

界面活性剤による染料の変色に関する測色学的研究 (第一報)

竹 村 寿 二

§ 1 緒 言

1. 1 界面活性剤による染料の凝結

水溶性染料とイオン性界面活性剤とが水溶液中において反対の電荷をもつ場合、一定濃度の染料水溶液と、いろいろな濃度の活性剤水溶液（無色）とを等容積ずつ混合すれば、はじめ活性剤の濃度が増すに従って混合液の濁度が増し、色調は大きく変化する。その原因は主として静電的相互作用による粒子の凝結のためで、活性剤がある濃度に達すると、濁度は最大となり、しばしば短時間内に沈澱するようになる。このときの活性剤濃度を凝結値 (C. V.) という。

活性剤濃度が凝結値以上であれば沈澱はおこらず、その濃度に応じた濁度と色調をとって、ある程度安定な分散状態を保つ。

このような現象は、一般に疎水性コロイド液とイオン性界面活性剤とのあいだによく現われるもので、従来から非常に多くの研究があり¹⁻³⁾、特に染料との相互作用については、界面活性剤が染色の助剤などに用いられることから、理論的にも、応用方面からも、よく調べられている⁴⁻⁵⁾。

1. 2 この研究の目的

上述のように、界面活性剤の濃度によって、混合液中の染料の濁度と色調とが大きく変わるのであるが、その変化を色彩論的に詳しく研究された例をきかない。

著者は従来から、沃化銀コロイドと界面活性剤との相互作用について研究し、その手段の一つとして測色学的方法をとってきたが⁶⁻⁷⁾、今回これを染料の場合についても応用してみた。

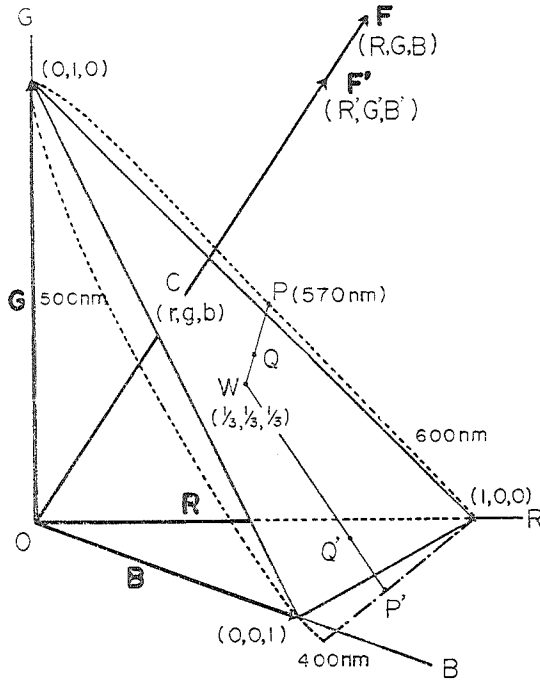
素材としては、まず Eosin Y (関東化学, 特級。以下単に Eosin と略記する) と Dodecyl-amine hydrochloride (Dodecyl ammonium chloride) (再結晶。D. A. H. と略記) との組合わせを選んだ。水溶液のなかで前者は陰性に、後者は陽性に帯電する。なお参考として、Malachite green oxalate (陽性。関東化学特級。M. G. と略記) と Sodium dodecyl sulfate (陰性。純正化学特級。S. D. S. と略記) との組合わせの場合についても、おわりに簡単に述べることにする。

1. 3 C. I. E. 表色系

C. I. E. 表色系について馴染みのない方の参考として、以下にその概要を記す。

(a) RGB 表色系 (第1図)

Grassmann の3原色原理 (G-原理) によれば, 任意の色光を $F=RR+GG+BB$ なるベクトルで表示するのが便利である。 R, G, B は3原色を直角座標の基本ベクトル (単位ベクトル) として表示したもので, 実用上の便宜から, それぞれ 700, 546, 436 nm の単色光をとってある (あとの二つは水銀灯の輝線)。座標 R, G, B を三刺激値といい, F を定める3要素である。



