RRPG94020503（23 .P）

計畫編號：DOH94-TD-F-113-012

行政院衛生署九十四年度科技研究計畫

計畫名稱：奈米探針結合毛細管電泳及電噴灑游離質譜法於食品中鈣離子含量之分析

研 究 報 告

執行機構：國立交通大學

計畫主持人：陳月枝

研究人員：吳逸婷、李翊誠

執行期間：94 年 1 月 26 日至 94 年 12 月 31 日

＊本研究報告僅供參考，不代表本署意見，依合約之規定：如對媒體發布研究成果應事先徵求本署同意＊

目　　錄

中文摘要 ………… 3

英文摘要 ………… 4

前言 ………… 5

材料與方法 ………… 6

材料與藥品 ………… 7

實驗方法 ………… 7

結果與討論 ………… 10

EDTA-Ca(II)檢量線的製作 ………… 10

含有干擾離子之鈣樣品溶液 ………… 11

定量分析乳品飲料中的鈣離 ………… 11

結論 ………… 12

参考文獻 ………… 14

表 1 ………… 15

表 2 ………… 15

表 3 ………… 16

圖 1 ………… 15

圖 2 ………… 18

圖 3 ………… 19

圖 4 ………… 20

圖 5 ………… 21

圖 6 ………… 22

圖 7 ………… 23

中文摘要

食品中的成份均相當複雜，當分析食品中鈣離子的含量時，常會因受到樣品中其他基質干擾而影響分析結果。 本計劃利用功能性氧化鐵磁性奈米粒子為親和鈣離子的探針，並結合毛細管電泳-電噴灑游離質譜法為分析方法，進行乳品飲料中鈣離子含量之分析，期望發展一快速準確分析食品中鈣離子含量的方法。

由於利用電噴灑質譜法直接分析真實樣品中的鈣離子時，會因受到基質背景的干擾及金屬離子不易揮發的問題，而影響電噴灑游離質譜法在分析鈣離子的能力，因此事先除去大部份基質干擾及提高分析物揮發性有其必要性。因此，我們利用表面修釋具有螯合鈣離子官能基的氧化鐵磁性奈米粒子為探針，在樣品溶液中專一辨別萃取鈣離子，以達到除去干擾物與濃縮鈣離子的目的。因為金屬螯合劑 EDTA 與過渡金屬離子具有很好的結合能力，可形成金屬離子錯合物而可以改善金屬離子揮發性，所以我們利用 EDTA 將已被氧化鐵磁性奈米探針選擇吸附的鈣離子洗下而重新溶於溶液中，再將含有 EDTA-Ca(II)錯合物之洗下沖提液，直接以電噴灑游離質譜法進行 EDTA-C(II)錯合物的分析。

本實驗已使用乳品飲料為樣品，分析所得之值和飲料罐上之標示非常接近，誤差在 4%以下，證明此方法可用於決定分析實際樣品中鈣離子的含量。

中文關鍵詞：磁性奈米粒子、鈣離子、電噴灑游離質譜法

Abstract

The complex matrix in the food samples may affect the analysis of calcium ions. In this project, we proposed the use of functionalized iron oxide magnetic nanoparticles as the affinity probes against calcium ions from dairy drinks. The sample is then analyzed by capillary electrophoresis-electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) after trapping treatment by the affinity probes. The goal of this project is to develop a rapid and convenient method for the analysis of calcium ions from real sample solutions.

The interference from matrix and the low volatility of metal ions may cause problems during ESI-MS analysis for calcium ions from real samples. Therefore, removing the undesired interference from the sample solutions prior to ESI-MS analysis is required. The nitrilotriacetic acid (NTA) modified iron oxide magnetic nanoparticles, which are capable of chelating calcium ions, were used as affinity probes to selectively trap calcium ions from sample solutions. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) can chelate with transition metal ions with high formation constants. The EDTA-metal ion complexes also have quite good volatility. The calcium ions trapped on the affinity probes can be eluted by using EDTA solution to form high volatility of EDTA-Ca(II) complex ions for suiting the requirement in ESI-MS analysis.

We have demonstrated the feasibility of using this approach in the analysis of calcium ions from dairy drinks. The quantitative results of calcium ions in dairy drink samples are very close to the true values (<4% error) labeled on the bottle of the drink. The results indicate that this approach is capable of using in the analysis of real samples.

Keywords: magnetic nanoparticles, calcium ions, electrospray ionization mass spectrometry

前言

研究背景與現況

目前對於人體體液中或食品所添加的鈣離子含量的檢測通常可使用傳統的鈣離子滴定法、[1]原子吸收光譜[2]、原子發射光譜[3]或者是離子誘導耦合電漿質譜法，[4]然而這些方法在測量時都會因樣品所存在的其他干擾物質而影響測量的正確性。所以在進行偵測前都必須經過前處理的步驟，而這些複雜的前處理步驟通常非常耗時且手續繁雜，因此發展一快速且簡便的前處理方法來移除干擾物質將有助於實驗的進行。

研究目的

本計劃為解決傳統分析鈣離子含量的問題，提出一分析鈣離子含量的新方法。即利用官能性磁性奈米粒子為探針，抓取並濃縮樣品中的鈣離子，再結合毛細管電泳-電噴灑游離質譜法進行樣品中鈣離子的分析。磁性奈米粒子在分析化學有不少應用，例如當應用於濃縮萃取溶液中微量分析物時，因為奈米粒子具有較大的比表面積，因而有較高的萃取效率；磁性奈米粒子表面可經化學修飾後與與目標物具有專一辨識力，可進行特定分析物的選擇性濃縮，再利用外加磁場將磁性奈米粒子從複雜的環境中分離出來，達到快速分離濃縮目標物的目的。

一般電噴灑游離質譜法所連結的離子阱質譜儀只能從 m/z 50 開始進行質量掃描而鈣離子之 m/z 僅為 40，因此在此計劃提出利用修飾有NTA(Nitrilotriacetic acid)官能性奈米粒子表面和鈣離子辨識結合的方法，希望藉此方法在進行真實樣品分析時，可以有效除去樣品中大部分的干擾物並濃縮鈣離子。並且由於 NTA-Ca(II) 錯合物比 EDTA

