

中藥(材)中微量元素(銅、汞、鎘、鉛、
砷、鈷、錳)之檢驗方法及規格研訂的整
合型研究計畫。子計畫4：動物中藥
(材)中微量元素(銅、汞、鎘、鉛、砷、
鈷、錳)檢驗方法及規格研訂之研究
Analysis and specification of trace elements (Cu,
Hg, Cd, Pb, As, Co, Mn) in animal natural drugs

林德賢

高雄醫學院醫技系

摘要

藥材之療效，與其所含之微量元素有密切的關係，但中外學者都偏向藥材中有機化學成分之研究，鮮有探討其微量元素之報導。為加速中藥之科學化，有另從其他角度予以探討研究的必要。本計畫擬從微量元素分析的觀點，探求動物藥材中所含微量元素之種類及含量與規格之關係。

藥材中所含元素大都屬微量，因此分析要達到相當程度的準確性和精密度，須有相當純熟的技術，尤其藥材中除微量元素外，尚有其他有機成分的干擾問題，使分析工作倍感困難與複雜。本計畫的另一目的，即在發展藥材中微量元素的準確分析方法。

本計畫預計完成以下目標：第一，在學術上，1.發展高靈敏及高準確之微量元素分析方法。2.測定動物藥材中微量元素之種類及含量，以作為臨床上用藥的一種參考標準。3.探討動物藥材中微量元素含量與規格之關係。第二，在實用上，1.建立國內檢驗動物藥材中微量元素的分析能力。2.建立動物性中藥(材)微量元素的規格，俾能配

合未來國內中醫師臨床用藥的需求。

完成的工作項目：

- 1、探討阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲和龜板等動物藥材最佳之取樣方法。
- 2、使用傳統迴流式或微波消化爐探討阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲和龜板最佳之消化條件。使用之酸液包括使用之酸液包括HNO₃、HNO₃+H₂O₂、HCl，探討消化液是否沉澱，是否澄清，是否增加空白值及回收率是否正確。
- 3、探討火焰式原子吸收光譜法測定鈷、銅及錳含量之最佳條件。
- 4、尋求石墨爐式原子吸收光譜儀測定鉛及鎘之分析條件。
 - a.乾燥之最佳溫度及時間
 - b.灰化之最佳溫度及時間
 - c.原子化之最佳溫度及時間
- 5、建立氫化法原子吸收光譜法測定砷之分析條件。

探討最佳之儀器條件，包括(1)air-C₂H₂之比例(2)還原劑NaBH₄或SnCl₂之濃度及添加量(3)氧化劑KI之添加量(4)diluent酸度
- 6、建立冷蒸氣原子吸收光譜法測定汞之分析條件。

探討最佳之儀器條件，包括(1)還原劑NaBH₄之濃度及添加量(2)氧化劑之種類及添加量(3)diluent酸度
- 7、建立動物性中藥中鉛、鎘、鈷、砷、汞、銅及錳分析之QA/QC系統：
 - a.干擾效應
 - b.基質效應
 - c.精密度
 - d.準確性：使用中國出品之SRM
 - e.回收率

動物性藥材有一千五百多種，不可能也不需以每一種各別建立分析方法。我們選擇其中的五種當做分析微量元素之基質，如果分析方法可同時應用於此五種藥材之分析，大致上應可應用於其他動物性藥材之分析，唯在方法之引用上，仍須事先查驗。

關鍵詞：微量元素，原子吸收光譜，前處理，消化，中藥(材)

ABSTRACT

The effect of natural drugs is closely connected with trace elements in natural drugs ; however, almost all scholars in China and abroad are inclined toward the study of chemical composition in natural drugs, but few reports about trace elements appears. For accelerating scientification of Chinese medicine, it is necessary to study further in terms of different point of view. This plan is therefore to concern with the concentration of trace elements in different species and the specification of the animal natural drugs.

The concentration of elements in natural drugs is usually very low; therefore, to achieve a precise and accurate analysis is necessary to have proficient technique. Particularly, the interference problems of matrix effects make analytical works more difficult and complicated. Another purpose of this plan is to develop the accurate method for analysis of trace elements in natural drugs.

The purpose of this study is as follows:

1. Academic:

- (1) to develop highly sensitive and accurate method for determination of trace elements.
- (2) to determine animal natural drugs.
- (3) to study the relationship between the concentration and the specification of the trace elements in animal natural drugs.

2. Practical:

- (1) to establish the ability of analysis of trace elements in animal natural drugs.
- (2) to establish the specification of the trace elements in animal

natural drugs.

The main work of the present study is as follows:

1. to find out the optimal sampling method for animal natural drugs.
2. to find out the optimal digestion method for animal natural drugs.
3. to find out the optimal conditions for determination of the concentration of cobalt, copper and manganese by FAAS
4. to find out the optimal conditions for determination of the concentration of lead and cadmium by GFAAS
 - a. drying temperature and time
 - b. charring temperature and time
 - c. atomization temperature and time
5. QA/QC system
 - a. interferences
 - b. matrix effects
 - c. precision
 - d. accuracy(GBW 08571 SRM)
 - e. recovery
6. optimal conditions for determination of Arsenic by FI-HGAAS
7. optimal conditions for determination of Mercury by FI-CVAAS

According to different region and different species, we select 5 species from 1581 species to determine the concentration of lead, cadmium, cobalt, arsenic, mercury, copper and manganese in animal natural drugs.

Key words: trace element, atomic absorption spectrophotometry, natural drug

壹、前言

一、研究背景與現況

近年來由於科技的發達，提升人類的生活水準，卻也造成環境

的污染，引起諸多疾病。在台灣治療疾病雖然大部份是使用西藥，但由於西藥服用後常有副作用發生，因此偶而也有求診於中藥的時機，以慢性病為例，使用中藥治療的病例愈來愈多。顯然中藥已再度引起人們的重視，觀之各中醫院中求診人數漸增，藥材年用量激增，可見民眾接受中醫藥治療的意願愈來愈盛行，而傳統中國醫藥也愈來愈受到行政當局及現代醫學的肯定和重視。

中藥是我們祖先累積數千年臨床經驗之寶貴遺產，比現今使用之動物實驗更能直接並準確地反映出藥物對人體之作用。中藥在治療上具有獨特的理論體系，巧妙的複方配伍與使用方法，以及肯定的醫療效果。它的發展潛力是無限的，我們應該重視這份寶貴的遺產。但我們也不可墨守成規，一直停留在祖先對原藥材的使用水平上。我們應該利用現代科技來加以評鑑，創新並將其發揚光大。亦即對於各種中藥及其方劑，包括民間驗方，祖傳秘方等等，必需有客觀的，能被重複証實的証據；且需對其有效性及安全性加以衡量，使其更能造福人類。

中藥材的品質管制，尚無官方之規格，大都由藥廠參考相關之典籍，自己設訂廠規，自行管制。至於中藥製劑於查驗登記時，各劑型規格及試驗方法必需記載之項目及內容，則需符合行政院衛生署79.12.3衛署藥字第901266號公告之規定，該規定之品管項目分成五大項，其中重金屬項目係該階段所新增者。

目前各界對中藥的研究，幾乎都集中在有機活性成分之分離及作用機轉之探討上。如果有效成分的毒性太大或治療效果不高時，則修飾其化學結構式，藉以提升療效，減低毒性。這方面研究的成果甚為可觀，但對中藥材中微量元素之探討，則甚為缺乏。然此卻是影響藥材治病效果的重要因子，應予重視，可惜這是以往最被忽略之處。現代醫學已認識到20多種無機元素是人體生長發育和生命活動所必需的。如鐵是血紅蛋白和肌紅蛋運氧的關鍵元素，銅存在於十餘種 中，碘是甲狀腺激素的重要成分。微量元素是維持人體健康的重要因素，如果體內微量元素失調，則會引起疾病。例如：體內缺乏鋅時，會引起生長障礙，皮膚病，性成熟遲滯，傷口癒合困難，肝硬化等病。此外，舉凡眼科，神經科，腎功能，胃腸系

統，肝，膽，胰，外科，小兒科諸多疾病也都與鋅有關。鉻也是一種基本微量元素，它與糖和脂質的代謝，蛋白質的合成，以及生長有關。80%的Haemochromatosis的患者，在幾年內會得糖尿病。金屬化合物也可用來治療疾病，如汞可治療梅毒、鋰製劑可治療燥狂症，碘制劑治療彌漫性甲狀腺腫等。由此可知，人體內不能缺乏微量元素，但亦不可過量，否則即有中毒之虞。所以體內維持適當的濃度至為重要。

有些中藥含有相當高量的重金屬，一方面是由污染而來，另一方面則是中藥的活性成分之一部份。在含量過高時，這兩者也都造成病人的中毒。以汞為例，汞是毒性很強的元素，WHO (World Health Organization) 和FAO (Food and Agriculture Organization) 的可容忍推薦每週攝取量為0.3mg[146]，這是以總汞量計算的。因此有必要測定中藥中的汞含量，以維持總汞量在毒性安全量之下，何況小孩子的吸收量一般比成人高，而且因為發育尚未成熟也就更易中毒。再以鉛為例，鉛在人體內蓄積量達120mg/dl以上可出現機能障礙、麻痺和肺病，中毒時會引起造血系統的毒性，產生貧血現象；引起神經系統的毒性，產生神經功能缺損；引起腎病變，漸漸的惡化成腎衰竭；引起生殖系統的毒性，精虫量會降低，而且精虫型態不正常的情況也會增加。鎘元素與鉛相似，可使免疫系統受到抑制，而大劑量的鎘可使腎損傷。砷是原生質毒，能與細胞系統的巰基(-SH)相結合，從而抑制含巰基的活性，影響細胞的正常代謝，導致細胞死亡，並引起一系列的中毒症，如血小板減少、誘發肝腫瘤。

在台灣民間常用藥材有上千種，包括動物性、植物性和礦物性。在動物性藥材方面，牛黃、海馬、鹿茸、蛤蚧、地龍、蟬蛻、蛇蛻、蟾蜍、夜明砂、人中白等都是民間常用的藥材，而它們的藥效也已普獲肯定。如牛黃，有關它的藥理作用已有文獻報導[1-5]。它有鎮靜、強心、造血、抗炎、抗過敏和解毒等作用。臨床上應用於熱性病神昏譫語、煩躁不安，治療感染性疾病有高熱和昏迷、驚厥等神經系統症狀的患病；用於治慢性傳染性肝炎，肝功能差者；用於中風昏迷，以及肺部感染、咳嗽痰多等病症，可說用途廣泛。但

它的製劑牛黃解毒片中卻常含有砷、汞、鉛等重金屬，對人體有毒性作用，使用時不可不慎。

近年來，國內外不斷有服用中藥導致中毒之報導，例如：硃砂引起慢性汞中毒（附錄一）；因長期服用含硃砂的安宮牛黃丸而導致汞中毒性腎病；小兒服用八寶牛黃散導致鉛中毒（附錄二）；冬蟲夏草中加鉛條；魚翅中含汞等中毒事件層出不窮，在在顯示中藥材或成藥中微量元素與全民健康的關聯性，同時也凸顯出國內有關這方面法令之缺乏。食品方面有食品衛生法規範各類食品的重金屬容許量標準，可是翻遍規範國內藥物的寶典-中華藥典，卻不見有微量元素含量之規定。不僅國內如此，即如美、日等先進國家之藥典中亦無此規範，致使藥材商或中藥界人士無從瞭解藥材或成藥中究竟含有何種微量元素以及其服用之安全值為何。此問題若不解決，則類似八寶牛黃散及硃砂之中毒事件將一再重演。

中醫藥能深入民間達數千年歷史，除國人對傳統醫學有著根深蒂固的信賴外，中藥之療效已獲証實確能醫病強身，也是重要原因。在國人服用中藥相當普遍的今日，如何防止中毒事件再次發生，為國人所關切。西醫藥物拜現代醫學科技之賜，皆有一套嚴格的品管制度，藥品的供需管道有固定規則可循。有一套動物及人體實驗來評估醫療效果的客觀方法，因此對藥物療效也做了明確的規格設計，以便利醫師開立處方，醫師病人雙方皆有受益。相形之下，中藥在藥物管理及調製上，就顯得粗糙許多。因此儘速訂定藥材或成藥中微量元素之含量標準，乃當務之急。

國內外有關藥材或成藥中微量元素之研究不多[6-13]，其原因可能有二：第一、忽略藥材中微量元素與治療疾病之關連性。當今學術界對藥材的研究焦點集中於有效成分之分離與作用機轉之探討。由於忽略了其中的微量元素，致使學術界對藥材的研究成果成為研發新藥之捷徑，而對中藥材之藥效與治病之探討，無法提供強而有力的幫助。因為微量元素的種類及含量，必然左右所謂"有效成分"的藥效而影響其治療疾病的效果。第二、微量元素之分析有其困難性。微量元素的分析能否成功，有以下二個關鍵性的因素：(一)能否有效地控制分析步驟中誤差的導入；(二)如何發展靈敏的儀器測量方

法及多元素同時分析的技術。關於第一個因素，解決之道是盡量設法降低分析過程中導進的空白值，最重要的方法是控制實驗室空氣，試藥，容器等的純淨度，以避免雜質的混入；其次是簡化實驗步驟，冀能達one-beaker process的目標。即從分解，分離，濃縮到最後的測量步驟，在原來的beaker中完成，以防止在繁複的分析過程中誤差的導入及待測樣品的損失。關於第二個因素，以光譜分析為例，重點在改進傳統的激發光源，如發展microwave plasma source, high-frequency and ultra-high frequency source, hallow-cathode excitation source等等。其他如改進detecting-device，降低background noise的設計亦可達到儀器靈敏度的目的。

對於動物性中藥的前處理及分析方法，到目前為止尚無文獻報導。微量元素分析最常見的便是原子吸收光譜儀(GFAAS)，Stoeppler等對於以GFAAS測量微量元素的缺點提出其看法，他們認為由於石墨管的一些特性會使得分析的精確度較差。利用Atomic-Fluorescence Spectroscopy(AFS)分析微量元素是一種具敏感的方法，但是由於設備的考量，並不適於眾多實驗室進行分析。Atomic-Emission Spectrometry(AES)對微量元素的分析也有其價值性，但是其分析能力仍低於GFAAS。IPC-MS是一種很好的分析方法，但是由於其價格上的考量，實在不適合用於例行的分析上。Electrochemical method對微量元素的分析也極具價值，但是主要是針對環境中微量元素的分析，對於具有較複雜基質效應的藥材樣本，則在分析的精確度上須要加以考量。另外，採用不同的前處理步驟也會導致不同的分析結果。一般在生物樣品的分析過程中，首先需將樣品消化(Digestion)，然後藉化學分離程序將待測目的元素與基質(Matrix)或干擾元素分離，最後利用高靈敏的儀器如AAS或NAA作最後的定量。文獻上對於生物樣品中各種重金屬元素含量的報導差異極大，有些甚至有相差數千倍者(14)，探究其原因，最主要可能是由於不同的分析方法，採用不同的前處理步驟而導致化學分離過程中不同程度的化學回收率，造成互相差異的結果。原子吸收光譜的前處理可分為乾式消化(Dry Digestion)與濕式消化(Wet Digestion)兩種。在微量元素的分析方面，通常優先考慮濕式消化法(15)。濕式消化法一般在低於200°C下

進行，以減少樣品的損失；另外，尚需考慮來自試劑的可能污染，亦即空白值必需徹底審查。此法有四種不同的設計，即兩種封閉式和兩種開放式。這四種都採用機械化燃燒；與NIST標準參考物質比較；全部過程都在Optimized Condition下進行，以便減少系統誤差之發現。研究結果顯示(15)封閉式的分析效果較好，因為在開放式中酸性蒸氣已揮發掉而不會影響消化，尤其是黏在試管壁的物質。但在封閉式中酸性蒸氣於整個過程都和樣品黏在一起，因此比開放式的效果好。綜合以上數種常用的分析方法，本子研究計畫將以原子吸收光譜為分析儀器，而發展出一套更具精確性、方便性及快速性的分析方法，以適合實驗室的例行分析。

本子計畫是以"動物中藥(材)微量元素(銅，汞，鎘，鉛，砷，鈷，錳)檢驗方法及規格研訂之研究"為題，擬作動物性中藥(材)中微量元素的含量測定，建立上述元素的標準分析品管控制方法。

二、研究目的

(一)、在學術上：

1、發展高靈敏及高準確之微量元素分析方法。

一位科技人員在面對微量物質的分析問題上，勢必會遭遇方法上的困難。由於分析步驟的誤差具有累積性，且誤差大小亦有隨待測物質的含量減少而呈指數遞減的特性，因此藥材的分析常易導致不準確的結果。

誤差的來源，主要是實驗室，空氣及試藥(水，酸，鹼等)中不純物，容器的吸附及溶離(desorption)等因素所導入。由上述因素導入的誤差(即系統誤差)，在一般分析上或不構成問題，但卻是構成微量分析的主要誤差根源。除了上述誤差因素的控制外，微量分析者更需於實驗方法上尋求分析步驟間最適的配合，方能獲致準確的結果。

在微量分析中影響準確結果的因素，即如上所述。因此如何避免或減少化學分離過程中誤差的導入及提高測量儀器的偵測靈敏度是本子計畫研究的重點之一。本研究將在最適當的條件下(乾淨的實驗室，高純度試藥，惰性材料容器及特殊微量技術等)，發展各種微量元素在動物性藥材中的分析方法。

2、測定動物性藥材中微量元素之種類及含量，以作為臨床上用藥的一種參考。目前國內外尚無藥材或成藥中微量元素含量的完整資料。本研究擬測定動物性中藥(材)或成藥中微量元素之種類及含量，以供國內醫藥研究之參考。

(二)、在實用上：建立國內檢驗動物性藥材中微量技術之能力。

由於微量分析技術較之一般的分析技術需要介入新的考慮因素，才能保證準確的分析結果。因此人員的訓練，技術的磨練及設備的充實，需時較長。藥材中微量元素分析方法若要在國內達到實用化，必經學習與熟練階段，否則難以真正擁有這種技術。因此本子計畫除了學術研究外，同時要建立實用的檢驗分析方法，厚植分析的能力，冀能有助於國內未來中醫藥發展的需要。

由於微量元素與疾病有密切的關係，因此未來中醫師臨床診斷，開立處方，必然需要考量藥材中所含微量元素的種類及含量，才能藥到病除。本研究將探討微量元素的最適規格，以適應未來中藥(材)用藥的趨勢。

三、採用的方法和原因：

有些中藥(材)中的重金屬含量相當高，其中Pb，Cd，Hg，As，Co，Mn等元素的毒性相當強，有害人體健康。因此檢驗並控制中藥(材)中重金屬的含量，是十分重要的工作。WHO規定短期可耐受一週攝取量為汞250(g，鉛3mg和鎘0.4mg。台灣食品衛生標準規定：蛋類Pb含量是應在2ppm以下。魚蝦類Hg含量是應在0.5ppm以下。罐頭食品類最大容許量Cu為30ppm，Hg為0.5ppm，As為1.5ppm，Pb為5.5ppm，Sn為250ppm。食用油脂類之Cu為0.4mg/kg，Hg為0.05mg/kg，As為0.1mg/kg，Pb為0.1mg/kg。飲料類As為0.2ppm，Pb為0.3ppm，Zn為5.0ppm，Cu為5.0ppm，Sn為250ppm，Sb為0.15ppm。

至於中藥(材)中之金屬含量，尚無規範標準。中藥(材)成分複雜，不易消化，樣品中重金屬之分析是否可信，前處理是主要關鍵，如果樣品未完全消化，殘存的大量有機物質將因基質效應而干擾儀器分析。而砷汞等元素，由於揮發性大，消化溫度如果太高，

也會產生低回收率，而影響分析的準確性。消化是否完全，與所使用的消化混合液之比例，以及不同的分析基質有關，本研究室與清大楊末雄教授實驗室配合研究，發現肝中的Zn分析，如果消化不完全，可能導至16%的誤差[16,17]。而植物中的分析與動物、礦物基質不同，消化完全之程度亦有所不同[18]。由於中藥(材)種類繁多，成份差異很大，而且待測元素在中藥(材)的濃度一般都很低(約為ppm以下)，因此需要尋求高靈敏度、簡便、易於實際推廣應用，需根據樣品實際狀況及不同待測元素的可靠(reliable)分析方法。

在消化方面，除了使用傳統的Sjostrand迴流式消化裝置，目前微波消化裝置也已被廣泛接受。這兩種方法在不同混合液和不同藥材中的最佳消化條件，是本研究要探討的重要課題之一。而在儀器分析方面，雖然有多種儀器，如ICP-AES、ICP-MS、NNA和GFAAS等方法可供使用，為使以後推廣應之方便起見，本研究擬採用AAS之方法。

四、完成的工作項目：

- (一)、探討阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲和龜板等動物藥材最佳之取樣方法。
- (二)、使用傳統迴流式消化探討阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲和龜板最佳之消化條件。使用之酸液包括HNO₃、HNO₃+H₂O₂、HCl，探討消化液是否沉澱，是否澄清，是否增加空白值及回收率是否正確。
- (三)、探討火焰式原子吸收光譜法測定鈷、銅及錳含量之最佳條件。
- (四)、尋求石墨爐式原子吸收光譜儀測定鉛及鎘之分析條件。
 - a. 乾燥之最佳溫度及時間
 - b. 灰化之最佳溫度及時間
 - c. 原子化之最佳溫度及時間
- (五)、建立氫化法原子吸收光譜法測定砷之分析條件。

(六)、建立冷蒸氣原子吸收光譜法測定汞之分析條件。

(七)、建立動物性中藥中鉛、鎘、鈷、砷、汞、銅及錳分析之 QA/QC 系統：

- a. 干擾效應
- b. 基質效應
- c. 精密度
- d. 準確性 (使用中國出品之 SRM)
- e. 回收率

動物性藥材有一千五百多種，不可能也不需以每一種各別建立分析方法。我們選擇其中的五種當做分析微量元素之基質，如果分析方法可同時應用於此五種藥材之分析，大致上應可應用於其他動物性藥材之分析，唯在方法之引用上，仍須事先查驗。

貳、材料與方法

一、儀器裝置

- 1、原子吸收光譜儀 (Perkin-Elmer, Mode 5100PC atomic absorption spectrometer)
- 2、石墨爐式原子吸收光譜儀 (GFAAS) Perkin-Elmer 5100ZL Zeeman Furnace Module
- 3、流動注入分析系統 (Perkin-Elmer, FIAS-400 flow injection system)
- 4、AS-90 型自動取樣器 (Perkin-Elmer, AS-90 autosampler)
- 5、As-70 型自動取樣器 (Perkin-Elmer As-70 autosampler)
- 6、EDL II 電源供應器 (Perkin-Elmer, EDL II power supply)
- 7、電腦 (Digital DEC 325sxLP)
- 8、控制軟體 (Perkin Elmer controlling software)
- 9、印表機 (EPSON LQ-570C)
- 10、高純氬氣 (Ar)
- 11、高純氮氣 (N₂)
- 12、高純乙炔 (C₂H₂)
- 13、汞無極放電燈管 (Perkin-Elmer, Mercury electrodeless discharge)

- lamp)
- 14、鎘無極放電燈管 (Perkin-Elmer, Cadmium electrodeless discharge lamp)
 - 15、砷無極放電燈管 (Perkin-Elmer, arsenic electrodeless discharge lamp)
 - 16、鉛燈管 (Perkin-Elmer, Lead Hollow Cathode Lamp)
 - 17、銅燈管 (Perkin-Elmer, Copper Hollow Cathode Lamp)
 - 18、鈷燈管 (Perkin-Elmer, Cobalt Hollow Cathode Lamp)
 - 19、錳燈管 (Perkin-Elmer, Manganese Hollow Cathode Lamp)
 - 20、T形石英管 (quartz cell)
 - 21、液氣分離膜 (Schleicher & Schuell, 1.0 μ m)
 - 22、攪拌器 (Scientific industries, Vortex-2 genie)
 - 23、Pyrex 量瓶 (50ml, A級)
 - 24、50ml和100ml PP廣口塑膠瓶
 - 25、pp塑膠小杯
 - 26、10ml pp塑膠離心管。
 - 27、六孔式乾式消化爐 (Channel-KJ6型)
 - 28、Sjostrand氏迴流消化裝置 (含125ml平底燒瓶、分液漏斗、冷凝管、冂形收集器)
 - 29、恆溫乾浴槽 (Thermolyne Dry-Bath)
 - 30、中藥粉碎機 (30000rpm)
 - 31、蒸餾水製造機 (Barnstead, Mega-pure system MP-3A)
 - 32、超純水製造機 (Barnstead, Nano-pure ultrapure water system , 18 M Ω -cm 以上)
 - 33、微量天平 (Qhaus, E400D 精秤刻度為 0.001g)
 - 34、微量吸量管 (Ependorff, Micropipette)
 - 35、排煙櫃 (High Ten, Hood)
 - 36、無菌無塵操作台 (High Ten, Clean Bench , class100)
 - 37、冰箱 (White-Westinghouse, Frost free)
 - 38、烘箱 (Kwang Shen, Drying oven)
 - 39、25ml試管 (Kimble)

二、試劑與樣品

- 1、鉛標準溶液(Merck, Lead standard solution, 1000 mg/L)
- 2、鎘標準溶液(Merck, Cadmium standard solution, 1000 mg/L)
- 3、砷標準溶液(Merck, Arsenic (V) standard solution, 1000 mg/L)
- 4、汞標準溶液(Merck, Mercury standard solution, 1000 mg/L)
- 5、銅標準溶液(Merck, Copper standard solution, 1000 mg/L)
- 6、鈷標準溶液(Merck, Cobalt standard solution, 1000 mg/L)
- 7、錳標準溶液(Merck, Manganese standard solution, 1000 mg/L)
- 8、超純濃鹽酸(Merck, Hydrochloric acid (HCl) 30%, suprapure)
- 9、超純濃硝酸(Merck, Nitric acid (HNO₃) 65%, suprapure)
- 10、濃硝酸(Merck, Nitric acid (HNO₃) 65%, GR)
- 11、H₂O₂ (30%, GR, Merck)
- 12、NH₄H₂PO₄(Merck, suprapure)
- 13、氫氧化鈉(Merck, Sodium hydroxide pellete (NaOH), GR)
- 14、硼氫化鈉(Merck, Sodium borohydride (NaBH₄), GR)
- 15、L-cysteine (Merck, for Biochemistr)
- 16、KI (Merck, suprapur)
- 17、L-ascorbic acid (Sigma)
- 18、抗發泡劑 (Perkin-Elmer, silicone antifoam agent)
- 19、過錳酸鉀(Merck, Potassium permanganate (KMnO₄), GR)
- 20、去離子水：先經過濾及兩階段石英蒸餾裝置蒸餾，之後再經由混床離子交換樹脂處理之超純水（電阻 ≥ 18 megaohm-cm）。
- 21、貽貝標準樣品（GBW08517，中國科學院生態環境研究中心（北京市）、國家海洋局第二海洋研究所（杭州市），中國），規格如（表一）。
- 22、潞黨蔘標準樣品（GBW09501，中國）
- 23、海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯：由中國醫藥學院統一採購鑑定，其規格如（表2）所示。
- 24、海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及貽貝標準樣品消化液。

三、樣品前處理

（一）取樣方法

- 1、阿膠為黑褐色塊狀物，長寬高分別為 $9.1\text{cm} \times 3.8\text{cm} \times 1.3\text{cm}$ ，上有紅漆寫山東阿膠，為中國山東省東阿阿膠（集團）股份有限公司出品。先敲碎半塊，將其磨成粉狀，然後放到 60°C 烘箱乾燥48小時後取出一部分消化。
- 2、蛤蚧為長約 30cm 之蜥蜴，將整隻磨成粉狀，然後放到 60°C 烘箱乾燥48小時後取出一部分消化。
- 3、海馬為剖半乾燥處理過，乾燥長度約 $10\sim 13$ 公分，呈捲曲狀，用真空充氮氣包裝，每半隻重約 $1\sim 1.5\text{g}$ ，放到 60°C 烘箱乾燥48小時後，整隻稱重後放進去消化。
- 4、鱉甲與龜板皆為扁平塊狀骨骼，先磨碎後，再放到 60°C 烘箱乾燥48小時後，取出一部分消化。

（二）試樣分解方法

- 1、傳統消化法：先稱取樣品約 0.5 克置於Pyrex量瓶（ 50ml , A級）中，使用之酸液包括(1) HNO_3 (2) $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ (3) HCl ，然後放在恆溫乾浴槽加熱 110°C ，探討加熱時間，消化液是否沉澱，是否澄清，是否增加空白值及回收率是否正確。

A組：加入 2ml 濃硝酸。

B組：加入 2ml 濃硝酸及 2ml H_2O_2 。

C組：加入 2ml 濃鹽酸。

待消化完後靜置至冷卻，加去離子水至 50ml ，然後放到 50ml pp塑膠瓶內儲存。

- 2、Sjostrand氏迴流消化：先稱取樣品 0.5 克（海馬用半隻）置於消化瓶中，加入 3ml 之 HNO_3 ，靜置1小時，然後用Sjostrand氏迴流消化三循環。每次循環包括：加熱迴流 20min ，關上分液漏斗，當消化液將蒸乾時關閉電源，讓消化液冷卻 40min 以後，打開分液漏斗讓消化液流到平底燒瓶。電熱器的功率應調在 $4/6$ 位置。

待消化完後靜置至冷卻，加去離子水至 50ml ，用分液漏斗的閥門濾掉固體及雜質，然後放到 50ml pp塑膠瓶內儲存。

四、石墨爐式原子吸收光譜法測定鎘、鉛的方法

（一）校正曲線製備：

1、Cd：取1000ppm之Cd貯存液1ml，稀釋至1L，即成1ppm之標準溶液。再稀釋成0.5、1、2ppb之標準溶液。每天泡製一次。

2、Pb：取1000ppm之Pb貯存液1ml，稀釋至1L，即成1ppm之標準溶液。再稀釋成10、20、40ppb之標準溶液。每天泡製一次。

(二) 樣品製備：

取消化液稀釋至適當倍率測定，條件參(表3)

(三) 分析條件：

Cd之GFAAS儀器條件(表4)所示，溫度方程如(表5、6、7)所示。

Pb之GFAAS儀器條件(表4)所示，溫度方程如(表8)所示。

五、流動注入式氫化法原子吸收光譜法測砷的方法

(一) 試劑製備：

1、L-cysteine solution (10%, m/v)：10g粉狀L-cysteine溶在100ml, 0.03 mol l⁻¹之HCl，本試劑可穩定存在一週。

2、NaBH₄ solution (0.5%, m/v)：5gNaBH₄和兩片NaOH溶在1L超純水中，加入1ml抗發泡劑，然後充分振盪混勻。

3、HCl carrier solution (0.1%, m/v)：1ml HCl稀釋至1L。

4、KI-ascorbic acid solution (5%, m/v each)：5g KI和5g ascorbic溶在100ml超純水。

5、NaOH中和液(0.62M)：2.48g NaOH加超純水稀釋至100mL。

(二) 校正曲線製備：

將1ml之L-cysteine solution放在10ml的pp塑膠管內，然後加入1ml的0ppb、50ppb、100ppb及150ppb的As⁵⁺溶液，然後加8ml超純水，輕微震盪後，即成5、10、15ppb之As校正液。靜置1小時後測定。

(三) 樣品製備：

將1ml之L-cysteine solution放在10ml的pp塑膠管內，然後加入1ml的中藥消化液，及0.2ml的NaOH中和液，再加入7.8ml超純水，

靜置1小時後測定。

(四) 分析程序：

儀器條件如(表9)所示。石英管置於AAS之光徑上，調整氣體流速至60ml/min，並用電熱器加溫T形石英管至900°C，調整T形石英管座至最佳位置，裝置上攜帶液(carrier solution)、還原劑(NaBH₄ solution)、液氣分離膜及全套管路，然後設定FIAS-400之方程式(表10)，然後開始操作。

六、流動注入式冷蒸氣原子吸收光譜法測汞的方法

(一) 試劑製備：

- 1、超純鹽酸溶液(HCl 3%)：使用於稀釋樣品及充當流動注入分析系統的攜帶液。於1000mL定量瓶中，加去離子水半滿，再加入30mL超純濃鹽酸，充分混合後，加去離子水至1000mL刻度。
- 2、氫氧化鈉溶液(NaOH 0.05%)：使用於泡製硼氫化鈉溶液。於1000mL定量瓶中，加去離子水半滿，再秤取0.5g NaOH，充分混合後，加去離子水至刻度。
- 3、硼氫化鈉溶液(NaBH₄ 0.2%, w/v in 0.05% NaOH)：偵測中藥消化液總汞量的還原劑。秤取2g NaBH₄後，加入1000 mL 0.05% NaOH，使用前加入10mL的抗發泡劑，充分混合。
- 4、過錳酸鉀溶液(KMnO₄ 5%, w/v)：穩定樣品的冷消化氧化劑。秤取25g KMnO₄，加入去離子水500mL，充分混合後，於室溫以棕色瓶或鋁箔包裹的瓶子儲存。
- 5、超純濃硝酸溶液(HNO₃ 6%)：使用於稀釋樣品及充當流動注入分析系統的攜帶液。於100mL定量瓶中，加去離子水半滿，再加入6mL超純濃硝酸，充分混合後，加去離子水至100mL刻度。

(二) 校正曲線製備：

取1000ppm之Hg貯存液1ml，稀釋至1L，即成1ppm之標準溶液。再稀釋成1、3、5 ppb之標準溶液，再加入3滴過錳酸鉀溶液(KMnO₄ 5%, w/v)，每天泡製一次。

(三) 樣品製備：

取10 ml之樣品消化液放在10ml的pp塑膠管內，然後加入3滴過錳酸鉀溶液(KMnO₄ 5%, w/v)，震盪後立刻測定。

(四) 分析程序：

儀器分析條件如(表11)所示。石英管置於AAS之光徑上，調整氣體流速至130ml/min，並用電熱器加溫T形石英管至100°C，調整T形石英管座至最佳位置，裝置上攜動液(carrier solution)、還原劑(NaBH₄ solution)、液氣分離膜及全套管路，然後設定FIAS-400之方程式(表12)，然後開始操作。

七、火燄式原子吸收光譜儀測銅、鈷、錳的方法

(一) 校正曲線製備：

- 1、Cu：取1000ppm之Cu貯存液0.1、0.3、0.5ml，稀釋至100mL，即成1、3、5ppm之標準溶液。每天泡製一次。
- 2、Co：取1000ppm之Cu貯存液0.1、0.3、0.5ml，稀釋至100mL，即成1、3、5ppm之標準溶液。每天泡製一次。
- 3、Mn：取1000ppm之Mn0.05、0.15、0.25ml，稀釋至100mL，即成0.5、1.5、2.5ppm之標準溶液。每天泡製一次。

(二) 樣品製備：

因取消化液直接測定，故樣品不須製備，若濃度太高，稀釋至適當濃度即可。

(三) 分析條件：

銅、鈷、錳儀器條件如(表13)所示。

八、分析驗證方法

我們用以下驗證程序來看迴流消化液和所發展的條件是否適合做動物性中藥中As、Cd、Co、Cu、Hg、Mn、Pb測定之用：

(一)、檢量線驗證內容及標準：

- 1、檢量線的標準品至少需由兩個不同的儲備液(Stock Solution)配製。
- 2、至少做六條檢量線，必須不同天。其驗收標準為所有r值均需 > 0.995 ，最低濃度之百分相對偏差(% RPD)需 $\leq 20\%$ ，其

它都需 $\leq 15\%$ 。

- 3、同日變異係數，做檢量線之最高與最低濃度，每個濃度最少做3個樣本。其驗收標準為 $\% RSD$ (即 $\% CV$)，最低濃度應 $\leq 20\%$ ，最高濃度應 $\leq 10\%$ 。

檢量線標準品分析最好含內標物，其濃度之儀器感應接近檢量線中段之感應讀數。

(二)、準確性驗證內容及標準：

若有驗證級標準品(CRM)，或是國際間比對之參考之標準品(SRM)，可以研發之方法做準確性測試。其驗證標準為 $\% RE \leq 15\%$ 。

(三)、精密度驗證內容及標準：

製備檢量線高低濃度各一，Within-run: 同一天內連續測六次，Between-run: 每天測一次，連續測五天。其 $CV\%$ 必須 $< 20\%$ 為合格。

(四)、回收率與基質效應驗證內容及標準：

- 1、以含基質之五點檢量線來評估變異係數(STDs in matrix 三重複測定)。其驗證標準為 $\% CV$ 需 $< 20\%$ 。
- 2、回收率： $STDs \text{ in matrix} / \text{calibration curve } STDs \text{ in solvent} \times 100\%$ 。其標準為回收率之最高值與最低值之間相差需 $< 15\%$ 。

(五)、偵測極限驗證內容及標準：

分析空白溶液6個，求儀器讀數之 $X \pm SD$ 。

- 1、LOD為相當於 $X_0 + 3SD$ 儀器讀數之濃度。
- 2、最低可量化極限：即檢量線最低點，其 $\% RPD$ 須 $\leq \pm 20$ ， $\% RSD$ 須 $\leq 20\%$ 。

(六)、樣品偵測值驗證內容及標準：

必須等檢量線及品管樣品，兩個濃度各一個，都符合所設之標準時，才可分析檢體。

- 1、檢體之5~10%必須重複做三次分析，其驗證標準為 $\% CV$ 須 20%
- 2、每日以檢量線之兩點查核機器的穩定度，若 $\% RE > 15\%$ 則整個檢量線要重新分析。

參、結果

一、取樣

取海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲及阿膠約75克(2兩)，放入高速粉碎機打粉，每次操作30秒，若藥材不易粉碎，則可多操作幾次，但每次須間隔散熱時間五分鐘以上，否則粉碎機產生的高溫將導致砷、汞等元素的揮發。要用高速粉碎機打粉的樣品，必須先充分乾燥，才容易被打成粉狀。打粉後，阿膠、龜板與鱉甲呈粉末狀；海馬則成細肉絲且結成小球狀；蛤蚧粉碎後和海馬相似，但因其尾部組織內含有大量的油狀脂肪，故結球的情況更加嚴重，所幸將其放入烘箱，在60℃乾燥48小時後，油性漸低，雖然如此，取樣並不容易均勻。因為蛤蚧的藥用部位在尾巴，所以也可以整根切斷稱重後，放入消化瓶分解；而剖半海馬重約1~1.5g，也可以直接放入消化。

二、消化

由於考量昂貴的消化設備在各實驗室並不普及，故傳統消化法在中藥微量元素的測定有其實用之處。我們採用較溫和的平板加熱法和較激烈的Sjostrand氏迴流式消化法來消化分解動物性樣品。

平板加熱法是將樣品加酸或混合酸後，直接放在熱盤上加溫，讓樣品被酸分解掉的方法。但由於加熱時酸會蒸發，造成酸量損耗，經常要再補充，且消化液處於未密閉的狀態，所以溫度不能調太高。本法屬於較溫和的消化方式，對於樣品的分解並不澈底，且須要用掉大量的酸液。本法消化動物性樣品時會有大量泡沫產生，所以要用較大的容器才不會造成消化液溢出的危險。