第1図 RGB 表色系

F と同一方向, 向きをもつ色光を $F'=R'R+G'G+B'B$ とすれば, $R:G:B=R':G':B'$ で, このとき G-原理によって F と F' の色あいと濃淡度が等しい。この2要素をあわせて色度という。また F, F' の絶対値がそれぞれの明度に比例する (色の3要素)。

つぎに R, G, B の各先端 $(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$ 3点を含む単位平面 (第1象限では正三角形) と F との交点 $C(r, g, b)$ は, F, F' などの共通な色度を代表するので色度点という。色度座標 (r, g, b) の間に $r+g+b=1$ が成立するので,

$$\frac{r}{R} = \frac{g}{G} = \frac{b}{B} = \frac{1}{R+G+B} = \frac{1}{S} \quad (S: \text{刺激和}) \quad \therefore r = \frac{R}{S}, \quad g = \frac{G}{S}, \quad b = \frac{B}{S} = 1 - (r+g)$$

として色度座標を求めることができる。 r と g を両軸にとった直角座標平面で色度を示したものを色度図という。

つぎに方向が異なる (したがって色度が異なる) 二つの色光 F_1 と F_2 との混合色光 $F=$

$F_1 + F_2$ の色度点 C は、 F_1, F_2 の色度点 C_1, C_2 を結ぶ線分を内分し、明度の大きいほうに近づく。

(b) スペクトル軌跡 (第1図)

波長 400~700 nm (可視部) の各単色光の色度点を連ねた曲線をスペクトル軌跡 (Spectrum-locus) といい、第1図の点線で示してある。(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1) の3点は当然 700, 546, 436 nm に該当するが、それ以外はすべて第1象限の外にでている。これは R, G, B のいずれかが負量となるためで、例えば B が負量となる 570 nm 単色光 F_p (色度点 P) は3原色の正量混合で合成することができず、 $F_p + BB = RR + GG$ であることを示す。3原色以外の単色光およびこれに近い濃い色光はみなこのような負量混合となる。

つぎに白色光の色度点を白色点 (Neutral point) という。等エネルギー白色光の白色点 W の色度座標が $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ となるように R, G, B の明度を定めてある。線分 PW 上の色度点 Q は 570 nm 単色光と白色光との混合色光の色度点で、 Q が W に近づくほど淡色となる。それで Q 点の色度のうち、その色あいを P 単色光の波長 570nm (純黄) で表わして主波長 (λ_d) といい、その濃淡度は $\overline{WQ} : \overline{WP}$ で表わして (刺激) 純度という。単色光の純度は1で最も濃く、白色光の純度は0で純白である。

第1図に示すごとく、スペクトル軌跡は馬蹄型に内側に湾曲していることと、すべての実在色は単色光の混合されたものであることから、その色度点はみな軌跡の内側に含まれる。また軌跡の両端を結ぶ線分 (図の鎖線) を純紫軌跡 (Purple boundary) と称し、これを底辺とし、 W を頂点とする三角形内の色度点は、すべてスペクトル単色光にはない紫色を表わす。それで例えば図の色度点 Q' の純度は $\overline{Q'W} : \overline{P'W}$ であるが、色あいは $\overline{P'W}$ の延長線とスペクトル軌跡との交点の単色光 (Q' の補色) で表わして、補色主波長 (λ_c) という。

(c) XYZ 表色系

上記のように、単色光およびそれに近い色光が3原色の負量混合であることは理論的にもしるくないし、実用上にも不便であるから、改めて新しく3原色 X, Y, Z を導入し、すべての実在色が3原色の正量混合となるようにしたものを XYZ 表色系という。そのためにはスペクトル軌跡を内部に含む正三角形を第1象限につくることが必要で、当然 X, Y, Z は軌跡の外側にでる実在しない虚色となる。特に X と Z とは明度を0とし、 Y の明度を単位にとるように定めれば、 $F = XX + YY + ZZ$ なる色光の明度は Y のみで示される。溶液の透過光の色光であれば、 Y は視感度透過率 (Luminous transmittance) に等しい。

