原 報

コールドパーマネントウェーブ用剤中のチオグリコール
またはチオグリセリンの分離定量について

国立公衆衛生院 坂 上 米 次

Separation and Determination of Thioglycol and Thioglycerin in
Cold Permanent Wave Lotion

Yoneji Sakagami

(Institute of Public Health, Tokyo)

ま え が き

さきの報告¹⁾において、チオール化合物は OH 型強塩基性陰イオン交換樹脂と反応するとき、イオン交換によってその SH 基が、OH 型強塩基性樹脂の第四級アンモニウム交換基と化学量論的な関係において結合し、OH 型強塩基性樹脂に捕捉されることを確かめたが、本報ではさらに OH 型弱塩基性樹脂に対する、チオール化合物の挙動を調べるとともに、これらのイオン交換樹脂によるチオグリコール酸とチオグリコールまたはチオグリセリンの混合物から、各チオール化合物の分離について検討し、その結果をコールドパーマネントウェーブ用剤（以下 CPW 用剤と略称する）の試験に応用して、現行のパーマネントウェーブ用剤基準²⁾（厚生省告示第 233 号，昭和 35 年 8 月 1 日）に寄与し得る結果が得られたので報告し、あわせて試験法を提案するものである。

現行パーマネントウェーブ用剤基準によれば、使用を容認されるチオール化合物は、チオグリコール酸だけであるが、チオグリコールおよびチオグリセリンも、チオグリコール酸と同様のウェーブに及ぼす効果を有することが知られており、それらの衛生上の危害について十分に検討され、適当と認められた場合には、CPW 用剤の主成分または主成分の一つとして、使用される可能性がある。これらのチオール化合物は、現行基準によって CPW 用剤に主成分としては無論のこと、補助剤としても用いてはならないことになっているものであるが、基準に示されている試験法によるときは、いずれもチオグリコール酸として定量されてしまうので、主成分がチオグリコール酸とチオグリコールまたはチオグリセリンの混合物からなるときは、現行基準により取締りは困難で

あると考えられる。

またチオグリコールあるいはチオグリセリンが、単一主成分として CPW 用剤中に存在する場合の分離定性についても、現行基準は触れていない。本研究はこれらの諸点について、すべて解決を与えるまでには達しないが、その端緒を開き、衛生上危害防止に寄与することができ、またチオグリコールあるいはチオグリセリンが用剤の主成分として容認された場合の検査に役立つと考える。

1. チオグリコール酸とチオグリコールまたはチオグリセリンの分離についての考察 これら三つのチオール化合物が、強塩基性樹脂 Amberlite IRA-400 (OH 型) と反応するとき、チオグリコール酸は SH 基および COOH 基の二つの官能基によって、またチオグリコールおよびチオグリセリンはそれぞれの SH 基によって、OH 型強塩基性樹脂に捕捉されるが¹⁾³⁾、それらの官能基の OH 型強塩基性樹脂に対する交換吸着性は、それらの pK 値によって差異のあることが考えられる。

Table 1. Dissociation Constants⁴⁾

Name	Functional group	pK
Acetic acid	COOH	4.88
Thioglycolic acid	COOH	3.55
	SH	10.2
Thioglycol	SH	9.5
Thioglycerin	SH	9.3

Table 1 によれば、SH 基の pK 値は、各化合物によって多少の相異はあるが、大きな開きが認められない。これに比し、COOH 基の pK 値ははるかに低い。従って以上の三つのチオール化合物の中で、OH 型強塩基性

樹脂に対する交換吸着性はチオグリコール酸が最も強くこれに比しチオグリコールおよびチオグリセリンの交換吸着性は、はるかに弱いと考えられる。また一般に OH 型弱塩基性樹脂に対する酸の交換吸着性と酸の pK 値の関係から、Amberlite IR-4 B (OH 型) に対する交換吸着は酸の pK 値が 7 以上の場合は不可能で、pK 値 5 以下の場合は容易であるといわれており¹⁰⁾、三つのチオール化合物の SH 基の pK 値はいずれも 9 以上で、チオグリコール酸の COOH 基の pK 値だけが 3.55 であるので、三つのチオール化合物の中で、チオグリコール酸のみが弱塩基性樹脂に交換吸着され、チオグリコールおよびチオグリセリンは、イオン交換に関与しないと考えられる。

以上の考察に基づき、強塩基性樹脂については、チオグリコール酸とチオグリコールまたはチオグリセリンの交換吸着後チオグリコール、またはチオグリセリンが溶出され、チオグリコール酸が全く溶出されない条件を、弱塩基性樹脂については、交換吸着性を利用したチオグリコール酸とチオグリコールの分離を調べ、これらの実験結果の CPW 用剤分析への応用を検討した。

2. 実験方法 OH 型強塩基性陰イオン交換樹脂カラ

ムおよびおもな試薬の調製、チオグリコール、チオグリセリンおよびチオグリコール酸の確認方法および定量法は、本報の「まとめ」に提案した「コールドパーマネントウェーブ用剤中のチオグリセリンまたはチオグリコールの定性ならびに定量試験法」に準ずる。またカラム操作は、原則的にはこの提案の試験法に準ずるが、各実験により操作過程ならびに流入液の種類、流速、流出液の採取等に相異するところがあり、これらの諸条件については、各実験ごとに表示した。なお使用したチオグリコールおよびチオグリセリンは前報記載¹¹⁾によるものでチオグリコール酸は、化粧品用原料規格審議委員会の標準規格案⁹⁾(昭和34年9月)に適合するものである。

