

ノート

ハンディー全反射蛍光X線分析装置を用いたワインの微量元素分析

国村 伸祐^{®1}, 河合 潤¹

1 緒言

全反射蛍光X線分析法¹⁾²⁾は、以下のような特長をもつ元素分析法である。

- 1) 複数元素を同時に分析できる。
- 2) 空气中で試料を分析することができる。
- 3) 1滴 (μL 量) の溶液の乾燥残渣といった少量の試料を分析することができる。

希薄溶液の乾燥痕^{こん}のように試料が少量である場合には試料の厚さが十分に薄くなるので、試料自体による蛍光X線の吸収の影響は無視できる程度に小さくなる。1975年のWobrauschekら³⁾の報告では、3d遷移金属元素を含む溶液の測定において一から数百ppmの濃度範囲で蛍光X線強度と濃度に直線関係が得られている。したがって、内標準元素を試料に添加することで複数元素を同時に定量することができる。全反射蛍光X線分析では、入射X線を単色化⁴⁾して用いることが検出感度を向上させるために必要不可欠とされ、シンクロトロン放射光のような高強度X線源から得た単色化X線が極微量元素分析のために利用されてきた。すなわち、強力な単色化X線を使用し、蛍光X線分析線の信号対バックグラウンド強度比を高めることにより検出感度が改善され、単色シンクロトロン放射光^{5)~7)}を用いることでfg (10^{-15} g) 量の検出下限が得られてきた。

著者らは、静電気除去装置として浜松ホトニクスから市販されている自然空冷式X線管(管電圧: 9.5 kV, 1 W)を用いてハンディー全反射蛍光X線分析装置⁸⁾を設計、開発し、この装置を使用して、土壤浸出水モデル試料⁹⁾、飲料水¹⁰⁾、茶¹¹⁾、水溜りの水¹¹⁾、プラスチック玩具からの浸出水¹¹⁾、雨水¹²⁾中にppb、又はppm濃度含まれる元素を分析できたことを報告した。しかし、この装置で用いたX線管の管電圧は9.5 kVであり、AsのK線やPbのL線を励起することができなかった。そこで、最大管電圧が40 kV又は50 kVのX線管を用いてハンディー全反射蛍光X線分析装置を開発した¹³⁾¹⁴⁾。従来の定説とは逆に、入射X線を単色化せず¹⁵⁾に用いることにより、単色化して用いるよりもスペクトルのバックグラウンドは上昇するが、それを補って余

りあるほどに蛍光X線強度を増大させることができるので検出下限を改善できることを明らかにした¹³⁾¹⁴⁾。また、検出可能な量の元素が試料に含まれている必要はあるが、試料量を少なくし入射X線の散乱を減少させることで、スペクトルのバックグラウンドを低減し検出下限を改善することができた¹⁵⁾。本装置ではX線管を1 W(管電圧: 20 kV又は30 kV)で用いても、シンクロトロン放射光に迫る数十pgの検出下限を得ることができた。以上のように、強力な単色化X線を使用する従来法とは真逆の微弱な非単色X線を用いる方法により極微量元素を分析できることを明らかにし、小型軽量な本装置の高感度化を達成した。

高感度な本装置をワインの微量元素分析に応用することができると考えられる。ワインは産地ブランドに応じて価格が大きく変わり、ラベルを偽装する等により価格を引き上げることが可能なので、産地偽装を見破ることは重要である。ぶどうの品種、土壌、製造工程等の違いに応じてワインに含まれる無機微量元素の組成が異なるので、無機元素を指標として産地を判別することが可能であると報告されてきた^{16)~18)}。また、鉛のような有害元素が含まれていないかを確認し、製品の安全を保証するためにも微量元素を分析することは有効である。数百WのX線管¹⁹⁾²⁰⁾やシンクロトロン放射光²¹⁾を用いた全反射蛍光X線分析もワインの分析に応用されてきた。本研究では、本装置を用いてワインを分析し、検出下限及び内標準法により得られた分析値の精度について検討したので報告する。

