

蛍光X線分析における試料の均質性が測定結果に及ぼす影響

○ 高柳 学，宮城琢磨，古庄義明 （ジーエルサイエンス株式会社）

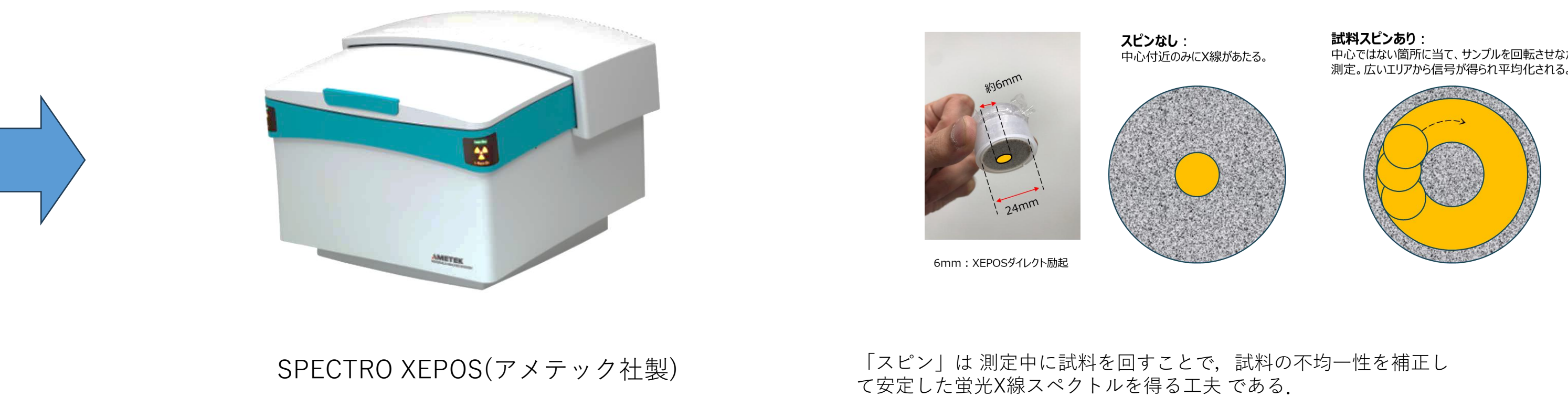
目的

食品原料やサプリメント中の元素分析では，酸分解を前処理としたICP分析や原子吸光が広く用いられてきた．しかし，この手法は操作が煩雑であり，試薬や装置の取り扱いによる安全性の課題もある．一方，蛍光X線分析法（XRF），中でもエネルギー分散型蛍光X線分析（EDX）は，非破壊・迅速・簡便という特長から，現場での応用が拡大している．その一方で，利便性の高さゆえに「何でも簡単に測定できる」との誤解を招きやすく，試料調製が不十分であるケースも少なくない．実際には，XRFでは試料のわずかな調製差が測定値に大きく影響するという課題が存在する．本研究では，市販サプリメントをモデルとし，粉末試料の均質性が蛍光X線分析結果に及ぼす影響を検証した．その過程を通じて，非破壊分析における試料調製の重要性について実証的に考察した．

方法



分析条件



試料は，市販サプリメント（直径8～9 mm）を対象とした，カップに，「錠剤そのまま（無粉砕試料）」，「錠剤を切断（1/4にカット）」，「粉砕して200メッシュのふるいを通したもの（微粉砕試料）」で充填．それぞれ，詰め替えを行い10回測定．N10の詰め替え測定については，そのまま測定する「スピンなしによる測定」と，試料ホルダーごと回転させる「スピンありによる測定」の2パターンを試した．

測定条件			
	励起X線	元素ラインの測定において 担当するエネルギー範囲	
モード1	Pd L	E<3keV	150秒
モード2	Co K	3keV≤E<6keV	150秒
モード3	Pd K	6keV≤E≤19keV	150秒
モード4	Bremsstrahlung	E>19keV	150秒
測定雰囲気	ヘリウムバージ		
定量分析	FP法による半定量分析		

結果

【測定値のばらつきと再現性】

試料の均質化状態により，測定値のばらつきには顕著な差がみられた（Mg/Ca/Zn）．無粉砕試料および1/4切断試料では，とくにMgおよびCaで大きなばらつきが確認され，RSD（相対標準偏差）はMgでそれぞれ77.3%，82.2%，Caで33.3%，28.0%と高値を示した．これは，粒径の大きな成分が偏在することにより，測定点ごとの構成元素比に差異が生じたためと考えられる．一方，微粉砕試料（200メッシュ通過）では，いずれの元素においても測定値の分散が大幅に抑制され，MgのRSDは3.1%，Caは1.2%，Znは1.7%と安定した値を示した．特に，脱出深さの小さい元素（Mg，Ca）では，表面近傍の粒子の粗密が影響しやすく，均質性の欠如が定量誤差を助長する可能性が高いことが示唆された．一方，脱出深さの大きいZnは，粒度や表面偏在の影響が相対的に小さく，試料調製条件によるばらつきも限定的であった．

