

Application News

No. X260

X線分析
X-ray Analysis

EDXによる粉ミルク中微量重元素のスクリーニング分析

Screening Analysis of Trace Heavy Elements in the Powdered Milk by EDXRF

食品の重金属等の試験方法には呈色法がありますが、金属（元素）の特定ができないことや、試料成分の影響を受けるため、元素ごとの分析にはAA（原子吸光光度法）などが用いられています。これら試験や分析においては、試薬による成分の抽出や酸分解などの試料調製に手間を要したり、比色の判定に個人差があるなど、製造工程や品質管理において課題となっています。

そこで、試料前処理～測定～判定までを簡便に行えるEDXによる方法を、粉ミルクについて検討しました。

一般的にEDXでは、Table 1に示すような1 ppm以下は定量下限程度またはそれ以下であるため困難ですが、粉ミルクの場合、お湯で溶かす前の粉状ではこれら基準の約7.7倍となるため、粉状のまま分析できるEDXを用いれば基準値以下かどうかの判定を行うスクリーニング分析が可能となります。

Table 1 重金属等の基準^{*1} [単位: ppm]
Tolerance of Heavy Metal etc. in Baby Food

| ヒ素 | 総水銀 | 鉛 | カドミウム | スズ |
|---------------------|---------------------|-------|-------|------|
| 0.5以下 ^{*2} | 0.1以下 ^{*3} | 0.3以下 | 0.2以下 | 10以下 |

^{*1} 濃度は製品の表示方法に従って調製した場合の値を示す

^{*2} 海藻類、魚介類を含むものは1.0以下

^{*3} 海藻類、魚介類を含むものに限る

日本ベビーフード協議会 自主基準より引用

T. Nakao S. Watanabe

元素

Elements

³³As, ⁴⁸Cd, ⁵⁰Sn, ⁸⁰Hg, ⁸²Pb

標準試料

Standard Samples

粉ミルクに原子吸光標準液を添加し、均一に混合された以下7水準を用いました。

・各元素 0 (ブランク), 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5, 10 [μg/g (ppm)]

また、AsにはPbのスペクトルが重なるため、共存元素補正用に以下5点も追加しました。

・As/Pb 0/15, 0.2/10, 1/5, 5/1, 10/0 [μg/g (ppm)]

試料前処理

Sample Preparation

標準試料12点をそれぞれ粉状のまま、厚さ5 μmのポリプロピレンフィルムを張った試料容器に深さ13 mm以上となるように充填しました。これらをターレットにセットし、連続自動測定を行いました (Fig. 1)。

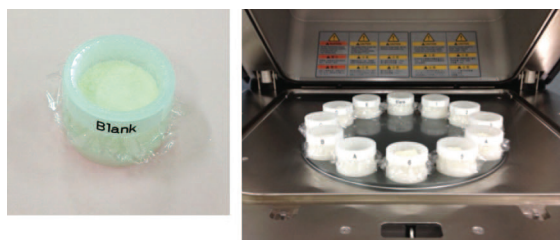


Fig. 1 試料とターレットへのセット
Sample and Setting to the Turret

検量線

Calibration Curves

検量線を Fig. 2 に、正確度を Table 2 に示します。As は Pb による重なり補正 (共存元素補正 dj 法) を適用しました。また、前処理における試料充填の具合や、粒径などに起因すると考えられる X 線強度の変動を緩和するために、散乱線内標準補正を行いました。

