

# イオンクロマトグラフィーによる化粧品中の硫黄の定量\*

中村 淳<sup>®</sup>, 森川 良広<sup>\*\*</sup>

(1982年10月16日受理)

化粧品に配合されている硫黄を、10%水酸化カリウムエタノール溶液及び3%過酸化水素水で加熱して硫酸イオンとした後にイオンクロマトグラフィーで定量した。油脂及び界面活性剤類が共存するため水で正確な容量にすることができなかつたので、リン酸イオンを内部標準物とする方法を用いた。硫酸イオンとリン酸イオンのピーク高さ比と重量比との間には原点を通る直線関係が成立した。既知濃度試料からの回収率は98.9%、変動係数は1.70%であった。本法を市販のクリーム、ローションなどに応用した結果、妨害成分を認めることなく、硫黄を硫酸イオンとして迅速に精度よく定量することができた。

## 1 緒 言

にきびの予防、治療の目的でクリーム、ローション及び軟こうなどに、還元漂白を目的としてクリームに硫黄が配合されている。硫黄の配合量は(1~5)%と比較的多いうえに予防、治療効果に直接影響するので、その分析は製品特性を知るうえで重要な項目の一つとなっている。硫黄は単体のまま分析されることはほとんどなく、硫酸イオンとして定量するのが一般的であり、硫酸バリウム沈殿として定量する重量法が広く用いられている<sup>1)~3)</sup>。外に、エチレンジアミン四酢酸塩を用いたキレート滴定法<sup>4)</sup>、クロラニル酸バリウムを用いた吸光光度法<sup>5)</sup>、塩化バリウムを用いた間接原子吸光光度法<sup>6)</sup>などが知られている。しかし、これらの方法は共存他成分の影響を受けやすいうえに、煩雑な前処理操作を必要とし、有機及び無機成分の複雑な混合物である化粧品に配合されている硫黄を硫酸イオンとした後に定量するには適当な方法ではない。一方、環境分析や土壌分析などの観点から、硫黄又は硫酸イオンの迅速、高精度分析法が最近になって注目されてきている。硫黄自動分析装置<sup>7)</sup>、蛍光X線<sup>8)</sup>、オートアナライザー<sup>9)</sup>、高速液体クロマトグラフィー<sup>10)11)</sup>、イオンクロマトグラフィー<sup>12)13)</sup>、及びイオン選択性電極<sup>14)15)</sup>などを利用した方法が報告されている。しかし、これらの方法は、硫黄自動分析装置の場

合を除けば、試料中に本来含まれている硫酸イオンの定量を目的としたものであり、硫黄の定量に適用した報告はない。

著者らは化粧品中の添加成分の迅速分析法として高速液体クロマトグラフィーを利用した方法<sup>16)~18)</sup>を報告してきている。そこで、その装置の一部を利用し、選択的な検出能をもつイオンクロマトグラフィー<sup>19)20)</sup>で化粧品中の硫黄を硫酸イオンとした後に定量することを企画した。硫黄を硫酸イオンとする条件などについて検討し、硫黄を含む化粧品を水酸化カリウムエタノール溶液に溶かした後に、過酸化水素水で硫酸イオンとし、既知量のリン酸イオンを内部標準物として添加してクロマトグラフィーを行えば、化粧品中の硫黄を迅速に精度よく定量できることが分かったので報告する。

## 2 試薬及び装置

### 2.1 試 薬

標準硫黄には小堺製薬社製のものを用い、遮光したデシケーター内に保存した。日本薬局方に従って定量するとき99.90%であった。標準硫酸、リン酸、硝酸及び塩化物イオン溶液は、硫酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム(12水和物)、硝酸ナトリウム及び塩化ナトリウム(いずれも試薬特級品)を用いて調製した。炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、過酸化水素(30%水溶液)及びエタノールも試薬特級品をそのまま用いた。又本実験ではすべて脱イオン化水を用いた。なお、実際試料としての化粧品は市販品をそのまま用いた。

