

蛍光 X 線分析法によるてんか粉中の酸化亜鉛の分析

中村 義昭*, 森 謙一郎*, 寺島 潔*,
大貫 奈穂美*, 横山 敏郎*, 荻野 周三*

Determination of Zinc Oxide in Talcum Powder by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Yoshiaki NAKAMURA*, Ken'ichiro Mori*, Kiyoshi TERAJIMA*,
Nahomi OHNUKI*, Toshiro YOKOYAMA* and Shuzo OGINO*

An analytical method for the detection of Zinc Oxide (ZnO) by X-ray fluorescence spectrometry (XRFS) in talcum powder was developed. A talcum powder sample (1.0g) and 2.0 g of cellulose powder were mixed, pressed into a briquette, and analyzed by XRFS. XRFS conditions were as follows: Target: Rh/Cr, Voltage (kv): 50, Current (mA): 50, Crystal: LiF (200), Detector: Scintillation Counter, Spectrum: Zn-ka 2θ. The recovery of ZnO in spiked talcum powders as 97.9~100.9%. The detection limit was 0.005%. By this method, eleven commercial talcum powder samples were analyzed, and a ZnO level of 2.0 - 10.3% was detected in nine samples with a high accuracy and with no interference from other ingredients.

Keywords : 酸化亜鉛 zinc oxide, てんか粉 talcum powder, 蛍光 X 線分析装置 X-Ray Fluorescence Spectrometry, 医薬部外品 quasi-drugs

緒 言

医薬部外品であるベビーパウダー等てんか粉〔主成分はケイ酸マグネシウム ($Mg_3H_2(SiO_2)_4$) で少量のケイ酸アルミニウム ($Al_2O_3 \cdot Si_2$) を含む〕中には収れん、消炎等の目的で酸化亜鉛 (ZnO) が配合されている。一般に ZnO の分析法は硫酸と硝酸で有機物を分解後、原子吸光分光光度計 (AAS) で測定しており、前処理に時間を要し、操作も煩雑である。

著者らはこれまでに医薬部外品及び化粧品中の酸化チタン、イオウ、ジンクピリチオン¹⁻³⁾ について煩雑な前処理が不要で、迅速かつ簡便に測定できる蛍光 X 線分析装置を用いた分析法の報告をしてきた。今回は、蛍光 X 線によりてんか粉中の亜鉛 (Zn) を測定し、ZnO として定量する方法を検討したところ良好な結果を得たので報告する。

実 験 方 法

1. 試料

平成 14~16 年に東京都内の薬局、化粧品店等で購入した医薬部外品のベビーパウダー等てんか粉 11 検体を試料とした。

2. 試薬

ZnO : 和光純薬工業 (株) 製 (特級), タルク : 和光純薬工業 (株) 製 (一級), バインダー : ワットマン社製のセルロースパウダー CF11, マイラー膜 : ポリプロピレン製

セルシート厚さ 5 μm 理学電気工業 (株) 製。

3. 装置

蛍光 X 線分析装置 (以下, XRFS と略す) : 理学電気工業 (株) 製波長分散型 RIX-3000, X 線管球 : バリアン社製ロジウムクロム (Rh/Cr) デュアルターゲット X 線管球, ハイブリッドミキサー : KEYENCE 社製かく拌・脱泡機 HM-500, ブリケット成型機 : 前川試験機 (株) 製電動型油圧成型機 BRIQUETTING PRESS TYPE BPE-31 CAPACITY300 kN, 精密天秤 : Sartorius 社製 MC-5 型。

4. 試料ブリケットの作製

ハイブリッドミキサー専用 150 mL 容器に試料 1 g を正確に量り採り, これにセルロースパウダー 2 g を加え, ハイブリッドミキサーで 5 分間かく拌する。かく拌後, 混合物を 40 mm φ のアルミニウムリングに入れ, ブリケット成型機を用い, 200 kN でプレスして測定試料用ブリケットを作製した。

