

蛍光X線分析装置による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
株式会社島津製作所 分析計測事業部 Solutions COE

1. 概要

食品の重金属等の試験方法には呈色法があるが、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原子吸光度計(AA)、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)が用いられている。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る。そこで、試料前処理から測定、判定までを簡便に行えるエネルギー分散型蛍光X線分析装置（以下：EDXRF）を用いての方法を提案する。

一般的にEDXRFでは、1 ppm以下の定量は定量下限付近またはそれ以下であるため困難である。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る。

本発表では、新開発の高感度蛍光X線分析装置ALTRACE（図1）を用いた粉ミルク中の有害重金属の分析例を紹介する。

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



図1 装置外観

2-1. 測定元素

³³As、⁴⁸Cd、⁵⁰Sn、⁸⁰Hg、⁸²Pb

2-2. 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、簡易圧縮を行った。図2に試料画像を示す。



図2 試料画像

2-3. 標準試料

粉ミルクに原子吸光標準液を滴下後、凍結粉碎を行い、標準試料を作製した。表2に標準試料詳細を示す。なお、各試料の値付けはICP-MS測定で行った。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

2-4. 検量線

検量線を図3に示す。AsはPbによる重なり補正（共存元素補正dj法）を適用した。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った。

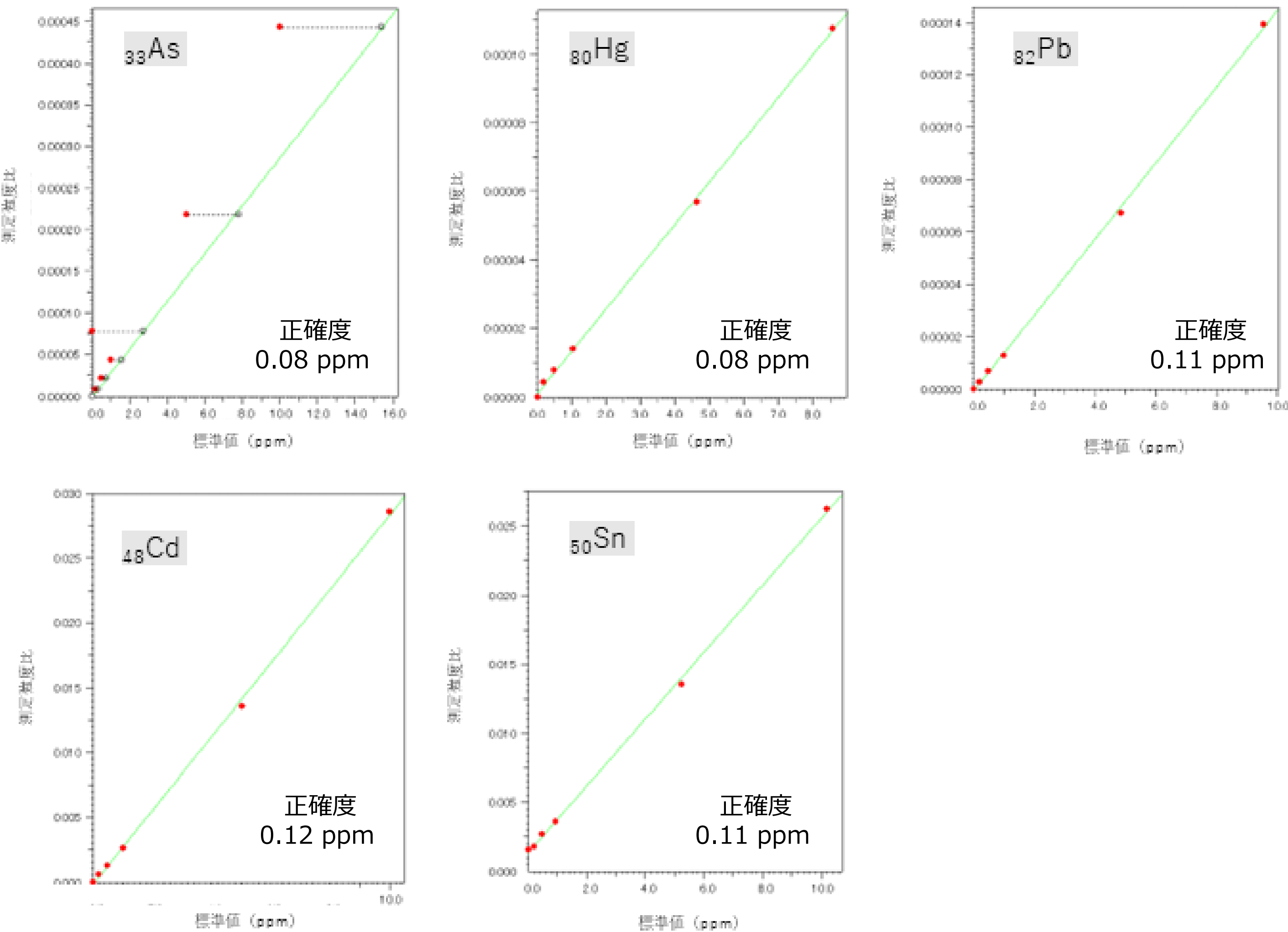


図3 検量線

3-1. 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）した値を設定できる。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る。

市販の粉ミルクに原子吸光用標準液を濃度1 ppmとなるように添加した試料をスクリーニング分析した結果を表3に、各元素のプロファイルを図4に示す。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る。

