

112年2月21日

112年度食品化學檢驗方法推廣訓練班

食品中殘留農藥檢驗方法-磷化氫之檢驗

研究檢驗組 食品化學科



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

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

議程

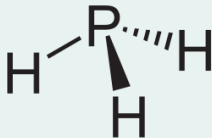
時間	課程內容	主持人/主講人
09:30-10:00	報到	食品藥物管理署
10:00-10:10	主席致詞	高雅敏 簡任技正
10:10-10:30	檢驗方法說明	劉玉婷 技士
10:30-10:40	休息	
10:40-11:30	檢驗方法實作及數據分析	林書緯 技術助理
11:30-12:30	綜合討論	高雅敏 簡任技正

大綱

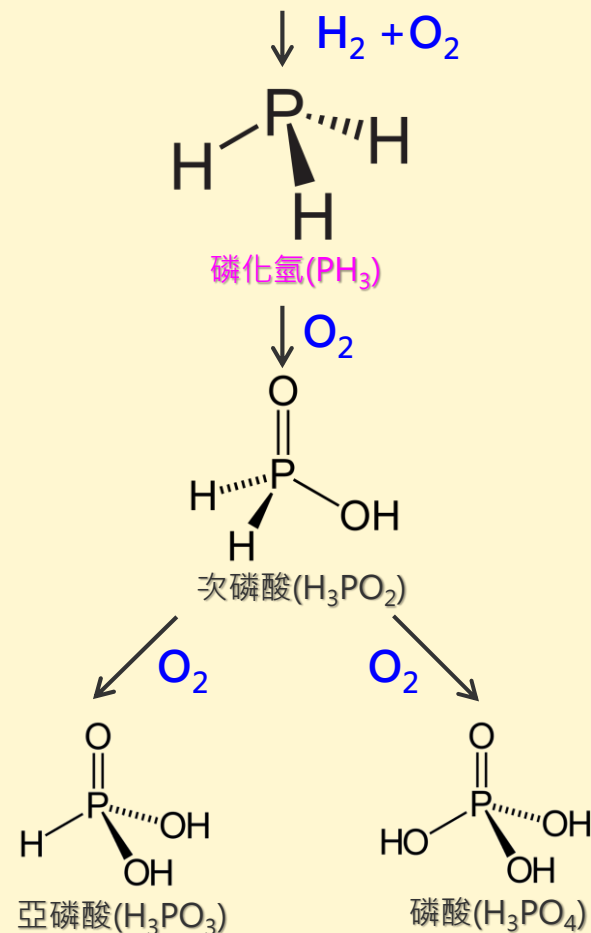
- 磷化氫(Phosphine)簡介
- 磷化氫之農藥殘留容許量標準
- 食品中殘留農藥檢驗方法-磷化氫之檢驗
 - 檢驗器具及材料
 - 檢驗流程
 - 氣體標準品配製
 - 檢液調製
 - 標準曲線製作
 - 含量測定
- 檢驗方法執行注意事項

磷化氫(Phosphine)簡介

磷化氫(PH₃)

國際名稱	Phosphine, Phosphane, Hydrogen phosphide
CAS no.	7803-51-2
分子式	PH ₃
分子量	33.99 g/mol
沸點	-87.7 °C
熔點	-133 °C
比重	1.185, gas, 20 °C
性狀	具魚腥味或大蒜味(>0.3 ppm)之無色易燃氣體
結構	

磷化鋁(AlP)/磷化鎂(Mg₃P₂)/磷化鋅(Zn₃P₂)

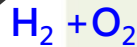


自1930年起作為燻蒸劑使用

好達勝/磷化鋁

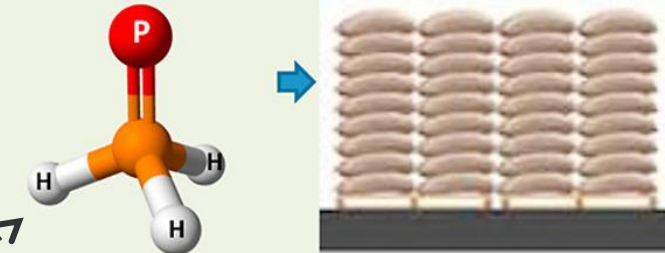


<https://www.giantbear.com.tw/blank-1>



Temporal dynamics of phosphine fumigation against wheat storage insects

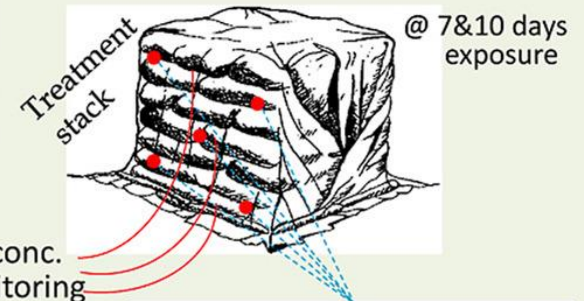
Sumitra Arora*, J. Stanley, C. Srivastava