### 2.2 装 置

日本ウォーターズ社製6000A型高圧ポンプ、同社製U6K型ユニバーサルインジェクター、センシユール科学

\* 高速液体クロマトグラフィーの化粧品分析への応用(第II報)。前報は K. Nakamura, Y. Morikawa: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 投稿中

\*\* (株)資生堂研究所: 神奈川県横浜市港北区新羽町1050

社製 Y-1100 型電導度モニターを接続して用いた. 分離カラムにはポーラスポリマー型陰イオン交換樹脂を充てんしたセンチュール科学社製 SSC-6-250B 型陰イオン分析用カラム (6 mm×25 cm) を, 除去カラムには同社製 SSC-5-300J 型陰イオン分析用除去カラム (5 mm×30 cm) をそれぞれ用いた. 溶離液速度は 1.5 ml/min とした. 除去カラムの再生には, 2 N 硫酸溶液を用い, リトマス中性になるまで水洗した. 再生は分析終了後, 毎日実施した.

### 3 結果及び考察

#### 3.1 分離条件の検討

イオンクロマトグラフィーでの陰イオンの分離の際には炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム及び水酸化ナトリウムなどの希薄アルカリ溶液が一般的に用いられる. 本実験では, 炭酸ナトリウムを用いることを考え, 代表的な陰イオンの塩化物イオン, 硝酸イオン, リン酸イオン及び硫酸イオン4種の溶出挙動と炭酸ナトリウム溶液の濃度との関係を調べた. Fig. 1 に示すように, 炭酸ナトリウム溶液の濃度を増すと各イオンは早く溶出するようになるが, 本実験では最終的に内部標準物として選定したリン酸イオンと硫酸イオンとの分離や分析時間などを考慮して炭酸ナトリウム溶液の濃度は 3.0 mM とした. 4種の標準陰イオンの分離を示すと Fig. 2 のようである.

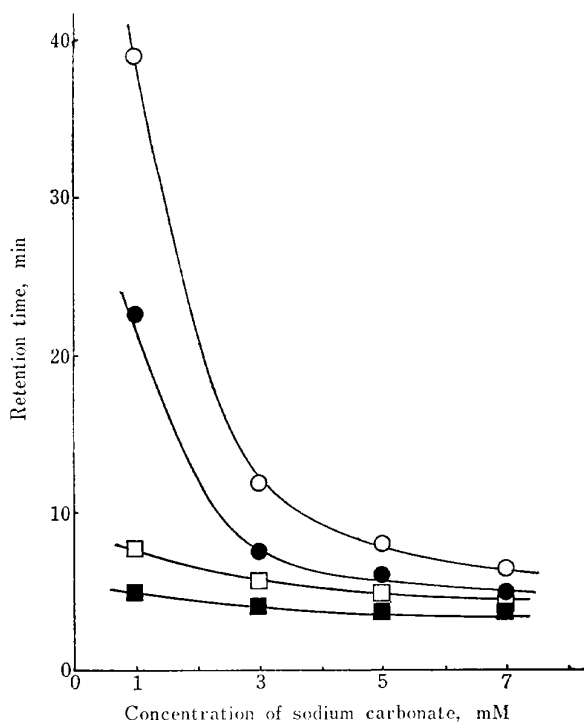


Fig. 1 Relationship between retention times and sodium carbonate concentration

○ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ● PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, □ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ■ Cl<sup>-</sup>

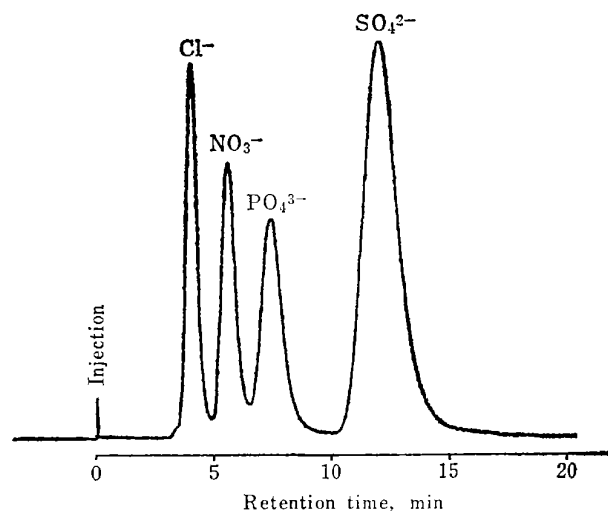


Fig. 2 Chromatogram of standard mixture

Eluent : 3.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Flow rate : 1.5 ml/min