5. 検量線用標準試料ブリケットの作製

ZnO 5, 10, 20, 50 及び 100 mg をハイブリッドミキサー専用容器に正確に量り採り, これにタルクをそれぞれ 0.995, 0.990, 0.980, 0.950 及び 0.900 g 加えた。さらにセルロースパウダーをそれぞれ 2 g 正確に加え, 以下試料ブリケットの作製と同様に操作して, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 及び

* 東京都健康安全研究センター医薬品部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

10.0%の ZnO 濃度系列の標準試料ブリケットを作製した。

6. 蛍光 X 線測定条件

1) 定性

(1) X線励起条件 ターゲット:ロジウム, 管電流 50 kV, 管電圧 50 mA, 1次フィルター:OUT.

(2) 光学系条件 アッテネータ:1/1, スリット:COARSE, 分光結晶:①Zn:LiF200, ②Cl:GE, ③Al:PET, ④Si:PET, ⑤Mg:TAP', 検出器:①Zn:シンチレーションカウンター(SC), ②Cl, ③Al, ④Si, ⑤Mg:プロポーショナルカウンター(PC).

(3) 波高分析器 (以下 PHA と略す) 条件 ローレベル:100, アップレベル:320.

(4) スキャン条件 スキャン方法:ステップスキャン, スキャン回折角(2θ)レンジ①Zn:40.000 degree (以下 deg と略す)~44.000 deg, ②Cl:90.000~96.000 deg, ③Al:140.000~147.000 deg, ④Si:106.000~112.000 deg, ⑤Mg:42.000~48.000 deg, ステップ:0.02 deg, 測定時間:0.2 sec.

(5) X線照射部条件 X線照射測定径:30 mm φ, 雰囲気:Vacuum, 試料ホルダースピン:有り.

2) 定量

(4) スキャン条件中のスキャン回折角 (2θ) 及び 測定時間:41.780 deg - 20 sec, バックグラウンド1 (以下 BG1 と略す):41.380 deg - 5 sec, バックグラウンド2 (以下 BG2 と略す):42.180 deg - 5 sec とする.

上記以外の条件は, 定性条件と同じ.

7. 試験操作

1) 定性 試料ブリケットをリングの付いたまま試料ホルダー上に置いてマイラー膜で覆い, 直径 30 mm の穴が開いているステンレス (SUS) 製のふたをして XRFS にセットした. XRFS のゴニオメーターを 40.000 ~44.000 deg で走査させ, 試料から発生した蛍光 X 線スペクトルをフッ化リチウム 200 の分光結晶で分光し, Zn-Kα ピーク回折角 (2θ):41.780 deg におけるピークの有無を確認した.

2) 定量 0.5~10.0%の5段階濃度系列の標準試料ブリケットについて Zn-Kα ピーク回折角, BG1 及び BG2 の各 X 線強度 (kcps) を測定し, Zn-Kα ピーク回折角の X 線強度から BG1 及び BG2 の X 線強度の平均を差し引いた値で検量線を作成した. この検量線を用いて各試料中の ZnO 含有量を測定した.

結果及び考察

1. 定性

試料を測定して得られた蛍光 X 線スペクトル例を Fig.1 に, 検出された各元素のピークにおける X 線強度を Table 1 に示した. すべての試料から, てんか粉の主成分であるケイ酸マグネシウムと, 通常少量含まれるケイ酸アルミニウムに由来する Si, Mg 及び Al が検出された. Zn については No.1~9 の 9 試料で検出され, これらは ZnO を添加した製品であることが推察された.

一方, 試料 10 及び 11 では Zn のピークは確認できず, 代わりに Cl のピークが認められた. てんか粉には ZnO と同様の収れん作用を有するクロロヒドロキシアルミニウム $[Al_2(OH)_3]_n \cdot mCl \cdot 2 \sim 3H_2O$ が配合される場合があり, これらの 2 試料は ZnO の代わりにクロロヒドロキシアルミニウムが添加されたものと推察された.

