SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No.X247A

X 線分析
X-ray Analysis

EDX による海産物（海藻・魚肉）の定性定量分析

Qualitative and Quantitative Analysis of Seafood by EDXRF

T.Nakao H.Nakamura

蛍光 X 線分析は，金属やセラミックスなどの無機物以外に，食品中のミネラルおよび重金属の検出や定量分析においても有効な方法です。試料は前処理することなくそのまま直接測定できることや，加圧成型など簡便な前処理により感度・精度よく測定することも可能です。定量分析は標準試料が不要で，有機物が主成分でもおよその定量結果が得られます。これら前処理の方法や，それによる定量値ならびに検出下限の差について検討した結果をご紹介します。

また，機種による違いや，ヨウ素とセシウムについても併せて検討しました。

（放射性元素の分析は，検出器および電子機器への影響や安全性などから保証できません。今回は安定同位元素を使用しました）

■標準試料
Standard Samples

NMIJ　認証標準物質（粉末状）

(1) CRM 7405-a　No.99　ひじき粉末
　Trace Elements and Arsenic Compounds in Seaweed (Hijiki)

(2) CRM 7403-a　No.52　メカジキ魚肉粉末
　Trace Elements Arsenobetaine and Methylmercury in Swordfish Tissue

NMIJ：独立行政法人　産業技術総合研究所計量標準総合センター

Fig. 1　Standard　Samples (NMIJ)
(1)Seaweed　(2) Swordfish Tissue

■試料前処理
Sample Preparation

試料前処理は以下の 2 種類の方法で行いました。

（1）加圧成型（Fig. 2）
　直径 25 mmϕの塩化ビニルリングに試料を詰め，50 kN・20 秒にて加圧成型しました。

（2）簡易圧縮（Fig. 3）
　① 厚さ 4 μm PROLENE フィルムを張った試料容器に試料粉末を深さ 5 mm 以上入れます。
　② 棒などで押し付け，粉末中の空気を抜きます。

Fig. 2　加圧成型したメカジキ魚肉粉末
Briquette of Swordfish Tissue by Machine

Fig. 3　試料容器に入れ圧縮したひじき粉末
Easy Press of Seaweed by Hand in Cup

■定性定量分析
Qualitative and Quantitative Analysis

ひじき粉末ならびにメカジキ魚肉粉末の定性定量分析結果をそれぞれ Fig. 4，Table 1 と Fig. 5，Table 2 に示します。主成分は有機物全般を代表させて CH_2O[*1] と仮定し，バランス（残分）として FP 法により定量しました。

誤差（定量値対標準値）については，

1) 0.1 % 以上の元素では Na を除いて約 30 % 以内
2) Na は 1 % 以下では最大約 50 %
3) 0.1 % 以下の微量元素では約 2 倍以内

と，迅速で簡便な定量方法として有効です。

前処理による差としては Fig. 4，Fig. 5 より，Na ～ Ca の感度は加圧成型の方が良いことから，軽元素の検出が重要な場合にはこの前処理が有効です。

*1 CH_2O は $C_6H_{12}O_6$ の組成式であり FP 法においては等価です。

■ひじき粉末
Seaweed (Hijiki)

