

|             |                          |
|-------------|--------------------------|
| 氏 名         | 松 本 勲<br>まつもと いさお        |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                  |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 577 号            |
| 学位授与の日付     | 昭 和 48 年 1 月 23 日        |
| 学位授与の要件     | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当  |
| 学 位 論 文 題 目 | 化粧品工業における機器分析法に関する二・三の研究 |

(主 査)  
論文調査委員 教 授 舟 阪 渡 教 授 小 島 次 雄 教 授 野 崎 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は化粧品工業における機器分析法に関する二、三の研究と題し、5編より成っている。

第1編は緒論で、化粧品工業における機器分析の重要性とこの研究の目的とについて述べている。すなわち、化粧品は、その性格上、衛生的な見地より薬事法による取締りをうけ、微量の不純物や異常成分などがある限度以下であることが優先し、また一方では感覚的な要素に敏感であるという特殊な背景に立っている。しかも今日化粧品工業はかなり大きな工業になっているので、工程管理のうえから、また品質保証のうえから、化学分析上種々な問題がおこってくる。そこで著者はこういう問題を機器分析によって合理的に解決しようとして一連の研究をおこなった。

第2編は、法的に異常成分とみなされている微量の有害性不純物質（ヒ素、鉛など）の分析についてまとめて述べている。

第1章は微量のヒ素の分析法に関するものである。すなわち、酸化鉄は着色無機顔料として化粧品に古くから用いられているが、従来の公定法では感度がわるく、微量のヒ素を定量することが困難なので、ジエチルジチオカルバミン酸銀塩法を用い、しかも塩酸ヒドロキシルアミンを用いて3価の鉄を還元しておくことによって酸化鉄中のヒ素を、鉄をあらかじめ、除去することなく、直接に定量し得る方法を開発した。また一方、矩形波ポーラログラフによって微量の3価および5価のヒ素を分離定量することについて研究し、水対塩酸が1対10（体積比）以上の溶液でヒ素はベンゼンにより定量的に抽出されること、および5価のヒ素を臭化水素酸で還元する方法を開発してこの目的を達成した。

第2章は微量の鉛の分析法に関するものである。従来、酸化鉄中の微量の鉛は、公定法ではジチゾン-ベンゼン吸光光度法によっているが、これは手数と時間を要し、またいんぺい剤として有毒なシアン化カリウムを大量に用いなければならない欠点がある。そこで共存元素の影響の少ない原子吸光分析法について研究し、多量の鉄をジヒドロキシエチルグリシンとクエン酸アンモニウムでいんぺいしたのち、鉛をジチゾン-MIBK で抽出し、抽出液を直接に空気-アセチレン炎で定量すること（2170 Å）により、この迅

速化に成功した。なお鉄のいんぺい剤としてトリエタノールアミンも使用できることを認めている。一方、パール感を出す原料としてオキシ塩化ビスマスが用いられるが、大過剰のビスマスが共存するまま、この中にある微量の鉛を原子吸光分析で迅速に定量することを試み、塩酸酸性の溶液において  $2833 \text{ \AA}$  および  $2802 \text{ \AA}$  の吸光度の差を求め、すなわち、ビスマスの非吸収線で補正することを考え、標準添加法による定量法を設定した。またビスマスを含む口紅をとりあげ、塩化物型強塩基性アニオン交換樹脂 (AGI-X8) でビスマスを除く前処理をおこない、鉛をジチゾン-ベンゼン抽出法により簡単に定量し得るようにした。なお化粧品用原料のアルミニウム箔およびアルミニウム化合物中の微量の鉛の原子吸光分析による定量についても研究したが、この場合、アルミニウムによる障害の原因は、主としてアルミニウム塩の存在による溶液の粘度の上昇による噴霧器における吸い上げ量の低下にあることを明らかにし、鉛を抽出するには、ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム抽出法がすぐれていることを認めた。

第3章は、化粧品中のメタノールの定量に関するもので、多様化した化粧品においては、公定法であるクロモトロープ酸法がすべてに適用できないことがわかったので、そこでガスクロマトグラフによる分析法について検討し、これを改良して迅速化し、15分程度で分析することに成功した。