我們試過用25ml試管來做消化的容器，結果令人不滿意，因為它只能用0.1g的樣品量，對中藥取樣的誤差會較大，且消化產生的泡沫會黏附在管壁上，造成消化不均勻的結果。

為減少酸液散失，且讓泡沫不會溢出，我們使用50ml的量瓶來當消化瓶；因其具有長頸，因此蒸發上去的酸會產生迴流，所以能用較高的溫度(110℃)消化酸也不易流失。我們使用

(A)HNO₃(B)HNO₃+H₂O₂(C)HCl三組酸液來探討消化液是否沉澱，是否澄清，是否增加空白值及回收率是否正確。

A組：加入2 ml濃硝酸，以110℃消化7小時；消化時間之決定為消化液不再有褐色煙產生及消化液不再變化之最短時間。阿膠、蛤蚧及補中益氣湯只須5小時便可消化完成，而海馬、龜板、鱉甲須消化7小時。其消化液顏色呈淡黃色及黃綠色，沒有沉澱物，海馬、蛤蚧及阿膠有少量懸浮物產生，詳見（表14）。待消化完後，加去離子水至50 ml，取出此稀釋液用火燄式原子吸收光譜儀測定。其干擾效應可用五點三重複測定之校正曲線與標準添加曲線之平行程度評估，從（表15）可見所有樣品的標準添加曲線與校正曲線斜率相除後，最大為105.79%，最小為95.10%，表示其干擾效應很小。

添加1ppm之Cu、Co、Mn後連續測定六次看其精密度（表16），Cu的C.V.值從1.14%~ 0.00%；Co從1.37%~ 0.00%；Mn從0.79%~ 0.53%。Cu、Co、Mn的C.V.值皆小於1.37%，表示分析之精密度非常高。

消化液添加1ppm之Cu、Co、Mn後測其回收率（表17），銅回收率最大為111.70%±1.06%，最小為104.26%±0.00%；鈷回收率最大為115.60%±0.00%，最小為104.06%±1.56%；錳回收率最大為107.68%±0.72%，最小為102.90%±0.87%。從以上述數據可知，除了蛤蚧消化液的Cu、Co回收率分別為111.70%和115.60%，大於10%之外，其它都很好。

B組：加入2 ml濃硝酸，以110℃消化7小時，然後加入1 ml過氧化氫，過5分鐘後再加入1 ml過氧化氫消化5小時。本組消化液顏色呈無色或極淡黃色（表18），澄清度最高，海馬及補中益氣湯有白小顆粒沉澱，其它沒有沉澱物產生；阿膠及補中益氣湯有少量懸浮物產生。消化液添加1ppm之Cu、Co、Mn後測其回收率（表19），銅回收率最大為111.90%±0.00%，最小為98.21%±1.02%；鈷回收率最大為133.35%±3.51%，最小為123.46%；錳回收率最大為102.02%±0.71%，最小為84.33%±0.71%。從以上述數據可知，Co回收率全體偏高了約30%；Cu的海馬和鱉甲偏高約10%。本組雖然看似消化效果最佳，但因其回收率不佳，所以本組消化液不宜做中

藥中Cu、Co和Mn測定之用。

C組：加入2ml濃鹽酸，以110°C消化7小時。本組消化效果非常差，全體皆有大量懸浮物、大量沉澱物，顏色呈黑色（表20），無澄清度可言，可說是完全不消化，所以無須再測定其回收率、精密度及基質效應。

濃硫酸因會和鉛、汞等產生硫酸鉛、硫酸汞等沉澱，將影響日後之分析準確度，故不予採用。過氯酸因其有爆炸之危險，非不得以盡量不要用。而氫氟酸因會腐蝕玻璃，一般使用在礦物方面的消化。

Sjostrand氏迴流式消化法屬密閉式的、激烈的消化裝置。以0.5g動物性樣品配3.0ml硝酸的比例，將動物性樣品迴流消化三次，其耗時約4hr，是這三種消化法中最省時的。消化後幾乎無懸浮物、沉澱物的產生，澄清度相當高，顏色呈淡黃色到無色（表21）。樣品冷卻後會有白色的油狀物浮在表面，因其幾乎不含重金屬，所以用分液漏斗的閥門就可把白色的油狀固體和液體分離。

三、分析方法建立

（一）石墨爐式原子吸收光譜儀（GFAAS）測定動物性中藥鎘含量之方法建立

對FAAS而言，檢體所含基質對元素測定效應很小。但對GFAAS而言，每一類型的基質皆須重新考量其各別因子。以下乃本研究所尋求之最佳條件和結果：

1、乾燥條件(drying conditions)

乾燥步驟之目的在將檢體中低沸點液體加以蒸發。乾燥溫度應依溶劑或固體試樣中之任何液體成份之沸點而加以選擇。通常所選溫度比溶劑沸點稍高。對稀水溶液而言，一般溫度可選在100~125°C；乾燥時間依檢體體積而定，20ul水溶液只需20sec即已足夠。檢體所含固體溶質越多，乾燥所需溫度會較高，乾燥所需時間將較長。本研究用牙科鏡觀察石墨管中之中藥消化液發現，以110°C，ramp 5 sec，hold 20 sec和130°C，ramp 5 sec，hold 40 sec可充分乾燥中藥消化液；其判定法為：不會再有水蒸氣蒸發到牙科鏡上。

2、最適原子化條件 (atomization conditions)

原子化溫度為元素化學形式或基質(matrix)揮發性(volatility)之函數。起初GFAAS條件如下設定：

- (1) 於110°C，ramp 5 sec，hold 40 sec和130°C，ramp 5 sec，hold 40 sec。
- (2) 於700°C下炭化ramp 5 sec hold 20 sec。
- (3) 於1000~2300°C下原子化3 sec。
- (4) 於2400°C下清除ramp 1 sec hold 2 sec。
- (5) gas(Ar) flow設在250 ml/min。
- (6) NH₄H₂PO₄ 200ug/5ul

標準溶依原子化後，即將原子化波峰(Peak)高度測出。若原子化訊號於原子化過程終了前尚未降至基線(base line)，可使用2400°C~2550°C以去除GFAAS中尚未蒸發的金屬。基線乃由GFAAS未加檢體測定而得。所得原子化訊號與原子化溫度圖如(圖1)所示。增高原子化溫度至1100°C可使訊號升高達一平臺，於1200°C以上時開始下降，此後再增高溫，吸光度亦不增反減。最適原子化溫度即是產生最高吸光度之最低溫度。由(圖1、2)可知，最適原子化溫度應為1200°C。

基質複雜之中藥阿膠、海馬也使用相同之過程，其原子化溫度為1300°C，在此溫度下，水溶液雖然訊號強度稍有下降，但仍與阿膠消化液之訊號強度相近，於是本研究將其定於1300°C。而使用基質修飾劑在測定蛤蚧、鱉甲與龜板消化液時會產生高背景值(圖3)，故不使用基質修飾劑。鱉甲在1200°C就可完全原子化(圖10)，而蛤蚧、鱉甲與龜板須用1450°C方能完全原子化。

原子化時間通常選擇儘量短，但仍以能完成原子化過程為要。一般是以記錄器追縱原子化波峰回至基線之時間。基線亦由GFAAS中未加檢體所測得。為使原子化能完全，常將原子化時間加上數秒。若原子化時間太短，尚有部份元素殘留於GFAAS中，將產生很大之誤差。原子化時間太長，石墨管壽命將大為縮短，本研究之最適原子化時間定為3 sec。

3、最適炭化條件 (ashing conditions)

炭化步驟目的在將檢體所含基質中，比所欲分析元素化合物容易蒸發之任何成份，於原子化前消除，以減低寬帶吸收(broad band absorption)干擾之可能性。如(圖1)所示，標準Cd水溶液在500~700°C下，只需ramp 10 sec，hold 20 sec即已足夠。但對中藥試樣，炭化因子會有所不同。

在測中藥試樣Cd之最適炭化溫度和時間時，通常需考慮下列兩個衝突之目標：

- (1) 使用足夠長的炭化時間和足夠高的炭化溫度，以將任何由基質產生之干擾或煙(smoke)儘可能加以蒸發。
- (2) 炭化時間儘可能短，炭化溫度儘可能低，以確保炭化過程中，所欲分析之元素不致產生蒸發而漏失。

因此，中藥試樣阿膠和海馬Cd最佳炭化溫度和時間之獲得很重要。水溶液炭化溫度之選擇與上述原子化溫度很相似。最適原子化與乾燥因子如前設定，炭化時間定為20 sec。使用體積仍為20 ul。炭化溫度每次升高100°C。其炭化溫度與訊號圖如(圖1、4)所示。從500°C開始，到700°C為止，吸光度固定，然後迅速下降。亦即最高炭化溫度為700°C。但使用基質修飾劑在測定蛤蚧、鱉甲與龜板消化液時會產生高背景值(圖3、5)，故不使用基質修飾劑。標準Cd水溶液在350~450°C時，吸光度固定，然後迅速下降(圖6、7)，所以測定鱉甲、蛤蚧與龜板用400°C灰化最為適當。

4、標準添加法 (standard addition method)

測定阿膠和海馬的最佳溫度程式如(表5)所示，並須伴隨使用200ug NH₄H₂PO₄基質修飾劑；標準添加法結果如(圖8、9)所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣阿膠、海馬Cd之分析基質效應可完全消除。測定鱉甲的最佳溫度程式如(表6)所示，不須使用基質修飾劑，標準添加法結果如(圖11)所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣鱉甲Cd之分析基質效應可完全消除。測定蛤蚧和龜板最佳的溫度程式如(表7)所示，不須使用基質修飾劑；標準添加法結果如(圖12、13)所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣阿膠、海馬Cd之分析基質效應可完全消除。本溫度程式亦可用於阿膠(圖14)，但海馬並

不適用 (圖 15)。

5、偵測極限 (detection limit)

當偵測極限被定義成 blank 連測六次的 3 倍 σ 時，Cd 之偵測極限為 0.072ppb。

6、精密度 (precision)

本研究之精密度 (溫度程式用 (表 7)) 以變異性表示，0.5ug/L 之 intra-assay(n=6) 和 inter-assay(n=5) 之 CV 值分別為 1.64% 和 7.27%，2.0ug/L 之 intra-assay(n=6) 和 inter-assay(n=5) 之 CV 值分別為 1.02% 和 2.63%。

7、準確性 (accuracy)

為確定分析之準確性，乃以貽貝參考樣品(GBW08571)以 GFAAS 分析。結果 Cd 為 4.35 ± 0.05 ppb，與貽貝參考樣品確定值 4.5 ± 0.3 比較，其相對誤差為 3.33%。

8、中藥試樣 Cd 含量分析

本研究共分析五種中藥試樣，每種有五罐消化液，其中阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板分別含鎘 10.34 ± 1.22 ug/kg、 36.27 ± 4.90 ug/kg、 125.72 ± 26.32 ug/kg、 19.66 ± 7.94 ug/kg 和 14.13 ± 4.12 ug/kg，最高的是海馬達 125.72 ± 26.32 ug/kg，最低的阿膠只有 10.34 ± 1.22 ug/kg。

(二) 石墨爐式原子吸收光譜儀測定鉛之方法建立

1、乾燥條件

因乾燥條件並不隨待測元素不同而有所變動，請參照鎘測定之乾燥條件。

2、最適原子化條件

原子化溫度為元素化學形式或基質(matrix)揮發性(volatility)之函數。起初 GFAAS 條件如下設定：

- (1) 於 110°C ，ramp 20 sec，hold 40 sec 和 130°C ，ramp 5 sec，hold 20 sec。

- (2) 於800°C下炭化ramp 10 sec hold 20 sec。
- (3) 於1400°C下原子化5 sec。
- (4) 於2400°C下清除ramp 1 sec hold 2 sec。
- (5) gas(Ar) flow設在250 ml/ min。
- (6) NH₄H₂PO₄ 200ug/5ul

標準溶依原子化後，即將原子化波峰(Peak)高度測出。若原子化訊號於原子化過程終了前尚未降至基線(base line)，可使用2400°C~2550°C以去除GFAAS中尚未蒸發的金屬。基線乃由GFAAS未加檢體測定而得。所得原子化訊號與原子化溫度圖如(圖16)所示。增高原子化溫度至1200°C可使訊號升高達一平臺，於1400°C以上時開始下降，此後再增高溫，吸光度亦不增反減。最適原子化溫度即是產生最高吸光度之最低溫度。由(圖16、17)可知，最適原子化溫度應為1400°C。

基質複雜之中藥阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲與龜板也使用相同之過程，其原子化溫度為1600°C，在此溫度下，水溶液雖然訊號強度稍有下降，但仍與阿膠消化液之訊號強度相近，於是本研究將其定於1600°C。

原子化時間通常選擇儘量短，但仍以能完成原子化過程為要。一般是以記錄器追縱原子化波峰回至基線之時間。基線亦由GFAAS中未加檢體所測得。為使原子化能完全，常將原子化時間加上數秒。若原子化時間太短，尚有部份元素殘留於GFAAS中，將產生很大之誤差。原子化時間太長，石墨管壽命將大為縮短，本研究之最適原子化時間定為5 sec。

3、最適炭化條件

炭化步驟目的在將檢體所含基質中，比所欲分析元素化合物容易蒸發之任何成份，於原子化前消除，以減低寬帶吸收(broad band absorption)干擾之可能性。如(圖16、18)所示，標準Pb水溶液在600~800°C下，只需ramp 10 sec，hold 20 sec即已足夠。但對中藥試樣，炭化因子會有所不同。

在測中藥試樣Pb之最適炭化溫度和時間時，通常需考慮下列兩個衝突之目標：

- (1) 使用足夠長的炭化時間和足夠高的炭化溫度，以將任何由基質產生之干擾或煙(smoke)儘可能加以蒸發。
- (2) 炭化時間儘可能短，炭化溫度儘可能低，以確保炭化過程中，所欲分析之元素不致產生蒸發而漏失。

因此，中藥試樣阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲與龜板Pb最佳炭化溫度和時間之獲得很重要。水溶液炭化溫度之選擇與上述原子化溫度很相似。最適原子化與乾燥因子如前設定，炭化溫度在800°C下，ramp 10 sec，hold 20 sec延長為30 sec可讓背景值下降，但不影響原子訊號強度，故800°C下，ramp 10 sec，hold 30 sec為最為適當之炭化條件。

4、標準添加法

中藥阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板與貽貝標準品Pb測定之溫度程式如(表8)所示，並須伴隨使用200ug NH₄H₂PO₄基質修飾劑；標準添加法結果如(圖19-24)所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板之分析基質效應幾乎可完全消除。

5、偵測極限

當偵測極限被定義成blank連測六次的3倍 σ 時，Pb之偵測極限為0.471ppb。

6、精密度

本研究之精密度以變異性表示，10ug/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為1.64%和2.94%，40ug/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為4.65%和5.49%。

7、準確性

為確定分析之準確性，乃以貽貝參考樣品(GBW08571)以GFAAS分析。結果Pb為1.73±0.02ppb，與貽貝參考樣品確定值1.96±0.05比較，其相對誤差為11.8%。

8、中藥試樣Pb含量分析

本研究共分析五種中藥試樣，每種有五罐消化液，其中阿膠、

蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板分別含Pb $108.90 \pm 16.45 \text{ug/kg}$ 、 $345.39 \pm 16.45 \text{ug/kg}$ 、 $1019.74 \pm 32.89 \text{ug/kg}$ 、 $526.32 \pm 18.94 \text{ug/kg}$ 和 $641.45 \pm 49.34 \text{ug/kg}$ ，最高的是海馬達 $1019.74 \pm 32.89 \text{ug/kg}$ ，最低的阿膠也有 $108.90 \pm 16.45 \text{ug/kg}$ 。

(三) 流動注入式氫化法原子吸收光譜法測定砷之方法建立

1、酸度(acidity)

溶液之酸度對氫化法原子吸收光譜法測定砷是很重要的。將NaBH₄固定在0.5% (m/v)，HCl在0.001mol/L時，砷會激烈地還原；HCl在0.5mol/L時，敏感度會開始下降，但仍有90%的回收率。最佳的回收率發生在HCl 0.03 mol/L。

2、固定0.03 mol/L的HCl和0.5% NaBH₄，As^{III}和As^V的回收率不論用peak高度或peak面積計算都沒有差別，顯示所有的As^V被還原成As(III)-L-cysteine complex。但MMA和DMA的回收率只有80%和70%，用peak面積計算則有96%和95%，故以使用peak面積計算為宜。

3、試劑流速與反應時間

Pump 2用120rpm和60rpm測試可知，流速可影響反應時間和氣體殘留時間。在氣液分離方面，用60rpm反應時間35秒可完全反應完畢。而120rpm會將砷的氫化物打入廢液裡，造成peak不穩定，甚至無法測得。故Pump 2用60rpm反應時間35秒可獲得最佳結果。

4、NaBH₄量的影響

以0.2%、0.4%、0.8%的NaBH₄在0.03mole/l HCl pump 60 rpm；在0.8%時recovery雖有上升，但考慮泡沫和管線會阻塞的問題，不宜用0.8% NaBH₄。0.5%在本工作裡是最好的，因為它的回收率對四種砷化物都很高，且反應平順，和氣液分離膜泛濫的程度最低，若用KI-Vit. C當前還原劑，MMA回收率大於95%，而DMA回收率小於10%。

5、NaOH添加量

由於測定之環境酸度會影響As之回收率，我們並不知道在消化過程有多少酸被損耗掉，故添加不等量的NaOH來觀察As的回收率。以0.62M之NaOH 0~1.0 ml添加在阿膠消化液中，從（圖25）中可知，添加0.1~0.3 ml NaOH可得最高的回收量，因此我們採添加0.2ml NaOH做最適之添加量。

6、標準添加法

中藥阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板與貽貝標準品As測定之儀器條件（表9）與FIAS程式如（表10）所示，標準添加法結果如（圖26-30）所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板之分析基質效應幾乎可完全消除。

7、偵測極限

當偵測極限被定義成blank連測六次的3倍 σ 時，As之偵測極限為0.105ppb。

8、精密度

本研究之精密度以變異性表示，3 $\mu\text{g/L}$ 之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為6.43%和6.27%，15 $\mu\text{g/L}$ 之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為2.73%和4.18%。

9、準確性

為確定分析之準確性，乃以貽貝參考樣品(GBW08571)以FIGHAAS分析。由FIAAS所得結果為 $5.82 \pm 0.41 \mu\text{g/g}$ ，與貽貝參考樣品確定值 $6.1 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ 比較，其%RE僅4.59%，表示準確性很高。

10、中藥試樣As含量分析

本研究共分析五種中藥試樣，每種有五罐消化液，其中阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板分別含As $376.33 \pm 75.22 \mu\text{g/kg}$ 、 $874.00 \pm 80.85 \mu\text{g/kg}$ 、 $920.66 \pm 145.07 \mu\text{g/kg}$ 、 $264.50 \pm 44.07 \mu\text{g/kg}$ 和 $361.50 \pm 52.03 \mu\text{g/kg}$ 。

（四）流動注入式冷蒸氣原子吸收光譜法測定汞之方法建立

1、酸度

溶液之酸度會對吸光度產生影響，吸光度隨酸度增加而增加，其最大吸光度在1.5% HCl以上。

2、NaBH₄量的影響

汞的吸收值從NaBH₄ 0%到0.2%皆在爬升，在0.2%以上時，即使用更高濃度也不會提高汞的吸收值，故0.2%為最佳濃度。

3、標準添加法

中藥阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板與貽貝標準品Hg測定之儀器條件（表11）與FIAS程式如（表12）所示，標準添加法結果如（圖31-35）所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板之分析基質效應幾乎可完全消除。

4、偵測極限

當偵測極限被定義成blank連測六次的3倍 σ 時，Hg之偵測極限為0.210ppb。

5、精密度

本研究之精密度（FIAS程式用（表Hg-1））以變異性表示，1ug/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為8.25%和9.59%，5ug/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為2.09%和3.82%。

6、準確性

為確定分析之準確性，乃以貽貝參考樣品(GBW08571)以FIAAS分析。由FICVAAS所得結果為 0.0065 ± 0.003 ug/g，與貽貝參考樣品確定值 0.067 ± 0.004 ug/g十分符合，其相對誤差僅2.29%。

8、中藥試樣Hg含量分析

本研究共分析五種中藥試樣，每種有五罐消化液，其中阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板分別含Hg 570.37 ± 550.15 ug/kg、 1129.58 ± 31.03 ug/kg、 53.36 ± 10.43 ug/kg、 12.83 ± 4.49 ug/kg和 19.74 ± 4.23 ug/kg。

（五）火燄式原子吸收光譜儀測定銅、鈷、錳之方法建立

火焰式原子吸收光譜法測定鈷、銅及錳含量之最佳條件如（表13）所列，每次操作前，須先調整燃燒頭高度至光線通道下方，然後歸零，繼續調高至吸收值為0.004，然後調低至吸收值為0.000，然後再調低1/4圈；然後開火，先用空白液歸零，然後用4ppm之Cu或2.5ppm之Mn當校正液，時吸校正液同時調整水平調整鈕至最大吸光度；然後調整樣品吸管，調完後吸光度應接近0.200，若低於0.150，則須重新調整。

1、標準添加法

中藥阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲與龜板Cu、Co、Mn標準添加法結果如（圖36-50）所示，與標準水溶液校正曲線之斜率相近，表示中藥試樣阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板之分析基質效應幾乎可完全消除。

2、精密度

本研究之精密度以變異性表示，Cu 1 mg/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為0.87%和2.34%，5 mg/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為0.74%和4.77%。

Co 1 mg/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為1.40%和3.05%，5 mg/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為0.23%和1.75%。

Mn 0.5 mg/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為1.92%和3.04%，2.5 mg/L之intra-assay(n=6)和inter-assay(n=5)之CV值分別為0.51%和0.48%。

3、偵測極限

當偵測極限被定義成blank連測六次的3倍 σ 時，Cu、Co、Mn之偵測極限分別為0.006ppm、0.012ppm、0.006ppm。

4、準確性

為確定分析之準確性，乃以貽貝參考樣品(GBW08571)以FAAS分析。以FAAS所得結果Cu為 8.06 ± 0.09 ，與貽貝參考樣品確定值 7.7 ± 0.5 比較，其相對誤差為4.68%。Co以FAAS所得結果為 $0.93 \pm$

0.07，與貽貝參考樣品確定值 0.91 ± 0.03 比較，其相對誤差為2.20%。Mn以FAAS所得結果為 10.14 ± 0.08 ，與貽貝參考樣品確定值 10.2 ± 0.9 比較，其相對誤差為0.59%。

5、中藥試樣As含量分析

本研究分析五種中藥試樣，每種有五罐消化液，其中阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板分別含Cu 10.37 ± 1.15 mg/kg、 11.33 ± 0.73 mg/kg、 11.40 ± 0.85 mg/kg、 16.91 ± 1.50 mg/kg和 17.20 ± 1.25 。Co含量分別為 6.15 ± 0.36 mg/kg、 10.36 ± 0.61 mg/kg、 10.19 ± 0.93 mg/kg、 19.30 ± 0.43 mg/kg和 18.27 ± 2.07 mg/kg。Mn含量分別為 2.48 ± 0.20 mg/kg、 1.82 ± 0.49 mg/kg、 30.59 ± 9.62 mg/kg、 19.15 ± 0.54 mg/kg和 17.47 ± 0.38 mg/kg。

四、Cd 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆以 1000 倍表示)

1、

濃度	0.5 ppb			1.0 ppb			2.0 ppb		
吸光度	35	34	35	70	71	71	132	136	138
% RPD	0.95	1.93	0.95	0.95	0.46	0.46	2.46	5.17	1.97
% RSD	1.66			0.81			2.25		
slope	0.0677								
r	0.99970								

2、

濃度	0.5 ppb			1.0 ppb			2.0 ppb		
吸光度	37	36	36	69	71	70	129	128	130
% RPD	1.84	0.91	0.91	1.43	1.43	0.00	0.00	0.78	0.78
% RSD	1.58			1.42			0.77		
slope	0.0643								
r	0.99869								

3、

濃度	0.5 ppb			1.0 ppb			2.0 ppb		
吸光度	35	36	36	71	67	68	130	129	132
% RPD	1.91	0.93	0.93	3.39	2.43	0.98	0.25	1.02	1.28
% RSD	1.61			3.03			1.60		
slope	0.0646								
r	0.99932								

4、

濃度	0.5 ppb			1.0 ppb			2.0 ppb		
吸光度	37	37	37	70	70	70	133	132	133
% RPD	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.51	0.25
% RSD	0.00			0.00			0.43		
slope	0.0660								
r	0.99928								

5、

濃度	0.5 ppb			1.0 ppb			2.0 ppb		
吸光度	37	37	38	69	70	70	125	126	129
% RPD	0.88	0.88	1.97	0.96	0.47	0.47	1.32	0.53	1.84
% RSD	1.54			0.82			1.64		
slope	0.0630								
r	0.99807								

濃度	0.5 ppb			1.0 ppb			2.0 ppb		
吸光度	37	36	36	67	69	69	127	125	128
% RPD	1.84	0.91	0.91	1.95	0.98	0.98	0.26	1.32	1.05
% RSD	1.58			6.96			1.20		
slope	0.0628								
r	0.99911								

(二)、準確性

標準參考品	參考濃度 (mg/kg)	實測濃度 mean±SD (mg/kg)	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	4.5±0.3	4.35±0.05	1.15	3.33

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
0.5 µg/L	1.64	7.27
2.0 µg/L	1.02	2.63

(表 7) 溫度方程

標準溶液 Cd3 program	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	29	35	70	105	132
	28	34	71	104	136
	28	35	71	104	138
mean±SD	28.33±0.58	34.67±0.58	70.67±0.58	104.33±0.58	135.33±3.06
% CV	2.03	1.66	0.81	0.55	2.25
slope	0.0681				
r	0.99967				

阿膠 消化液	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	32	40	74	111	147
	31	40	74	111	146
	31	39	73	111	146
mean±SD	31.67±0.58	39.67±0.58	73.67±0.58	111.00±0.00	146.33±0.58
% CV	1.82	1.45	0.78	0.00	0.39
slope	0.0726				
r	0.99975				
% 回收率	111.78	114.42	104.24	106.73	108.13
極值		最高	最低		

114.42% -104.24% =10.18% ，小於 15% (合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	32	40	70	101	135
	31	38	71	104	136
	32	40	71	105	135
mean±SD	31.67±0.58	39.33±1.15	70.67±0.58	103.33±2.08	135.33±0.57
% CV	1.82	2.93	0.81	2.01	0.42
slope	0.0667				
r	0.99907				
% 回收率	111.78	113.44	100.00	99.04	100.00
極值		最高		最低	

113.44% -99.04% =14.4% ，小於 15% (合於驗收標準)

龜板 消化液	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	29	35	70	105	132
	28	34	71	104	136
	28	36	74	105	137
mean±SD	28.33±0.58	35.00±1.00	71.67±2.08	104.67±0.58	135.00±2.65
% CV	2.03	2.58	2.90	0.55	1.95
slope	0.0680				
r	0.99944				
% 回收率	100.00	100.95	101.42	100.32	99.76
極值			最高		最低

101.42% -99.76% =1.66% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

(表 5) 溫度方程

標準溶液 CdI program	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	33	40	78	112	144
	34	41	77	113	142
	33	41	78	115	145
mean±SD	33.33±0.58	40.67±0.58	77.67±0.58	113.33±1.53	143.67±1.53
% CV	1.73	1.41	0.74	1.34	1.06
slope	0.0719				
r	0.99872				

海馬 消化液	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	32	39	76	112	140
	33	40	75	109	140
	33	42	77	105	142
mean±SD	32.67±0.58	40.33±1.53	76.00±1.00	108.67±3.51	140.67±1.15
% CV	1.76	3.78	1.31	3.23	0.82
slope	0.0698				
r	0.99887				
% 回收率	98.02	99.16	97.85	95.89	97.91
極值		最高		最低	

99.16% - 95.89% = 3.27% , 小於 15% (合於驗收標準)

(表 6) 溫度方程

標準溶液 Cd2 program	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	26	37	73	116	153
	30	38	77	117	153
	31	40	78	115	153
mean ± SD	29.00 ± 2.65	38.33 ± 1.53	76.00 ± 2.65	116.00 ± 1.00	153.00 ± 0.00
% CV	9.12	3.98	3.48	0.86	0.00
slope	0.0770				
r	0.99989				

蟹甲 消化液	0.4 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	2.0 ppb
Abs	31	40	82	115	143
	31	41	76	111	148
	32	40	74	113	146
mean ± SD	31.33 ± 0.58	40.33 ± 0.58	77.33 ± 4.16	113.00 ± 2.00	145.67 ± 2.52
% CV	1.84	1.43	5.38	1.76	1.72
slope	0.0729				
r	0.99932				
% 回收率	108.03	105.21	101.75	97.41	95.21
極值	最高				最低

108.03% - 95.21% = 12.82% , 小於 15% (合於驗收標準) ,

(五)、偵測極限

(ppb)	0.0295	0	0.0295	0	0.0590	0.0590
mean ± SD	0.030 ± 0.024					
% RSD	80.00					
LOD = $X_0 + 3SD = 0.030 + 3 \times 0.024 = 0.102$ (ppb)						
LOQ = $X_0 + 10SD = 0.030 + 10 \times 0.024 = 0.270$ (ppb)						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	蟹甲	龜板
Cd 含量 (ug/kg)	10.34 ± 1.22	36.27 ± 4.90	125.72 ± 26.32	19.66 ± 7.94	14.13 ± 4.12

五、Pb 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆為原吸光度之 1000 倍)

1、

濃度	10 ppb			20 ppb			40 ppb		
吸光度	29	29	28	56	55	56	107	107	105
% RPD	1.15	1.15	2.34	0.59	1.20	0.59	0.63	0.63	1.25
% RSD	2.01			1.03			1.08		
slope	0.0026								
r	0.99957								

2、

濃度	10 ppb			20 ppb			40 ppb		
吸光度	29	26	28	55	55	55	107	108	107
% RPD	4.81	6.04	1.19	0.00	0.00	0.00	0.3	0.6	0.3
% RSD	5.52			0.00			0.53		
slope	0.0027								
r	0.99990								

3、

濃度	10 ppb			20 ppb			40 ppb		
吸光度	28	28	27	1.20	0.59	0.59	0.00	0.92	0.92
% RPD	1.19	1.19	2.42	55	56	56	109	110	108
% RSD	2.08			1.03			0.91		
slope	0.0027								
r	0.99993								

4、

濃度	10 ppb			20 ppb			40 ppb		
吸光度	26	29	28	52	51	54	101	101	105
% RPD	6.04	4.81	1.19	0.63	2.54	3.19	1.30	1.30	2.61
% RSD	5.52			2.91			2.25		
slope	0.0025								
r	0.99975								

5、

濃度	10 ppb			20 ppb			40 ppb		
吸光度	29	29	28	56	55	55	107	107	109
% RPD	1.15	1.15	2.34	11.21	0.60	0.60	0.62	0.62	1.24
% RSD	2.01			1.04			1.07		
slope	0.0027								
r	0.99980								

6、

濃度	10 ppb			20 ppb			40 ppb		
吸光度	29	26	28	55	55	56	107	108	110
% RPD	4.81	6.04	1.19	0.60	0.60	1.21	1.23	3.05	1.54
% RSD	5.52			1.04			1.41		
slope	0.0027								
r	0.99992								

(二)、準確性

標準參考品 ug/g	參考濃度	實測濃度 mean±SD	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	1.96±0.05	1.73±0.02	1.15	11.8

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
10 µg/L	1.64%	2.94%
40 µg/L	4.65%	5.49%

(四)、回收率與基質效應

標準溶液	8ppb	10ppb	20ppb	30ppb	40ppb
Abs	21	27	53	77	109
	21	28	54	78	106
	22	27	52	78	107
mean±SD	21.33±0.58	27.33±0.57	53.00±0.00	77.33±0.57	107.33±1.52
% CV	2.70	2.11	1.88	0.74	1.42
slope	0.0026				
r	0.99954				

阿膠 消化液	8ppb	10ppb	20ppb	30ppb	40ppb
Abs	23	27	54	79	103
	20	27	54	79	102
	21	27	54	79	103
mean±SD	21.33±1.53	27.00±0.00	54.00±0.00	79.00±0.00	102.67±0.57
% CV	4.87	0.00	0.00	0.00	0.51
slope	0.0026				
r	0.99961				
% 回收率	100.00	98.79	101.89	102.16	95.66
極值				最高	最低

102.16% -95.66% =6.50% ，小於 15% (合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	8ppb	10ppb	20ppb	30ppb	40ppb
Abs	22	28	55	81	106
	22	27	54	79	105
	22	29	55	81	105
mean±SD	22.00±0.00	28.00±1.00	54.67±0.58	80.33±1.15	105.33±0.58
% CV	0	3.57	1.05	1.43	0.54
slope	0.0026				
r	0.99977				
% 回收率	103.14	102.45	103.15	103.89	98.14
極值				最高	最低

103.89% -98.14% =5.75% ，小於 15% (合於驗收標準)

海馬 消化液	8ppb	10ppb	20ppb	30ppb	40ppb
Abs	23	27	51	75	100
	21	28	50	75	102
	22	28	52	76	102
mean±SD	22.00±1.00	27.67±0.58	51.00±1.00	75.33±0.58	101.33±1.15
% CV	4.54	2.08	1.96	0.76	1.13
slope	0.0025				
r	0.99964				
% 回收率	103.14	101.24	96.23	97.41	94.41
極值	最高				最低

103.14% -94.41% =8.73% ，小於 15% (合於驗收標準)

鰲甲 消化液	8ppb	10ppb	20ppb	30ppb	40ppb
Abs	16	20	44	70	95
	17	21	45	71	97
	16	21	44	71	96
mean±SD	16.33±0.58	20.67±0.58	44.33±0.58	70.76±0.58	96.00±1.00
% CV	3.53	2.79	1.30	0.81	1.04
slope	0.0024				
r	0.99904				
% 回收率	76.56	75.63	83.64	91.38	89.44
極值		最低		最高	

91.38% -75.63% =15.75% ，大於 15% (不合於驗收標準) ，

龜板 消化液	8ppb	10ppb	20ppb	30ppb	40ppb
Abs	19	24	48	71	100
	19	25	49	73	98
	20	25	51	74	99
mean±SD	19.33±0.58	24.66±0.58	49.33±1.53	72.67±1.53	99.00±1.00
% CV	2.98	2.34	3.09	2.10	1.01
slope	0.0025				
r	0.99987				
% 回收率	90.62	90.23	93.08	93.97	92.24
極值		最低		最高	

93.97% -90.23% =3.74% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

(五)、偵測極限

(ppb)	0.000	0.000	0.000	0.333	0.000	0.333
mean±SD	0.111±0.157					
% RSD	141.44					
LOD= $X_0+3SD=0.111+3\times 0.157=0.582(\text{ppb})$						
LOQ= $X_0+10SD=0.111+10\times 0.157=1.681(\text{ppb})$						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	鰲甲	龜板
鉛含量	108.90±	345.39±	1019.74±	526.32±	641.45±
(ug/kg)	16.45	16.45	32.89	18.94	49.34

六、As 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆為原吸光度之 1000 倍)

1、

濃度	5ppb			10ppb			15ppb		
吸光度	1.544	1.590	1.607	2.970	2.995	2.983	4.567	4.290	4.145
% RPD	2.28	0.63	1.71	0.34	1.18	0.78	3.14	3.12	6.39
% RSD	2.05			1.61			4.42		
slope	0.2935								
r	0.99966								

2、

濃度	5ppb			10ppb			15ppb		
吸光度	1.481	1.542	1.490	2.900	2.950	3.015	4.564	4.148	4.323
% RPD	1.53	2.53	0.93	1.86	0.17	2.03	2.91	6.47	2.53
% RSD	2.18			1.93			2.73		
slope	0.2950								
r	0.99998								

3、

濃度	5ppb			10ppb			15ppb		
吸光度	1.583	1.601	1.535	2.968	2.943	3.045	4.559	4.205	4.328
% RPD	0.64	1.78	2.42	0.57	1.41	2.04	4.47	3.64	0.82
% RSD	2.16			1.77			4.11		
slope	0.2904								
r	0.99995								

4、

濃度	5ppb			10ppb			15ppb		
吸光度	1.472	1.494	1.503	2.841	2.937	2.990	4.412	4.109	4.112
% RPD	1.21	0.27	0.87	2.81	0.48	2.29	4.77	2.48	2.35
% RSD	1.06			2.58			4.13		
slope	0.2816								
r	0.99947								

5、

濃度	5ppb			10ppb			15ppb		
吸光度	1.533	1.497	1.571	2.951	2.847	3.015	4.347	4.113	4.236
% RPD	0.07	2.41	2.41	0.44	3.03	2.62	2.77	2.70	0.14
% RSD	2.44			2.88			2.72		
slope	0.2825								
r	0.99928								

濃度	5ppb			10ppb			15ppb		
吸光度	1.495	1.321	1.647	2.847	2.955	2.941	4.239	4.105	4.412
% RPD	0.47	11.22	10.69	2.30	1.41	0.93	0.31	3.46	3.76
% RSD	10.96			2.01			3.61		
slope	0.2838								
r	0.99970								

(二)、準確性

標準參考品 (ug/g)	參考濃度	實測濃度 mean±SD	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	6.1±0.6	5.82±0.41	7.04	4.59

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
3 µg/L	6.43	6.27
15 µg/L	2.73	4.18

(四)、回收率與基質效應

標準溶液	3ppb	5ppb	8ppb	10ppb	15ppb
Abs	0.874	1.544	2.322	2.970	4.567
	0.801	1.590	2.461	2.995	4.290
	0.749	1.607	2.318	2.983	4.145
mean±SD	0.786±0.032	1.580±0.033	2.367±0.081	2.983±0.013	4.334±0.214
% CV	4.09	2.05	3.43	0.41	4.94
slope	0.2926				
r	0.99883				

阿膠 消化液	3ppb	5ppb	8ppb	10ppb	15ppb
Abs	0.764	1.581	2.515	3.021	4.154
	0.866	1.585	2.463	3.040	4.093
	0.617	1.604	2.400	3.007	4.112
mean±SD	0.749±0.125	1.590±0.012	2.459±0.058	3.023±0.017	4.119±0.031
% CV	16.7	0.76	2.33	0.54	0.75
slope	0.2849				
r	0.99509				
% 回收率	95.29	100.63	103.89	101.34	95.04
極值			最高		最低