(ethylenediaminetetraacetic acid)-Ca(II)之結合常數小，因此在 Fe_3O_4@NTA 抓取鈣離子後，我們進一步利用 EDTA 去競爭抓取奈米粒子表面的鈣離子，再以 ESI-MS 進行 EDTA-Ca(II)錯合離子的分析，利用 EDTA -Ca(II)離子，間接決定鈣離子含量。

材料與方法

材料與藥品

1. 材料：二氧化矽毛細管（50 μm i.d. × 366 μm o.d.）（Polymicro Technologies, Inc., Phoenix, AZ, USA）及 Fe_3O_4@NTA-Ni(II)磁性奈米(32 mg/mL, 8~10 nm)（圓點，台北）。

2.藥品: Methanol, HPLC Grade（Tedia, Ohio, USA）、Acetonitrile, Spectranal Grade(Riedel-de Haën, Berlin, Germany)、Deionized water(Millipore, Billerica, USA)、Acetic acid, Analytical reagent（Riedel-de Haën, Berlin, Germany）、Hydrofluoric acid(Tedia, Ohio, USA)、Ammonium hydroxide(J.T.Baker, Lane Phillipsburg, USA)、Sodium hydroxide, Analytical reagent（J.T. Baker, Phillipsburg, USA）、 Ammonium hydrogen carbonate(Riedel-de Haën, Berlin, Germany)

Ethylenediaminetetraacetic acid（EDTA）(Sigma, St. Louis, USA)

Ammonium acetate（Riedel-de Haën, Berlin, Germany）、Calcium chloride-2-hydrate, Analytical reagent（Riedel-de Haën, Berlin, Germany）、Tri-sodium citeate-2-hydrate（Riedel-de Haën, Berlin, Germany）、Potassium phosphate（Sigma, St. Louis, USA）、Magnesium chloride（Sigma, St. Louis, USA）

3. 乳品飲料: 牛奶（統一低脂鮮乳）; 優酪乳（統一 AB 優酪乳）低脂鮮乳牛奶與優酪乳皆購至超商，牛奶罐上標示上鈣含量為 290 mg/290 mL(1000

mg/L)，優酪乳所標示鈣含量為 109.5 mg/100 mL (1095 mg/L)。

實驗方法

利用 Fe_3O_4@NTA 磁性奈米粒子將鈣離子從樣品中進行濃縮萃取，並利用其磁性進行分離，再配合 EDTA 與鈣離子有較大的結合常數可將鈣離子從磁性奈米粒子的表面交換至 EDTA 溶液中形成 EDTA-Ca^{2+}錯合物，以利於電噴灑游離質譜法的分析。實驗中先進行不同鈣離子濃度的標準品溶液的分析，得到濃度對訊號之檢量線後，再進行實際生物樣品乳品飲料中鈣離子的分析，並利用檢量線計算出樣品內鈣離子的濃度。

1. Fe_3O_4@ NTA 奈米粒子之前處理步驟

Fe_3O_4@NTA-Ni(II)奈米粒子原含有 Ni(II)，因此混以 EDTA 溶液 (200 ng/mL，配製於甲醇/0.05%氨水溶液 (1/1，v/v)) 振盪 30 分鐘進行清洗，EDTA 可將磁性奈米表面鎳離子螯合至水溶液中形成 EDTA-Ni(II)錯合物，以外加磁鐵將磁性奈米粒子與溶液分離後。將洗液移除，再加入 0.5 mL 之甲醇/0.05 %氨水溶液(1/1，v/v)混合溶液清洗磁性奈米粒子將殘留的 EDTA 除去，最後以 0.1 mL 之甲醇/0.05 %氨水溶液 (1/1，v/v) 混合溶液重新懸浮全部的粒子，磁性奈米粒子的最後濃度為 0.32 mg/mL。

2. 鈣離子檢量線之分析

此步驟包含了萃取與 EDTA 螯合兩個部份，實驗流程如圖 1 所示。取已經磁性奈米粒子溶液(20 μL)與已知濃度的鈣離子溶液 (100 μL，濃度範圍為 0 mg/L 至 15 mg/L，配製於甲醇/0.05 % 氨水 (1/1，v/v)) 放入體積 1.5 mL 的離心管中充分混合進行萃取。振盪萃取 30 分鐘利用磁性將磁性奈米粒子聚集，並移除澄清溶液；另外加入甲醇/0.05 % 氨水(100 μL， 1/1，

v/v)溶液清洗磁性奈米粒子表面後，再移除洗液。再加入 EDTA (50 μL) 溶液，將表面已螯合有鈣離子之磁性奈米粒子進行鈣離子沖提交換至溶液的步驟，經混合盪 30 分鐘之後，再以磁性分離奈米粒子，收集洗液進行毛細管電泳電噴灑游離質譜法的分析。

3. 含干擾離子之鈣溶液樣品之分析

陰、陽離子可能在我們系統中造成鈣離子分析之干擾，我們利用模擬方式添加正一價離子如鈉離子、鉀離子、與陰離子觀察是否會影響鈣離子的萃取分析效果。混合磁性奈米粒子溶液(20 μL)於含有檸檬酸鈉(10 mg/L)與磷酸二氫鉀各(5 mg/L)及鈣離子(5 mg/L)之混合溶液（100 μL，配製於甲醇/0.05 % 氨水（1/1，v/v)）中充分進行混合，在萃取振盪 30 分鐘後將樣品管中的以外加磁場進行磁性奈米粒子與溶液之分離。移除溶液部份後，另外加入甲醇/0.05 % 氨水（100 μL ，1/1，v/v）混合溶液清洗磁性奈米粒子，將洗液移除後再加入 50 μL 的 EDTA 溶液於樣品溶液中，清洗振盪 30 分鐘之後再以磁性分離奈米粒子，收集含有 EDTA 與 EDTA-Ca^{2+}洗液進行毛細管電泳電噴灑游離質譜法的分析。

