

樂盟季刊

Thermo Fisher Scientific FLASH 2000 HT Plus - Delta V Advantage

穩定碳同位素在農產品原料辨識之應用——料理米酒

關鍵字:

農產品、礫物種分離、D-Torch

本期內容:

- Thermo Fisher Scientific FLASH 2000 HT Plus - Delta V Advantage
穩定碳同位素在農產品原料辨識之應用——料理米酒
- Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS
高效能液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀在礫物種分離之應用
- Thermo Scientific iCAP 7000 Series
使用 Ceramic Torch 在高濃度樣品上的應用
- 高雄市衛生局「食品衛生檢驗科技研討會」得獎論文:
以液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀
檢測市售茶飲中礫物種之方法探討

前言:

樂盟以客戶為尊，致力於在各種領域發展，並提供各種儀器資訊與大家分享，以"數據"會友，讓大家看到樂盟在客戶的付出。

本期內容主題為 Thermo Fisher Scientific FLASH 2000 HT Plus 串聯 Delta V Advantage 在食品真偽上基本運用，由於食安風暴影響範圍日漸擴大，不實標示與造假問題與日漸增，從組合肉、標示不實食品資料(如產地不實、純度不明確、添加其他原料)等，來欺騙消費民眾，以牟取暴利。本期以民生用品"米酒"來介紹同位素比值質譜儀在食品上應用，以辨識真偽的利器，並以科學的方法來鑑定。次刊以 ICP-MS 著重在"礫"物種分離，由於礫有不同價態上的氧化物存在，在人體內毒性也大不相同，為了"礫"價態分離，利用 HPLC 串聯 Thermo Scientific iCAP Qc 作物種分離並定量，此方法也可延伸至"礫"分析，讓民眾了解食的安全。

舊的一年結束，新的一年也悄悄開始，樂盟秉持服務精神，在 2015 也能夠為客戶服務，以貫徹樂盟 3H 精神："健康 (Healthy)"、"快樂 (Happy)" 與 "人性 (Humanity)"。

Reed 的話:遇見大師

樂盟團體，以樂服務客戶，以盟結交朋友。樂盟團隊中，每個人如大師，為客戶盡心追求目標。真如江湖高手一般，行俠仗義，追求自我真理存在。

如追求 ICP-OES 量測 ppb 極限與追求 RSD 1% 的穩定性；如追尋 ICP-MS 有機樣品與純酸找尋那 ppt 境界；如追蹤 IRMS 以真偽辨識產品，以打擊不實標示，對樂盟而言是客戶的團體或家人，樂盟的團隊都身先士卒，使命必達。

真是現世俠客，為客戶把持最後的防線。這些大師是我的好友，更是我的 Buddy。

希望大家新年快樂，在未來 2015 具有無限可能、希望與快樂。



Thermo Fisher Scientific FLASH 2000 HT Plus - Delta V Advantage 穩定碳同位素在農產品原料辨識 之應用-料理米酒

應用工程師 林勁璿

E-Mail: dieterlin@joytech.com.tw

米酒是我們日常料理不可或缺的一項原料，除了可用於魚類等海鮮料理去腥，燒酒雞、薑母鴨等食補料理也要加入米酒一同料理才夠味。但是您買到的料理米酒真的是「米」做的嗎？



財政部為了提升市面可購得的酒品衛生安全及品質，推行了酒品認證標誌制度，凡經過一定品質檢定的酒類商品方可取得此酒品認證標誌。在酒品認證標誌評審基準中關於料理米酒的名稱及品質規範有如下定義：「純料理米酒：指僅以米類為主原料，.....且包裝標示專供烹調用酒之字樣者」、「一般料理米酒：指以米類為主原料，.....經酒精發酵及蒸餾，或再經調和食用酒精而製成專供烹調用之酒，.....其中由米發酵之酒精部分至少占總酒精度之 50%以上」。也就是說，要稱作「純料理米酒」，發酵原料須全部是米；「一般料理米酒」雖然允許在以米釀造的酒液以外調和其他來源的食用酒精，但由米製成的成分仍應佔一半以上的比例才能稱作是米酒。

用於調和米酒的食用酒精主要原料為糖蜜，亦即製造蔗糖的副產物。米類作物屬於 C_3 植物，而甘蔗屬於 C_4 植物，兩者在光合作用中使用不同的生物化學反應，也進而造成兩類植物生物體內的碳同位素比例大不相同。 C_3 植物具有相對較負的 $\delta^{13}C$ 值，約在-26‰左右，而 C_4 植物的 $\delta^{13}C$ 值則在-11‰左右，這樣的差異正好提供我們用碳同位素比值分析來估算料理米酒中兩類不同原料所佔比例的可能性。

儀器特色與應用範圍

Thermo Fisher Scientific FLASH 2000 HT Plus 元素分析儀串聯 Delta V Advantage 同位素比值質譜儀可分析樣品中 N,C,S 與 H,O 同位素的比例。

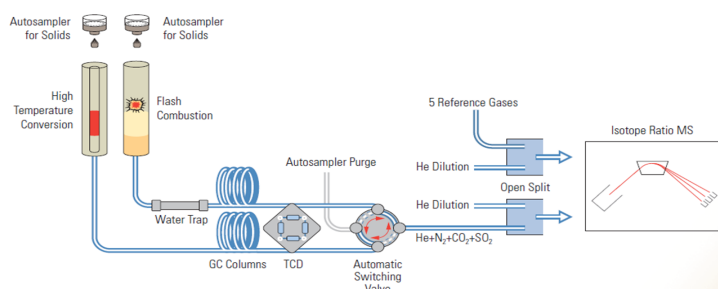
藉由動態閃燃設計 Dynamic Flash Combustion (有氧助燃最高可到 1800°C)或無氧裂解(1400°C)形成 $N_2, CO_2, SO_2(CNS)$ 與 $H_2, CO(HO)$ ，適用於任何無機樣品或有

