

## 技術報告

## 水-グリセリン溶離液を用いる化粧品中のアルカ ノールアミン類の紫外吸光検出イオン排除クロ マトグラフィー

福井守正, 小西宏明\*, 太田一徳, 田中一彦<sup>®\*\*</sup>

(1991年10月2日受理)

水酸化物型強塩基性陰イオン交換樹脂を用いるイオン排除クロマトグラフィーによるモノ、ジ及びトリエタノールアミンなどの弱塩基性アルカノールアミン類の簡便な分離定量法を開発し、化粧品中のトリエタノールアミンの分離定量に対して応用した。アルカノールアミン類は、水溶離液により主としてそれらの解離定数 ( $pK_b$ ) の差に基づいて分離可能であったが、比較的疎水性の大きいトリエタノールアミンは吸着作用の関与を示すテイリングと再現性の乏しいクロマトグラムを示した。そこで、このイオン交換樹脂マトリックスへの吸着作用を抑制するために、溶離液として親水基 (OH 基) を有する多価アルコールを含む水系溶離液について検討したところ、2% グリセリン溶離液によりアルカノールアミン類の再現性があり、しかも分離能の高いクロマトグラム (相対標準偏差 1% 以下) と良好な直線性 (1~5 mM) を有する検量線を得ることができた。本法は、種々の化粧品に対して良好に適用可能であった。

### 1 緒 言

モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA) 及びトリエタノールアミン (TEA) などのアルカノールアミン類は、化粧品中で陰イオン界面活性剤の中和剤、増粘剤の粘度調整やパーマ剤のアルカリ調整のためなどに広く使用され、生産工程におけるこれらの濃度の把握は、化粧品の品質管理上極めて重要である。

アルカノールアミン類の分離は、イオン交換作用を利用したイオンクロマトグラフィー (IC) で行われ、導電率検出されているが、アルカノールアミン類の弱塩基性に起因して低感度であり、そのほとんどはポストカラム法を併用した可視吸光検出<sup>1)</sup>や電気化学検出<sup>2)</sup>などの選択的検出器が用いられている。しかし、これらの方法は、従来より煩雑な操作を伴う分離検出条件下での問題点が種々指摘されていた。そこで、工程分析に適用可能な、簡便で迅速なアルカノールアミン類の IC を確立するために、アルカノールアミン類が弱塩基であり、その解離定数 ( $pK_b$ ) 及び疎水性の差による相互分離の可能

性に注目して<sup>3)</sup>、OH<sup>-</sup>型陰イオン交換樹脂を用いるイオン排除クロマトグラフィーにおける溶離液についての基礎的検討を行った。

その結果、溶離液として水-アルコール系、特に、水-多価アルコール系溶離液 (水-グリセリン) を用いる紫外吸光検出イオン排除クロマトグラフィーにより、アルカノールアミン類が高い分解能で分離定量でき、又、実際試料に対して良好に適用可能であったので、ここに報告する。

### 2 実 験

#### 2.1 装 置

本研究で使用した装置は、日本分光製 Famillic-300S 型送液ポンプ、日本分光製 TU-300 型カラム恒温槽、レオダイン製 7125 型ループインジェクター (0.1 ml)、日本分光製 UVIDEC-100-VI 型紫外吸光検出器、LDC 製導電率検出器、ナショナル製 VP-6533A 型 2 ペン記録計及び島津製データ処理器である。

#### 2.2 分離カラム

分離カラムは東ソー製強塩基性陰イオン交換樹脂 TSKgel SAX (5  $\mu$ m) を内径 9 mm、長さ 300 mm のガラス製カラムに湿式充てんし、1 M 水酸化ナトリウム

\* 日本メナード化粧品(株)中央研究所: 451 愛知県名古屋市区鳥見町 2-130

\*\* 工業技術院名古屋工業技術試験所: 462 愛知県名古屋市区北區平手町 1-1

により  $\text{OH}^-$  型として用いた。

### 2.3 試薬

MEA は東京化成工業製特級品を、DEA 及び TEA は同社製質量分析用を各々用いた。

溶離液は、市販特級品の一価アルコール (メタノール, 2-プロパノール), 二価アルコール (エチレングリコール) 及び三価アルコール (グリセリン) の水溶液を用い, その流量は 1 ml/min とした。