そのほかは、ほぼ RGB 表色系と同じで、色度座標 (x, y, z) については、

$$x + y + z = 1, \quad x = \frac{X}{S}, \quad y = \frac{Y}{S}, \quad z = \frac{Z}{S} = 1 - (x + y), \quad (S = X + Y + Z)$$

が成立する。

第5図は XYZ 表色系における色度図で、スペクトル軌跡と純紫軌跡が図示されている。この研究ではすべて、試料水溶液に C 標準光 (青空の色を含む平均日光に近い人工白色光で、白色点の色度は $x=0.31006, y=0.31616$) を透過したときの色光を、島津製ダブルビーム UV-200 と記録計 U-125MU を使用して得られた分光透過率曲線から、30選択分割波長法によって、表色積分器を用いて算出した X, Y, Z について論じてある。

§ 2 測定と考察

2. 1 D. A. H. による Eosin の変色

以下濃度はすべて1リットル混合水溶液中のモル数で示すものとする。Eosin の濃度は0.2 mMで一定とし、D. A. H. の濃度は第1表左欄のごとくとする。No. は試料番号である。両液を混合してから5 min 後における結果を第1表および第2図の色度線Ⅱに白マルで示す。傍の数字は試料番号である。D. A. H. の凝結値は0.47 mM (No. 7) に近く、明度は2.51%と最も濁る。混合後26 hr で上澄み部分が5 mm できた。もしEosin の濃度を1 mM とすれば、D. A. H. の凝結値は1.9 mM (No. 9) となり、即時に沈殿する。すなわちEosin 濃度が5倍となればD. A. H. の凝結値もまた4~5倍となる。

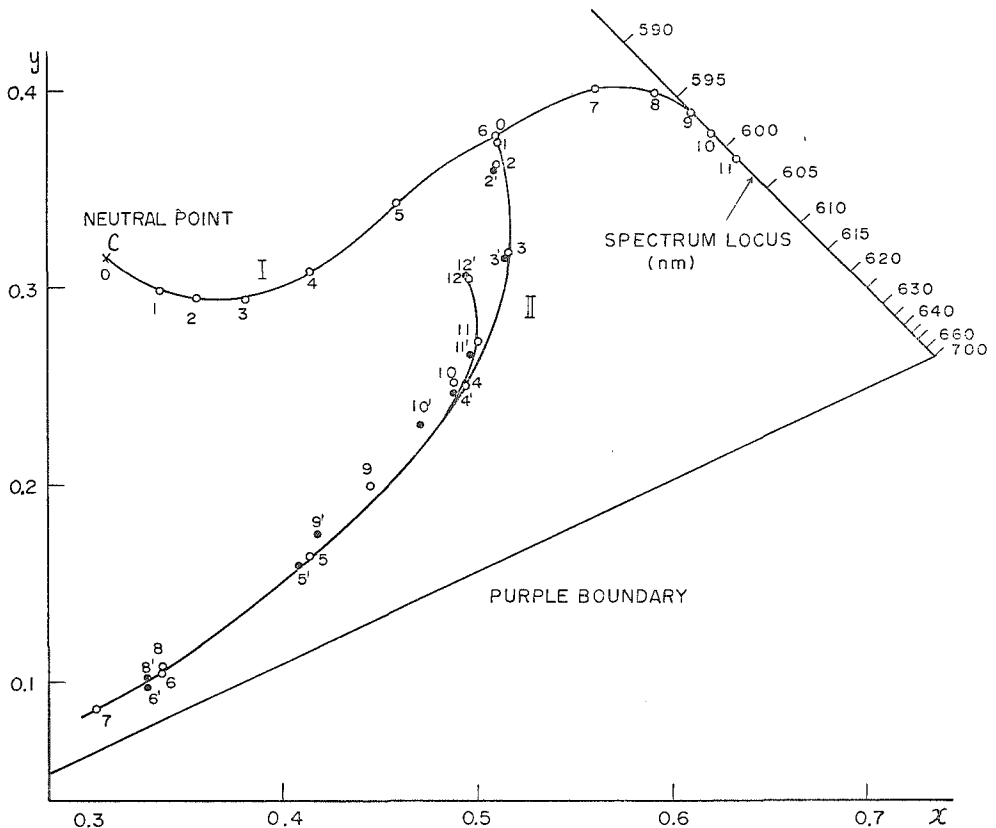
色あいは、はじめD. A. H. 濃度の増加にともない橙赤→赤→赤紫→紫→青紫と変わるが、凝結値(No. 7)を境として変化が逆向するのは興味あることである。この場合、さきの径路に比べてわずかに左寄りであるのは、同じ分散状態にあっても、粒子表面の性質が異っているためであろう。また一般に色度点が色度図の左下側に移動するのは、 x と y とがともに小さくなり、したがって z が大で、色彩論的にいえばこれは分光透過率曲線の長波長側の透過率が短波長側に比べて大きく減衰することを意味する。すなわち赤みが減じて青みを増すわけである。