機材料分析，且經由 Conflo IV 智慧氣體調節界面進入到 Delta V Advantage 進行各元素同位素比值分析。可運用在食品真偽(如：蜂蜜、肉品、生乳、果汁等)、刑事鑑定來源(如：毒品來源，地源分析)、環境分析等運用。儀器具有以下特色：



- 雙進樣系統：MAS200 適用於固體樣品，藉由錫(銀)杯包覆直接進入反應管中反應，減少樣品前處理步驟。AS/AI 3000 可針對液態樣品可直接注射至反應管中以避免樣品揮發而產生實驗性誤差。
- Conflo IV 智慧型調節，在 smartEA™下可藉由 EA 本身 TCD 感度偵測，對樣品自動稀釋以最佳濃度控制進入 IRMS 中，減少重複測試時間浪費。
- 具有 AVS(Automatic Switching Valve)控制序列式分析，自動分析 CNS 後切換 OH 分析減少分析時間的浪費。
- Isodat 軟體有精簡面板式的操作，具有操作簡單特性可有讓使用者有效率與靈活使用。

Principle of the Thermo Scientific FLASH HT Plus



圖一. Flash 2000 HT plus - Delta V Advantage 運作原理

實驗分析方法與數據

分析儀器與參數設定

本實驗以 Thermo Fisher Scientific FLASH 2000 HT Plus 元素分析儀串連 Delta V Advantage 同位素比值質譜儀進行米酒中所含總碳的穩定碳同位素比例測量。我們在市面上隨機抽樣了五種料理米酒商品進行分析，其中包含一種純料理米酒及四種一般料理米酒。米酒樣品以液態樣品專用的厚壁錫杯盛裝後用平口鉗子進行封裝，可達到良好的封裝效果，再以 MAS 200 固態自動進樣器連續進樣分析的過程中因蒸發作用造成的同位素分化效應不顯著。其EA儀器分析條件請見下表。

表一、儀器參數設定

反應管溫度	1020°C
層析管柱溫度	50°C
載流氣體流量	100 mL/min
對照氣體流量	250 mL/min
氧氣流量	250 mL/min
注氧時間	5 sec
進樣延遲時間	20 sec

元素分析儀串聯同位素比值質譜儀分析圖譜。每一筆分析包含兩個參考氣體峰及一個來自樣本燃燒產生的二氧化碳峰，總耗時 350 秒。同位素比值質譜儀同時量測 44、45 及 46 三個質荷比的訊號，用以計算各同位素物種間的相對豐度，如圖二顯示，圖中 1 為 IRMS 偵測圖譜，2 為元素分析儀 TCD 偵測圖譜。

實驗結果

分析結果如表二所示。雖然本實驗中未分析純米釀造的酒精及糖蜜酒精的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，但若概念性地以上述 -26‰ 及 -11‰ 兩個端成分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值進行二元混合模型質量平衡計算，仍可大略估計這些米酒樣品中 C_3 及 C_4 植物原料所佔的比例。本實驗中唯一的純料理米酒（樣品編號 A）之 $\delta^{13}\text{C}$ 值為 -26.626‰，含 C_4 植物原料的可能性較低。而另外四種一般料理米酒的樣品（樣品編號 B、C、D 及 E）中有一個樣品的碳同位素比值顯示可能含有超過 50% C_4 植物原料的訊號，另外三者則都符合酒品認證標誌對於一般料理米酒應含米成分達 50% 以上的規範。

表二、5 款市售料理米酒之 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

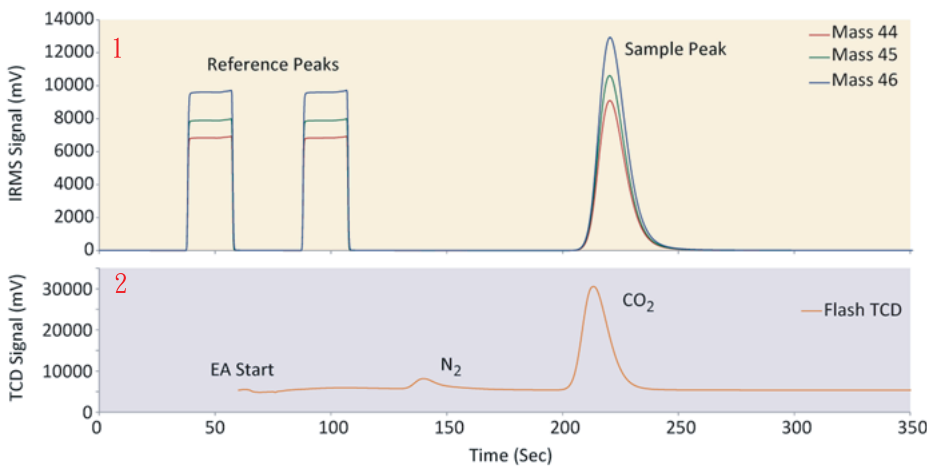
樣品名稱	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ¹	估計 C_4 植物原料比例 (%) ²
純料理米酒 A	-26.626 ± 0.055	0
一般料理米酒 B	-13.359 ± 0.145	84.3
一般料理米酒 C	-21.067 ± 0.047	32.9
一般料理米酒 D	-19.599 ± 0.022	42.7
一般料理米酒 E	-27.805 ± 0.149	0

¹ 標示之數值為平均值 ± 一個標準差，n=3。

² 以 C_3 植物來源端點為 -26‰、 C_4 植物來源端點為 -11‰ 進行二元混合模型計算，計算所得值小於 0 者以 0 表示。

感謝:

財團法人食品工業發展研究所檢驗技術研發及服務中心提供本實驗所需分析儀器及數據解讀討論。



圖二、1.同位素質譜儀訊號圖譜; 2.元素分析儀 TCD 訊號圖

Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS 高效能液相層析儀串聯感應耦合電漿 質譜儀在硒物種分離之應用