3. OH 型強塩基性樹脂カラムに捕捉されたチオール化合物の溶出

(1) チオグリコール酸：チオグリコール酸の溶液を OH 型強塩基性樹脂カラムに流し、カラムを水洗後、0.1 N, 0.5 N および 1 N 酢酸、ついで 0.001 N, 0.02 N および 0.04 N 塩酸をカラムに流し、溶出状況を調べ最後に塩化ナトリウム溶液でカラムを洗い、チオグリコール酸の残存していないことを確かめた。その実験結果は Table 2 に示す。チオグリコール酸の溶出は、1 N 酢

Table 2. Elution Concentration (mg/100ml) of Thioglycolic Acid Uptaken by Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at Varying Acidities of Acetic Acid and Hydrochloric Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume each fraction : 100 ml	Determined value of thioglycolic acid(mg)
Sorption and washing	*Soln. of thioglycolic acid 20 ml	1	A	0
	dist. water	5~6	B	0
Elution	0.1 N HOAc	5~7	C	0
			D	0
			E	0
			F	0
	0.5 N HOAc	5~7	G	0
			H	0
			I	0
			J	0
	1 N HOAc	5~7	K	19.2
			L	37.5
			M	43.8

		N	40.7
0.001 N HCl	5~7	O	10.2
		P	0
		Q	0
		R	0
		S	0
0.02 N HCl	5~7	T	0
		U	0
		V	0
		W	3.5
0.04 N HCl	5~7	X	50.8
		Y	15.9
		Z	8.2
		A'	0
		B'	Qualitative nitroprus- side test : negative
16 % NaCl	5~7		

* Amounts of thioglycolic acid employed 298.3 mg/20 ml

The recovery amounts 229.8 mg

The recovery percentage 77.0 %

酸および 0.04 N 塩酸で溶出した場合だけに認められ、他の条件においては、溶出されないことがわかる。なお OH 型強塩基性樹脂に捕捉されたチオグリコール酸は、塩化ナトリウム溶液によって容易に溶出が完了する。

(Table 3). Table 2 における チオグリコール酸の回収率が Table 3 に比べて低いのは、操作の長いことに基因すると思われる。

Table 3. Recovery of Thioglycolic Acid Uptaken by Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column Using 16 % Sodium Chloride Solution

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determined value of thioglycolic acid (mg)
				nitroprusside	FeCl ₃	
Sorption and washing	*Soln. of thiogly- colic acid 20 ml	2~3	100	—	—	
	dist. water	3~5				
Elution	16 % NaCl	3~5	250	≡	≡	280.1
			5	—	—	

* The amounts of thioglycolic acid employed 284.8 mg/20 ml

The recovery amounts 280.1 mg

The recovery percentage 98.3 %

(2) チオグリセリン: 上記と同様にしてチオグリセリンの溶液を、OH 型強塩基性樹脂に捕捉させたのち、0.1 N 酢酸でニトロプルシッド定性反応陰性となるまで

溶出を行い、Table 4 のような結果が得られた。これでチオグリセリンは、0.1 N 酢酸でカラムを洗うとき、溶出液 400 ml で全く溶出が完了することがわかる。この

Table 4. Elution Concentration of Thioglycerol Uptaken by Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at the Acidity of 0.1N Acetic Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative nitroprusside test	Determined value of thioglycerol(mg)
Sorption and washing	*Soln. of thioglycerol 30 ml	2	100	—	
	dist. water	7~10			
Elution	0.1 N HOAc	7~10	250	卅	174.8
			100	卅	40.5
			100	+	3.4
			100	—	

* The amounts of thioglycerol employed 260.9 mg/30 ml

The recovery amounts 218.7 mg

The recovery percentage 83.8 %

Table 5. Elution Concentration of Thioglycerol Uptaken by Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at the Acidity of 0.2 N Acetic Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative nitroprusside test	Determined value of thioglycerol (mg)
Sorption and washing	*Soln. of thioglycerol 30 ml	2	100	—	
	dist. water	7~10			
Elution	0.2 N HOAc	7~10	250	卅	212.1
			100	卅	31.9
			100	+	1.7
			100	—	
	16 % NaCl	7~10	100	—	

* The amounts of thioglycerol employed 260.9 mg/30 ml

The recovery amounts 245.7 mg

The recovery percentage 94.2 %

場合溶出に 0.2 N 酢酸を用いた方が、やや能率的であるようである (Table 5)。

(3) チオグリコール: チオグリコールも同様にして 0.1 N 酢酸で溶出を行い、最後に塩化ナトリウム溶液でカラムを洗い、チオグリコールの残存していないことを確めた。実験の結果は Table 6 に示すように、チオグリコールも 0.1 N 酢酸で溶出するとき、溶出液約 400 ml で溶出が完了する。また溶出に 0.2 N 酢酸を用いた場合 (Table 8) は、チオグリセリンの場合と同様にやや能率がよく、また樹脂カラムに Dowex 1×1 を用いた場合 (Table 7) は、Amberlite IRA-400 を用いた

場合と同様な結果であった。

以上三つのチオール化合物の OH 型強塩基性樹脂に対する交換吸着性の相異から、0.1 N 酢酸によってチオグリコール酸は全く溶出されないのに反し、チオグリコールまたはチオグリセリンは、容易に溶出されることが判明した。つぎにこの実験結果を応用して、0.1 N 酢酸によってチオグリコール酸とチオグリセリンまたはチオグリコールの混合物から、その各々を分離し定量することを試みた。