2 実験

2.1 ハンディー全反射蛍光X線分析装置

X線源として最大管電圧、管電流がそれぞれ50 kV, 200 μA の透過式タングステンターゲットX線管“50 kV Magnum”(Moxtek 製)を用いた。ベルチェ冷却型Si-PINフォトダイオード検出器“X-123”(Amptek 製)を用いて、蛍光X線スペクトルを測定した。直径3 cm、厚さ1 cm、反射波面精度が $\lambda/20$ ($\lambda = 632.8\text{ nm}$)のシグマ光機の石英オプティカルフラットを試料台として用いた。X線管と試料間にX線導波路を配置し、入射X線ビームを高さ10 μm 、幅10 mmに絞った。ゴニオメータを用いて試料台を傾け、入射X線の視射角($90^\circ - \text{入射角}$)を調整した。検出器と試料台

¹ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻: 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

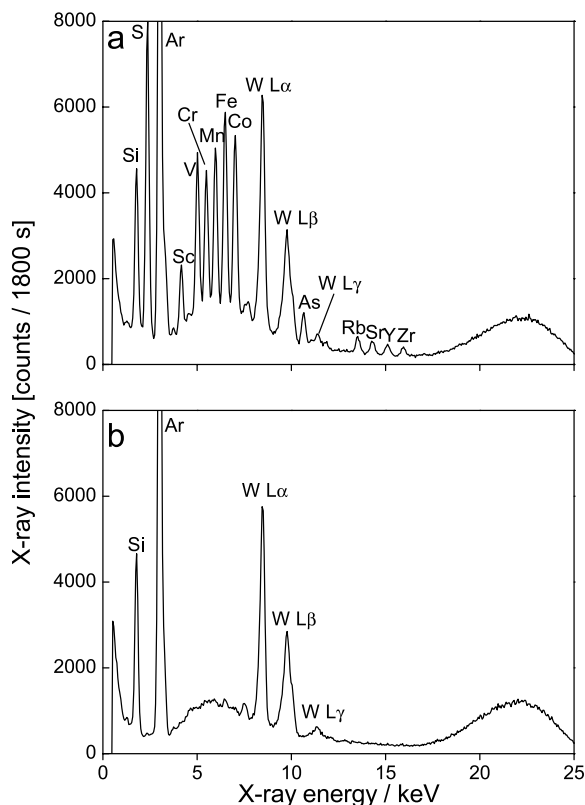


Fig. 1 Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of (a) a mixed standard solution containing 14 ppm of S and 1 ppm each of Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Y, and Zr and (b) ultra pure water

中心との距離は 1 mm とした。X 線管と試料台中心との距離は 3 cm とした。

2.2 試料作製と測定

原産国が異なる 3 種類の赤ワイン（フランス産、チリ産、日本産）及び 3 種類の白ワイン（米国産、チリ産、ドイツ産）を測定した。それぞれのワインを 10 ppm コバルト標準溶液と 9 : 1 の割合で混合し、6 μ L を試料台に滴下乾燥した。各ワインとも乾燥試料を 3 つずつ作製した。内標準元素としてコバルトを用いた。また、本装置による各元素の感度係数を導出するために、それぞれ 1 ppm の Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Y, Zr を含む混合標準溶液 1 μ L を滴下乾燥したものを測定した。それぞれ 1000 ppm の原子吸光分析用標準溶液（Sc 標準溶液は 100 ppm）を混合し、超純水で希釈することにより混合標準溶液を調整した。また、以下の式を用いてワイン中の元素を定量した。

$$C_i = C_{\text{rf}} \left(\frac{S_{\text{rf}} I_i}{S_i I_{\text{rf}}} \right) \quad (1)$$