我們也探討在有正二價離子如鎂離子存在時對鈣離子分析影響，實驗中取已活化的磁性奈米粒子溶液(20 μL)與 100 μL 含有氯化鎂(各 5 mg/L、10 mg/L)及鈣離子 5 mg/L 之混合溶液（配製於甲醇/0.05 % 氨水（1/1，v/v)）放入體積 1.5 mL 的離心管中充分混合進行萃取振盪 30 分鐘。萃取完後以磁性進行分離，將溶液的部份移除，另外加入甲醇/0.05 % 氨水（100 μL ，1/1，v/v）混合溶液清洗磁性奈米粒子。移除洗液後再加入 EDTA 溶液(50 μL)進行混合振盪 30 分鐘，之後再以磁性分離奈米粒子，收集 EDTA 與 EDTA-Ca(II)洗液進行毛細管電泳電噴灑游離質譜法的分析。

4. 乳品飲料樣品之前處理步驟

乳品飲料在進行萃取前，先除去蛋白質及釋出與 casein 螯合的 Ca(II)。將乳品飲料(100 μL)與去離子水(200 μL)和鹽酸溶液 (20 μL ，1.0 N)，混合均勻後靜置 10 分鐘之後，再加入冰醋酸(30 μL)混合均勻，然後加入的氫氧化鈉 (120 μL ，1.0 N)，可立即看到白色的固體沉澱析出現。再加入氨水(30 μL)中和溶液中之酸性，再以離心機 (2000 rpm) 離心 10 分鐘，將析出的蛋白質沉澱固體與澄清液分離。最後將取得之牛奶澄清液混以甲醇/0.05 % 氨水溶液 (1/1，v/v) 再稀釋 40 倍，此時溶液已為原始乳品飲料濃度的 1/200，然後利用 Fe_3O_4@NTA 磁性奈米粒子進行溶液中鈣離子的濃縮萃取與質譜分析。

5. 毛細管電泳-電噴灑游離質譜法的分析

首先進行毛細管管壁上矽醇基的活化，將 NaOH (1.0 N) 通入毛細管連續沖洗管壁 30 分鐘，再以去離子水連續沖洗 30 分鐘以除去殘留在管內的氫氧化鈉，便完成毛細管管壁上矽醇基活化處理。由於目標分析物 EDTA-Ca^{2+} 在質譜中是在負離子模式被偵測到，所以為了使樣品溶液能夠順利在電泳動過程被帶出管柱，毛細管需先利用 APTES (3-aminopropyl triethoxy-silane) 修飾管壁，使其帶正電：即將 10 mM 的 APTES 溶液連續通入毛細管中沖提 10 分鐘，再通入去離子水沖提 10 分鐘以移除多餘之 APTES，再通入空氣 10 分鐘，最後將毛細管放置於 110℃高溫爐中高溫處理 90 分鐘，使得管壁表面的 APTES 可以形成穩固的鍵結。高溫處理後的毛細管，再以幫浦通入去離子水連續沖提 10 分鐘後再室溫下放置 12 小時即完成修飾。將修飾後的毛細管以氫氟酸 (25 %)蝕刻處理 10 分鐘，最後將毛細管總長度裁切成 30 公分即可使用。

6. 毛細管電泳電噴灑游譜質譜法分析之實驗條件

先將樣品溶液通入充滿毛細管後，再將毛細管進樣端置於樣品槽中，並將樣品槽擺放至與毛細管噴灑尖端等高的高度，在進樣槽施加 1000 伏特電壓，將毛細管噴灑尖端置於距質譜離子進樣前端 7 mm 的位置，即可進行電噴灑游離質譜分析。

結果與討論

EDTA-Ca(II)檢量線的製作

圖 2 是利用 Fe_3O_4@ NTA 奈米粒子進行不同濃度鈣離子溶液之濃縮萃取處理後所得的電噴灑游離質譜圖。隨著鈣離子濃度增加 EDTA-Ca(II)離子強度(m/z 329)也有上升的趨勢，由於實驗中添加的 EDTA 的濃度與體積是固定的，因此可將所有含 EDTA 的離子為內標進行 EDTA-Ca(II)檢量線的製作。由於 EDTA-Ca(II)(m/z 329)與 EDTA-Ca(II)-Na(I)(m/z 351)均含 Ca(II)，我們以兩者離子訊號強度的總和代表 Ca(II)的含量，再加上未被錯合的 EDTA（m/z＝291）、EDTA-Na^+（m/z＝313）與 EDTA-Fe^{3+}（m/z＝344）這五種離子訊號的總合代表 EDTA 的總量，以前者與後者的比值定義為 X，然後以鈣離子濃度的變化為 Y，以下列公式表示：

$X=(I_{EDTA\text{-}Ca}/ I_{Total})\times 100\%$

其中：$I_{EDTA\text{-}Ca} = I_{329} + I_{351}$

$I_{Total} = I_{291} + I_{313} + I_{329} + I_{344} + I_{351}$

據圖 2 結果可以得到圖 3 鈣離子濃度(0 mg/L 至 15 mg/L)相對($I_{EDTA\text{-}Ca}/I_{Total}$)×100%變化的檢量線，鈣離子濃度在 0 mg/L 至 9 mg/L 之間與($I_{EDTA\text{-}Ca}/I_{Total}$)呈現良好的線性關係，可在此範圍內對鈣離子進行準確定量分析，當鈣離子濃度超過 9 mg/L 之後錯合物的離子訊號比例便趨於定值，

這是因為固定量的 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子表面所能抓取的鈣離子已達飽和，因此 EDTA-Ca(II)錯合物在質譜中的離子訊號比值不會繼續提高。而最低的偵測極限為~0.25 mg/L。

含有干擾離子之鈣樣品溶液之分析

為了要探討樣品溶液中存在其他離子時是否會影響 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子在進行鈣離子的萃取分析，將 Na^+與 K^+及陰離子如磷酸根離子（PO_4^{3-}）與檸檬酸根離子添加於 5 mg/L 的鈣離子溶液中，再進行鈣離子的萃取與電噴灑分析。圖 4 為萃取結果，其中並沒有出現任何含有 EDTA 錯合物離子強度有增強的趨勢，配合圖 3 檢量線可計算出此混合樣品中鈣離子的濃度為 4.6 mg/L（± 0.12 mg/L）（結果如表 1 所示），非常接近實際值。由此可知當樣品溶液中同時含有其他帶有正一價電荷金屬離子時，對分析結果影響不大。

