

食品中殘留農藥檢驗方法－磷化氫之檢驗

Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Test of Phosphine

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於蔬果乾、香辛植物、堅果類、穀類、乾豆類、可可豆及根莖菜類中磷化氫(phosphine)殘留之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經前處理後，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, HS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 氣相層析質譜儀：
 - 2.1.1.1. 離子源：電子游離(electron ionization, EI)。
 - 2.1.1.2. 層析管：HP-PLOT/Q+PT毛細管，內膜厚度20 μm ，內徑0.32 mm \times 30 m，或同級品。
 - 2.1.1.3. 襯管(Liner)：Agilent P/N 5190-4047，超高惰，直通，內徑1 mm，或同級品。
 - 2.1.2. 頂空進樣器(Headspace sampler)：XYZ三維機械手臂式，可振搖加熱，振搖頻率可達750 rpm，溫度可達65°C以上。
 - 2.1.3. 粉碎機(Grinder)。
 - 2.1.4. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.2. 試藥：硫酸(98%)採用試藥級；去離子水(比電阻於25°C可達18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上)；磷化氫(phosphine)對照用標準氣體鋼瓶(50 ppm (v/v) in nitrogen)。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 頂空分析瓶：20 mL，玻璃材質，附磁吸式鋼製螺旋瓶蓋附鐵氟龍/矽膠(Teflon/silicone)材質雙層墊片。
 - 2.3.2. 氣體採樣袋：1 L，聚氟乙烯(polyvinyl fluoride, PVF)材質附PP製接頭及開關閥。
 - 2.3.3. 氣密式注射針：Hamilton[®] SampleLock syringe，50 μL ，100 μL 、500 μL 、1 mL及2.5 mL，或同級品。
 - 2.3.4. 不鏽鋼流量調壓閥：流速0.5 L/min。
 - 2.3.5. 軟管管件：鐵氟龍軟管，頭尾外接Tygon材質軟管。
 - 2.4. 試劑之調製：
 - 2.4.1. 10%硫酸溶液：

取硫酸10 mL，緩緩加入去離子水75 mL中，再加去離子水使成100 mL。

2.4.2. 5%硫酸溶液：

取硫酸5 mL，緩緩加入去離子水80 mL中，再加去離子水使成100 mL。

2.5. 標準氣體之配製：

取50 ppm (v/v)^(註1)磷化氫對照用標準氣體鋼瓶，鋼瓶接上不鏽鋼流量調壓閥，再以軟管管件兩端串接不鏽鋼流量調壓閥及氣體採樣袋，以流速0.5 L/min，計時2分鐘，收集於氣體採樣袋中，臨用時配製。

註1：磷化氫由體積換算為質量時，於1 atm，25°C下，1 L磷化氫氣體之重量約為1.39 g，即50 ppm (v/v)磷化氫對照用標準氣體相當於69.5 ng/mL磷化氫標準品。

2.6. 檢液之調製：

將檢體以乾冰粉碎均質，待乾冰昇華完全後，取約1 g，精確稱定，置於頂空分析瓶中，先加入去離子水7.5 mL，旋渦混合至顆粒分散後，再加入10%硫酸溶液7.5 mL，迅速以瓶蓋封瓶後，供作檢液。

2.7. 標準曲線之製作：

取頂空分析瓶，分別加入5%硫酸溶液15 mL，旋上瓶蓋。先以氣密式注射針分別抽取頂空分析瓶之上部空間氣體29~1450 μ L，再從氣體採樣袋中抽取磷化氫標準氣體(69.5 ng/mL) 29~1450 μ L，分別注入上述頂空分析瓶中，供作標準溶液，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。就磷化氫之波峰面積與對應之磷化氫添加量，製作0.002~0.1 μ g之標準曲線。

頂空進樣器分析條件^(註2)：

樣品加熱溫度：65°C。

樣品加熱時間：20 min。

振搖頻率：750 rpm。

振搖間隔：振搖60 sec後，停止振搖90 sec。

頂空進樣針溫度：70°C。

進樣體積：0.5 mL。

氣相層析質譜分析測定條件^(註2)：

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

層析管溫度：初溫：35°C，3 min；

升溫速率：35°C/min；

中溫：70°C，0 min；

升溫速率：60°C/min；

終溫：250°C，3 min。

移動相氣體及流速：氦氣，2.2 mL/min。

注入器溫度：130°C。

注入模式：分流(split)，1：1。

介面溫度：240°C。

離子化模式：EI，70 eV。

離子源溫度：230°C。

偵測模式：選擇離子偵測(selected ion monitoring, SIM)，偵測離子如下表。

分析物	偵測離子(m/z)
磷化氫	34*
	33
	31

*定量離子

註2：上述測定條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

2.8. 鑑別試驗：

將檢液及標準溶液之頂空分析瓶置於頂空進樣器上，依2.7.節條件進行分析。就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及選擇離子偵測相對離子強度^(註3)鑑別之。

註3：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

2.9. 含量測定：

由標準曲線預估檢體中磷化氫之含量(μg)，並以標準品添加法(standard addition method)定量。取2.8.節檢出磷化氫之檢體，依2.6.節調製檢液^(註4)，先以氣密式注射針分別抽取頂空分析瓶中0~3倍磷化氫預估濃度之上部空間氣體體積，再從氣體採樣袋中抽取等體積之磷化氫標準氣體(69.5 ng/mL)，分別注入上述頂空分析瓶中，依2.7.節條件進行分析。以磷化氫定量離子之波峰面積與磷化氫之添加量，製作線性迴歸曲線 $y = mx + n$ ，並依下列計算式求出檢體中磷化氫之含量