つぎに混合後の時間による変化として、混合してから3 hr 後の結果を同表Y欄()内、および同図の黒マル(試料番号はダッシュつき)で示す。変化の速さはD. A. H. の濃度によってまちまちであるが、明度は減じ、色度は左下側に移動して、粒子が凝結しつつあるこ

第1表 D. A. H. による Eosin の明度 Y と色度

D. A. H. 濃度 (mM)	No.	x	y	Y (%)	主波長 (nm)	純度
0.000	0	0.5100	0.3772	52.9 (52.9)	593.8	0.70
0.0073	1	0.5088	0.3752	52.7 (52.1)	594.1	0.69
0.015	2	0.5110	0.3640	47.5 (46.2)	596.8	0.67
0.029	3	0.5160	0.3186	30.9 (29.5)	615.0	0.56
0.059	4	0.4931	0.2509	15.2 (14.6)	(495.3)	0.61
0.12	5	0.4130	0.1645	6.08 (5.60)	(510.1)	0.80
0.23	6	0.3365	0.1057	2.99 (2.75)	(544.1)	0.90
0.47	7	0.3034	0.0858	2.51 (1.57)	(552.7)	0.92
0.94	8	0.3369	0.1098	3.77 (3.56)	(543.6)	0.88
1.9	9	0.4438	0.1987	11.5 (8.76)	(501.8)	0.72
3.8	10	0.4871	0.2517	21.5 (16.8)	(495.4)	0.59
7.5	11	0.5000	0.2742	28.7 (25.1)	(393.7)	0.52
15	12	0.4959	0.3051	39.1 (41.3)	630.0	0.47

(註) No. は試料番号、明度 Y の () 内は 3hr. 後の測定値、主波長の () 内は補色主波長を示す



第2図 Eosin, D. A. H. 混合液の色度図(Ⅱ)と Eosin 水溶液の色度図(Ⅰ)

とを示す (No. 7 は変化が大きく、図の外にでている)。

また Eosin の場合は蛍光の有無が問題となる。蛍光は No. 1~3 で顕著であるが、No. 4~5 でしだいにうすれ、No. 6~11 で消滅するが、No. 12 で再び顕著となる。D. A. H. の臨界ミセル濃度 (CMC) はほぼ 14 mM (色素法) であり、蛍光の再現濃度から CMC を求めることが従来から行われているが^{8~9)}、測色学的にみた明度、色度と CMC との関係は 2.4 節において述べる。ここではただ No. 12 において、明度、色度の変化が他とまったく反対であることを注意しておきたい。

2. 2 Eosin 水溶液における Lambert-Beer の法則

Eosin 水溶液の透過率 T (%) と、濃度 C mM との間には Lambert-Beer 法則

$$\log_{10} T = 2 - KCl = 2 - D$$

が成立する。ここで K は吸光係数 (透過光の波長によって異なる)、 l は液厚でここでは 1 cm、 D は吸光度である。

著者は第 2 表のごとき各濃度の Eosin 水溶液について、各単色光ごとに T を実測して色

第2表 Eosin 濃度 (mM) と試料番号

No.	0	1	2	3	4	5
濃度 (mM)	0.0000	0.0063	0.013	0.025	0.05	0.10
No.	6	7	8	9	10	11
濃度 (mM)	0.20	0.40	0.67	1.00	1.33	2.00