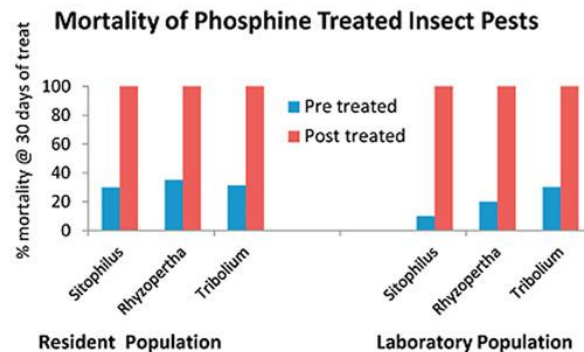
Efficacy of Phosphine in grain warehouse
(@ two different climatic zones of India)

Treatments:

- Alp 56% 2 & 3 Tablets / MT
- Alp 77.5% 1.0 & 1.5 g PH_3 / m^3



Lab cultured insects in test boxes



RESULTS

100% mortality
of all test insects
after PH_3 treatment

穀盜



Rhyzopertha

米象



Sitophilus



Tribolium

擬穀盜



Eggs



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

磷化氫(PH₃)危害基本資料

- 暴露方式: 吸入/ 皮膚或眼睛接觸
- 症狀: 暈眩、嘔吐、腹痛、腹瀉、口渴、胸痛、呼吸困難...
- 目標器官: 呼吸系統

50 ppm

對人體有**立即性危害**，可致人於死

1 ppm

接觸超過**15分鐘**，有危害性

0.3 ppm

接觸超過**8小時**有危害性



磷化氫(Phosphine)之農藥殘留容許量標準

序號	作物類別	容許量(ppm)	農作物類農產品
1	大麥	0.1	
2	小麥		
3	麥類		
4	米類		水稻、旱稻等。
5	根莖菜類		蘿蔔、胡蘿蔔、薑、洋蔥(含威爾士洋蔥、樹洋蔥、銀皮洋蔥等)、馬鈴薯、竹筍、蘆筍、茭白筍、芋頭、甘藷、山藥、樹薯、甜菜根、紅蔥頭、蕎頭、百合鱗莖、牛蒡、豆薯、蓮藕、碧玉筍、蒜頭、黑皮波羅門參、闊葉大豆根、狗尾草根、菱角、人參(鮮)、蕪菁、根芹菜、山葵等。
6	玉米		
7	高粱		大麥、小麥(含黑小麥、杜蘭小麥)、燕麥、黑麥等。
8	雜糧類		玉米、高粱、薏仁、小米、藜、蕎麥等。
9	水果(乾)	0.01	
10	可可豆		
11	落花生		
12	香辛植物		1. 香辛植物(種子)：[歐洲]大茴香子、羅勒籽、葛縷籽、芹菜籽、鼠尾草種子、芫荽籽、馬芹籽、蒔蘿籽、小茴香籽、葫蘆巴籽、拉維紀草種子、肉豆蔻、香芹籽等。 2. 香辛植物(果實)：草豆蔻、小豆蔻(莢果及種子)、白荳蔻、杜松子、神奇果、胡椒、華拔、花椒、眾香子、砂仁、八角茴香、香草豆等。 3. 香辛植物(根莖)：黃精、南薑、拉維紀草根、薑黃等。
13	堅果類		椰子、杏仁、胡桃、美洲胡桃、榛果、澳洲胡桃(夏威夷果)、開心果、腰果、巴西豆、栗子、松子等。
14	蔬菜(乾)		

註七 磷化氫(phosphine)之容許量適用於好達勝(aluminium phosphide)、磷化鎂(magnesium phosphide)、磷化鋅(zinc phosphide)之殘留，或直接使用磷化氫(phosphine)之殘留。



磷化氫檢驗方法介紹 (TFDAP0025.00)

.....



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

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

食品中殘留農藥檢驗方法-磷化氫之檢驗

[::: | 回首頁](#) | [網站導覽](#) | [English | 雙語辭彙](#) | [常見問答](#) | [為民服務信箱](#) | [衛生局專區](#) | [RSS](#) | [大](#) | [中](#) | [小](#)

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

請輸入關鍵字 ☒ 站台 ☐ 站外

熱門關鍵字： [食品添加物](#) [營養標示](#) [非登不可](#) [基因改造](#)

[公告資訊](#) [機關介紹](#) [業務專區](#) [法規資訊](#) [便民服務](#) [出版品](#) [政府資訊公開](#) [個人化服務](#)

::: 目前位置：[首頁](#) > [業務專區](#) > [研究檢驗](#) > [建議檢驗方法](#)

業務專區

分類：[食品類-農藥殘留](#) 區域檢索：

食品	序號	標題	發布日期
藥品	1	農藥多重殘留分析方法(五)之擴增品項 - Afidopyropen等8項(TFDA P0017.04) 	2023-02-01
醫療器材	2	食品中殘留農藥檢驗方法 - 磷化氫之檢驗(TFDAP0025.00)	2022-12-30
化粧品	3	食品中殘留農藥檢驗方法 - 多重殘留分析方法(六)(TFDAP0007.03)	2022-11-01

食品中殘留農藥檢驗方法 - 磷化氫之檢驗(TFDAP0025.00) 【發布日期：2022-12-30】

食品中殘留農藥檢驗方法 - 磷化氫之檢驗(TFDAP0025.00)

