

Application News

No. X260

X 射线分析
X-ray Analysis

使用 EDX 对奶粉中微量重元素进行筛选分析

Screening Analysis of Trace Heavy Elements in Powdered Milk by EDXRF

比色法是检测食品中重金属的一种方法，但是该方法无法识别金属（元素），并且检测结果易受样品成分的影响，所以通常使用原子吸光度法（AA）对每个元素进行测定。使用 AA 法进行测定时，需要萃取组分或因酸分解而使样品制备变得操作繁琐，还存在比色判定的误差等问题。

本次分析发挥 EDX 的简单操作优势，对奶粉的预处理、测定、判定等进行了研究。

通常，使用 EDX 进行测定时，如果定量下限小于或等于 1 ppm（表 1），较难分析。但溶解前呈粉末状的奶粉是该标准的约 7.7 倍，所以直接对粉末状奶粉进行分析，就可以进行筛选分析，从而判定其是否小于标准值。

表 1 重金属标准*1（单位：ppm）
Tolerance of Heavy Metal, etc. in Baby Food (Unit: ppm)

砷	总汞	铅	镉	锡
0.5 以下 ²	0.1 以下 ³	0.3 以下	0.2 以下	10 以下

*1 浓度为根据产品显示的方法进行制备的数值

*2 含海藻类、鱼贝类的产品为 1.0 以下

*3 仅限含海藻类、鱼贝类的产品

引用 Japan Baby Food Conference 的独立标准

元素 Elements

³³As, ⁴⁸Cd, ⁵⁰Sn, ⁸⁰Hg, ⁸²Pb

标准样品 Standard Samples

Standard Samples

在奶粉中添加原子吸收标准液，按以下 7 个标准均匀混合制备：

· 各元素 0（空白）、0.1、0.2、0.5、1、5、10 [μg/g (ppm)]

此外，由于砷（As）与铅（Pb）的光谱重叠，还增加以下 5 点用于共存元素校正：

· As/Pb: 0/15、0.2/10、1/5、5/1、10/0 [μg/g (ppm)]

样品预处理 Sample Preparation

Sample Preparation

将粉末标样（12 个）分别放到用 5 μm 麦拉膜封底的容器中，厚度不低于 13mm。放到样品转盘上，进行连续自动测定（图 1）。

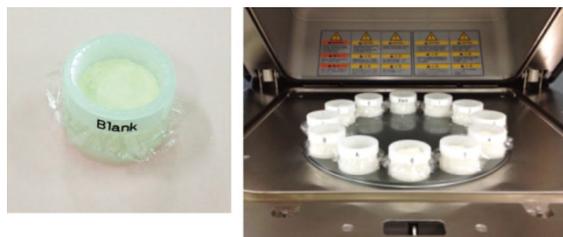


图 1 样品在转盘上的放置
Sample Set in the Turret

标准曲线 Calibration Curves

Calibration Curves

图 2 为标准曲线；表 2 为准确度。使用共存元素校正法（dj 法）通过 Pb 对 As 进行了重叠校正。为了抑制因预处理中样品填充和粒径引起的 X 射线强度变动，还使用散射线内标法进行了校正。由图可知，准确度小于 0.2 ppm，表示检测结果良好。