103.89% -95.04% =8.85% ，小於 15% (合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	3ppb	5ppb	8ppb	10ppb	15ppb
Abs	0.799	1.651	2.194	2.794	4.234
	0.712	1.261	2.308	2.671	4.178
	0.814	1.446	2.384	2.772	3.970
mean±SD	0.775±0.055	1.453±0.195	2.295±0.096	2.746±0.066	4.106±0.175
% CV	7.09	13.42	4.16	2.38	4.25
slope	0.2754				
r	0.99924				
% 回收率	98.60	91.96	96.96	92.05	94.74
極值	最高	最低			

98.60% -91.96% =6.64% ，小於 15% (合於驗收標準)

海馬 消化液	3ppb	5ppb	8ppb	10ppb	15ppb
Abs	0.706	1.528	2.237	2.918	4.042
	0.774	1.535	2.240	2.647	4.056
	0.713	1.387	2.362	2.649	3.724
mean±SD	0.731±0.037	1.483±0.084	2.280±0.071	2.738±0.156	3.941±0.188
% CV	5.11	5.26	3.12	5.69	4.76
slope	0.2672				
r	0.99765				
% 回收率	93.00	93.86	96.32	91.79	90.93
極值			最高		最低

96.32% -90.93% =5.39% ，小於 15% (合於驗收標準)

鰲甲 消化液	3ppb	5ppb	8ppb	10ppb	15ppb
Abs	0.898	1.755	2.242	3.199	4.681
	0.801	1.635	2.238	3.175	4.545
	0.792	1.657	2.265	3.232	4.722
mean±SD	0.830±0.059	1.689±0.075	2.248±0.015	3.232±0.079	4.649±0.092
% CV	7.06	4.45	0.64	2.25	1.99
slope	0.3141				
r	0.99644				
% 回收率	105.59	106.90	94.97	108.34	107.27
極值			最低	最高	

108.34% -94.97% =13.37% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

龜板 消化液	3ppb	5ppb	8ppb	10ppb	15ppb
Abs	0.804	1.604	2.441	3.209	4.421
	0.692	1.545	2.379	2.974	4.205
	0.737	1.342	2.403	2.863	4.308
mean±SD	0.744±0.056	1.497±0.137	2.408±0.031	3.015±0.177	4.308±0.141
% CV	7.56	9.17	1.29	5.85	2.4
slope	0.2946				
r	0.99848				
% 回收率	94.65	94.75	101.73	101.07	99.40
極值	最低		最高		

101.73% -94.65% =7.08% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

(五)、偵測極限

(ppb)	0.010	0.000	0.061	0.001	0.081	0.075
mean±SD	0.038±0.035					
% RSD	92.07					
LOD=X ₀ +3SD=0.038+3×0.035=0.143 (ppb)						
LOQ= X ₀ +10SD=0.038+10×0.035=0.388 (ppb)						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	鰲甲	龜板
As 含量 (ug/kg)	376.33± 75.22	874.00± 80.85	920.66± 145.07	264.50± 44.07	361.50± 52.03

七、Hg 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆以 1000 倍表示)

1、

濃度	1ppb			3ppb			5ppb		
吸光度	7	7	7	20	25	21	40	34	35
% RPD	0.00	0.00	0.00	9.09	13.64	4.55	10.10	6.41	3.66
% RSD	0.00			12.02			8.84		
slope	0.0072								
r	0.99993								

2、

濃度	1ppb			3ppb			5ppb		
吸光度	7	7	8	19	20	22	35	35	36
% RPD	4.50	4.50	9.14	6.54	1.62	8.21	0.93	0.93	1.90
% RSD	7.87			7.51			1.63		
slope	0.0070								
r	0.99954								

3、

濃度	1ppb			3ppb			5ppb		
吸光度	6	7	7	23	22	22	36	39	35
% RPD	10.04	4.95	4.95	3.00	1.48	1.48	1.83	6.35	4.55
% RSD	8.65			2.58			5.67		
slope	0.0074								
r	0.99972								

4、

濃度	1ppb			3ppb			5ppb		
吸光度	8	7	7	23	22	23	37	38	35
% RPD	9.14	4.05	4.05	1.46	2.96	1.46	0.90	3.63	4.55
% RSD	7.78			2.54			4.16		
slope	0.0074								
r	0.99980								

5、

濃度	1ppb			3ppb			5ppb		
吸光度	8	8	7	23	23	21	38	35	39
% RPD	4.30	4.30	8.74	3.00	3.00	5.96	1.79	6.24	4.47
% RSD	7.53			5.17			5.57		
slope	0.0074								
r	0.99998								

6、

濃度	1ppb			3ppb			5ppb		
吸光度	7	7	6	24	21	20	34	37	34
% RPD	4.95	4.95	10.04	10.75	3.09	7.71	2.86	5.71	2.86
% RSD	8.65			9.6			4.94		
slope	0.0071								
r	0.99968								

(二)、準確性

標準參考品 (ug/g)	參考濃度	實測濃度 mean ± SD	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	0.067 ± 0.004	0.065 ± 0.003	4.62	2.99

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
1 µg/L	8.25	9.59
5 µg/L	2.09	3.82

(四)、回收率與基質效應

標準溶液	1ppb	2ppb	3ppb	4ppb	5ppb
Abs	7	16	25	30	36
	7	14	21	28	34
	7	14	23	29	34
mean ± SD	7.00 ± 0.00	14.67 ± 1.15	23.00 ± 2.00	29.00 ± 1.00	34.67 ± 1.15
% CV	0.00	7.87	8.69	3.44	3.33
slope	0.0071				
r	0.99795				

阿膠 消化液	1ppb	2ppb	3ppb	4ppb	5ppb
Abs	7	15	20	29	35
	7	14	21	27	35
	8	14	24	29	35
mean±SD	7.33±0.58	14.33±0.58	21.67±2.08	28.33±1.15	35.00±0.00
% CV	7.87	4.02	9.60	4.07	0.00
slope	0.0070				
r	0.99981				
% 回收率	112.43	97.68	94.22	97.68	100.95
極值	最高		最低		

112.43% -94.22% =18.21% ，大於 15% (不合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	1ppb	2ppb	3ppb	4ppb	5ppb
Abs	10	15	22	29	37
	8	14	23	28	37
	7	14	22	28	36
mean±SD	8.33±1.53	14.33±0.58	22.33±0.58	28.33±0.58	36.66±0.58
% CV	18.33	4.02	2.58	2.03	1.57
slope	0.0072				
r	0.99900				
% 回收率	119.00	97.68	97.09	97.69	105.74
極值	最高		最低		

119.00% -97.09% =21.91% ，大於 15% (不合於驗收標準)

海馬 消化液	1ppb	2ppb	3ppb	4ppb	5ppb
Abs	7	12	20	29	36
	7	14	21	29	36
	6	14	23	29	35
mean±SD	6.67±0.58	13.33±1.54	21.33±1.53	29.00±0.00	35.67±0.58
% CV	8.65	8.66	7.16	0.00	1.61
slope	0.0072				
r	0.99948				
% 回收率	95.28	90.87	92.73	100.00	102.88
極值		最低			最高

102.88% -90.87% =12.01% ，小於 15% (合於驗收標準)

鱉甲 消化液	1ppb	2ppb	3ppb	4ppb	5ppb
Abs	7	13	18	26	33
	7	14	18	25	32
	6	12	19	26	33
mean±SD	6.67±0.58	13.00±1.00	18.33±0.58	26.67±0.58	32.67±0.58
% CV	8.65	7.69	3.14	2.24	1.76
slope	0.0064				
r	0.99914				
% 回收率	95.29	88.62	79.70	91.97	94.23
極值	最高		最低		

95.29% -79.70% =15.59% ，略大於 15% (不合於驗收標準) ，

龜板 消化液	1ppb	2ppb	3ppb	4ppb	5ppb
Abs	6	16	22	31	36
	6	15	22	28	37
	7	15	23	30	36
mean±SD	6.33±0.58	15.33±0.58	22.33±0.58	29.67±1.53	36.33±0.58
% CV	9.11	3.67	2.58	5.14	1.58
slope	0.0074				
r	0.99910				
% 回收率	90.43	104.50	97.09	102.31	104.79
極值	最低				最高

104.79% -90.43% =14.36% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

(五)、偵測極限

(ppb)	0.07	0.16	0.18	0.10	0.00	0.00
mean±SD	0.085±0.070					
% RSD	82.56					
LOD= $X_0+3SD=0.085+3\times 0.070=0.295(\text{ppb})$						
LOQ= $X_0+10SD=0.085+10\times 0.070=0.785(\text{ppb})$						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	鱉甲	龜板
Hg 含量 ug/g	570.37± 550.15	129.58± 31.03	53.36±10.43	12.83±4.49	19.74±4.23

八、Cu 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆以 1000 倍表示)

1、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	40	44	45	129	139	140	206	219	217
% RPD	6.98	2.33	4.65	5.15	2.21	2.94	3.74	2.34	1.40
% RSD	6.15			4.47			3.27		
slope	0.0433								
r	0.99926								

2、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	39	45	42	131	140	136	208	220	217
% RPD	7.14	7.14	0.00	3.44	3.19	0.24	3.26	2.33	0.93
% RSD	7.14			3.32			2.01		
slope	0.0435								
r	0.99937								

3、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	38	44	41	126	138	137	216	217	216
% RPD	7.32	7.32	0.00	5.74	3.24	2.49	0.15	0.31	0.15
% RSD	7.31			4.98			0.26		
slope	0.0437								
r	0.99969								

4、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	38	44	42	130	139	136	208	219	214
% RPD	8.06	6.46	1.62	3.70	2.96	0.74	2.65	2.50	0.15
% RSD	7.39			3.39			2.57		
slope	0.0433								
r	0.99932								

5、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	43	43	43	144	145	147	236	235	238
% RPD	0.00	0.00	0.00	0.92	0.23	1.15	0.14	0.56	0.71
% RSD	0.00			1.05			0.64		
slope	0.0479								
r	0.99958								

6、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	43	42	43	143	143	144	233	233	235
% RPD	0.77	1.57	0.77	0.23	0.23	0.47	0.29	0.29	0.57
% RSD	1.35			0.40			0.49		
slope	0.0473								
r	0.99966								

(二)、準確性

標準參考品 ug/g	參考濃度	實測濃度 mean±SD	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	7.7±0.5	8.06±0.09	1.17	4.68

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
1 mg/L	0.87	2.34
5 mg/L	0.74	4.77

(四)、回收率與基質效應

標準溶液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	43	97	144	191	236
	43	98	145	190	235
	44	98	143	191	234
mean±SD	43.33±0.58	97.67±0.58	144.00±1.00	190.67±0.58	235.00±1.00
% CV	1.33	0.59	0.69	0.30	0.42
slope	0.0476				
r	0.99958				

阿膠 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	48	95	143	192	239
	47	95	143	194	240
	48	97	144	191	240
mean±SD	47.67±0.58	95.67±1.15	143.33±0.58	192.33±1.53	239.67±0.58
% CV	1.21	1.20	0.40	0.79	0.24
slope	0.0480				
r	0.99999				
% 回收率	110.02	97.95	99.53	100.87	101.99
極值	最高	最低			

110.02% -97.95% =12.07% ，小於 15% (合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	48	97	145	194	241
	47	99	144	189	244
	48	98	144	190	240
mean±SD	47.67±0.58	98.00±1.00	144.33±0.58	191.00±2.65	241.67±2.08
% CV	1.21	1.02	0.39	1.38	0.86
slope	0.0482				
r	0.99992				
% 回收率	110.02	100.34	100.23	100.53	102.83
極值	最高		最低		

110.02% -100.23% =9.79% ，小於 15% (合於驗收標準)

海馬 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	48	96	145	194	240
	49	96	142	192	242
	48	96	145	193	241
mean±SD	48.33±0.58	96.00±0.00	144.00±1.75	193.00±1.00	241.00±1.00
% CV	1.19	0.00	1.20	0.51	0.41
slope	0.0482				
r	0.99999				
% 回收率	111.54	98.29	100.70	101.58	102.55
極值	最高	最低			

111.54% -98.29% =13.25% ，小於 15% (合於驗收標準)

蟹甲 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	47	95	144	190	236
	48	92	140	190	237
	47	96	141	194	237
mean±SD	47.33±0.58	94.33±2.08	141.67±2.08	191.33±2.31	236.67±0.58
% CV	1.21	2.2	1.46	1.2	0.24
slope	0.0475				
r	0.99996				
% 回收率	109.23	96.58	98.38	100.70	100.71
極值	最高	最低			

109.23% -96.58% =12.65% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

龜板 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	48	95	143	191	236
	47	95	143	190	236
	47	94	141	190	235
mean±SD	47.33±0.58	94.67±0.58	142.33±1.15	190.33±0.58	235.67±0.58
% CV	1.21	0.60	0.81	0.30	0.24
slope	0.0473				
r	0.99997				
% 回收率	109.23	96.93	98.84	99.82	100.29
極值	最高	最低			

109.23% -96.93% =12.30% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

(五)、偵測極限

(ppm)	0.006	0.005	0.003	0.004	0.000	0.000
mean±SD	0.003±0.002					
% RSD	66.67					
LOD=X ₀ +3SD=0.003+3×0.002=0.009(ppm)						
LOQ= X ₀ +10SD=0.003+10×0.002=0.023(ppm)						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	蟹甲	龜板
Cu 含量 (ug/g)	10.37±1.15	11.33±0.73	11.40±0.85	16.91±1.50	17.20±1.25

九、Co 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆為原吸光度之 1000 倍)

1、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	33	34	33	96	97	97	160	158	161
% RPD	1.00	2.01	1.00	0.69	0.34	0.34	0.21	1.05	0.83
% RSD	1.73			0.59			0.95		
slope	0.0319								
r	0.99995								

2、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	33	34	34	96	97	98	160	160	161
% RPD	1.99	0.98	0.98	1.03	0.00	1.03	0.21	0.21	0.42
% RSD	1.71			1.03			0.36		
slope	0.99995								
r	0.0320								

3、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	34	34	35	95	97	98	158	158	161
% RPD	0.96	0.96	1.95	1.73	0.34	1.38	0.63	0.63	1.26
% RSD	1.68			1.58			1.08		
slope	0.0317								
r	0.99986								

4、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	34	34	35	95	97	98	158	160	161
% RPD	0.96	0.96	1.95	1.73	0.34	1.38	1.05	0.21	0.83
% RSD	1.68			1.58			0.95		
slope	0.0318								
r	0.99988								

5、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	33	33	35	95	97	96	157	161	162
% RPD	1.99	1.99	3.95	1.04	1.04	0.00	1.88	0.63	1.25
% RSD	3.42			1.04			1.65		
slope	0.0319								
r	0.99994								

6、

濃度	1ppm			3ppm			5ppm		
吸光度	33	33	33	95	95	96	160	161	161
% RPD	0.00	0.00	0.00	0.70	0.35	0.35	0.42	0.21	0.21
% RSD	0.00			0.60			0.35		
slope	0.0320								
r	0.99996								

(二)、準確性

標準參考品 (ug/g)	參考濃度	實測濃度 mean ± SD	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	0.91 ± 0.03	0.93 ± 0.07	7.52	2.20

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
1 mg/L	1.40	3.05
5 mg/L	0.23	1.75

(四)、回收率與基質效應

標準溶液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	36	74	100	131	176
	33	66	89	128	156
	31	63	87	121	138
mean ± SD	33.33 ± 2.05	67.67 ± 5.69	92.75 ± 4.99	126.67 ± 5.13	157.33 ± 8.08
% CV	6.16	8.14	5.38	4.05	5.13
slope	0.0313				
r	0.99935				

阿膠 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	34	66	96	128	159
	34	66	97	127	162
	33	66	97	127	163
mean±SD	33.67±0.58	66.00±0.00	96.66±0.47	126.33±0.58	160.33±0.58
% CV	1.71	0.00	0.49	0.45	0.36
slope	0.0317				
r	0.99976				
% 回收率	102.03	97.53	104.21	99.73	101.91
極值		最低	最高		

104.21% -97.53% =6.68% ，小於 15% (合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	34	66	97	128	159
	33	67	98	127	162
	34	67	99	127	163
mean±SD	33.67±0.58	66.67±0.58	98.00±1.00	127.33±0.58	161.33±2.08
% CV	1.71	0.86	1.02	0.45	1.29
slope	0.0316				
r	0.99978				
% 回收率	102.03	98.52	105.66	100.52	102.54
極值		最低	最高		

105.669% -98.52% =7.14% ，小於 15% (合於驗收標準)

海馬 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	31	62	92	122	156
	31	64	95	124	157
	33	65	94	124	156
mean±SD	32.23±1.15	63.67±1.52	93.67±1.53	123.33±1.15	156.33±0.58
% CV	3.57	2.39	1.63	0.93	0.36
slope	0.0310				
r	0.99988				
% 回收率	97.97	94.09	100.99	97.36	99.39
極值		最低	最高		

100.99% -94.09% =6.90% ，小於 15% (合於驗收標準)

鱉甲 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	33	64	93	119	151
	34	66	92	123	154
	34	66	92	124	155
mean ± SD	33.67 ± 0.58	65.33 ± 0.15	92.33 ± 0.58	122.00 ± 2.65	153.33 ± 2.08
% CV	1.71	1.76	0.62	2.16	1.35
slope	0.0303				
r	0.99953				
% 回收率	102.03	96.54	99.54	96.31	97.46
極值	最高			最低	

102.03% - 96.31% = 5.72% , 小於 15% (合於驗收標準) ,

龜板 消化液	1ppm	2ppm	3ppm	4ppm	5ppm
Abs	32	52	93	121	1556
	33	63	93	122	156
	33	64	94	122	155
mean ± SD	32.67 ± 0.58	63.00 ± 1.00	93.33 ± 0.58	121.67 ± 0.58	155.67 ± 0.58
% CV	1.76	1.58	0.61	0.47	0.37
slope	0.0307				
r	0.99975				
% 回收率	99.00	93.10	100.63	96.05	98.94
極值		最低	最高		

100.63% - 93.10% = 7.53% , 小於 15% (合於驗收標準) ,

(五)、偵測極限

(ppm)	0.013	0.000	0.011	0.007	0.010	0.008
mean ± SD	0.008 ± 0.004					
% RSD	50.69					
LOD = 0.008 + 3SD = 0.008 + 3 × 0.004 = 0.02 (ppm)						
LOQ = 0.008 + 10SD = 0.008 + 10 × 0.004 = 0.048 (ppm)						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	鱉甲	龜板
Co 含量 (ug/g)	6.15 ± 0.36	10.36 ± 0.61	10.19 ± 0.93	19.30 ± 0.43	18.27 ± 2.07

十、Mn 驗證結果

(一)、檢量線 (註：以下吸光度皆以 1000 倍表示)

1、

濃度	0.5ppm			1.5ppm			2.5ppm		
吸光度	38	39	40	114	113	114	188	186	185
% RPD	2.56	0.00	2.56	0.29	0.29	0.59	0.90	0.18	0.71
% RSD	2.56			0.50			0.81		
slope	0.0744								
r	0.99992								

2、

濃度	0.5ppm			1.5ppm			2.5ppm		
吸光度	39	39	39	115	114	114	187	186	186
% RPD	0.00	0.00	0.00	0.59	0.29	0.29	0.36	0.18	0.18
% RSD	0.00			0.50			0.30		
slope	0.0745								
r	0.99988								

3、

濃度	0.5ppm			1.5ppm			2.5ppm		
吸光度	37	39	39	113	112	113	186	186	187
% RPD	3.47	1.75	1.75	0.29	0.59	0.29	0.18	0.18	0.36
% RSD	3.01			0.51			0.30		
slope	0.0744								
r	0.99997								

4、

濃度	0.5ppm			1.5ppm			2.5ppm		
吸光度	36	37	38	113	115	117	188	187	185
% RPD	2.70	0.00	2.70	1.74	0.00	1.74	1.25	0.90	0.36
% RSD	2.70			1.73			1.12		
slope	0.0747								
r	0.99977								

5、

濃度	0.5ppm			1.5ppm			2.5ppm		
吸光度	39	39	40	113	114	114	186	186	187
% RPD	0.84	0.84	1.70	0.59	0.29	0.29	0.18	0.18	0.36
% RSD	1.46			0.50			0.30		
slope	0.0744								

6、

濃度	0.5ppm			1.5ppm			2.5ppm		
吸光度	39	40	41	114	116	116	188	187	187
% RPD	2.50	0.00	2.50	1.15	0.58	0.58	0.36	0.18	0.18
% RSD	2.50			1.00			0.30		
slope	0.0748								
r	0.99982								

(二)、準確性

標準參考品 (ug/g)	參考濃度	實測濃度 mean±SD	% RSD	% RE
貽貝參考樣品 GBW08571	10.2±0.9	10.14±0.08	6.66	0.59

(三)、精密度

	Within-run	Between-run
0.5 mg/L	1.92	3.04
2.5 mg/L	0.51	0.48

(四)、回收率與基質效應

標準溶液	0.5ppm	1.0ppm	1.5ppm	2.0ppm	2.5ppm
Abs	38	76	113	149	184
	39	76	113	149	185
	40	76	112	148	188
mean±SD	39.00±1.00	76.00±0.00	112.67±0.58	148.67±0.58	185.67±2.08
% CV	2.56	0.00	0.51	0.38	1.12
slope	0.0740				
r	0.99993				

阿膠 消化液	0.5ppm	1.0ppm	1.5ppm	2.0ppm	2.5ppm
Abs	38	77	115	152	187
	39	78	116	152	191
	39	79	117	153	191
mean±SD	38.66±0.58	78.00±1.00	116.00±1.00	152.33±0.58	189.67±2.30
% CV	1.49	1.28	0.86	0.37	1.21
slope	0.0759				
r	0.99990				
% 回收率	99.13	102.63	102.95	102.46	102.15
極值	最低		最高		

102.95% -99.13% =3.82% ，小於 15% (合於驗收標準)

蛤蚧 消化液	0.5ppm	1.0ppm	1.5ppm	2.0ppm	2.5ppm
Abs	39	77	116	154	195
	41	77	118	154	196
	40	79	119	153	196
mean±SD	40.00±1.00	77.67±1.15	117.67±1.53	156.67±0.58	195.67±0.58
% CV	2.5	1.48	1.29	0.37	0.29
slope	0.0777				
r	0.99987				
% 回收率	102.56	102.20	104.44	103.36	105.39
極值		最低			最高

105.39% -102.20% =3.19% ，小於 15% (合於驗收標準)

海馬 消化液	0.5ppm	1.0ppm	1.5ppm	2.0ppm	2.5ppm
Abs	37	77	110	149	185
	38	77	113	149	188
	39	78	114	150	188
mean±SD	38.00±1.00	77.33±0.58	112.33±2.08	149.33±0.58	187.00±1.73
% CV	2.63	0.74	1.85	0.38	0.92
slope	0.0745				
r	0.99990				
% 回收率	97.43	101.75	99.70	100.44	100.72
極值	最低	最高			

101.75% -97.43% =4.32% ，小於 15% (合於驗收標準)

鰲甲 消化液	0.5ppm	1.0ppm	1.5ppm	2.0ppm	2.5ppm
Abs	36	75	113	147	181
	37	75	114	145	186
	38	73	113	145	187
mean±SD	37.33±1.53	74.33±1.15	113.33±0.58	145.67±1.15	184.67±3.21
% CV	4.09	1.55	0.50	0.79	1.74
slope	0.0736				
r	0.99978				
% 回收率	95.72	97.80	100.59	97.98	99.46
極值	最低		最高		

100.59% -95.72% =4.87% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

龜板 消化液	0.5ppm	1.0ppm	1.5ppm	2.0ppm	2.5ppm
Abs	37	76	110	150	187
	38	75	113	150	189
	39	77	113	151	190
mean±SD	38.00±1.00	76.00±1.00	112.00±1.73	150.33±0.58	188.67±1.53
% CV	2.63	1.31	1.54	0.38	0.80
slope	0.0752				
r	0.99997				
% 回收率	97.43	100.00	99.41	101.12	101.62
極值	最低				最高

101.62% -97.43% =4.19% ，小於 15% (合於驗收標準) ，

(五)、偵測極限

(ppm)	0.000	0.000	0.000	0.0125	0.000	0.0125
mean±SD	0.004±0.006					
% RSD	150.00					
LOD= $X_0+3SD=0.004+3\times 0.006=0.022$ (ppm)						
LOQ= $X_0+10SD=0.004+10\times 0.006=0.064$ (ppm)						

(六)、樣品偵測值

	阿膠	蛤蚧	海馬	鰲甲	龜板
Mn 含量 (ug/g)	2.48±0.20	1.82±0.49	30.59±9.62	19.15±0.54	17.47±0.38

肆、討論

中醫藥微量元素研究的發展與現代分析方法的發展緊密相關。高靈敏度和高準確度的分析方法，正促進著中醫藥微量元素研究工作的開展。中藥中微量元素含量的測定，是中醫藥微量元素研究的基礎工作，微量元素的測定能指示出研究的路線，往往有些研究需要用到微量元素含量的測試數據來評價其研究的成果。因此，不少中醫藥微量元素的研究者都十分重視中藥中微量元素的分析測定，並以微量元素的測定數據作為自己研究工作的基礎。但也有中醫藥微量元素研究者指出，由於測定的方法不一致，條件不一致，使得數據不統一，數據的可信性、可比性和可用性不佳[19]。

中藥中微量重金屬元素含量的檢測準確與否，樣品的前處理是很重要的關鍵問題。由於中藥成分複雜不易被消化，若樣品消化不完全，殘留大量的有機物、將干擾測定；另一方面消化溫度過高，元素汞、砷等易揮發損失，也會影響測定的準確。另外，消化液的選擇、混合消化液的調配比例合理與否，均為影響樣品消化是否完全的重要因素。由於中藥品種繁多，組成差異很大，加上待測元素在中藥中含量很低（ppm~ppb級），因此需根據樣品實際情況選擇靈敏、簡便的檢測方法。

動物性中藥中微量元素的分析測定和所有其他分析測定一樣，其過程包括取樣、試樣分解、測定和計算與報告分析四大步驟[19]：

（一）取樣：動物性中藥種類很多，在進行微量元素測定前，要根據研究的目的以及中藥的用藥特點去進行取樣。取樣的要求是：1、要有代表性和均勻性。2、取樣時要嚴格控制微量元素的損失和外來的污染。3、要嚴格記錄樣品的來源[20]。

由於中藥取樣很複雜，目前尚未形成統一的取樣方法，故應於研究中詳加記載取樣方式，否則之後的測定結果會讓人不知它所代表的是局部或全體。

動物性中藥除一些蟲類藥材，如斑蝥、蜈蚣等外，多數只取其一部分入藥。例如：蠍子、蛤蚧主要用尾，羚羊、犀牛用角；鹿主要用未角化的茸，穿山甲用其甲片，虎用其骨，驢用其皮，龜、

鱉用其甲殼，鮑魚用其貝殼。動物性中藥中還包含動物的病理產物，如牛黃、馬寶、狗寶、猴棗、珍珠等，對這些藥材，應先揀去雜質，用去離子水洗去附著的灰塵和污物，於60℃烘乾、粉碎、混勻後取樣[21]。

(二)試樣分解：只有少數的分析方法，如中子活化分析、x射線螢光分析外，大部分分析方法均需把固體試樣溶解進入溶液中，變為能被該分析方法測定的形式。這時須根據試樣的特性和被測定元素的性質採用溶解和熔融的方式進行。在這個過程中要十分注意微量元素污染和損失。

生物試樣消化，其目的是破壞有機物，使微量元素游離出來，以便利用化學方法使之與基質分離，減低儀器測定時干擾的發生。因此樣品是否完全分解，對生物試樣中微量元素的準確分析具有相當的重要性[22]。但什麼程度才算消化完全卻沒有一定的指標。傳統上，無色澄清液和回收率是假設有機物已完全分解的一個指標，但這種方法有時並不可信[22]。使用原子吸收光譜法和電化學方法測定微量元素時，試樣的分解是最重要的步驟之一[22,23,66,67]。

就消化方式而言，為使試樣分解更有效，預防某些元素揮發，或減低空白值的導入，常用迴流法[71]、壓力分解器[72]、微波消化器和燃燒法[73]。迴流裝置有簡單、不貴、幾乎所有實驗室都可使用的優點；壓力分解器則對揮發性微量元素之分析特別有效[22]。而乾式消化法的缺點是在灰化過程易漏失微量元素[24]。

汞是極易揮發的金屬元素，用於灰化法處理樣品時，如無特殊設備，汞的損失相當大，甚至回收率為零[25]。砷是易揮發的非金屬元素，測定固態樣品中的砷時，樣品的分解必須十分小心。據報導，當灰化溫度達到500℃時會導致大部分砷的流失。若用灰化法，即使加入足量的助灰劑硝酸鎂、氧化鎂或氫氧化鈣，砷的損失依然很大[26]，灰化過程也可能改變其化合態，且無法選擇物種做分析。

濕式消化法消化動物性中藥，可得到滿意的回收率。其做法如下：稱取0.5克試樣置125毫升圓底燒瓶中，加3毫升硝酸後，裝置成Sjostrand氏迴流消化裝置，在電熱器上加熱回流20分鐘，然後關上分液漏斗收及液體，當即將蒸乾時關上電源放至冷卻，如是消化分

解3次後，將冷卻至室溫的消化液稀釋至50毫升。

濕式消化法又稱濕消化法或濕氧化法，通常指用酸與生物樣品在常壓下一起消煮，從而將有機物分解的方法。大多數生物樣品在加熱的情況下與強酸或混合酸作用，有機物質被分解成二氧化碳和水而被除去，不致干擾微量元素的測定。有些人為了加快反應速度，常在酸中加入氧化劑（如過氧化氫）或催化劑（如鋁酸鹽、重鉻酸鹽或鈳酸鹽等）。濕式消化法常用的酸是硝酸、硫酸、鹽酸、過氯酸及它們的混合物，常用的配方如（表22）所示。

傳統消化法在例行工作中，以試樣和混合酸在燒杯、燒瓶或試管中直接加熱消化較常用[22,69,70]。一般分解法是用樣品0.5g和6ml硝酸及2ml硫酸，同置於燒杯中，覆上錶玻璃，然後將燒杯置於加熱板上，於130-150°C下加熱30分鐘。用這樣的方法，經過證實Cu在開放式消化系統下消化，不會有回收率降低的問題[24]。

在酸液的使用方面，硝酸為原子吸收光譜儀最適用之matrix[24]，且硝酸為最有效率之溼式消化法試劑[27]。文獻上曾報導硝酸加過氧化氫會導致回收率不佳的情形[27]；使用氯化氫，其氯離子經常會干擾原子吸收光譜的使用；硝酸-硫酸和硝酸-過氯酸等是生物試樣中常用的混合酸[22]，但硫酸會和汞、鉛形成硫酸汞及硫酸鉛的沉澱[65]；過氯酸經雖然消化分解生物試樣的能力很強[74-80,83]，但過氯酸操作不當常有爆炸的危險[81-83]，為避免這些可能會遭遇到的困擾，非必要時不建議使用。

生物樣本中的氮-甲基、硫-甲基、碳-甲基等對濕式分解抗力很大[68]，且生物樣本中的基質種類非常複雜，不可能有全方位的分析方法，所以應視待測藥材和元素種類來選擇消化及分析的方法。

分解動物試樣時常有脂肪殘留，使分解液冷卻後形成固態懸浮物，因脂肪內重金屬含量極微，固用分液漏斗將冷卻時結成固體塊狀之脂肪直接過濾掉即可。

(三)測定：對中藥中微量元素的測定，應根據分析對象與要求，選擇合適的測定方法。這些分析方法必需有高的靈敏度、好的選擇性和高準確度。為使這些儀器分析方法在測定中達到預期的靈敏度、準確度，經常需考慮基質效應、背景干擾和元素間的相互干

擾，同時還要考慮在化學處理過程中元素存在狀態的變化。由於所測定的是微量的元素，會因水和試劑的純度、實驗室的環境、分析者正確的操作和熟練程度，對分析結果的準確程度產生影響。

在分析方法的選擇方面，原子吸收光譜法、感應耦合電漿原子發射光譜法和電化學方法為生物試樣中微量元素分析常用方法[22]。微量元素即使已完全由生物基質中釋放出來，但是試樣消化後仍有各種不同量的有機物殘存，利用原子吸收光譜法、感應耦合電漿原子發射光譜法測定微量元素時，原子化過程是最重要的步驟，有機干擾不會非常明顯，但電化學方法卻非常容易受有機物干擾，有機殘餘物會阻塞電極，並導致電分析技術的誤差[22]。分析儀器操作前還要先將儀器最佳化，以避免系統誤差的產生[24]。

原子吸收光譜法在中醫藥微量元素定量分析中具有以下優點[28]：

- 第一：靈敏度高。原子吸收法的絕對檢出限量可達 10^{-10} g(火焰法)，甚至可達 10^{-14} g(非火焰法)，這對於微量與超微量元素的測定是很有利的。
- 第二：準確度高。原子吸收法的相對誤差一般為0.1~0.5%。
- 第三：選擇性較好，方法簡便，分析速度快。由於選擇性好，因此，往往不需經過分離而在同一溶液中直接測定多種元素。分析一個樣品元素只需數十秒到數分鐘。
- 第四：用途廣泛。在測定含量範圍方面，既能用於微量(ppm)和超微量(ppb)的分析。在測定元素種類方面，已能直接測定70種元素，利用間接方法可測定鹵素、硫、氮等非金屬元素。

原子吸收法也有一些缺點和不足之處[29]：

- 第一：各種元素的分析條件不相同，特別是使用的光源都不相同，無法同時進行多種元素的測定。
- 第二：對於成分複雜的樣品干擾仍然比較嚴重。
- 第三：對某些高溫元素測定靈敏度較低。
- 第四：儀器操作比較複雜和價格昂貴，較不利於普遍推廣。

綜上所述，原子吸收光譜法是一種優良的定量分析方法，它的缺點和不足正在不斷地得到改進，發展潛力很大。對於中醫藥微量

元素的測定而言，在目前和今後一段時間，仍是一種主要的分析方法。雖然儀器價格比較昂貴，但中藥成分非常複雜，不像血液或尿液等樣品有特定範圍的基質組成；即使像血液或尿液這樣的樣品，其分析的難度就已經相當高，何況是中藥的微量分析。曾有委員建議要發展廉價的分析方法讓藥商都可自我做測定，但其中的問題牽涉到偵測極限；中藥消化後還要再稀釋，除非待測元素的含量相當高，否則這些廉價的分析方法根本就測不到。比如某樣品有1ppm的鉛含量，取0.5克消化後稀釋成50 ml，消化稀釋液只剩10ppb的Pb，這種濃度還能準確測得到的儀器裡，原子吸收光譜儀並不算昂貴的儀器；我們也不能為了遷就廠商的便利，就把法定的限值提高。微量分析是很專業的技術，光有很靈敏的儀器不表示就能測得很準，即使標準品做對了，還要考慮此種標準品是否對待測物具有代表性。從1982-1992年有關中醫藥微量元素測定的276篇的文獻中，就有128篇是採用原子吸收光譜法，由此可見，原子吸收光譜法是目前採用的最廣泛的測定方法。

用火焰法使待測元素原子化的主要缺點是原子化效率低[30]，大量噴霧氣體的稀釋作用，和金屬原子與助燃氣體氧化，生成難熔氧化物，使火焰中自由原子濃度降低，加之火焰溫度不穩定不均勻等，都會降低測定靈敏度。但是它對大多數中醫藥中含量不是極微的微量元素，都可以不需要濃縮就能直接進行測定。

對於一些含量很低不易揮發的微量元素，可以使用高溫石墨爐進行原子化測定，對於一些易於揮發氣化的元素可以採用低溫原子化法，尤其是近些年來新發展的氫化物原子化法[31]，是一種較為理想的低溫原子化法，它是利用待測元素與一些強的還原劑(NaBH_4 或 KBH_4)反應，生成熔點低、沸點低的共價分子型氫化物，這種氫化物在不很高的溫度下，就可以分解出自由原子，達到瞬間原子化，進行測定。

中藥中砷測定之原理是將經消化後的樣品，用L-cysteine將其中有毒的無機砷 (As(III) 、 As(V))、單甲基砷和二甲基砷變成三價態的organo-sulfer-arsenic (III)，arsenite和arsenate這些三價的有機硫化物很容易和 NaBH_4 反應產生 AsH_3 、 CH_3AsH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ [32]；

這些砷的氫化物，通過900°C的T形石英管，發生化學反應形成自由基態原子，用原子吸收分光光度法檢測，測得的吸收度與處於給定度的光軸上單位橫截面內金屬自由原子數成正比。

pH在氫化法測定砷物種是很大的決定因素[32,34]。Braman和Foreback[34]指出，形成arsine是由pH和arsenic acid各自的pKa值有關。用KI的方法，同樣的酸度是不能和arsinate、arsenate、MMA和DMA反應[35,36]。cysteine和thioglycerol的反應已被詳實地報告，它將arsinate、arsenate、MMA和DMA這些五價砷還原成三價態的organo-sulfer-arsenic (III)，經由砷物種和thio的反應，這些三價的有機硫化物很容易和NaBH₄ (III)反應產生arsine，而cysteine也不會產生干擾[32,37-40]。不含thio的氨基酸如methionine、glycine、histidine不會經由這個途徑和砷物種反應。

大自然的水中含arsenite、arsenate、MMAA和DMAA[34,41-44]，這些都有毒，毒性隨前列之順位下降[47]。約有20%的砷化合物在河水中以未知的物種存在[48]。身體必須且無毒的砷化合物如arsenobetaine[44-46]在生物體內也有存在，arsenobetaine和arsenocholine等這些大量存在生物體內無毒的砷化物不會在氫化法裡產生反應[162]。砷、汞常會累積在海產的體內[157]，有報告指出吃下海產，特別是蟹類，arsenobetaine是尿或生物組織中被測到最主要的砷物種[49-53]。

Flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometer (FI-HGAAS) 在近代的砷測定上是很常用的，因其具有操作簡易、高靈敏度、高測定速度、穩定和自動化的優點[33,160]。它也降低樣品受到外部污染的機率，減少待分析物漏失，以及可有效地分離會造成干擾的元素。

用KI當還原劑來分析生物試樣As會遭遇到很低的回收率，可能是因為反應時間太短或直接將氫化物轉到原子化器而缺少收集的時間[54]；氫化法測定過程亦會受到樣品中一些元素干擾，如Cu、Ni、Co等[62,150-155,157,165]，其中Ni只要很低量就會對砷或其它氫化法產生干擾。這些干擾的大小和待測物與干擾物的比值無關，而是直接與干擾物的濃度有關[157]。使用L-cysteine的方法可降低這種

干擾[62,156,160]。許多作者認為直接用FI-HGAAS測定尿砷將造成錯誤的結果[32,55,56]，因為待測物中有許多不同的化合物態：arsenic (III) (i-AS (III), arsenite) and AS (V) (i-AS (V), arsenate)，monomethylarsonate (MMA) and dimethylarsonate (DMA)，這些化合物都以未知的百分比存在。做物種的測定一般都和pH有關[33]，然而他們都不能在相同的條件下同時測得arsenic、arsenate、MMA和DMA。砷物種的氫化法產物(HG)由NaBH₄濃度決定。然而一些常用來直測總砷的方法是不得已下妥協出來的。例如FI法耗掉較低的NaBH₄和較短的反應時間相對於batch系統，但若有較慢生成的hydride，例如(CH₃)₂AsH，將被打到廢液去，這被稱做kinetic discrimination[57]。