ここで、 S_i , S_{rf} , I_i , I_{rf} , C_i , C_{rf} は、検出元素 i と内標

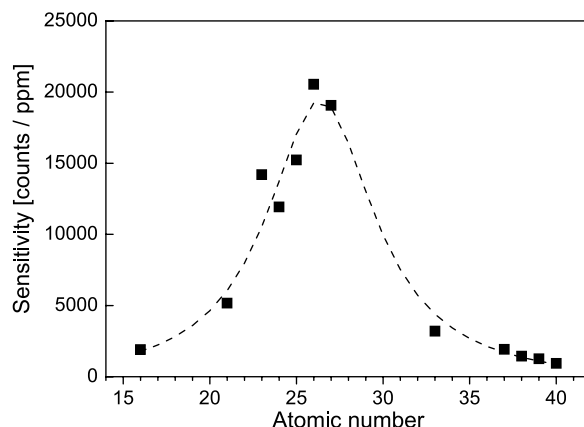


Fig. 2 The sensitivity (counts/ppm) for elements obtained by the present portable spectrometer

準元素 rf の感度係数 (counts/ppm)、蛍光 X 線面積強度 (counts/s)、濃度 (ppm) である。蛍光 X 線分析線の両端を直線で結び、直線の下側をバックグラウンドとし、蛍光 X 線面積強度を算出した。

X 線管の管電圧、管電流をそれぞれ 25 kV, 200 μ A とし、視射角 0.04° の条件で各試料を空气中で測定した。

3 結果と考察

それぞれ 1 ppm の Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, As, Rb, Sr, Y, Zr を含む混合標準溶液と超純水を滴下乾燥した試料（ブランク試料）の全反射蛍光 X 線スペクトル例を Fig. 1 に示す。Fig. 1a に示すように、乾燥残渣中での重量に換算すると、それぞれ 1 ng の 3d 遷移金属元素、As, Rb, Sr, Y, Zr を検出することができた。1000 ppm のバナジウム標準溶液中には 0.45 mol/L の硫酸が含まれていたため、硫黄が検出された。混合標準溶液中での硫酸濃度は 4.5×10^{-4} mol/L であったため、硫黄濃度は 14 ppm と算出した。Fig. 1a と 1b に示すように、X 線管のターゲット材由来の W L α , L β , L γ 線が検出された。また、石英オプティカルフラット由来のケイ素、空気中に 0.9% 含まれるアルゴンが検出された。本装置を用いて得られた各元素の感度係数 (counts/ppm) を Fig. 2 に示す。また、非線形最小二乗法を用いてフィッティングした結果を Fig. 2 に示す。ワインに含まれる元素を定量するために、感度係数としてフィッティングした曲線上の値を用いた。3d 遷移金属元素からの K α 線とこれら元素の原子番号よりも一つ小さい共存元素からの K β 線、Y K α 線と Rb K β 線、Zr K α 線と Sr K β 線はそれぞれ重なり合うが、K β 線強度は K α 線よりも 1 桁程度弱くなる。したがって、それぞれの元素の K α 線面積強度を算出する際に、K β 線の重なりの影響は無視した。