度を求め、その結果を第2図 I に付記した。

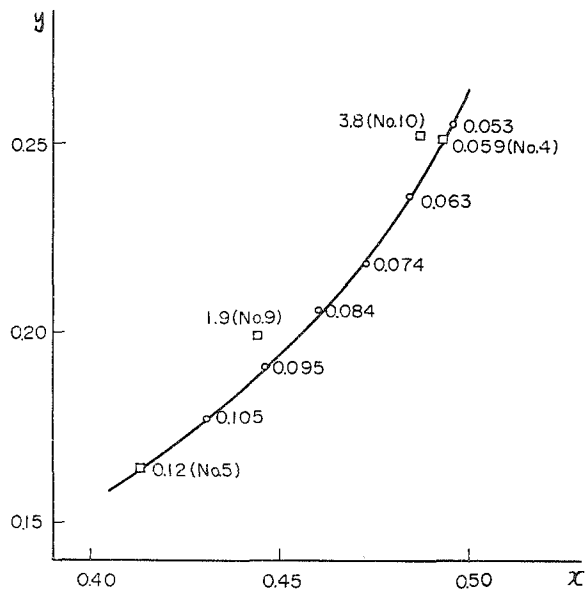
純水 (No. 0) は白色点と一致し、No. 6 は前節の No. 0 と一致する。主波長が複雑に変わるのがおもしろい。濃度が増した場合、 y はほぼ一定で、 x が大となり、したがって z は小さく、前節とは反対に短波長側で大きく透過率が減衰して、色あいは紫色から橙赤色に近づく。

上記法則が適用されるのは、溶質粒子に凝結、分離、化学変化などの質的变化のない、単に濃度変化のみの場合に限られるので、前節におけるような D. A. H. との相互作用や粒子の凝結などによる質的变化があって、かつ Eosin 濃度一定な場合と比較考察するのに便利である。

2. 3 D. A. H. の比色分析

濃度未知の D. A. H. 水溶液に、一定濃度の Eosin 水溶液を混合し、その色度変化によって D. A. H. の濃度を知ることができる。従来の比色分析では、試薬によって発色させた試液の特定波長の透過率 (明度) と、同一物質の濃度既知なる標準溶液の透過率との比較測定であるが、ここでは色度による絶対測定ができて大変便利である。適切な発色試薬のない場合はなおさらである。もちろん D. A. H. の場合、Eosin とは限らないで、他にさらに適当な染料がいろいろあるであろうし、また他の界面活性剤の定量についても、それに適した染料を選べば、同様に色度による比色分析が、比較的良い精度と感度で可能である。

一例として Eosin 濃度 0.2 mM で一定のとき、D. A. H. の濃度が 0.053~0.12 mM な



第3図 比色分析の検量線
測点の数字は D. A. H. の濃度 (mM)。□ 点は 2.1 (第2図) の測定値。

る混合液の透過光の色度点の軌跡，すなわち検量線を第3図に示す。色度座標 x, y の精度を有効数字4桁として，比色分析の精度は3桁程度であり，また感度としては，色度座標1目盛に対する平均の D. A. H. の濃度が 10^{-4} mM 程度である。

この例で注意すべきは，D. A. H. が 1.5~3.8 mM の高濃度における色度点とまぎれ易いことである（第3図参照）。しかしこのような場合は，色度の変化のすすむ向きが逆であるから，試液に溶媒（水）を少し加えて，色度の変化の向きを調べれば容易に区別できる。

2. 4 D. A. H. の CMC 付近における色度と明度

Eosin 濃度は 0.2 mM で一定とし，D. A. H. 7.5~15 mM の各濃度の混合水溶液の透過光の色度 x, y と明度 Y (%) の時間的変化を，第4図 (A) および (B) に示す。