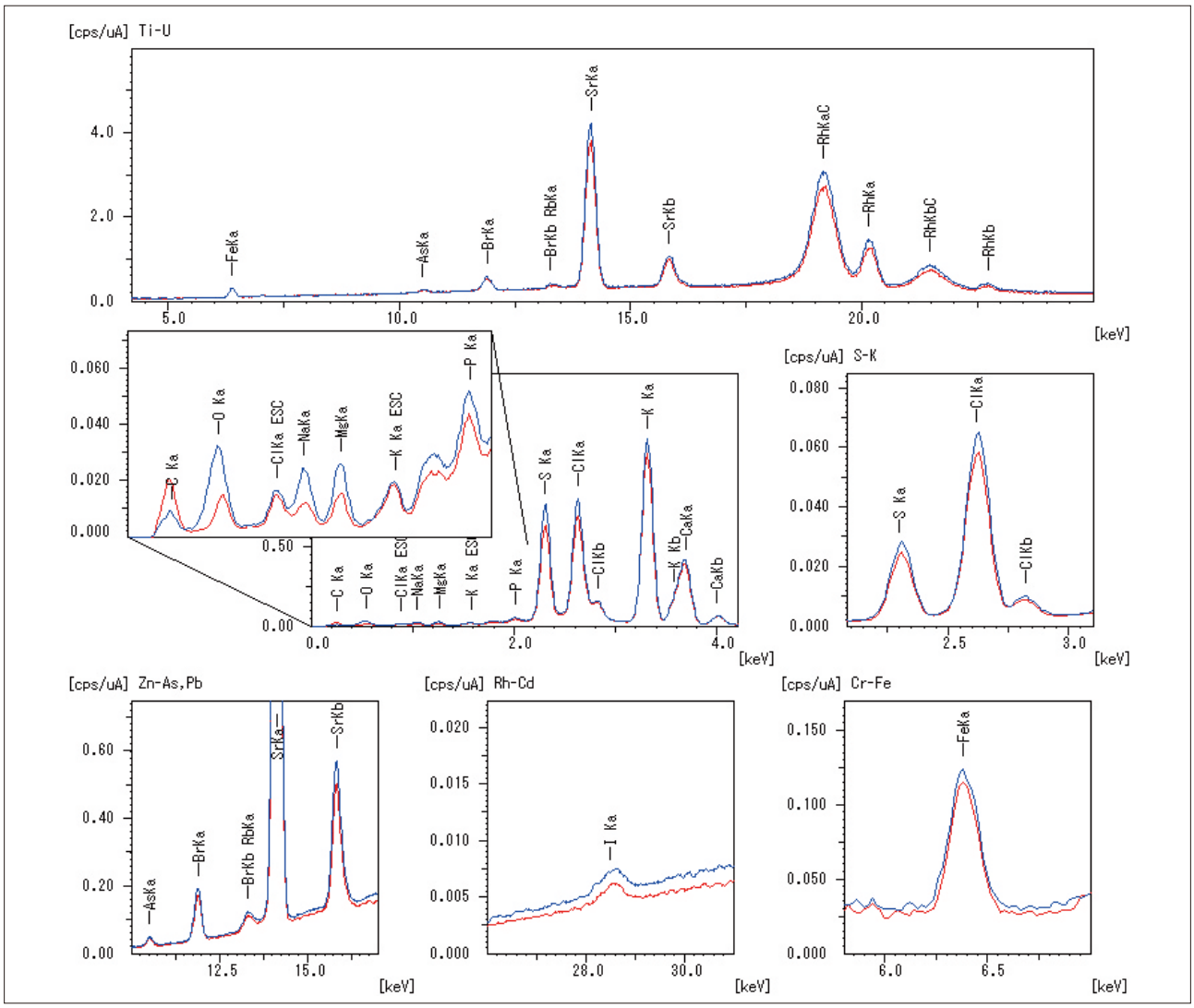

Fig. 4　ひじき粉末の定性分析結果 Blue：加圧成型 Red：簡易圧縮
Qualitative Result of Seaweed Blue: Briquette Red: Easy press

Table 1　ひじき粉末の FP 法による定量分析結果
Quantitative Result of Seaweed by FP Method

元素 Element	標準値*2 Standard Value [mass%, (ppm)]*2	定量値 Quantitative Value [mass%, (ppm)] 加圧成型 Briquette	簡易圧縮 Easy press
11 Na	1.62	1.59	2.05
12 Mg	0.679	0.54	0.54
15 P	0.101	0.091	0.085
16 S	—	1.40	1.31
17 Cl	—	2.03	1.93
19 K	4.75	4.60	4.33
20 Ca	1.52	1.28	1.26
26 Fe	311 [ppm]	315 [ppm]	287 [ppm]
33 As	35.8 [ppm]	27.5 [ppm]	24.4 [ppm]
35 Br	—	116 [ppm]	100 [ppm]
37 Rb	—	21.5 [ppm]	18.5 [ppm]
38 Sr	0.147	0.12	0.10
53 I	—	75.5 [ppm]	77.9 [ppm]
Balance CH_2O ($C_6H_{12}O_6$)	—	88.30	88.35