應用工程師 張僑宏

Email: simon@joytech.com.tw



人體除了需要五大營養素(醣類、蛋白質、脂質、礦物質、維生素)來維持身體機能外，一些微量元素也與人體的健康有著密切的關係，如硒在人體的功能主要在於抗氧化與清除自由基，也有降低心血管疾病、減輕重金屬帶來的毒性、及提升精液品質等，且其抗氧化效果已被證實且受到重視之後，市面上營養補給品中不難發現硒的存在，硒雖然是人體的必需元素，然而過量攝取硒對人體也是有害的，導致禿頂、指甲脫落、疲倦、噁心、嘔吐等症狀，而且在人體對於硒的攝取過量與不足之間的範圍非常的狹窄，由於元素根據不同的氧化數及化合物組成，其毒性也有所不同，如四價硒的毒性較低，但是六價硒的毒性則對人體和動物的毒性則較高，並且不同硒物種的毒性以及生物利用度差異相當大，所以只量測元素硒的總量，並無法代表不同型態的濃度，因此近年來對於物種型態的含量分析日益受到重視，尤其在食品、藥品和環境汙染安全分析中佔有重要的地位。



圖一、Thermo Scientific Dionex Ultimate-3000 串聯
Thermo iCAP-Q用於As, Cr, Se物種分析上的利器

在硒的物種分析上，需要具有高選擇性和高靈敏性的分析方法，而液相層析(Liquid Chromatography, LC)串聯感應耦合電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS)便能滿足此需求。首先由LC先將樣品物種分離之後再藉由ICP-MS作為偵測器分析，從而達到靈敏度高、偵測極限低、干擾少的特性，此方法亦可用來分析三價鉻(Cr^{3+})與六價鉻(Cr^{6+})及三價砷(As^{3+})和五價砷(As^{5+})，所以已廣泛地應用於元素物種型態分析。

實驗方法與儀器設定

儀器設定

本實驗使用 Thermo Scientific iCAP Qc ICP-MS，利用 1550W 的高溫電漿，將樣品游離成為離子，再利用 KED 動能區隔技術將干擾降到最少，經過質譜儀解析，準確的得到每個離子的強度，本實驗儀器參數設定如表一。

表一、儀器參數設定

Parameter	Value
Instrument	Thermo iCAP-Qc+HPLC
Forward power	1550 W
Mode	KED
Injector	Quartz 2.5 mm ID
Cone type	Ni cone
Spray chamber	Quartz
Nebulizer	PFA-100
Column	IonPac AS-7 (4X250mm)
Elution	Gradient
Flow rate	1 ml/min
Injection volume	10 μL
Duration	600 S

樣品前處理方法

因為樣品中 Se(IV) 濃度較高所以用純水稀釋 2000 倍上機， Se(VI) 濃度很低所以用純水稀釋 50 倍上機分析。

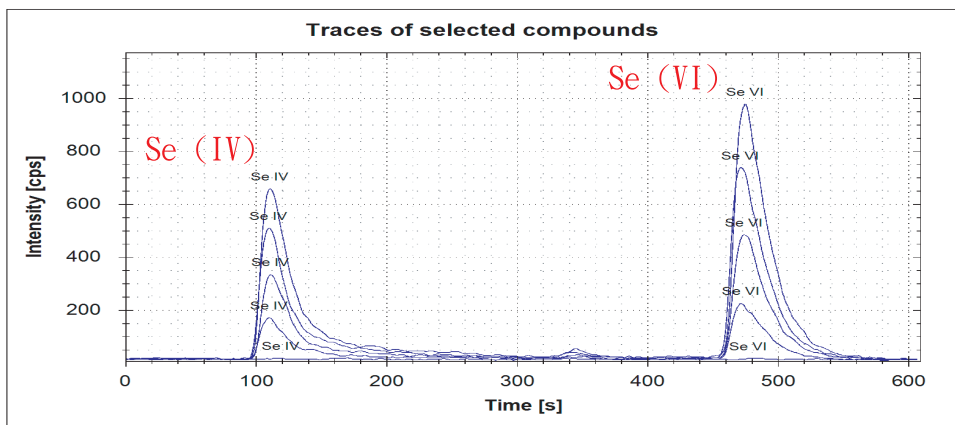
實驗分析方法與數據

高效能液相層析儀分離效果

本層析儀使用流洗液(A): 50mM 醋酸銨 (B): 50mM 硝酸，使用梯度沖提(Gradient)如表二時間設定與分離效果如圖二：

表二、時間性沖提設定

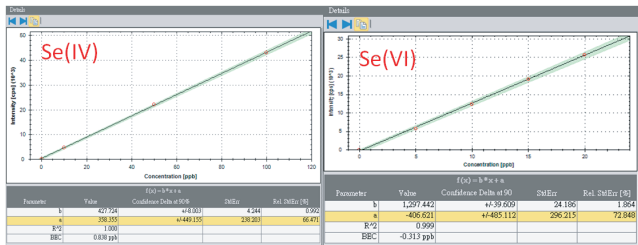
時間	流洗液沖提設定
0~2.5 min	100%A
2.5~2.6 min	100%B
2.6~7min	100%A
7~7.1min	100%B
7.1~10min	100%A



圖二、Se(IV)與 Se(VI)分離效果

檢量線線性

本實驗為減少干擾影響，所以使用 KED Mode，檢量線配置濃度範圍：Se(IV) 0, 10, 50, 100 ppb，Se(VI) 0.5, 10, 15, 20ppb 所得結果檢量線線性皆大於 0.999，具有良好的線性，如圖三。



圖三、Se(IV)與 Se(VI)檢量線線性迴歸

對於 Se(VI)添加 10 ppb 也有 86%回收率，此驗證量測濃度具有良好加乘性，且長時間性分析下，回測值(QC)也在 90~110%，這都顯示儀器的穩定性及對樣品基質有良好加乘性表現。