【測定モード（スピン有無）の影響】

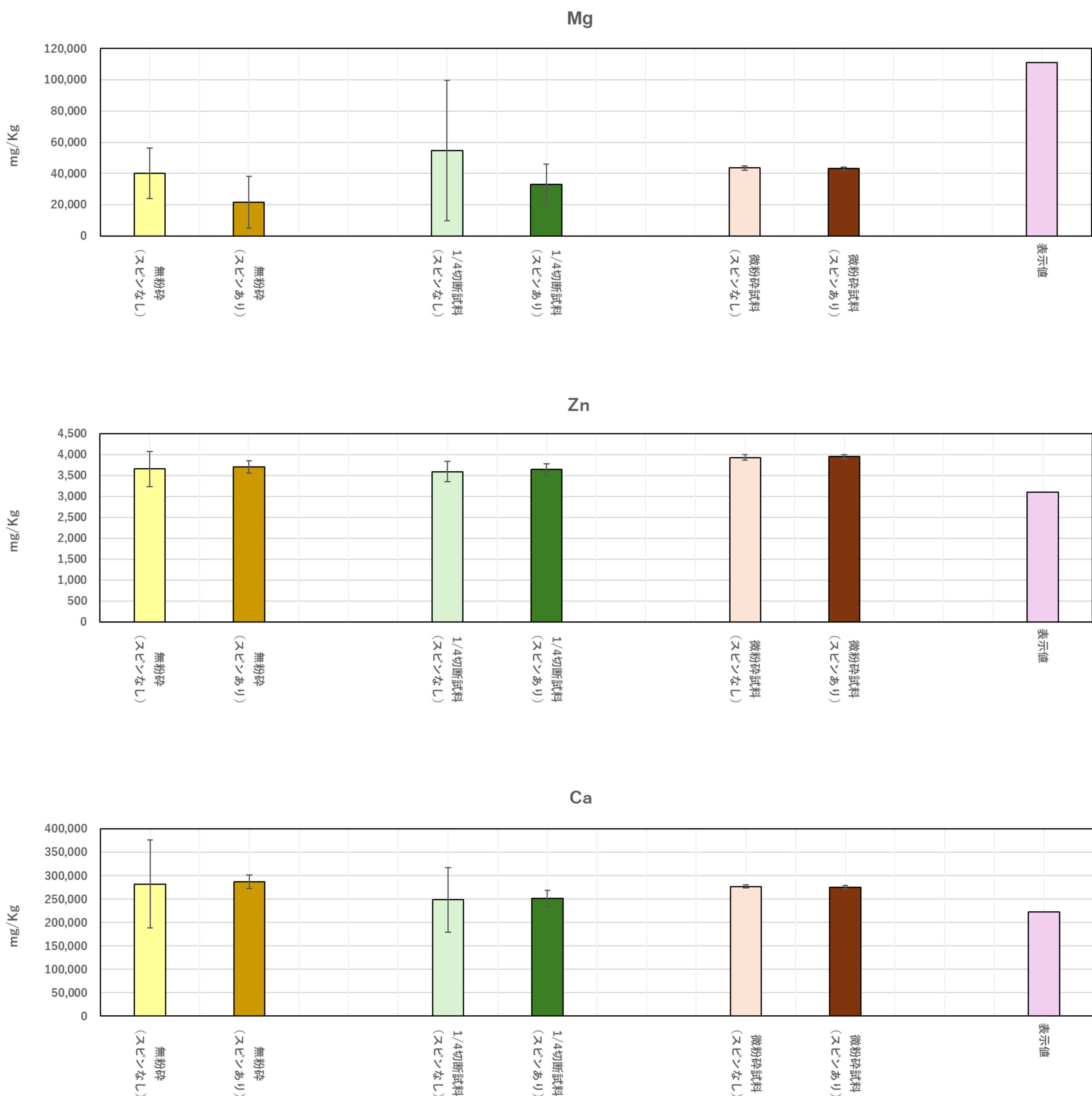
スピンなし測定では，測定点のばらつきがそのまま数値に反映されたのに対し，スピンあり測定ではホルダーの回転によって局所偏在の影響が緩和され，再現性の改善が確認された．ただし，試料そのものの均質性が不十分な場合は，スピン処理によっても再現性の向上には限界があることが示された．