 檔案下載

- 檢驗方法

 相關連結

- 食品中殘留農藥檢驗方法 - 磷化氫之檢驗之執行注意事項

1. 建議檢驗方法

2. 執行注意事項

 回上一頁

食品中殘留農藥檢驗方法-磷化氫之檢驗

研究檢驗出版品

食品藥物研究年報

藥物食品分析期刊

原藥檢局調查研究年報

藥物食品安全週報

檢驗方法專輯

原藥檢局科技研究

原食品藥物管理局科技研究

相關連結

食品藥物消費者專區-檢驗方法查詢

廣告資訊及不法藥物專區

不合格產品專區

檢驗方法英文版

首頁 > 業務專區 > 研究檢驗 > 檢驗方法英文版


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

[Home](#) | [Sitemap](#) | [Contact us](#) | [Bilingual Glossary](#) | [中文版](#)

Hot : [food additives](#), [Nutrition label](#), [Medicinal Products](#)

[Food](#) | [Drugs](#) | [Controlled Drugs](#) | [Medical Devices](#) | [Cosmetics](#) | [About Taiwan FDA](#)

you are in : [Home](#) > [Science and Research](#) > [Analytical Methods & Research](#) > [Food](#) > [Analytical Methods](#)

Science and Research
 Testing Service and Process
 Fee-Charging Standards for Lot Release, Reference Materials, and Testing of Foods, Drugs and Cosmetics
 Analytical Methods & Research
 Statistics

Analytical Methods

Category : Pesticide residues

Regional search :

No.	Title	Date
1	Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Test of Phosphine	2023-01-19
2	Method of Test for Pesticide Residues in Livestock and Poultry Products - Test of Chlormequat, Cyromazine, Diquat and Paraquat	2022-09-01
3	Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Multiresidue Analysis (5)(410)(implemented on January 1, 2023)	2022-09-01
4	Method of Test for Pesticide Residues in Foods- Test of Ethylene Oxide	2022-04-28
5	Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Multiresidue Analysis (6)	2022-04-28
6	Method of Test for Pesticide Residues in Livestock and Poultry Products - Test of 2,4-D and Fenbutatin Oxide	2022-04-28
7	Method of Test for Pesticide Residues in Livestock and Poultry Products- Multiresidue Analysis	2021-01-18
8	Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Test of Dithiocarbamates, Fungicides (2)	2020-01-13