表三、樣品添加濃度回收率與 QC 結果

	Se(IV)	Se(VI)
Sample X2000	27.39	--
SampleX2000 + 25ppb	51.79	--
Sample x50	--	< 0.011
Sample x50 +10ppb	--	8.6
Recovery (%)	97.6	86
QC 50ppb	45.02	--
QC 10ppb	--	10.478
Recovery (%)	90.04	104.78

方法偵測極限(MDL)

儀器偵測極限以空白溶液重覆分析 7 次，計算其 3 倍之標準偏差的濃度，即為儀器偵測極限，將儀器偵測極限乘以樣品前處理稀釋倍數即為方法偵測極限，結果如表三。

表三、儀器與方法偵測極限值

	Se(IV)	Se(VI)
Blank-1	9.13	12.98
Blank-2	70.04	16.77
Blank-3	117.14	20.41
Blank-4	219.4	26.85
Blank-5	60.71	23.3
Blank-6	28.06	15.15
Blank-7	51.06	15.53
SD	70.52	4.99
cps/ppb	766.5	1297.44
IDL	0.276 ppb	0.0115 ppb
Sample Dulite	2000X	50X
MDL	0.55 ppm	0.577 ppb

樣品實際濃度與相對添加回收率

本次實驗所分析的樣品，只有測到樣品中含有 Se(IV) 54.79ppm，並沒有測到 Se(VI)表示樣品小於 MDL (< 0.577ppb)。

表三為樣品中相對添加濃度測試，回收率的測試值在 Se(IV)添加 25 ppb 下回收率為 97.6%，而具高毒性。

結論

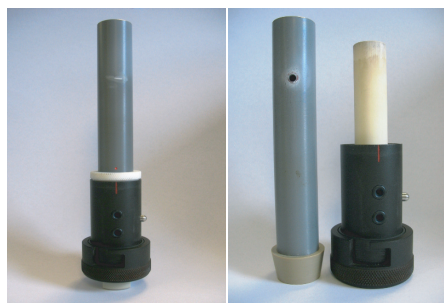
在這次以 HPLC 串聯感應耦合電漿質譜儀可以有效的無機硒中的四價硒及六價硒，硒這個元素是人體所需的微量元素之一，但是人體需要量與可承受量範圍很小，過與不及都會對人體造成影響。人體最主要是經由食物來攝取到硒這個元素，而空氣及飲水也會有低劑量的接觸，這次分析的是屬於藥品類。

硒一般會接觸到的是常存在洗髮精中，或會使用到硒的工作場所。所以如果要分析不同的基質，例如水質，土壤，甚至尿液等不同種類的樣品，都可利用這個方式來判定樣品中含有機硒或是無機硒的四價硒或六價硒等物種。

Thermo Scientific iCAP 7000 Series 使用 Ceramic Torch 在高濃度樣品上的應用

應用工程師 廖翊亨 willliao@joytech.com.tw

應用工程師 邱哲煒 mogchui@joytech.com.tw



自從使用 ICP-OES 分析以來，進樣系統一直是該技術的主要弱點。進樣系統對於光譜儀在分析性能上有很大的影響，其中重要的關鍵在於 ICP Torch。ICP Torch 為一個成本相對較高的耗材，當進行更為嚴苛的應用時，可能需要定期的維護和更換。目前大多數 ICP Torch 為石英材質(SiO_2 的結晶)。當石英 ICP Torch 被加熱時(由電漿)可稱為 Devitirfication 處理(會使玻璃越來越薄)。一般在 Torch 前端生成電漿區域，會變得半透明和不透明，也可能會發生從內部開始剝落的現象。這現象主要是當達到石英的轉化溫度(573°C)時石英的共價鍵斷裂和重整時會摻入一些雜質。這些雜質為電漿燃燒後引入石英中，一般為價數小於 4 的元素，如 Na、K、Ca、Li。當分析含有高濃度(大於 1000mg/L)的上述元素時，會降低 ICP Torch 的預期壽命。典型的樣品為海水和鹽水及偏硼酸鋰融合物。

儘管 ICP 技術已相當成熟，但石英製的 ICP Torch 有 Devitirfication 與壽命過短的常見問題，所以針對這個問題，新的 Torch 設計與替代材料就此而生。



圖一、石英 Torch 因樣品分析含高濃度 Na、K、Ca、Li 而產生的 Devitirfication 現象

Ceramic D-Torch 的外管由 Sialon(Silicon aluminum Oxynitride)組成，其為氮化矽衍生的陶瓷材料製成。Sialon 是已知最持久和最堅固的陶瓷材料之一，具有良好的耐熱衝擊性及腐蝕性，也具有高耐磨損性，低熱膨脹與良好的耐氧化性高達 1000°C 。中間內管由氧化鋁製成而其又具有優良的化學性質與耐溫性，而且已被證實作為 Torch 的材料，通常是使用於中心管上。

Duo Ceramic D-Torch 的與 EMT-Torch 的幾何形狀相同。EMT 和 Ceramic D-Torch 的主要區別為其外管和中間管 Ceramic D-Torch 是完全可以拆卸的，而 EMT-Torch 為半拆裝(外和中間管融合)。

本文將使用 iCAP 7600 Duo 搭配由 Sialon 製成的 Ceramic D-Torch 來分析含有高濃度的 Ta 420 ppm、Fe 370 ppm、Co 210 ppm 所組成的水溶液，藉此來展示 Ceramic D-Torch 縱使在高濃度基質下，還是能保持良好的數據穩定性以及卓越的基質耐受性。

實驗分析方法與數據

儀器設定與標準品配製方法

本實驗使用 Thermo Scientific iCAP 7600 ICP-OES Duo 做為本方法的分析儀器，測試使用 Ceramic D-Torch 分析數據的穩定性，詳細的儀器進樣系統及參數設定如表一。分別取 10000mg/L 的 Ta、Fe、Co 標準品配置在 2% HF 中，詳細配製濃度如表二。

