

ゲル内に含まれる染料の定量方法の検討

小川裕耶

生活環境学科 アパレル管理研究室

Methods for Measuring the Amount of Dye in Agar Gel

Yuka OGAWA

Department of Human Environmental Sciences, Jissen Women's University

The phenomenon of diffusing colour dyes through polymeric materials was investigated using agar gels as a model for polymeric materials. The method for quantifying the amount of dye through into the gel is measured by color difference (ΔE^*_{ab}) of the sliced gel that before colour transfer and and after colour transefer. However, this method has a few limitations such as variations in determining colour value of dark colored samples.

Therefore, we considered that more accurate quantification would be possible by creating a calibration curve for absorption spectra of melted gel. This is because the absorption spectra is measured from a single wavelength of light and the diluted samples can be used. To create the calibration curve, samples of agar gels containing a predetermined amount of dye are prepared and measure to determine their color difference and absorbance. The coefficient of determination was close to 1 for the calibration curve created from absorption spectra. It was determined that the absorbance was measured from a single wavelength of light and less affected by colour of samples. It therefore produced a more accurate calibration curve. These results indicate that for soluble materials, the amount of dye in the sample can be more accurately determined by using a calibration curve prepared from the absorption spectra.

Keywords : colour transfer (色移り), dye (染色), polymeric materials (高分子材料), agar gel (寒天ゲル), absorption spectra (吸光度)

1. 緒言

ジーンズから合皮製のソファに色が移る、またはビニル製のバッグに他の製品の色が移るなどの、濃色の染色物の色が高分子材料へ浸透・拡散する「色移り」という現象がある。この現象によって生じた汚れは物体の表面だけでなく内部にも浸透しているため、非常に落とすにくく、拭いたり洗ったりしても完全に落とすことは難しい。

色移りについての実用的な研究はこれまでも多く行われているが、本質的な視点において高分子材料の内部に染料がどのような濃度分布をもって浸透していくのかという基礎的な研究は行われていない。これは高分子材料が一般に硬いものが多く、浸透方向に一定の厚さで切り出すことが難しく、また、切り出したパーツ内の染料濃度を調べる有効な手段がないためである。

これまで行ってきた研究では、色移りにおける高分子材料の内部への色素の移動量を定量的に捉えるため、濃度の調整ができ、一定の幅で切り出すことが可能な材料である寒天ゲルを使用し、ゲルに含まれる色素の量を、分光式色彩計で測定した色彩値をもとに定量する方法で検討をしてきた^{1),2)}。

この色彩値を用いた定量方法とは、色移りがおきた試料ゲルの色彩値を測定し、染色分野で主に用いられている $L^*a^*b^*$ の各値を用いて JIS Z 8730 : 2002 で規定される (1) 式から、色差 ΔE^*_{ab} を求め、予め作成した色差 ΔE^*_{ab} と染料濃度の検量線からゲル内へ拡散した染料の量を求めるというものである。

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

しかし、色彩値を用いた定量方法では、色度 a^* 値と b^* 値が互いに影響しあうため、また染料濃度が高くなると光の反射が少なくなるために定量が難しい場合がある。

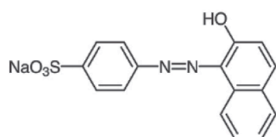
そこで、寒天ゲル中の色素濃度を測定する方法として、一般に染料溶液の濃度測定に用いられる吸光度法の利用を試みた。寒天ゲルは加温することで流動性が表れる特徴があり、吸光度セルに入れることが可能である。また、試料の寒天ゲルの染料濃度が高い場合には、試料を希釈することで測定が可能となる。

本研究では、試料の寒天ゲル中の染料濃度を染料の最大吸収波長における吸光度から定量し、既報の色彩値を用いた定量法よりも測定の精度を高めることができることを期待し、検討を行った。

2. 実験 1 - 検量線の作成 -

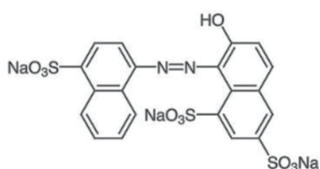
2-1. 染料およびゲルの調製

染料は分子量の異なる 3 種類の水溶性酸性染料 Acid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92（東京化成工業）を使用した。これらの染料は、分子量が異なるが、それぞれ



