

## 化粧品に配合が禁止されている成分の分析法に関する研究:硫化カドミウム

内野 正<sup>#</sup>, 五十嵐良明, 徳永裕司

## Studies for Analyzing the Prohibited Ingredients such as cadmium sulfide in Cosmetics

Tadashi Uchino<sup>#</sup>, Yoshiaki Ikarashi and Hiroshi Tokunaga

Cadmium sulfide is one kind of the prohibited ingredients in cosmetics by the Japanese Pharmaceutical Affairs Act. We established the analytical method for cadmium sulfide in cosmetics by ICP-MS. Analytical procedures were as follows: Cosmetics of 1 g contained inorganic pigment were put into a 100 ml flask glass. After adding 100 ml of 12% nitric acid into the 100 ml flask glass, the filtrate was sonicated for 30 min. After sonicating, the mixture was centrifuged at 3000 rpm for 5 min and then the supernatant was filtrated through a millipore membrane filter (0.45  $\mu$  m). After filtration, the filtrate was made up to 200 ml with 12% nitric acid. The solution was diluted 100 times with 12% of nitric acid and used as the test solution. The test solution of 100  $\mu$  l was analyzed by ICP-MS (HP-4500, monitoring mass 111). The working curve from 1 to 1000  $\mu$ g/l showed a linear line between the concentrations of cadmium and the peak areas. Detection limit of cadmium is 0.02  $\mu$ g/l. There was no effect of the ingredients in the cosmetics on cadmium sulfide determination.

Keywords: Cadmium sulfide, ICP-MS, prohibited ingredients, cosmetics

## 1. 緒言

平成13年4月1日より、化粧品に使用される成分のポジティブリスト、ネガティブリスト制の採用及び製品に使用された全成分の表示が義務づけられた。硫化カドミウムはCdSの分子式で表される、分子量144.5の化合物である。平成12年9月29日、厚生省告示第331号の化粧品基準第4条の別表第1<sup>1)</sup>に記載された化粧品に配合が禁止されているカドミウム化合物の一種である。この化合物は「カドミウムイエロー」と呼ばれ、主に油絵の具等の顔料として使用されており<sup>2, 3)</sup>、この他にガラス、紙、印刷インキなどの着色料として用いられている。カドミウムの分析法は原子吸光光度法<sup>4)</sup>や誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)法<sup>5)</sup>、中性子放射化分析法<sup>6)</sup>が報告されている。

化粧品への配合が禁止されている硫化カドミウムの分析法として12%硝酸を加えてICP-MS法で分析する方法を検討し、無機顔料を含む市販化粧品に添加、回収試験を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1 装置

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS)装置はHewlett Packard株式会社製HP-4500型ICP-MS装置を用いた。

### 2. 2 試薬・試液

硫化カドミウムはSigma-Aldrich社製 (純度96.6%) を用いた。カドミウム標準原液は関東化学製 (化学分析用) を用いた。無機顔料を含む3種類のファンデーション (日本製2種類, フランス製1種類) は市販品を購入した。カドミウム標準溶液:カドミウム標準原液の一定量を正確に量り、これを12%硝酸で希釈して1 $\mu$ あたりカドミウムを1000  $\mu$ gを含む溶液を調製した。

### 2. 3 定量法

ファンデーション約1 gを精密に量り、200 mlの三角フラスコに入れ、100 mlの12%硝酸を加えて超音波浴で30分間分散した。これを50 mlの遠心チューブ2本に分割して入れ、3000 rpmで10分間遠心分離し、それぞれの上澄み液を口径0.45  $\mu$  mのメンブランフィルターでろ過した。ろ液を200 mlのメスフラスコに入れ、12%硝酸で正確に200 mlとした。この液一定量を正確に量り、12%硝酸で正確に100倍希釈し、試料溶液とした。

<sup>#</sup> To whom correspondence should be addressed: Tadashi Uchino; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; Tel:03-3700-1141 ext.318; Fax:03-3707-6950; E-mail: uchino@nihs.go.jp