將帶正二價電荷的金屬離子 Mg^{2+}添加於鈣離子溶液(5 mg/L)中，萃取分析結果如圖 5 所示，可觀察到當溶液中 Mg^{2+}濃度提高時，$[EDTA\text{-}3H+Mg]^-$之離子訊號(m/z 313)有提高趨勢，而 EDTA-Ca(II)錯合離子訊號有減低的傾向（如表 2 所示），顯示出由於在萃取樣品的過程中 Mg^{2+}會與鈣離子競爭與 NTA 結合的機會，影響了分析的結果。由此結果可知帶有正二價金屬離子仍有可能干擾鈣離子的分析。

定量分析乳品飲料中的鈣離子

牛奶、優酪乳化學成分很複雜，除蛋白質外無機鹽離子如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+、Fe^{3+}等陽離子和 PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、Cl^-等陰離子常出現在乳品飲料中，一般每 100 毫升乳品飲料中約含有 100 毫克的鈣離子。乳品飲料中的鈣離子是與酪蛋白（casein）結合在一起形成酪蛋白鈣，因此要進行分析之前必

需以酸鹼破壞酪蛋白與鈣的結合，讓鈣以自由鈣離子的形式釋放出來利於後續的分析。加入強酸溶液（HCl）使蛋白質在酸性的環境下會變性而將折疊的結構展開，破壞酪蛋白與鈣的結合而將鈣離子釋放出來，將蛋白質變性後其白色沉澱固體可經離心方法從溶液中移除，便可得到除去大部份蛋白質干擾而含有鈣離子的樣品溶液。

而在上述乳品飲料的前處理過程中添加了大量的鹽類離子，因此如不事先除去鹽類離子則直接以質譜進行鈣離子的分析有實際上的困難，只能由質譜中觀察到一堆雜亂離子訊號。而利用 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子進行乳品飲料樣品溶液的濃縮萃取，可先除去大部份的鹽類離子，圖 6(a), 7(a) 各是未經 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子處理的牛奶、優酪乳之質譜圖，只能觀察到雜亂離子訊號；圖 6(b)、7(b) 各是牛奶、優酪乳已稀釋 200 倍後經 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子萃取濃縮後的結果，可看到 $[EDTA\text{-}3H+Ca]^-$離子訊號重新出現在 m/z 329，將所得到的各項離子峯訊號的結果代入圖 3 檢量線，可得牛奶稀釋樣品中約含有 5.18 mg/L 的鈣離子，因此可推得牛奶中鈣離子濃度約 1,036 mg/L，與牛奶瓶上成份標示值（1,000 mg/L）很接近，我們也將相同樣品送至一般檢驗所分析，測得鈣離子濃度為 1,140 mg/L(結果見表 3)，比較起來我們實驗測得值較接近實際標示值。而稀釋 200 倍的優酪乳樣品中則根據圖 7(b)、圖 3 換算的鈣離子濃度約為 5.29 mg/L，換算成原倍濃度，可推得優酪乳樣品中鈣離子含量約為 1,058 mg/L，此分析結果也接近優酪乳成份上之標示約含鈣濃度值為 1,095 mg/L。

結論

在本計劃中我們成功地利用磁性奈米探針親和濃縮萃取乳品飲料中的鈣離子，再利用毛細管電泳電噴灑游離質譜法進行分析。由分析的結果證明利用磁性奈米粒子可先將鈣離子萃取濃縮，除去大部份干擾物可直接進

行質譜定量分析。實際樣品分析所得的誤差值在 4%以下，證明我們所設計的方法，未來應有應用於真實樣品分析之潛力。

参考文獻

1. Stuckel J.G., Low N.H.: The chemical composition of 80 pure maple syrup samples produced in North America. *Food Res. Int.* 1996; 29: 373-379.
2. Jodral-Segado AM: Navarro-Alarcon M, de la Serrana HLG, Lopez-Martinez MC, Magnesium and calcium contents in foods from SE Spain: influencing factors and estimation of daily dietary intakes. *Science of the total environment.* 2003; 312: 47-58.
3. Boukari I, Shier NW Fernandez XE, Frisch J, Watkins BA, Pawloski L, Fly AD : Calcium analysis of selected Western African foods. *Journal of food composition and analysis*. 2001; 14: 37-42.
4. Zhang ZW, Shimbo S, Ochi N, Eguchi M, Watanabe T, Moon CS, Ikeda M: Determination of lead and cadmium in food and blood by inductively coupled plasma mass spectrometry: a comparison with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Science of the total environment* 1997; 205: 179-187.

表 1、分析含有干擾離子之鈣溶液（5 mg/L ×5）

樣品	（$I_{EDTA-Ca}/I_{Total}$）×100%	鈣離子濃度（mg/L）
1	26.38	4.6
2	25.81	4.5
3	25.99	4.5
4	27.72	4.8
5	26.35	4.6
平均	26.45	4.6

表 2、分析含有複雜成份之鈣離子溶液（5 mg/L）之五組濃度數據，其中（a）含氯化鎂 5 mg/L（b）含氯化鎂 10 mg/L

樣品	（$I_{EDTA-Ca}/I_{Total}$）×100%		鈣離子濃度（mg/L）	
	（a）	（b）	（a）	（b）
1	20.66	16.72	3.54	2.82
2	20.53	17.63	3.52	2.99
3	20.44	13.19	3.50	2.18
4	18.83	11.98	3.21	1.96
5	18.31	13.06	3.11	2.16
平均	19.76	14.52	3.38	2.42