表一、儀器參數設定

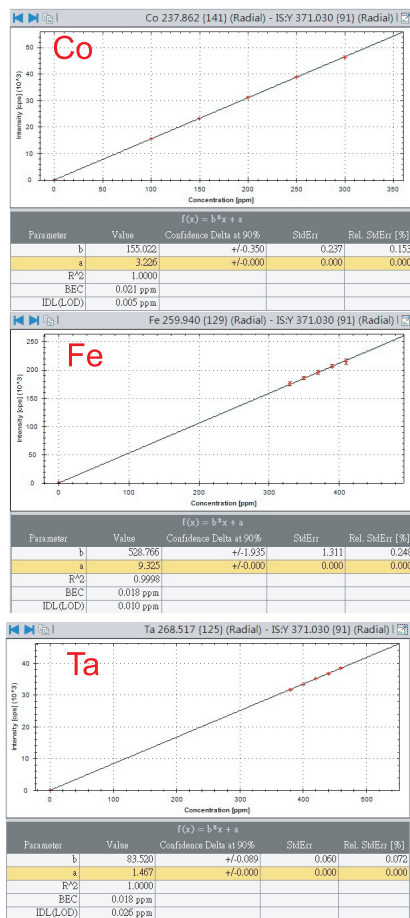
Instrument parameter		
機型	iCAP 7600 Duo	
霧化裝置	HF Kit	
火炬	Ceramic D-Torch	
Parameter	UV	VIS
Exposure Time(s)	15	10
RF power (W)	1350	1350
Auxiliary Gas Flow(L/min)	1	1
Nebulizer Gas Flow(L/min)	0.65	0.65
Coolant Gas Flow(L/min)	12	
Auxiliary Gas Flow(L/min)	1	
Pump Speed(RPM)	50	

表二、檢量線濃度

Element (unit:ppm)	Ta	Fe	Co
Ta Fe Co Std1	380	330	100
Ta Fe Co Std2	400	350	150
Ta Fe Co Std3	420	370	200
Ta Fe Co Std4	440	390	250
Ta Fe Co Std5	460	410	300

檢量線線性

此實驗使用 1 ppm 的 Y 做為內標修正，檢量線線性回歸均大於 0.999 以上，檢量線圖如圖二。



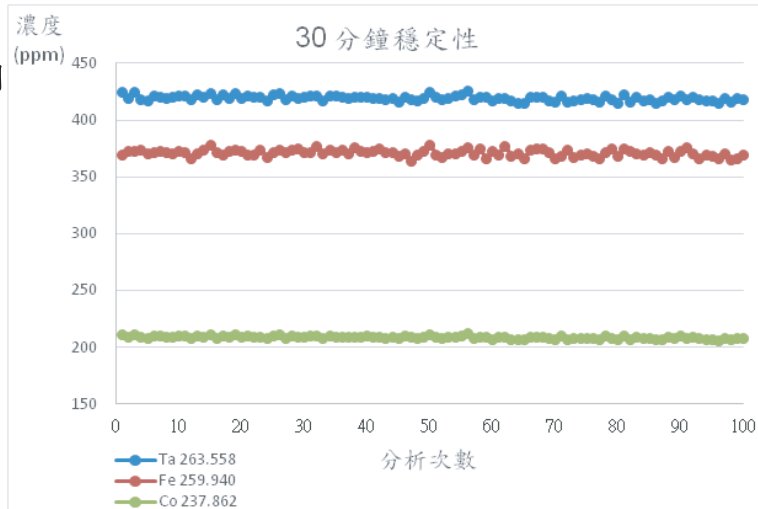
圖二、Co、Fe 與 Ta 線性迴歸

穩定性測試

使用 Ta 420 ppm、Fe 370 ppm、Co 210 ppm，連續分析 30 分鐘(100 次重複性分析)，實驗結果顯示所有元素的相對標準偏差均小於 1%，如表三。30 分鐘穩定性的結果如圖二，三個元素 30 分鐘連續分析，RSD 依序 0.52%(Ta)、0.81(Fe)、0.62%(Co)，顯示具有良好之穩定性。

表三、連續三十分鐘分析之平均值、SD 與 RSD

Label	Ta 263.558	Fe 259.940	Co 237.862
AVG (ppm)	419.778 (420)	371.448 (370)	209.016 (210)
SD (ppm)	2.36	3.03	1.29
RSD%	0.56	0.81	0.62



結論

使用 Ceramic D-Torch 取代一般石英 Torch 來分析高濃度，除了有良好的穩定性外，最重要的是一般石英 Torch 在正常使用與清潔保養的情況下使用壽命約為 1 年，但是 Ceramic D-Torch 使用壽命能達到 10 年以上，可以大幅度降低分析的成本。在分析特性上，因陶瓷火炬管具有耐熱與穩定性材質，不會因鹼金屬(Li,Na,K)與鹼土族(Mg,Ca)作用而破壞火炬本身材質，導致火炬管白化而減少壽命。在清潔方面對於難清洗金屬附著(如 Ta)，也可輕易經由酸洗(如 HF、王水)將其清洗且避免對火炬的傷害。

員工旅遊—日本九州

每年年底，又是大伙兒可以一同國外走走，看看外面世界的時候了，更是一年下來難得可以好好放鬆、充電的好機會。2014 年到了日本九州，享受了幾天泡湯樂趣，也體驗到當地傳統服飾，更欣賞了著名的長崎夜景。晚上喝點小酒、一群人玩著小遊戲，讓樂盟大家庭的感情又更好了。