### 2.4 前処理

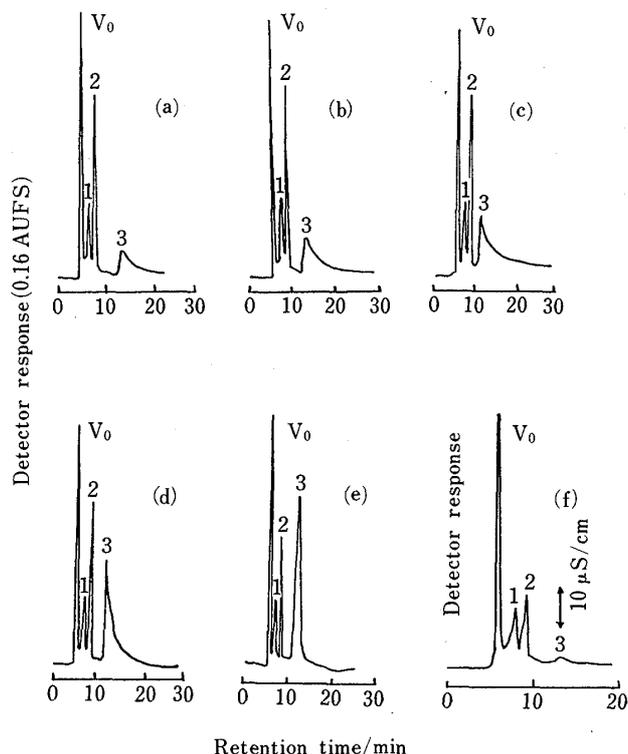
市販の化粧品を適量とり, 各アルカノールアミンが 1~5 mM になるように水で希釈した。必要に応じて 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行い, 更に上澄み液を 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターで濾過した後に分離カラム内に注入しクロマトグラムを得た。なお, 定量はピーク高さによる検量線法により行った。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 アルカノールアミン類のイオン排除分離

水溶離液を用いて, MEA, DEA 及び TEA のイオン排除分離を行った。その結果, Fig. 1(a) に示すように,  $\text{p}K_b$  の小さい順 (塩基性の強い順; MEA=4.50, DEA=5.12 及び TEA=6.24) に溶離し, 陰イオン交換樹脂中の強塩基性の固定  $\text{OH}^-$  による各々のアミンからの  $\text{OH}^-$  のイオン排除作用が支配的であることを示した<sup>3)</sup>。しかし, ピークの形状は疎水性が大きくなるほど, すなわち MEA, DEA 及び TEA の順にテイリング現象が著しく, イオン交換樹脂マトリックス (スチレンジビニルベンゼン共重合体) への吸着作用が関与していることを示唆した。

そこで, この吸着作用を抑制するために, 親水性を有する有機溶媒 ( $\text{OH}$  基を有する有機溶媒) として, 一, 二及び三価の脂肪族アルコールを含む水溶離液について検討した。その結果, Fig. 1 の (b)~(e) に示すように, 水溶離液へのアルコールの添加によるわずかな溶離の促進と, ティリングの改善の効果が各々認められた。特に, 三価のアルコールであるグリセリン (2%) の添加により, 劇的なテイリングの改善と溶離促進効果 (分離能の改善) が認められた。この効果は, グリセリンと同様に  $\text{OH}$  基を有するグルコースやスクロースなどの分子内に  $\text{OH}$  基を多く含む糖溶離液においても認められたことから,  $\text{OH}$  基がイオン交換樹脂マトリックス上での吸着作用を抑制することが明らかであった。