試料溶液及び標準溶液 (カドミウム1-1000  $\mu\text{g/l}$ ) 100  $\mu\text{l}$ を用い, 次の条件でICP-MS装置による測定を行い, 標準溶液から作成した検量線から試料溶液中のカドミウムの濃度C ( $\mu\text{g/l}$ )を求めた. 試料中のカドミウムの濃度 ( $\mu\text{g/g}$ ) = 20 (l)  $\times$  C ( $\mu\text{g/l}$ ) / 試料の秤取量 (g)

ICP-MSの測定条件

RF power:1463W, RF refraction current:5W, Plasma gas current:15 l/min

Carrier gas current:0.96 l/min, Peri Pump, 0.3 rps

Monitoring mass: m/z 111 (Cd), Integrating interval:0.1 sec.

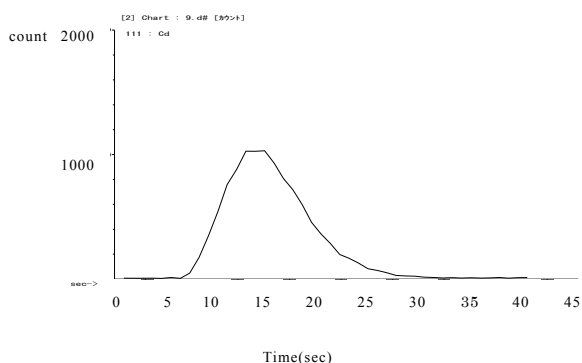
Sampling Period:0.3 sec.

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1 カドミウムのICP-MSクロマトグラム

カドミウム500  $\mu\text{g/l}$ の標準溶液100  $\mu\text{l}$ をICP-MS装置に注入した時のカドミウムの測定質量数111のICP-MSクロマトグラムをFig.1に示す.

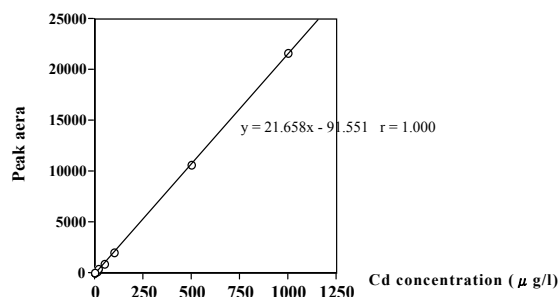
Fig.1 ICP-MS chromatogram for cadmium standard solution



#### 3. 2 カドミウムの検量線及び再現性

カドミウムの濃度を1~ 1000  $\mu\text{g/l}$ とした標準溶液を調製し, その100  $\mu\text{l}$ を用いて検量線を作成し, Fig.2に示した. Fig.2から分かるように, カドミウム濃度とピーク面積の間には良好な直線関係が成立した. 500  $\mu\text{g/l}$ の標準溶液100  $\mu\text{l}$ を用い, 3回の繰り返し注入を行った時のピーク面積の平均値は10667, 相対標準偏差は1.07%であった. S/N=3での検出限界は0.02  $\mu\text{g/l}$ , S/N=10での定量下限は0.07  $\mu\text{g/l}$ であった. なおイオウに関しては衛研報告124号<sup>7)</sup>で検出限界が60 mg/lと感度が非常に悪いことを既に報告しているので定量は行わなかった.