明年又會去哪裡呢？就讓我們用最好的服務陪伴著所有支持我們的好朋友，並且滿心期待的等著下一次一起出遊的日子來臨。Go！



新的 2015，服務更全面的樂盟科技

又一次與親朋好友一同倒數 5, 4, 3, 2, 1，並且互許完新年新願望之後，2015 年已經來到，很高興我們也再次與大家一同分享最近的一些點點滴滴。這 8 年多來，在所有樂盟科技的同仁齊心努力，為支持我們朋友用心服務下，已經有超過 300 個和我們一起努力、奮鬥，並且往成功之路一同邁進的伙伴了。

過去的這一年中，樂盟團隊的每一個成員都有顯著的成長，而這些成長是所有和我們一起努力的伙伴理應共享的成果。前年至今年每期期刊陸續出刊，收到許多客戶回饋與贊同，這些都是支持我們一直做下去的原動力。我們也會盡最大的努力，將所有的需求都逐一放入這個和大家一同共享的空間之中，讓內容涵蓋到所有層面，希望能獲得更多的支持囉。

如果您有任何建議，可以直接向任何一個樂盟伙伴反應，我們的小編也會盡力讓內容更充實，感謝。

祝賀高雄市衛生局

高雄市衛生局在 103 年「食品衛生檢驗科技研討會」中發表論文「以液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀-檢測市售茶飲中砷物種之方法探討」獲得優秀論文壁報獎。以 Thermo Spectra System HPLC 串聯 Thermo Scientific iCAPQ ICP-MS 分析市售茶飲中的砷物種，在高雄市衛生局同仁合作下，對於市售茶飲的貢獻，為食品安全盡一分力，也感高雄市衛生局提供此論文內容當作本期副刊，再次恭喜高雄市衛生局連續兩年得獎。



以液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀 檢測市售茶飲中砷物種之方法探討

許祝榮 許義虎 陳素娥
高雄市政府衛生局

摘要

茶類飲料是台灣銷售的飲料中所占份額最大將近 40%，目前隨處可見茶類瓶裝飲料及利樂杯茶飲品，其重金屬最大容許量須符合衛生福利部於 102 年 08 月 20 日部授食字第 1021350146 號令修正的「飲料類衛生標準」，其中砷限量標準為 0.2 ppm。砷依據不同的氧化數及化合物組成，其毒性程度也有所不同，而無機砷對人體傷害比有機砷大，其三價化合物俗稱「砒霜」，毒性極強，長期攝入則可能造成慢性中毒，對於皮膚、神經、血液及肝臟功能造成影響。早年台灣中南部沿海地區的「烏腳病」，即是慢性砷中毒所造成。茶葉中的砷含量來源除了自然環境外，也可能因農藥的噴灑而含有砷，因此除了對砷總濃度進行測量外，近年來對於其各物種型態的含量分析也日益受到重視。

本方法參考 Thermo Fisher Scientific 公司於 2012 年發表的 Application Note 43099，利用液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀作物種分離，來檢測市售瓶裝與利樂杯茶類飲品中各砷物種含量 (AsB、DMA、MMA、As³⁺、As⁵⁺)，本方法使用析層管柱為 Thermo Ion PacTMAS7(4×250 mm，10.0 μm)，樣品經 0.22 μm 濾膜過濾後，直接進樣分析，注入體積為 10 μL。於質譜分析時 m/z 75 As⁺容易受到 m/z 75 ArCl⁺的干擾，故使用碰撞技術(Collision cell technology, CCT)消除 ArCl⁺干擾，以得到更低之定量極限(LOQ)。於檢體中添加 AsB、DMA、MMA、As³⁺及 As⁵⁺標準品 1、5 及 10 ppb，其平均回收率介於 89.37-109.50%間，各物種之 LOQ 分別為 AsB 0.040 ppb、DMA 0.023 ppb、MMA 0.127 ppb、As³⁺ 0.011 ppb 及 As⁵⁺ 0.351 ppb。以所建立方法針對高雄市區販售之茶飲進行隨機取樣分析，結果顯示樣品中各砷物種之總含量皆符合砷之限量標準(0.2 ppm)。

前言

砷是一種廣泛存在地殼中的自然元素。在大自然中，砷與氧、氯和硫形成無機砷化合物，在動物和植物體內的砷，和碳與氫形成有機砷化合物。依據不同的氧化數及化合物組成，毒性程度也有所不同；然而無機砷對人體傷害較有機砷影響大，其中三價化合物即俗稱「砒霜」，毒性極強。人類會經由食物、水源、空氣或是吸入的木屑燃燒所產生之煙霧而造成砷的暴露，吸入高濃度的無機砷會使喉嚨痛或肺部刺激，如攝入高濃度的砷可能會導致死亡。目前研究顯示長期暴露於砷的環境下被認為對於人類的病變有關，可能導致慢性中毒，對皮膚、神經、血液、肝臟等重要器官形成損傷，更可能誘發染色體異常、增高致突變物質的基因毒性產生、抑制 DNA 修復功能進而引起癌症，如皮膚癌、膀胱癌、肺癌等等。早期台灣西南部沿海地區如北門、布袋、學甲等地區發生的「烏腳病」病例，即是當地居民長期食用含砷的地下水所引起之慢性砷中毒。

目前茶類飲料占台灣銷售市場中的飲料部分近 40%，有關茶葉中的砷含量來源除了自然環境中的土壤外，也可能因農藥的噴灑而含有微量砷之存在，因此除了檢測茶葉飲品中總砷外進而分析其物種，更顯為重要。

本實驗除了檢測市售瓶裝與利樂杯茶類飲品中總砷(As)含量外並參考 Thermo 於 2012 年發表的 Application Note 43099，利用液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀作物種分離技術，並探討砷各物種：砷甜茶鹼(AsB)、單甲基砷酸(MMA)、二甲基砷酸(DMA)、三價砷(As³⁺)及五價砷(As⁵⁺)之含量分布。