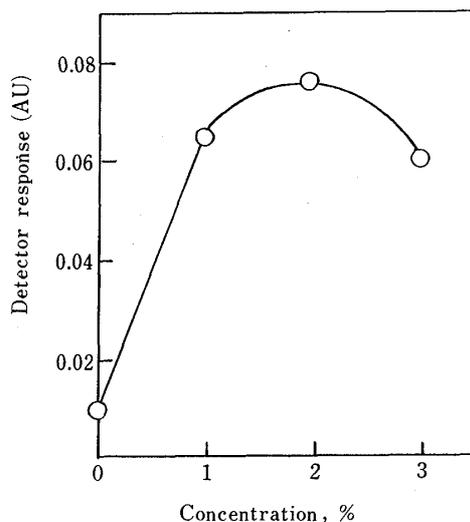


**Fig. 1** Ion-exclusion chromatograms of alkanolamines by various eluents

(a) water, (b) 10% methanol, (c) 5% 2-propanol, (d) 2% ethylene glycol, (e), (f) 2% glycerine; (a)~(e): UV detection (200 nm), (f): conductometric detection; Peaks: (1) MEA, (2) DEA, (3) TEA,  $V_0$ =void volume (NaOH); Chromatographic conditions—Column: TOSOH TSK-gelSAX (5  $\mu\text{m}$ ), 9 mm i.d.  $\times$  300 mm; Flow rate: 1.0 ml/min; Column temperature: room temperature (20°C); Concentration: 0.5 mM each

### 3.2 検出器応答におけるグリセリン濃度の影響

アルカノールアミン類の検出感度に対する最適グリセリン濃度を求めるために, 0~3% のグリセリン溶離液における 0.5 mM TEA の紫外吸光検出器応答を測定した。その結果, Fig. 2 に示すように, TEA の検出器応答は, 2% までのグリセリン濃度の増大と共に増大した。一方, 溶離液バックグラウンド吸光度も, グリセリン濃度の増大と共にほぼ直線的に 0.69 AU まで増大した。3% グリセリン溶離液による TEA の検出器応答の減少は, TEA のピーク面積が 2% グリセリンのそれらと変化なく, ピーク高さ (吸光度) のみが約 18% 減少したので, グリセリン濃度の増大による溶離液バックグラウンド吸光度の増大 (0.45 $\rightarrow$ 0.69 AU) に起因するものと考えられた。以上の結果から 2% グリセリンが最



**Fig. 2** Effect of concentration of glycerine in eluent on detector response of TEA

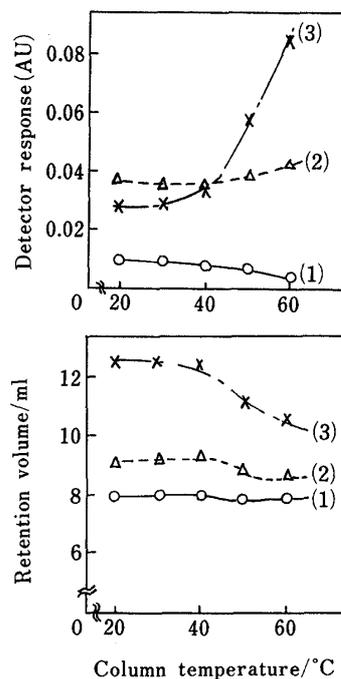
The chromatographic conditions are the same as in Fig. 1.

大検出感度を示したので、以後の実験では2% グリセリン溶液を用いることとした。

次に、アルカノールアミン類のイオン排除クロマトグラフィーにおける紫外吸光検出器の有用性を実証するために、紫外吸光及び導電率検出器を直列に配置して、両者によるアルカノールアミン類の検出器応答の特性を比較した。その結果、Fig. 1(f) に示すように、アルカノールアミン類の有する弱塩基的性質（不完全解離）のため導電率検出器による検出感度は低く、特に、三者の中で最も弱塩基である TEA は相対的に低感度であった。しかしながら、紫外吸光検出器による検出感度は、Fig. 1(e) に示すように、MEA が若干低いものの、三者共にほぼ同一の吸収スペクトル（190~230 nm）を有し、それらの 200 nm におけるモル吸光係数は MEA:  $3.5 \times 10^2$ , DEA:  $1.0 \times 10^3$ , TEA:  $1.6 \times 10^3$  であったので、導電率検出器に比較して相対的に高感度であり、本法における紫外吸光検出器の有用性が明らかとなった。