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

食品中殘留農藥檢驗方法-磷化氫之檢驗

原理

- 將硫酸溶液加入經燻蒸之乾燥食品中，再以頂空氣相層析質譜法(HS-GC/MS)分析其釋放於頂空分析瓶上部空間的磷化氫氣體含量。

經燻蒸之乾燥食品



$\xrightarrow{\text{HS-GC/MS}}$



- 適用於蔬果乾、香辛植物、堅果類、穀類及根莖菜類(及乾豆類)中磷化氫(phosphine)殘留之檢驗

適用範圍

檢驗器具及材料



1. 抽風良好之排氣櫃

2. 流量調壓閥

3. 磷化氫標準品

4. 軟管管件

5. 氣體採樣袋

6. 5%(v/v)硫酸溶液

7. 氣密式注射針組

8. 頂空分析瓶

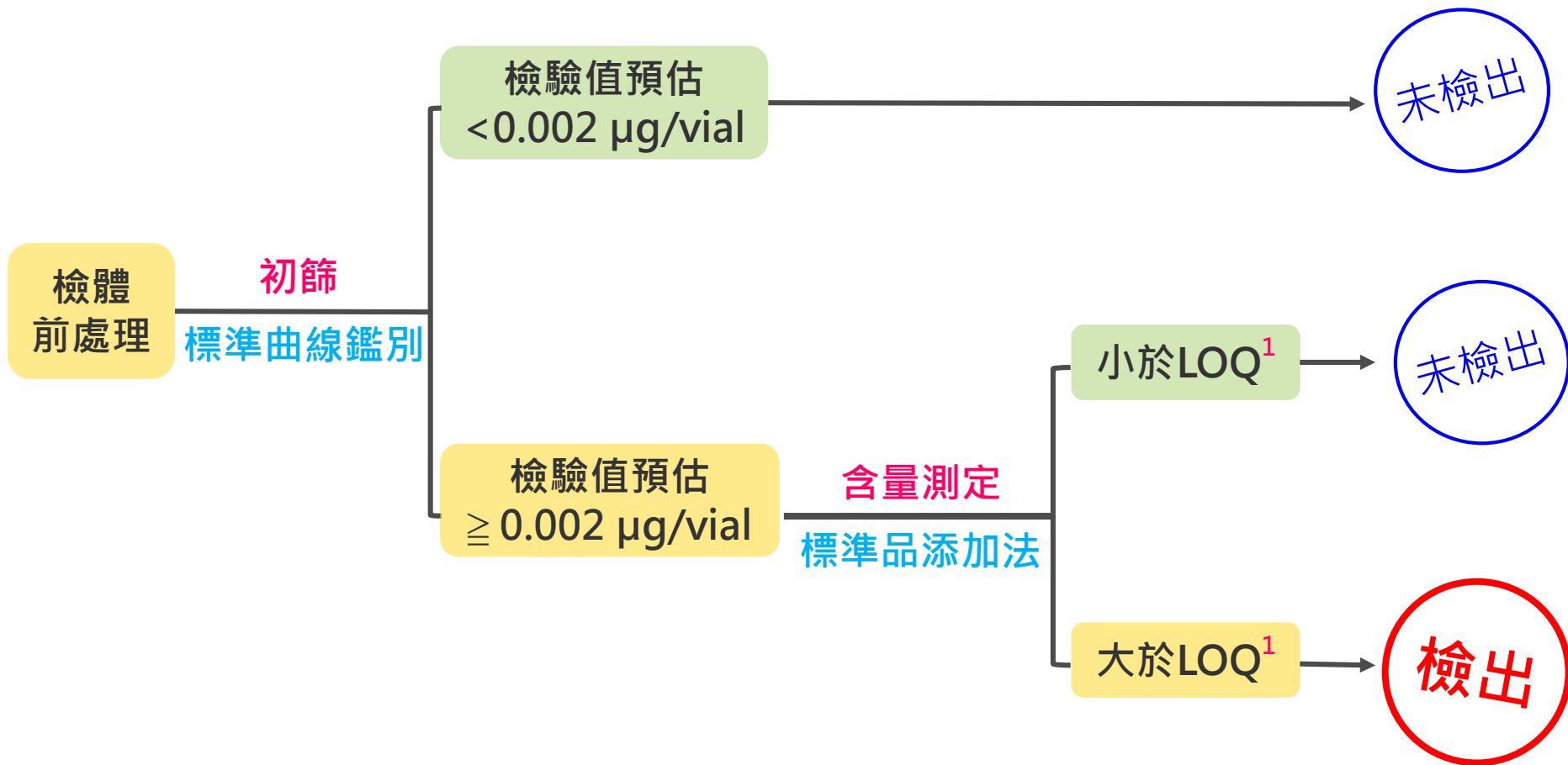
9. 磷化氫氣體偵測器

分析儀器

頂空氣相層析質譜儀(HS-GC/MS)



檢驗流程



註1：本方法LOQ為 0.005 ppm

2.5節-磷化氫標準氣體配製



注意:務必於抽風良好之排氣櫃進行

取50 ppm (v/v) 磷化氫標準氣體鋼瓶

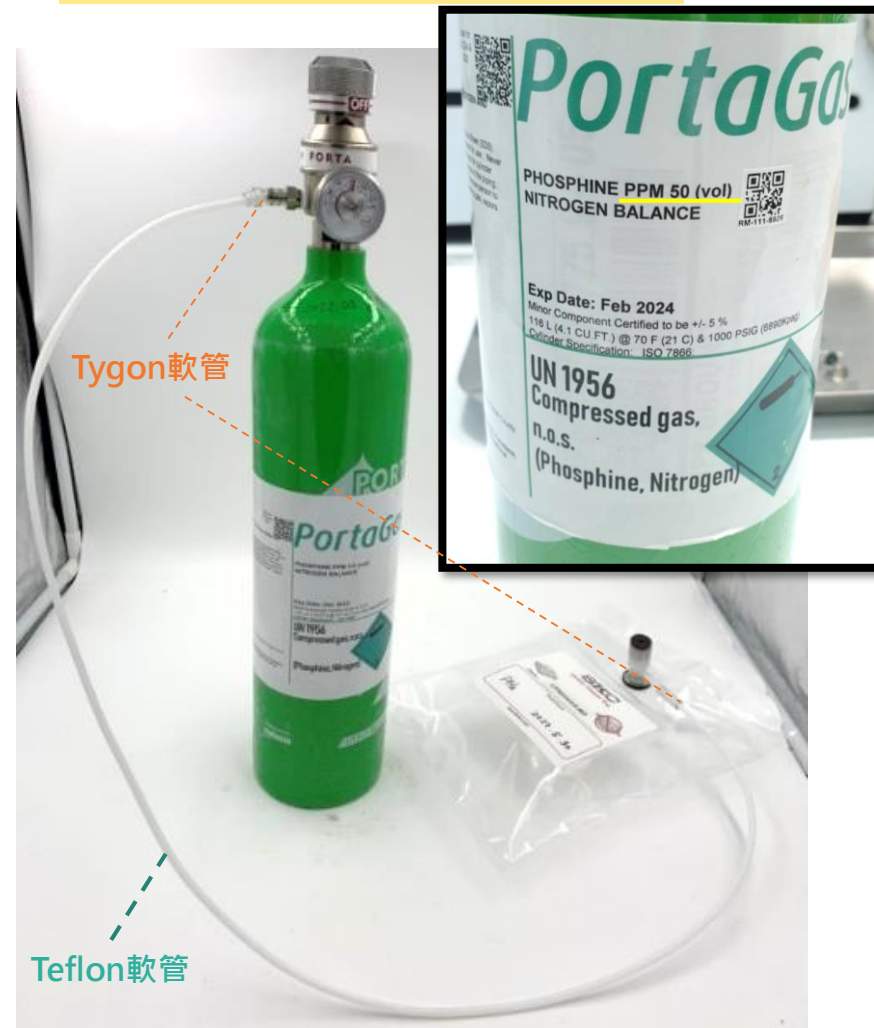
旋上0.5 L/min 調壓閥

以軟管管件串接調壓閥及採樣袋

逆時針1圈旋開採樣袋氣閥

將調壓閥轉至ON並計時**2 min**充填

順時鐘1圈旋緊採樣袋氣閥即完成



磷化氫標準氣體之單位換算

50 ppm (v/v) 磷化氫



$$PV = nRT$$

$$P = 1(\text{atm})$$

$$V = 1(\text{L})$$

$$R = 0.082$$

$$T = 298.15(\text{K})$$

$$n = X(\text{g})/34(\text{mol}) = 0.0409$$

1 atm, 25°C下, 1 L磷化氫氣體之重量約為1.39 g, 50 ppm (v/v)磷化氫標準氣體相當於69.5 $\mu\text{g/L}$ (ng/mL)

