

食品檢驗業務推廣訓練班- 108年度食品中食品添加物檢驗方法 食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

研究檢驗組六科
技術助理 許哲甄



衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

<http://www.fda.gov.tw/>

歡迎加入食藥署Line@好友

Line將不定期分享食品及藥物相關之大小事!

LINE@



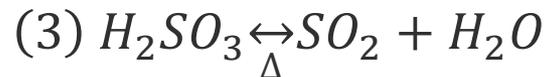
大綱

- ✓ 頂空介紹
- ✓ 食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)
- ✓ 氣相層析質譜法之實驗結果

頂空介紹

二氧化硫反應流程

檢品中如含有亞硫酸鹽，在酸性下會解離生成 H_2SO_3 (如反應式1~2)，再經由加熱形成二氧化硫(如反應式3)。



頂空介紹

Figure 1

Phases of the headspace vial.

G=the gas phase (headspace).

The gas phase is commonly referred to as the headspace and lies above the condensed sample phase.

S=the sample phase.

The sample phase contains the compound(s) of interest and is usually in the form of a liquid or solid in combination with a dilution solvent or a matrix modifier.

Once the sample phase is introduced into the vial and the vial is sealed, volatile components diffuse into the gas phase until the headspace has reached a state of equilibrium as depicted by the arrows. The sample is then taken from the headspace.

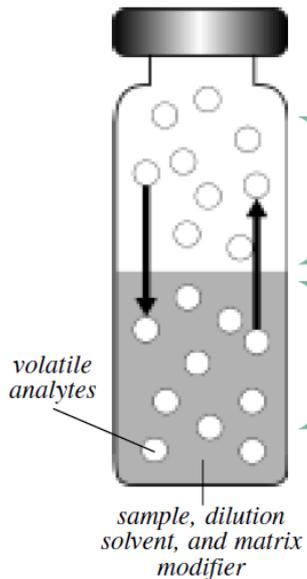


Figure 2

K and β are important variables in headspace analysis.

Equation 1

Partition Coefficient (K) = C_s/C_g

Equation 2

Phase Ratio (β) = V_g/V_s

C_s =concentration of analyte in sample phase

C_g =concentration of analyte in gas phase

V_s =volume of sample phase

V_g =volume of gas phase

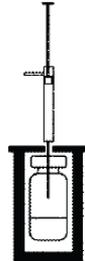
頂空介紹

Figure 6: Gas syringe system

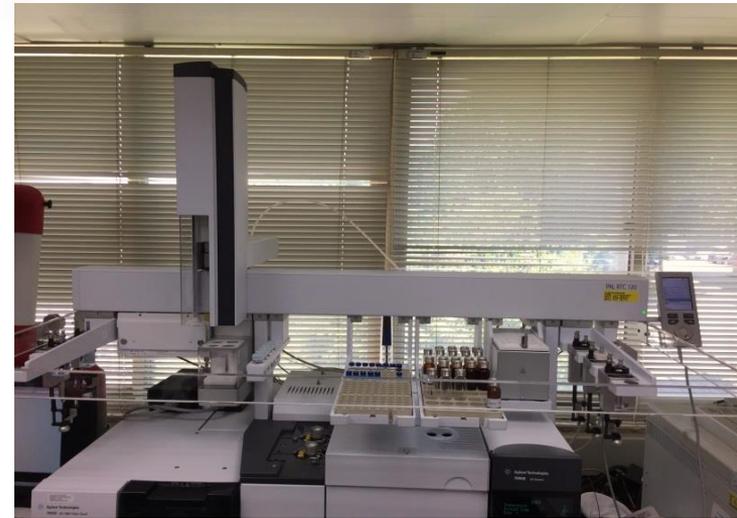
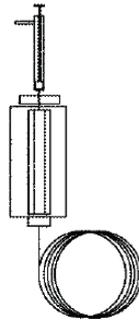
Step 1
Sample reaches
equilibrium



Step 2
Sample is extracted from
headspace



Step 3
Sample is injected



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

公告方法
(蒸餾法)



建議方法
(氣相層析質譜法)

- ✗ 含硫化物的蒜頭
- ✗ 含醋酸類的物質
- ✗ 耗時



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

➤ 檢驗方法：

檢體經加熱後，其上部空間氣體以氣相層析質譜儀(gas chromatograph mass spectrometer, GC/MS)配合頂空進樣器(headspace sampler)分析之方法。