### 3・3 カラム温度の影響

前述のように、アルカノールアミン類のイオン排除分離においては、吸着作用が関与している。そこで分解能の向上を図るために、温度の上昇による各々のアルカノールアミン類の溶解の促進とテイリングの減少効果を、カラム温度を室温（約 20°C）から 60°C の範囲で検討した。その結果、Fig. 3 より明らかなように、カラム温度の上昇によるアルカノールアミン類のピーク高さ



**Fig. 3** Effect of column temperature on detector response and retention volumes of alkanolamines

(1) MEA, (2) DEA, (3) TEA; Eluent: water. The other chromatographic conditions are the same as in Fig. 1.

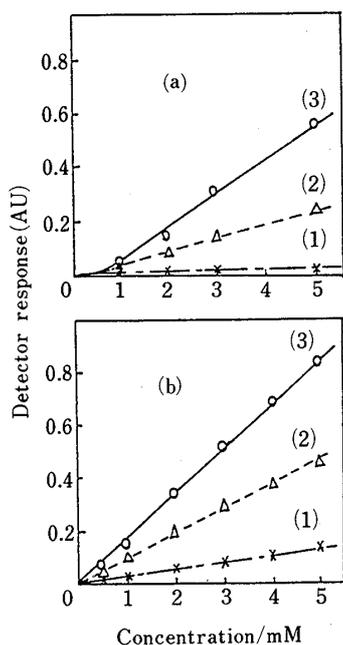
の増大（テイリングの減少）と保持時間のわずかな減少が認められた。しかし、温度上昇の効果は、グリセリンの添加効果に較べてさほど大きくなく、しかも、高温下での陰イオン交換基の熱分解に起因する検出器バックグラウンドの増大（60°C で 0.037 AU）を考慮すると、室温下でのイオン排除分離が好適と思われた。

### 3・4 検量線、検出限界及び再現性

水及び2% グリセリン溶液の使用によるアルカノールアミン類の検量線を 0~5 mM の範囲で比較検討した。Fig. 4 に示すように、TEA のピークがテイリングを示す水溶液では低濃度（~1 mM）において非直線性となった。しかし、2% グリセリン溶液ではすべての濃度範囲で良好な直線性と検出感度の増大効果を示し、この溶液の有用性が明らかとなった。

最適分離条件下でのアルカノールアミン類の検出限界 ( $S/N=3$ ) は、MEA が 0.25 mM, DEA が 0.07 mM, TEA が 0.05 mM であった。

再現性は、水溶液の場合、試料注入回数が増すほどクロマトグラムのピーク高さが増大し、吸着による影響の大きいことを示した。一方、最適分離条件下でのアル



**Fig. 4** Calibration curves of alkanolamines by elution with water (a) and 2% glycerine (b)

(1) MEA, (2) DEA, (3) TEA. The chromatographic conditions are the same as in Fig. 1.

カノールアミン類のクロマトグラムのピーク高さのそれは、すべてのアルカノールアミン共に、試料濃度が各 1 mM のときの相対標準偏差が 1% 以下で満足できる結果であり、グリセリン溶離液の有用性が明らかとなった。