各ワインの全反射蛍光 X 線スペクトル例を Fig. 3 に示す。主な検出元素の定量濃度を Table 1 に示す。Fig. 3 に

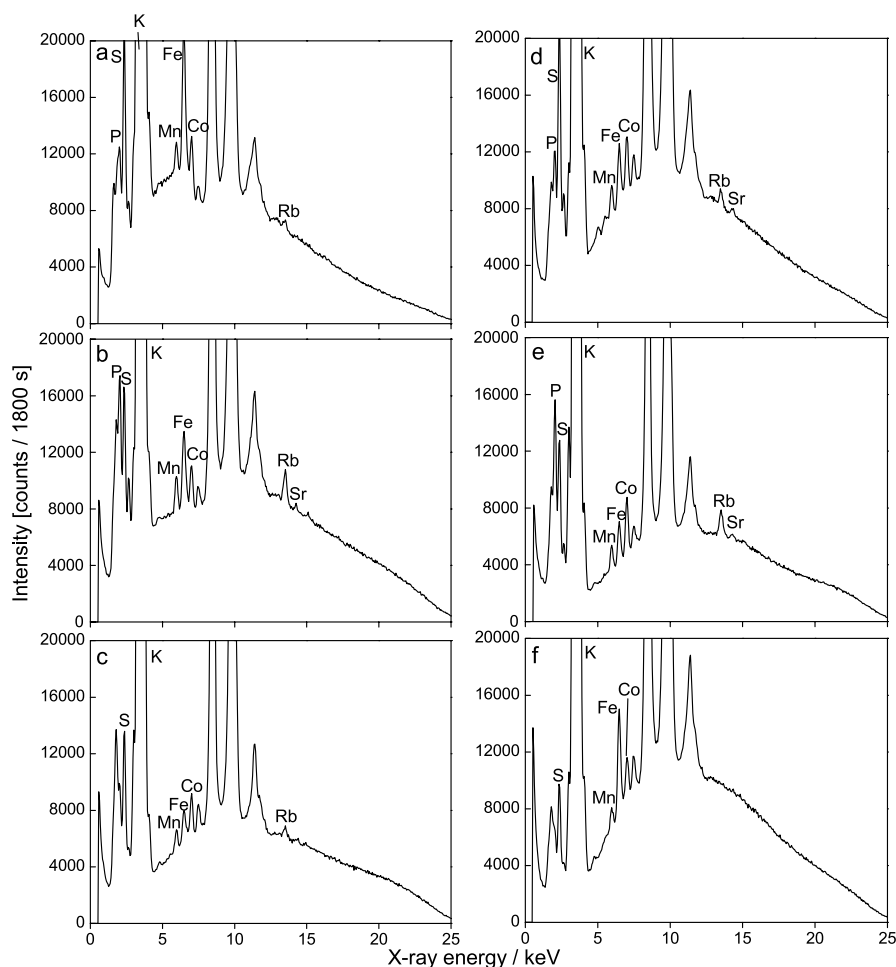


Fig. 3 Representative total reflection X-ray fluorescence spectra of red wines produced in (a) France, (b) Chile, and (c) Japan and white wines produced in (d) the United States of America, (e) Chile, and (f) Germany

Table 1 Quantified concentrations (ppm) of elements

	S	K	Mn	Fe	Rb
Red wine					
France	40.4 ± 5.0	791.6 ± 83.4	0.7 ± 0.1	3.7 ± 0.5	3.1 ± 0.8
Chile	21.4 ± 1.9	737.9 ± 71.0	1.3 ± 0.1	2.6 ± 0.3	15.3 ± 0.6
Japan	27.6 ± 2.7	488.3 ± 29.9	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1	3.3 ± 0.9
White wine					
The United States	30.4 ± 3.0	288.4 ± 32.0	0.6 ± 0.1	1.3 ± 0.1	4.6 ± 0.8
Chile	10.4 ± 0.8	135.6 ± 11.5	0.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	6.1 ± 0.9
Germany	20.4 ± 0.8	320.0 ± 36.4	0.6 ± 0.1	3.4 ± 0.2	n.d. ^{a)}

a) n.d. = not detected

示すように、各ワインから検出された元素は以下の通りであった。

赤ワイン（フランス産）：P, S, K, Mn, Fe, Rb

赤ワイン（チリ産）：P, S, K, Mn, Fe, Rb, Sr

赤ワイン（日本産）：S, K, Mn, Fe, Rb

白ワイン（米国産）：P, S, K, Mn, Fe, Rb, Sr

白ワイン（チリ産）：P, S, K, Mn, Fe, Rb, Sr

白ワイン（ドイツ産）：S, K, Mn, Fe

白ワインではぶどうの果肉のみを発酵させるのに対して、赤ワインでは果肉、果皮、種子を発酵させる。ぶどうのカリウム濃度は果皮の部分で最も高くなるので、赤ワインのカリウム濃度は白ワインよりも高いと報告されており²⁰⁾、本研究でも同様の結果を得ることができた。アルカリ金属のルビジウムはカリウムと化学的性質が類似してお

