

波長分散型蛍光 X 線による金属異物の分析

キーワード：異物、混入物、蛍光 X 線分析

はじめに

製品に混入した異物に関するクレームは、食品産業のみならず、機械・金属などあらゆる製造業の分野で増加しています。

当所に設置された株式会社リガク製波長分散型蛍光X線分析装置 ZSX PrimusII¹⁾は、非破壊で B から U までの元素の定性分析ができ、比較的小さな試料の測定も可能です。また、FP 法による簡易定量により試料成分の判別ができるため、混入異物の簡易分析に適しています。

本稿では、金属異物に着目した蛍光X線分析による実際の分析事例について解説します。

異物の判別と分析の流れ

表 1 に異物分析の流れを示します。混入異物が問題となったとき、まず重要なことは発生状況の確認です。どのような状況で発生したのか、どれくらいの頻度で発生するのか、どの工程から見つかったのか重要な情報となります。

試料の採取にあたっては、異物だけでなく分析の比較になるブランクの採取も必要です。例えば、微細な汚れを布で拭き取る場合、清浄な布自体もブランクとして有用です。

表 1. 異物分析の流れ

1. 発生状況の確認
2. 試料の採取
3. 目視・顕微鏡観察
4. 簡易な判別
5. 機器分析
6. 発生原因の推定

次に、目視や光学顕微鏡で試料の形状を観察します。例として、図 1 に金属加工機の潤滑油ラインより採取された混入異物を示します。顕微鏡観察により、金属光沢をしていること、切削加工に起因する独特の形状²⁾をしていることがわかります。

簡易な判別としては、ピンセットや、磁石に対する反応の確認などを行います。試料に弾性があり、適度な硬さを持つことや磁石につくこ



図 1. 混入異物の例

となどから、この試料は Fe あるいは Ni などの金属と考えられます。なお、18%Cr と 8%Ni を含んだ SUS304 をはじめとするオーステナイト系ステンレス鋼は磁石につきませんが、加工などの影響により磁石がつくことがあります（加工誘起マルテンサイト）ので注意が必要です。

表 2 に、簡易な判別後に使用する分析機器の例を示します。対象物の材質や大きさによって、適用される分析法や得られるデータは変わります。なお、その他の材質としていくつかの材質が混在したものや生物由来のものなどが含まれます。

表 2. 異物の材質と分析機器の例

材質	分析機器の例
金属	蛍光 X 線分析、SEM-EDX など
無機物	蛍光 X 線分析、X 線回折など
有機物	フーリエ変換赤外分光光度計など
その他	SEM 観察など

混入異物は、微量な場合が多いことから、まず非破壊分析を行い、その後、破壊分析を行う流れとなります。簡易な判別によって、異物が金属かあるいは無機物かを推定し、非破壊分析である蛍光 X 線分析の適用を検討することになります。

試料は汚れていたり、有機物と無機物が混合していたりすることもあるため、測定に際して、有機溶剤による洗浄、乾燥、遠心分離あるいはろ過などの前処理をすることになります。

異物発生の原因は、製造時の混入や外部からの侵入など様々です。そこで、機器分析で得られたデータと発生状況から、より可能性の高い原因を推定することになります。

以下に蛍光X線分析による混入異物の測定例を紹介します。

例 1. 食品搬送ラインからの混入異物

図 2 に食品搬送ラインにおいて製品に混入した薄板状の混入異物を示します。異物の表面側にはしわがあるのに対して、裏面側は平滑になっています。

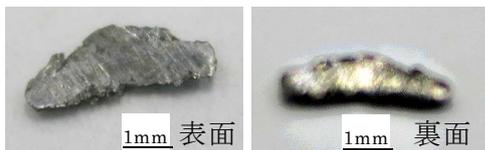


図 2. 混入異物の外観写真

磁石につくことから、蛍光X線分析を行いました。異物の両面の性状が異なるため、表面側と裏面側の両方を測定しました。図 3 に両面のX線スペクトルを示します。

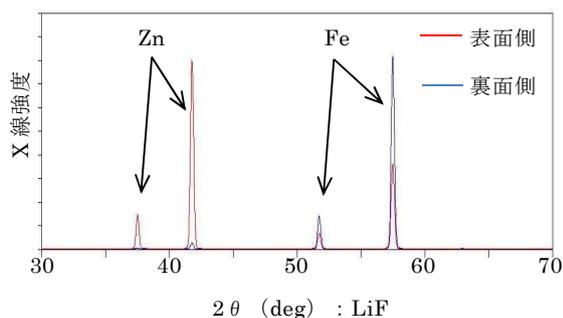


図 3. 混入異物における表裏両面のX線スペクトル

表面側には Zn が多く含まれ、裏面側には Fe が多く含まれていることがわかりました。この結果から、混入した異物は、亜鉛めっき鋼板からの剥離による金属片と考えられました。

例 2. 食品からの混入異物

図 4 に、食品中に混入していたとされる異物の写真を示します。この異物は、食品メーカーに対する一般消費者からのクレームにより回収されたものです。



図 4. 混入異物の外観写真

この異物も、金属光沢を持ち、磁石につくことから、蛍光X線分析を行いました。図 5 に、異物のX線スペクトルを示します。

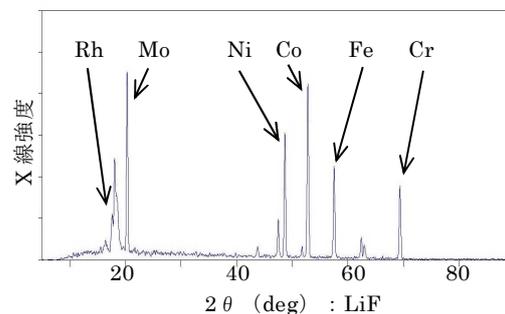


図 5. 異物のX線スペクトル

食品製造メーカーでは、異物混入対策として、主に SUS304 などのオーステナイト系ステンレス鋼など特定の材質で製造ラインをまとめていることがあり、Fe、Cr、Ni などが検出されることが想定されていました。しかし、分析の結果、この異物では Co、Ni、Cr が非常に強く検出されており、通常の鉄鋼材料とは成分が異なることがわかりました。表 3 に FP 法¹⁾により求めた簡易定量値を示します。

表 3. 異物の簡易定量値

元素	Co	Fe	Ni	Cr	Mo
mass%	38	18	18	16	10

この結果から、コバルトを主成分とした合金であることが推測されました。コバルト合金は、食品産業での使用が一般的ではないため、製造工程で混入しづらいと思われます。この種の合金は、歯科用合金として義歯などに使われていることから、異物は、食品自体に含まれていたのではなく、消費者の側で混入した可能性が高いと考えられました。

おわりに

混入異物のクレーム対策は、品質管理における重要な課題です。当所では、波長分散型蛍光X線分析以外にも、異物の性状に合わせた様々な分析装置による依頼試験などで対応しております。お気軽にご相談ください。

参考文献

- 1) 河野久征: 蛍光X線分析 基礎と応用, (2011), リガク.
- 2) 中山一雄: 精密機械 vol. 42 (1976) 74-80.