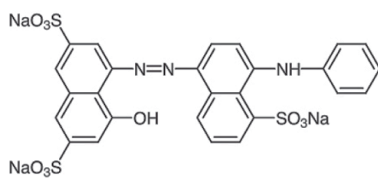
MW:350.32

図 1. Acid Orange7 の分子構造³⁾



MW:604.46

図 2. Acid Red18 の分子構造³⁾



MW:695.57

図 3. Acid Blue92 の分子構造³⁾

共通した構造を持っている。

寒天は試薬用の粉末寒天（林純薬工業）を使用した。ゲル作製時の寒天の濃度は食用の際の基準濃度を参考に検討し、常温でも崩れずに切断できる 0.66% とした。

0.66% 寒天ゲルに、所定量 0 ~ 0.5mmol/L の染料を溶解し、検量線を作成するための試料ゲルを調製した。

2-2. 検量線の作成

色彩値の測定は、厚さ 5mm に切った試料ゲルを試料台に置き、白色アクリル板を背景として試料に密着させ、測色計（CM-25d、コニカミノルタ製）に黒色の蓋を被せて、外部の光を遮光して行った。

吸光度の測定は、5mm 厚の試料ゲルを 85℃ の湯の中で湯煎にかけて溶解したものを吸光度セルに注ぎ入れ、室温で再ゲル化した後に、紫外可視分光光度計（UV-1800 100V、コニカミノルタ製）を用いて行った。なお、染料の濃度が高く、吸光度が高いために測定が困難な場合には、溶液化したゲルを吸光度が 2 以下になるように希釈をして測定した。以上の検量線における試料ゲルは 3 回調整を行い、同じ操作を行って測定をし、その結果は 3 回の測定値の平均より求めた。

2-2. 結果

着色した試料ゲルと染料を含まない試料ゲルとの色差 (ΔE^*_{ab}) または試料ゲルの吸光度 (Abs.) を縦軸とし、横軸をモル濃度として検量線を作成した。

Acid Orange7 で作成した試料について、色差をもとに作成した検量線を図 4 に、吸光度をもとに作成した検量線を図 5 に示す。Acid Orange7 の場合、吸光度は最大吸収波長の 484nm で測定した。

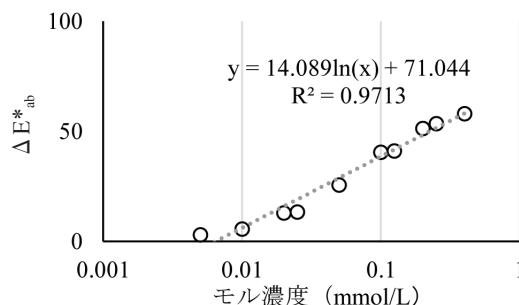


図 4. 色差 (ΔE^*_{ab}) をもとに作成した検量線

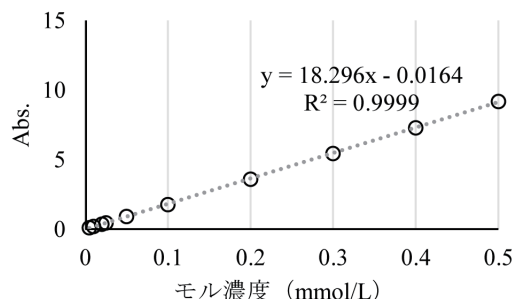


図 5. 吸光度 (Abs.) をもとに作成した検量線

いずれの検量線も染料の濃度が高くなると ΔE^*_{ab} または Abs. の値は大きくなった。図 4 の色差から作成した検量線は、図 5 の吸光度をもとにした検量線と比較すると相関性が低い値である。吸光度をもとに作成した検量線は、決定係数 R^2 が 1 に近く、「媒質の厚さ」と「入

射光束の強さ」と「透過した後の透過光束」の関係を表わす Lambert-Beer の法則^{4)*}に従った。色彩値が人間の視覚をもとにした 3 刺激値から求められるのに対し、吸光度は特定のある 1 点の波長の透過光から求められるために測定値が試料の色彩の違いによる影響を受けにくく、より精度の良い検量線を作成することができた。

Acid Orange7 と同様に Acid Red18 および Acid Blue92 についても、最大吸収波長での吸光度をもとに検量線を作成した。その結果を図 6 および図 7 に示す。ここで、Acid Red18 は波長 507nm、Acid Blue92 は波長 570nm の時の吸光度を測定した。