2.6節-檢液調製

乾冰均質檢體

精稱檢體 **1.00 g** 至20 mL頂空瓶

添加5 %(v/v)硫酸15 mL

HS-GC/MS 分析

乾冰均質



1. 取適量檢體
放入粉碎機



2. 加入粒狀
乾冰研磨



3. 待乾冰昇華
完全後儲存



2.7節-標準曲線製作

添加5 %(v/v)硫酸15 mL

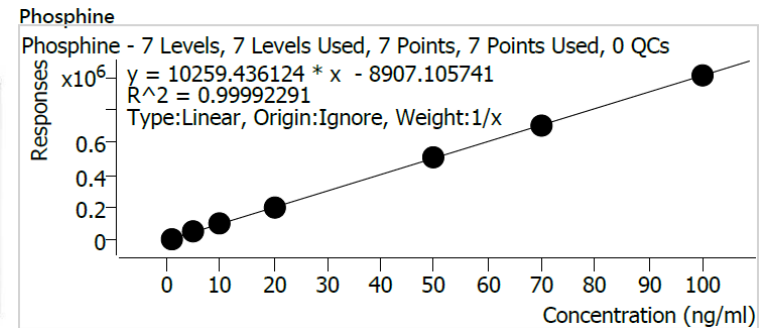
等體積移除頂空瓶上部空氣

添加2-100 ng磷化氫氣體標準品

HS-GC/MS 分析

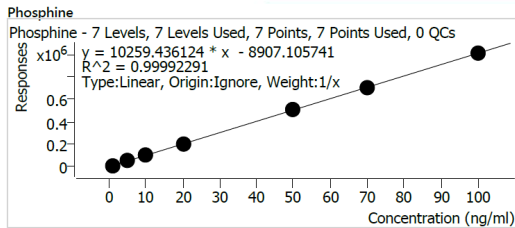


注意:抽取標準氣體前須於氣體採樣袋中潤洗至少氣密針1次

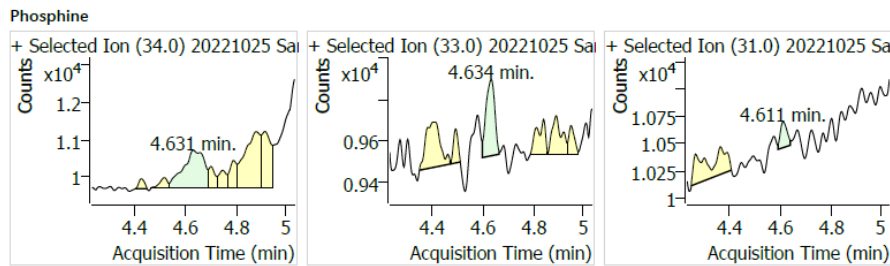


濃度 (ng/vial)	2	5	10	20	50	70	100
50 ppm(69.5 ng/mL)之標準品添加體積(μL)	29	72	145	290	720	1000	1450
氣密針規格(μL)	50	100	500		1000		2500
最小刻度(μL)	0.5	1	5		10		25

2.8節-鑑別試驗(範例)