第3編は特殊成分の分析法のうち、主として原料のロットの違いを明確にするためにおこなったもので、まず天然ワックス類の分析について述べ、ついで二酸化チタンの組成分析について取り扱っている。

第1章は天然ワックスの組成分析に関するものである。すなわち、天然ワックス中に含まれている炭素数30付近の長鎖脂肪族のアルコール、酸またはヒドロキシ酸の微量の試料について、これらの骨格構造を示す炭素数の決定につき、パラジウムを触媒とする気相水素還元によって炭素数の一つ小さい炭化水素にかえ、これをガスクロマトグラフにかけて対応する標準炭化水素と対比して求める迅速分析法を設定した。一方、これと平行して天然ワックス類の特異な性状に大きく関与すると思われる成分組成の系統的な分析法を設定しようとし、各種のワックスの原ロウについて得た成分を非水系アニオン交換クロマトグラフィーで分離し、また各分離成分の炭素数分布を前記と同様にガスクロマトグラフィーによって調べパターン解析をおこなった。その結果、ワックス種類間の組成にかなりの相違がみられ、特に産地別によるベースワックスの差を見出すことができるうえに、それぞれの酸、アルコールおよびヒドロキシ酸について構造的な観察がおこなえるようになった。

第2章は白色無機顔料として広く用いられている二酸化チタンの組成分析に関するもので、まず亜鉛アマルガム還元法（公定法）の分析精度をしらべ、つぎに操作の簡単な過酸化水素発色法およびアルミニウム還元法について細かく検討し、特に最後者は操作も簡単で、時間もかからず、繰り返し性もよいことを認めた。さらに蛍光X線分析法で迅速に簡単に分析することを検討し、その結果、使用性の違いには隣およびカリウムが影響していること、および99.5%の試薬特級の二酸化チタンを標準とする波高分析法あるいはセルローズパウダーのアビスルで直接的な二酸化チタン分析法を検討し、非常に迅速に実用的に二酸化チタンの分析ができるようにした。

第4編は、主として製品についての品質の保証を目的とした特殊成分の分析法に関するものである。

第1章は、界面活性剤について若干の検討をおこなったところをまとめたものである。まずアルキルベンゼンスルホン酸塩の公害問題に関連して生物学的にソフトなもの（いわゆる直鎖形）とハードなもの（い

わゆる分岐形)の分析に赤外吸収スペクトル分析法を用い、共存する有機物の影響もなく、かつ吸収強度の大きい  $673\text{ cm}^{-1}$  (直鎖形に対し) および  $659\text{ cm}^{-1}$  (分岐形に対し) の吸収に着目し、一般の溶剤分析法としてのカチオン交換カラムで試料の調製をおこなう方法のほか、溶媒抽出法にも、このキーバンドを採用して分析することを検討し、その結果、両者を精度よく分離定量し得ることを認めた。ついで直鎖形のアニオン界面活性剤の相互分離 (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムとラウリル硫酸ナトリウム) に、アンバーライト CG 50 (200~400メッシュ) を用いた塩析クロマトグラフィーが有効なことを明らかにした。すなわち、溶出液に 0.1 モルの硝酸マグネシウムの 25% イソプロピルアルコール溶液を用い、温度は  $50^{\circ}\text{C}$ 。カラムは内径 20 mm、長さが約 300 mm のものが適当なことを認めた。

第 2 章は、その他の分析法に関するもので、まず多量のアニオン界面活性剤を含む化粧品中のタール系許可色素の確認をとりあげた。すなわち、化粧品には許可された色素以外は使用できないうえに、用いられたものが許可されたものであることを確実に証明できるようにしておかなければならない。しかし多くのこれらの色素はスルホン酸、カルホキシル基を有するため、共存するアニオン界面活性剤と挙動をともし、シャンプー、洗剤などにきわめて微量添加された色素の検出は困難であった。そこでイオン交換体を用いて色素の確認を妨げない量までアニオン界面活性剤の大部分を除去することを検討した。すなわち、イオン交換体として DEAE セファデックス-25、溶離剤に濃塩酸-30% エタノール (1:9) を用いることにより微量添加された色素を確認できるようにした。