許多最近的研究致力於發展用L-cysteine的方法來做砷測定[32,55,57-64]，B. Welz and M. Sucmanova指出用L-cysteine當還原劑可以取代KI，L-cysteine在室溫下將As(V)變成As(III)只要30m分鐘，且只需很低量的HCl和NaBH₄，因其最大的反應在低酸度和高濃度還原劑產生。本法用L-Cysteine做前還原處理可測得i-AS (III)、i-AS (V)、MMA和DMA的總量[33]。四種砷化物和L-cysteine的反應速度都不相同，arsenite和DMA很快，而arsenite和MMA最少耗時15分鐘[55]，30分鐘[57]，一小時[59]，在這裡我們採用一小時當作反應時間。在製備樣品時也必需用適量的NaOH調回酸度，因為砷測定對pH是相當敏感的。在本法中無毒的arsenobetaine和arsenocholine不會受NaBH₄氫化，因此本法可做為四種毒性砷總量的定量。

總汞分析現在已經是相當成熟的技術。將原子吸收光譜儀(AAS)與自動取樣(AS 90 autosampler)的流動注入分析系統(FIAS-400)連線成FI-CVAAS (flow Injection- cool vapor atomic absorption spectrometry)。其測定汞的原理是：經由消化把樣品中的汞轉化為二價的無機離子狀態，加入KMnO₄，然後用NaBH₄將其還原為汞蒸氣，通過氣液分離膜，載氣(N₂)將汞蒸氣導入T形石英管，然後用原子吸收分光光度計進行高靈敏度的測定。

汞的分析方法極多[71]，大致上可分成兩大類:(1)前處理後，儀器分析法。常用之前處理方法包括消化、分離和濃縮。常見之儀器分

析方法包括：原子吸收光譜法，比色法，中子活化分析法，同位素稀釋法……等。(2)直接儀器分析法。不包括化學處理步驟。最常用之方法為INAA。無疑地，前者在任何一步分析中，較易導入系統誤差(systematic errors)。後者在大部份情況下，較不易發生此種情形。然而直接儀器分析法，在某些情況下，會有困難。例如偵測靈敏度不夠，更嚴重者為可能有基質(matrix)和其它附屬元素 concomitant element 之干擾。

由於Hg揮發性高，試樣之分解必須於封閉系統行之。濕式消化法比乾式灰化法常用。濕式消化常見方法如(表22)所示。濕式消化法常以迴流冷凝管行之。消化液則為氧化力強之酸，有些則另加氧化劑(H₂O₂、KMnO₄、K₂Cr₂O₇、K₂S₂O₈)或催化劑(V₂O₅)。本研究消化液乃HNO₃，氧化劑則為KMnO₄。此種消化方法，對有機物之分解相當完全。由貽貝參考樣品GBW08571分析之準確性可知幾乎可完全將貽貝的Hg釋出。

中藥汞、鉛中毒的事件時有所聞。消基會在八十六年五月至六月間，在台灣各地中藥行和中醫診所抽檢54件八寶牛黃散樣品[附錄二、三]，結果39件含汞高於100ppm，其中9件含汞高於50,000ppm；9件含鉛高於100ppm，其中1件含鉛超過1,000ppm。由此可知，這些中藥可能把西醫稱為的副作用當成中藥的療效，鉛、汞都會影響神經，哭鬧的嬰兒吃下高劑量的重金屬後產生昏迷的現象，竟被神化成聖藥，類似此種危險的現象應要注意防範。

消基會指出中藥方劑會含鉛是因藥材受到環境污染，或以鉛丹調配製劑，但鉛對人體危害甚大，衛生署自民國八十年起已禁用鉛丹。在中藥方劑中，汞的主要來源是硃砂，衛生署也已禁用硃砂調製口服藥品。八十六年十一月十一日衛生署中藥藥品審議委員會結論，硃砂似宜比照西藥有機汞利尿製劑全面禁用。基於硃砂刊載於神農本草經上品中；且過去發生不良反應，似因基原不對及炮製不確實而來。無機汞與甲基汞中毒文獻很多，惟獨HgS稀少，目前尚未有明確的數據可供判斷其安全性。

衛生署中醫藥委員會主任委員蘇貫中表示[附錄一]，硃砂主要成分為硫化汞，具有鎮靜、安神作用，傳統上用來治療情緒煩躁不

安、失眠等症狀，但醫學界已證實，砒砂會引發肝、腎、神經系統的急、慢性中毒，因此日、韓等國家早就禁用。新加坡政府規定藥物Hg含量限值為0.5ug/g，衛生署迴游性魚Hg含量限在2ppm（表23），非迴游性魚Hg含量限在0.5ppm。在本研究用的五種藥材只有含汞量最高的阿膠達 0.57 ± 0.55 ppm，蛤蚧也有 0.129 ± 0.031 ppm，其它三種都不到0.1ppm。

無機砷化物是已知的致癌物[162,163]，一般認為它在生物體藉甲基化代謝（減毒作用）成MMA和DMA，然後從尿液中排掉[164]，但仍有些代謝不完整，故尿中的無機砷尚占總尿砷的5~10%。但Hopenhaya-Rich[168]卻提出相反的意見，他認為人類的測量數據並不足以佐證無機砷是藉甲基化來去除毒性的。砷常用於除蟻劑、殺虫劑、除草劑、油漆、壁紙、陶業、藥品及玻璃。三氧化砷之致死劑量約120mg。依聯邦法律規定食品潛在許可量為0.65mg/磅。曾有一位22月的小女孩誤食1 oz, 2.27%的sodium arsenate[158]，之後引發立即的嘔吐和下痢，送醫治療後獲救。這讓我們知道小孩或嬰兒對毒物相當敏感，若藥中處方含有不明劑量的毒物，稍一不甚，輕則神經受損，阻礙智能發展和身體發育，重則立即死亡。

謝博舟等[148]在1983年檢出龍骨含鉛達42.6ppm，牛黃含鉛10.5ppm，麝香也有9.7ppm。謝博舟等[149]在1984年檢出龍骨含鉛達57.8~42.6ppm，牡蠣的鉛含量也有34.6~38.5ppm。但在本研究用的五種藥材只有含鉛量最高的海馬超過1ppm，最少的是阿膠，只含鉛0.1ppm。根據中國王寶樂主編的中成藥質量標準與標準物質研究裡所載[172]，植物藥Pb含量限值為10ppm，新加坡政府藥物Pb含量限值為20ug/g，衛生署蛋Pb含量限在2ppm，本次分析的五種動物性中藥Pb含量都還在此限值內。

生物樣品中的鉛有許多的測定方法[161]，大多有多步驟、耗時、易收污染和易漏失待測元素的危險。GFAAS測定中藥中鉛可免除上述缺點，而且它有偵測極限極低，且相當穩定的優點。鉛的吸收致死劑量估計為0.5g，若每日吸收0.5mg，則可出現累積及中毒[167]。

鎘在人體有很長的生物半生期（超過30年）[166]，它會累積在

器官裡面，而且沒有任何的代謝可將其排出體外。內服鎘導致死亡的病例可見到重度的胃腸炎症及肝[167]、腎破壞。食入鎘會有嘔吐、腹瀉、頭痛、肌肉疼痛、流涎、腹痛和休克等症狀。中國植物藥Cd含量限值為0.3ppm[172]，衛生署食米Cd含量限值為0.5ppm（表23），本次分析的五種動物性中藥Cd含量都還在此限值內。

Cu是必需的元素[159]，血清的正常值在800-1500ug/L，主要存在於血中的ceruloplasmin。常見的疾病如風濕性關節炎、早產、肝硬化和一些特定的感染血清Cu會升高，Wilson氏症、腎病症候群和正在接受螯合劑（EDTA、penicillamine）治療者會有血清Cu下降的現象。新加坡政府藥物Cu含量限值為150ug/g，衛生署蛋Cu含量限在5ppm。楊玲玲等[174]其分析白殭蠶、石決明、斑蝥、牡蠣、龜板和夜明砂，其中只有龜板Cu含量高於1ppm，為2.07ppm；本研究為17.20±1.25ppm，兩者都有相同的學名，其間差距9倍。本次分析的五種動物性中藥Cu含量介在10.37~17.20ppm。

謝博舟等[149]測得龍骨中含Co 10.9~19.3ppm，牡蠣含24.6~25.7ppm，本次分析的五種動物性中藥Co含量介在6.15~19.30ppm。

Mn為一種基本元素，70kg成人體內總含量約12~20mg。以肝、胰、腎及骨骼中含量較高，腦下垂體、松果體及乳腺中含量也相當高。Mn在粒線體比細胞質或其它胞器。Mn為組或許多酵素之一分子，如Pyruvate carboxylase和superoxide dismutase即含有Mn。此外，脂肪酸代謝，膽固醇合成，以及磷酸化作用都需要Mn。

以動物實驗得知，Mn缺乏會引起骨骼不正常、生長障礙，生殖功能不正常，脂肪和脂質代謝不正常，中樞神經系統不正常，運動失調以及內耳石缺陷等。許多徵狀可由mucopolysaccharide合成效應加以解釋。人體每天約需3~9mg Mn。但迄今全世界只出現一例Mn缺乏症，此病患且伴有維生素K缺乏。其特徵為血中膽固醇過低，體重減輕，皮膚炎，時常反胃、嘔吐，頭髮和鬍子之顏色改變且生長變慢。

根據文獻報告[169]，癩癩患者血清Cu、Mn之代謝均異常。Cu為體內多種組成的成分，具有重要的生物學作用，Cu也是Na-K-

ATP 的一種抑制劑，若Cu濃度太高，也會產生不穩定的癩癩神經細胞膜[170]。Mn參與氧化還原系統和造血過程，還可促進Cu的利用，Paul等報告癩癩患者血清和髮中Mn含量均低於正常人，並認為血Mn降低是癩癩的特徵之一，其降低程度與發作頻率且成正比關係，故有人建議在癩癩患者的治療中應適當補充Mn。金哲等[173]指出，婦科血瘀証患者，血瘀兼氣虛、血瘀兼氣滯証、血瘀兼濕熱証者體內Mn含量皆較正常人為低。

Mn富含在滋陽方藥，扶正固本、活血化瘀和益氣安神的中成藥也富含Mn，補腎中藥複方中的巴戟天、益智仁等Mn含量大於500ppm[175]。楊玲玲等[174]也指出一般滋補強壯藥物Cu、Mn等酵素活性必須之元素較豐富；其分析白殭蠶、石決明、斑蝥、牡蠣、龜板 and 夜明砂，其中只有夜明砂含量高於1ppm，達13.2ppm；其龜板Mn含量為0.19ppm，本研究為 17.47 ± 0.38 ppm，兩者都有相同的學名，其間差距達92倍。之本次分析的五種動物性中藥Mn含量最高的為海馬，達 30.59 ± 9.62 ppm。

(四)測定結果計算與報告分析結果：誤差分析和測定結果的評價

在以上測定過程的各個環節中，由於各種各樣的原因，都會使測定結果產生誤差。所產生的誤差有的是系統誤差，有的是偶然誤差。這些誤差的產生會嚴重影響分析測定的準確性。研究者必須在分析測定中採取適當的方法對分析進行質量控制，發現測定誤差和減小測定誤差，使測定的準確度保持在規定範圍之內。由於測定過程得到了控制，獲得準確的測定結果就有了保證[19]。

中醫藥微量元素研究的質量保證，首先從該研究的基礎工作各個分析實驗室的測定質量控制工作開始，通常採用的方法是：在使用統一的實驗方法和數據統計方法的前提下，選用適當的標準物質(中藥微量元素標準物質，或與中藥組成相近的動物微量元素標準物質)作為分析測定時的監控樣品。在分析實驗室內部，由分析看實驗室內部對測定過程和測量結果進行檢查、評價和控制。一般是把標準物質和待測樣品在相同條件下平行測定，在統計範圍內，看測定結果和標準物質的標準值的符合程度。這樣就可以及時發現測定中的誤差，並及時地給以修正，保證了測定結果的準確性。

中醫藥微量元素的研究工作，是多個部門和單位多個實驗室協同的工作。它不僅要求各個實驗室本身測定結果準確、可靠，而且不同實驗室之間測定的數據也要相互一致。否則來自不同實驗室的測定數據將無從比較或無法進行統計處理，各實驗室的數據也會缺乏可比性。通常我們使用標準物質來保證各實驗室採用的分析方法的精度和準確度，進一步了解某實驗室分析結果對分析結果平均值的偏離；並保證文獻上發表的數據的可靠性和可引用程度。

使用標準物質遵循的一條重要原則就是在用標準物質來確定待測物質的量值時，應選擇與待測物質在組成或特性上相近似的標準物質，以消除標準物質與待測物質主體成分不同而帶來的系統誤差。

從大陸中藥普察報告得知動物性中藥有1581種，範圍從貝類（例：石決明）、昆蟲類（例：蜈蚣）、兩生類（例：蟾蜍）、爬蟲類（例：蛤蚧）、鹿鞭、虎骨、熊膽、血液、穿山甲的鱗片、牛的膽結石、驢皮做的阿膠等，甚至連人類的胎盤（紫河車）、頭髮都能入藥。在這麼複雜的基質中，想正確分析出中藥裡的微量元素相當困難，因為基質干擾、元素間互相干擾、有機物干擾和無機鹽類干擾等都會造成分析上極嚴重的誤差，所以用很粗糙的方法大規模篩定（survey）大量的中藥中微量元素，這樣的數據品質和可信度可以說是很差。

在國內動物性中藥重金屬之精確分析目前尚在起步階段；雖然建立準確分析方法的過程非常繁複、昂貴、耗時，但其分析的可信度相對地很高，所以是非常值得投資的；這絕不是靠模仿別人的類似條件就可做得出的。身為一個研究者都知道，分析過程會遭遇太多形式的誤差，且這種誤差大小亦有隨待測物質減少呈指數遞增的特性，所以試樣的分析常導致不準確的結果，誤差的幅度甚至有高達一千倍的情形出現。例如正常人的血清鉻濃度有的實驗室認為是0.14ppb，但也有185ppb的文獻報告[171]，所以沒有經過驗證根本不會知道分析的正確性。西藥已科學化很久了，雖然中藥科學化尚在起步階段，引進高品質的研究和改進一些過時不準確的觀念和分析方法，將對中藥的科學化大有幫助。

伍、結論

本研究主旨在利用傳統消化法，配合火焰式原子吸收光譜法、石墨爐式原子吸收光譜法、氫化法原子吸收光譜法和冷蒸氣原子吸收光譜法，來建立阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲和龜板等動物藥材的銅、鈷、錳、鉛、鎘、砷和汞元素測定的最佳條件。本研究除建立分析方法外，還為每一種元素進行驗證。結果顯示這些方法可適用於這五種動物藥材的分析。本研究主要獲得的成果如下：

- 1、Sjostrand氏迴流消化裝置配合硝酸的使用，可有效地分解動物藥材；它有消化力強、酸耗量小、消化速度快和價格便宜的優點。配合原子吸收光譜法使用，可精確地測出銅、鈷、錳、鉛、鎘、砷和汞元素，而不會遭遇難以解決的干擾效應。
- 2、火焰式原子吸收光譜法測銅、鈷、錳的偵測極限 (3σ) 分別為 0.006ppm、0.012ppm、0.006ppm；石墨爐式原子吸收光譜法測鉛、鎘的偵測極限分別為 0.471ppb、0.072ppb；氫化法原子吸收光譜法測砷的偵測極限為 0.105ppb；冷蒸氣原子吸收光譜法測汞的偵測極限為 0.210ppb。表示原子吸收光譜法的偵測極限可滿足動物藥材中銅、鈷、錳、鉛、鎘、砷和汞元素的測定。
- 3、測定五種動物性中藥的鎘含量，須用到三套不同的條件方能順利測出，表示不同中藥其干擾方式差異甚大。故中藥測定相關文獻常大規模篩定元素含量，但只用單一校正曲線，這一定會導致極大的誤差。
- 4、以 L-cysteine 法測砷相當快速，但樣品 pH 值要特別注意，否則將會產生很大的誤差。
- 5、以流動注入式冷蒸氣原子吸收光譜法測汞時，KMnO₄ 添加混勻後要立即上機，否則全部都會被中藥消化液還原，會導致測定值降低。
- 6、所選測的五種中藥材：阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲和龜板裡，鎘含量介於 125.72~10.34ppb 間；鉛含量介於 1019.74~108.90ppb 間；砷含量介於 920.66~264.50ppb 間；汞含量介於 570.37~12.83ppb 間；銅含量介於 17.20~11.33ppm 間；鈷含量介於 19.30~6.15ppm

間；錳含量介於30.59~1.82ppm間。

陸、參考文獻

- 1、中華藥理與運用(一), 190
- 2、中華臨床應用, 啟業書局, 372
- 3、劉壽山, 中藥研究文獻摘要, 科學出版社, 106
- 4、高木敬次郎, 木村正康, 和漢藥物學, 日本南山堂, 135, 1982
- 5、難波恆雄, 原色和漢藥圖鑑(下), 日本保育社, 269, 1980
- 6、H. C. Chen, S. M. Lin, Kaohsiung J. Med. Sci., 4, 259, 1988
- 7、K. S. Chen, C. L. Teseng, T. H. Lin, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 1, 265, 1993
- 8、A. Suzuki, et al., Shoyakugaku Zasshi, 36, 190, 1982
- 9、Y. W. Chi, S. L. Chen, M. H. Yang, R. C. Hwang, M. L. Chu, Acta Paediatrica Sinica, 34, 181, 1993
- 10、Y. W. Chi, S. L. Chen, M. H. Yang, R. C. Hwang, M. L. Chu, Chung Hua I Hsueh Tea Chih-Chinese Medical Journal, 50, 400, 1992
- 11、J. Y. Chen, C. C. Lin, T. Namba, American Journal of Chinese Medicine, 20, 51, 1992
- 12、J. C. Yen, Z. Y. Bei, D. S. Su, M. Zhu, Chung-Kuo Chung Yao Tea Chih-China Journal of Chinese Materia Medica, 14, 23, 1989
- 13、M. K. Wong, L. L. Koh, Biological Trace Element Research, 10, 91, 1986
- 14、J. Versieck, R. Cornelis, Anal. Chim. Acta., 116, 217, 1980
- 15、P. Schramel, A. Wolf, B. J. Klose, Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology, Walter de Gruyter & Co. Berlin,

- N. Y., 611, 1980
- 16、J. Y. Yang, M. H. Yang, T. H. Lin, *Anal. Chem.* 57, 472, 1985
 - 17、J. Y. Yang, M. H. Yang, T. H. Lin, *Anal. Chem.* 62, 146, 1990
 - 18、J. Y. Yang, M. H. Yang, T. H. Lin, *Anal. Sci.* 10, 439, 1994
 - 19、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 253
 - 20、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 219
 - 21、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 220
 - 22、J. Y. Yang, M. H. Yang, S. M. Lin, *Anal. Chem.*, 62, 146, 1990
 - 23、S. B. Adelogu, A. M. Bond, M. H. Briggs, Critical evaluation of some wet digestion methods for the stripping voltametry determination selenium in biological materials, *Anal. Chem.*, 56, 2397, 1984
 - 24、P. Schramel, A. Wolf, B. J. Close, Analytical pre-treatment of biological material by wet-ashing methods, *Trace element analytical chemistry in medicine and biology*, 611, 1980
 - 25、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 229
 - 26、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 230
 - 27、B. Lonnerdal, M. Clegg, C. L. Keen, L. S. Hurley, Effect of wet ashing technique on the determination of trace element concentrations in biological samples, *Trace element analytical chemistry in medicine and biology*, 619, 1980
 - 28、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 234
 - 29、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 235
 - 30、曹治權, 微量元素與中醫藥, 中國中醫藥出版社, 233
 - 31、W. Holak, *Anal. Chem.*, 41, 1713, 1969
 - 32、X. C. Le, R. C. William, J. R. Kenneth, *Anal. Chim. Acta*, 285, 277, 1994

- 33 、 T. Guo, J. Baasner, D. L. Tsalev, *Anal. Chim. Acta*, 349, 313, 1997
- 34 、 R. S. Braman, C. C. Foreback, *Science*, 182, 1247, 1973
- 35 、 R. K. Anderson, M. Thompson, E. Cullbard, *Analyst*, 111, 1143, 1986
- 36 、 T. A. Hinnens, *Analyst*, 105, 751, 1980
- 37 、 X. C. Le, W. R. Cullen, K. J. Reimer, I. D. Brindle, *Anal. Chim. Acta*, 258, 307, 1992
- 38 、 I. D. Brindle, X. C. Le, *Analyst*, 113, 1377, 1988
- 39 、 I. D. Brindle, X. C. Le, X. F. Li, *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 27, 1989
- 40 、 I. D. Brindle, X. C. Le, *Anal. Chim. Acta*, 229, 239, 1990
- 41 、 R. S. Braman, D. L. Johnson, C. C. Foreback, J. M. Ammons, J. L. Bricker, *Anal. Chem.*, 49, 621, 1977
- 42 、 M. O. Andreae, *Anal. Chem.*, 49, 820, 1977
- 43 、 M. O. Andreae, *Deep Sea Res.*, 25, 391, 1978
- 44 、 W. R. Cullen, K. J. Reimer, *Chem Rev.*, 89, 713, 1989
- 45 、 J. S. Edmond, K. A. Francesconi, J. R. Cannon, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Tetrahedron Lett.*, 18, 1543, 1977
- 46 、 M. Burow, M. Stoeppler, in Bratter and P. Schramel(Eds.), *Trace Element and Analytical Chemistry in Medicine and Biology*, 4, 145, 1987
- 47 、 W. R. Penrose, *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, 4, 465, 1974
- 48 、 R. E. Sturgeon, K. W. M. Siu, S. N. Willie, S. S. Berman, *Analyst*, 114, 1393, 1989
- 49 、 V. Foa, A. Colombi, M. Maroni, *Sci. Total Environ.*, 34, 241, 1984
- 50 、 E. A. Crecelius, *Envirom. Health Perspect.*, 19, 147, 1977
- 51 、 J. P. Bucher, R. Lauwerys, H. Roels, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 48, 71, 1981

- 52 ‧ B. S. Chana, N. J. Smith, *Anal. Chim. Acta*, 197, 177, 1987
- 53 ‧ H. Yamauchi, K. Takahashi, M. Mashiko, J. Saitoh, Y. Yamamura, *Appl. Organomet. Chem.*, 6, 383, 1992
- 54 ‧ J. Dedina, D.L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, 182, 1995
- 55 ‧ A. G. Howard, C. Salou, *Anal. Chim. Acta*, 333, 89, 1996
- 56 ‧ C. P. Hanna, J.F. Tyson, S. McIotosh, *Clin. Chem.*, 39, 1662, 1993
- 57 ‧ B. Welz, M. Sucmanova, *Analyst*, 118, 1417, 1993
- 58 ‧ K. J. Lamble, S. J. Hill, *Anal. Chim. Acta*, 334, 261, 1996
- 59 ‧ D. L. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, M. Di Marco, R. Zamboni, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 979, 1996
- 60 ‧ B. Welz, M. Sucmanova, *Analyst*, 118, 1425, 1993
- 61 ‧ C. Boampong, I. D. Brindle, X. C. Le, L. Pidwerbesky, C. M. Ceccarelli Ponzoni, *Anal. Chem.*, 60, 1185, 1988
- 62 ‧ H. W. Chen, I. D. Brindle, X. C. Le, *Anal. Chem.*, 64, 667, 1992
- 63 ‧ D. L. Tsalev, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, M. Di Marco, R. Zamboni, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 989, 1996
- 64 ‧ K. J. Lamble, S. J. Hill, *Anal. Chim. Acta*, 334, 261, 1996
- 65 ‧ E. J. M. Temminghoff, I. Novozamsky, *Analyst*, 117, 23, 1992
- 66 ‧ L. Kotz, G. Henze, G. Kaiser, S. Pahlke, M. Veber, G. Tolg, *Talanta*, 26, 681, 1979
- 67 ‧ S. Hasse, P. Schramel, *Mikrochim. Acta*, 111, 449, 1983
- 68 ‧ G. D. Martinie, A. A. Schilt, *Anal. Chem.*, 48, 70, 1976
- 69 ‧ Analytical Methods Committee, *Analyst*(London), 104, 778, 1979
- 70 ‧ M. Verlinden, *Talanta*, 29, 875, 1982
- 71 ‧ Mercury Analysis Working Party of BITC(Belgium), *Anal. Chim.*

- Acta, 84, 231, 1976
- 72 · L. Kolz, G. Kaiser, P. Tschopel, G. Z. Tolg, Anal. Chem., 260, 207, 1972
 - 73 · H. M. Kingston, L. B. Jassie, Introduction to Microwave Samples Preparation; American Chemical Society: Washington, D.C., 1988
 - 74 · H. Narasaki, M. Ikeda, Anal. Chem., 56, 2059, 1984
 - 75 · B. T. G. Ting, A. Nahapetian, V. R. Young, M. Janghorbani, Analyst, 107, 1495, 1982
 - 76 · Official Method of Analysis of the A.O.A.C., W. Horwitz (ed.), 12th Ed., 455. A.O.A.C., Washington, 1975.
 - 77 · B. Irsch, K. Schafer, Z. Anal. Chem., 320, 37, 1985
 - 78 · J. W. Jones, S. C. Capar, T. C. O'Haver, Analyst, 107, 353, 1982
 - 79 · H. A. M. C. Vaessen, A. Ooik, J. Zuydendorp, z. Lebensm.-Unters. Forsch., 181, 189, 1985
 - 80 · Kungl. Lantbrukstyrelsens Kungorelser m.m., 1950, No.9.
 - 81 · T. T. Gorsuch, The Destruction of Organic Matter, 22, Pergamon Press, Oxford, 1970.
 - 82 · H. Diehl, Talanta, 13, 867, 1966
 - 83 · Jervis, R. E., Hefenbach, B., Nuclear Methods in Environmental Research, Missouri, Columbia, 188, 1971
 - 84 · J. I. Kim, S. R. Sunoko, J. Radioanal. Chem., 16, 257, 1973
 - 85 · D. Brune, Anal. Chim. Acta, 44, 15, 1966
 - 86 · W. Zmijewska, Chem. Anal. (Warsaw), 21, 853, 1976
 - 87 · J. L. Kim, H. Stark, Radiochim. Acta, 13, 213, 1970
 - 88 · F. Girardi, M. Merlini, L'Analyse par Radipactivation et ses Applications aux Sciences Biologiques, CEN de Saclay, Press Universitaire de France, 23, 1964

- 89 ‧ G. V. S. Rayundu, B. Tiefenbach, R. E. Jervis, *Trans. Am. Nud. Soc.*, 11, 54, 1968
- 90 ‧ H. Polkowska-Motrenko, R. Dybczynski, *Radiochem. Radioanal Letters*, 26, 217, 1976
- 91 ‧ J. T. Tanner, M. F. Friedman, Lincoln, D. N., *Science, N. Y.*, 177, 1102, 1972
- 92 ‧ H. A. Das, J. G. Van Raaphorst, D. Hoede, J. Zonderhuis, *Intern. J. Appl. Rad. Isotopes*, 17, 252, 1966
- 93 ‧ H. Al. Sahrstani, K. L. Abbas, *Radioanal. Chem.*, 27, 57, 1975
- 94 ‧ A. FoldziAska, R. J. Dybczynski, *Radioanal. Chem.*, 31, 89, 1976
- 95 ‧ H. D. Livingston, H. Smith., N. Stojanovic, *Talanta*, 14, 505, 1967
- 96 ‧ J. M. Rottschafer, J. D. Jones, H. B. Mark Jr, *Env. Sd. Techno.*, 5, 336, 1971
- 97 ‧ Y. Maruyama, K. Komiya, T. Mann, *Radloisotopes (Tokyo)*, 19, 250, 1970
- 98 ‧ O. Landstroem, C. G. Wenner, AE-204, 1965
- 99 ‧ H. Smith, *Anal. Chem.*, 35, 635, 1963
- 100 ‧ M. E. Mclain, G. W. Leddicotte, *Nuclear Methods in Environmental Research, Missoure, Columbia*, 188, 1971
- 101 ‧ H. Ruf, H. Z. Rhode, *anal. Chem.*, 263, 116, 1973
- 102 ‧ K. Ljunggren, B. Sjostrand, A. G. Johnels, M. Olsson, G. Otterlind, T. Westermark, *Proc. IAEA Symp. Nuclear Techniques in Environmental Pollution, Vienna*, 311, 1971
- 103 ‧ C. Johansen, E. Steinnes, *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, 20, 751, 1969
- 104 ‧ H. K. Kim, Ch., J. Silverman, *Anal. Chem.*, 37, 1616, 1965
- 105 ‧ B. Sjostrand, *Anal. Chem.*, 36, 814, 1964

- 106 ‧ Y. Maruyama, T. Mann, *Radioisotopes*, 19, 416, 1970 C. A., No.87482d 1971
- 107 ‧ T. E. Henzler, R. J. Korda, O. A. Helmke, M. R. Anderson, M. M. Jimenez, A. L. Haskin, *J. Radioanal. Chem.*, 20, 649, 1974
- 108 ‧ C. K. Kim, J. Silverman, *Trans, Am. Nud. Soc.*, 7, 332, 1964
- 109 ‧ J. D. Jones, J. M. Rottschafer, H. B. Mark Jr, K. E. Paulsen, G. J. Patriarche, *Mikrochim. Acta*, 3, 399, 1971
- 110 ‧ I. Hadzistelios, A. P. Grimanis, *Proc, Intern. Conf. Modern Trends in Activation Analysis*, NBS Special Publ. 312, 1, 184, 1969
- 111 ‧ L. O. Plantin, *Proc. IAEA Symp. Nuclear Techniques in Life Sciences*, Vienna, 73, 1972
- 112 ‧ Yawakami Hiroysa, *Onken Kiyo*, 20, 218, 1968; *N. S. A.* 23, No.40603, 1969
- 113 ‧ K. E. Schulte, G. Henke, K. S. Tjan, *Anal. Chem.*, 252, 358, 1970
- 114 ‧ J. J. M. De Goeij, J. P. M. Houtman, P. S. Tjoe, J. H. Koeman, *Proc, IAEA Symp. Nuclear Techniques in Life Sciences*, Vienna, 295, 1972
- 115 ‧ K. Samsahl, *Anal. Chem.*, 39, 1480, 1967
- 116 ‧ P. O. Wester, D. Brune, K. Samsahl, *Intern J. Appi. Radiation Isotopes*, 20, 751, 1969
- 117 ‧ K. Samsahl, D. Brune, P. O. Wester, *Intern, J. Appi. Radiation Isotopes*, 16, 273, 1965
- 118 ‧ G. Norheim, L. Steinnes, *Anal. Chem.*, 47, 1688, 1975
- 119 ‧ K. Schuhmaher, W. Marier-Borst, *Kerntechnik*, 14, 165, 1972
- 120 ‧ J. J. M. De Goeij, *Nuclear Methods in Environmental Research*, Missouri, Columbia, 188, 1971
- 121 ‧ O. Landstroem, K. Samsahl, C. G. Wenner, *AE-296*, 1967

- 122 · F. Kukula, M. J. Simdova, *Radioanal. Chem.*, 4, 271, 1970
- 123 · H. Bader, E. Heidrich, *Lebensm. Wiss, Technol.*, 5, 178, 1972;
Abstr. Z., Anal. Chem., 265, 283, 1973
- 124 · F. Kukula, M. Krivanek, *Isotopenpraxis*, 4, 57, 1968
- 125 · B. R. Petersen, *Dansk. Kemi.*, 49, 171, 1968; *A.A.* 18, no 1800,
 1970
- 126 · M. Malaiyandi, J. P. Barrete, *J. Ass. off. Anal. Chem.*, 55, 951,
 1972; *A. A.* 24 No.2496, 1973
- 127 · B. Behne, *Radiochim. Acta.*, 18, 153, 1973
- 128 · G. Erdtman, O. Z. Aboulwafa, *Anal. Chem.*, 270, 1, 1974
- 129 · D. N. Edgington, H. F. Lucas, Jr., *Proc. IAEA Symp. Nuclear
 Techniques in Environmental Pollution, Bienna*, 311, 1971
- 130 · C. Kellersohn, D. Comar, C. Lepoec, *J. Lab. Clin. Med.*, 63, 168,
 1965
- 131 · Lievens, P., Cornelis, R., Hoste, J., *Anal. Chim. Acta*, 80, 97 (1957)
- 132 · M. Miyamaru, T. W. Lima, *Revta bras. Tecnol.*, 4, 133, 1973; *A.
 A.*, 28, No.2H5, 1975
- 133 · C. Tomizawa, Y. Koshimizu, *Shokuhin, Eisegaku Zasshi*, 7, 33,
 1963, *N. S. A.* 21, No.1543, 1969
- 134 · H. A. Das, H. A. Van Der Sloot, *Proc, IAEA Symp. Nuclear
 Techniques in Life Sciences, Bienna*, 309, 1972
- 135 · D. Brune, *Acta Chim. Scand.*, 20, 1200, 1966
- 136 · D. Brune, O. Landstroem, *Radiochim. Acta*, 5, 228, 1966
- 137 · Brune, D., *AE-213*, 1966
- 138 · K. K. S. Pillay, C. C. Thomas Jr., J. A. SONDEL, C.M. Hyche,
Anal. Chem., 43, 1419, 1971
- 139 · K. K. S. Pillay, C. C. Thomas Jr., C. M. HYCHE, *J. Radioanal.*

- Chem., 25, 239, 1975
- 140 、 F. Montoloy, M. Heurtebise, J. Lubkowitz, J. Radio. anal. Chem., 11, 167, 1972
- 141 、 R. A. Nadkarni, W. D. Ehman, J. Radioanal. Chem., 3, 175, 1969
- 142 、 R. A. Nadkarni, B. C. Haldar, J. Radioanal. Chem., 10, 181, 1972
- 143 、 K. Ishida, S. Kawamura, M. Izawa, Anal. Chim. Acta, 50, 351, 1970
- 144 、 H. Hamaguchi, R. Kuroda, K. Hosohara, J. At. Soc. Jap., 2, 317, 1960
- 145 、 L. C. Bate, Nuclear Methods in Environmental Research, Missouri, Columbia, 197, 1971
- 146 、 R. M. Harrison, Editor, "Pollution: Causes, Effects and Control," Special Publication No. 44, Royal Society of Chemistry, London, 298, 1983
- 147 、 O. W. Lau, P. K. Hon, C. Y. Cheung, M. C. Wong, Analyst, 109, 1175, 1984
- 148 、 謝博舟, 謝王昭昭, 劉宜祝, 劉芳淑, 鄭健詒, 藥物食品檢驗局調查研究年報, 3, 109, 1983
- 149 、 謝博舟, 謝王昭昭, 劉宜祝, 劉芳淑, 鄭健詒, 藥物食品檢驗局調查研究年報, 4, 45, 1984
- 150 、 B. Welz, M. Melcher, Analyst (London) , 109, 573, 1984
- 151 、 A. E. Smith, Analyst (London), 100, 300, 1975
- 152 、 F. D. Pierce, H. R. Brown, Anal. Chem., 48, 693, 1976; 49, 1417, 1977
- 153 、 B. Welz, M. J. Schubert-Jacobs, Anal. At. Spectrom. 1, 23, 1988
- 154 、 J. W. Hershey, P. N. Keliher, Spectrochim. Acta, Part B, 418, 713, 1986
- 155 、 B. Wetz, M. Melcher, Analyst (London), 109, 569, 1984

- 156、C. Boampong, I. D. Brindle, X-C. Le, L. Pidwerbersky, G. M. Ceccarelli Ponzoni, *Anal. Chem.*, 60, 1185, 1988
- 157、B. Welz, M. Melcher, *Anal. Chem.*, 57, 427, 1985
- 158、N. M. Cullen, L. Wolf, *Amer. J. Emer. Med*, 13, 4, 432, 1995
- 159、S. Lapointe, A. LeBlanc, *Atom Spectroscopy*, 17, 4, 163, 1996
- 160、B. Welz, Y. He, M. Sperling, *Talanta*, 40, 1917, 1993
- 161、J. L. Burguera, B. Burguera, C. E. Rondon, *Atom Spectroscopy*, 18, 3, 109, 1997
- 162、A. J. L. Murer, A. Abildtrup, O. M. Poulsen, J. M. Christensen, *Analyst*, 117, 677, 1992
- 163、IARC Monograph, Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42, Supplement 7, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 100, 1987
- 164、M. Vather, L. Friberg, B. Rahnster, A. Nygren, P. Nolinder, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 57, 79, 1986
- 165、B. Wetz, M. Melcher, *Analyst (London)*, 109, 577, 1984
- 166、L. Fishbein, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 28, 21, 1987
- 167、R. H. Dreisbach, *Hand Book of Poisoning: Diagnosis and Treatment*, 9th edition
- 168、C. Hopenhaya-Rich, A. H. Smith, H. M. Goeden, *Environ. Res.*, 60, 161, 1993
- 169、吳琇卿, 吳錦景, 張正廣, 陳榮州, *中國醫藥學院雜誌*, 5, 2, 97, 1996
- 170、蔡小芳, *中國神經精神疾病雜誌*, 15, 4, 253, 1989
- 171、林德賢, 楊末雄, *化學*, 45, 203, 1987
- 172、王寶樂, *中成藥質量標準與標準物質研究*, 中國醫藥科技出版社,