4. OH 型強塩基性樹脂によるチオグリコール酸とチオグリコールまたはチオグリセリン混合溶液の各チオー

Table 6. Elution Concentration of Thioglycol Uptaken by Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at the Acidity of 0.1 N Acetic Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative nitroprusside test	Determined value of thioglycol (mg)
Sorption and washing	*Soln. of thioglycol 30 ml	5	100	—	
	dist. water	10			
Elution	0.1 N HOAc	10	250	≡	230.5
	0.1 N HOAc	10	100	≡	67.2
			100	+	0
	16 % NaCl	10	100	—	0

* The amounts of thioglycol employed 337.9 mg/30 ml

The recovery amounts 297.7 mg

The recovery percentage 88.1 %

Table 7. Elution Concentration of Thioglycol Uptaken by Dowex I-XI (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at the Acidity of 0.1 N Acetic Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative nitroprusside test	Determined value of thioglycol (mg)
Sorption and washing	*Soln. of thioglycol 30 ml	1~2	100	—	
	dist. water	3~4		—	
Elution	0.1 N HOAc	3~4	100	+	0
			100	≡	244.5
			100	—	
			100	—	

* The amounts of thioglycol employed 276.1 mg/30 ml

The recovery amounts 244.5 mg

The recovery percentage 88.6 %

Table 8. Elution Concentration of Thioglycol Uptaken by Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at the Acidity of 0.2 N Acetic Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative nitroprusside test	Determined value of thioglycol (mg)
Sorption and washing	*Soln. of thioglycol 30 ml	2	100	—	
	dist. water	7~10			
Elution	0.2 N HOAc	7~10	250	≡	260.5
			100	+	0
	16 % NaCl	7~10	100	—	

* The amounts of thioglycol employed 274.8 mg/30 ml
 The recovery amounts 260.5 mg
 The recovery percentage 94.8 %

Table 9. Separation of Thioglycol and Thioglycolic acid in Mixture by Column Operation Using Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determined value of each thiol-compound (mg)	
				nitroprusside	FeCl ₃		
Sorption and washing	*Soln.of sample 50 ml	2~3	100	—	—		
	dist. water	5~7		—	—		
Elution	0.1N HOAc	3~5	250	≡	—	432.2	Thioglycol
			250	+	—	0	
			5	—	—		
	0.1N HCl	3~5	250	≡	≡	247.4	Thioglycolic acid
			250	≡	—	9.4	
			5	—	—		

* The amounts of thiol-compounds employed: thioglycol 435.8 mg/40 ml, thioglycolic acid 348.3 mg/10 ml
 The recovery amounts: thioglycol 432.2 mg, thioglycolic acid 256.8 mg
 The recovery percentage: thioglycol 99.2 %, thioglycolic acid 73.3 %

Table 10. Separation of Thioglycerol and Thioglycolic Acid in Mixture by Column Operation Using Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determined value of each thiol-compound (mg)	
				nitroprusside	FeCl ₃		
Sorption and washing	*Solution of sample 30 ml	2~3	100	—	—		
	dist. water	5~7		—	—		
Elution	0.1N HOAc	3~5	250	≡	—	424.4	thioglycerol
			250	≡	—	12.1	
			5	—	—		
	0.1 N HCl	3~5	250	≡	+	7.2	thioglycolic acid
			250	≡	≡	247.3	
			100	+	—	0	

* The amounts of thiol-compounds employed: thioglycerol 438.8 mg/20 ml, thioglycolic acid 365.7 mg/10 ml
 The recovery amounts: thioglycerol 436.5 mg, thioglycolic acid 254.5 mg
 The recovery percentage: thioglycerol 99.5 %, thioglycolic acid 69.6 %

ル化合物の分離定量 チオグリコール酸溶液と、チオグリコールまたはチオグリセリン溶液を混合して、OH 型強塩基性樹脂カラムに流し、カラムを水洗後 0.1N 酢酸でチオグリコール、またはチオグリセリンを溶出したのち、0.1N 塩酸でチオグリコール酸を溶出した。実験結果は Table 9,10 に示すように、チオグリコールまたはチオグリセリンの溶出に 0.1N 酢酸を用いるとき、溶出液 500ml で全く溶出が完了し、ニトロプルシッド定性反応は陰性となる。溶出液を 0.1N 塩酸に換えると、ニトロプルシッド反応ならびに塩化鉄反応が陽性となり、チオグリコール酸の溶出が確認される。Table 9 および 10 に示すように、チオグリコール酸の回収率はチオグリコールまたはチオグリセリンに比べて劣る。これはチオグリコール酸の OH 型強塩基性樹脂カラムにおける捕捉状態が、比較的長いことに起因しているようで、すでに Table 3 に示したように、操作をすみやかにするときには回収率は向上する。この実験で、チオグリコール酸の溶出に、塩化ナトリウム液の代りに塩酸を用いた

のは、SH 基がアルカリ性で比較的酸化を受けやすいことを考慮したためであったが、後述の CPW 用剤についての実験結果によれば、溶出液が、塩酸でも塩化ナトリウム溶液でも著しい差異はなかった。