り、土壌からぶどうに吸収される。Table 1 に示すように、ルビジウムの定量濃度は3から15 ppmであり、チリ産の赤ワイン中のルビジウム濃度が最も高かった。一方、ドイツ産の白ワインからルビジウムは検出されなかった。ワインに含まれる鉄は、ぶどうを粉碎するための機器などに由来する¹⁹⁾が、本研究で測定したワインの鉄の定量濃度は、サブ ppm から4 ppm であった。硫黄の定量濃度は10から40 ppm、マンガンはサブ ppm から1 ppm であった。

既報^{16)~21)}では、ワインに含まれるMn, Fe, Rbの標準的な濃度はサブ ppm から数 ppm であり、ワインの産地や種類が異なっても濃度に大きな違いはない。本研究で得られたこれら3元素の定量濃度も既報^{16)~21)}と同等であり、本装置を用いることで元素濃度の概算値を見積もることは可能であったと考えられる。K K α 線とK K β 線、P K α 線とS K α 線は一部重なりあっていたが、本研究では、ピーク分離をせずに蛍光X線面積強度を算出したので、硫黄、カリウムの定量濃度は真の値よりも低く見積もっていたと考えられる。Table 1 に示すように、定量濃度の相対標準偏差は4から28%であった。誤差の伝播²²⁾を考慮すると、蛍光X線分析線のバックグラウンドが高くなるにつれて、蛍光X線面積強度の理論標準偏差²³⁾は大きくなる。ワインには有機物が含まれており、その乾燥残査は分厚くなったので入射X線の乾燥残査からの散乱が強くなり、Fig. 3 に示すようにスペクトルのバックグラウンドが高くなった。そのために定量値のバラツキが大きくなったと考えられる。Fig. 1a に示した混合標準試料のスペクトルからコバルトにおいて17 pgの検出下限を得ることができた。一方、本研究で測定した6種類のワイン中のコバルトの検出下限は209から628 pg、濃度に換算すると、滴下量を6 μ Lとした時には0.04から0.10 ppm であった。ワインの分析に際しては、混合標準試料を測定した時よりもスペクトルのバックグラウンドが高くなったので、検出下限が1桁悪くなった。しかし、ワインのように有機物を含む試料を測定する場合でも、本装置を用いることでサブ ng の元素を検出可能なことが明らかになった。

4 結 言

ハンディー全反射蛍光X線分析装置を用いてワインを分析し、検出下限、内標準法を用いて得られた定量濃度の精度について検討した。ワインからは主にS, K, Mn, Fe, Rbが検出された。内標準として1 ppmのコバルトを用いて定量したこれら5元素の濃度はサブ ppm から数百 ppm、定量濃度の相対標準偏差は4から28%であった。ワインは有機物を多く含むので入射X線の試料残査からの散乱が強くなり、スペクトルのバックグラウンドは高くなったが、コバルトにおいて数十 ppb の検出下限を得ることがで

きた。以上のように、小型軽量な本装置を用いることでワインに含まれる複数微量元素を同時に検出し、大まかな濃度を見積もれることが明らかになった。ワインのような食品分析に際して、高精度分析が可能であるが、ランニングコストがかかる大型無機分析装置を用いる前に試料を選別する目的で本装置を用いることができると考えられる。

本研究は、(独)科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業により得られた成果である。また、著者の一人の国村は日本学術振興会特別研究員制度の支援を受けて研究を行った。