477, 1994

173、金哲, 魏愛平, 王阿麗, 北京中醫藥大學學報, 19, 6, 39, 1996

174、楊玲玲, 顏焜熒, 北醫學報, 13, 27, 1983

175、王書林, 川藥校刊, 12, 3, 1995

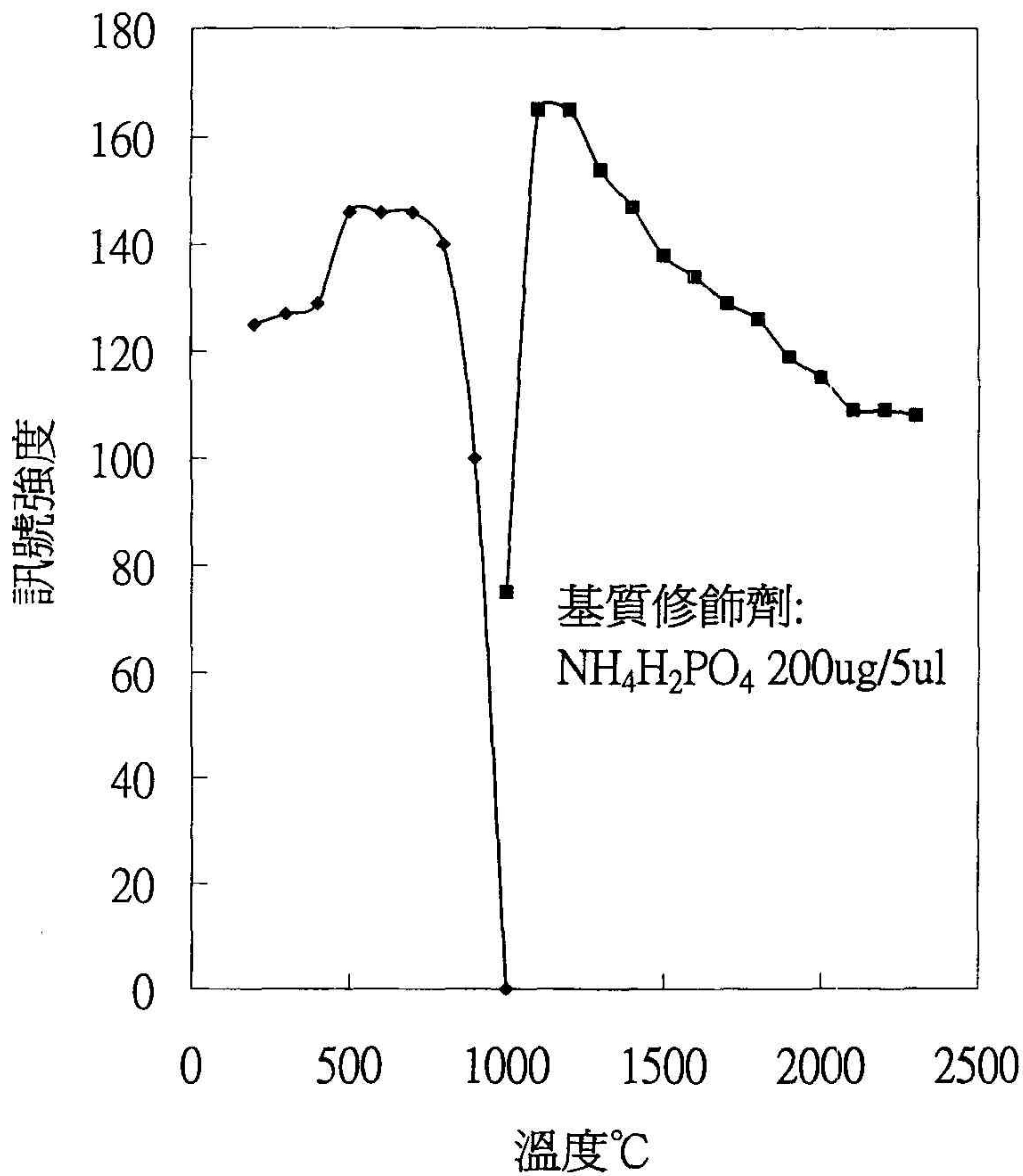


圖1 6%硝酸內含2ppb Cd之灰化溫度與原子化溫度訊號強度圖

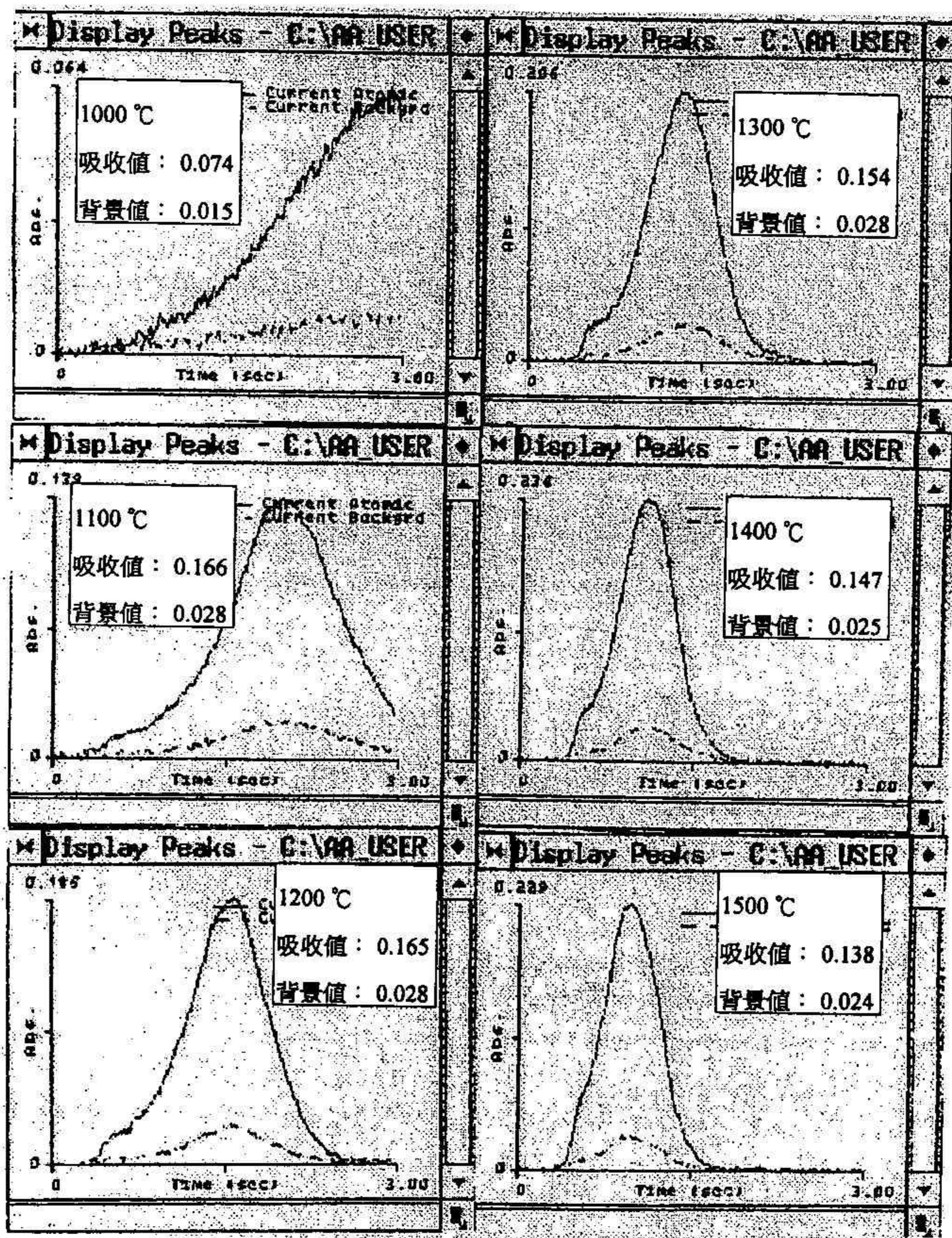
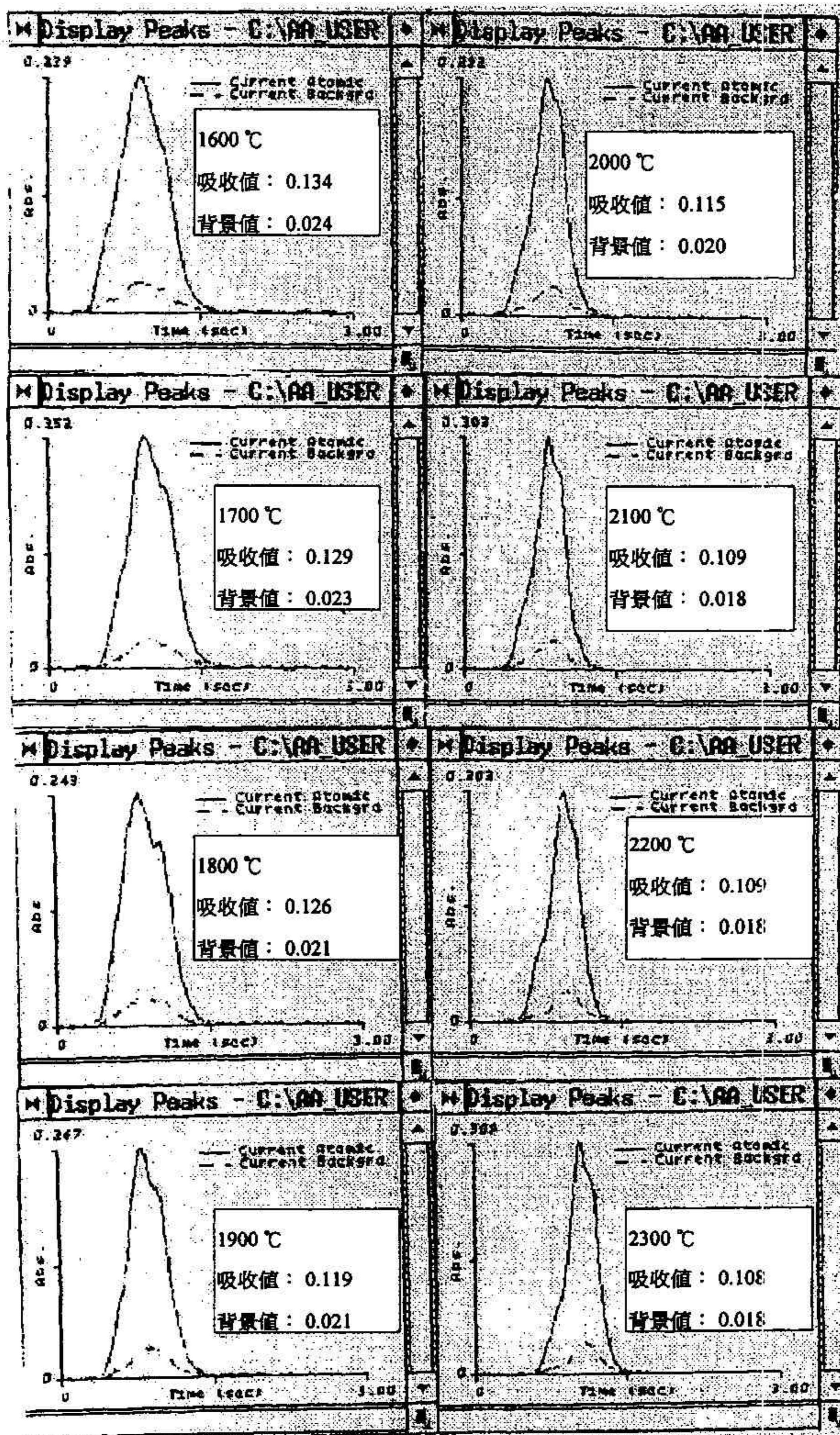


圖 2 6%硝酸內含 2ppb Cd 之原子化吸收與背景訊號連續圖
(使用表 5 之溫度程式)



(續) 圖 2 6%硝酸內含 2ppb Cd 之原子化吸收與背景訊號連續圖 (使用表 5 之溫度程式)

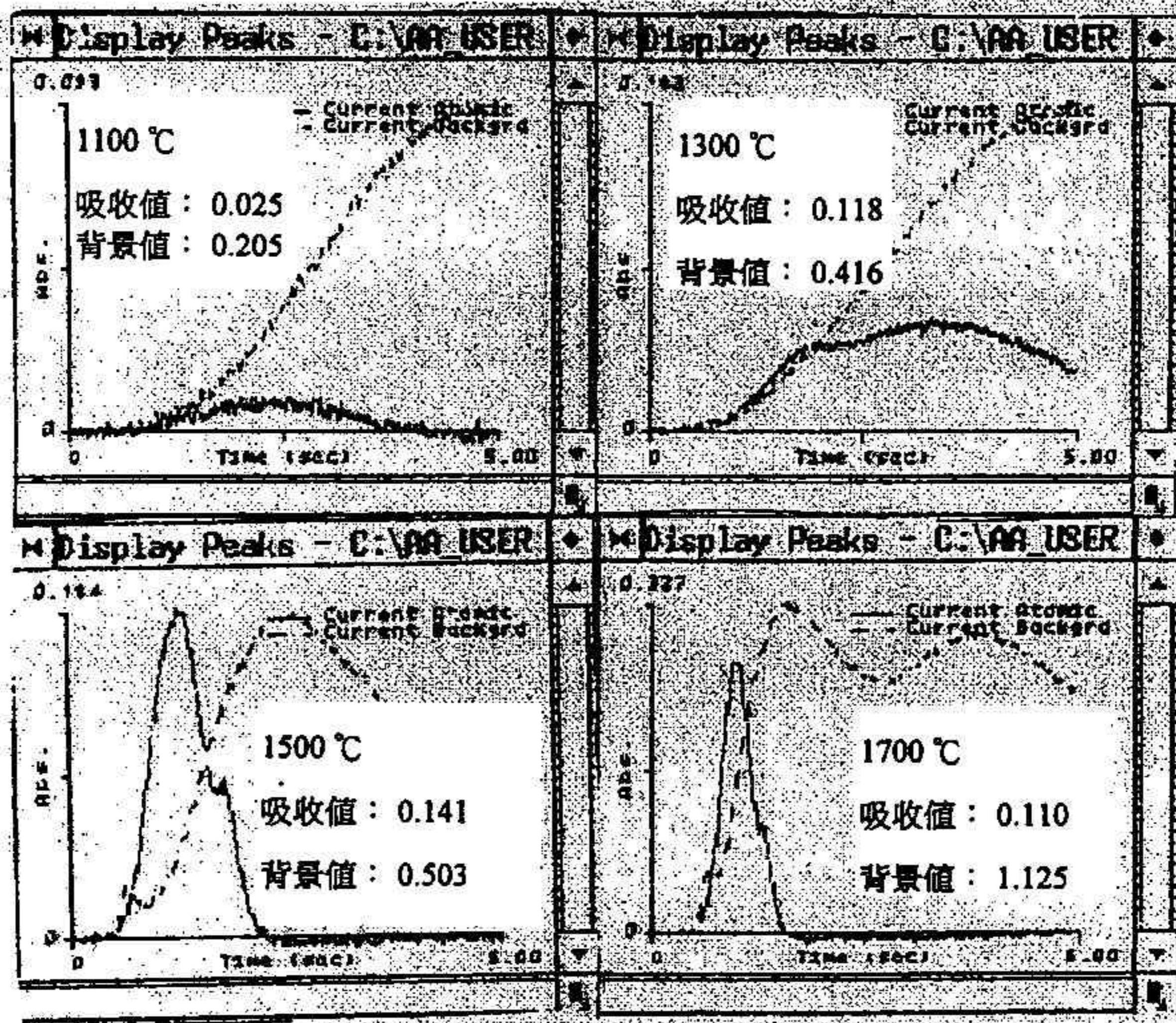


圖 3 鱉甲消化液 Cd 測定用基質修飾劑原子化時所產生之高背景值連續圖 (使用表 5 之溫度程式)

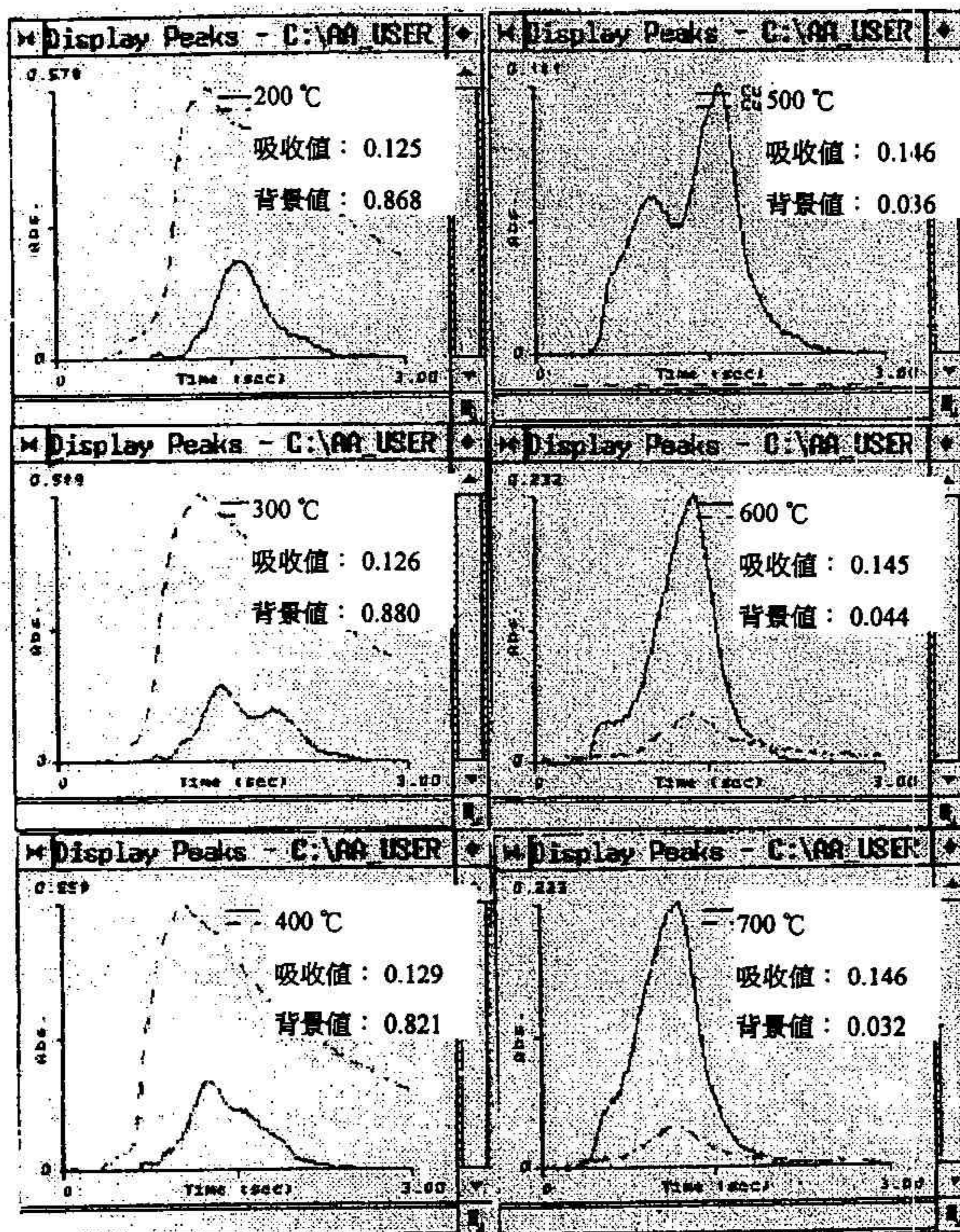
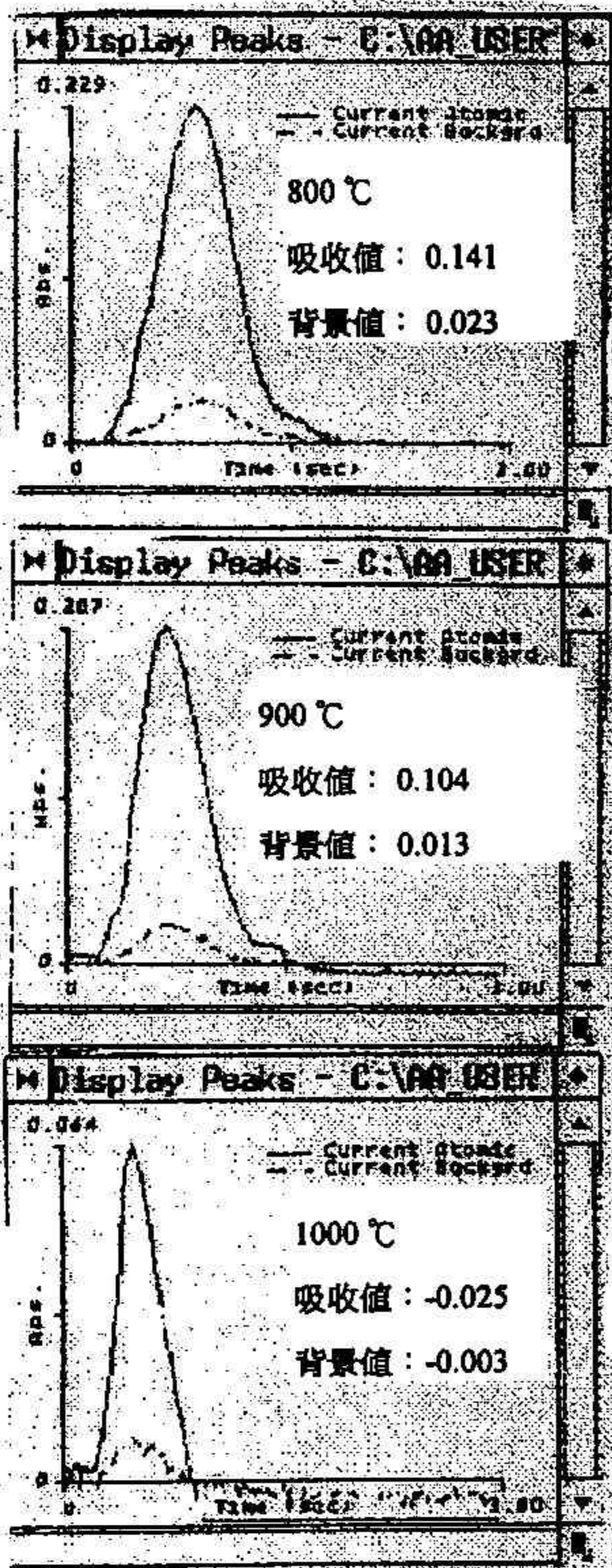


圖 4 6%硝酸內含 2ppb Cd 之灰化吸收與背景訊號連續圖(使用表 5 之溫度程式)



(續) 圖 4 6%硝酸內含 2ppb Cd 之灰化吸收與背景訊號連續圖 (使用表 5 之溫度程式)

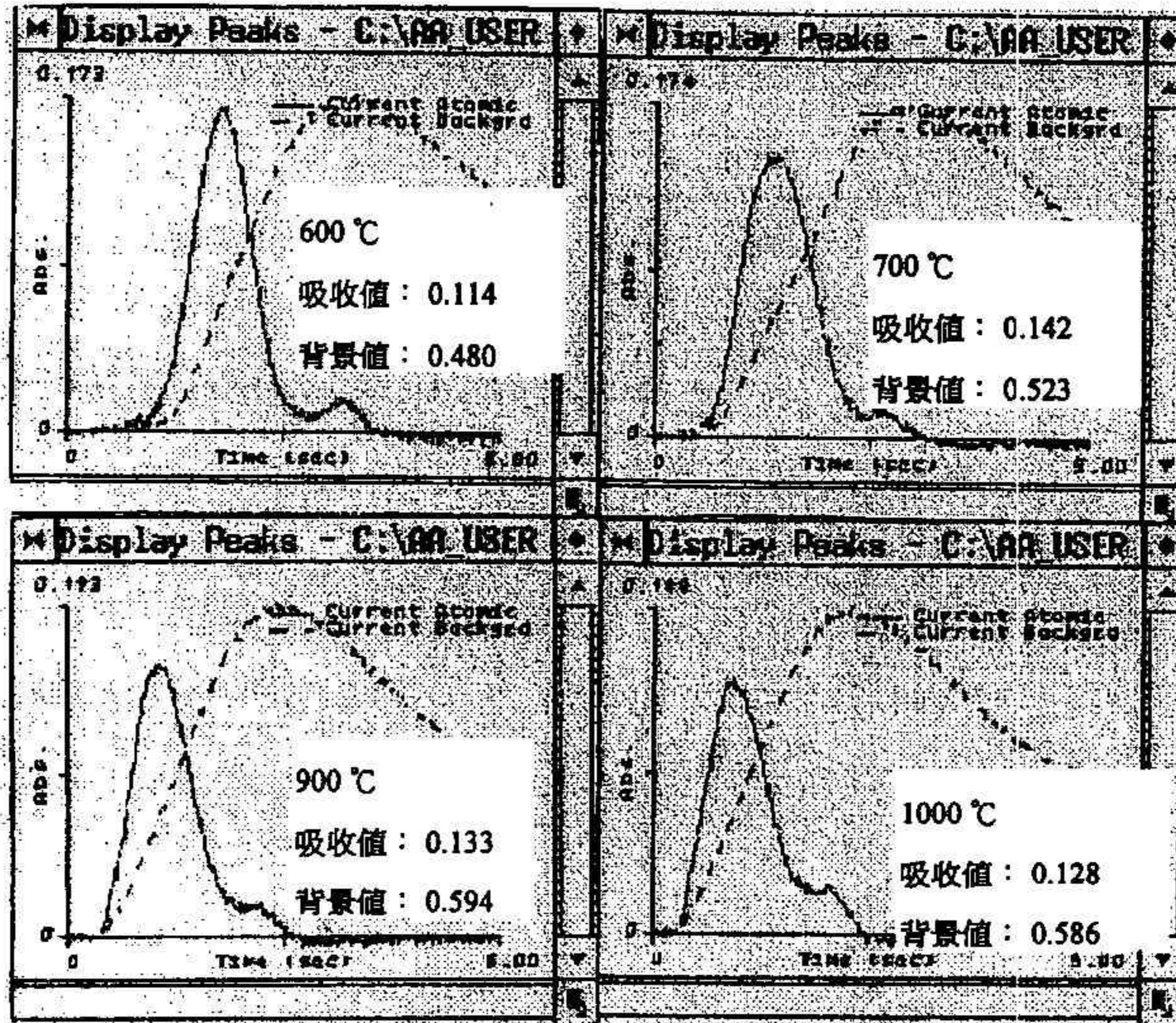


圖 5 鱉甲消化液 Cd 測定用基質修飾劑灰化時所產生之高背景值連續圖 (使用表 5 之溫度程式)

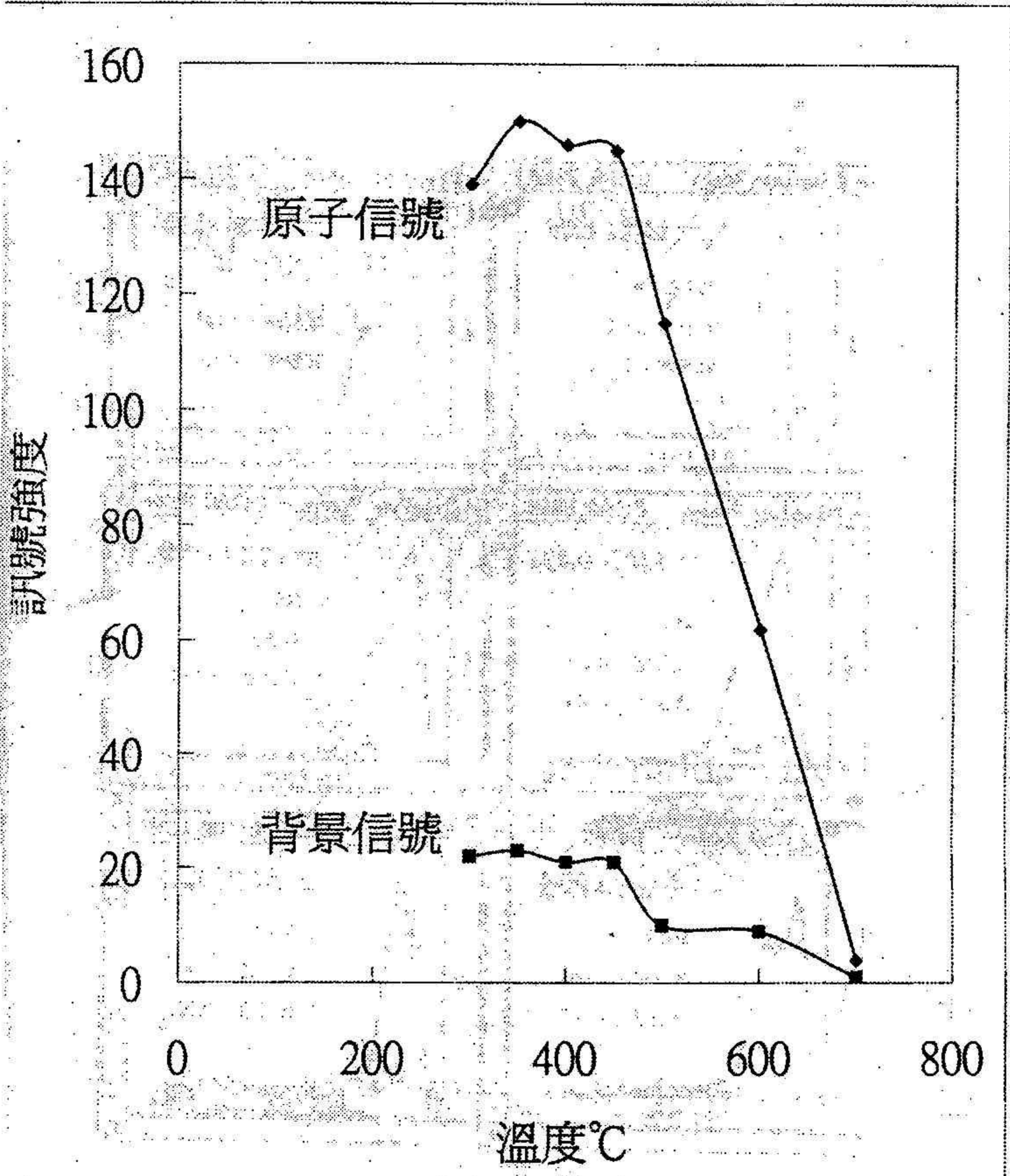


圖6 6%硝酸內含2ppbCd之灰化溫度訊號強度圖

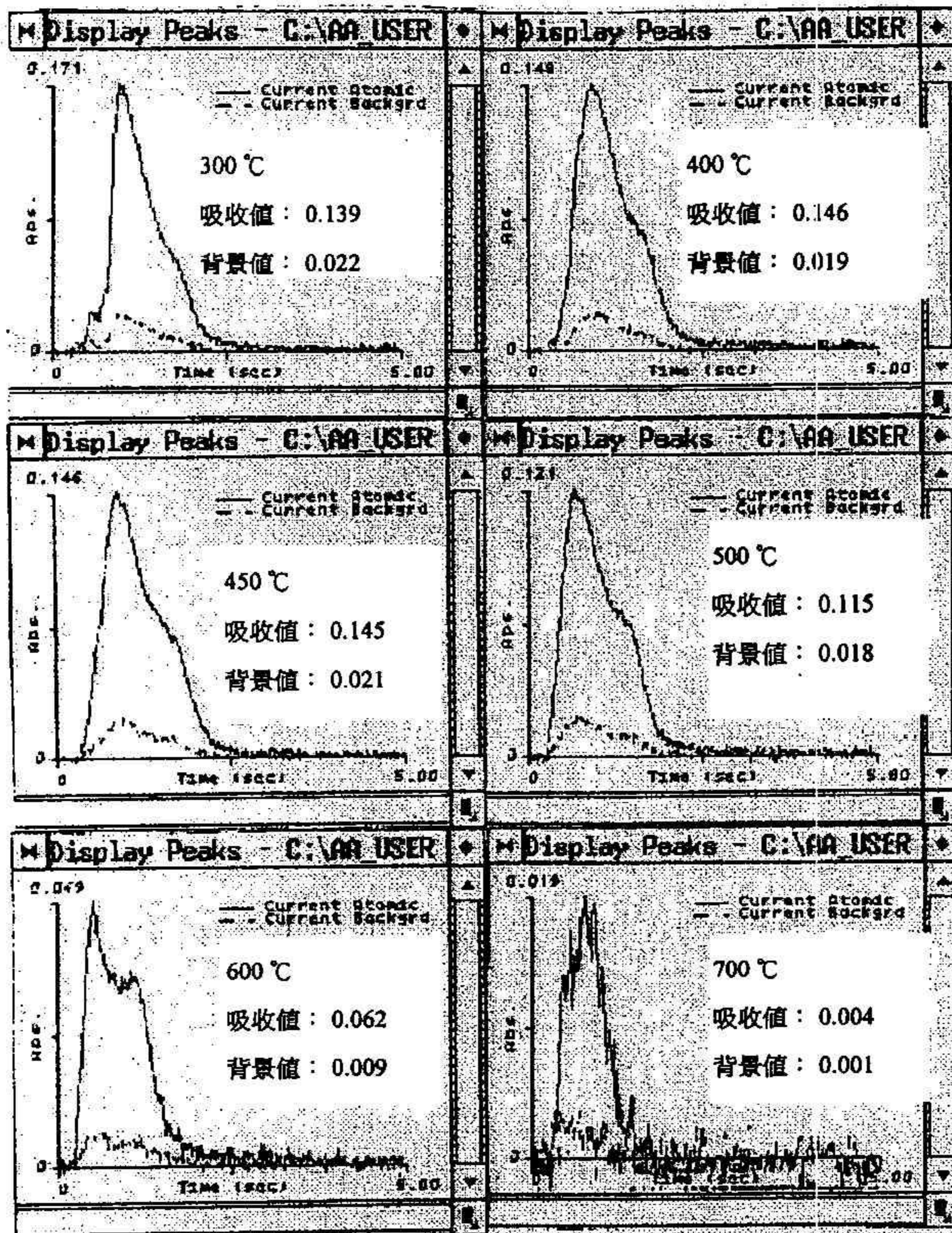


圖 7 6%硝酸內含 2ppb Cd 之灰化訊號強度連續圖 (使用表 6 之溫度程式)