#### 3.2 検量線の作成

実際試料中には種々の油脂類や界面活性剤類が含まれているため, 前処理溶液を水で正確な容量にすることは困難であることが予備検討の結果明らかになった. そこで, 既知量 of 他種陰イオンを前処理溶液に添加する内部標準法で硫酸イオンを定量することを考えた. 内部標準イオンには, Fig. 2 の分離結果や本実験でとりあげた実際試料中には含まれていないことがあらかじめ確認されたリン酸イオンを選択した.

リン酸イオンとして 200 ppm 含む溶液に, 硫酸イオンとして 200 ppm, 400 ppm 及び 600 ppm が共存するように検量線溶液を作製し, その 15 μl を分離カラムに注入した. クロマトグラムより得たピーク高さ比 (硫酸イオン/リン酸イオン) を重量比 (硫酸イオン/リン酸イオン) に対してプロットするとき, 両者の間には原点を通る良好な直線関係が成立した. 実際試料中の硫黄は, この直線関係を利用し, 次式に従って定量した.

$$\text{硫黄 (\%)} = \{(A \times B \times 0.3337) / C\} \times 100$$

ここで  $A$  は添加したリン酸イオン量 (mg),  $B$  は検量線より求めた重量比, 0.3337 は硫酸イオン中の硫黄量 (32.06/96.06),  $C$  は試料採取量 (mg) である.

#### 3.3 前処理操作と回収率の検討

硫黄を硫酸イオンとするには, アルカリ溶液に溶かして過酸化水素で酸化する方法が一般的である. そこで, 酸化条件や試料溶液の pH のクロマトグラフィー系に及ぼす影響などについて若干の検討を行った.

硫黄を溶かすためには, 10% 水酸化カリウムエタノ

ール溶液を用いた。硫黄約 50 mg を (10~40) ml の 10 % 水酸化カリウムエタノール溶液に溶かし、水で約 300 ml とした溶液の pH は 12.0~12.3 であった。このような強アルカリ溶液を分離カラムに注入するとピークの乱れが生じ、ピーク高さなどが変化することがある。そこで、硫酸イオンとリン酸イオンを一定量含む溶液の pH を水酸化カリウムで調整してピーク高さ比が変動するかどうかを調べた。その結果、注入量が 15  $\mu$ l と少ないためか Table 1 に示すように pH 12.5 までその比はほぼ一定であることが分かった。従って、最終試料溶液はそのまま分析に供することにした。

Table 1 Effect of pH of sample solution on peak height ratio

pH	Peak height ratio†	Relative intensity††
6.5	1.437	1.00
9.0	1.424	0.99
9.9	1.437	1.00
10.9	1.438	1.01
12.5	1.416	0.99

†  $\text{SO}_4/\text{PO}_4$ ; †† The value of peak height ratio at pH 6.5 was stand to 1.00; Analytical results were average of  $n=2$ .

次に、硫黄約 50 mg を精密に量り、10 % 水酸化カリウムエタノール溶液を 10 ml, 20 ml, 30 ml 及び 40 ml ずつ加えて加温して溶かした後、3 % 過酸化水素溶液 50 ml を加え水浴上で 1 時間加熱後に、既知量 (60 mg) のリン酸イオンを加えて水で約 300 ml として硫酸イオンを定量し、硫黄の回収率を求めた。結果を Table 2 に示す。20 ml 以上の添加で定量的な結果を得たが、本実験では安全を期して 30 ml とした。同様な方法で過酸化水素量の影響を調べた。硫黄約 50 mg を 10 % 水酸化カリウムエタノール溶液 30 ml に溶かした後、試薬過酸化水素溶液 1 ml, 3 ml, 5 ml 及び 10 ml を水で 50 ml とした溶液をそれぞれ加え、水浴上で約 1 時間加熱した。リン酸イオンを加えて硫酸イオンを定量し、硫黄の回収率を求めると Table 3 のようで、3 ml 以上で定量的な結果を得た。従って、本実験では、3 % 過酸