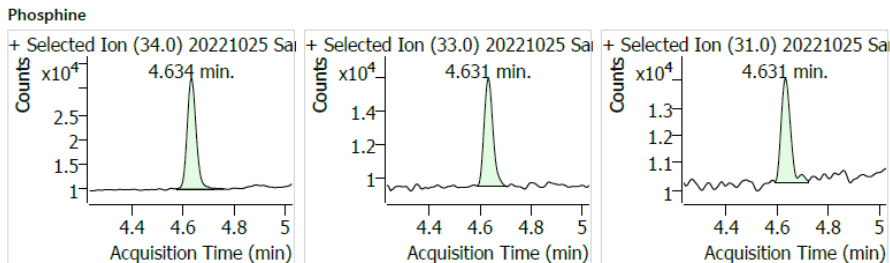
Sample 1



無訊號

未檢出

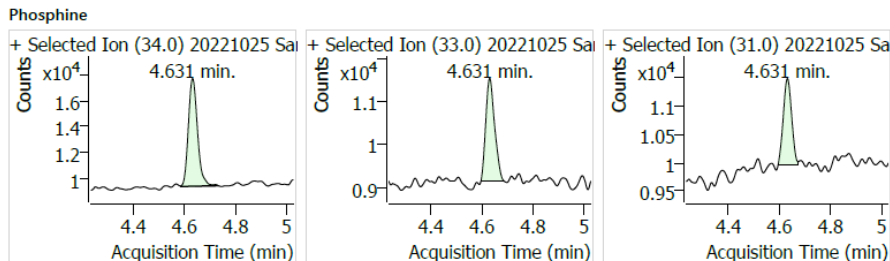
Sample 2



預估濃度
6.3 ng/vial

2.9節
含量測定

Sample 3



預估濃度
2.8 ng/vial

2.9節
含量測定



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

基質效應

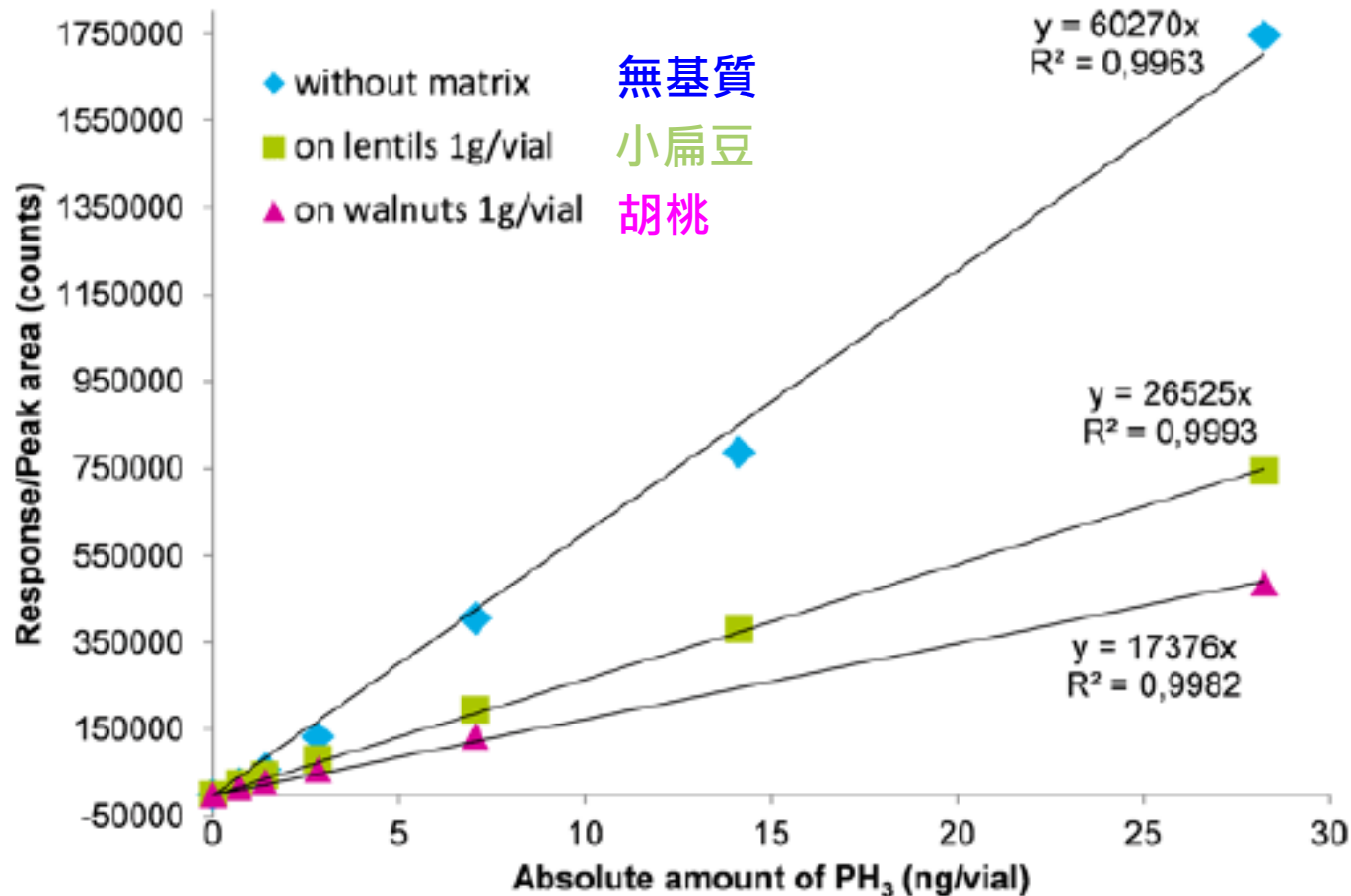


Fig. 2: Calibration Curves With and Without Matrix in the Range 0 to 28 ng/vial Showing Strong Matrix Effects

Perz, R. (2014). Analysis of phosphine in dried foodstuffs via headspace-GC-MSD.