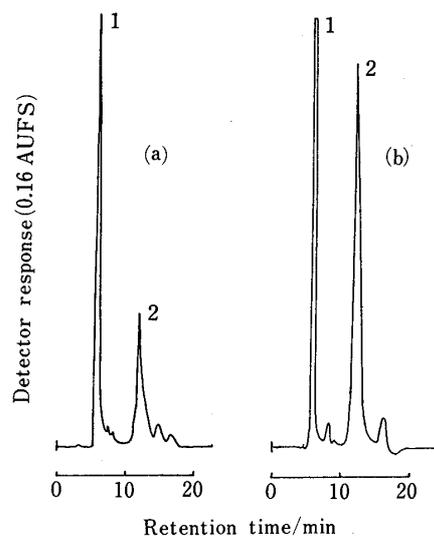
### 3.5 実際試料への応用

本法を実際化粧品（サンスクリーンクリームとシャンプー）中の TEA の分離定量に応用した。得られたクロマトグラムは、Fig. 5 に示すように、良好な TEA の分離結果を示した。

標準添加法による実際化粧品中の TEA の分析結果を Fig. 6 に示した。その分析結果 (0.70 mM) から計算された定量値は 1.04% となり、調製値 (1.00%) とよく一致した。

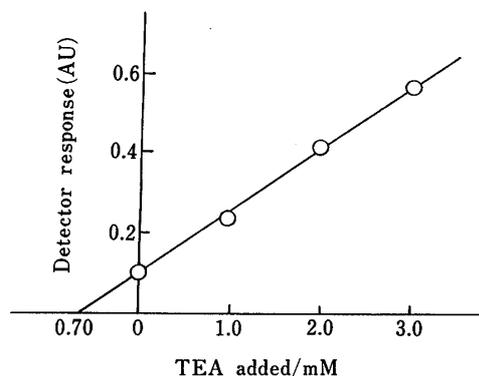
以上述べたように、実際化粧品中の TEA は、水-グリセリン溶離液を用いる紫外吸光検出イオン排除クロマトグラフィーにより簡便、迅速かつ、高分解能で分離定量できることが明らかとなった。

なお、本研究において応用した実際化粧品中には MEA, DEA は含まれていなかったが、他の化粧品の場合にはこれらのピークの近傍に UV 吸収を有する非イオン性物質を含む種々の妨害成分の存在も考えられるの



**Fig. 5** Ion-exclusion chromatograms of TEA in cosmetics

(1) strong basic cations ( $V_0$ ), (2) TEA; (a) cream, (b) shampoo. The chromatographic conditions are the same as in Fig. 4.



**Fig. 6** The determination of TEA in shampoo by standard addition method

で、今後、より選択的な検出法について検討する必要があると思われる。

(1991年6月, 第8回イオンクロマトグラフィー討論会において一部発表)

### 文 献

- 1) 中米篤男, 満生健次, 辻 和郎: 分析化学, **30**, 353 (1981).
- 2) W. R. LaCourse, W. A. Jackson, D. C. Johnson: *Anal. Chem.*, **61**, 2466 (1989).
- 3) K. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara: *J. Chromatogr.*, **172**, 484 (1979); **177**, 21 (1979).



**Ion-exclusion chromatography with UV detection for the determination of alkanolamines in cosmetics using water-glycerine as an eluent.** Morimasa FUKUI, Hiroaki KONISHI\*, Kazutoku OHTA and Kazuhiko TANAKA\*\* (\*Central Research Institute, Nippon Menard Cosmetic Co., Ltd., 2-130, Torimi-cho, Nishi-ku, Nagoya-shi, Aichi 451; \*\*Government Industrial Research Institute Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462)

Ion-exclusion chromatography of alkanolamines was investigated on a PS/DVB based strongly basic anion-exchange resin column (9×300 mm) in the OH-form using UV detection at 200 nm. When using water as an eluent, although monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and triethanolamine (TEA) were separated depending on their  $pK_b$ , and the peak shape of these amines showed tailing, depending on to their hydrophobicities. The calibration curves were also non-linear. When using a 2% glycerine eluent, the tailing was decreased by the effect of OH-group in glycerine, and the high resolution chromatogram for these amines was obtained. Accordingly, linear calibration graphs were obtained for all alkanolamines. The present method was applied successfully to the determination of TEA in cream and shampoo.

(Received October 2, 1991)

***Keyword phrases***

Ion-exclusion chromatography; cosmetics; UV detection; alkanolamines; water-glycerine eluent.

---