Table 2 Effect of KOH-ethanol solution on recovery of sulfur

Added volume (ml)	Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
10	50.5	48.3	95.6
20	50.3	49.4	98.2
30	50.5	50.7	100.4
40	51.3	51.9	101.2

Analytical results were average of  $n=2$ .

Table 3 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on recovery of sulfur

$\text{H}_2\text{O}_2$ volume (ml)	Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
1	44.0	41.3	93.9
3	46.8	46.9	100.2
5	49.7	49.1	98.8
10	43.8	43.5	99.3

Analytical results were average of  $n=2$ .

化水素溶液 50 ml を用いることにした。次に、硫黄約 50 mg を 10 % 水酸化カリウムエタノール溶液 30 ml に溶かし、3 % 過酸化水素溶液 50 ml を加えた後の水浴上での加熱時間と硫黄の回収率の関係を同様な方法で求めた結果を Fig. 3 に示した。45 分以上の加熱時間でほぼ 100 % の定量値を得たが、本実験では安全のため 1 時間とした。

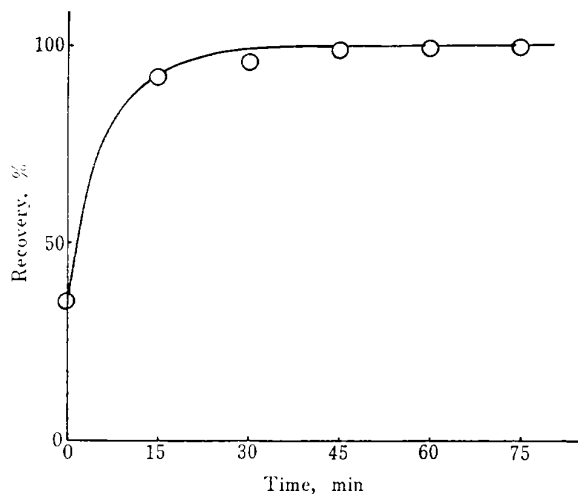


Fig. 3 Effect of heating time on recovery of sulfur

既知組成のクリームに約 50 mg の硫黄を精密に添加し、先に定めた条件で硫酸イオンとした後、約 6 mg/ml に正確に調製したリン酸イオン溶液 10.0 ml を加え、水で 300 ml に希釈し、その 15  $\mu$ l を分離カラムに注入して硫酸イオンを定量した。硫黄としての回収率をまとめると Table 4 のようであり、精度よく定量できることが分かった。

### 3.4 実際試料の分析

試料約 (1.0~2.0) g を精密に量り、3.3 と同様な操作で前処理操作を行い、市販のクリーム及びローションに含まれている硫黄を定量した結果を Table 5 に示した。いずれの試料においても妨害ピークは出現せず、迅速に硫黄の配合量を知ることができた。Table 5 中の Lotion 1 について重量法で定量した結果は 1.94 % ( $n=$

Table 4 Recovery test of sulfur from known sample

Added (mg)	Found (mg)	Recovery rate (%)
47.4	45.7	96.5
46.9	45.9	98.0
46.1	46.1	100.0
46.5	46.3	99.6
50.0	50.3	100.6
	x	98.9
	cv (%)	1.70

cv: Coefficient of variation

Table 5 Analytical results of sulfur in commercial cosmetic products

Sample	Sulfur (%)	
Cream	1	5.07
	2	4.58
	3	4.35
Lotion	1	1.86

Analytical results were average of  $n=5$  for cream 1 and 2,  $n=3$  for cream 3 and lotion 1, respectively.

3) であり, 本法とほぼ対応することを確認した. 本実験で使用した分析用カラム及び除去カラムは, 約 100 検体以上分析した後も性能の劣化は認められていない.