2.9節-標準品添加法測定含量

乾冰均質檢體

精稱檢體 **1.00 g** 至20 mL頂空瓶

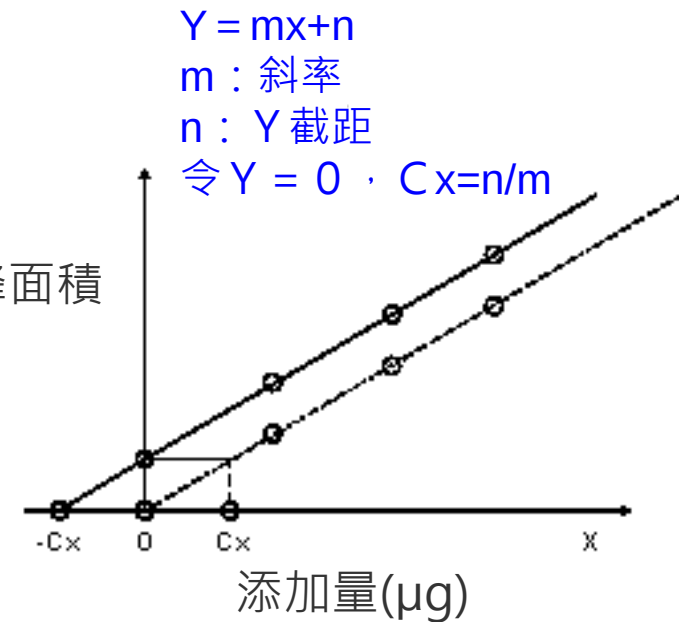
添加5 %(v/v)硫酸15 mL

等體積移除頂空瓶上部空氣

添加預估濃度0-5倍之磷化氫氣體標準品

HS-GC/MS 分析

波峰面積



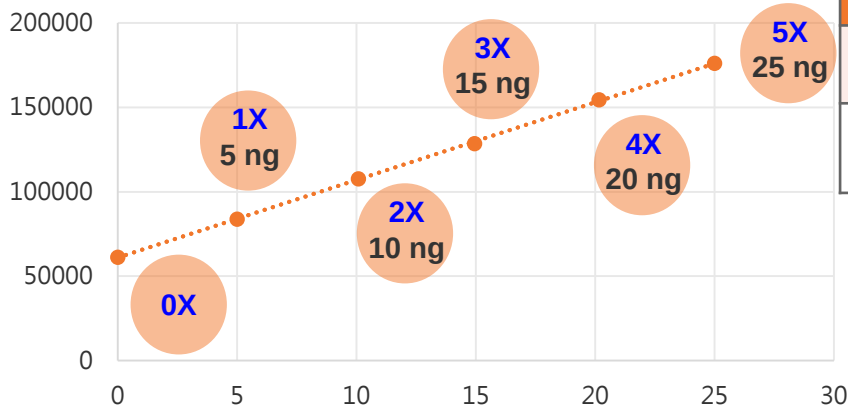
註: 檢體取樣量可依線性範圍適度減少

2.9節-含量測定(範例)

Sample 2_標準品添加

$$y = 4605.8x + 60957$$

$$R^2 = 0.9998$$



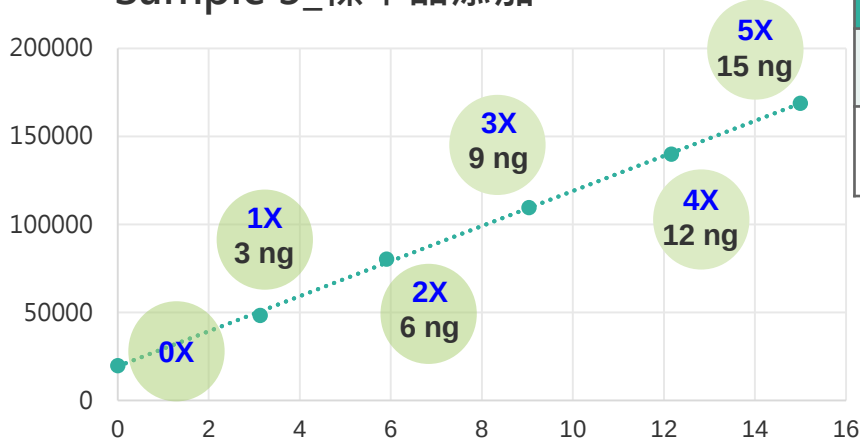
斜率	截距	檢液中磷化 氫含量(ng)	檢體重 量(g)	檢體濃度 (ppb)	檢體濃度 (ppm)
m	n	$C_x = n/m$	M	$C = C_x/M$	0.013
60957	4605.8	$60957/4605.8 = 13.23$	1.0000	13.23	

$\geq \text{LOQ}$ · 檢出

Sample 3_標準品添加

$$y = 9960.9x + 19351$$

$$R^2 = 0.9994$$



斜率	截距	檢液中磷化 氫含量(ng)	檢體重 量(g)	檢體濃度 (ppb)	檢體濃度 (ppm)
m	n	$C_x = n/m$	M	$C = C_x/M$	0.002
9960.9	19351	$19351/9960.9 = 1.94$	1.0000	1.94	

$< \text{LOQ}$ · 未檢出

頂空進樣器分析條件

Headspace conditions

Agitator temperature	樣品加熱溫度	65°C
Incubation time	樣品加熱時間	20 min
Shaking speed	振搖頻率	750 rpm
Shaking interval	振搖時間間隔	振搖60秒/停止90秒
Syringe temperature	頂空進樣針溫度	70°C
Injection volume	進樣體積	500 µL

氣相層析質譜分析測定條件

層析管：HP-PLOT/Q+PT毛細管，內膜厚度20 μm ，內徑0.32 mm $\times$ 30 m

Oven

Carrier gas flow	移動相氣體及流速	氦氣，2.2 mL/min
Initial temperature	注入器溫度	130°C
Split ratio	注入模式	分流比1:1
Heating ramps	層析管溫度	<u>初溫</u> ：35°C，3 min 升溫速率：35°C/min <u>中溫</u> ：70°C，0 min 升溫速率：60°C/min <u>終溫</u> ：250°C，3 min