表 3、比較兩種不同分析方式進行乳品飲料中鈣離子濃度分析之結果

樣品	本實驗方法	檢驗所檢測	成份標示濃度
牛奶	1,036	1,140	1,000
優酪乳	1,058	1,050	1,095

單位：mg/L

註：檢驗所分析鈣離子之儀器為 Beckman LX20

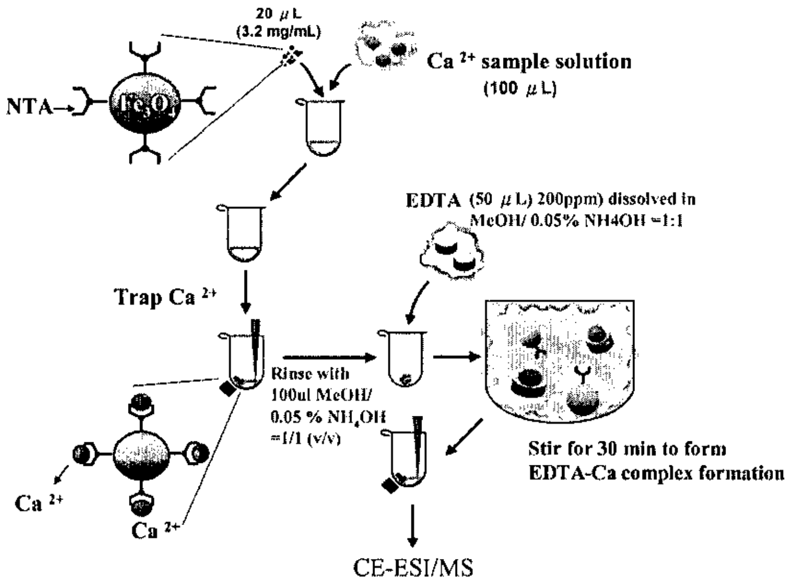

圖 1、Fe_3O_4@NTA 親和抓取 Ca^{2+}之實驗流程

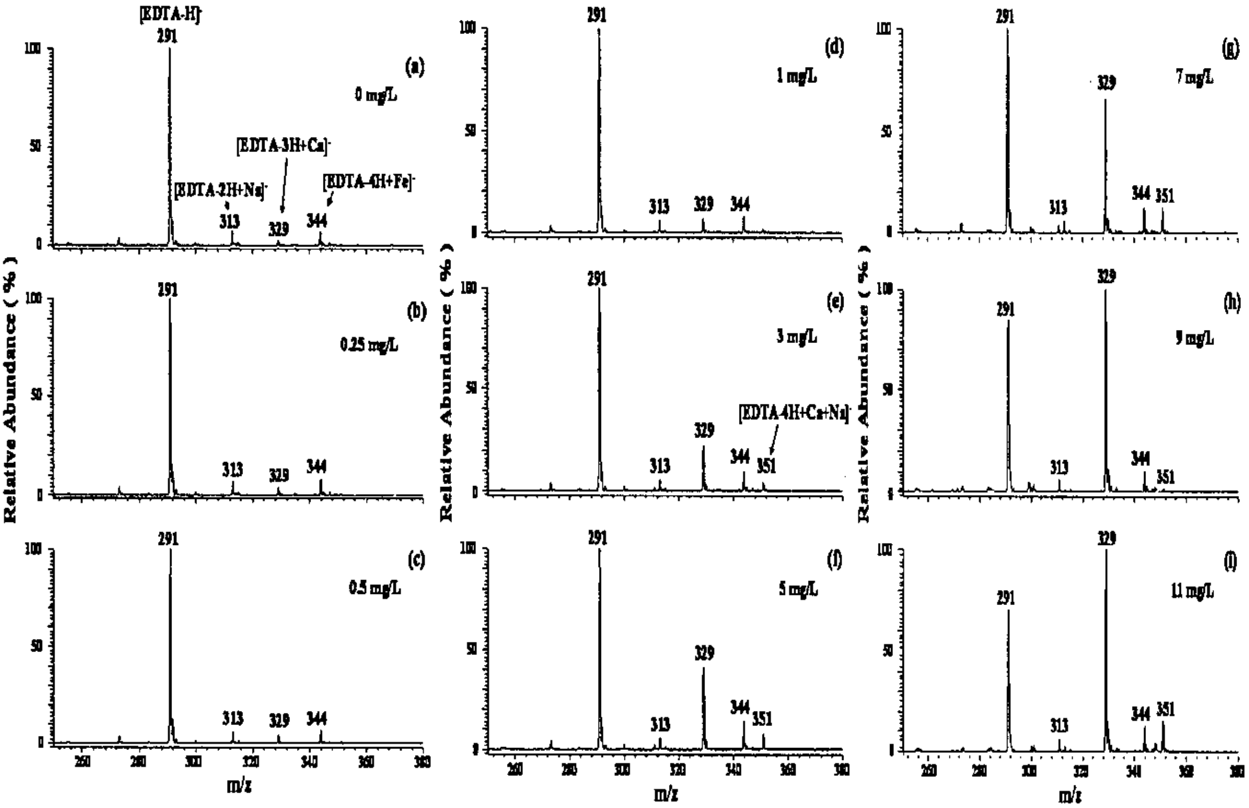

圖 2. 不同濃度的鈣離子標準溶液：(a) 0 mg/mL (b) 0.25 mg/mL (c) 0.5 mg/mL（d）1 mg/L（e）3 mg/L（f）5 mg/L (g) 7 mg/mL (h) 9 mg/mL (i) 11 mg/mL，經由 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子濃縮萃取後，以 EDTA 溶液（200 mg/L）將鈣離子從奈米粒子交換至溶液中並以毛細管電泳電噴灑游離質譜法直接進行分析所得的 ESI 質譜圖