Fig. 2 の検量線では、正確度 0.2 ppm 以下の良好な結果が得られました。

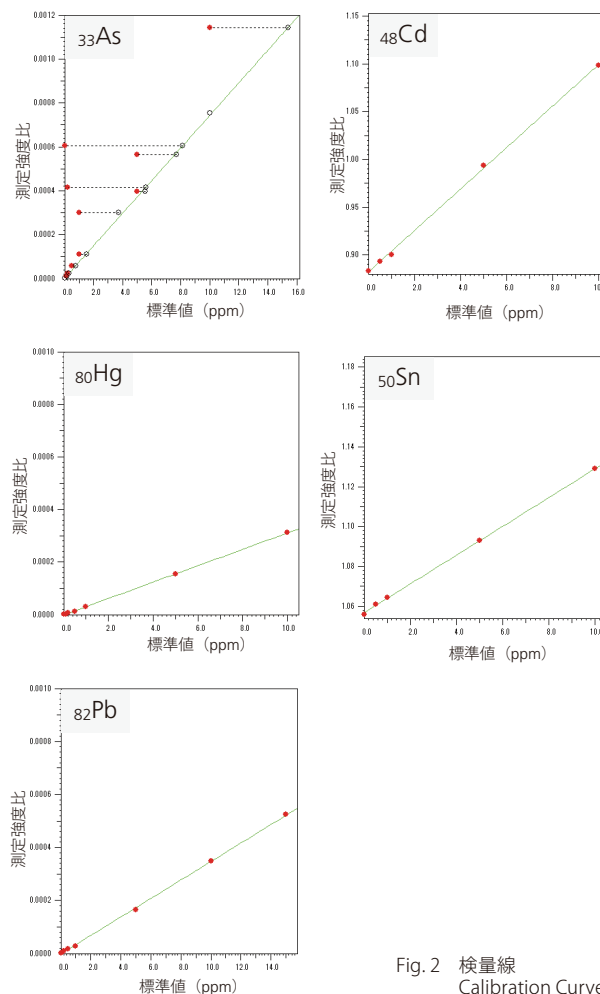


Fig. 2 検量線
Calibration Curves

Table 2 検量線正確度σ_c [ppm]
Accuracy

| 元素 | ³³ As | ⁸⁰ Hg | ⁸² Pb | ⁴⁸ Cd | ⁵⁰ Sn |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 正確度 | 0.13 | 0.040 | 0.12 | 0.11 | 0.08 |

■測定元素の蛍光 X 線スペクトル

X-Ray Fluorescence Spectrum of Measured Elements

As, Hg, Pb, Cd について 1 ppm, Sn について 5 ppm の標準試料とブランクの蛍光 X 線スペクトルを Fig. 3 に示します。As, Hg, Sn, Pb はピークが明瞭に、Cd はブランクとの差が確認できます。Cd は散乱線バックグラウンドの統計変動を小さくするために積分時間を長く取ります。