*2 g/kg は 1/10mass%，mg/kg は ppm として表記

■メカジキ魚肉粉末

Swordfish Tissue

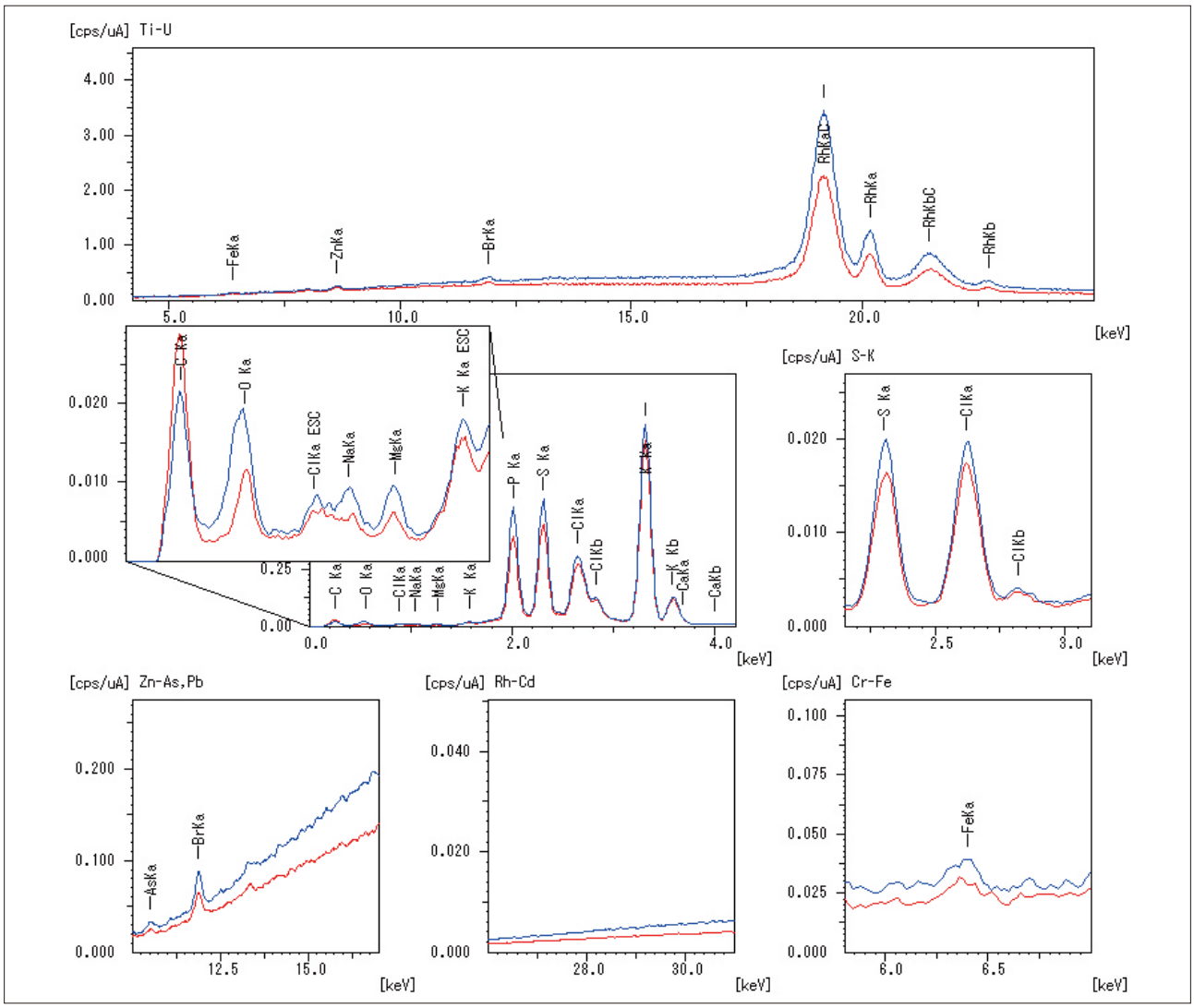

Fig. 5　メカジキ魚肉粉末の定性分析結果 Blue：加圧成型 Red：簡易圧縮
Qualitative Result of Swordfish Tissue Blue：Briquette Red：Easy press

Table 2　メカジキ魚肉粉末の FP 法による定量分析結果
Quantitative Result of Swordfish Tissue by FP Method

元素 Element	標準値*2 Standard Value [mass%, (ppm)]*2	定量値 Quantitative Value [mass%, (ppm)] 加圧成型 Briquette	簡易圧縮 Easy press
11 Na	0.357	0.47	0.54
12 Mg	0.158	0.14	0.14
15 P	1.45	1.62	1.50
16 S	—	0.95	0.88
17 Cl	—	0.52	0.49
19 K	2.63	2.97	2.76
20 Ca	0.0189	0.035	未検出
26 Fe	13.1 [ppm]	26.9 [ppm]	22.0 [ppm]
30 Zn	33.6 [ppm]	31.6 [ppm]	19.1 [ppm]
33 As	6.62 [ppm]	6.7 [ppm]	4.0 [ppm]
35 Br	—	21.2 [ppm]	14.9 [ppm]
Balance CH_2O ($C_6H_{12}O_6$)	—	93.28	93.69

*2 g/kg は 1/10mass%，mg/kg は ppm として表記

■ヨウ素，セシウムの定性分析

Qualitative Analysis of Iodine and Cesium

メカジキ魚肉粉末に I（ヨウ素），Cs（セシウム）を添加して，EDX-720/800HS の 2 機種で定性分析の比較を行いました。

試料は混合して均一化した後に加圧成型しました。

定性分析結果の重ね合わせを Fig. 6 に示します。原子番号が近い元素同士の L 線は近接しますが，K 線は分離するため，それらが共存する場合は K 線による測定が有効です。

