

粉ミルク中の微量重金属のスクリーニング分析

田村 祐樹

ユーザーベネフィット

- ◆ ALTRACEは、従来機（EDX-7000）の1/10の測定時間で同感度の分析が可能です。
- ◆ 最大48試料まで連続分析でき、作業性の向上が期待できます。
- ◆ 試料を試料容器に詰めるだけで、煩雑な前処理なく、簡便に重金属のスクリーニング分析が可能です。

■はじめに

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）やICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）が用いられています。これらの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がかかったり、呈色法の場合、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、試料前処理から測定、判定までを簡便に行えるEDXRFによる方法を提案します。

一般的にEDXRFでは、表1に示すような1 ppm以下の定量は定量下限程度またはそれ以下であるため困難です。しかし、粉ミルクの場合、お湯で溶かす前の粉状では基準値が表1中の値の約7.7倍となるため、粉状のまま分析できるEDXRF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。

ALTRACEは従来機（EDX-7000）と比較して、高出力のX線管球の搭載により、重金属元素の感度が大幅に向上したことから、従来機の1/10の測定時間で同感度の分析が可能となりました。

表1 ベビーフード自主規格の重金属等の基準^{*1} [ppm]

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

日本ベビーフード協議会 自主基準より引用

■元素

³³As、⁴⁸Cd、⁵⁰Sn、⁸⁰Hg、⁸²Pb

■標準試料

粉ミルクに原子吸光標準液を滴下後、凍結粉砕を行いました。表2に標準試料濃度を示します。なお、各試料の値付けはICP-MS測定で行いました。また、試料7はAsに対するPbの重なり補正を行うために追加しました。

表2 標準試料 [ppm]

| 試料 | As | Hg | Pb | Cd | Sn |
|----|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | ND ^{*1} | ND | ND | 0.002 | 0.004 |
| 2 | 0.205 | 0.190 | 0.195 | 0.202 | 0.204 |
| 3 | 0.495 | 0.495 | 0.485 | 0.499 | 0.488 |
| 4 | 1.00 | 1.03 | 0.990 | 1.02 | 0.932 |
| 5 | 5.05 | 4.62 | 4.88 | 5.04 | 5.23 |
| 6 | 10.0 | 8.55 | 9.54 | 9.98 | 10.2 |
| 7 | — ^{*2} | — | 4.98 | — | — |

*1 ND：検出下限以下

*2 —：未測定

■前処理

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試料を投入し、簡易圧縮を行いました。図1に試料画像を示します。



図1 試料画像

■検量線

検量線を図2に、正確度を表3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、前処理によ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。

図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（表3）。

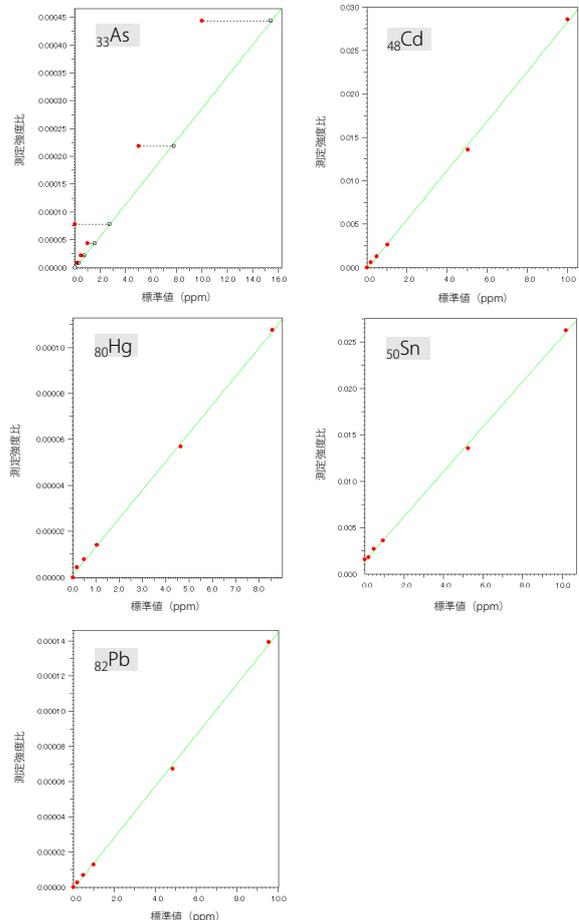


図2 検量線

表3 検量線正確度 [ppm]

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

■ 測定元素の蛍光X線スペクトル

As、Cdについて1 ppmの標準試料とブランクの蛍光X線スペクトルを、ALTRACEとEDX-7000（アプリケーションニュースNo.X260より抜粋）を比較する形で図3に示します。Asは両機種で明瞭にブランクとの差が確認できますが、CdではALTRACEのみははっきりとピークの差を確認できます。ALTRACEは、特にCd、Snなどの高エネルギー帯の元素で、感度が大幅に向上していることがピーク形状からもわかります。