なお, 本実験ではリン酸イオンを内部標準として選定しているが, 既に試料中にリン酸イオンが含まれている場合には硝酸イオンなど他の陰イオン種を内部標準として利用することが考えられる.

#### 4 結 言

化粧品中に含まれている硫黄を, 10% 水酸化カリウムエタノール溶液に溶かした後, 3% 過酸化水素溶液を加えて水浴上で約 1 時間加熱して硫酸イオンとし, イオンクロマトグラフィーで定量する方法について検討した. 油脂類や界面活性剤類が共存すると水で一定量の容量にすることが困難であったので, リン酸イオンを内部標準物とする方法で定量した. 硫酸イオンとリン酸イオンのピーク高さ比と重量比との間には原点を通る良好な直線関係が成立した. その結果, 既知濃度試料からの硫黄の回収率は 98.9%, 変動係数は 1.70% で, 市販の化粧品に応用しても妨害ピークは出現しなかった. 本法を用いることで, 従来煩雑な操作を必要としていた化粧品中の硫黄の定量を迅速に精度よく行うことができた.

化粧品及びその原材料中の陰及び陽イオン分析手段としては種々の方法が考えられるが, 本実験で利用したイオンクロマトグラフィーは, 既に報告している細管式等速電気泳動法<sup>21) 22)</sup>とともに有効な方法と思われる.

終りに, 本研究の発表を許可された(株)資生堂研究所長光井武夫博士に謝意を表します.

#### 文 献

- 1) 日本公定書協会編: “第十改正日本薬局方解説書”, p. C-148 (1981), (廣川書店).
- 2) 化粧品原料基準注解編集委員会編: “化粧品原料基準注解 (第一版)”, p. 20 (1968), (薬事日報社).
- 3) The United States Pharmacopeia XX, p. 757 (1980), (United States Pharmacopeial Convention, Inc., New York).
- 4) 上野景平: “キレート滴定法 (改定 17 版)”, p. 420 (1979), (南江堂).
- 5) R. M. Carlson, R. A. Rosell, W. Vallejos: *Anal. Chem.*, **39**, 688 (1967).
- 6) D. E. Roe, P. S. Miller, L. Lutwak: *Anal. Biochem.*, **15**, 313 (1966).
- 7) J. B. Jones Jr., R. A. Issac: *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1292 (1972).
- 8) J. Bolton, G. Brown, G. Pruden, C. Williams: *J. Sci. Food Agric.*, **24**, 557 (1973).
- 9) L. L. Wall, C. W. Gehrke, J. Suzuki: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **63**, 845 (1980).
- 10) 中柴篤男, 降矢一美, 三方鶴雄, 山中 実: 日化, **1977**, 1655.
- 11) 中柴篤男, 降矢一美, 山中 実: 日化, **1978**, 217.
- 12) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 13) C. A. Pohl, E. L. Johnson: *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 442 (1980).
- 14) J. W. Ross Jr., M. S. Frant: *Anal. Chem.*, **41**, 967 (1969).
- 15) W. Selig: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1970**, 168.
- 16) 枝 尚, 中村 淳, 松本 勲: 衛生化学, **24**, 260 (1978).
- 17) 堀 宜喜, 松本 勲: 日本薬学会第 98 年会講演要旨集, p. 514 (1978).
- 18) 中村 淳, 森川良広, 松本 勲: 分化, **29**, 314 (1980).
- 19) 及川紀久雄: ぶんせき, **1980**, 531.
- 20) 植谷祐一: ぶんせき, **1979**, 603.
- 21) 山本信也, 太田忠男, 森川良広: 分化, **31**, 251 (1982).
- 22) 山本信也, 太田忠男, 森川良広: 分化, **31**, 557 (1982).