5. OH 型弱塩基性樹脂によるチオグリコール酸とチオグリコールの混合溶液の各チオール化合物の分離定量 チオグリコール溶液とチオグリコール酸溶液を混合して、OH 型弱塩基性樹脂カラムに流し、ついで蒸留水を流して 250ml をとり、なお数 ml の流出液について、ニトロプルシッド反応を調べ陰性であることを確めた。つぎに 3%水酸化ナトリウム溶液を流し、流出液 250 ml をとり、さらに溶出液数 ml をとり、チオグリコール酸の確認を行い、陰性であることを認めた。実験操作の過程および結果は、Table 11-1 および Table 11-2 に示した。

この実験によって、チオグリコールおよびチオグリコール酸はよく分離され、定量的分離に近い結果が得られチオグリコール酸は交換吸着され、チオグリコールはイ

Table 11-1. Separation Procedure of Thioglycol and Thioglycolic Acid from the Solution of their Mixture by Column Operation, Using Amberlite IR-4B (OH-form), A Weak-base Anion Exchanger

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determined value of thiol-compounds
				nitroprusside	FeCl ₃	
Sorption and washing	*Solution of sample 40 ml	2~3	250	+++	—	Thioglycol fraction
	dist. water	8~10	3~4	—		
Elution	3 % NaOH	6~8	250	+++	++	Thioglycolic acid fraction
			3~4	—		

* Mixture of thioglycol solution (20 ml) and thioglycolic acid solution (20 ml)

Table 11-2. Recovery of Thioglycol and Thioglycolic Acid on the Experiments According to the Procedure Shown in Table 15-1

Experiments	Thiol-compounds	Amounts employed (mg)	Recovery amounts	Recovery %
1	Thioglycol	245.3	238.7	97.3
	Thioglycolic acid	293.1	289.0	98.6
2	Thioglycol	245.3	239.1	97.5
	Thioglycolic acid	293.1	289.1	98.6
3	Thioglycol	220.0	215.8	98.1
	Thioglycolic acid	218.8	217.0	99.2

オン交換しないことが判明した。

6. CPW 用剤の分析

以上の実験によって、チオグリコール酸とチオグリコールまたはチオグリセリンのみからなる水溶液から、各チオール化合物がよく分離されることが明らかになったので、實際上現行パーマメントウェーブ用剤基準に適合するチオグリコール酸を主成分とする製剤に、チオグリコールまたはチオグリセリンを添加した場合における各チオール化合物の分離定量を行った。用いた CPW 用剤の処方はずぎのようなもので、比較的一般的なものである。

CPW 用剤 (アミノ化学 KK) 第 1 剤 No. 9539

チオグリコール酸 5 %

アンモニア (NH₃) 1.8 %

流動パラフィン 3 %

ポリオキシエチレンオイルアルコール 0.75 %

この製剤は pH 9.35 (20°), アルカリ量 (0.1 N HCl : 3.7 ml), 還元力 (0.1 N I₂ : 5.6 ml) である。

(1) OH 型強塩基性樹脂を用いた場合

i) CPW 用剤に添加したチオグリコールまたはチオグリセリンの分離定量: CPW 用剤 5 ml に、チオグリコールまたはチオグリセリンの溶液を加えて、OH 型強塩基性樹脂カラムに通し、水洗し、流出液にチオール化合物の溶出しないことを確めたのち、0.1 N 酢酸をカラムに流し、チオグリコールまたはチオグリセリンの溶出を行う。流出液がニトロプルシッド反応陰性となった

のち、溶出液を塩化ナトリウム溶液に換えてカラムに流しニトロプルシッド反応および塩化鉄反応によってチオグリコール酸の溶出を確認した。操作過程は Table 12-1 に、回収成績は Table 12-2 に示した。この実験結果から、チオグリコールまたはチオグリセリンの分離定量は可能で、流動パラフィンおよび非イオン性界面活性剤の影響はほとんどないと考えられる。

ii) CPW 用剤中のチオグリコール酸とチオグリセリンの分離定量: つぎに i) の操作において、同時にチオグリコール酸も定量することを試みた。すなわち上記の CPW 用剤にチオグリセリンを添加し、OH 型強塩基性樹脂カラムを流し、上記とほぼ同様にしてまずチオグリセリンを溶出したのち、チオグリコール酸を溶出し、その各々を定量した (Table 13)。この場合もチオグリコール酸の回収率の低いことは前記と同様である。なお CPW 用剤のみを OH 型強塩基性樹脂カラムに流し、捕捉されたチオグリコール酸を塩化ナトリウム溶液で溶出を行った結果は、Table 14 に示すように回収率は良好であった。

(2) 弱塩基性樹脂を用いた場合

強塩基性樹脂の交換吸着能力は、これに接する溶液の pH に関係なく発揮されるが、弱塩基性樹脂のそれは、溶液の pH および濃度によって変化し、pH が高くなるにしたがって交換基の非解離状態は進み、ついにはイオン交換能を全く失うようになる¹⁴⁾。従って通例弱塩基性樹脂によりイオン交換は pH 7 以下の溶液で行うように

Table 12-1. Quantitative Separation Procedure of Thioglycol or Thioglycerol from Cold Permanent Wave Lotion Containing Thioglycolic Acid and Thioglycol or Thioglycerol by Column Operation Using Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determination
				nitroprusside	FeCl ₃	
Sorption and washing	※Solution of sample	2~3	100	—	—	
	dist. water	5~7		—	—	
Elution	0.1N HOAc	3~5	250	≡	—	A
			250	≡ ~ —	—	B
			100	—	—	
	16 % NaCl	3~5	100	≡	≡	

※ Mixture of 5 ml of the cold permanent wave lotion and 15~40 ml of the solution of thioglycol or thioglycerol