表3 1 ppm添加試料のスクリーニング分析結果

重金属等 (分析元素)	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	1.00	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	0.77	2.3	1.5	77

なお、誤差は以下の計算式を用いた。

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

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）

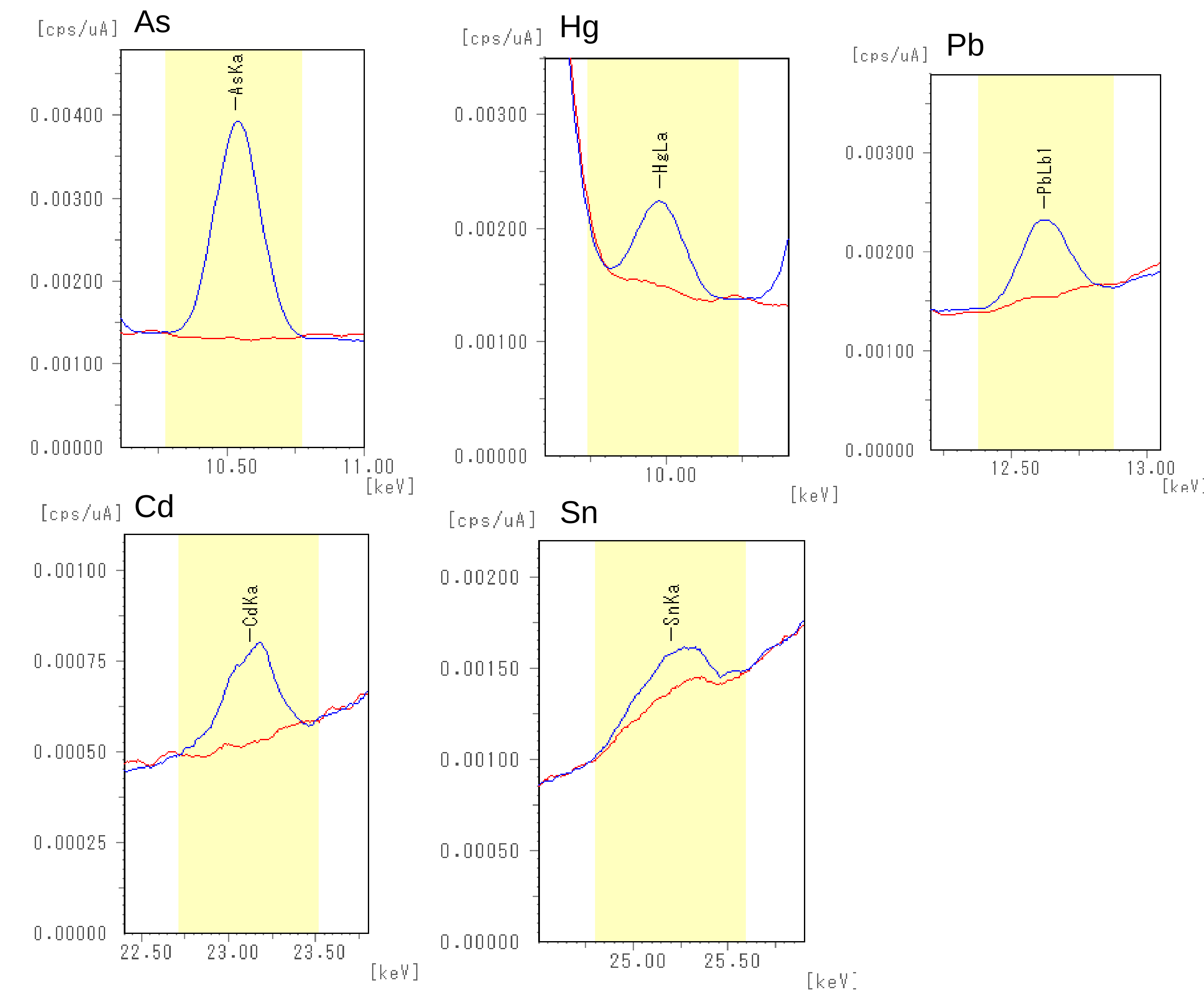


図4 蛍光X線スペクトル（青：1 ppm添加試料、赤：ブランク）

3-2. 定量下限

理論統計変動から算出される定量下限を表4に示す。参考として、従来の装置であるEDX-7000での定量下限を記載した。ALTRACEはEDX-7000と比較して、全元素で感度が向上しているが、特にCd、Snなどの高エネルギー帯の元素で大幅に向上していることがわかる。

表 4 検出下限 [ppm]

元素	³³ As	⁸⁰ Hg	⁸² Pb	⁴⁸ Cd	⁵⁰ Sn
分析線	AsKa	HgLa	PbLβ1	CdKa	SnKa
装置	ALTRACE				
定量下限*1	0.097	0.23	0.20	0.25	0.44
測定時間	600秒				
装置	EDX-7000（参考）				
定量下限	0.38	0.56	0.60	2.74	6.62
測定時間	600秒				

*1定量下限：検量線から求めた理論統計変動の10倍

4. 結論

EDXRFは簡便な前処理で分析可能であるが、従来の装置では感度面から重金属の1ppm程度の判定が困難であった。大幅に感度が向上したALTRACEは、前処理（サンプリング）から測定終了まで約30分/サンプルで判定ができるようになったことから、微量重金属のスクリーニング分析に非常に有効であると考えられる。