☆

**Determination of sulfur in cosmetic products by ion chromatography (Studies on high speed liquid chromatography in the cosmetic analysis XI).** Kiyoshi NAKAMURA and Yoshihiro MORIKAWA (Shiseido Laboratories, 1050, Nippa-cho, Kohoku-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

Sulfur in cosmetic products was successfully determined as sulfate ion by ion chromatography after oxidization with hydrogen peroxide in an alkaline medium. One g of sample was taken into a 300 ml beaker and dissolved in 30 ml of potassium hydroxide-ethanol solution on steam bath. After oxidizing with 50 ml of 3% hydrogen peroxide solution, 10 ml of

phosphate solution (6 mg/ml), internal standard, was added. The sample solution was diluted to *ca.* 300 ml with water, and 15  $\mu$ l aliquot of the sample solution was injected into chromatograph equipped with a anion analytical column (6 mm i. d.  $\times$  25 cm) and a conductivity monitor by using 3.0 mM sodium carbonate solution as a mobile phase. Peak height ratio (sulfate/phosphate) was directly proportional to weight ratio (sulfate/phosphate). Recovery rate and coefficient of variation of sulfur for the known sample was

98.9 % and 1.70 %, respectively. By using this method, sulfur in several commercial cosmetic products was accurately determined without any interferences. (Received Oct. 16, 1982)

### Keyword phrases

determination of sulfur; cosmetic products; oxidization of sulfur to sulphate; ion chromatography.

## ポリエチレンの熱分解に及ぼす雰囲気並びに分解温度の影響\*

山村 光夫\*\*

(1982年10月8日受理)

高密度ポリエチレン 1 mg を空気並びに窒素雰囲気中、(300~800) $^{\circ}$ C の温度範囲で熱分解させ、分解率並びに分解生成物に及ぼす雰囲気並びに分解温度の影響について検討した。分解率の雰囲気による影響は、分解温度 (300~400) $^{\circ}$ C の範囲において認められ、分解温度 400 $^{\circ}$ C の空気雰囲気における分解率は、窒素雰囲気における分解率の約 7 倍に達した。窒素雰囲気における分解生成物は、 $C_1 \sim C_{11}$  の脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素及びシクロペンタジエンなどであった。又、空気雰囲気での熱分解においては、窒素雰囲気での分解生成物に加えて、アルデヒドなどの含酸素化合物が認められた。空気雰囲気においては、窒素雰囲気に比較してアルカジエンの生成量が (10~20) 倍も大きく、又、芳香族炭化水素の生成開始温度が (200~300) $^{\circ}$ C 低かった。

### 1 緒言

ポリエチレン (以下 PE と略記) の熱分解については、分解生成物と反応速度の両面から数多くの研究がなされてきた。分解生成物に限ってみても、減圧下、ヘリウムあるいは窒素などの不活性ガス中、更には空気中など種々の雰囲気でも多くの研究が行われている。しかし、これらの研究の多くは、不活性ガスあるいは空気などと、それぞれ単一の雰囲気下における分解生成物の研究に限られているため、これらの報告例から雰囲気の影響を直接比較することは、分解装置や操作方法などの実験条件がそれぞれ異なるため非常に困難である。

又、これまでの研究例における分解温度の多くは、定温かあるいは、最高と最低の温度幅が (100~200) $^{\circ}$ C の

ごく狭い温度範囲に限られているため、分解生成物の質並びに量的関係が広い温度範囲にわたって変化する様子は、必ずしも明らかではない。

本報では、高密度 PE を窒素並びに空気雰囲気中、(300~800) $^{\circ}$ C の温度範囲において熱分解させ、分解生成物を先に開発した冷却捕集法<sup>1)</sup>によって定量するとともに、熱分解並びに分解生成物に及ぼす雰囲気及び分解温度の影響について検討を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 装置

実験に用いたガスクロマトグラフ、分離カラム及び熱分解装置などは、前報<sup>2)</sup>と同じである。

#### 2.2 試料 PE 及び標準物質

試料 PE 並びに検量線作成に用いた標準物質は、前報<sup>2)</sup>と同じである。

\* 高分子化合物の燃焼及び熱分解に関する研究 (第 3 報)。前報は山村光夫：分化, **32**, 119 (1983)。

\*\* 工業技術院製品科学研究所：茨城県筑波郡谷田部町東 1-1-4