The amounts of thioglycol or thioglycerol in the effluents of A and B were determined (see Table 11-2)

Table 12-2. Recovery of Thioglycol and Thioglycerol on the Experiments According to the Procedure Shown in Table 11-1

Thiol-compounds	ml of the soln. employed for each determination	The amounts of the compounds contained in the soln. (mg)	Recovery amounts (mg)	Recovery percentage (%)
Thioglycol	15	271.9	267.9	98.5
	15	271.9	269.1	99.0
	15	266.0	263.6	99.1
	15	266.0	266.4	100.1
	30	489.2	489.3	100.0
	30	489.2	488.9	99.9
	30	486.8	485.2	99.7
	30	486.8	486.9	100.0
	35	643.5	631.4	98.1
	35	643.5	634.5	98.6
	35	643.5	636.9	99.0
	35	643.5	636.9	99.0
Thioglycerol	30	364.3	363.9	99.9
	30	359.5	358.7	99.8
	30	359.5	359.3	100.0
	30	359.5	359.8	100.1
	40	319.7	315.6	98.7

Table 13. Quantitative Separation of Thioglycerol and Thioglycolic Acid from Cold Permanent Wave Lotion by Column Operation

Step	Influents	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determination of thiol-compounds (mg)	
				nitroprusside	FeCl ₃		
Sorption and washing	*Sample solution	2~3	100	—	—		
	dist. water	5~7					
Elution	0.1N HOAc	3~5	250	≡	—	409.7	thioglycerol
			250	≡	—	13.4	
			5	—	—		
	16 % NaCl	3~5	250	≡	≡	155.6	thioglycolic acid
			100	+	—	0	
			5	—	—		

* Mixture of thioglycerol solution (427.4 mg/20ml) and 5ml of the cold permanent wave lotion containing 174.0 mg of thioglycolic acid

The recovery amounts : thioglycerol 423.1 mg, thioglycolic acid 155.6 mg

The recovery percentage : thioglycerol 98.8 %, thioglycolic acid 75.6 %

Table 14. Separation of Thioglycolic Acid from Cold Permanent Wave Lotion by Column Operation Using Amberlite IRA-400 (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determination (mg)
				nitroprusside	FeCl ₃	
Sorption and washing	*Sample solution 40 ml	2~3	100	—	—	
	dist. water	5~7				
Elution	16 % NaCl	3~5	250	卅	+	160.8
			100	—	—	

* 10 ml of the cold permanent wave lotion was diluted to 100 ml with distilled water. 40 ml of the diluted solution was employed for sample solution. It contained 162.9 mg of thioglycolic acid by iodometric titration.

The recovery amounts of thioglycol 160.8 mg

The recovery percentage 98.8 %

指示されている¹²⁾。

しかるに CPW 用剤はアルカリ性であるので、チオグリコールまたはチオグリセリンのイオン交換に関与しないことはもとより、チオグリコール酸の交換吸着も困難であろうと考えられる。まず CPW 用剤中のチオグリコール酸が交換吸着される条件の検討を行った。

i) CPW 用剤の液性と弱塩基性樹脂 Amberlite IR

-4B (OH 型) カラムよりのチオグリコール酸の漏出 : CPW 用剤について、つぎのような4種の溶液を調製し、Amberlite IR-4B (OH 型) 約 15 ml をつめたカラムに通し、ついで蒸留水を流し、流出液 250 ml をとり、チオグリコール酸の漏出量を調べた。その結果は次表のとおりである。

	使用液量 ml	チオグリコール酸			漏出液性
		使用量(mg)	漏出量(mg)	漏出率(%)	
① CPW 用剤	10	500.2	400.0	80.0	アルカリ性
② CPW 用剤を 10 % 塩酸で pH 4~5 とした溶液	10	339.4	113.4	33.4	アルカリ性
③ CPW 用剤に同量の 30 % 硫酸を加えて強酸性とした溶液	25	125.3	118.2	94.3	酸性
④ CPW 用剤を 10 % 酢酸で pH4~5 とした溶液	25	166.3	0	0	アルカリ性

以上の実験はきわめて予試験的な試みではあるが、もともとアルカリ性である CPW 用剤を樹脂カラムに流した場合の漏出は初めから考えられたことであるが、強酸で酸性とした場合にも漏出が認められた。これは上記②の場合は、塩酸とチオグリコール酸との競合において強酸が優先的に交換吸着される結果として、溶液がカラムを流れる過程において、酸性からアルカリ性に転ずるためであり、また③の場合は、強酸の量が多いために、弱塩基性樹脂を SO₄ 型にすると同様の結果となるため、漏出が起きたものと考えられる。④の場合のように酢酸で酸性としたときは、チオグリコール酸はよく交換吸着され、漏出が起きないことが確かめられた。これはチオグリコール酸の COOH 基の pK 値が酢酸のそれよりも

低いために、チオグリコール酸が、酢酸よりも先にイオン交換されることによるものと推定される。

ii) CPW 用剤中チオグリコール酸およびチオグリコールの分離定量 : 上記 i) の実験結果に基づき、CPW 用剤に同容量の 10 % 酢酸を加えて酸性とした溶液およびチオグリコール溶液の混合物を、Amberlite IR-4B (OH 型) カラムに流し、つづいて蒸留水を通し、流出液 250 ml を集め、さらに流出液数 ml をとり、ニトロプルシッド反応でチオール化合物が存在しないことを確かめた。つぎに 3 % 水酸化ナトリウム溶液をカラムに流し、チオグリコール酸を溶出した。なお各流出分劃についてチオール化合物の確認を行った。実験操作は、Table 15-1 に示し、実験結果は Table 15-2 に示し