文 献

- 1) R. Klockenkämper : "Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis", (1997), (Wiley, New York).
- 2) P. Wobrauschek : *X-Ray Spectrom.*, **36**, 289 (2007).
- 3) P. Wobrauschek, H. Aiginger : *Anal. Chem.*, **47**, 852 (1975).
- 4) A. Iida, Y. Gohshi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 1543 (1984).
- 5) P. Wobrauschek, R. Görgl, P. Kregsamer, C. Streli, S. Pahlke, L. Fabry, M. Haller, A. Knochel, M. Radtke : *Spectrochim. Acta Part B*, **52**, 901 (1997).
- 6) P. Pianetta, K. Baur, A. Singh, S. Brennan, J. Kerner, D. Werho, J. Wang : *Thin Solid Films*, **373**, 222 (2000).
- 7) N. Awaji, S. Ozaki, J. Nishino, S. Noguchi, T. Yamamoto, T. Syoji, M. Yamagami, A. Kobayashi, Y. Hirai, M. Shibata, K. Yamaguchi, K-Y. Liu, S. Kawado, M. Takahashi, S. Yasuami, I. Konomi, S. Kimura, Y. Hirai, M. Hasegawa, S. Komiya, T. Hirose, T. Okajima : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1252 (2000).
- 8) S. Kunimura, J. Kawai : *Anal. Chem.*, **79**, 2593 (2007).
- 9) 国村伸祐, 河合 潤, 丸茂克美 : X線分析の進歩, **38**, 367 (2007).
- 10) S. Kunimura, J. Kawai : *Anal. Sci.*, **23**, 1185 (2007).
- 11) 国村伸祐, 渡辺大輔, 河合 潤 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 135 (2008).
- 12) S. Kunimura, J. Kawai : *Powder Diff.*, **23**, 146 (2008).
- 13) 国村伸祐 : Readout : HORIBA Technical Report, 印刷中.
- 14) 国村伸祐, 河合 潤 : 化学と工業, **61**, 1050 (2008).
- 15) 国村伸祐, 井田博之, 河合 潤 : X線分析の進歩, **40**, 243 (2009).
- 16) M. J. Latorre, M. C. García, B. Mèdina, C. Herrero : *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1451 (1994).
- 17) M. J. Baxter, H. M. Crews, M. J. Dennis, I. Goodall, D. Anderson : *Food Chem.*, **60**, 443 (1997).
- 18) S. Reboloto, R. M. Peña, M. J. Latorre, S. García, A. M. Botana, C. Herrero : *Analytica Chim. Acta*, **417**, 211 (2000).
- 19) M. L. Carvalho, M. A. Barreiros, M. M. Costa, M. T. Ramos, M. I. Marques : *X-ray Spectrom.*, **25**, 29 (1996).
- 20) X. Gruber, P. Kregsamer, P. Wobrauschek, C. Streli : *Spectrochim. Acta, Part B*, **61**, 1214 (2006).
- 21) M. J. Anjos, R. T. Lopes, E. F. O. de Jesus, S. Moreira, R. C. Barroso, C. R. F. Castro : *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 2227 (2003).
- 22) 合志陽一編著 : "化学計測学", p. 155 (1997), (昭晃堂).
- 23) 西塾 誠 : "蛍光X線分析の実際", 中井 泉編, p. 215 (2005), (朝倉書店).

Application of a Portable Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer to a Trace Elemental Analysis of Wines

Shinsuke KUNIMURA¹ and Jun KAWAI¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501

(Received 29 July 2009, Accepted 8 October 2009)

A portable total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometer has been applied to a trace elemental analysis of wines. Sulfur, K, Mn, Fe, and Rb were detected. These five elements were quantified by using 1 ppm of Co as an internal standard. The quantified concentrations ranged from sub-ppm to several hundred ppm. Because of organic substances in wines, the scattering of the incident X-rays from the dry residues of wines becomes strong. Therefore, a high spectral background appears in TXRF spectra of wines. Because of this background, relative standard deviations of the quantified concentrations were from 4 to 28%. Although the high spectral background appeared in the TXRF spectra of the wines, a detection limit down to several tens of ppb was achieved. The present portable spectrometer can be applied to screening for trace elements in wines before an accurate and precise analysis using a large elemental analyzer.

Keywords : portable spectrometer ; total reflection X-ray fluorescence ; trace element ; wine.