色度線の始点のそばにある 1~7 の数字は試料番号で，() 内に D. A. H. 濃度 (mM) と主波長 (λ_d) または補色主波長 (λ_c) を nm 単位で付記してある。各線上の5この測点は，Eosin と D. A. H. とを混合してから測定までの時間で，それぞれ矢印の向きに 5 min, 1.5 hr, 3.5 hr, 6.3 hr, および 25.3 hr の色度である。No. 3 (13.5 mM) と No. 4 (12 mM) との始点は共通であり，また No. 6 (9 mM) と No. 7 (7.5 mM) とは，図が混乱することをさけて，始点と終点のみ記入してある。また同図 (B) の明度線については，終点に試料番号のみ記入してある。

CMC は 14 mM 付近であるから，それ以上の No. 1, No. 2 と，それ以下の No. 4~No. 7 とは，色度，明度とも明らかに異った変化を示す。すなわち前者は時間とともに明度は大きくなり，色あいは赤から橙色の向きにわずか進み，後者は反対に明度は小さくなり，色あいは赤から紫色の向きに大きく変化する。No. 3 (13.5 mM) は両者の境界にあり，CMC にきわめて近いことを示す。

なお蛍光については，No. 1 でつよく，No. 2 で半減し，No. 3 以下しだいに弱くなり，No. 7 できえる。CMC の決定法として，どちらが良いかは今後の更に詳しい測定をまたねばならない。

注意すべきは，No. 3~No. 7 で色度と明度の位置と変化が複雑であることで，この辺の濃度では最早 2.3 に述べた D. A. H. の比色分析も困難となる。

なお，D. A. H. 濃度が 20, 24, 28, 32 (mM) 各溶液の色度と明度はみな共通で，90 min 後の変化もきわめてわずかであることは興味ぶかい。第4図 (A) の上部に No. 0 の記号でその色度変化を示してある。

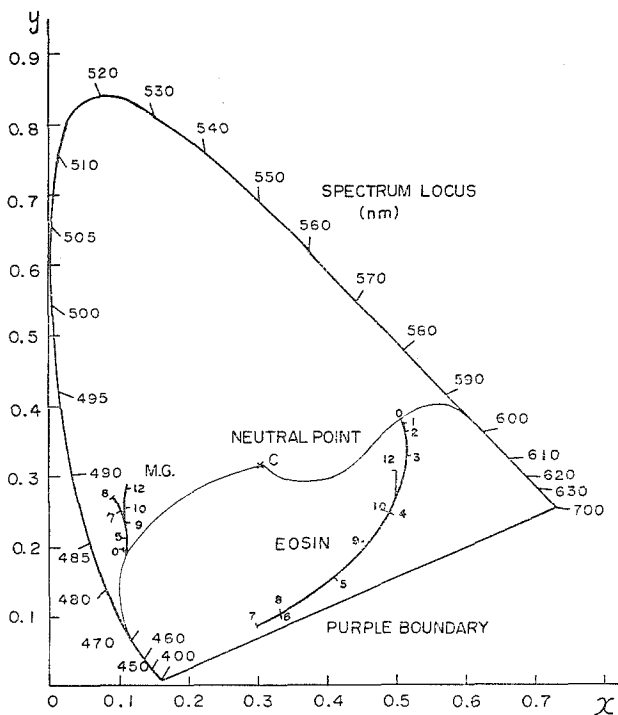
2. 5 Malachite green oxalate と Sodium dodecyl sulfate

M. G. 濃度は 0.05 mM で一定とし，S. D. S. 濃度は 0~15 mM の各濃度をもつ 13 種の混合水溶液に，混合してから 40 min 後，C 標準光を透過した場合の透過光の測色結果を第3表に，また色度図を第5図左方に太線略図で示した。色度線のかたわらの数字は試料番号（第3表の No.）である。細線は M. G. のみの水溶液の Lambert-Beer 法則を示す色度曲線である。なお同図右方には Eosin と D. A. H. との混合水溶液の色度変化が，かんたんに併示してある。