Table 15-1. Separation Procedure of Thioglycol and Thioglycolic Acid from Permanent Wave Lotion by Column Operation Using Amberlite IR-4B (OH-form), A Weak-base Anion Exchanger

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test		Determined value of thiol-compounds
				nitroprusside	FeCl ₃	
Sorption and washing	*Sample soln	2	250	≡	—	Thioglycol fraction
	dist. water	5~6 to 8~10	4~5	—		
Elution	3 % NaOH	5~6	250	≡	≡	Thioglycolic acid fraction
			4~5	—		

* Mixture of thioglycol solution (20 ml) and cold permanent wave lotion (20 ml)

Table 15-2 Experimental Date According to the Procedure Shown in Table 16-1

Experiment	Thiol compound	Amounts employed (mg)	Recovery amounts (mg)	Recovery (%)
1	Thioglycol	272.1	268.6	98.7
	Thioglycolic acid	162.1	154.9	95.5
2	Thioglycol	272.1	268.1	98.6
	Thioglycolic acid	162.1	156.1	96.2
3	Thioglycol	245.3	241.1	98.3
	Thioglycolic acid	158.4	151.8	95.6

た。これによると、両チオール化合物の回収は良好であり、チオグリコール酸の回収率はチオグリコールに比べてやや劣っているが、強塩基性樹脂を用いた場合に比べてはるかにすぐれていた。

ま と め

以上の実験結果を総合すると、CPW 用剤における各チオール化合物の定性的分離には、陰イオン交換樹脂は強塩基性でも弱塩基性でも充分目的を達することができる。また定量的分離を目的とするときは、強塩基性樹脂では、カラム操作の初めにカラムから流出するチオグリコールまたはチオグリセリンについては満足すべき結果が得られるが、後から溶出されるチオグリコール酸の回収率が低く、定量的には不満足のものであった。しかし弱塩基性樹脂については、チオグリコール酸の回収がチオグリコールにやや劣るが、両者の定量的分離には、弱塩基性樹脂の方が、カラム操作上の便宜も多いので有望であると考えられる。ただ弱塩基性樹脂の場合は、作用させる溶液の pH を考慮する必要がある、問題は用いた CPW 用剤については、本報の条件で分離に成功したが、処方の複雑な多くの CPW 用剤についての検討

が残されている。従って定性的分離には、溶液の CPW を考慮することなく使用できる強塩基性樹脂の方が便利である。

しかし CPW 用剤分析において、強弱両塩基性樹脂のいずれが適しているかということ、結論づけるにはなお多くの検討を必要とするであろうが、以上の研究によってパーマネントウェーブ用剤基準に対し、何らかの寄与を期して、下記のような試験法を提案する。

CPW 用剤中のチオグリコール または チオグリセリンの定性ならびに定量試験法

(1) 試薬 ① 強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-400 または弱塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IR-4B; ② 0.1N 塩酸 (日局); ③ 0.1N 水酸化ナトリウム溶液 (日局); ④ 2N 水酸化ナトリウム溶液; ⑤ 16% 塩化ナトリウム溶液; ⑥ 0.1N ヨウ素溶液 (日局); ⑦ 0.1N チオ硫酸ナトリウム溶液 (日局); ⑧ 1% ニトロプルシッド試液 (日局); ⑨ ブロムクレゾールパープル試液 (日局); ⑩ メチルオレンジ試液 (日局); ⑪ デンブリン試液 (日局); ⑫ 塩化第二鉄試液 (日局); ⑬ アンモニア試液 (日局)

以上日局以外の試液も日局に準じて調製し、規定液は滴定に用いる場合以外は、規定度の測定はしない。

(2) 確認試験

チオグリコール酸

i) ニトロプルシッド反応⁹⁾： 試料溶液 3~5 ml に、1% ニトロプルシッドナトリウム溶液 1 ml および 2 N 水酸化ナトリウム溶液 2 ml を加えてふりまぜると、紫赤色を呈する。

ii) 塩化鉄反応⁹⁾： 試料溶液 5 ml をとり、酸性としたのち、アンモニア試液で中和し、塩化第二鉄試液を加えると、赤紫色を呈する。

iii) チオグリコールおよびチオグリセリン： チオグリコール酸の確認試験 (i) を準用する。

(3) 定量法 チオグリコール酸、チオグリコールおよびチオグリセリンの定量はヨウ素滴定法による。

試料溶液 50 ml をとり、液がアルカリ性のときは、0.1 N 塩酸で中和 (指示薬ブロムクレゾールパープル試液 2 滴) し、また液が強酸性のときは、0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で中和 (指示薬メチルオレンジ試液 2 滴) したのち、0.1 N ヨウ素溶液 25 ml を加え、密せんしてよくふりまぜ、0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液で過剰のヨウ素を逆滴定する (指示薬デンプン試液 2~3 ml)。