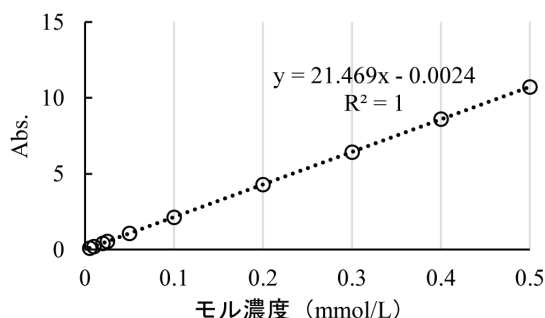


図 6. Acid Red18 の検量線

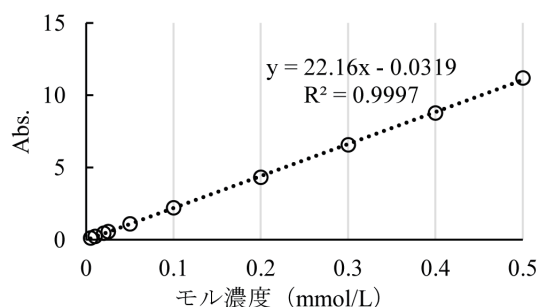


図 7. Acid Blue92 の検量線

Acid Red18 と Acid Blue92 のいずれの場合にも、 R^2 は 1 に近い数値を示し、Acid Orange7 の結果と同様に検量線を得ることができた。

3. 実験 2 - 寒天ゲルへの染料の拡散 -

3-1. 実験方法

実験 1 で得られた検量線を用いて、寒天ゲルへ拡散する染料の定量を試みた。図 8 の写真のように、直径 22mm のプラスチック管の中に濃度 0.66% の寒天ゲルを作成し、そのゲルの上に 0.5mmol/L の染料溶液を注ぎ入れたものを 25℃ に設定した空気恒温槽 (IN604W、ヤマト科学製) 内に 3 日間静置し、ゲル内へ染料を拡散させた。図 8 に示すのは、静置前と 3 日間経過後の様子である。

静置後にゲルをプラスチック管から取り出し、染料溶液とゲルの界面を起点に 5mm 毎にスライスしたものを測定試料とした。実験 1 で作成した検量線をもとに、試

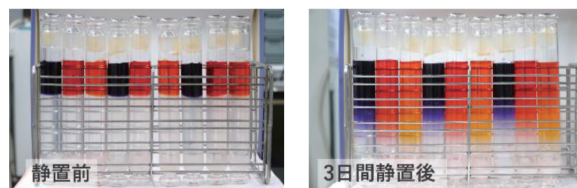


図 8. 静置前後の寒天ゲルの様子

料の色彩から、そこに含まれる染料の量を算出した。

以上のプラスチック管内での寒天ゲルと染料溶液の接触試験は、同じ条件の試料を各 3 本作成し、結果は 3 点の測定を行い、その平均より求めた。

3-2. 結果

Acid Orange7 について、色差および吸光度から作成した検量線をもとに算出したゲルに含まれる染料の量を図 9 に示す。なお、吸光度は検量線作成と同様に Acid Orange7 では波長 484nm で測定した。

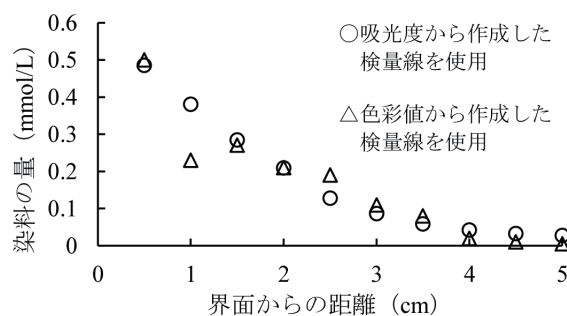


図 9. 検量線から求めたゲルに含まれる染料の量 (Acid Orange7)

ゲルに含まれる染料の量は、界面から離れるにしたがって曲線的に少なくなることがわかった。また、吸光度をもとに作成した検量線を用いた場合と、色彩値をもとに作成した検量線を用いた場合を比較すると、前者の場合には、より、ばらつきの無い滑らかな曲線性を示した。このことから、ゲル内部に拡散していく染料の定量的な測定には吸光度測定を利用することが適するとわかった。

Acid Orange7 と同様に Acid Red18 および Acid Blue92 についても、吸光度測定の結果をもとに検量線を作成し、ゲル内部へ拡散した染料の量を測定した。その結果を図 10 に示す。

