

フレイム原子吸光分析装置による シャンプー中セレンの測定

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

キーワード

原子吸光分析 / フレイム / セレン / シャンプー

主な利点

- ・ iCE 3000シリーズ原子吸光分析装置は、シャンプー中セレン分析のための迅速で正確なメソッドを提供
- ・ ウィザード形式のSOLAARソフトウェアにより、シンプルな装置最適化とメソッド開発が可能
- ・ すべてのiCE 3000シリーズ原子吸光分析装置に重水素バックグラウンド補正を標準装備し、確実に現行法令を順守

概要

二硫化セレン濃度の分析測定方法および規制に関する欧州連合規則は、セレンの測定をフレイム原子吸光分析装置を用いて実施することを定めています。iCE 3000シリーズ原子吸光分析装置は、化粧品に関する最新のEU法令に準拠した、シンプルで迅速、正確なソリューションを提供します。

はじめに

頭部ひこう疹（一般的にふけと呼ばれる）や皮膚炎症性疾患である脂漏性皮膚炎は、二硫化セレンで治療することができます。活性成分は一般的にローションやシャンプーにより患部に適用されます。二硫化セレンは抗真菌剤の成分としても用いられ、ふけ予防シャンプーの場合、処方薬では2.5%、非処方薬では1%を含有しています。

二硫化セレンの人への主な暴露経路は、薬用シャンプーやローションによる皮膚接触や吸入によるものです。残留物がすすぎの後に頭皮に残る場合、無傷の皮膚からはほとんど吸収されませんが、傷ついた皮膚は、体内への侵入経路となります。



二硫化セレンは、体内で発ガン物質になる可能性があると言われています。局所的に投与された場合に何からの副作用があるという決定的証拠はありませんが、シャンプーおよびローション中の二硫化セレンの量に規制が設けられ、飲料水中のセレン量は厳しくモニタリングされています。1970年代初頭、EU諸国は、EU内での化粧品の自由流通を目的に、各国の化粧品規制の共通化に乗り出しました。最初の指令が1976年7月27日（76/768/EEC）に採択され、それ以後、さまざまな化粧品を対象に多くの指令が発行されています。

EUにおける化粧品規制は次の3冊にわかれています。

- ・第1冊 -化粧品規制
- ・第2冊 -分析メソッド
- ・第3冊 -ガイドライン

第2冊は、化粧品の成分検査に必要な分析方法に関連する7つの委員会指令を記載しています。シャンプー中の二硫化セレンの分析は、化粧品の成分検査に必要な分析方法に関する第5回委員会指令93/73/EECに記載されています。この指令は、さまざまな薬用シャンプー中の二硫化セレンの分析について規定しています。本アプリケーションノートでは、iCE 3000シリーズ原子吸光分析装置を用いて法令に準拠するためのメソッドについて説明します。

試薬

有無判別用

- ・硝酸（濃縮）、微量金属グレード
- ・尿素
- ・ヨウ化カリウム溶液（10 % m/v）

フレイム分析用

- ・硝酸（濃縮）、微量金属グレード
- ・1000 mg/L (ppm) セレン標準溶液

標準および試薬はすべて Fisher Scientific製を使用しました。

メソッド

セレンの有無判別

セレンの有無は、ヨウ化カリウムと尿素との反応の際に生じる特徴的な黄/オレンジ色の発色により特定することができます。委員会指令の方法では、セレン定量分析の前にこの判定を実施し、セレンの定量分析は、フレイム原子吸光分析法で行います。

約1 gのシャンプーを秤量し、分解容器に移します。濃縮硝酸2.5 mLを加え、加熱ブロック分解装置で150℃で30分間かけて分解します。その試料をろ過し、純水で25 mLに定容します。ろ過試料2.5 mLをとり、尿素2.5 gとともに煮沸し、冷却後、ヨウ化カリウム(10% m/v) 1 mLを加えます。セレンが存在すれば、黄/オレンジ色になり、色が急速に濃くなることにより判定できます。これを図1に示します。各図の左側の溶液はコントロール（ブランク）試料であり、他3つの試料は、セレンを含有するとされるフケ予防シャンプーの試料です。

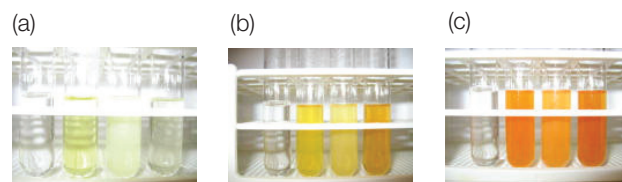


図1：ヨウ化カリウム添加後のフケ予防シャンプー試料
(a) 添加直後、(b) 添加後5分経過、(c) 添加後10分経過

セレンの定量分析用の前処理

シャンプー 0.2 gを秤量し、分解容器に移し、濃縮硝酸5 mLを加えます。この試料を150℃で1時間分解し、冷却します。Whatman No 42もしくは同等の濾紙、または0.45 μmメンブレンフィルターでろ過し、純水で100 mLに定容します。この溶液を、フレイム原子吸光分析装置を用いてセレンの定量分析を行いました。

標準溶液および試薬の調製

1000 mg/L標準溶液1.0、2.0、3.0、4.0および5.0 mLをピペットで分取し、それぞれ容量フラスコに移し、5%硝酸溶液で100 mLに定容して、検量線用標準溶液10、20、30、40および50 mg/L (ppm) を作成しました。