材料與方法

本方法使用感應耦合電漿質譜儀來偵測砷離子，因質譜儀測得為砷總量，並不能區分物種，且游離態的 Cl 原子普遍存於自然界中，會與電漿中 Ar⁺離子結合而成為質量電荷比 75 的 ArCl⁺。As⁺質荷比為 75，因此 ArCl⁺會對砷的分析造成一定程度的干擾。此種基質之質譜干擾可藉由 HPLC 有效地將氯離子與砷物種加以分離，再由質譜儀定量分析，或是藉由

質譜儀中的撞擊反應來降低樣品基質的干擾；另外針對 HPLC 移動相基質對待測物可能造成質譜干擾的問題上，我們選擇氯離子雜質含量低(<0.0005%)的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 來製備移動相溶液。因此本方法利用串聯液相層析儀(LC-ICP-MS)將砷作物種分離。

砷的質量數是 75 amu，於質譜分析時 m/z As^{75+} 容易受到 m/z 75ArCl^+ 的干擾，故使用碰撞技術(Collision cell technology, CCT)消除 75ArCl^+ 干擾，以得到更低的方法定量極限(LOQ)。

一、分析材料與方法

1. 儀器參數：

(1) Thermo iCAP Q ICP-MS 感應耦合電漿質譜儀

- 電漿瓦數 Power：1550W
- 冷卻氣體流量 Cool Gas：14 L/min
- 輔助氣體流量 Aux Gas：0.8 L/min
- 霧化器氣體流量 Neb Gas：0.98 L/min
- 碰撞氣體流量 CCT Gas：4 mL/min
- 分析模式 Measurement mode：KED mode
- As 質量：75 amu
- 分析時間：900/sec

(2) Thermo Spectra System HPLC 高效液相層析儀

- 層析管柱：IonPac™ AS-7 (4×250 mm，10.0 μm)
- 移動相：(酸鹼滴定採用 7% HNO_3 調整 pH 值)
 - Solvent A：0.5 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，pH 值 8.1
 - Solvent B：60 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，pH 值 8.9
- 移動相流速：1 mL/min
- 樣品注入體積：10 μL

2. 分析方法

(1) 標準品及樣品配製

a. 標準品配製

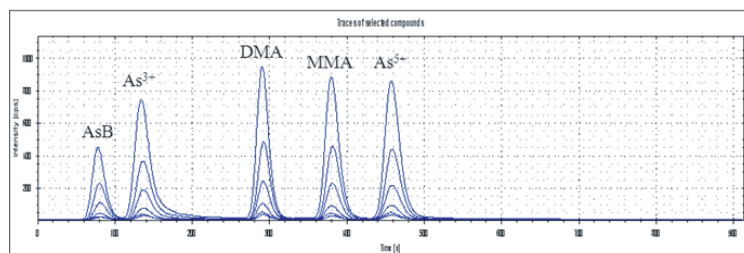
- 各取砷甜茶礆(AsB)、單甲基砷酸(MMA)、二甲基次砷酸(DMA)、三價砷(As^{3+})及五價砷(As^{5+})標準品以去離子水配製檢量線，濃度各為 0.5、1、2、5、10、20 ppb。
- 茶類樣品以 0.22 μm 孔徑過濾器過濾後直接進樣分析。

數據結果

本方法分析各砷物種：砷甜茶礆(AsB)、單甲基砷酸(MMA)、二甲基次砷酸(DMA)、三價砷(As^{3+})及五價砷(As^{5+})。利用 HPLC 串聯感應耦合電漿質譜儀可以得到不錯的分離效果。所得檢測結果如下所示。

一、各砷物種之檢量線層析圖譜

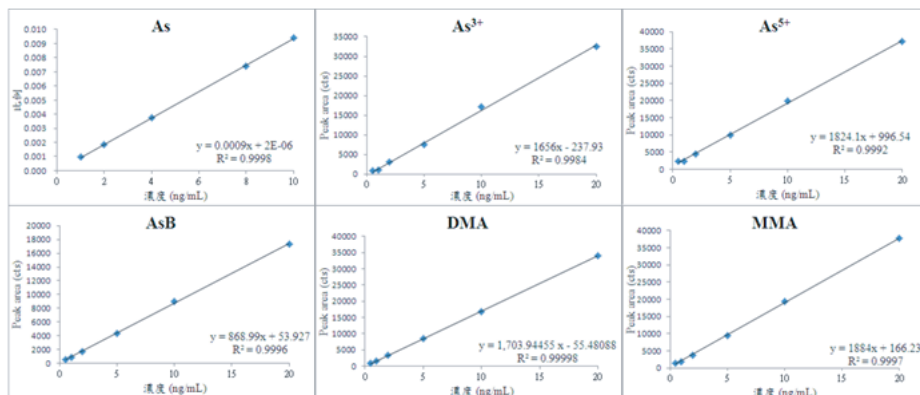
各砷物種檢量線濃度：0.5、1、2、5、10、20 ng/mL



二、砷及物種之檢量線相關係數

總砷檢量線濃度：1、2、4、8、10 ng/mL

砷物種檢量線濃度：0.5、1、2、5、10、20 ng/mL



三、定量極限(LOQ)

以空白樣品分析 7 重複，並取其 10 倍的標準偏差值所代表的濃度(ng/mL)，來作為 LOQ。

Sample List	As	AsB	DMA	MMA	As ³⁺	As ⁵⁺
Blank-1	0.000008	0.924	1.277	58.773	4.189	724.268
Blank-2	0.000002	7.108	9.951	69.845	2.455	727.645
Blank-3	0.000001	9.673	0.739	71.734	3.5	619.195
Blank-4	0.00001	0	3.212	13.932	2.28	580.619
Blank-5	0.000002	4.741	10.598	69.524	7.039	604.511
Blank-6	0.000002	3.778	6.224	32.329	5.977	580.538
Blank-7	0.000002	7.266	5.6	78.088	4.273	603.804
STDEV (SD)	0.0000017	3.518	3.915	23.969	1.753	64.064
檢量線斜率 (m)	0.0019	868.99	1703.94	1883.98	1656	1824.07
LOQ=10*SD/m	0.009	0.04	0.023	0.127	0.011	0.351

五、樣品添加之重覆性測試

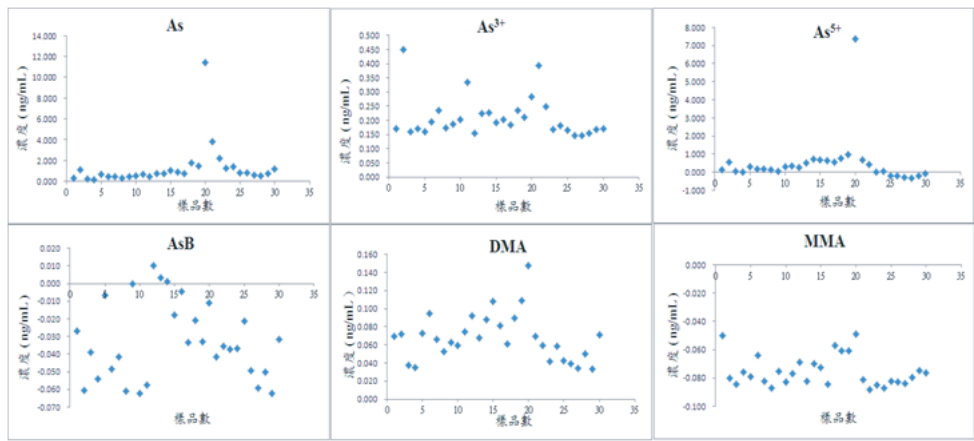
Sample List	樣品數 (n)	添加濃度 (ng/mL)	平均測量值 (ng/mL)	變異係數 (%)
AsB	7	1	0.93	3.48
	7	5	5.07	2.31
	7	10	10.48	1.01
MMA	7	1	0.97	5.11
	7	5	4.94	0.98
	7	10	10.31	1.18
DMA	7	1	1.03	2.03
	7	5	4.95	1.5
	7	10	10.07	1.39
As ³⁺	7	1	0.94	4.3
	7	5	4.69	1.9
	7	10	9.45	1.37
As ⁵⁺	7	1	0.83	4.83
	7	5	4.82	2.72
	7	10	10.27	2.54
As	7	1	1.05	5.09
	7	4	3.98	3.89
	7	10	9.03	2.39

四、樣品添加之回收率測試

Sample List		AsB		MMA		DMA		As ³⁺		As ⁵⁺		As		
Label	添加	Value	R(%)	Value	R(%)	Value	R(%)	Value	R(%)	Value	R(%)	添加	Value	R(%)
QC	10	9.9	99	10.37	103.7	10.4	104.7	11	109.5	10.4	103.4	4	3.57	89.37
L-1 ppb	1	0.93	93.4	0.72	96.7	1.03	103.3	0.9	93.5	0.9	89.6	1	1.03	99
M-5 ppb	5	5.07	101.3	4.94	98.8	5	99	4.7	93.9	4.8	96.5	4	3.83	95.8
H-10 ppb	10	10.48	104.8	10.31	103.1	10.1	101.1	9.5	94.5	10.2	102.7	10	9.99	100

六、樣品濃度

所有樣品均以 0.22 μm 孔徑過濾器過濾後直接進樣分析，分析完結果總砷及各物種濃度總和均低於公告限量標準 0.2 ppm，樣品之總砷及各砷物種濃度所得檢測結果如下圖所示。



結論

近年來，微量元素在生物臨床醫學上的重要性已逐漸受到重視。微量元素在人體中，可能影響體內代謝功能以及其它重要的生理作用；然而其對人體所造成之效應，往往卻無法直接從其總濃度看出，因此為進一步了解微量元素對人體的利用性、毒性與致病性，物種分析技術的發展將是一種不可或缺的需求。

本方法參考 Thermo Fisher Scientific 公司於 2012 年發表的 Application Note 43099，利用液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀分析提供一優越的分離效果、高準確、靈敏及簡單的前處理方式進行物種分離，來檢測市售瓶裝與利樂杯茶類飲品中各砷物種含量分析。

分析結果呈現，各砷物種之 LOQ 分別為 AsB 0.040 ppb、DMA 0.023 ppb、MMA 0.127 ppb、As³⁺ 0.011 ppb 及 As⁵⁺ 0.351 ppb；於空白樣品中添加 AsB、DMA、MMA、As³⁺ 及 As⁵⁺ 標準品 1、5 及 10 ppb，其平均回收率皆在 89.37-109.50% 之間；重覆性測試其變異係數介於 0.98-5.11%。

故以此建立方法針對高雄市區販售之茶飲隨機取樣進行分析，結果顯示隨機樣品中總砷含量皆符合衛生福利部公告飲料類衛生標準砷之限量標準(0.2 ppm) 並進行砷物種含量分布之探討。

參考資料

1. Application, Note.43099. IC-ICP-MS speciation analysis of As in apple juice using the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS
2. ATSDR(Agency for Toxic Substances and Disease Registry) ARSENIC CAS # 7440-38-2
3. 衛生福利部飲料類衛生標準。
4. 陳建仁，科學人雜誌 2004年9月號【烏腳病導因砷中毒】
5. 簡郁鍾、翁玉清、郭崇義，中山醫學大學，砷暴露途徑及其與居民尿液砷物種之探討
6. 張瑞玫、楊末雄，國立清華大學，利用二維形體篩分層析/逆相層析技術配合感應耦合電漿質譜儀的連線系統進行血清樣品中含砷物種之分析
7. 朱韻菱、江旭禎，國立中山大學，液相層析結合感應耦合電漿質譜儀於環境樣品中鉍及食用油中砷物種分析之應用