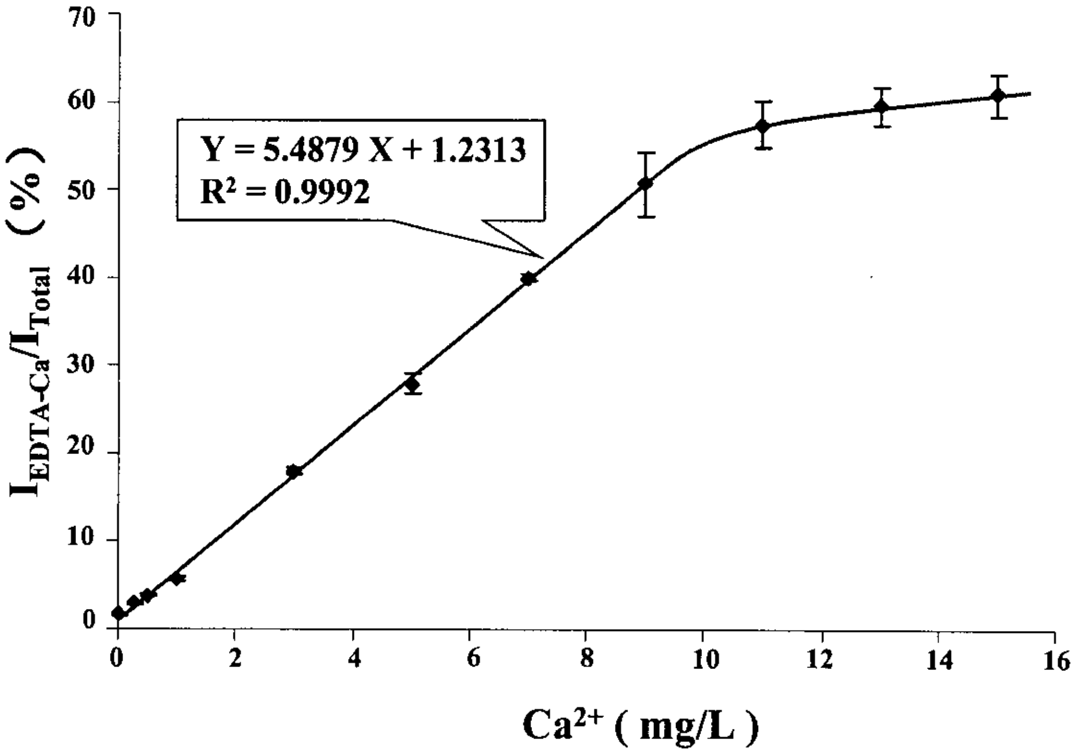

圖 3、$I_{EDTA\text{-}Ca}/I_{total}$×100%對鈣離子濃度（0 mg/L 至 15 mg/L）檢量線

$I_{EDTA\text{-}Ca}$：含鈣之 EDTA 錯合物之離子峯強度　　I_{Total}：含 EDTA 離子之總離子峯強度

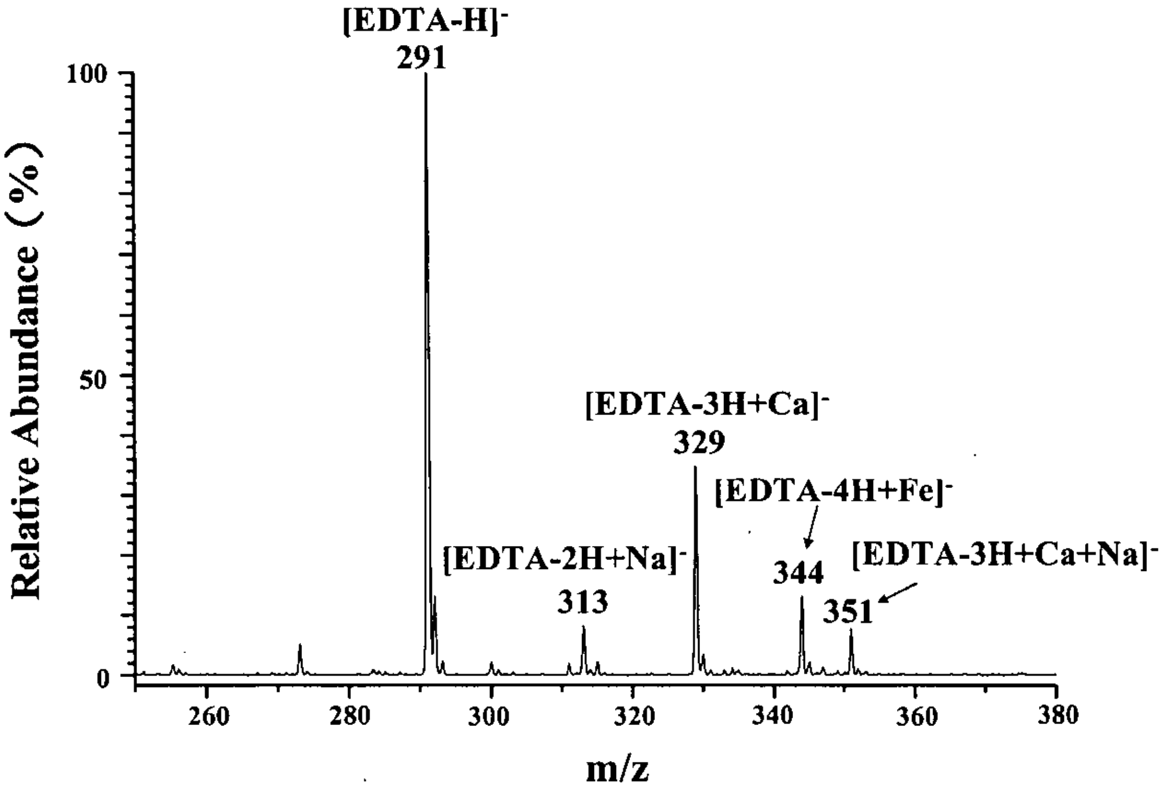

圖 4、含檸檬酸鈉（10 mg/L）與磷酸二氫鉀（10 mg/L）之鈣溶液（5 mg/L）經由 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子濃縮萃取後，以 EDTA 溶液（200 mg/L）將鈣離子從奈米粒子表面交換至溶液中，並以毛細管電泳電噴灑游離質譜法直接進行分析所得的 ESI 質譜圖