➤ 裝置：

離子源：電子撞擊離子化(electron impact ionization, EI)。

層析管：DB-624毛細管，內膜厚度1.4 μm ，內徑0.25 mm \times 60 m，或同級品。

頂空進樣器(Headspace sampler)：加熱器溫度可達100 $^{\circ}\text{C}$ 以上。



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

頂空進樣測定條件

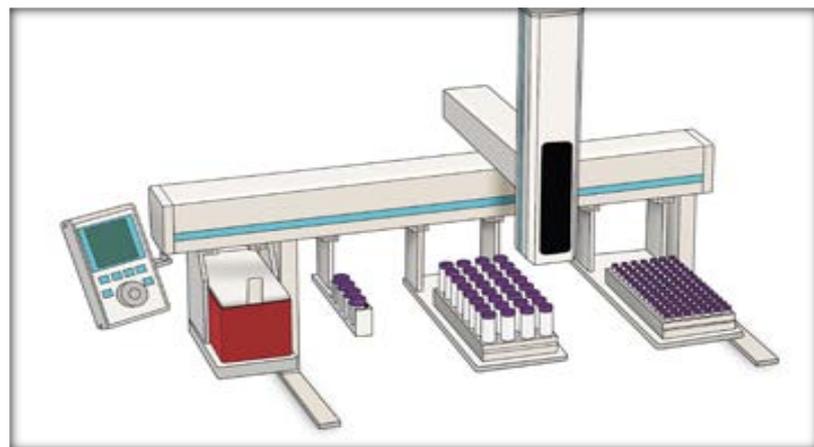
樣品加熱溫度：80°C。

樣品加熱時間：15min。

攪拌速度：250 rpm。

頂空進樣器溫度：85°C。

進樣體積：1 mL。



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

氣相層析質譜測定條件

層析管：DB-624毛細管，內膜厚度1.4 μm ，內徑0.25 mm \times 60 m。

層析管溫度：初溫：45 $^{\circ}\text{C}$ ，4.5min；升溫速率：60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；終溫：240 $^{\circ}\text{C}$ ，8.25min。

移動相氦氣流速：1mL/min。

注入器溫度：200 $^{\circ}\text{C}$ 。

介面溫度：280 $^{\circ}\text{C}$ 。

離子源溫度：230 $^{\circ}\text{C}$ 。

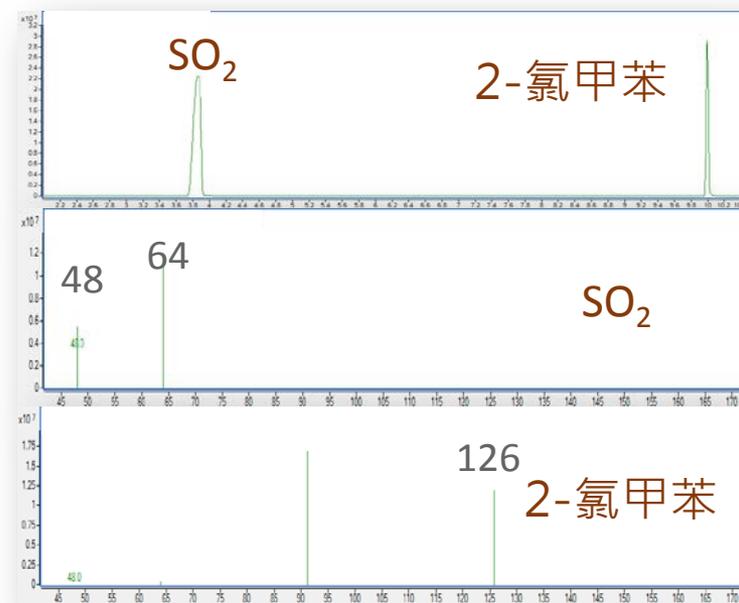
離子化模式：70 eV。

注入模式：不分流(splitless)。

偵測模式：

選擇性離子偵測(selective ion monitoring, SIM)

分析物	定量離子(m/z)	定性離子(m/z)
二氧化硫	64	48
2-氯甲苯(I.S.)	126	-



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

試藥

氯化鈉、磷酸(85%)、甘露醇(mannitol)、甲醇及乙二胺四乙酸二鈉(EDTA-2Na)均採用試藥級；去離子水(比電阻於25°C可達18 MΩ·cm 以上，需脫氣)；**亞硫酸鈉**(sodium sulfite)對照用標準品；**2-氯甲苯**(2-chlorotoluene)內部標準品。