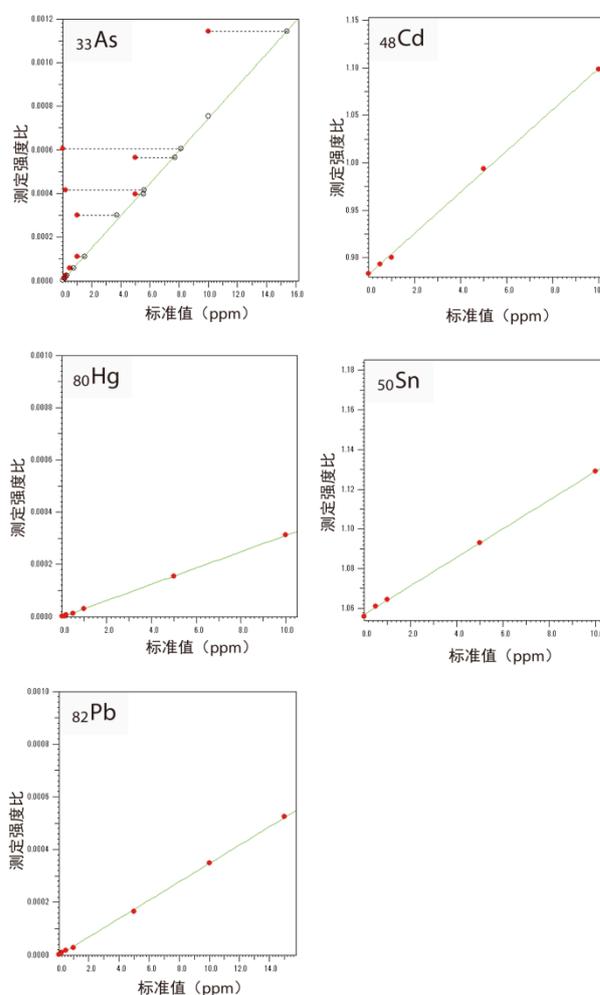


图 2 标准曲线
Calibration Curves

表 2 标准曲线准确度 σ_c (ppm)
Calibration Curve Degree of Accuracy σ_c (ppm)

元素	³³ As	⁸⁰ Hg	⁸² Pb	⁴⁸ Cd	⁵⁰ Sn
准确度	0.13	0.04	0.12	0.11	0.08

■ 测定元素的荧光 X 射线光谱

X-Ray Fluorescence Spectra of Measured Elements

As、Hg、Pb、Cd 为 1 ppm, Sn 为 5 ppm 的标准样品和空白的荧光 X 射线光谱如图 3 所示。由图可知, As、Hg、Sn、Pb 的峰很明显, Cd 与空白样间也有一定差异。为了减少 Cd 受散射射线波动的影响而选择较长的积分时间。