(ppm)：

$$\text{檢體中磷化氫之含量(ppm)} = \frac{C}{M}$$

C：由n/m求得檢液中磷化氫之含量(μg)

M：取樣分析檢體之重量(g)

註4：檢體得依2.8.節標準曲線預估之濃度，適度減少取樣量，以使磷化氫檢出值於線性範圍內。

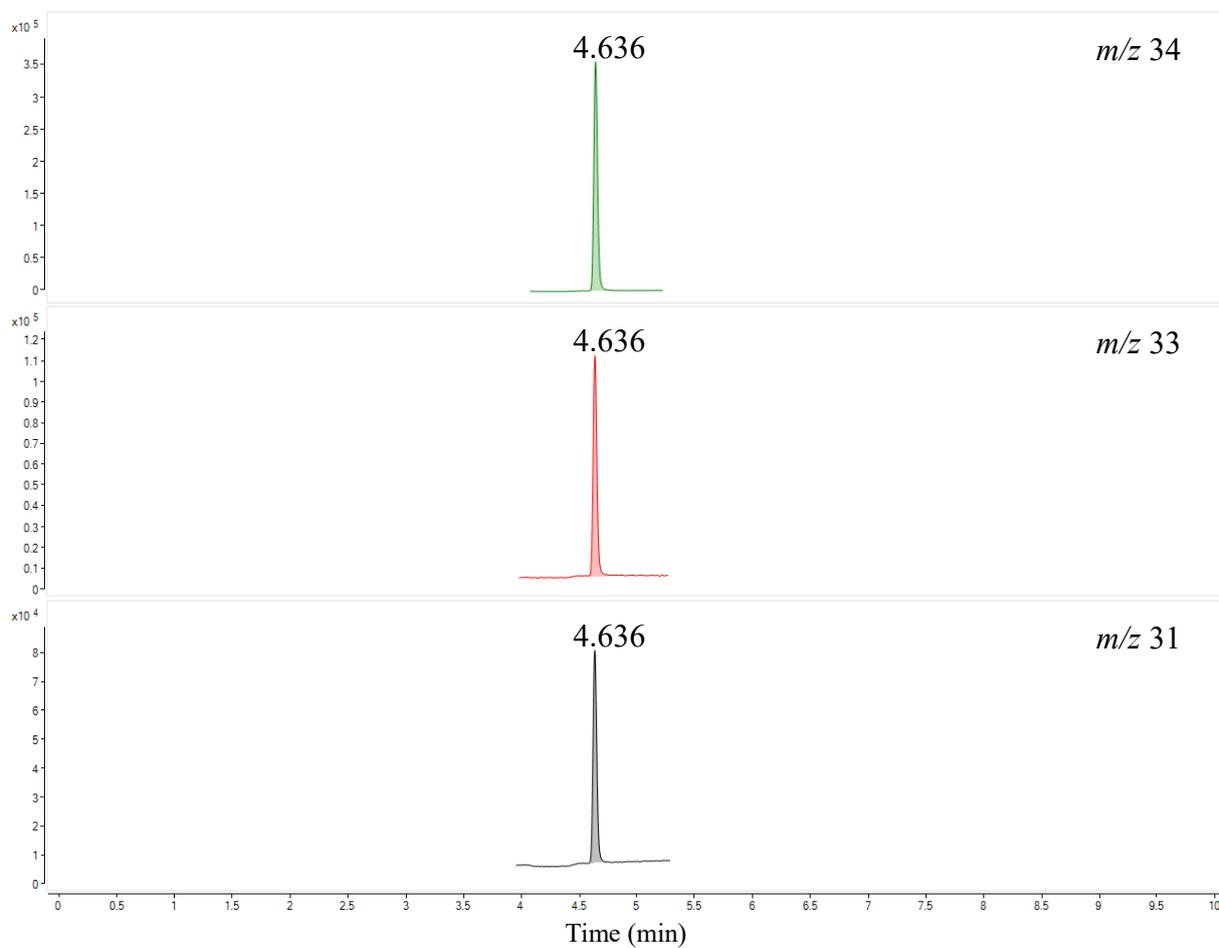
附註：1. 本檢驗方法之定量極限為0.005 ppm。

2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

參考文獻：

1. European Union Reference Laboratory for Residues of Pesticides. 2014. Analysis of the fumigant phosphine applying headspace-GC-MSD. Methods for Individual SRM-Compounds (SRM-18).
2. Amrein, T. M., Ringier, L., Amstein, N., Clerc, L., Bernauer, S., Baumgartner, T., Roux, B., Stebler, T. and Niederer, M. 2014. Determination of phosphine in plant materials: method optimization and validation in interlaboratory comparison tests. J. Agric. Food Chem. 62: 2049-2055.
3. Perz, R., Benkenstein, A., Köbler H., Scherbaum, E., Köhl, D., Barth, A. and Anastassiades, M. 2014. Analysis of phosphine in dried foodstuffs via headspace-GC-MSD. CVUA Stuttgart 02(May): 1-17.
4. European Union Reference Laboratory for Residues of Pesticides. 2017. Workflow to perform quantification by standard addition procedure. Single Residue Methods.

參考層析圖譜



圖、以GC/MS分析磷化氫標準氣體之SIM圖譜