S. D. S. の濃度が増加するに従って，主波長は 483.5 nm (青色) から緑みを加え，最後は

第3表 S.D.S. による M.G. の明度 Y と色度

S. D. S. 濃度 (mM)	No.	x	y	Y (%)	主波長 (nm)	純度
0.000	0	0.1103	0.1974	11.3	483.5	0.85
0.0073	1	0.1102	0.1959	11.3	483.4	0.86
0.015	2	0.1103	0.1981	11.5	483.5	0.85
0.029	3	0.1137	0.1997	11.6	483.4	0.84
0.059	4	0.1143	0.1973	11.5	483.3	0.84
0.12	5	0.1127	0.2057	11.7	483.9	0.84
0.23	6	0.1106	0.2139	11.7	484.6	0.83
0.47	7	0.1039	0.2448	11.7	486.7	0.83
0.94	8	0.0977	0.2647	11.5	488.1	0.83
1.9	9	0.1077	0.2328	14.1	485.9	0.82
3.8	10	0.1105	0.2555	16.9	487.3	0.83
7.5	11	0.1106	0.2754	18.1	488.5	0.78
15	12	0.1103	0.2796	17.7	488.8	0.77



第5図 XYZ 表色系の色度図。S.D.S. および D.A.H. による M.G. と Eosin の変色

488.8 nm (青緑色)でおわる。Eosin の場合、色あいは紫色で、ほとんどが補色主波長で示されるが、M. G. の場合はすべて主波長で示され、その変域は前者に比べて小さい。また No. 8 (0.94mM) 以上の濃度で変化の向きが変わり、明度も急に大きくなり複雑な変化をするようになる。No. 8 が凝結値に近いように思われる。明度が大きいのは緑色の視感度が大きいためであろう。本例の詳しい測定と考察は第2報に譲る。

§ 3 結 言

§ 2 で述べた考察は測定結果から容易に考えられるもので、更に立ち入った考察については、理論的な部分も含めて、今後いろいろな染料と界面活性剤との組合わせについて測定を行った後にまとめてみたい。

おわりに市村みち子、荻原絹子さんらが、昨年著者の研究室で得られた測定結果を、今回参考とさせていただいたことについてお礼を申しあげる。

参 考 文 献

- 1) KRUYT, H. R. : Colloid Science, Elsevier, Amsterdam (1952).
- 2) JIRGENSONS, B., STRAUMANIS, M. E. : A short textbook of colloid chemistry, (1962).
- 3) TAMAMUSHI, B., TAMAKI, K., Kolloid-z., 163, (1959) 122.
- 4) 目黒謙次郎 : 日本化学雑誌, 77巻, 1号, (1956) 72~79頁
- 5) 近藤 保・目黒謙次郎 : 化学の領域, 11巻, 12号, (1957) 41~50頁
- 6) TAKEMURA, T., J. Shinshu University (Fac. Liberal Arts) Japan 7, (1973) 9.
- 7) TAKEMURA, T., J. Shinshu University (Fac. Liberal Arts) Japan 9, (1975) 11.
- 8) Corrin, M. L., Harkins, W. D., J. Am. Chem. Soc., 69, (1947) 679.
- 9) 伊能・近藤・目黒・依田 : 日化, 76巻, (1955) 220.

Summary

Colorimetical Studies on the Discoloration of Dyes by Surface Active Agents (1)

Toshiji TAKEMURA

In this research, discoloration of Eosin Y by Dodecyl-amine hydrochloride (D. A. H.) has been mainly measured with a spectro-photometer and analyzed by colorimetical method, i. e., by XYZ color system of C. I. E.

In process of discoloration, some interesting behavior is noticed at the concentrations of coagulation value and of critical micelle formation of D. A. H.

It has been found out, moreover, that the absolute measurement of colorimetical determination of D. A. H. due to chromaticity can be applied with satisfactory accuracy at the concentrations of less than 4 mM/l.

Discoloration of Malachite green oxalate by Sodium dodecyl sulfate has also been measured and its results are briefly reported in addition.