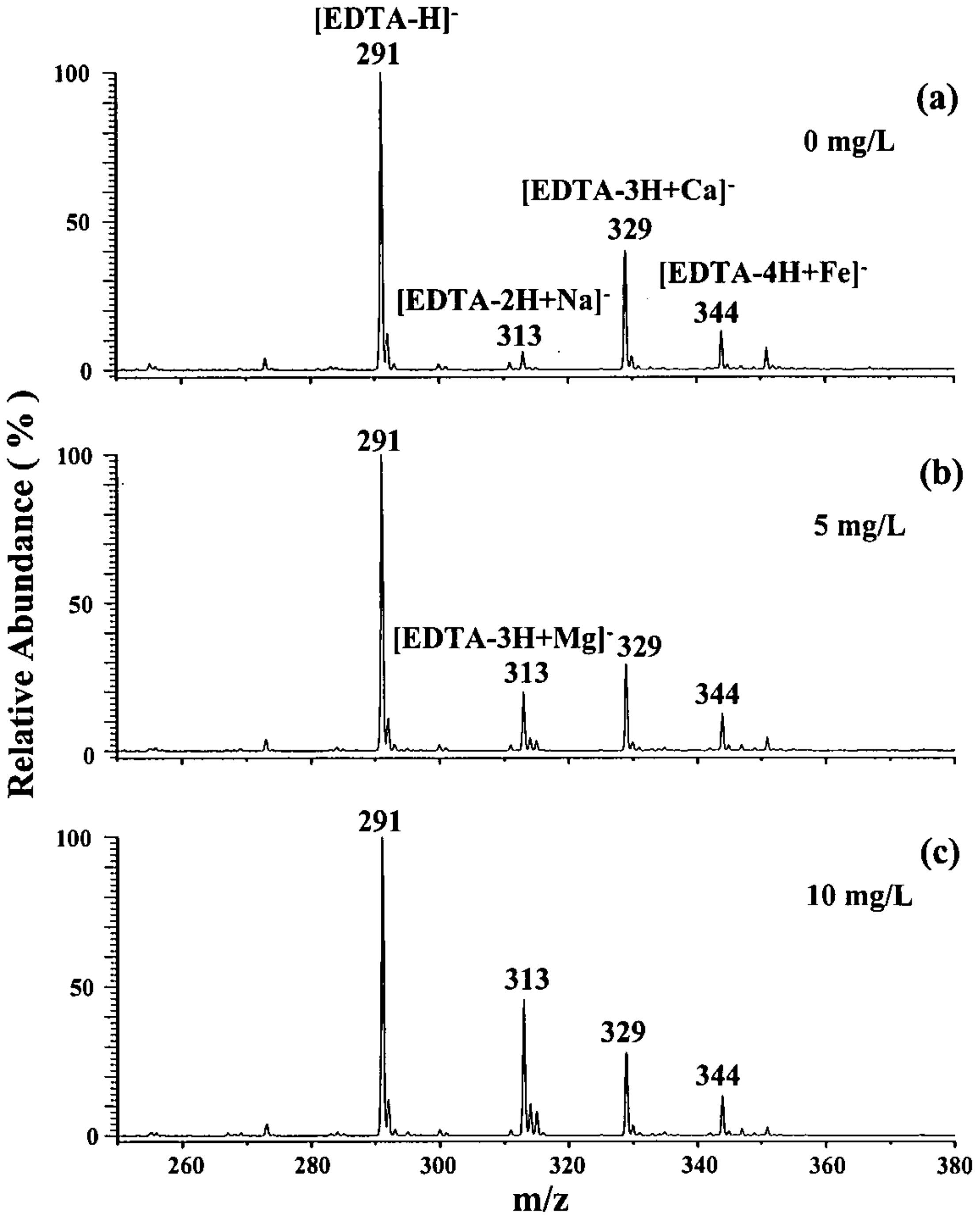

圖 5、含氯化鎂之鈣溶液（5 mg/L）經由 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子濃縮萃取後，以 EDTA 溶液（200 mg/L）將鈣離子從奈米粒子表面交換至溶液中並以毛細管電泳電噴灑游離質譜法直接進行分析所得的 ESI 質譜圖，氯化鎂濃度分別為（a）0 mg/L（b）5 mg/L（c）10 mg/L