Fig.2 Working curve for cadmium standard solution

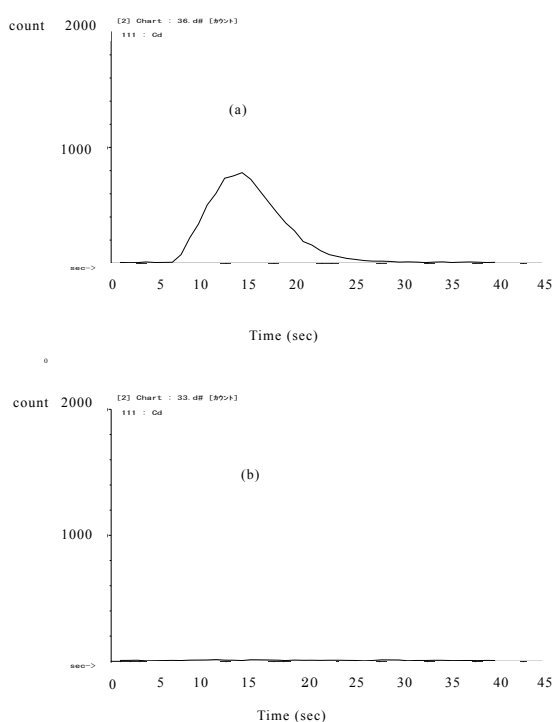


#### 3. 3 化粧品への応用

硫化カドミウムは「カドミウムイエロー」として主に油絵の具等の顔料として使用されているため, 無機顔料を含む化粧品 (ファンデーション) を対象品目とした. 200 mlの三角フラスコにファンデーション約1 gを精密に量り, 精密に量った, 硫化カドミウム約10 mgを加え, 以下, 2. 3定量法に従い, 硫化カドミウム添加試料溶液を調製した. この液100  $\mu\text{l}$ を用いてICP-MS装置による測定を行った. ファンデーションA 1 gに10.0 mgの硫化カドミウムを添加した時のカドミウムのICP-MSクロマトグラムをFig.3に示す. 硫化カドミウムを添加しない場合はFig.3 (b)に示すように, リテンションタイム13秒付近のカドミウムのピークは認められなかった. 今回検討した他の2種類も硫化カドミウムを添加しない場合は同様にカドミウムのピークは認められなかった. 今回検討した化粧品に用いられている賦形剤の妨害もなく, 添加されたカドミウムの濃度が測定出来ることが明らかになった.

硫化カドミウム10.0 mgをファンデーションA-C 1 gに添加した時の回収率をTable 1に示した. 化粧品1 gに硫化カドミウムを1%となるよう添加したとき, その回収率はそれぞれ, 98.7%, 93.0%, 95.7%であり, 今回確立したICP-MS法により十分に化粧品中のカドミウムの分離及び定量が出来ることが明らかになった.

Fig.3 ICP-MS chromatograms for Foundation A with (a) or without (b) cadmium sulfate



## 文献

- 1) Notification No.331 of Ministry of Health and Welfare dated on September 29, (2000)
- 2) 「黄色顔料」ホームページ,  
[http://www.cad-red.com./jpn/mt/pig\\_yelw.html#cadmium\\_yellow](http://www.cad-red.com./jpn/mt/pig_yelw.html#cadmium_yellow)
- 3) 化学大辞典編集委員会:「化学大辞典第9巻」,化学大辞典編集委員会編,共立出版,東京, pp. 651 (1963)
- 4) 衛生試験法・注解2005編集委員会:「衛生試験法・注解2005」,日本薬学会編,金原出版,東京, pp. 401 (2005)
- 5) Nakamura, K. and Kawamura, Y.: “Methods of Analysis in Health Science 2000,” eds. by Pharmaceutical Society of Japan, Kanahara Inc., Tokyo, pp.640 (2000)
- 6) Ramakrishna, V. S.V., Singh, V., and Garg, N. A.:The Sci. Total Environ., 192, 259-267, (1996)
- 7) 内野 正, 五十嵐良明, 徳永裕司:化粧品に配合が禁止されている成分の分析法に関する研究:二硫化セレン. 国立衛研報, 124, 49-52 (2006)

Table 1 Recovery of added cadmium sulfate in Cosmetics

	Foundation A	Foundation B	Foundation C
No.1	102.7	91.6	90.7
No.2	100.5	96.2	102.3
No.3	93.1	91.2	94.2
average	98.7	93.0	95.7
R.S.D. (%)	5.0	2.8	6.0