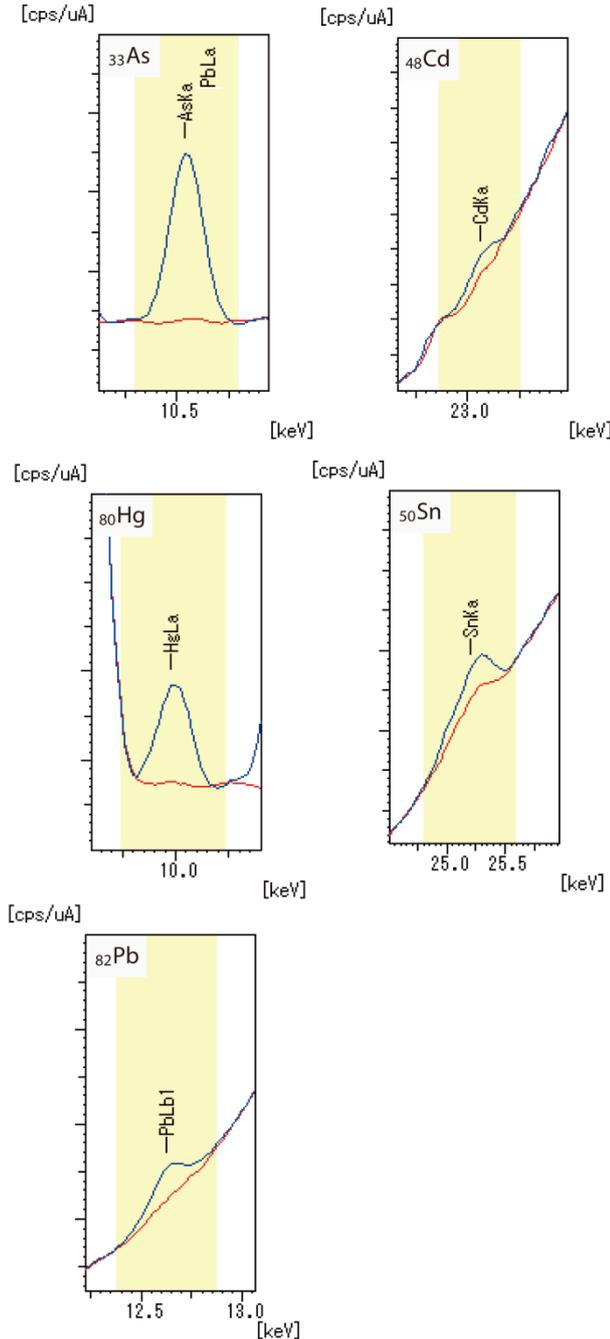


图 3 荧光 X 射线光谱
X-Ray Fluorescence Spectra

蓝色: As、Hg、Pb、Cd 1 ppm, Sn 5 ppm
红色: 空白样品

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

■ 检测限

Lower Limits of Detection

使用标准曲线对空白样品重复测定 10 次, 得到重现性结果, 并计算得到标准偏差 3 倍的检测限 (表 3)。

表 3 空白样品的重现性测定结果及检测限
Repeatability of Blank and Lower Limits of Detection

	[ppm]				
元素	As	Hg	Pb	Cd	Sn
空白样品的标准偏差	0.016	0.023	0.025	0.079	0.191
检测限	0.047	0.069	0.074	0.23	0.57
积分时间	3,600 秒			7,200 秒	

■ 筛选分析结果

Screening Analysis Results

考虑到食用时是将 13g 奶粉用热水稀释到 100g, 也就是稀释比为 7.69 (100/13), 所以将表一的标准乘以 7.69 作为奶粉的标准值。定量值和误差合计 (判定值) 在标准值以下时合格。

表 4 为浓度为 1 ppm 的标准样品的筛选分析结果。由表可知, 在此浓度下足够可以判定。

表 4 标准样品 1 ppm 的筛选分析结果
Results of Screening Analysis of 1 ppm of Standard Sample

	[ppm]				
重金属 (分析元素)	砷 (As)	总汞 (Hg)	铅 (Pb)	镉 (Cd)	锡 (Sn)
判定	OK	NG	OK	OK	OK
①定量值	1.01	0.99	0.96	1.01	1.07
②标准偏差 σ_m	0.037	0.025	0.043	0.135	0.308
③标准曲线准确度 σ_c	0.13	0.040	0.12	0.11	0.080
④误差 $2 \times \sqrt{\sigma_c^2 + \sigma_m^2}$	0.27	0.094	0.255	0.348	0.636
⑤判定值①+④	1.28	1.08	1.21	1.36	1.7
⑥标准值	3.8	0.76	2.3	1.5	77

误差的计算公式^{1) 2)}如下:

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

k: 因子设定为 2

σ_c : 标准曲线准确度

σ_m : 重现性 (标准偏差)

■ 总结

Conclusion

综上所述, 使用 EDX 可以对奶粉之类的粉末样品直接进行测定, 或经简单的预处理即可测定, 并且得到的标准曲线和分析结果均良好。该分析方法操作简单, 重现性好, 减少了检测结果的误差, 可有效用于制造工序和品质管理等领域。

- 1) 日文版 Codex 标准, CAC/GL54-2004 测定不确定性相关的指导原则, CAC/GL59-2006 分析结果的不确定性推测相关的指导原则, 日本厚生劳动省, 扩展的不确定性。
- 2) 藤森利美, 分析技术人员专用的统计学方法, 丸善株式会社, 2008, p45.

表 5 测定条件
Analytical Conditions

仪器	: EDX-7000 /8000
元素	: As, Hg, Pb, Cd, Sn
分析组	: 标准曲线
检测器	: SDD
X 射线管	: Rh 靶材
管电压 [kV] -管电流 [μ A]	: 50-自动
准直器 [mm ϕ]	: 10
单色化	: #1, #4
氛围	: 空气
积分时间 [sec]	: 3600 (As, Hg, Pb), 7200 (Cd, Sn)
死时间 [%]	: Max30