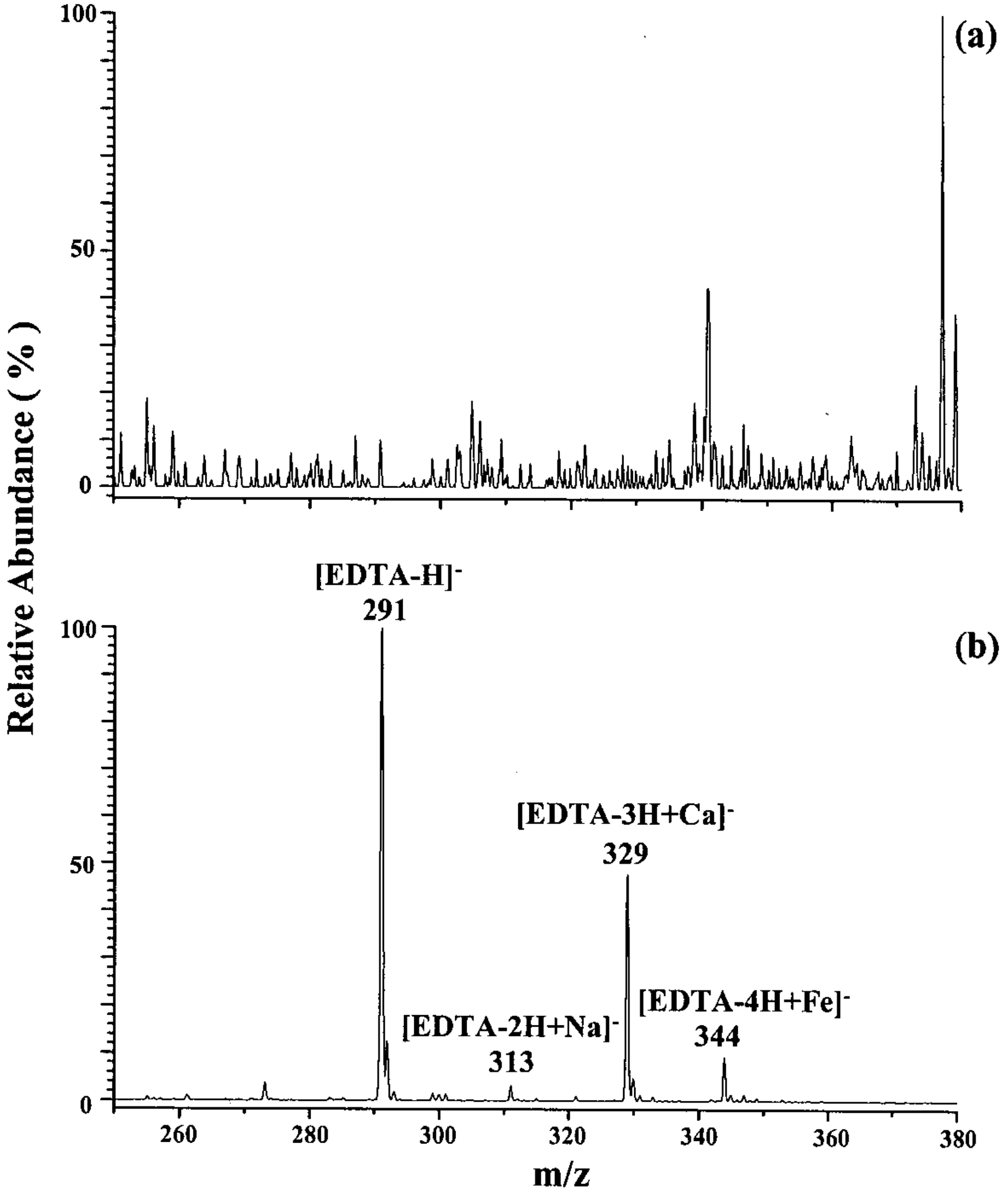

圖 6、牛奶稀釋溶液（為原牛奶 1/200 的體積比例）(a) 直接與 EDTA 溶液（200 mg/L）混合(b)經由 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子濃縮萃取後，以 EDTA 溶液（200 mg/L）將鈣離子從奈米粒子表面交換至溶液中，以毛細管電泳電噴灑游離質譜法直接進行分析所得的 ESI 質譜圖

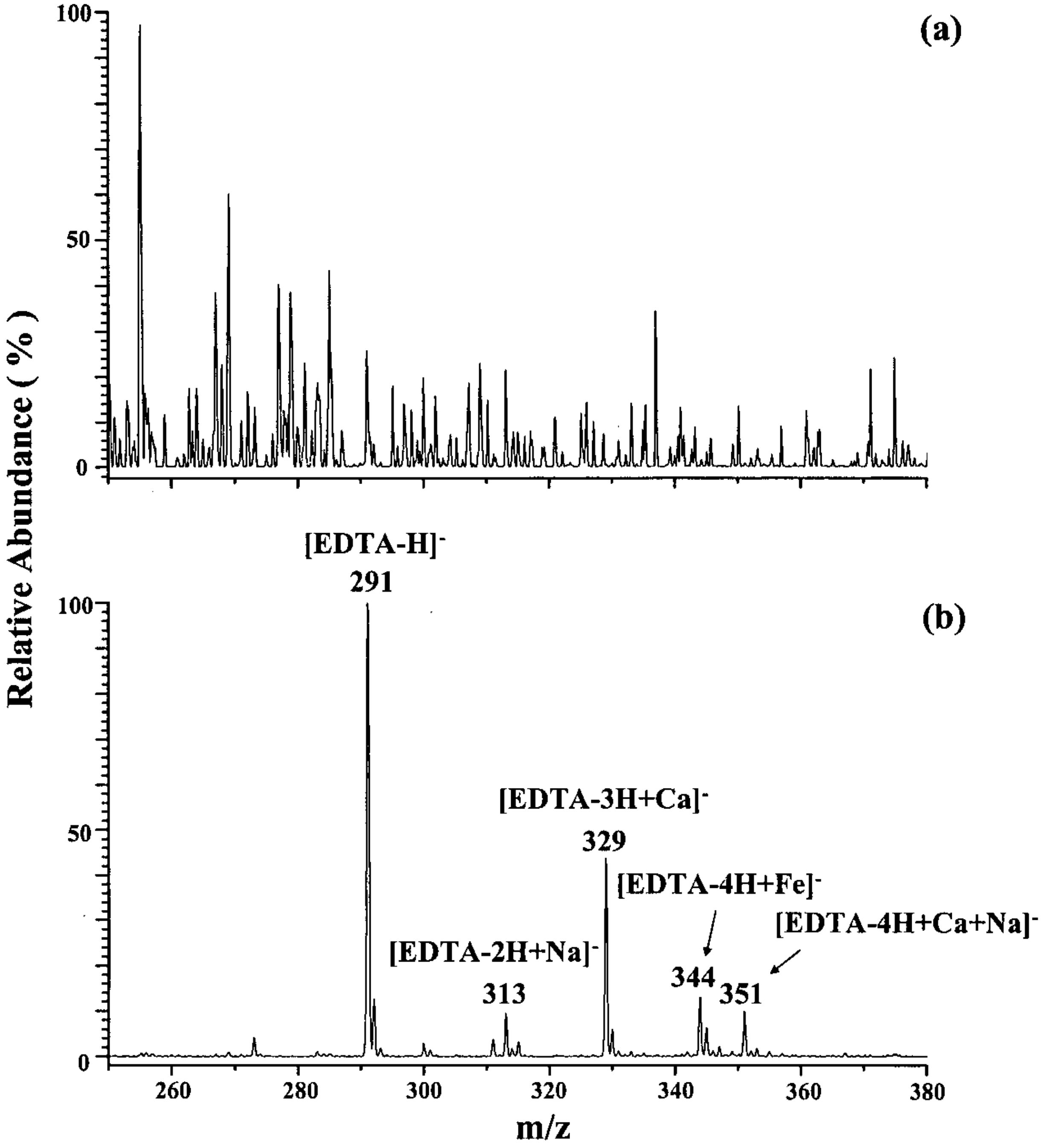

圖 7、優酪乳稀釋溶液（為原優酪乳 1/200 的體積比例）(a）直接與 EDTA 溶液（200 mg/L）混合（b）經由 Fe_3O_4@ NTA 磁性奈米粒子濃縮萃取後，以 EDTA 溶液（200 mg/L）將鈣離子從奈米粒子表面交換至溶液中，以毛細管電泳電噴灑游離質譜法直接進行分析所得的 ESI 質譜圖