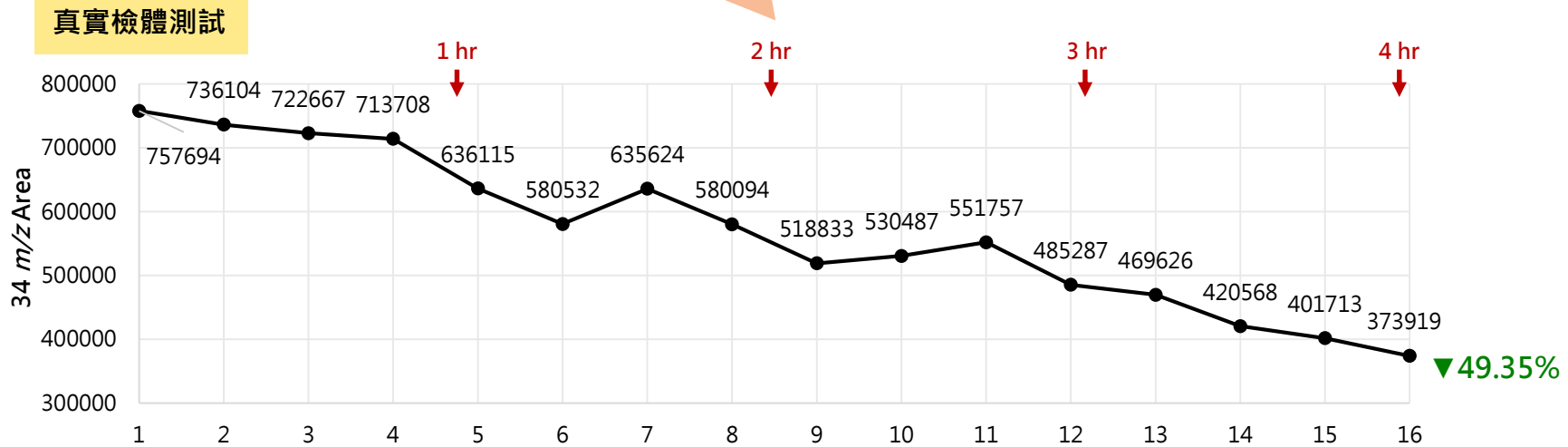
MSD or MS/MS

Transfer line temperature	介面溫度	240°C
Ion source temperature	離子源溫度	230°C
SIM mode recording	選擇性離子偵測模式	m/z 34,33,31

磷化氫檢驗方法之執行注意事項

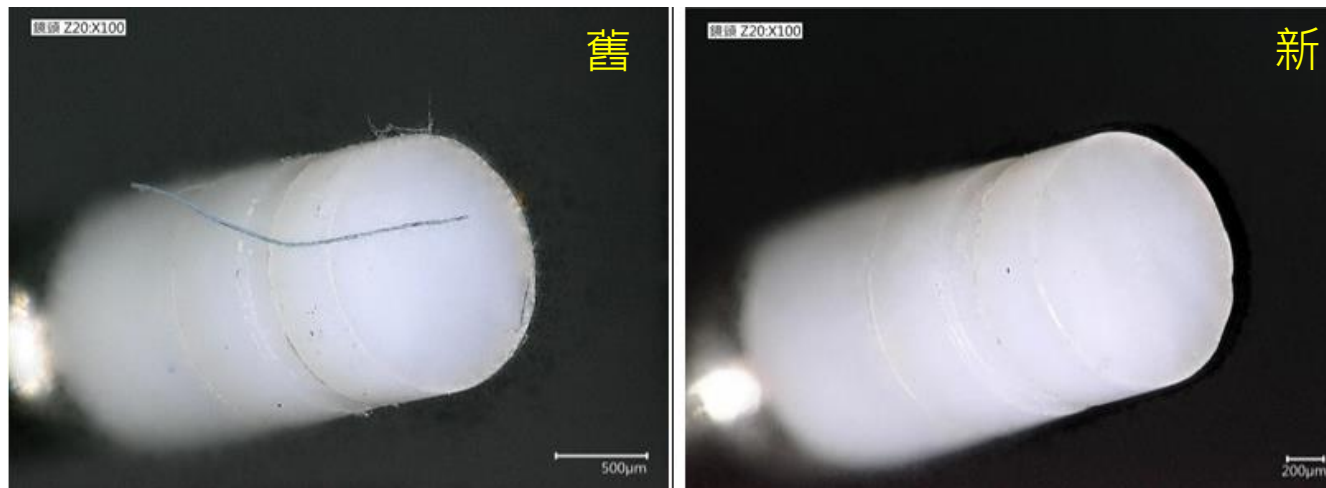
1. 檢體添加硫酸溶液後製得之檢液，應於4小時內完成分析，以避免磷化氫過度氧化而造成流失。

建議一批檢體不超過**2小時**



2. 氣密式注射針為耗材，當檢量線 (包括標準曲線及標準品添加曲線) 之製作無法符合相關係數 (r) 大於 0.99 之要求時，應進行更換。

100 μ L 注射針



3. 氣體採樣袋可視需求重複使用，重新灌氣前，應將前一次收集於氣體採樣袋中之磷化氫於抽風良好之通風櫃中全部排出，並更換氣體採樣袋上轉閥內之墊片，以確保後續使用重複之氣體採樣袋配製之標準氣體之安定性。



謝謝聆聽

.....



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

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