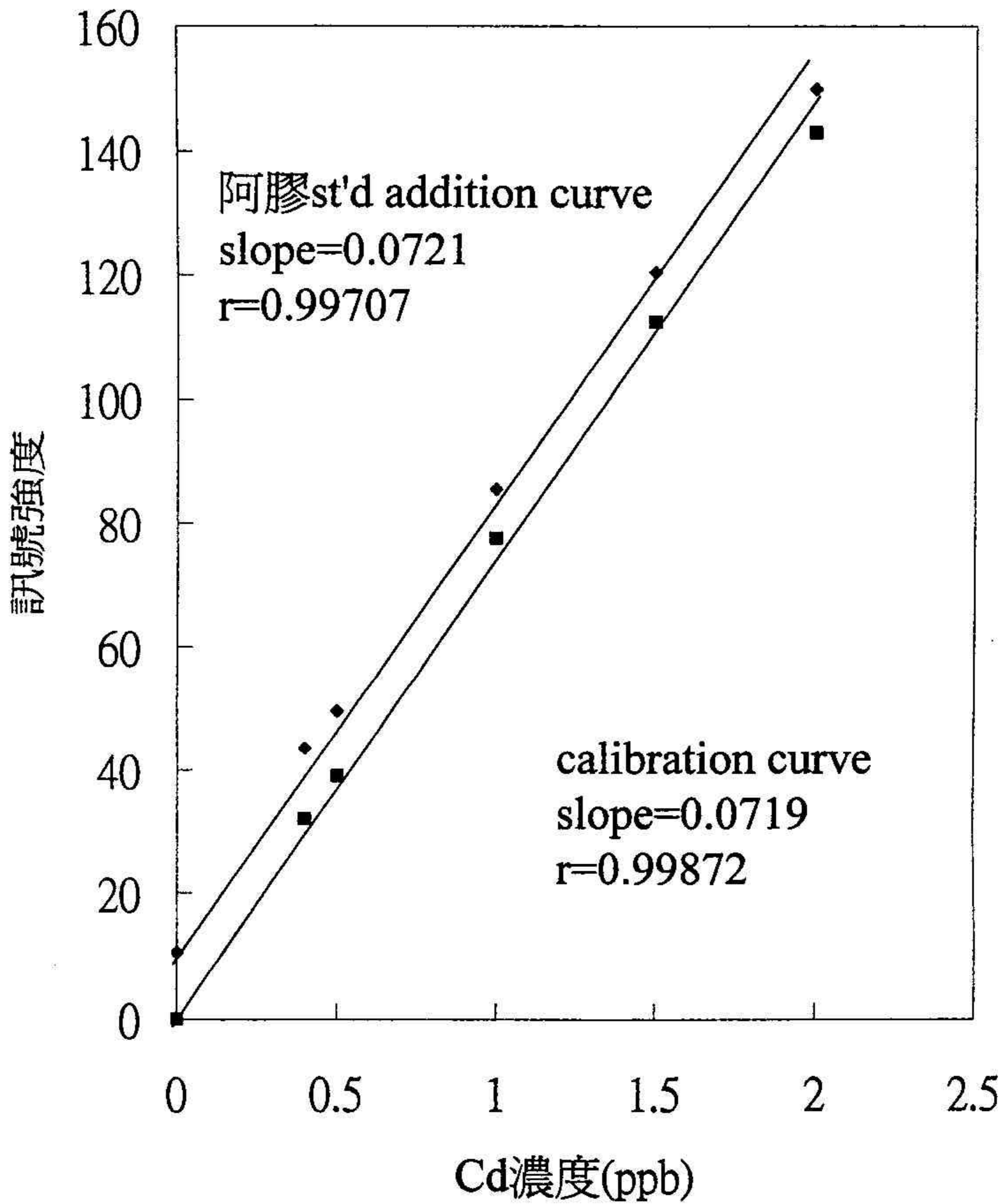


圖8 阿膠消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

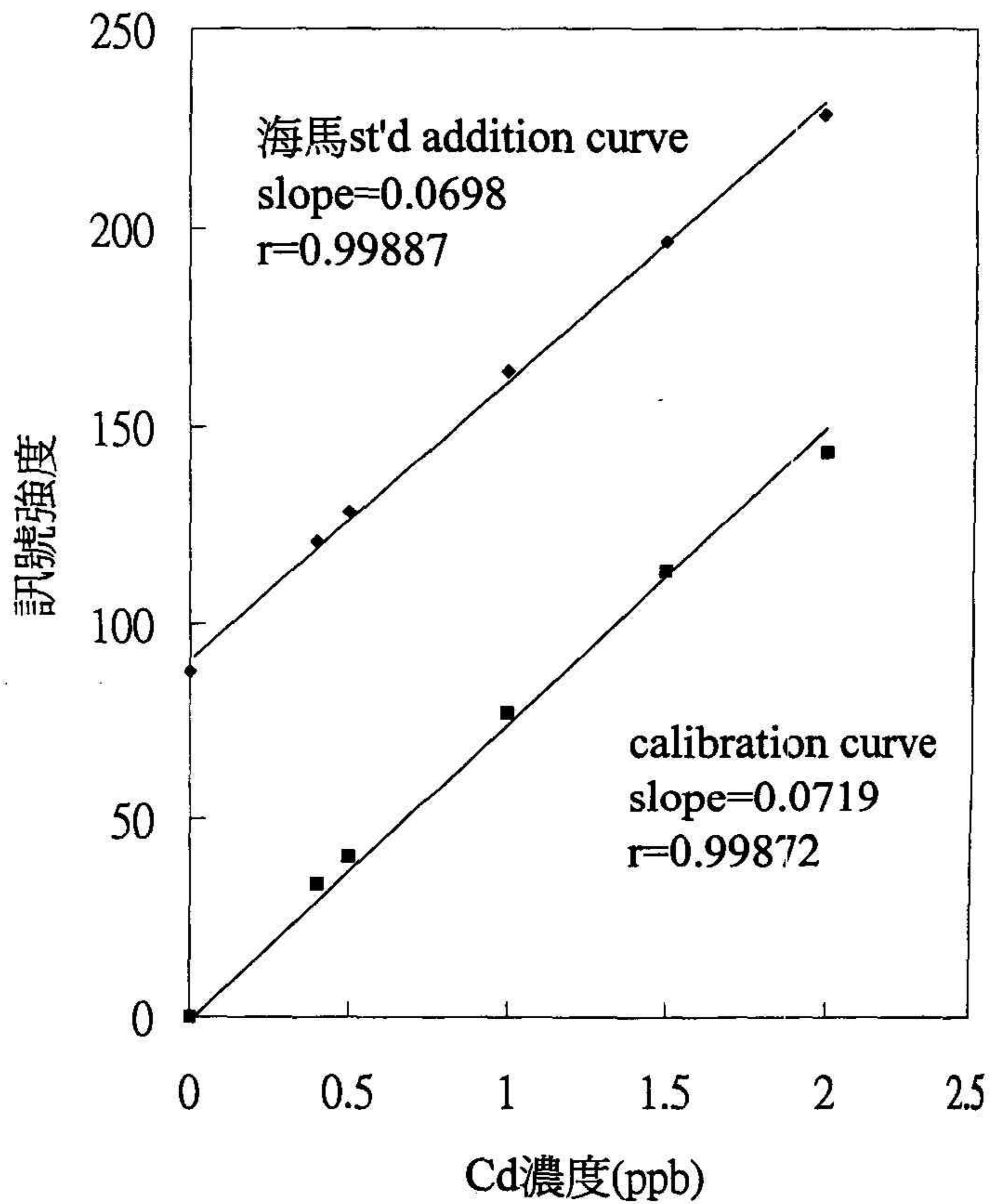


圖9 海馬消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

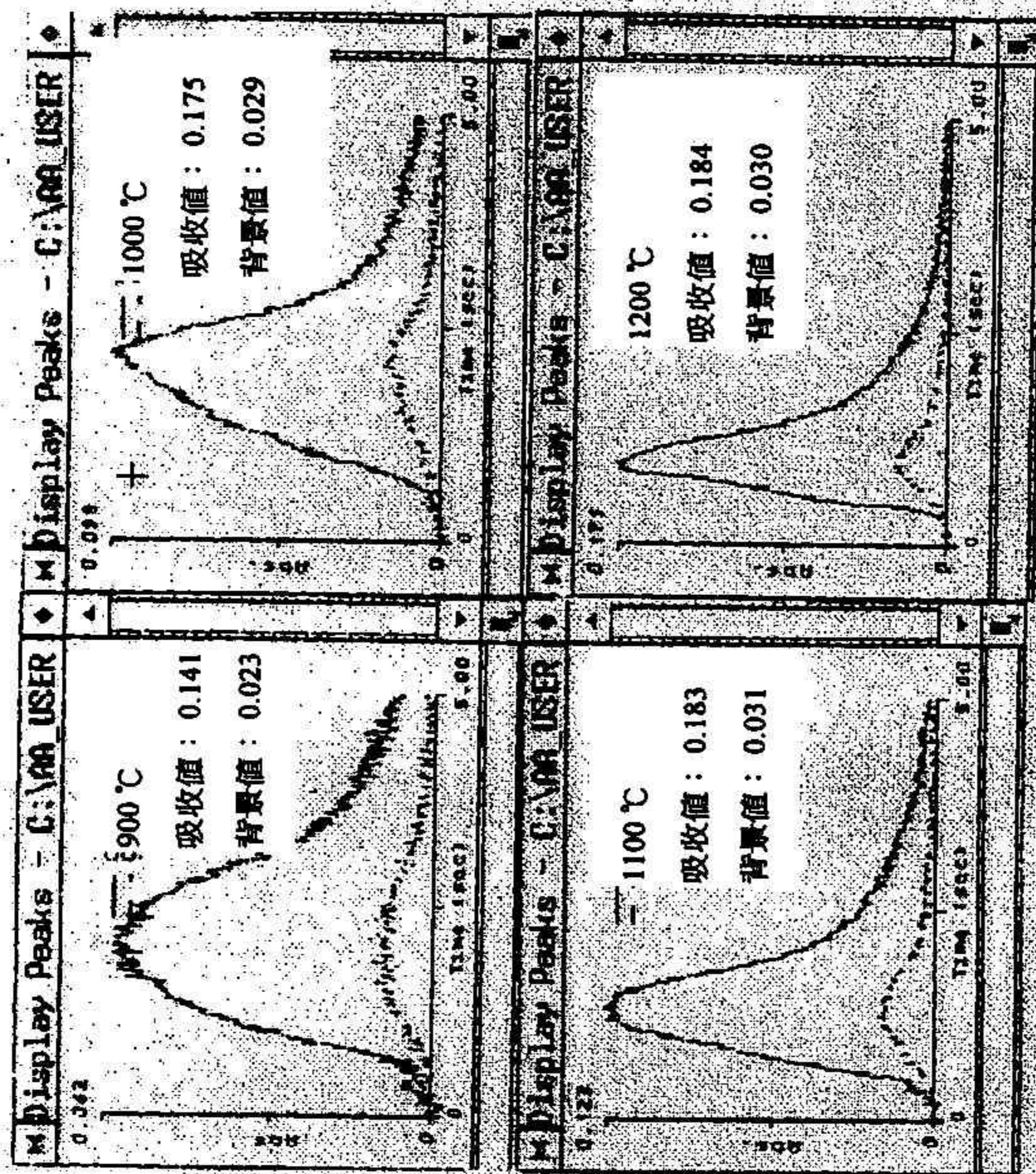
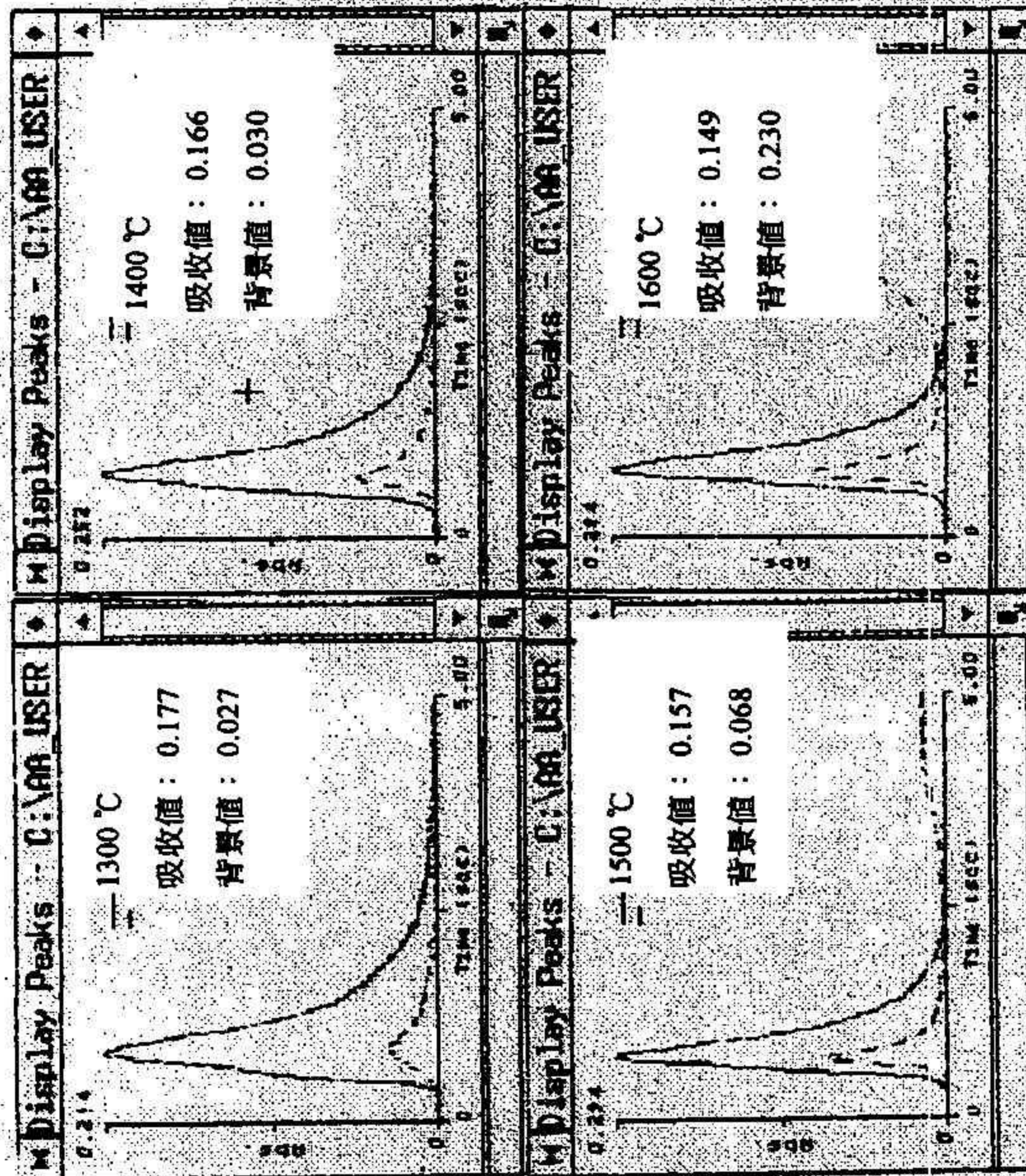


圖 10 鱉甲消化液 Cd 測定不使用基質修飾劑原子化之連續圖 (使用表 6 之溫度程式)



(續) 圖 10 鰲甲消化液 Cd 測定不使用基質修飾劑原子化之連續圖 (使用表 6 之溫度程式)

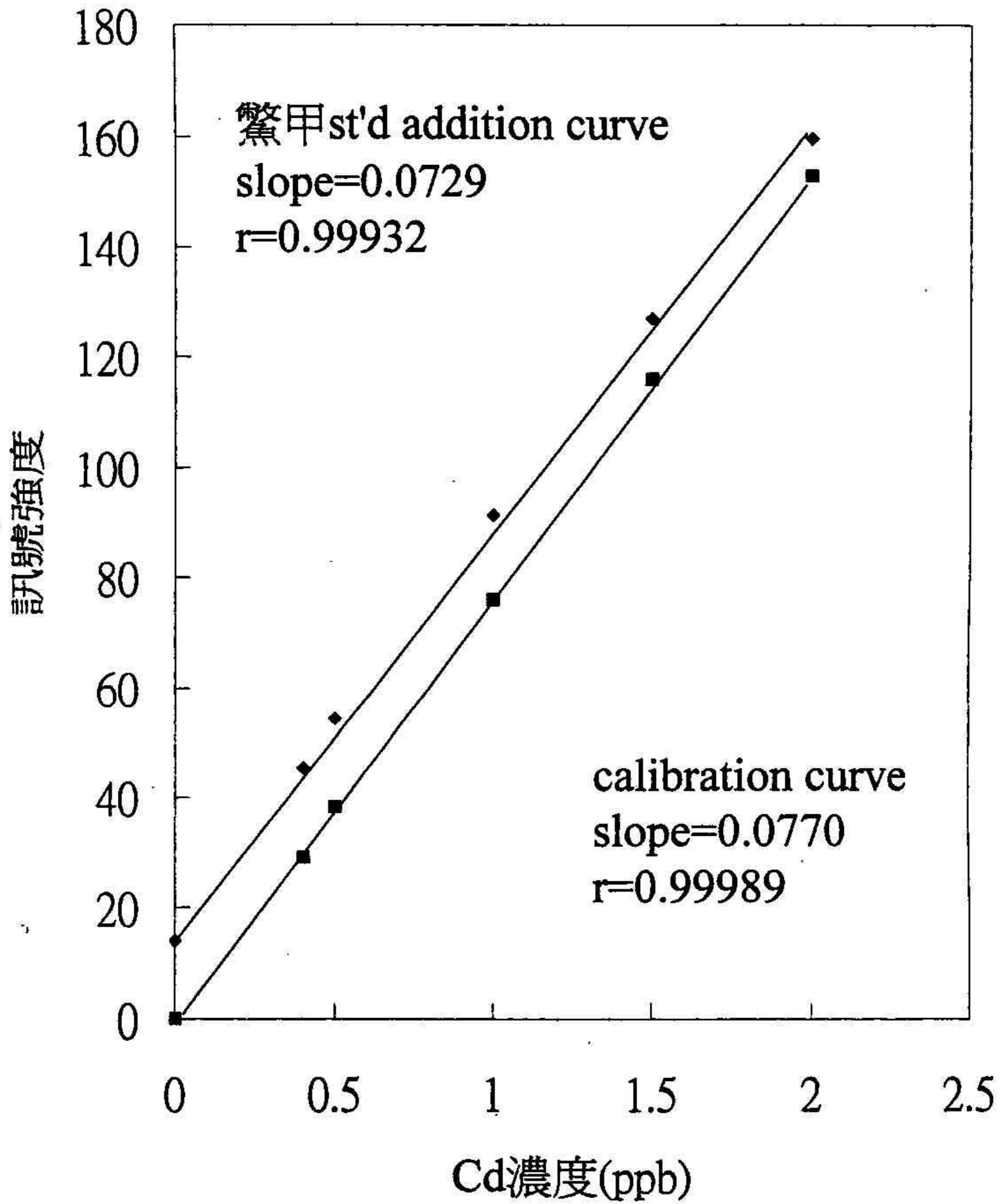


圖11 鯊甲消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

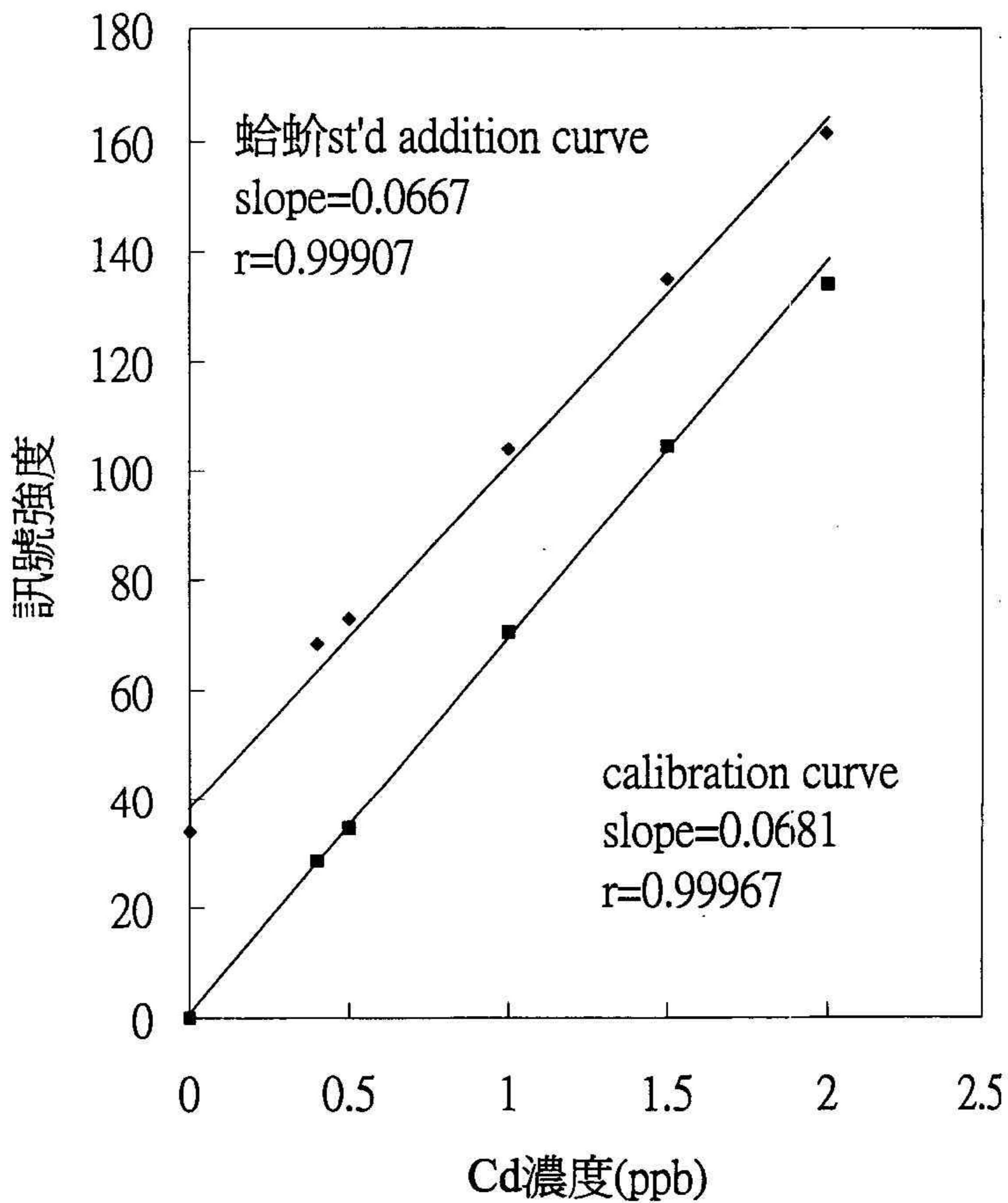


圖12 蛤蚧消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

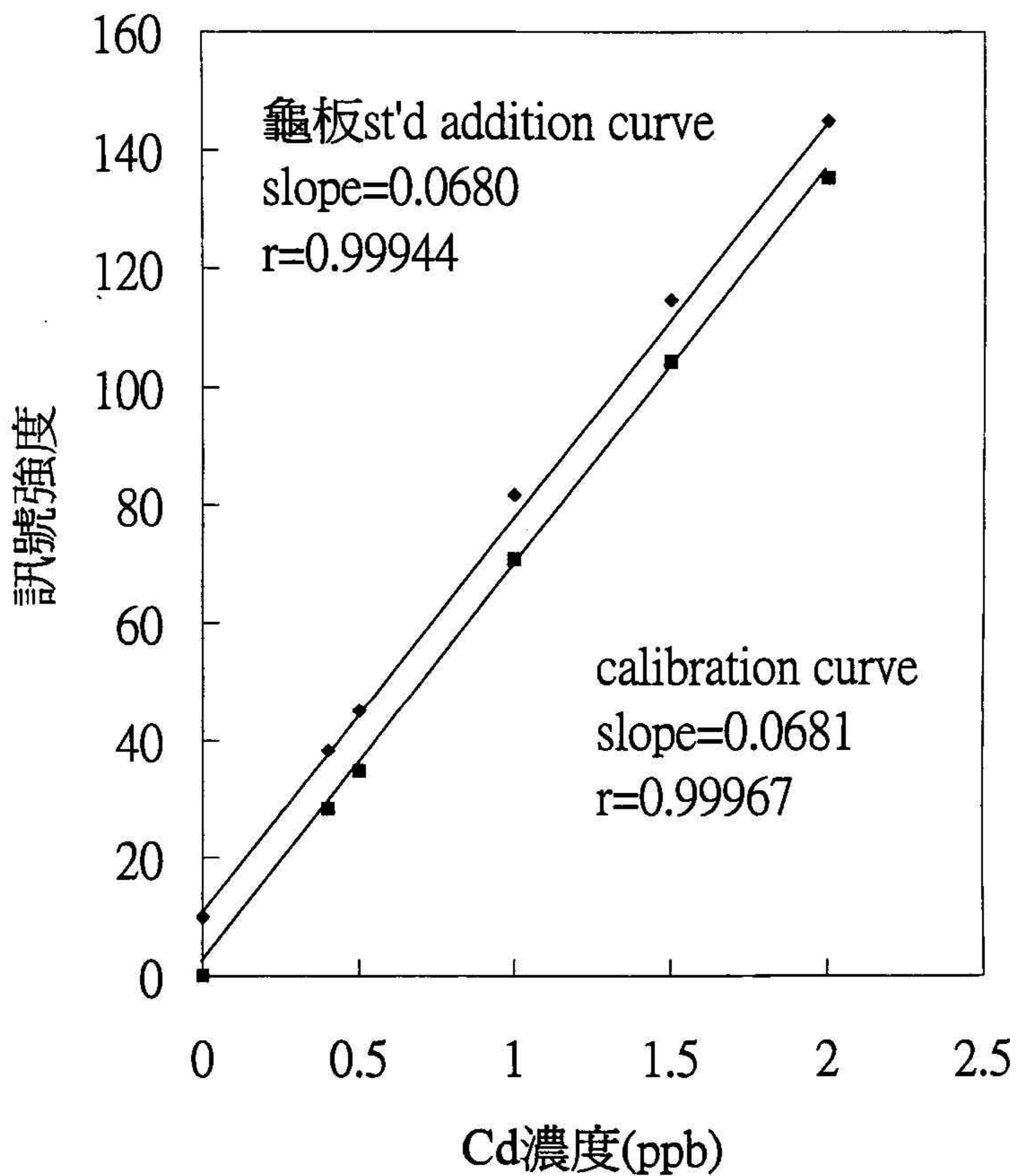


圖13 龜板消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

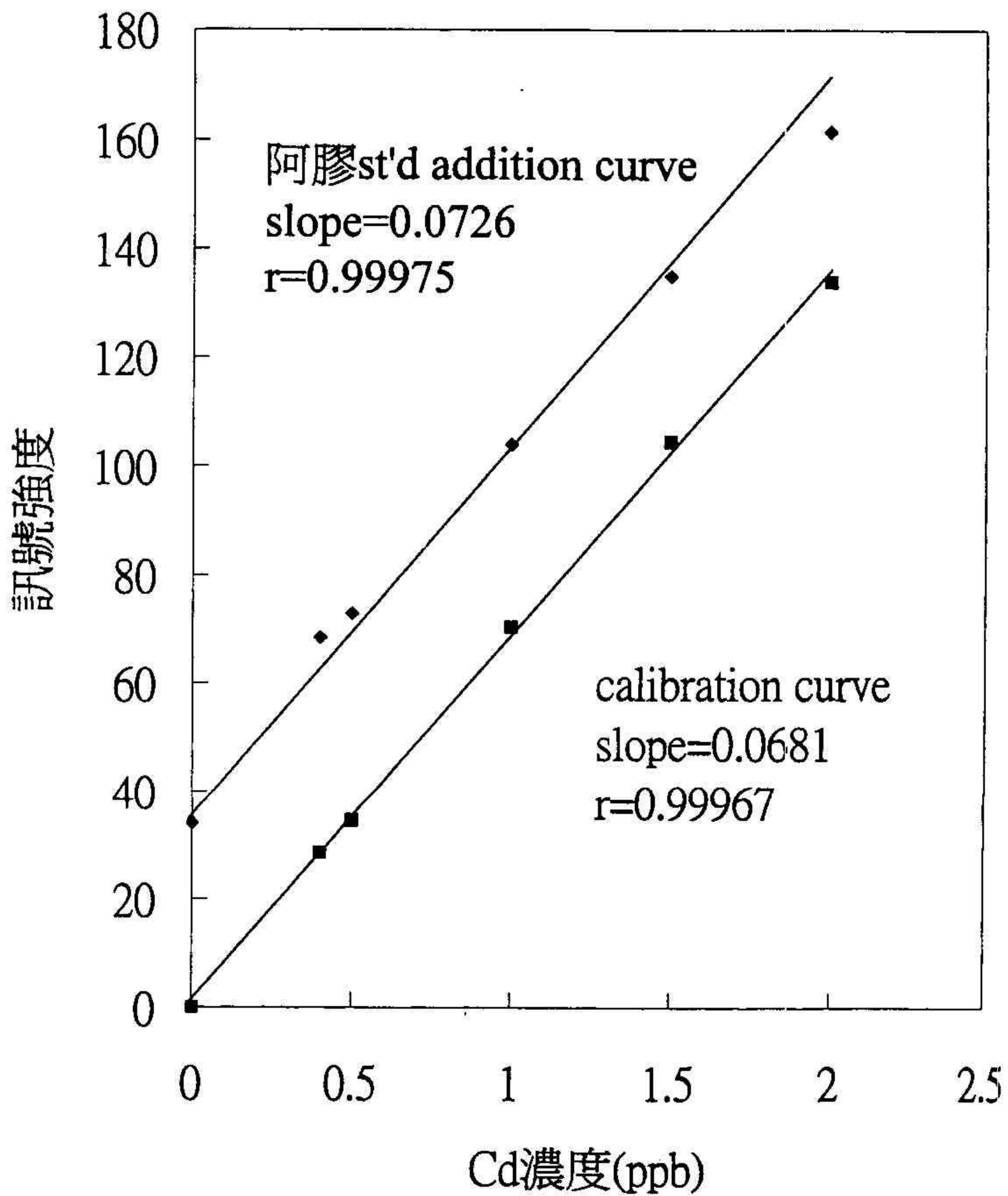


圖14 阿膠消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

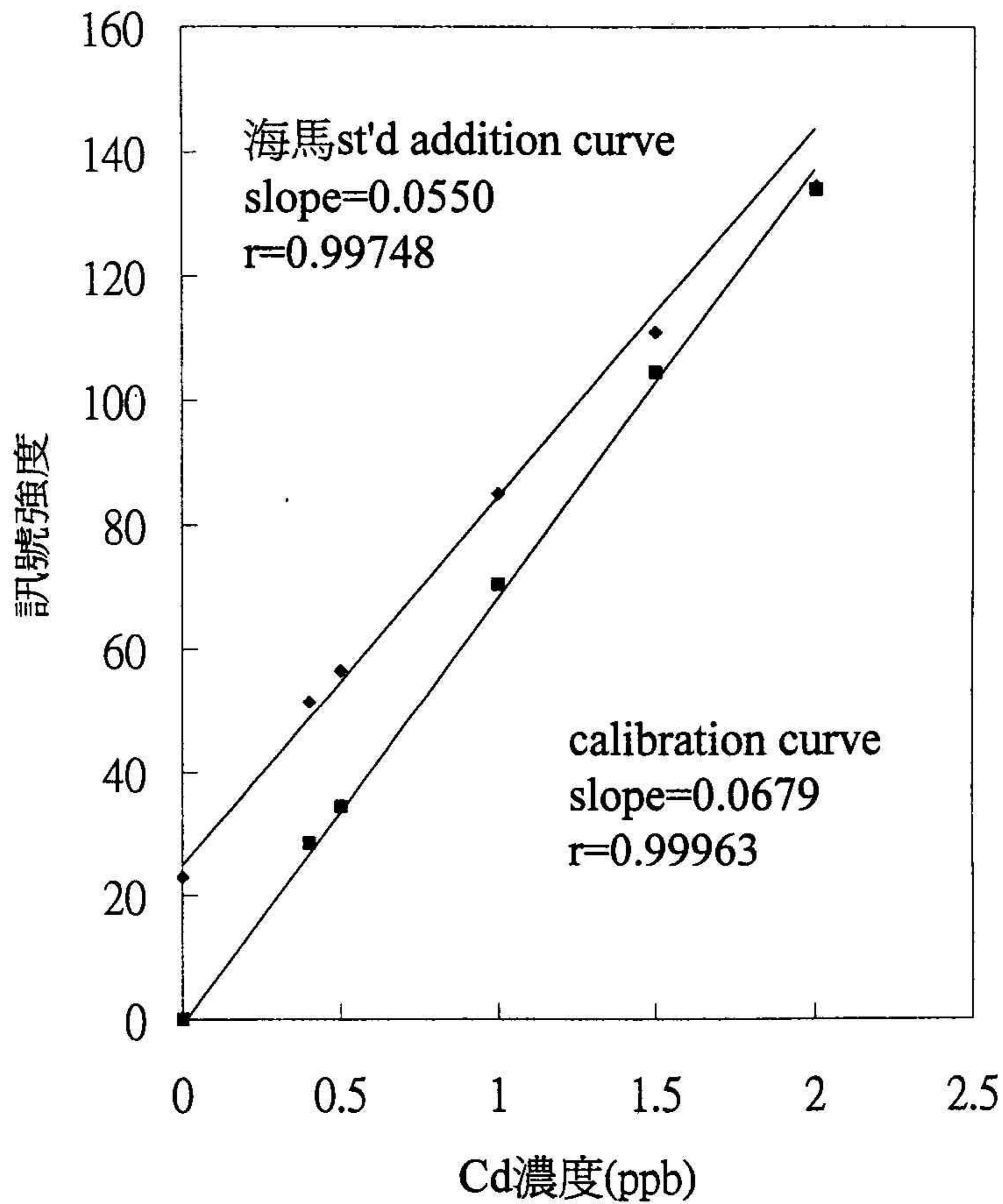


圖15 海馬消化液的Cd標準添加曲線與校正曲線之比較

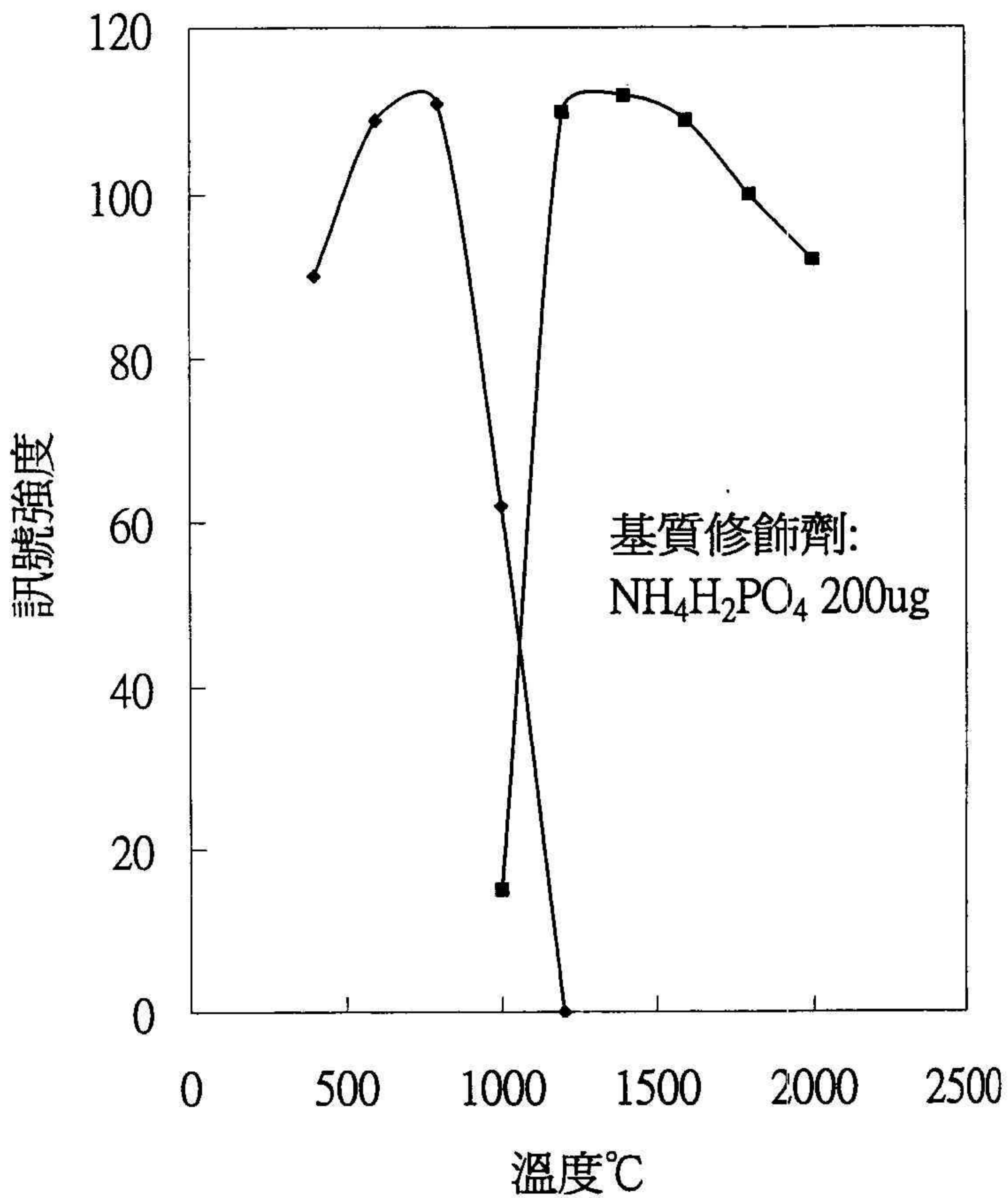


圖16 6%硝酸內含40ppb Pb之灰化溫度與
原子化溫度訊號強度圖

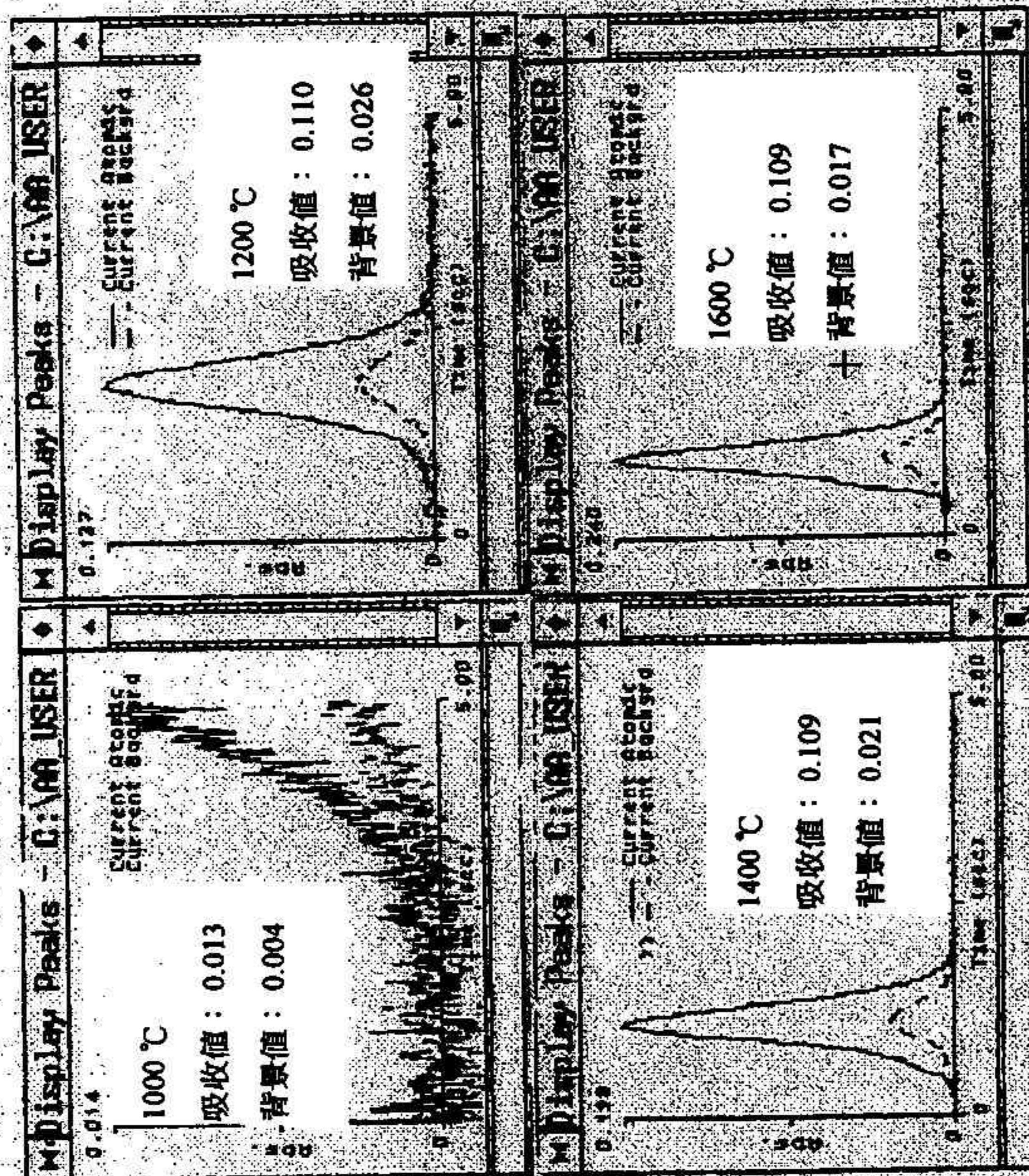
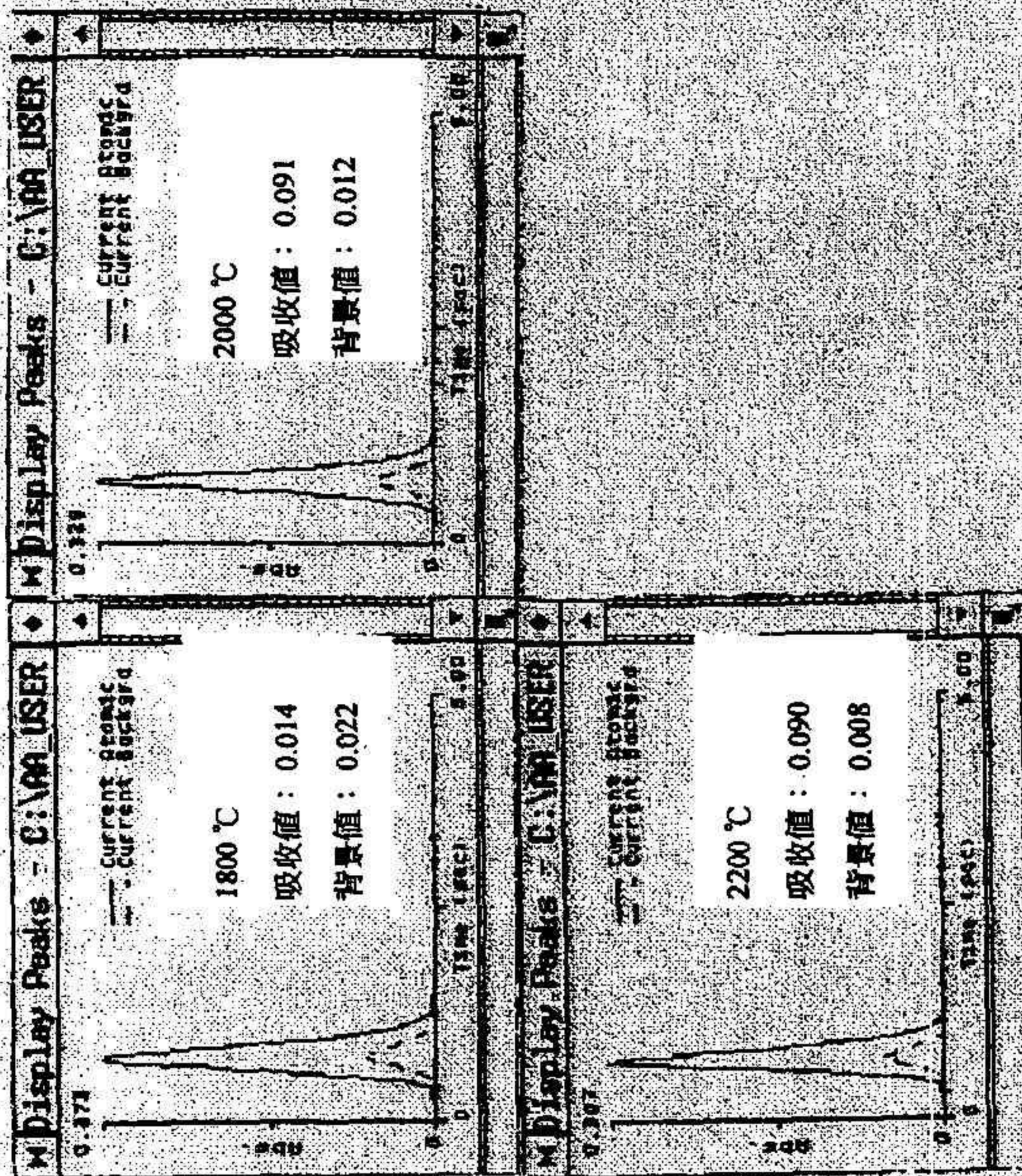