ヨウ化カリウム溶液10 % m/vは、ヨウ化カリウム10 gを100 mLの水で溶かして調製しました。

フレイム分析メソッド

原子吸光装置の水平・回転バーナー位置とインパクトビーズ位置を、SOLAARソフトウェアの「バーナーおよびネブライザー位置調整」ウィザードを用いて最適化しました。またウィザードは、セレン測定に適したガス流量およびバーナー高さ位置を迅速に自動的に決めるためにも使用しました。最終パラメータを表1に示します。

表1：シャンプー中セレン分析に用いるフレイムパラメータ

パラメータ	値
波長	196 nm
バンドパス	0.5 nm
バックグラウンド補正	重水素
フレイムタイプ	空気/アセチレン
測定繰り返し回数	3
測定時間	4秒
ガス流量	1.1 L/min
バーナー高さ	11 mm

試料がフレームに吸い込まれると、試料中に大量に存在するナトリウムにより、一般的な青いフレームからオレンジ色に変わります。ナトリウムは多くの保存料に含まれており、シャンプーの発泡剤でもあります。ナトリウムが大量に存在する試料であるため、重水素バックグラウンド補正を用いました。バックグラウンド補正は第5回委員会指令(93/73/EEC)で要件として記載されています。

結果および考察

前述の5点検量線を作成し、実試料を測定しました。セレンを添加した試料を調製し、セレンの添加回収率を評価しました。これは、1000 mg/Lセレン標準溶液1 mLを、分解前のシャンプー試料に添加することにより行いました（これは、分析した最終溶液に10 mg/Lを添加することに相当します）。試料分析結果を表2に示します。

表2: フレーム原子吸光によるシャンプー中セレン分析結果

試料ID	セレン濃度 (検液中) mg/L	添加回収率 %	二硫化セレン (原液中) % m/m	差 % m/m
1A	10.92		0.99	0.02
1B	11.11		1.01	
1C	19.29	92 %		
2A	9.08		0.82	0.01
2B	9.17		0.83	
2C	20.67	108 %		
3A	27.26		2.47	
3B	26.35		2.39	
3C	34.62	94 %		

試料中の二硫化セレン含有量は、質量百分率(% m/m)で、次の式により算出しました。

$$\text{二硫化セレン\% (m/m)} = \frac{1.812 \times \text{計測したセレン濃度 (mg/L)}}{100 \times \text{試料の質量 (g)}}$$

指令では、二硫化セレン含有率が1%(m/m) の場合、同じ試料について平行して実施した2つの測定間の差が0.05% (m/m) を超えないことと規定されています。試料1および2について、2つの測定試料の差が0.02および0.01%であることから、この提案メソッドは公式のメソッドガイダンスに準拠しています。

試料2は、1%(m/v) のシャンプー、試料3は2.5%(m/v) のシャンプーで、試料1には二硫化セレン含有率は記載されていませんでした。この分析結果の値は% m/mで算出され、ボトルの記載濃度は% m/vであるので、比重計算により、二硫化セレン含有率をm/mからm/vに換算しました。これによって、定量結果と記載された濃度の比較が可能になります。表3に示すとおり、両試料についての定量結果は包装に記載の濃度に近いものでした。

表3: 測定した二硫化セレン濃度と、包装に記載された濃度との比較

試料ID	分析結果平均 二硫化セレン % m/m	分析結果平均 二硫化セレン % m/v	記載された 二硫化セレン % m/v
1	1.00	1.37	不明
2	0.83	0.97	1
3	2.43	2.60	2.50

まとめ

第5回 EU委員会指令93/73/EECに記載の方法に従って、シャンプー中の二硫化セレンをセレンとして有無判別および定量分析を実施しました。さまざまなシャンプー製品中のセレンの有無判別は反応色変化を観察することにより実施し、正確な定量はフレーム原子吸光分析を用いて行いました。iCE 3000シリーズ原子吸光分析装置を用いると、SOLAARソフトウェアのウィザードにより機器最適化をシンプルかつ迅速に行うことができます。重水素バックグラウンド補正によって法令を確実に順守し、添加回収率を用いて本メソッドの信頼性を検証しました。

参考文献

Fifth Commission Directive 93/73/EEC on the methods of analysis necessary for checking composition of cosmetic products.

サーモサイエンティフィック iCE 3000シリーズ 原子吸光分析装置 (フレームモデル)

iCE 3300

シングルアトマイザ原子吸光分析装置
D2 ランプバックグラウンド補正

- ・ シンプルなフレームシステムでありながら、拡張性のあるシステム
- ・ 6本ランプ装着の自動位置調整機構付きランプターレット
- ・ ダブルビーム光学系、自動較正機構付きエバート型モノクロメータ
- ・ 完全自動ガス制御



iCE 3500

デュアルアトマイザ原子吸光分析装置
(フレーム・ファーンネス共用機)
フレーム: D2 ランプバックグラウンド補正
ファーンネス: ゼーマン、D2 ランプバックグラウンド補正

- ・ 全自動フレームファーンネス切替
- ・ 6本ランプ装着の自動位置調整機構付きランプターレット
- ・ グラファイトファーンネステレビジョン (GFTV) 標準装備
- ・ ダブルビーム光学系、エシエル型モノクロメータ



サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

☎ 0120-753-670 FAX 0120-753-671

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟2F
〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル

E-mail: analyze.jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.com (グローバル)

www.thermoscientific.jp (日本)

代理店

E1212

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific