

摘要

本研究稱取 10 mg 乾燥食米樣品 (GBW 08508) 放入 7-mL 鐵氟龍瓶中，分別加入濃硝酸 (500 μL) 和過氧化氫 (75 μL) 作兩階段的微波消化 (85 $^{\circ}\text{C}$, 7 min)，將食米樣品的基質分解完全，使鉍溶於酸中。以氨水調整消化液的 pH 值至 5.0 - 6.0，然後，加入醋酸銨緩衝溶液 (7.5 mmol, pH = 6.0) 和乙醯丙酮 (acetylacetone, acac, 50 μL)，使與 Be^{2+} 生成 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 之螯合物。將此螯合物預濃縮於自製兩個串聯的 Oasis cartridge (內各填裝約 100 mg particle) 上，再各用甲醇將 $\text{Be}(\text{acac})_2$ 沖洗出並定量至 1.00 mL，取出 20 μL 注入石墨式原子吸光儀測定鉍的含量。

由於目前食米參考樣品尚未有鉍的確認值 (certified value)，因此使用標準添加法 (standard addition method) 測得 10 mg 食米樣品 (GBW 08508) 中鉍的含量為 0.24 ng [或濃度為 24 (ng/g)]，添加 0.20 和 0.40 ng 鉍之回收率為 99 - 102%，相對標準偏差 (RSD, $n = 3$) 6.0%。本方法偵測極限 (MDL, 3s) 的絕對量為 0.014 ng [或濃度為 1.4 (ng/g)]，線性可達 1.44 ng [或濃度為 144 (ng/g)]。

Abstract

In this thesis, an amount (10 mg) of dried rice sample (GBW 08508) was placed in a 7-mL teflon microvessel. Two-stage microwave digestion procedure using conc. HNO_3 (500 μL) and H_2O_2 (75 μL), respectively, was employed at 85 °C for 7 min, in order to completely decompose the sample matrix and allow the Be^{2+} dissolved in the acidic solution. The pH of the digested mixture was adjusted to 5.0 - 6.0 by $\text{NH}_{3(\text{aq})}$. After adding ammonium acetate buffer (7.5 mmol, pH = 6) and acetylacetone (50 μL) to the solution, the mixture was allowed to react at room temperature for about 1 h to form a chelate of $\text{Be}(\text{acac})_2$. The chelate was preconcentrated on two home-made Oasis cartridges in series, and each cartridge was eluted with methanol and adjusted to 1.00 mL. A portion (20 μL) was introduced into a graphite cuvette and then measured by GFAAS.

Since no certified reference materials (CRM) for Be in rice are available at present, the content of Be in 10 mg rice was found as 0.24 ng by using the standard addition method. Good recoveries (99 – 102%) were obtained with a relative standard deviation (RSD, $n = 3$) 6.0%. The method detection limit (MDL, 3s) for Be was found to be 0.014 ng [or 1.4 (ng/g)] ; the calibration graph was linear up to 1.44 ng [or 144 (ng/g)].

總目錄

摘要.....	i
總目錄.....	iii
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言	
一、鈹 (Be) 的性質用途.....	1
二、鈹的污染來源與對人體的傷害.....	2
三、鈹的相關法令規定.....	3
四、研究動機.....	4
第二章 文獻回顧	
一、食米中鈹的分析方法.....	5
二、選用石墨式原子吸光法的理由.....	5
三、石墨式原子吸收光譜儀(GFAAS)的基本原理.....	6
1. 中空陰極燈管.....	6
2. Zeeman 背景校正系統.....	7
3. 基質修飾劑.....	8
4. 合適加溫程式.....	9
(1) 乾燥.....	9
(2) 灰化.....	9
(3) 原子化.....	10
(4) 清除.....	10

四、適當的前處理步驟.....	10
1. 微波消化.....	11
2. 固相萃取.....	11
五、選用 acetylacetonone (acac) 作為 Be()之螯合劑.....	13
第三章 實驗部份	
一、儀器設備及材料	15
二、藥品與試劑.....	18
三、玻璃器皿之清洗	20
四、實驗步驟.....	20
1. 藥品和溶液之配製.....	20
2. 食米樣品之來源、保存及添加已知量鉍於食米中之配製..	
.....	21
3. 食米中鉍的測定方法	23
4. 直接將鉍配製在甲醇中之檢量線	25
5. 食米中鉍經 Oasis cartridge 之固相濃縮步驟.....	25
6. 石墨式原子吸光儀之設定條件.....	27
7. 以添加回收率作為本方法可行性之評估	27
第四章 結果與討論	
一、實驗各項參數之探討.....	29
1. 微波消化條件之建立.....	29
(1)濃 HNO ₃ 用量的選擇	29
(2) H ₂ O ₂ 用量的選擇	30
(3)微波消化溫度及時間的選擇.....	31
(4)一階段和二階段微波效果之的比較.....	33

2. 固相濃縮材質、沖提體積和填充量的比較.....	33
3. 石墨式原子吸光儀加溫程式之探討.....	34
(1) 乾燥步驟的探討.....	35
(2) 灰化步驟的探討.....	35
(3) 原子化步驟的探討.....	36
4. 乙炔丙酮和醋酸銨緩衝溶液用量之探討.....	38
(1) 乙醯丙酮 (acac) 用量之選擇.....	38
(2) 醋酸銨緩衝溶液用量之選擇.....	38
(3) 醋酸銨緩衝溶液 pH 值之探討.....	39
二、檢量線、方法偵測極限和回收率.....	40
1. 檢量線.....	40
2. 方法偵測極限 (method detection limit, MDL)	45
3. 回收率測試.....	45
第五章 結論與建議.....	47
參考文獻.....	48
附錄一 直接將鈹配製在甲醇中之檢量線〔數據範例〕.....	56
附錄二 使用標準添加法所得之檢量線〔數據範例〕.....	57
附錄三 如何求得 MDL 之範例.....	58
附錄四 添加 (0.20-1.20 ng) Be ²⁺ 於食米樣品所得之檢量線.....	59
附錄五 實驗分析流程.....	60

表目錄

表 2-1.	溶劑極性強度.....	13
表 3-1.	使用石墨式原子吸光儀測定食米中 Be^{2+} (濃縮於 甲醇後) 的加溫程式.....	24
表 3-2.	使用石墨式原子吸光儀測定鉍之設定條件	27
表 4-1.	直接將鉍配製於甲醇中所得之檢量線.....	43
表 4-2.	標準添加法檢量線及食米中 (GBW 08508) 鉍之 量.....	43
表 4-3.	添加(0.20-1.20 ng) Be^{2+} 於食米樣品(GBW 08508) 中所得之檢量線	44
表 4-4.	使用本方法測得食米中鉍的方法偵測極限 (MDL) 值.....	45
表 4-5.	添加 Be^{2+} 於食米參考樣品之回收率	46

圖目錄

圖 2-1. 中空陰極燈管之構造圖.....	7
圖 2-2. 以 Zeeman 效應為基礎作為原子吸收光譜的背景校正系統.....	8
圖 2-3 Oasis HLB 固相萃取吸附劑的結構式.....	12
圖 2-4. 鈹與 acac 螯合物之結構圖.....	14
圖 2-5. acac 形成 (a) deprotonated form 和 (b) enol form 的形式.....	14
圖 3-1. 微量樣品鐵氟龍消化瓶.....	22
圖 3-2. 鎖瓶工具圖.....	23
圖 3-3. 固相萃取濃縮步驟裝置圖.....	26
圖 4-1. 濃 HNO ₃ 用量對鈹吸光度之影響.....	30
圖 4-2. H ₂ O ₂ 用量對鈹吸光度之影響.....	31
圖 4-3. 微波消化的溫度對鈹吸光度之影響.....	32
圖 4-4. 微波加熱時間對鈹吸光度之影響.....	32
圖 4-5. Oasis particle 的填充量對鈹吸光度之影響.....	34
圖 4-6. 灰化溫度對鈹吸光度之影響.....	36
圖 4-7. 灰化時間對鈹吸光度之影響.....	36
圖 4-8. 原子化溫度對鈹吸光度之影響.....	37
圖 4-9. 原子化時間對鈹吸光度之影響.....	37
圖 4-10. acac 用量對鈹吸光度的影響.....	38
圖 4-11. 醋酸銨緩衝溶液用量對鈹吸光度之影響.....	39
圖 4-12. 醋酸銨緩衝溶液之 pH 值對鈹吸光度之影響.....	40
圖 4-13. (a)使用直接將鈹配製於甲醇中之檢量線與(b)標準添	

加法之檢量線的比較.....	42
----------------	----