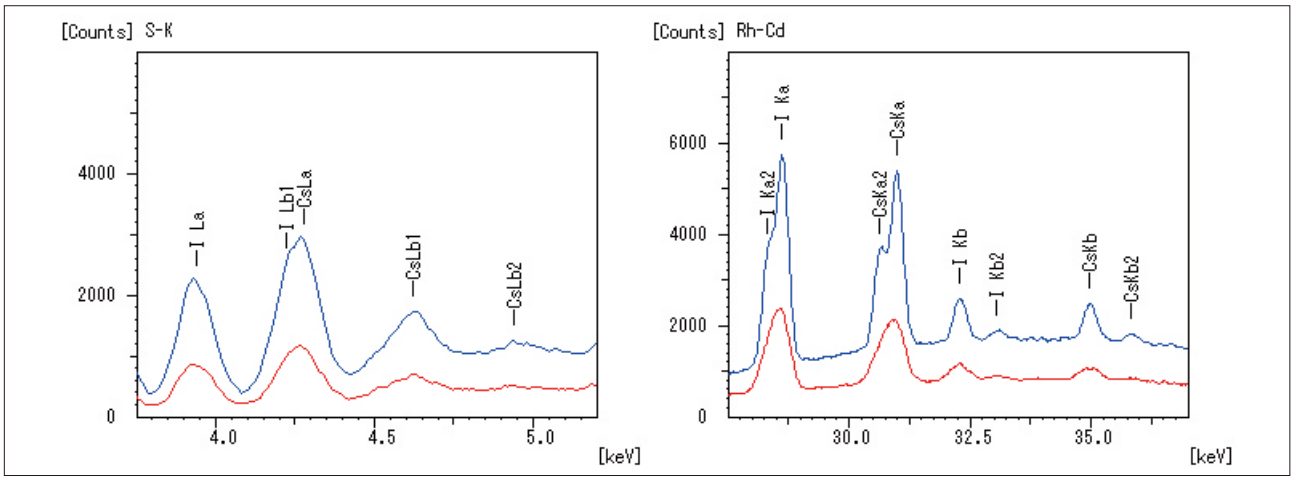

Fig. 6　I 1,000 ppm，Cs 1,500 ppm を添加したメカジキ魚肉粉末 Blue：EDX-720 Red：EDX-800HS
I 1,000 ppm and Cs 1,500 ppm Added Swordfish Tissue

■理論検出下限

Theoretical Lower Limits of Detection (L.L.D.)

（1）前処理の違いによる検出下限の比較

ひじきの定性定量分析結果からの算出値を Table 3 に示します。

Table 3　検出下限 ― 前処理の比較 ―　[ppm]
L.L.D. -Comparison of Sample Preparation-　(300 sec)

元素 Element	加圧成型 Briquette	簡易圧縮 Easy press
11 Na	503	1,008
12 Mg	208	349
15 P	54	66
16 S	(31)	(32)
17 Cl	(89)	(90)
19 K	53	57
20 Ca	47	48
26 Fe	17	17
33 As	4.3	4.4
35 Br	(3.0)	(2.8)
37 Rb	(3.0)	(2.9)
38 Sr	3.9	4.1
53 I	(14)	(13)

分析線 Spectrum：Kα，（ ）：定量値による参考値 Reference

（2）機種の違いによる検出下限の比較

① 定性分析結果（Fig. 6）からの算出値を Table 4 に示します。

Table 4　検出下限 ― 2 機種の比較 ―
L.L.D.-Comparison of Two Instruments-　[ppm] (300 sec)

元素 Elements	分析線 Spectra	EDX-800HS	EDX-720
53 I	I Kα	11	6.0
53 Cs	CsKα	23	15

② 含有量と放射能の関係

仮に Cs が放射性（^{137}Cs）とした場合，検出下限レベルの放射能は以下のように算出されます。

10 ppm の試料 1 g の場合（10 μg），約 32 MBq（3,200 万ベクレル）。

$(=7.29 \times 10^{-10} \cdot W \times 10^{-6} \cdot m \div 136.9 \cdot 6.02 \times 10^{23})$

^{137}Cs壊変定数　：7.29×10^{-10} [1/s]
含有量　：W [ppm]
試料量　：m [g]
原子量　：136.9 [g/mol]
アボガドロ数　：6.02×10^{23} [個/mol]

（参考：10 Bq/kg ≒ 0.003 ppt）

■分析条件

Analytical　Conditions

Instrument	:	EDX-800HS (C~U)	EDX-720 (Na~U)
X-ray Tube	:	Rh target	Rh target
Filter	:	Without (C, O, Na, Mg, P, S, K, Ca), Al (Cl, Cs), Ti (Fe), Ni (Zn, As, Br, Sr, Rb), Mo (I, Cs)	#1 (I, Cs L-line) #5 (I, Cs K-line)
Tube Voltage	:	15 [kV] (C-Ca), 50 [kV] (Ti-U)	15 [kV] (L-line), 50 [kV] (K-line)
Tube Current	:	Auto	Auto
Atmosphere	:	Vacuum	Vacuum
Measurement Diameter	:	10 [mmϕ]	10 [mmϕ]
Measurement Time	:	300 [sec] × 5 ch	300 [sec] × 2 ch
Dead Time	:	Max 25 [%]	Max 40 [%]

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

A 改訂版発行：2013年7月
初版発行：2012年6月

島津コールセンター　0120-131691
(075) 813-1691

3100-07201-560-IK
2012.6