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

溶液配製及調製

➤ 25%磷酸溶液之調製：

取85%磷酸147 mL，加去離子水使成500 mL，混勻備用。

$$\begin{aligned} \text{✎ } 85\% \times x &= 25\% \times 500 \text{ mL} \\ x &= 147 \text{ mL} \end{aligned}$$

➤ 內部標準溶液之配製：

取2-氯甲苯內部標準品約100 mg，精確稱定，以甲醇溶解並定容至100 mL，作為內部標準原液。取適量內部標準原液，以去離子水稀釋至25 µg/mL，供作內部標準溶液，**臨用時配製**。

食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

溶液配製及調製

➤ 標準溶液之配製：

取相當於含二氧化硫約100 mg之亞硫酸鈉對照用標準品，
加入甘露醇0.5 g及乙二胺四乙酸二鈉0.1 g，以去離子水溶解並定容至
100 mL，作為標準原液。取適量標準原液，以去離子水稀釋至10 ~
800 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，供作標準溶液，**臨用時配製**。

抗氧化劑

低濃度：10、20、40、50、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$

高濃度：100、200、400、600、800 $\mu\text{g}/\text{mL}$

按檢體通過蒸餾法測出之濃度來判斷

📎 Na_2SO_3 分子量：126.05 SO_2 分子量：64.06

取 Na_2SO_3 1.968 g (126.05/64.06) 溶於緩衝液1000 mL中，可得 SO_2 標準溶液1000 ppm
因配製1000 ppm 100 mL，故同除以10：

取亞硫酸鈉0.1968 g 溶於緩衝液100 mL → 1000 ppm SO_2 標準溶液

食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

溶液配製及調製

➤ 檢液之調製：

將固狀檢體細切約1 mm以下後，取約0.25 g，精確稱定；液態檢體若含有氣體，應先進行脫氣，取混勻後檢體約0.25 g，精確稱定，置於頂空分析瓶中，加入內部標準溶液4 mL、氯化鈉2.5 g及25%磷酸溶液2 mL，迅速以瓶蓋封瓶後，混合均勻，供作檢液。



食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

標準曲線之製作

精確量取標準溶液各0.25 mL，置於頂空分析瓶中，分別加入內部標準溶液4 mL、氯化鈉2.5 g及25%磷酸溶液2 mL，迅速以瓶蓋封瓶後，混合均勻，以配置頂空進樣器之氣相層析質譜儀，依下列條件進行分析，就二氧化硫與內部標準品之波峰面積比，與對應之二氧化硫含量，製作2.5 ~ 25 μg 與25 ~ 200 μg 標準曲線。

食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)

鑑別試驗及含量測定

將檢液及標準溶液之頂空分析瓶置於頂空進樣器上，於80°C加熱15分鐘，依測定條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及選擇性離子偵測相對離子強度^(註)鑑別之，並依下列計算式求出檢體中二氧化硫之含量(g/kg)：

$$\text{檢體中二氧化硫之含量(g/kg)} = \frac{C}{W} \times 10^{-3}$$

C：由標準曲線求得檢體中二氧化硫之含量(μg)

W：取樣分析檢體之重量(g)

註：相對離子強度由定性離子與定量離子之波峰面積相除而得(≤100%)，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 10
> 20~50	± 15
> 10~20	± 20
≤ 10	± 50

氣相層析質譜法之實驗結果

層析圖譜



圖一、(A)二氧化硫標準品層析圖(B) 2-氯甲苯層析圖。

氣相層析質譜法之實驗結果

層析圖譜

表一、二氧化硫標準溶液(25 µg)安定性試驗

Time (hr)	Retention Time (Std)	Response (Std)	Retention Time (Ins)	Response (Ins)	Amount (µg)	Recovery (%)
0	3.864	2651950	9.999	32974439	23.20	92.8
2	3.864	2674830	9.999	33748018	22.68	90.7
4	3.864	2545776	9.995	32419705	22.38	89.5
8	3.864	2456236	9.995	32299871	21.35	85.4
12	3.863	2446962	9.995	32203128	21.33	85.3
18	3.863	2393060	9.999	31485390	21.35	85.4
24	3.864	2324773	9.991	31135299	20.78	83.1