圖 17 40ppb Pb 溶液添加 0.4mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 基質修飾劑之原子化連續圖



(續) 圖 17 40ppb Pb 溶液添加 0.4mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 基質修飾劑之原子化連續圖

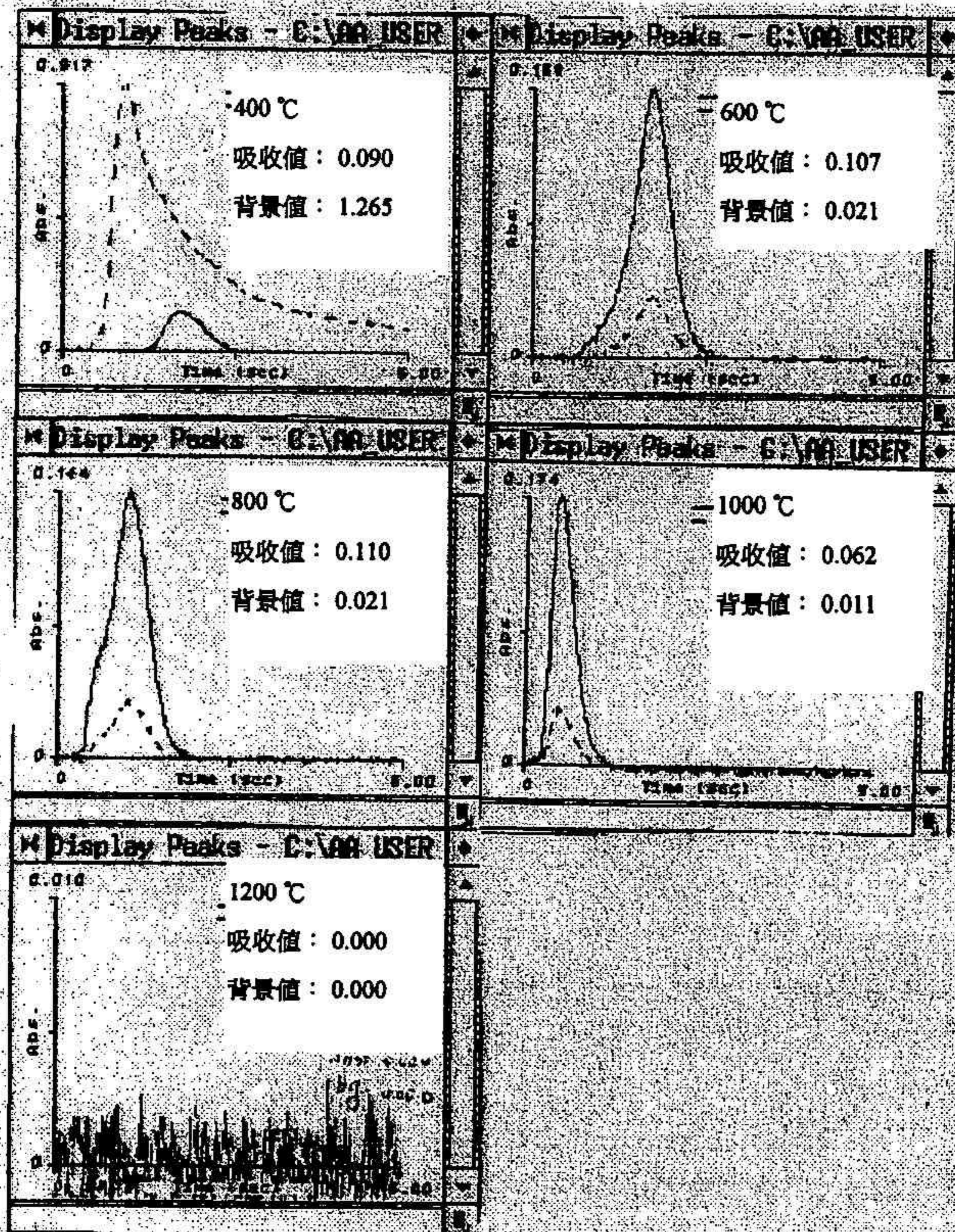


圖 18 40ppb Pb 溶液添加 0.4mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 基質修飾劑之灰化連續圖