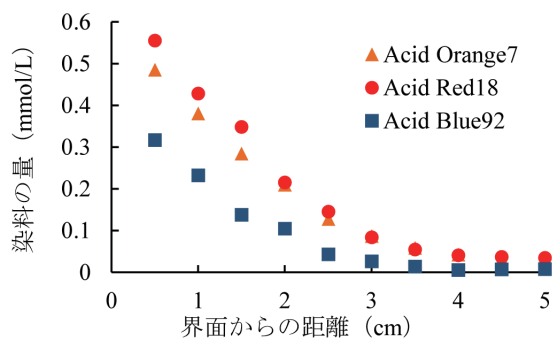


図 10. 検量線から求めたゲルに含まれる染料の量 (Acid Orange7, Acid Red18, Acid Blue92)

Acid Red18, Acid Blue92 のいずれの場合も、界面から離れるにしたがって染料の量が曲線的に減少したが、その量やゲル内部に拡散する様子は染料の種類により異なるという結果が得られた。

4. 結果

吸光度測定の結果から検量線を作成した場合には、色彩値測定の結果から検量線を作成した場合と比べて、より正確な結果が得られた。

これは、色彩値が人間の色覚に合う 3 刺激値を元にしているのに対して、吸光度はある一点の波長のみを元にしていることにより、精度の高い結果が得られたためと考えられる。

本研究の結果は、寒天以外の溶解可能な材料に対しても用いることができると考えられ、高分子材料への染料の移動について、高分子構造や染料分子の構造の違い、またそれらの相互作用などを解析するための基礎となる研究となる。今後、寒天ゲル内での染料の移動に関わる様々な因子を把握することで、実際の高分子材料で起こる色移り現象の解明に役立つと考える。

和文要旨

染色物の色が高分子材料へ浸透・拡散する「色移り」という現象について、高分子材料のモデルとして寒天ゲルを用いて、その色彩値から検量線を作成し、ゲルに含まれる染料の定量を行った。これまでの色彩値をもとに染料の量を求める方法では、染料の色彩が結果に影響を与えてしまう。そこで吸光度をもとに検量線を作成することで精度を高められると考えた。

染料の濃度が明らかな寒天ゲルを作成し、色彩値・吸光度の測定を行い、その結果から検量線を作成した。作成した検量線からゲル内に拡散した染料を定量すると、吸光度から作成した検量線を用いて定量した場合には色彩値から求めた場合と比べ、なめらかな曲線を得ることができた。また、吸光度から作成した検量線では決定係数は 1 に近い数値を示し、ゲルに含まれる染料のモル濃度は計算で求めることができた。

これは、吸光度がある 1 点の波長の透過光から求められるために、色彩の違いによる影響を受けにくく、より精度の良い検量線を作成することができたためと考えられる。結果から、溶解可能な試料の場合には、検量線の作成に吸光度を利用することで、より正確に色彩からゲルに含まれる染料の量を求めることができるとわかった。

※ Lambert-Beer の法則

Lambert の法則とは、ある濃度の呈色溶液を吸収セルに入れ、その液層を同じ厚さのいくつかの仮想的な層に分けて考えたとき、溶液が均一な場合には光が透過した時に各層で同じ割合だけ光の強さが減少するという法則である。また、Beer の法則は Lambert の法則と同様の考え方に基づき、透過光の強さが溶液濃度の増加につれて指数関数的に減少するという法則である。この 2 つの法則を併せたものが Lambert-Beer の法則と呼ばれる。この原理は、入射光が単色光である、溶液界面における反射や光度計内部の迷光などがない、溶質又は溶媒分子による散乱や懸濁物による乱反射がない、溶液濃度が変化しても溶質の化学種の溶存状態が一定で濃度変化に伴って分子の融合や会合の平衡が移動しない、という 4 つの条件を満たすときに成り立つ。

参考文献

- 1) 小川裕耶, 米山雄二: 寒天ゲル内への染料の浸透に及ぼす寒天濃度, 染料濃度および時間の影響, 材料技術, 第 40 号第 2 号 (2022)
- 2) 小川裕耶, 米山雄二: 寒天ゲル内への染料の浸透に及ぼす染料分子の大きさの影響, 材料技術, 第 40 号第 4 号 (2022)
- 3) 東京化成工業株式会社
<https://www.tcichemicals.com/JP/ja>
(入手日: 2024.08.22)
- 4) 田中誠之, 飯田芳男: “機器分析 第 4 版”, 裳華房, 18-23 (1974)