(4) OH 型陰イオン交換樹脂カラムの調製

i) 強塩基性樹脂の場合： 内径約 14 mm、長さ 17~18 cm のガラス管に、強塩基性樹脂 Amberlite IRA-400 (Cl 型) 約 15 ml をつめ、Fig.1 に示すような樹脂カラムを作り、分液漏斗に 10% 水酸化ナトリウム溶液 (新たに煮沸し冷却した蒸留水で調製) を入れ、毎分 1~2 ml の流速で流出液が塩素イオン反応陰性となるまでカラムを洗ったのち、分液漏斗に蒸留水を入れ、毎分 3~5 ml の流速で流出液が、フェノールフタレイン試液に中性を呈するまでカラムを洗い OH 型樹脂とする。つぎに 10% 塩酸約 200 ml を毎分 1~2 ml の流速でカラムを流し、ついで流出液が中性となるまで蒸留水でカラムを洗う。再び上記同様に 10% 水酸化ナトリウム溶液および蒸留水でカラムの樹脂を OH 型に換える。以上の操作中樹脂を OH 型にする場合およびつぎの交換吸着ならびに溶出操作における水洗には、新たに煮沸し冷却した蒸留水を用い、また分液漏斗には Fig.1 に示すようにソーダライム管を付けて、樹脂を空気中の炭酸

ガスからしや断するようにする。

ii) 弱塩基性樹脂の場合： Amberlite IR-4B (OH 型) 15 ml を用いて上記 i) に準じて調製し、まずカラムを 10% 塩酸 200 ml で洗ったのち、3% 水酸化ナトリウム溶液で樹脂を OH 型に再生する。この場合に蒸留水は煮沸して炭酸ガスを除く必要はなく、また Fig.1 に示すソーダライム管は不用である。

(5) 交換吸着操作ならびに溶出操作

i) 強塩基性樹脂の場合

(イ) 交換吸着：

試料のチオール化合物として 4~5 meq に対応する量 (カラムの樹脂の総交換容量の 1/4

~1/5 に相当) を量り、分液漏斗に入れ、毎分 2~3 ml の流速でカラムを流す。試料が分液漏斗からほとんどなくなったとき、蒸留水約 20~30 ml を分液漏斗に入れ、内壁を洗うようにゆるやかにふりまぜながら、毎分 2~3 ml の流速で流す。これが分液漏斗にほとんどなくなったとき、蒸留水を加え毎分 5~7 ml の流速でカラムを洗う。カラムからの流出液をとるため、試料を分液漏斗に加えるまえに、あらかじめ 100 ml メスフラスコを用意し流出液は 100 ml ずつ 2 回集める。なおこの際分液漏斗に蒸留水が残存しないように、分液漏斗に追加する蒸留水の量を調節する。各 100 ml の流出分割液について、チオグリコール酸およびチオグリコールまたはチオグリセリンの確認試験を行い、これらのチオール化合物がカラムから流出していないことを確かめる。

(ロ) 溶出過程： 樹脂カラムに捕捉されたチオール化合物のうち、チオグリコールまたはチオグリセリンを溶出するために、0.1 N 酢酸を分液漏斗に入れ、毎分 3~5 ml の流速でカラムを流す。流出液は順次 250, 250 お

Fig. 1. Apparatus for the proposed method of analysis of cold permanent wave lotion
A : Resin bed, B : Glass-Wool plug, C : Cotton plug, D : Sodamine, E : Volumetric flask

よび 5 ml に分割採取する。最後の流出分割液を採取したとき、分液漏斗に 0.1N 酢酸が残らないように、あらかじめ分液漏斗に入れる 0.1N 酢酸の量を調節する。

流出分割液は採取の都度、チオグリコール酸およびチオグリコールまたはチオグリセリンの確認試験を行い、チオグリコール酸が溶存しない、チオグリコールまたはチオグリセリンが溶存していることを確かめたのち、反応陽性の流出分割液 50 ml をとり、チオグリコールまたはチオグリセリンを定量する。なお最後の流出分割液 5 ml については、定性反応はすべて陰性であることを確かめる。

ついで分液漏斗に 16% 塩化ナトリウム溶液を入れ、毎分 3~5 ml の流速でカラムを流し、チオグリコール酸を溶出する。流出液は順次 250, 100 および 5 ml を分割採取し、各分割についてチオグリコール酸の確認反応を行うとき、最初の流出分割液については、ニトロプルシッド反応および塩化鉄反応のいずれも著明で、定量では溶出すべきチオグリコール酸は、ほとんどこの流出分割に集まることがわかる。しかし第二の流出分割液 100 ml については、チオグリコール酸の確認試験中に、ニトロプルシッド反応だけが微に陽性を示すことがある。チオグリコール酸の流出には、第二分割液までに完了し、最後の流出液 5 ml については定性反応陰性である。

ii) 弱塩基性樹脂の場合： 操作はほとんど i) に準ずるが、カラムに試料の溶液を流し、つづいて蒸留水を流し、流出液 250 ml (これについてチオグリコールまた

はチオグリセリンを定量する)。ついで 3% 水酸化ナトリウム溶液をカラムに流してチオグリコール酸の溶出を行い、流出液 250 ml についてチオグリコール酸を定量する。これらの流出分割について、各チオール化合物を確認試験で確め、また各流出分割採取後数 ml の流出液についてチオール化合物不在を確認しておく。