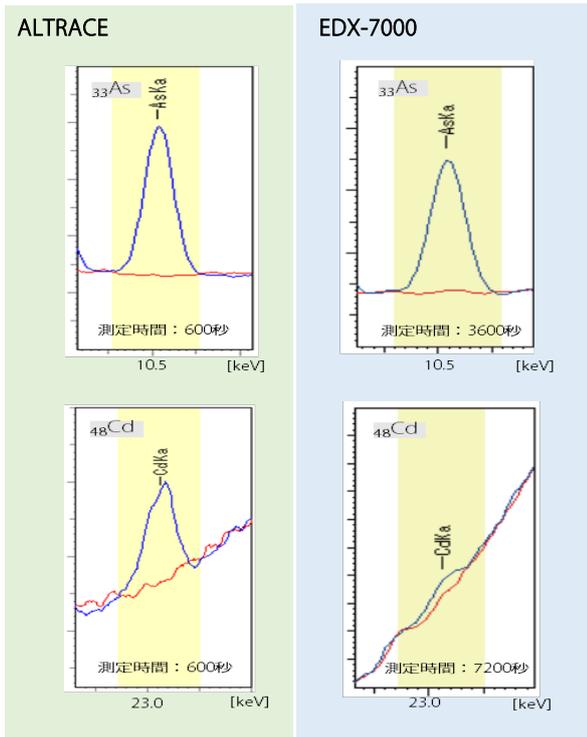


図3 蛍光X線スペクトル（青：As、Cd 1 ppm、赤：ブランク）
測定時間 ALTRACE（As 600秒、Cd 600秒）
EDX-7000（As 3600秒、Cd 7200秒）

■ 分析条件

分析条件を表4に示します。

表4 分析条件

| 装置 | ALTRACE |
|--------|-------------------------------------|
| 元素 | As、Cd、Sn、Hg、Pb |
| 分析グループ | 検量線法 |
| 検出器 | SDD |
| X線管球 | Rhターゲット |
| 管電圧 | 50[kV] (As、Hg、Pb) 65[kV] (Cd、Sn) |
| 管電流 | Auto[μA] |
| 1次フィルタ | #5 (As、Hg、Pb)、#1 (Cd、Sn) |
| 雰囲気 | 大気 |
| 積分時間 | 600[秒] × 2Ch |
| デッドタイム | 最大40[%] |

ALTRACEは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

■ 検出下限

理論統計変動から算出される検出下限を表5に示します。EDX-7000のデータはアプリケーションニュースNo.X260の抜粋です。測定時間を約1/10に大幅に短縮しても、ALTRACEでは同等またはそれ以上の感度が得られます。

表5 検出下限 [ppm]

| 元素 | ³³ As | ⁸⁰ Hg | ⁸² Pb | ⁴⁸ Cd | ⁵⁰ Sn |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 分析線 | AsKα | HgLα | PbLβ1 | CdKα | SnKα |
| 装置 | ALTRACE | | | | |
| 検出下限 ¹⁾ | 0.029 | 0.069 | 0.059 | 0.075 | 0.131 |
| 測定時間 | 600秒 | | 600秒 | | |
| 装置 | EDX-7000 | | | | |
| 検出下限 | 0.047 | 0.069 | 0.074 | 0.237 | 0.573 |
| 測定時間 | 3600秒 | | | 7200秒 | |

*1 検出下限：検量線から求めた理論統計変動の3倍

■ スクリーニング分析結果

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、表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合格となります。

試料4（表2）をスクリーニング分析した結果を表6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わかります。

表6 標準試料1 ppmのスクリーニング分析結果

| 重金属等 (分析元素) | ヒ素 (As) | 純水銀 (Hg) | 鉛 (Pb) | カドミウム (Cd) | スズ (Sn) |
|---|------------|-------------|-----------|---------------|------------|
| 判定 | OK | NG | OK | OK | OK |
| ①定量値 | 1.00 | 1.01 | 0.97 | 1.02 | 1.00 |
| ②標準偏差σ _m | 0.020 | 0.020 | 0.017 | 0.022 | 0.044 |
| ③検量線正確度σ _c | 0.08 | 0.08 | 0.11 | 0.12 | 0.11 |
| ④誤差2×√(② ² +③ ²) | 0.158 | 0.162 | 0.215 | 0.237 | 0.232 |
| ⑤判定値①+④ | 1.16 | 1.17 | 1.19 | 1.26 | 1.23 |
| 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。

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

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

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。EDXRFは、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ないことなど、製造工程や品質管理において有用です。

高出力のX線管球の搭載により重金属元素の感度が大幅に向上したALTRACEは、より短時間で高精度の管理を可能にし、スループットの向上に貢献します。

<関連アプリケーション>

- EDXによる粉ミルク中微量重金属のスクリーニング分析
[Application News No.X260](#)

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ ALTRACE

エネルギー分散型蛍光X線分析装置

関連分野

▶ 食品・飲料

▶ 有害金属

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