二氧化硫

2-氯甲苯

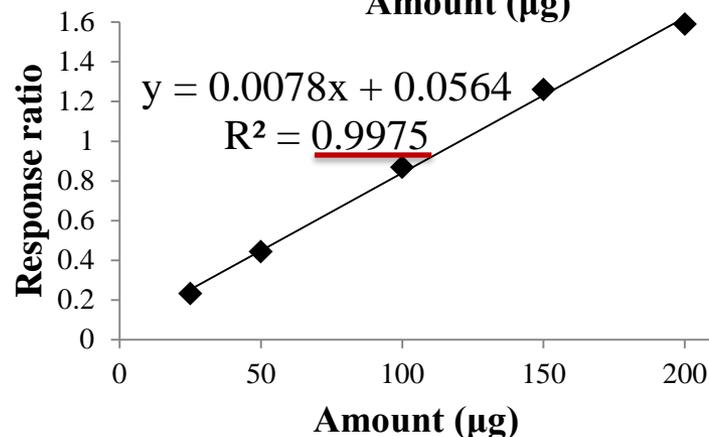
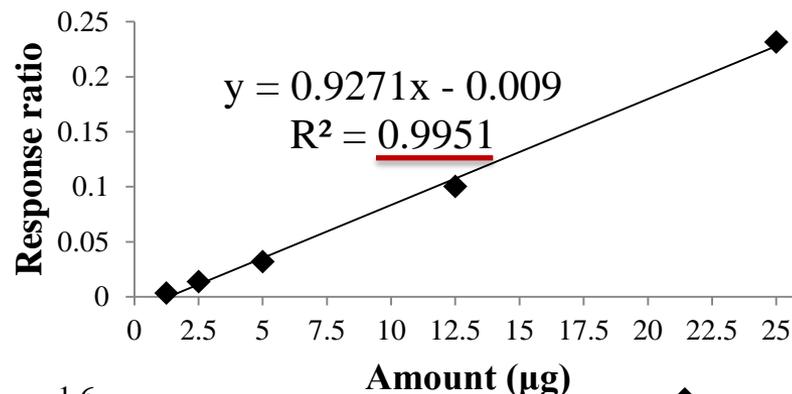
標準品須於24小時內上機測試

氣相層析質譜法之實驗結果

標準曲線

表二、二氧化硫標準品之標準曲線表

Amount (μg)	Response (Std) (m/z = 64)	Response (Ins) (m/z = 125.8)	Response ratio
1.25	106957	32671552	0.003274
2.5	441786	32633446	0.013538
5	1008932	31801657	0.031726
12.5	3146614	31360104	0.100338
25	7240355	31261775	0.231604
50	13037515	29423471	0.443099
100	25240985	29060848	0.868556
150	35922162	28496971	1.260561
200	44098624	27730321	1.590267



氣相層析質譜法之實驗結果

添加回收

添加樣品分析：於0.25 g空白檢體(蘋果)中分別加入10與100 mg/kg標準溶液0.25 mL，使其濃度為2.5和25 μg 二氧化硫，依上述方法進行**五重複**試驗。

0.25 g
空白檢體
(蘋果)



標準溶液
0.25 mL



內部標準溶液4 mL
氯化鈉2.5 g
25%磷酸溶液2 mL



上機分析

氣相層析質譜法之實驗結果

添加回收 (2.5 μg)

表三、於空白基質(蘋果)中加入二氧化硫標準溶液之添加回收情形(2.5 μg)

Repeat	Response (Std) (m/z = 64)	Response (Ins) (m/z = 125.8)	Response ratio	Amount (mg/kg)	Recovery (%)
1	421868	23761142	0.0178	2.96	118.4
2	365900	23056816	0.0159	2.75	110.0
3	518288	25712906	0.0202	3.22	128.8
4	416083	25592594	0.0163	2.80	112.0
5	418141	25855770	0.0162	2.79	111.6

5重複!

氣相層析質譜法之實驗結果

添加回收 (25 μg)

表三、於空白基質(蘋果)中加入二氧化硫標準溶液之添加回收情形(25 μg)

Repeat	Response (Std) (m/z = 64)	Response (Ins) (m/z = 125.8)	Response ratio	Amount (mg/kg)	Recovery (%)
1	6230609	24843884	0.2508	24.92	99.69
2	6299235	25082129	0.2511	24.97	99.87
3	6180219	24554748	0.2517	25.04	100.15
4	6133867	24336847	0.2520	25.08	100.33
5	6147122	24368496	0.2523	25.11	100.44

5重複！

附註

1. 本檢驗方法之定量極限為0.01 g/kg。
2. 食品中二氧化硫之檢驗應以衛生福利部公告之「食品中二氧化硫之檢驗方法」為準，惟部分食品可能含有干擾物質，可改以本檢驗方法進行檢測。
3. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

謝謝指教



LINE@

LINE 加入好友



衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

<http://www.fda.gov.tw/>