最後に化粧品の主成分である二酸化チタンおよびタルクについて、比容積と結晶格子の大きさの関係を知るために、X 線回折法によって検討した結果、二酸化チタンは直接法により、またタルクは回転試料台を用いることにより、比容積と結晶格子の大きさとの間に相関関係のあることを明らかにした。すなわち、これらが種々の形でブレンドされていても、原料のブランドと対応づけられることがわかった。そこでこの相関性を利用して逆に製品のなかから必要なグレードのものを探し出し、原料の需要供給の円滑化をはかるための情報提供を迅速におこなえるようにした。

第 5 編は、以上の研究結果を総括したものである。

## 論文審査の結果の要旨

化粧品では、保健上、有害な不純成分が所定の限度以下であること、また製造の立場から、工程管理のうえならびに品質保証のうえから、化学分析上種々の問題がある。著者はこういう問題を機器分析を通して解決すべく、一連の研究をおこない、つぎのような成果をあげている。

1) 顔料として用いられる酸化鉄に含まれている微量のヒ素を定量するのに、ジエチルジチオカルバミン酸銀塩法を用い、この際、塩酸ヒドロキシルアミンを用いて 3 価の鉄を還元しておくことによって鉄をあらかじめ除去することなしに、直接に定量し得る方法を開発した。また一方、矩形波ポーログラフによって微量の 3 価および 5 価のヒ素を分離定量するのに適当な塩酸酸性のもとでヒ素をベンゼンによって定量的に抽出し、5 価のヒ素を臭化水素酸で還元する方法を開発してこの目的を達成した。

2) 酸化鉄中の微量の鉛を原子吸光分析で定量することについて研究し、多量の鉄をジヒドロキシエチルグリシンとクエン酸アンモニウムでいんぺいしたのち、鉛をジチゾン-MIBK で抽出し、これを直接に

空気-アセチレン炎で定量することにより、この迅速化に成功した。一方、パール感を出す原料としてオキシ塩化ビスマスが用いられるが、大過剰のビスマスが共存するまま、この中にある鉛を原子吸光分析で迅速に定量することを試み、塩酸酸性の溶液において  $2833 \text{ \AA}$  および  $2802 \text{ \AA}$  の吸光度の差を求め、標準添加法による定量法を設定した。

3) 天然ワックス中に含まれている炭素数30付近の長鎖脂肪族アルコール、酸またはヒドロキシ酸の微量の試料について、これらの骨格構造を示す炭素数の決定につき、パラジウムを触媒とする気相水素還元によって炭素数の一つ小さい炭化水素にかえ、これをガスクロマトグラフにかけて対応する標準炭化水素と対比して求める迅速分析法を設定し、パターン解析をおこなった。その結果、ワックス種類間の組成にかなりの相違がみられ、特に産地別によるワックスの相違を容易に見出すことができるようになった。

4) 界面活性剤においてアルキルベンゼンスルホン酸塩のうち、いわゆるソフトなものとハードなものとの分析に赤外吸収分析を用い、それぞれ  $673 \text{ cm}^{-1}$  および  $659 \text{ cm}^{-1}$  の吸収が強度も大きく共存する有機物の影響もないことを認め、両者を精度よく分離定量し得る方法を設定した。また直鎖形のアニオン界面活性剤の相互分離（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムとラウリル硫酸ナトリウム）にアンバーライト CG 50 を用いた塩析クロマトグラフィーが有効なことを明らかにした。

5) 多量のアニオン界面活性剤を含む化粧品中のタール系許可色素を確認することは、一般的には困難であったが、セファデックスのようなイオン交換体を用いてアニオン界面活性剤の大部分を除去し、薄層クロマトグラフィーによって色素の確認ができるようにした。

6) 化粧品の主成分である二酸化チタンおよびタルクについてX線回折法を適用してその比容積と結晶格子の大きさとの間に相関関係のあることを明らかにし、これを利用して製品のなかから必要なグレードのものをさがし出し、原料の需要供給の円滑化をはかることができるようにした。

以上この論文は化粧品工業において問題となる異常成分の微量成分分析の立場および製造上における管理および品質保証の立場から、広い範囲にわたって機器分析について研究し、多くの新しい方法を考案するなど、学問上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。