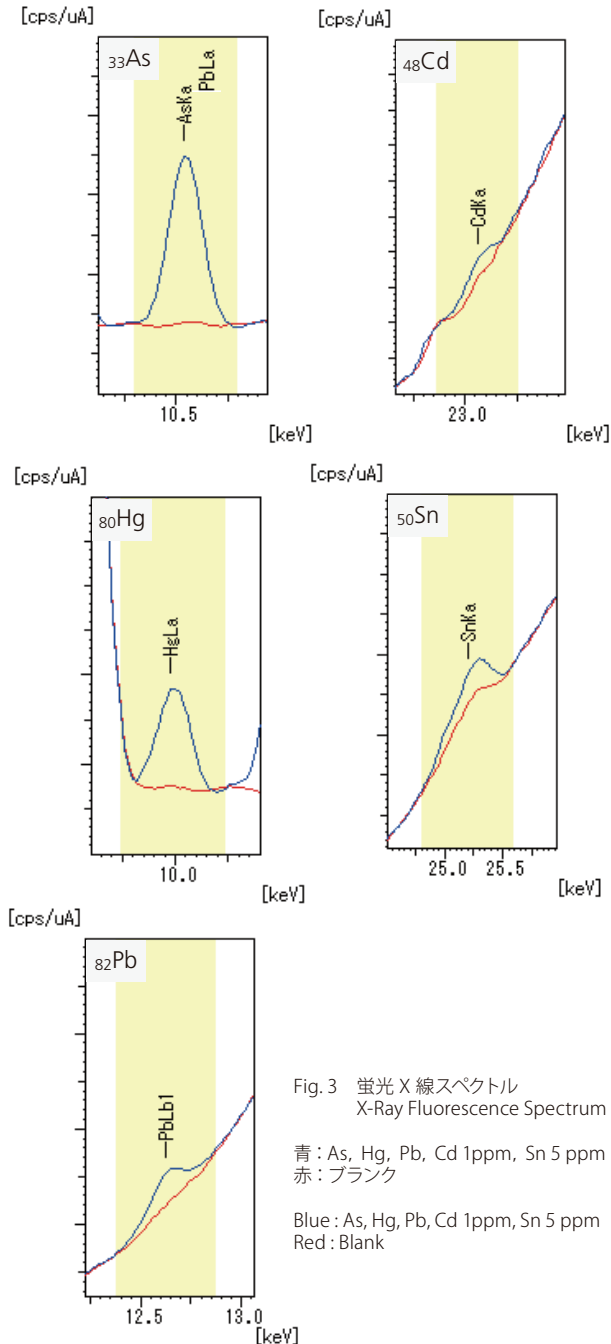


Fig. 3 蛍光 X 線スペクトル
X-Ray Fluorescence Spectrum

青: As, Hg, Pb, Cd 1ppm, Sn 5 ppm
赤: ブランク

Blue: As, Hg, Pb, Cd 1ppm, Sn 5 ppm
Red: Blank

■検出下限

Lower Limits of Detection

検量線を用いてブランクの単純 10 回繰返し再現性測定を行い、標準偏差の 3 倍の検出下限を算出しました (Table 3)。

Table 3 ブランクの再現性測定結果および検出下限
Repeatability of Blank, Lower Limits of Detection

| 元素 | [ppm] | | | | |
|-----------|---------|-------|-------|---------|-------|
| | As | Hg | Pb | Cd | Sn |
| ブランクの標準偏差 | 0.016 | 0.023 | 0.025 | 0.079 | 0.191 |
| 検出下限 | 0.047 | 0.069 | 0.074 | 0.23 | 0.57 |
| 積分時間 | 3,600 秒 | | | 7,200 秒 | |

■スクリーニング分析結果

Result of Screening Analysis

粉ミルク 13 g をお湯で溶かして全量 100 g にしたものを摂取時の標準濃度とした場合、粉状での基準値として、Table 1 の基準に希釈率 7.69 倍 (100 ÷ 13) した値を設定します。定量値と誤差の合計 (判定値) が基準値以下であれば OK となります。

標準試料 1 ppm をスクリーニング分析した結果を Table 4 に示します。この結果から、1 ppm 程度での判定が十分可能であることが分かります。

Table 4 標準試料 1 ppm のスクリーニング分析結果
Screening Result for 1 ppm Standard Sample

| 重金属等 (分析元素) | [ppm] | | | | |
|-----------------------------------------------|------------|-------------|-----------|---------------|------------|
| | ヒ素 (As) | 総水銀 (Hg) | 鉛 (Pb) | カドミウム (Cd) | スズ (Sn) |
| 判定 | OK | NG | OK | OK | OK |
| ①定量値 | 1.01 | 0.99 | 0.96 | 1.01 | 1.07 |
| ②標準偏差 σ_m | 0.037 | 0.025 | 0.043 | 0.135 | 0.308 |
| ③検量線正確度 σ_c | 0.13 | 0.040 | 0.12 | 0.11 | 0.080 |
| ④誤差 $2 \times \sqrt{\text{②}^2 + \text{③}^2}$ | 0.27 | 0.094 | 0.255 | 0.348 | 0.636 |
| ⑤判定値 ①+④ | 1.28 | 1.08 | 1.21 | 1.36 | 1.7 |
| ⑥基準値 | 3.8 | 0.76 | 2.3 | 1.5 | 77 |

なお、誤差は以下の計算式を用いました^{1) 2)}。

$$\text{誤差} = k \times \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_m^2}$$

k : 包含係数を 2 と設定

σ_c : 検量線正確度

σ_m : 測定再現精度 (標準偏差)

■まとめ

Conclusion

粉ミルクにおいては、検量線、分析結果とも良好な結果が得られました。試料を粉状のまま直接、あるいは簡単な前処理で測定でき、装置の取扱いの簡単さと再現性の良さから結果・判定において個人差が殆ど無いことなど、製造工程や品質管理において有用です。

- 1) 日本語版コーデックス規格, CAC/GL 54-2004 測定の不確かさに関するガイドライン, CAC/GL 59-2006 分析結果の不確かさの推定に関するガイドライン, 厚生労働省, 「拡張不確かさ」
- 2) 藤森利美, "分析技術者のための統計的方法", 丸善, 2008, p45.

Analytical Conditions

| | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| Instrument | : EDX-7000/8000 |
| Elements | : As, Hg, Pb, Cd, Sn |
| Analytical Group | : Calibration Curve |
| Detector | : SDD |
| X-ray Tube | : Rh target |
| Tube Voltage [kV]-Current [μ A] | : 50-Auto |
| Collimator [mm ϕ] | : 10 |
| Primary Filter | : #1, #4 |
| Atmosphere | : Air |
| Integration Time [sec] | : 3600 (As, Hg, Pb), 7200 (Cd, Sn) |
| Dead Time [%] | : Max30 |