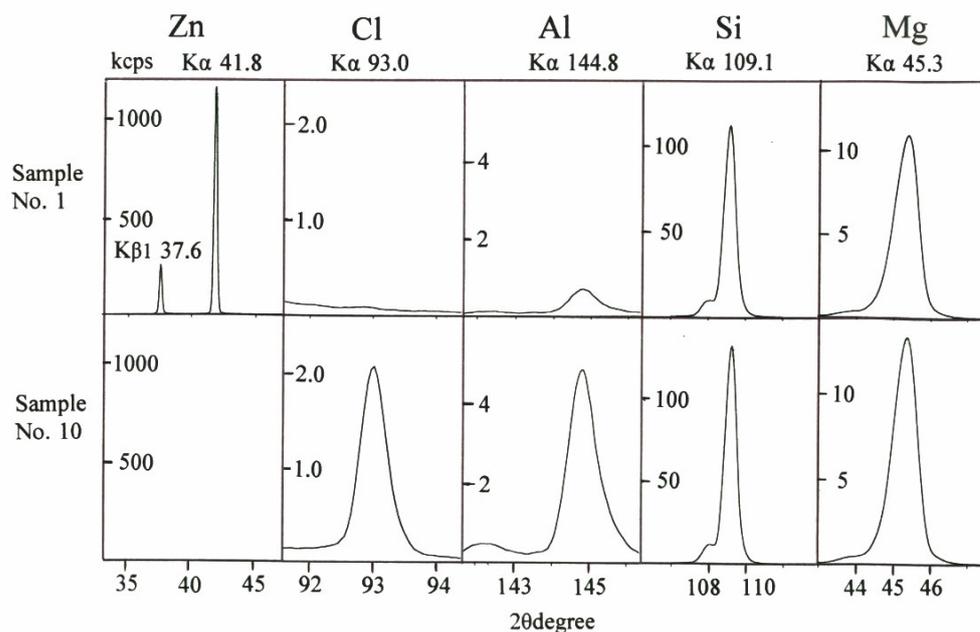


Fig.1. XRFS Spectra of Two Commercial Talcum Powders

Table 1. Determination Results of Elements
in Commercial Talcum Powders

Sample No.	Results of XRFS screening for metals (kcps)				
	Zn	Cl	Al	Si	Mg
1	1153.09	0	0.62	111.08	10.84
2	617.25	0	1.12	134.68	15.02
3	368.92	0	1.03	135.60	13.47
4	331.99	0	23.95	94.34	10.92
5	320.13	0	0.69	129.11	12.23
6	306.52	0	1.12	137.19	13.23
7	305.23	0	1.10	110.23	11.56
8	305.25	0	12.28	123.46	10.27
9	259.58	0	3.83	105.55	12.69
10	0	1.94	4.71	130.06	13.21
11	0	2.07	5.10	132.93	13.45

2. 定量

1) 検量線 ZnO を 0.5~10.0% 添加した標準試料の ZnO 濃度と X 線強度の間に良好な直線関係が認められた ($R^2=0.9992$)。なお, S/N 比から求めた本法の検出限界は ZnO として 0.002%, 定量限界は 0.005% であった。

2) 添加回収 ZnO をそれぞれ 20 及び 80 mg 量り採り, これらに定性分析の結果から ZnO を含んでいないことが確認されたてんか粉 2 試料 (試料 No.10 及び 11) を加えて全量を正確に 1 g とした (試料濃度として 2 及び 8%)。これらに, さらにセルロースパウダー 2 g を加えて混和後, ブリケットを作製した。試料及び添加濃度ごとにブリケットを 5 個ずつ作製し, 本法を用いて回収率を求めたところ, Table 2 に示すように 97.9~100.9% と良好で, 試料及び添加濃度の違いによる差は認められなかった。

