料の斑点が認められる場合(3の原点にも少し染料がとどまる場合もある)
アルカリ反応型セルロース反応性染料(ホット型)
反応性架橋剤配合染料
- ， 3の原点にのみ染料の斑点が認められる場合(2および1の原点にも少し染料がとどまる場合もある)
酸性反応型セルロース反応性染料
反応性架橋剤配合染料

試験4-1：架橋剤分離試験

反応性架橋剤配合染料とアルカリ反応型セルロース反応性染料(ホット型)及び酸性反応型セルロース反応性染料は試験4では区別されないので次の試験を行う。

染料水溶液を20×20cmのクロマト用濾紙の一隅に径1cmの大きさにスポットし風乾後，水飽和n-ブタノールで約15cm上昇展開する(ほとんどの染料が原点にとどまる)次に風乾後，染料の斑点上に0.5%炭酸ナ

トリウム溶液を重ねてスポットを行い，120~1305分間熱処理して，20%ピリジン水で二次元上昇展開を行う。

同じように一次展開後0.5%塩化アンモン溶液処理し，二次元展開を行う。

染料がアルカリ反応型または酸性反応型のセルロース反応性染料であれば，アルカリまたは酸熱処理後の二次展開でも染料は原点にとどまるが，反応性架橋剤配合染料の場合は一次展開で架橋剤と染料が分離するためアルカリまたは酸熱処理後の二次展開で染料は原点にとどまらず上昇移動する。

現在反応性架橋剤配合染料として市販されているBasazol染料ではリグロインと煮沸抽出することにより，染料成分と架橋剤成分を分離することができる。

試験5：反応性試験(2)

動物繊維反応性染料として市販されているもの多くはセルロース繊維に対しても反応染色性を有し，分類上はセルロース反応性を優先する。

動物繊維に対する反応性試験は次の染色試験による。染料0.5~1%溶液100mlに1:100蟻酸数滴と，羊毛糸2束を加え5分間煮沸染色後染色した羊毛糸の1束を取り出す。次に染浴に少量の炭酸ナトリウムを加えて弱アルカリ性となし，数分間煮沸を続ける。両染色物を十分水洗して絞り，逆流冷却管を付したフラスコ中でジメチルホルムアミドと煮沸する。

染料が動物繊維用反応性染料であれば，アルカリ性浴で継続して煮沸した羊毛糸の染料は脱離しないが，反応性を持たない染料では両染色物共染料が脱離してしまう。

注意 試験4.5の反応性試験は染料の反応性を直接証明するものではないので，必要ならばさらに確認試験を行う。

試験6-1：中性浴染色試験

約0.5%染料溶液100mlに硫酸ナトリウム0.5gを

加え、木綿糸 2 束を 5 分間煮沸染色する。染色物を水洗し、沸騰水で 2~3 分間処理して不完全染着染料を除いた後、染色物の 1 つを 1:100 希アソニニア水と 5 分間煮沸する。直接染料であれば木綿に良く染着し、希アソニニア水処理でも余り染料は脱離せず未処理のものとの濃度差は大きくならない。

試験 6 - 2 : 酸性浴染色試験

約 0.5% 染料溶液 100ml に 1:100 蟻酸溶液数滴を加え、羊毛糸を 5 分間煮沸染色後十分温水で洗滌する。

染料の染着が弱い場合はさらに酸の添加量を増すか、希硫酸等を使用する。

試験 6 - 3 : 金属検出試験

硼砂球試験にてクロム、コバルト、銅、ニッケルの検出を行う。

試験 6 - 4 : 酸性媒染染色試験

約 0.5% 染料溶液 100ml に 1:100 蟻酸溶液数滴を加え、ほど同量のクローミング処理羊毛糸と未処理羊毛糸を 5 分間煮沸染色する。染色物を沸騰水中に入れ 10 分間煮沸を続けて染料とクロムの固着を十分に行なった後水洗する。次に同量の 1:100 希アソニニア水の入った別々の 100ml ピーカーに各々染色物を入れて、できるだけ同じ条件で加熱煮沸にいたらしめ、2~3 分間煮沸を継続して両染色物からの染料の脱離状態を比較観察する。

両染色物から同じ速度で染料の脱離が認められれば酸性染料であり、クローミング羊毛糸から染料は脱離しない時または脱離しても未処理の羊毛糸に比較して著るしく少くない時は酸性媒染染料である。

試験 6 - 5 : 合成繊維染色試験

中性浴中で混紡布を染色するとき、合成繊維用染料であればアセテート、ナイロン繊維に良く染着する。この

染料は一般に水のほかにアルコールにも良く溶ける。

合成繊維用の水溶性染料は動物繊維にも良く染着するが、普通の酸性染料は一般にアセテート繊維に染着しないので染色試験でアセテート繊維に染着すれば合成繊維用染料の可能性がある。

アセテート繊維に染着する染料で塩基性染料に分類されるものがあるが、これは一般にもともと塩基性染料の中から特にアセテート繊維に染着するものを選出したものが多いので塩基性染料と特に区別しなかった。

§ 3 あとがき

染色性、堅牢度改良を目的とした新たな色原体の開発、あるいは合成繊維の進歩にともない新しい合成繊維の染色を目的とした染料の発明と、化学構造的に見ても非常に広範囲にわたって行く染料を簡単な試験法で分類する上には、若干の例外的な染料も現れるであろうし、また新染料の出現によって将来試験法の追加、改良も必要となってくるであろうことは十分考えられるが、現在輸入されている染料のうち水溶性染料の分類は本試験法によって系統的に行なうことができた。

おわりに本試験法の検討にあたって種々御指導を戴いた増田分析官、試料の御提供を戴いた大阪税関達家副分析官の各氏に感謝します。

(1967 年 8 月 7 日受理)

Note

Systematic Classification test
of Imported Dyes

I. Soluble Dyes

KUNIO ABE, RYOSUKE NARIMATSU,
YOSHIKO HAYAMA,
KOBE Customs Laboratory
6 Kano - cho, Ikutaku, Kobe