なお CPW 用剤には、亜硫酸ナトリウムとして約 0.37% 以下の亜硫酸塩の添加が容認されることになっており⁶⁾、パーマネントウェーブ用剤基準によるチオグリコール酸の定量では、試料を酸性で煮沸して亜硫酸を除き、ヨウ素滴定により定量される。また酢酸カドミウムによってチオグリコール酸を亜硫酸から分離したのち、定性および定量される方法が提案されている⁶⁾。しかしチオグリセリン、チオグリコール等は、このような操作によって分離されないが⁷⁾、このような場合でも、強塩基性樹脂に捕捉された亜硫酸は 0.2N 酢酸によっても溶出されないことが確かめられたので (Table 16)、少くも強塩基性樹脂を用いた場合は、上記提案の方法におけるチオグリセリンまたはチオグリコールの定性並びに定量試験には影響しないものと考える。

本研究にあたり、御協力を得た白石慶子、中岡正吉の両氏に謝意を表す。また御助言を戴いた当院菰田部長、東京大学薬学部山田俊一教授、種々御配慮を戴いた国立衛生試験所市川部長、東京都衛生研究所戸谷哲也氏ならびにアリミノ化学株式会社磯部求氏に深謝する。

Table 16. Elution Concentration of Sulfite Uptaken by Dowex I-XI (OH-form), A Strong-base Anion Exchanger, in Column at the Acidity of 0.2 N Acetic Acid

Step	Influent	Flow rate (ml/min.)	Effluent volume (ml)	Qualitative test for SO_3^{2-}	Determined value of Na_2SO_3
Sorption and washing	*Soln. of sodium sulfite 30 ml	3~4	100	—	
	dist. water				
Elution	0.2 N HOAc	3~4	250	—	
	16% NaCl	3~4	100	+++	642.3
			100	+	0

* The amounts of Na_2SO_3 employed 737.2 mg/30 ml
The recovery amounts 642.3 mg
The recovery percentage 87.1 %

文 献

- 1) 坂上： 衛生化学 8, 13 (1960).
- 2) 薬務公報 第406号 (昭35・7・21); 浦久保五郎： パ

- ーマネント・ウェーブ用剤基準，解説と試験法(1960).
- 3) 清水博：イオン交換樹脂 131 (1955).
- 4) T. W. Haefel, R. W. Broge : Proceedings of the

- Scientific Section of the Toilet Goods Association
No. 32, 54 (Dec. 1959).
- 5) 浦久保五郎：パーマネント・ウェーブ用剤基準，
解説と試験法 116 (1960).
- 6) 同書 13.
- 7) 同書 123.
- 8) 市川，汐見：衛生化学 4, 55 (1956).
- 9) 船久保英一：有機化合物確認法(下巻)450(1954).
- 10) 清水博：イオン交換樹脂 139 (1955).
- 11) 本田雅夫：イオン交換 40 (1954); Samuelson:
Ion Exchanger in Analytical Chemistry 24, 25(1953).
- 12) イオン交換樹脂アンバーライト 性能一覧 (日本オ
ルガノ商会).

飲料水中の亜鉛のジンコンによる比色定量法について

神奈川県衛生研究所 早川 亮 太

Colorimetric Determination of Zinc in Water by Zincon

R. Hayakawa

(Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory)

The methods which have been used for the determination of zinc in water are not adequate in the sensibility and procedure. It was found that the application of zincon (2-carboxy-2'-hydroxy-5-sulfoformazyl-benzene) introduced by Yoe and Rush is most suitable for the determination of zinc in water. Copper also forms a blue complex with zincon. Good result was obtained by the addition of 1 g of thiourea for masking 100 μ g of copper presented with 10 μ g of zinc. In the presence of much iron(III), aluminium, copper and mercury(II), it is necessary to extract zinc from a weakly ammoniacal solution with dithizon- CCl_4 solution, and to shake the extract with dilute HCl (0.02 N) to bring zinc into the aqueous phase.

まえがき

昭和33年7月，水道法第4条にもとづく「水質基準に関する省令」(厚生省令第23号)が公布されて以来，飲料水の検査業務はにわかに多彩となり，同時に検討すべき事項が相ついで生じてきた。そのうち第3項中亜鉛についていえば，筆者が扱った限りにおいては，給水開始前の試験，または給水開始後間もない月々の定期試験において，亜鉛の定量値が許容限度の1 ppmを上廻ることが往々にあり，亜鉛メッキ鋼管が水質の影響によって，亜鉛を溶出する傾向が顕著である。従って水道水試験において亜鉛の定量は最も重要な項目の一つであるといえよう。

ところが省令で定められている EDTA 法は，多数の試料について実施してみると，滴定の終末点がはっきりとしないことが往々にあり，また許容限度 1 ppm に対応する滴定値が検水 100 ml について，わずか 0.15 ml (3 滴) に過ぎないため，誤差を生じやすく，しかも前

述のように，許容限度を前後する実例が多いので，試験結果を信頼するためには，他の定量方法をもあわせ行ってみる必要が感じられる。

省令が出る以前に，わが国で標準法として用いられていたのは，フェロシアン化カリウムによる比濁法²⁾であるが，これは感度の点で検水を多量に必要とする上，操作がはん雑に過ぎて実用的でない。またアメリカの水道協会の標準試験法に採用されているジチゾン法は，あまりに鋭敏であるため，試薬や器具に由来するこん跡の金属に対しても細心の注意が必要であり，またチオ硫酸ナトリウムの添加のため，検量線が必ずしも直線とならない傾向がある。

そこで他の試薬についての検討を行っていくうち，1954 年 Rush, Yoe らが報じた³⁾ジンコン (Zincon) について種々検討した結果，30 ml 以下の検水を用いて 5~100 μ g の亜鉛を簡単な操作で比色定量でき，日常の水質試験に採り入れた場合，非常に有効であるという確