Table 2. Recoveries of ZnO from Spiked Samples

Sample No.	ZnO Spiked(mg)	Recovery Range(%)	n = 5	
			Average(%)	C.V. * (%)
10	20	97.9-100.2	99.4	1.193
10	80	99.1-100.9	100.2	0.909
11	20	98.3-100.1	99.5	1.098
11	80	99.4-100.7	99.8	1.096

* :coefficient of variation

3) 原子吸光分光光度法 (AAS 法) との比較

本法と AAS 法の繰り返し精度について比較した結果を Table 3 に示した。試料 No.8 をそれぞれ 5 点ずつ採取し, 本法及び AAS 法の両法で測定したところ, 本法では平均値が 2.11%, C.V. 値は 1.13%, AAS 法では平均値が 1.83%, C.V. 値は 3.11% であった, C.V. 値は本法より AAS 法で大きかった。その理由として AAS 法は Zn の検出感度が極めて高く, てんか粉のように Zn の配合量が多い試料では, 試料の採取量を少なくすることによるバラツキや希釈誤差が

生じやすいためと考えられた。本法は AAS に比較して複雑な前処理を必要としないことから, 簡便で精度の良い試験法であることが確かめられた。

Table 3. Comparison of Contents of ZnO Found in Sample by XRFS and Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Determination of sample No. 8	XRFS (%)	AAS (%) *
1	2.11	1.92
2	2.13	1.83
3	2.13	1.92
4	2.09	1.80
5	2.08	1.82
Average	2.11	1.83
C.V. (%)	1.13	3.11

* AAS : VARIAN AA 240, gas: Acetylene-Air, wavelength: 213.8 nm

4) 試料の測定結果

定性分析の結果から ZnO の含有が確認された市販てんか粉 9 試料について定量分析を行った結果を Table 4 に示した。定量値は 2.0~10.3% で, 成人用製品の No.1 及び No.2 の 2 試料は 10.3, 6.8% と, 乳幼児用製品の No.3~9 の 2.0~3.0% に比較して, ZnO を多く含有していた。

Table 4. Quantitative Results of ZnO in Commercial Talcum Powders

Sample No.	Content (%) ZnO	User
1	10.3	Adult
2	6.8	Adult
3	3.0	Baby
4	2.8	Baby
5	2.1	Baby
6	2.1	Baby
7	2.1	Baby
8	2.1	Baby
9	2.0	Baby
10	0	Baby
11	0	Baby

ま と め

医薬部外品のてんか粉に含まれる酸化亜鉛 (ZnO) の蛍光 X 線分析法による分析法について検討し, 次の結果を得た。

1. 市販てんか粉にセルロースパウダーを加え, 混合してブリケットに成形し, 蛍光 X 線分析装置で Zn-ka ピーク回折角 ($2\theta: 41.780 \text{ deg}$) におけるピークを検出することで ZnO の含有の有無を確認できた。検出限界は 0.002% であった。

2. てんか粉の代わりにタルクを用い, ZnO を 0.5~10.0% 添加した標準品添加試料で作製した検量線は, ZnO の添加

量と X 線強度間に良好な直線関係が認められた。定量限界は 0.005%であった。

3. ZnO を含有しない市販てんか粉に ZnO を試料中濃度として 2 及び 8%となるように添加し、本法を用いて回収率を求めたところ、2%添加で 97.9~100.2%、8 %添加では 99.1 ~ 100.9%と、いずれも良好な結果が得られた。

4. 市販てんか粉 11 検体中の ZnO の定性, 定量において、共存する無機成分による妨害は認められず、簡便、迅速に精度よく分析することができた。

文 献

- 1) 中村義昭, 伊藤弘一, 岸本清子, 他 : 東京衛研年報, **36**, 98-100, 1985.
- 2) 中村義昭, 大貫奈穂美, 森 謙一郎, 他 : 東京衛研年報, **46**, 72-76, 1995.
- 3) 中村義昭, 大貫奈穂美, 森 謙一郎, 他 : 東京衛研年報, **48**, 86-89, 1997.