

米中無機砷之檢驗方法

Method of Test for Inorganic Arsenic in Rice

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於米中無機砷(三價砷及五價砷)之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經萃取後，以液相層析感應耦合電漿質譜儀(liquid chromatograph/inductively coupled plasma mass spectrometer, LC/ICP-MS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 液相層析感應耦合電漿質譜儀。
 - 2.1.1.1. 層析管：ZORBAX SB-Aq，5 μm ，內徑4.6 mm $\times$ 25 cm，或同級品。
 - 2.1.2. 酸蒸氣清洗裝置(Acid steam cleaning system)。
 - 2.1.3. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.1.4. 超音波振盪器(Ultrasonicator)：附有水浴槽自動溫度調節，溫度在 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 以內者。
 - 2.1.5. 離心機(Centrifuge)：可達3000 $\times g$ 以上。
 - 2.1.6. 粉碎機(Mill)：不鏽鋼，附孔徑1 mm之篩網。
 - 2.2. 試藥：硝酸採用超純級及試藥特級；檸檬酸、1-己烷磺酸鈉(sodium hexane-1-sulfonate)、甲醇及氫氧化鈉均採用試藥特級；去離子水(比電阻於 25°C 可達18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上)；三價砷及五價砷對照用標準品(1000 $\mu\text{g/mL}$)採用ICP分析級。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 離心管：50 mL，PP材質。
 - 2.3.2. 容量瓶^(註)：20 mL、50 mL及100 mL，Pyrex材質。
 - 2.3.3. 濾膜：孔徑0.22 μm ，Nylon材質。

註：器具經洗淨後，放入酸蒸氣清洗裝置，以硝酸(試藥特級)蒸氣酸洗2小時後，取出將附著之硝酸以去離子水沖洗乾淨，乾燥備用；或浸於硝酸(試藥特級)：水(1:1, v/v)溶液，放置過夜，取出將附著之硝酸以去離子水沖洗乾淨，乾燥備用。
 - 2.4. 試劑之調製：
 - 2.4.1. 8 M氫氧化鈉溶液：

取氫氧化鈉32 g，加去離子水使成100 mL。
 - 2.4.2. 0.28 M硝酸溶液之調製：

取硝酸(超純級) 18.6 mL，加去離子水使成1000 mL。

2.5. 移動相溶液之調製：

稱取檸檬酸3.84 g、1-己烷磺酸鈉0.94 g及甲醇30 mL，加去離子水定容至1000 mL，以8 M氫氧化鈉溶液調整pH值至4.3，以濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液。

2.6. 標準溶液之配製：

精確量取三價砷及五價砷對照用標準品各1 mL，分別以去離子水定容至100 mL，作為標準原液，冷藏儲存。臨用時取各標準原液混合，以0.28 M硝酸溶液稀釋至1~10 ng/mL，供作標準溶液。

2.7. 檢液之調製：

檢體以粉碎機磨粉均質後，取約1 g，精確稱定，置於離心管中，加入0.28 M硝酸溶液10 mL，旋渦混合或以手激烈振盪30秒，於80°C超音波振盪30分鐘，冷卻後，以3000 ×g離心10分鐘，收集上清液，殘渣再加入0.28 M硝酸溶液5 mL，重複萃取1次，合併上清液，以0.28 M硝酸溶液定容至20 mL，經濾膜過濾，供作檢液。

2.8. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各10 µL，注入液相層析感應耦合電漿質譜儀中，依下列條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中無機砷之含量(ppm)：

$$\text{檢體中無機砷之含量(ppm)} = \frac{\sum C \times V}{M \times 1000}$$

C：由標準曲線求得檢液中三價砷或五價砷之濃度(ng/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

液相層析感應耦合電漿質譜儀測定條件^(註)：

液相層析條件：

層析管：ZORBAX SB-Aq，5 µm，內徑4.6 mm × 25 cm。

層析管溫度：25°C。

移動相溶液：依2.5.節調製之溶液。

移動相流速：1.2 mL/min。

感應耦合電漿質譜儀條件：

電漿無線電頻功率：1550 W。

電漿氬氣流速：15 L/min。

輔助氬氣流速：0.9 L/min。

偵測模式：氣體去除干擾模式。

質量：75 m/z 。

註：上述測定條件分析不適時，依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

附註：1. 本檢驗方法之定量極限，三價砷及五價砷均為0.02 ppm。

2. 所採用之層析條件應有效將無機砷與有機砷分離。

3. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

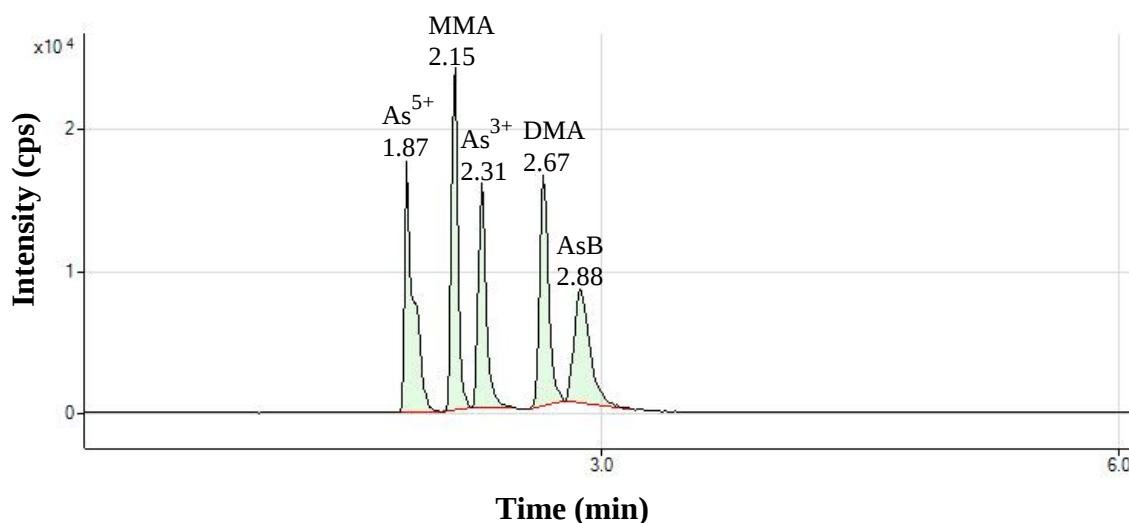
參考文獻：

1. U.S. Food and Drug Administration. 2012. 4.11: Arsenic speciation in rice and rice products using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometric determination. Elemental Analysis Manual for Food and Related Products.

<http://www.fda.gov/downloads/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/UCM479987.pdf>.

2. P S Analytical. 2010. Arsenic speciation in rice by hydride generation anion exchange liquid chromatography atomic fluorescence (HPLC-HG-AFS). Application Note 113.

參考層析圖譜



圖、三價砷、五價砷及有機砷標準品之LC/ICP-MS圖譜

MMA (monomethylarsenic acid)：單甲基砷；DMA (dimethylarsenic acid)：雙甲基砷；AsB (arsenobetaine)：砷酸甜菜鹼