【定量性と測定手法の課題】

本試験では，FP法（Fundamental Parameter法）による半定量分析を実施したが，得られたミネラル濃度はサプリメントの表示値と大きく乖離していた．これは，メーカー標準設定のFP感度係数が当該サプリメントマトリックスに最適化されていないことに起因する．正確な定量には，FP感度校正のための同マトリックスに対応した認証標準物質の整備が必要と考えられた．

スピンなし	無粉砕試料				1/4切断試料				微粉砕試料			
	元素	Mg	Ca	Zn	元素	Mg	Ca	Zn	元素	Mg	Ca	Zn
	含有量	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	含有量	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	含有量	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
	測定1	30,860	384,300	4,003	測定1	27,840	331,500	3,758	測定1	45,210	275,300	3,826
	測定2	7,158	290,300	3,868	測定2	56,110	322,500	3,496	測定2	44,780	275,900	3,978
	測定3	26,350	269,700	3,772	測定3	113,300	246,600	3,854	測定3	43,220	284,700	4,026
	測定4	53,560	383,800	3,593	測定4	12,320	161,500	3,003	測定4	42,280	281,400	4,000
	測定5	10,070	349,700	3,169	測定5	153,400	289,300	3,733	測定5	42,360	274,900	3,894
	測定6	9,328	322,300	4,229	測定6	55,740	290,000	3,740	測定6	44,690	276,400	3,934
	測定7	4,924	74,610	2,701	測定7	44,130	290,100	3,727	測定7	44,340	273,500	3,867
	測定8	41,820	281,300	3,963	測定8	7,067	103,400	3,376	測定8	40,860	273,700	3,967
	測定9	29,210	312,200	3,494	測定9	65,100	247,900	3,566	測定9	42,390	273,500	3,852
	測定10	1,683	151,800	3,764	測定10	10,600	202,300	3,680	測定10	44,620	279,400	4,013
	平均値	21,500	282,000	3,656	平均値	54,560	248,500	3,593	平均値	43,410	276,700	3,932
	SD	17,000	94,000	420	SD	45,000	69,000	240	SD	1,300	3,400	66
	RSD [%]	77.3	33.3	11.6	RSD [%]	82.2	28.0	6.6	RSD [%]	3.1	1.2	1.7

スピンあり	無粉砕試料				1/4切断試料				微粉砕試料			
	元素	Mg	Ca	Zn	元素	Mg	Ca	Zn	元素	Mg	Ca	Zn
	含有量	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	含有量	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	含有量	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
	測定1	43,440	307,900	3,806	測定1	15,930	245,300	3,540	測定1	46,180	275,000	3,909
	測定2	25,460	283,400	3,896	測定2	25,450	250,000	3,738	測定2	43,510	276,700	3,938
	測定3	19,830	291,500	3,620	測定3	22,710	223,000	3,390	測定3	42,960	282,600	4,027
	測定4	35,920	249,000	3,384	測定4	19,410	234,500	3,496	測定4	43,020	279,700	4,027
	測定5	69,940	294,400	3,516	測定5	39,590	273,300	3,779	測定5	42,580	274,000	3,921
	測定6	18,370	288,300	3,673	測定6	32,290	246,500	3,556	測定6	42,970	277,200	3,935
	測定7	57,250	289,100	3,708	測定7	54,050	283,200	3,862	測定7	42,830	271,900	3,913
	測定8	48,560	282,500	3,879	測定8	43,420	260,700	3,694	測定8	42,360	272,000	3,918
	測定9	29,810	283,600	3,744	測定9	53,070	252,800	3,709	測定9	42,230	271,900	3,895
	測定10	51,070	300,100	3,820	測定10	22,870	247,800	3,654	測定10	42,920	278,600	4,004
	平均値	39,965	286,980	3,705	平均値	32,879	251,710	3,642	平均値	43,156	275,960	3,949
	SD	16,150	14,759	155	SD	13,190	16,573	137	SD	1,065	3,472	48
	RSD [%]	40.4	5.1	4.2	RSD [%]	40.1	6.6	3.7	RSD [%]	2.5	1.3	1.2



まとめ

- 粉末試料の均質性は，XRF測定の際のばらつきと再現性に直接影響する重要な因子である。
- 微粉砕とふるい分け処理により，測定値のRSDが顕著に低下し，定量の信頼性が向上した。
- 脱出深さの違いにより，元素ごとのばらつき傾向が異なり，MgやCaは不均一性の影響を受けやすい。
- メーカー標準設定FP法では表示値との乖離が大きく，高精度な定量には認証標準物質の整備が必要である。