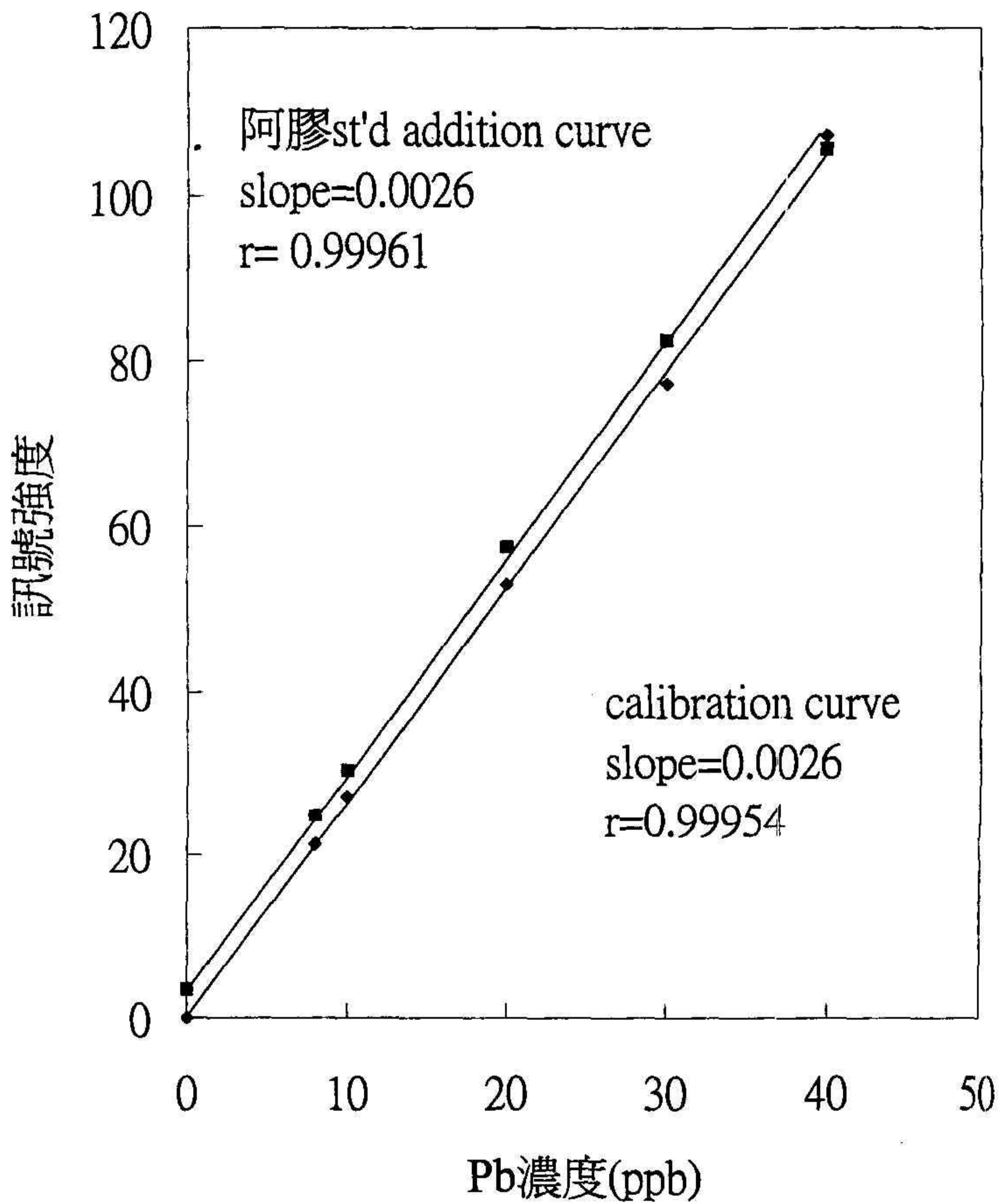


圖19 阿膠消化液的Pb標準添加曲線與校正曲線之比較

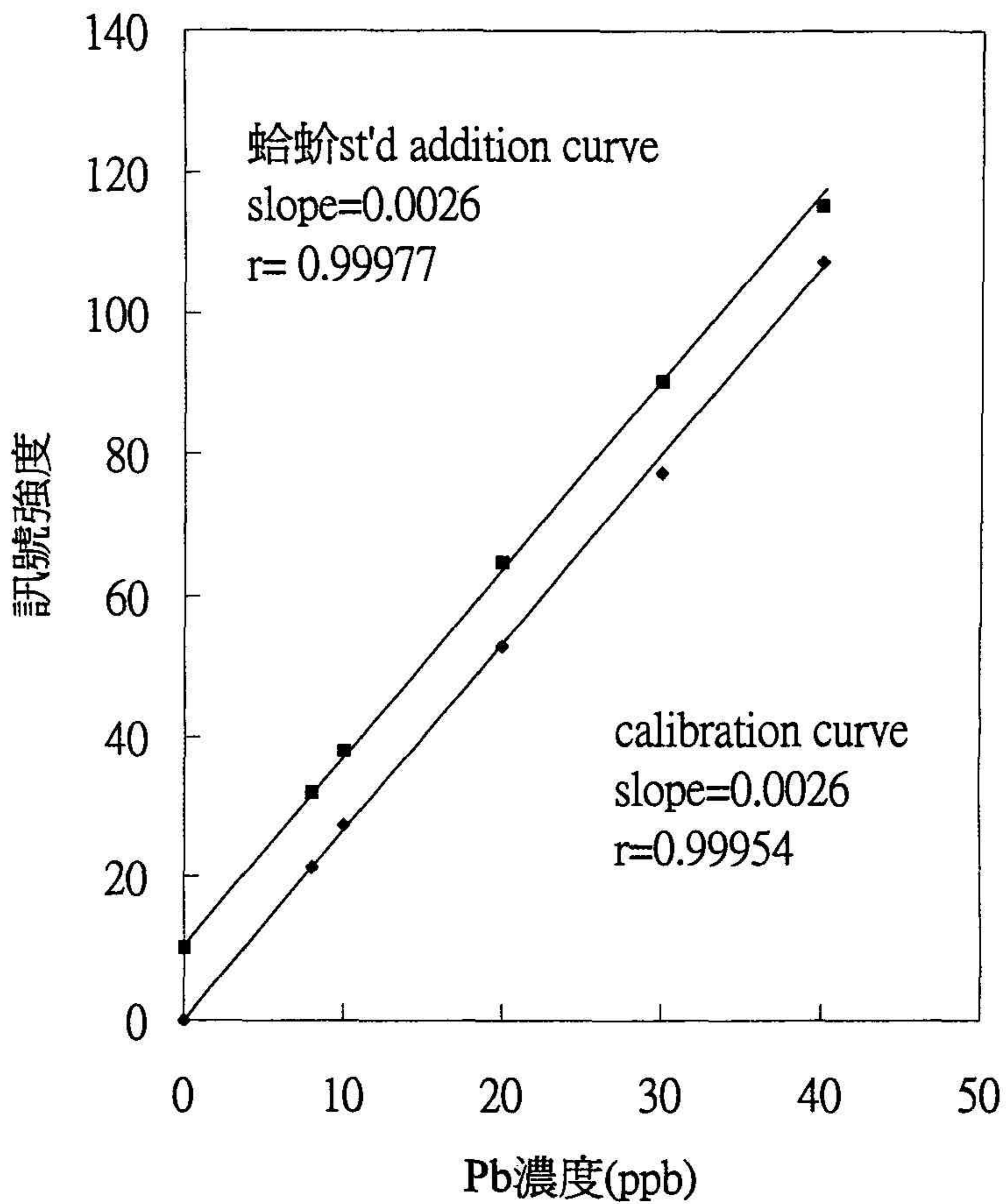


圖20 蛤蚧消化液的Pb標準添加曲線與校正曲線之比較

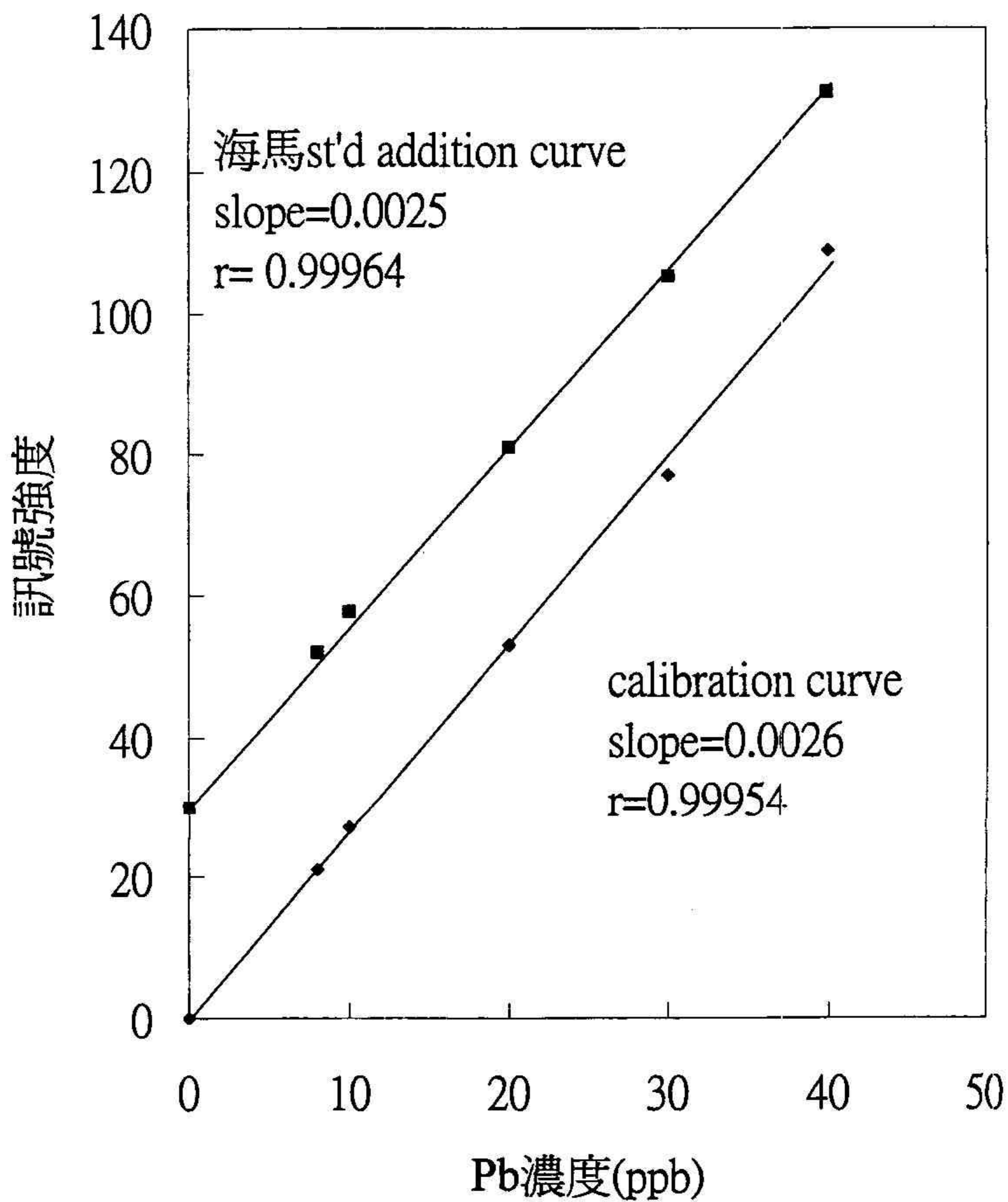


圖21 海馬消化液的Pb標準添加曲線與校正曲線之比較

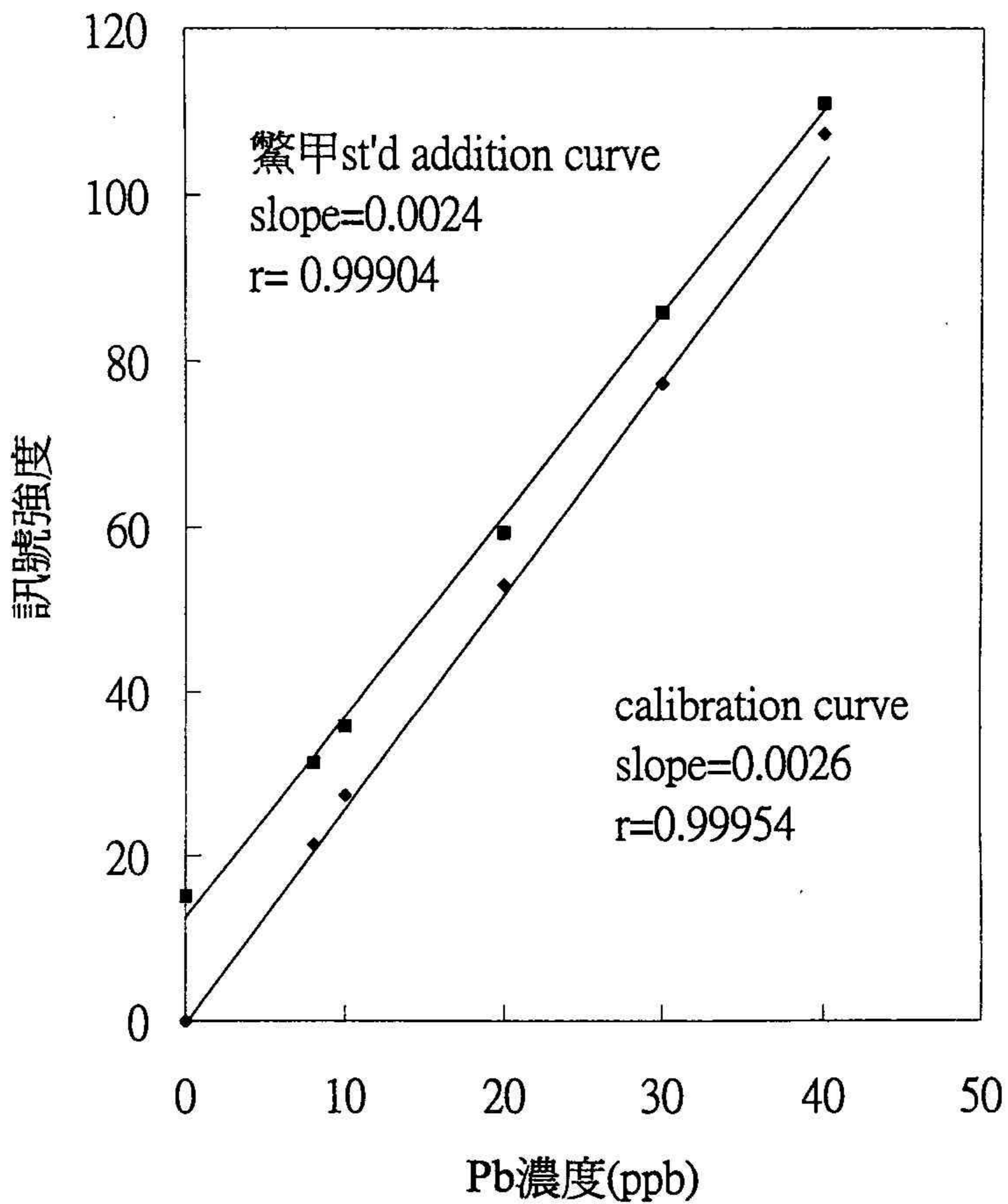


圖22 鯊甲消化液的Pb標準添加曲線與校正曲線之比較

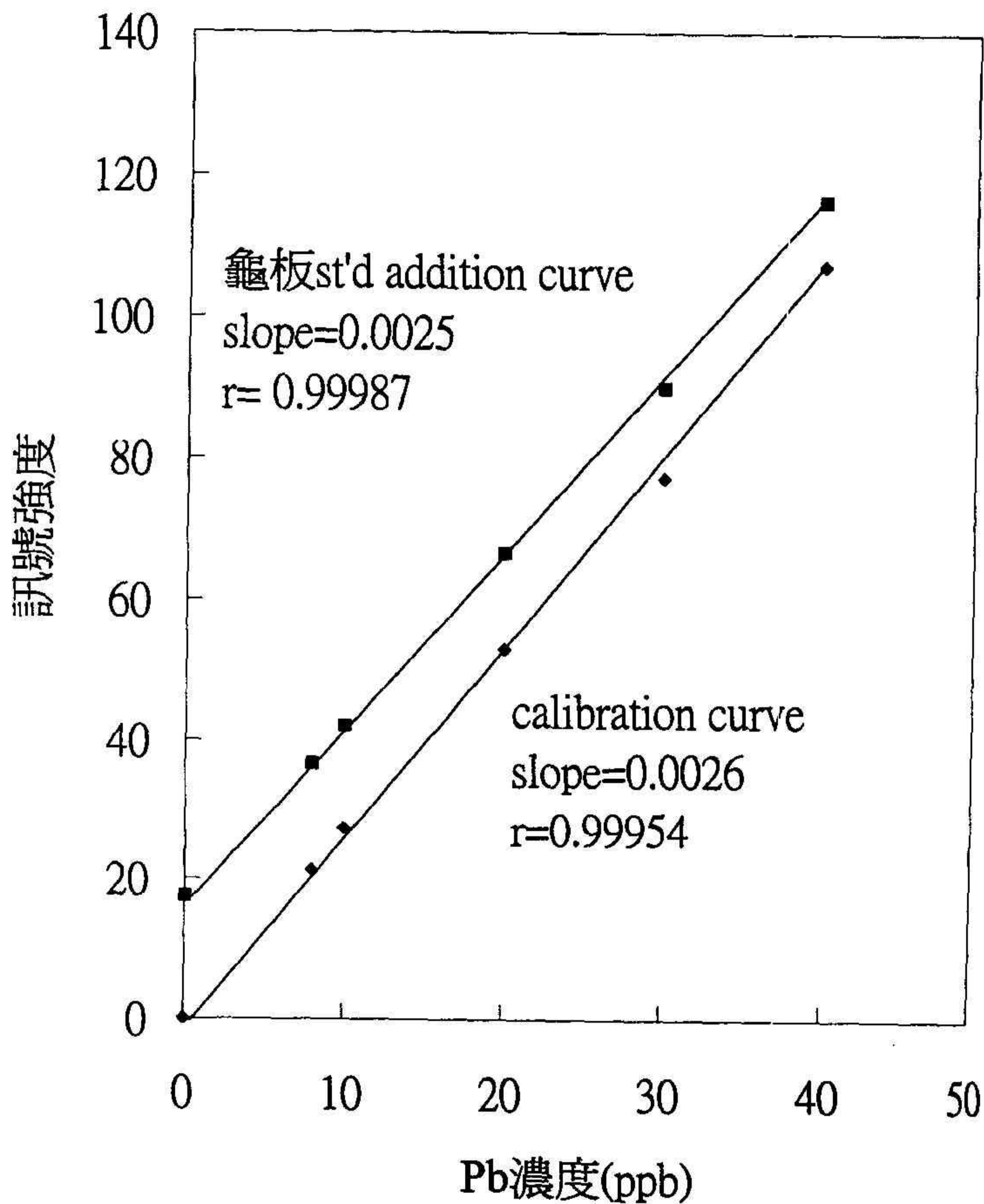


圖23 龜板消化液的Pb標準添加曲線與校正曲線之比較

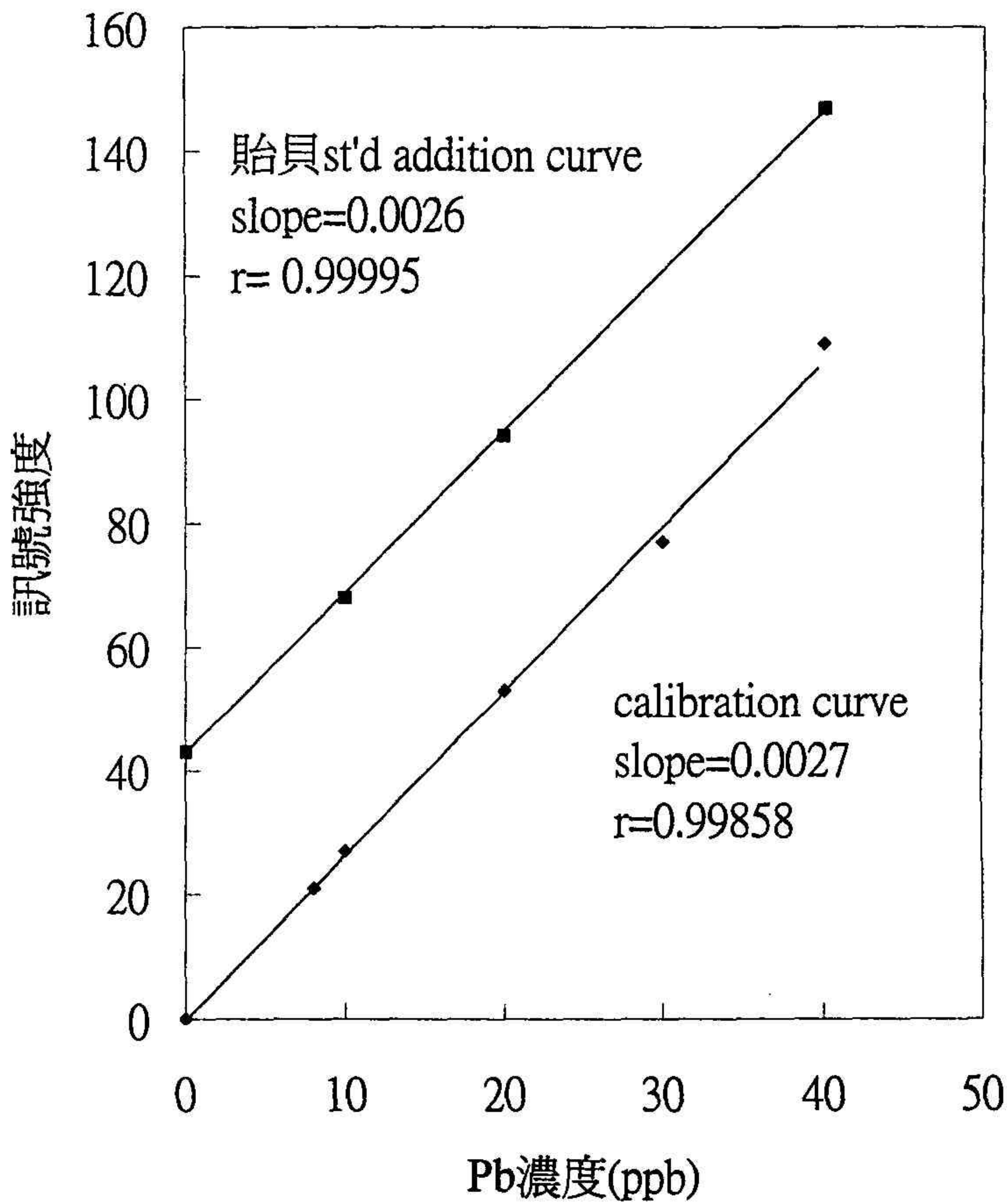


圖24 貽貝標準品消化液的Pb標準添加曲線與校正曲線之比較

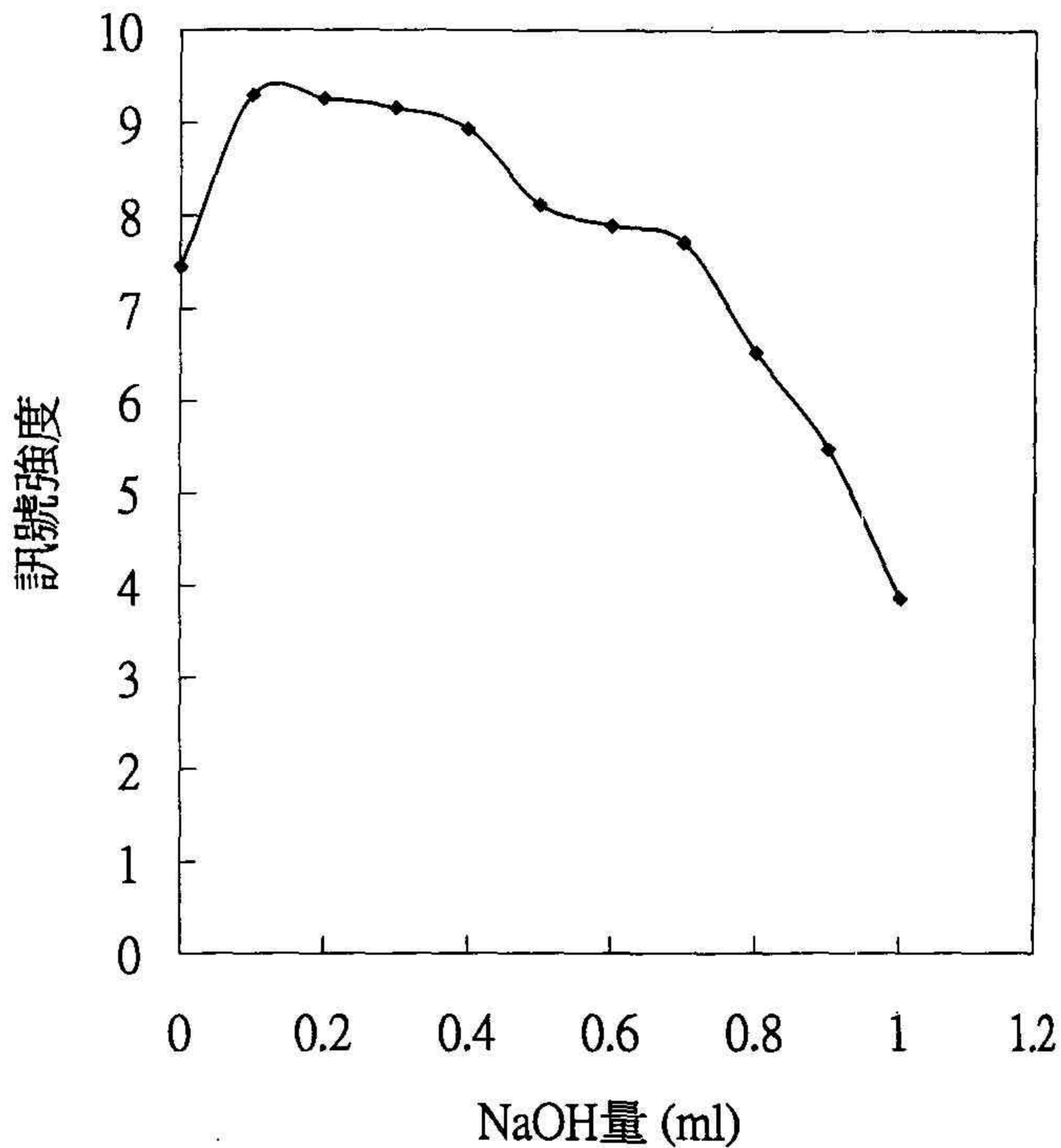


圖25 As測定時,阿膠消化液的
NaOH(0.62M)最佳添加量圖

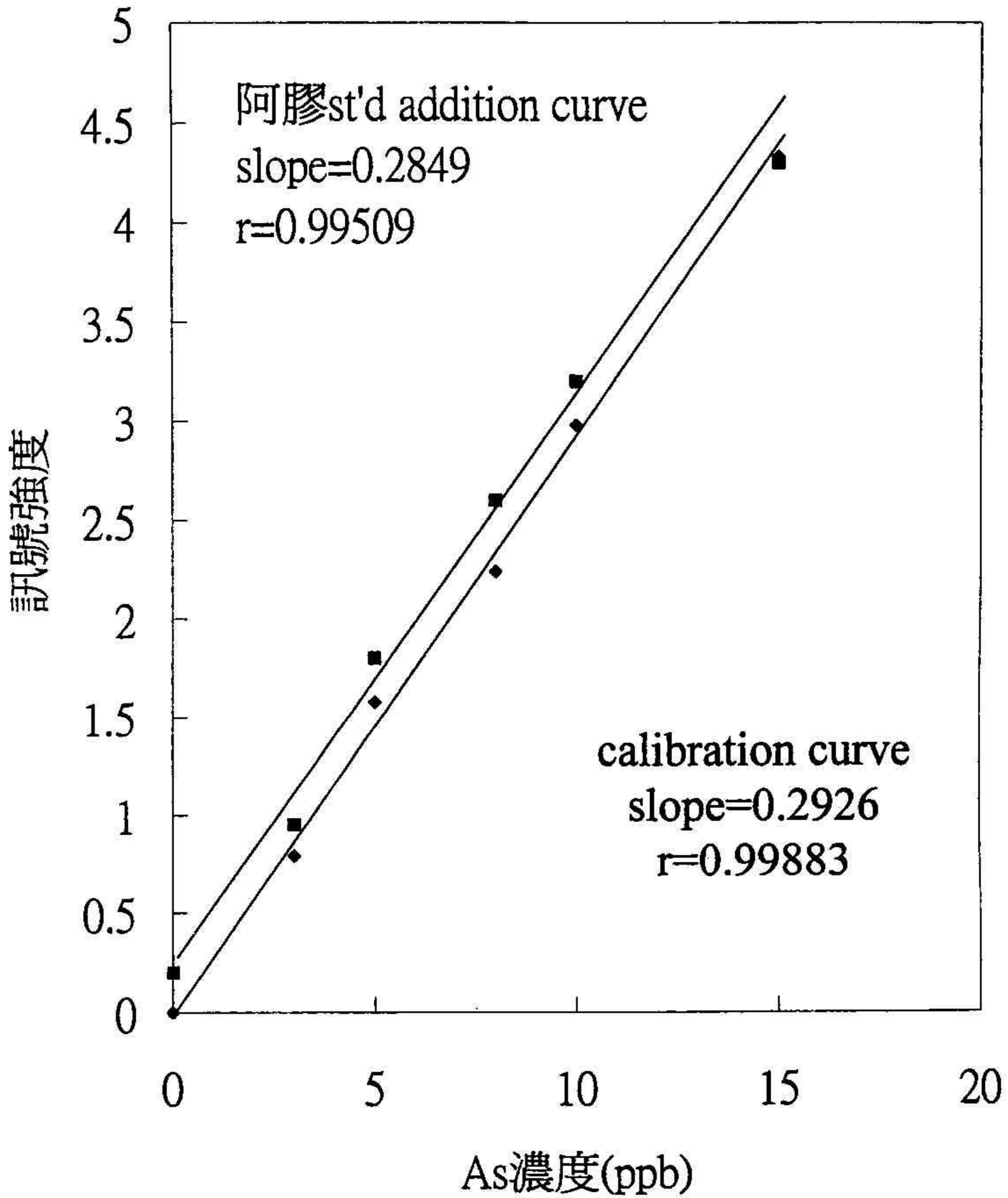


圖26 阿膠消化液的As標準添加曲線與校正曲線之比較

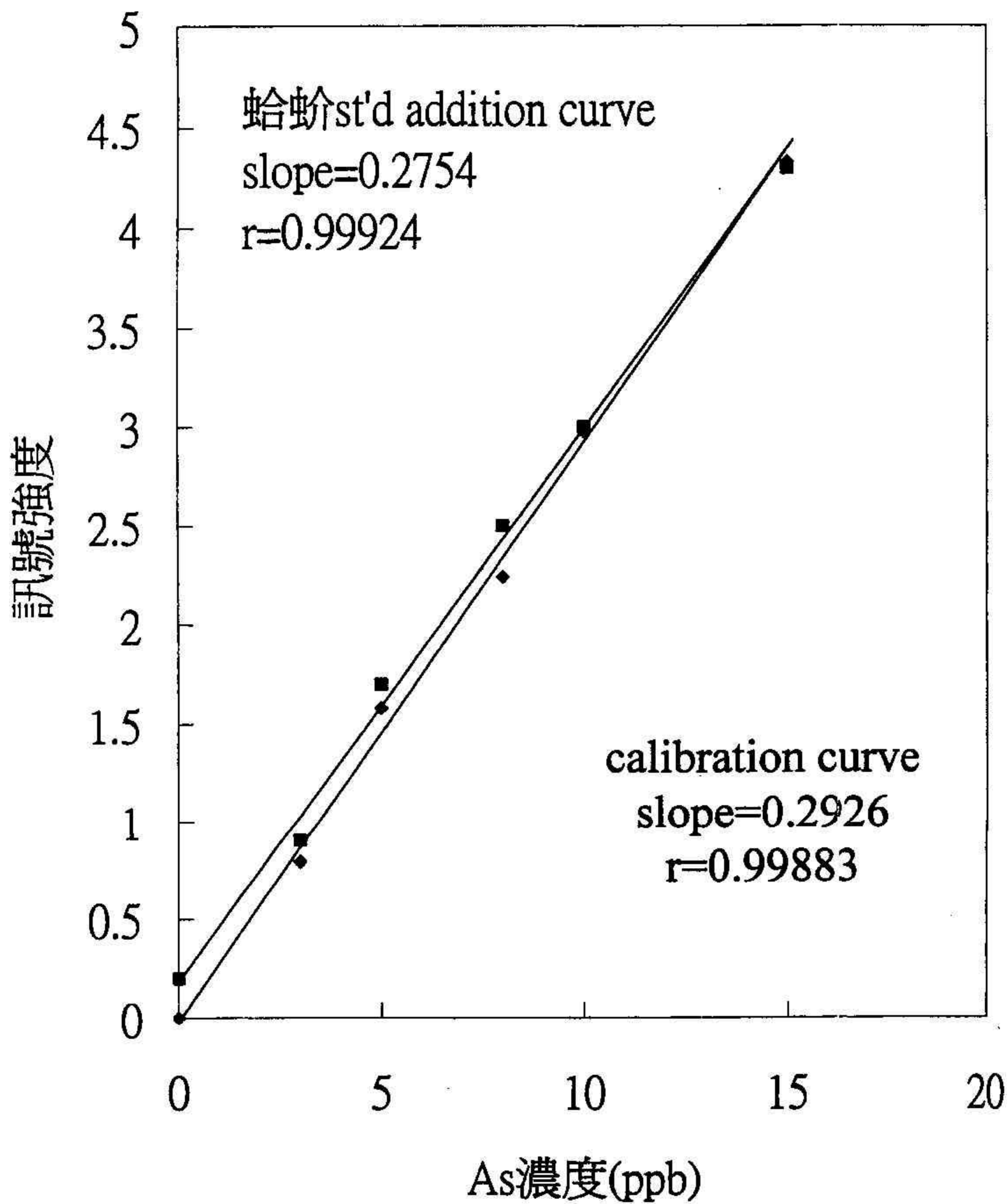


圖27 蛤蚧消化液的As標準添加曲線與校正曲線之比較

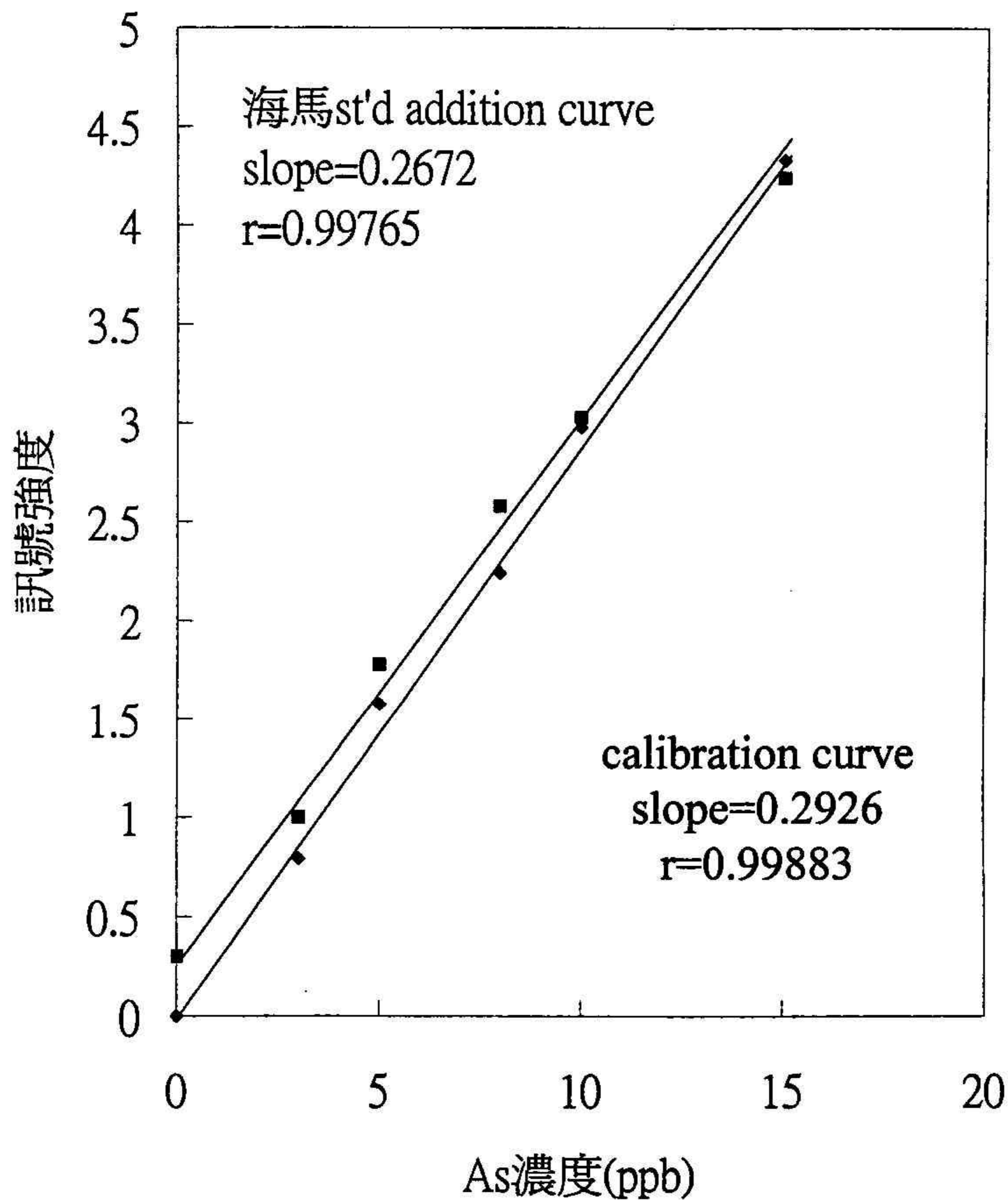


圖28 海馬消化液的As標準添加曲線與校正曲線之比較

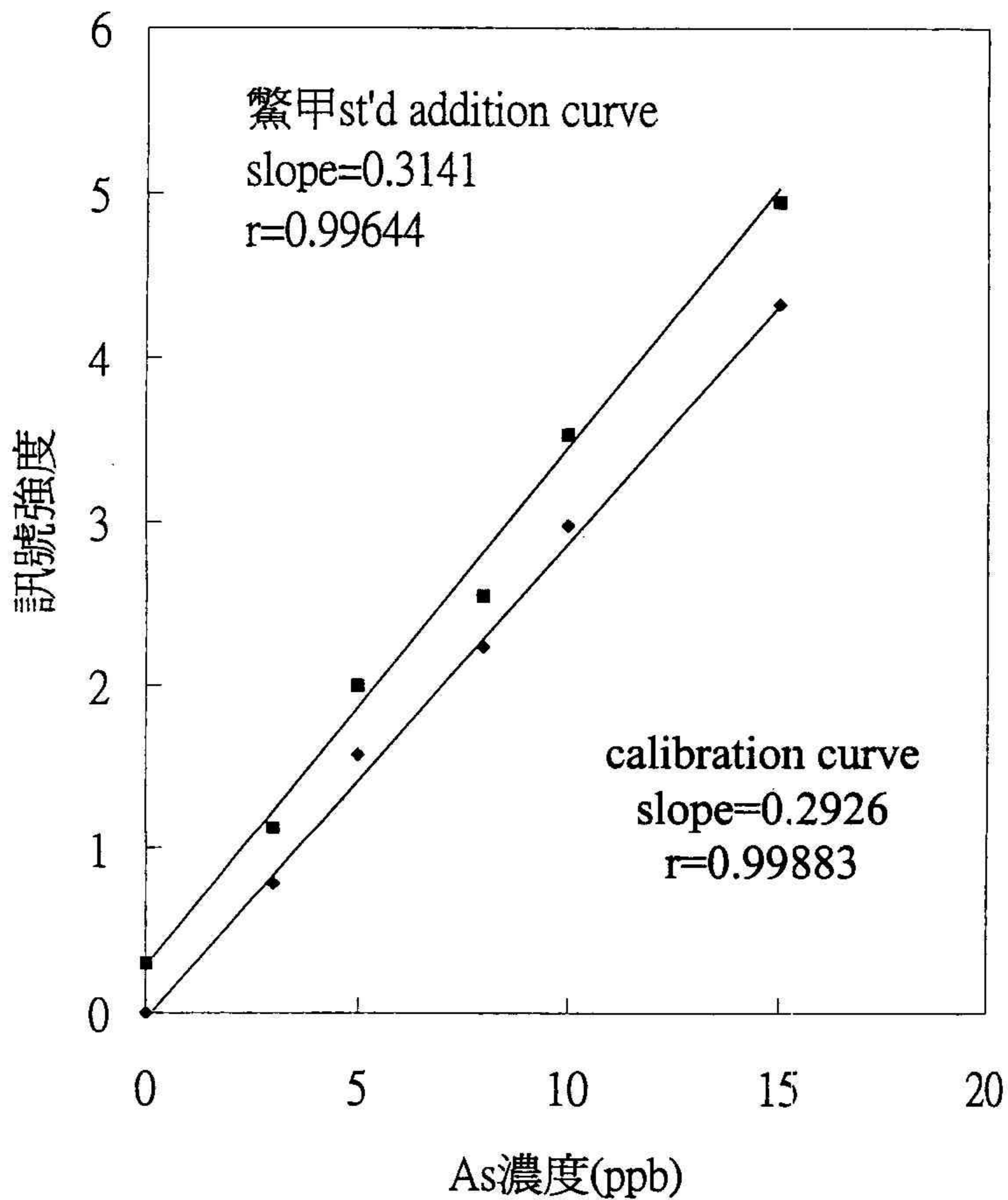


圖29 鰲甲消化液的As標準添加曲線與校正曲線之比較

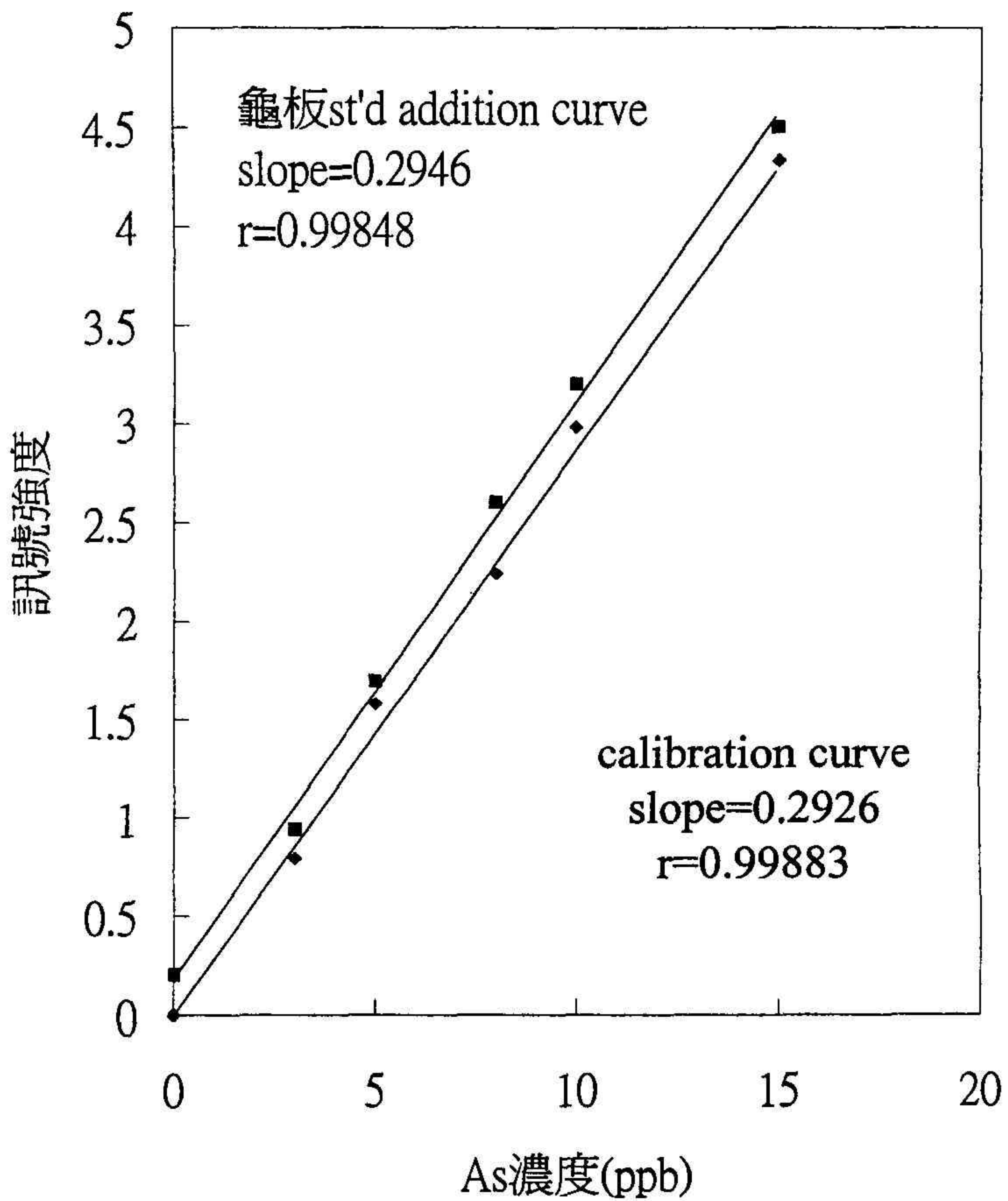


圖30 龜板消化液的As標準添加曲線與校正曲線之比較

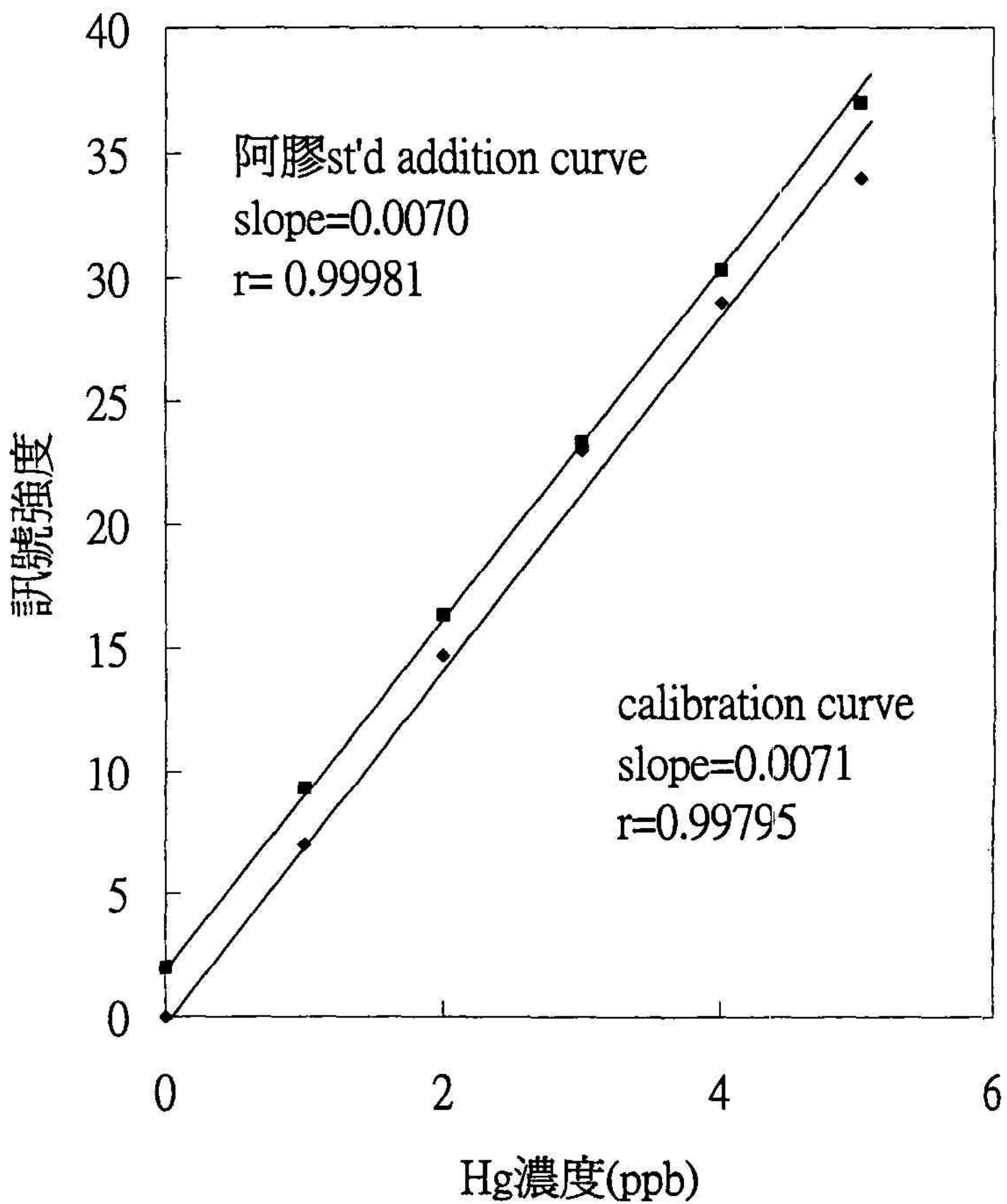


圖31 阿膠消化液的Hg標準添加曲線與校正曲線之比較

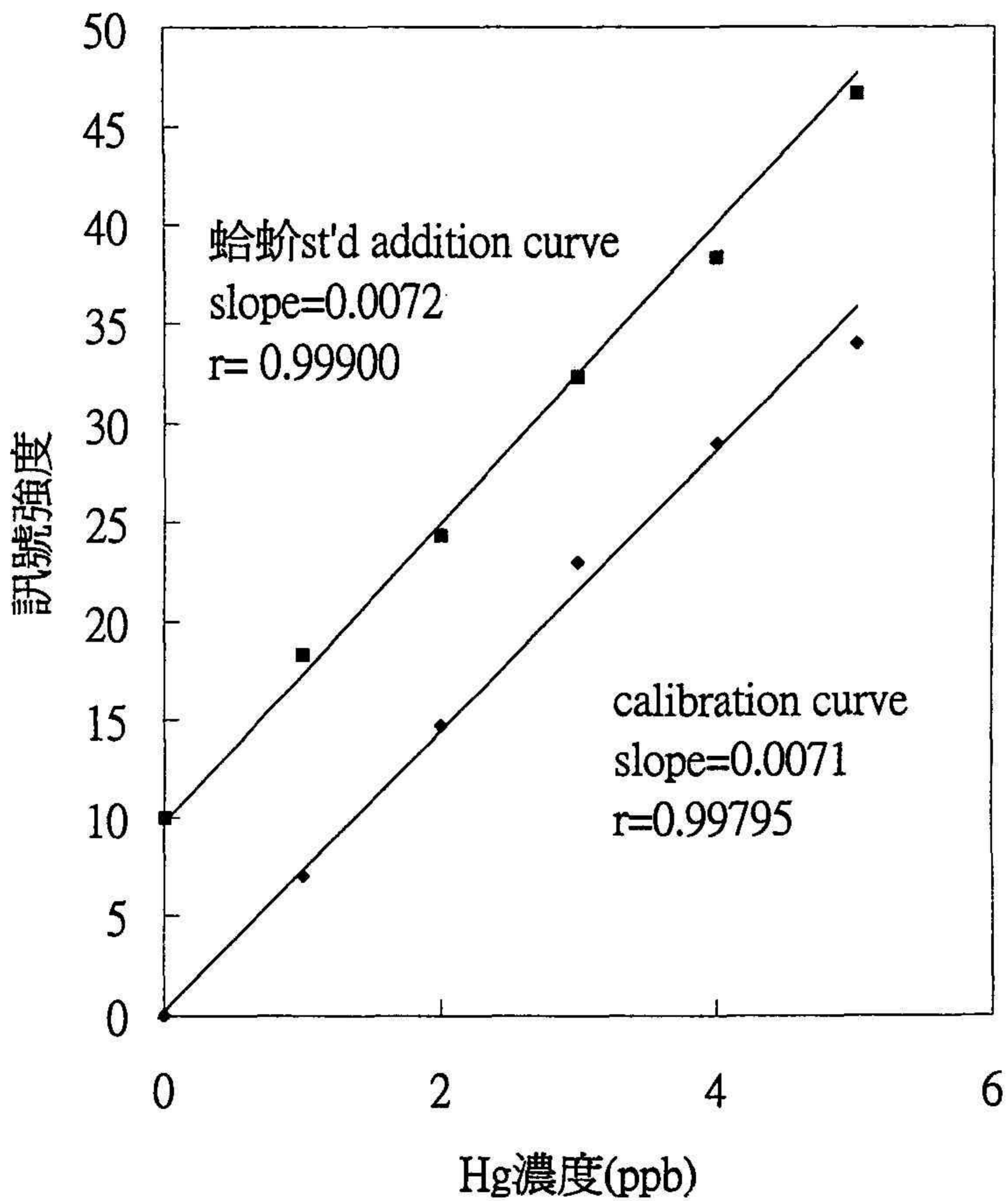


圖32 蛤蚧消化液的Hg標準添加曲線與校正曲線之比較

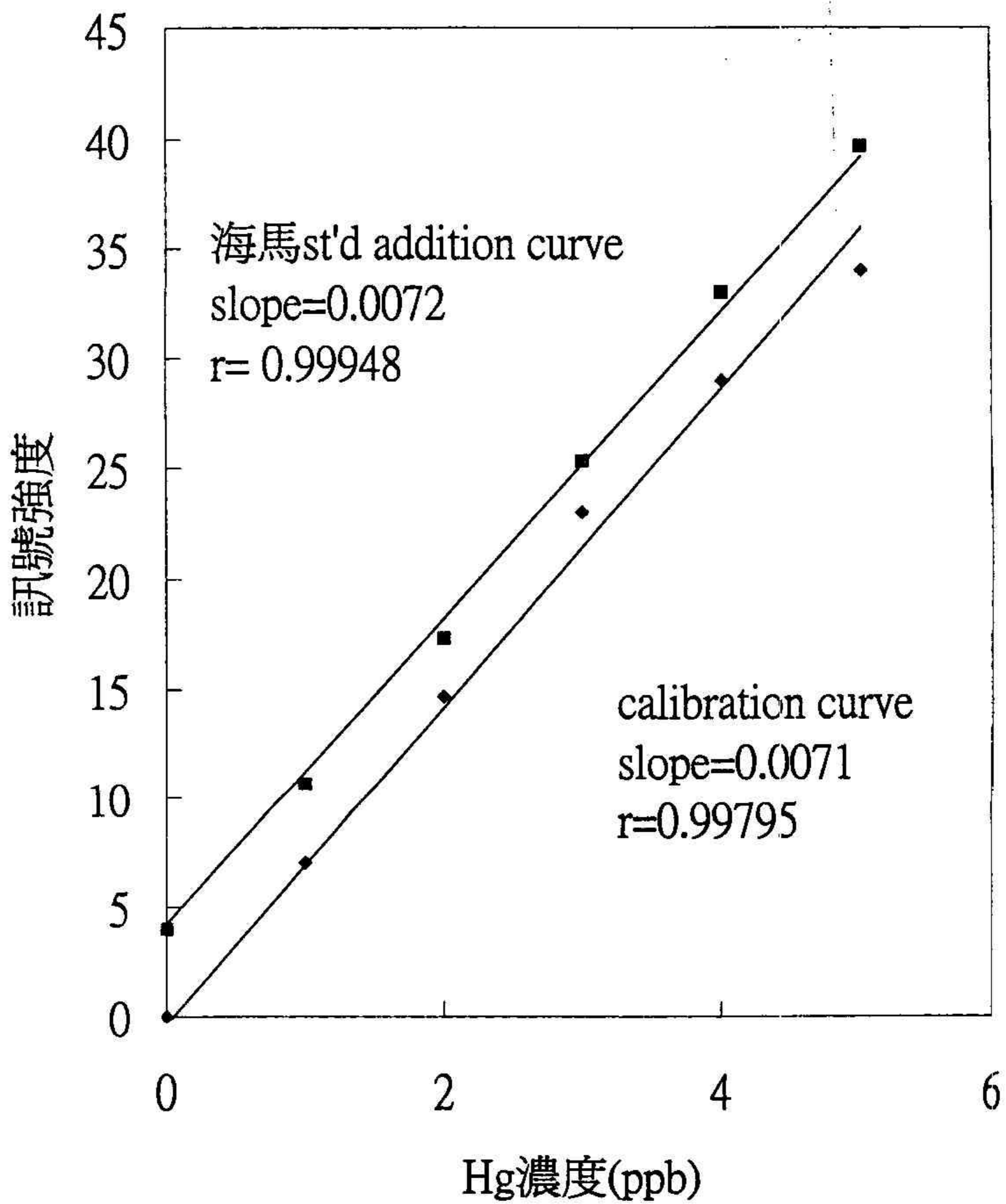


圖33 海馬消化液的Hg標準添加曲線與校正曲線之比較

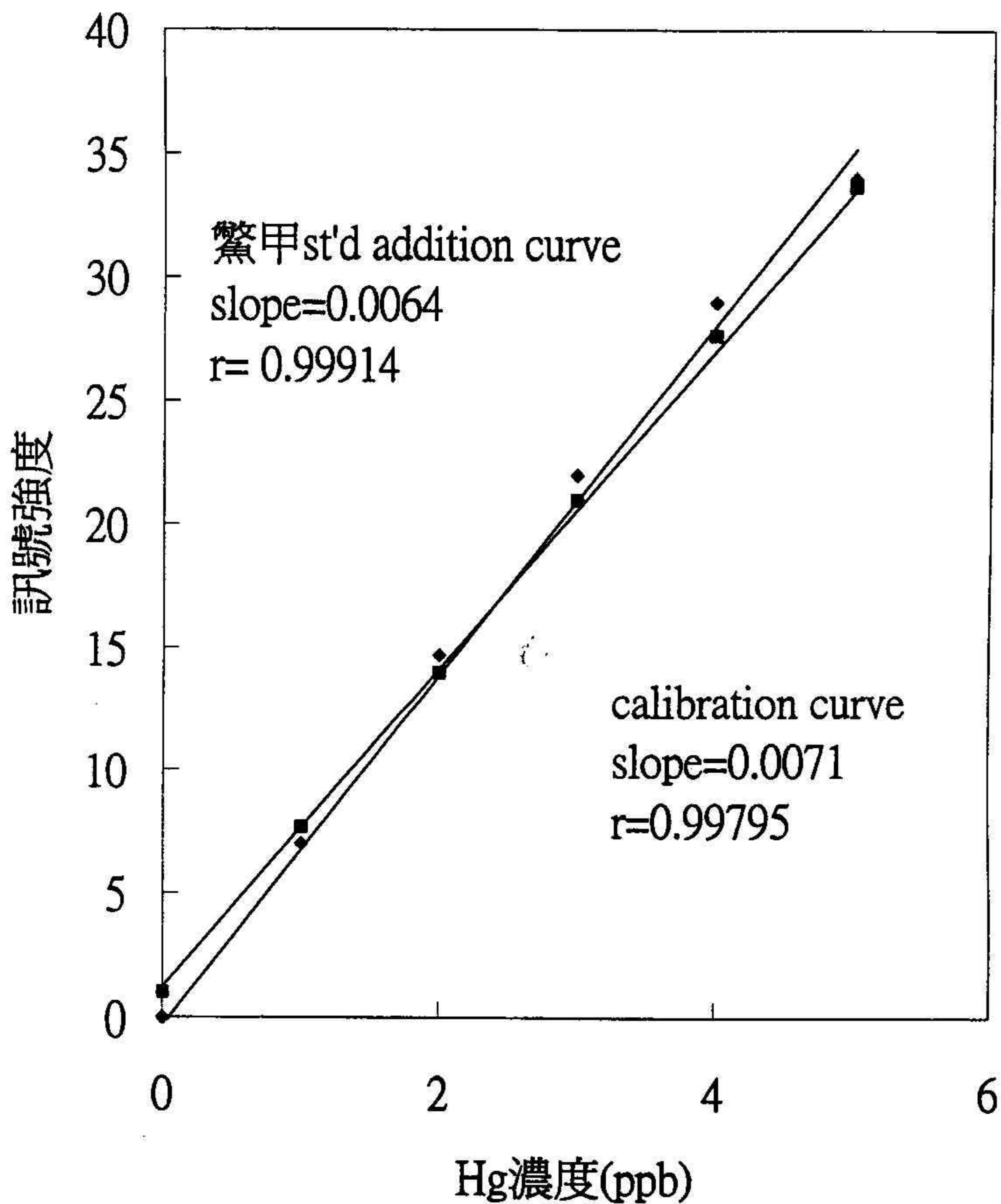


圖34 鯊甲消化液的Hg標準添加曲線與校正曲線之比較

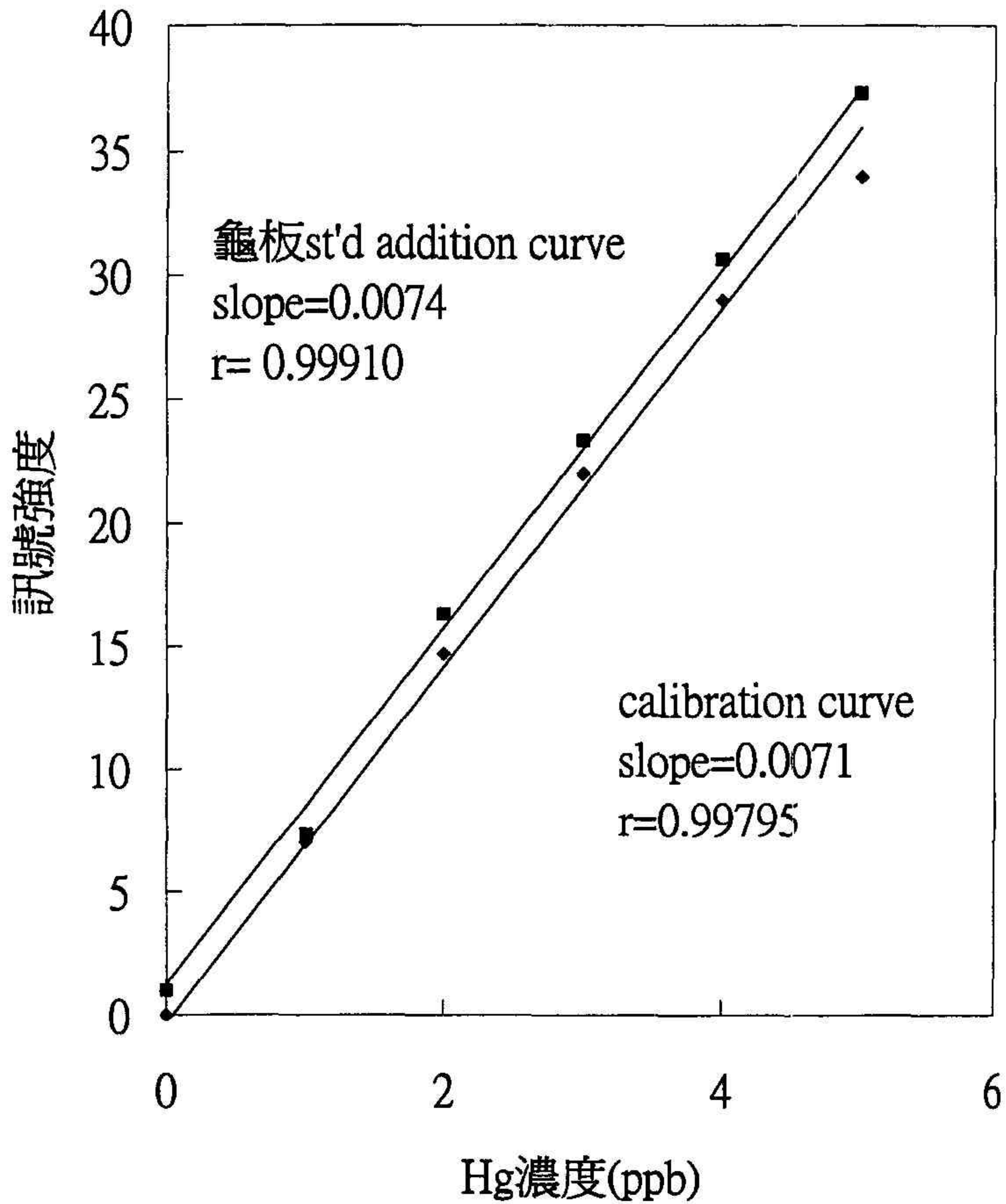


圖35 龜板消化液的Hg標準添加曲線與校正曲線之比較

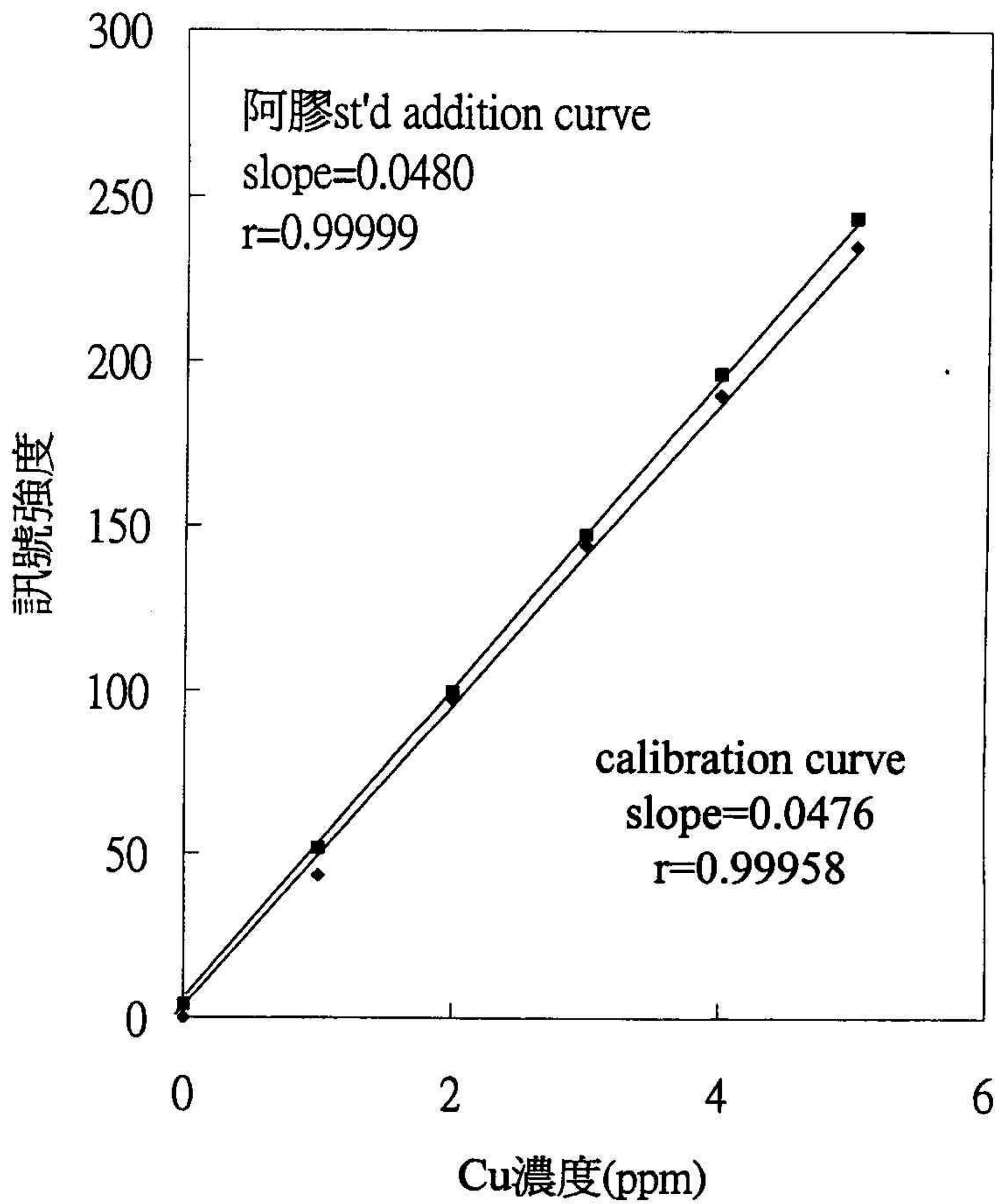


圖36 阿膠消化液的Cu標準添加曲線與校正曲線之比較

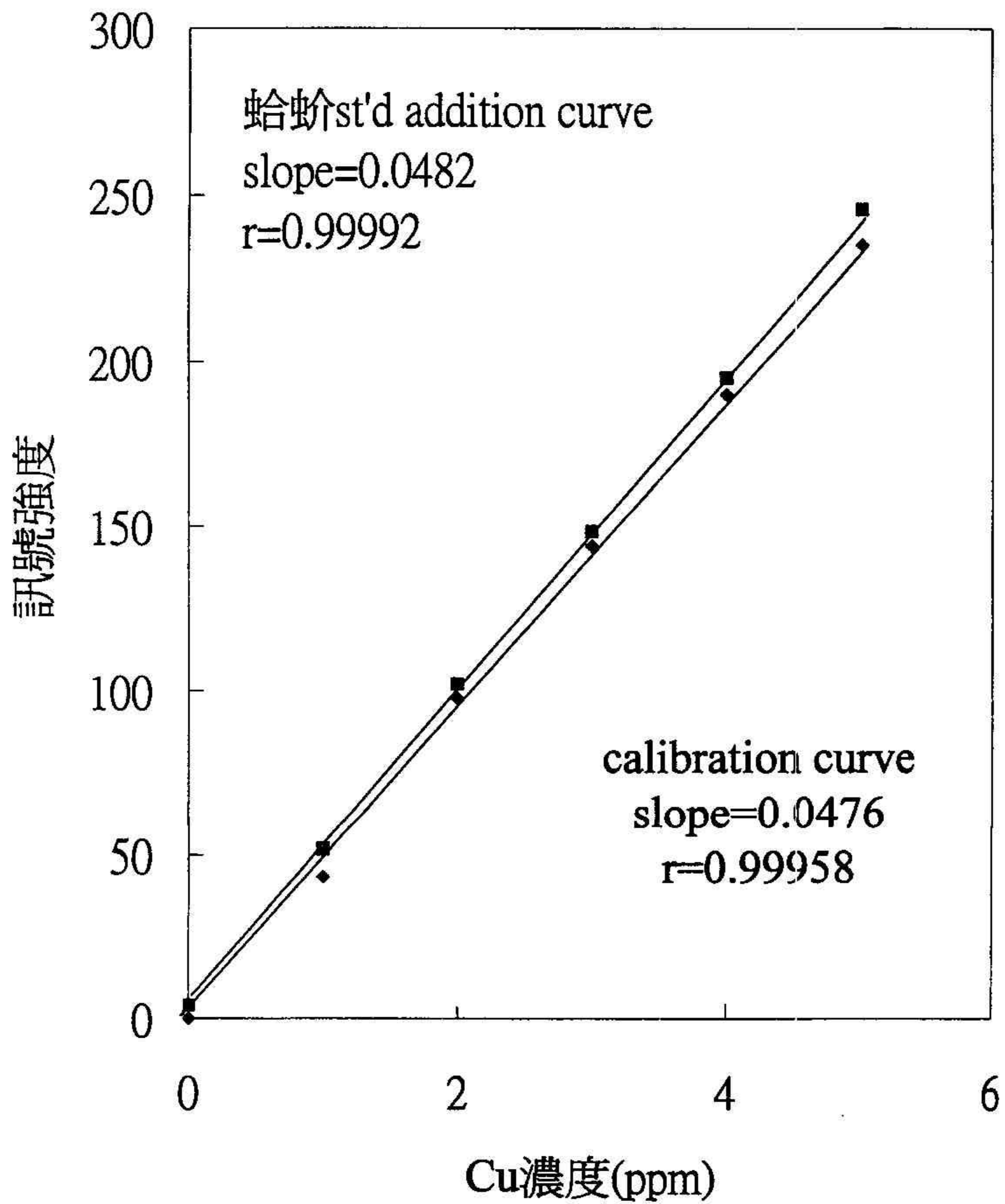


圖37 蛤蚧消化液的Cu標準添加曲線與校正曲線之比較

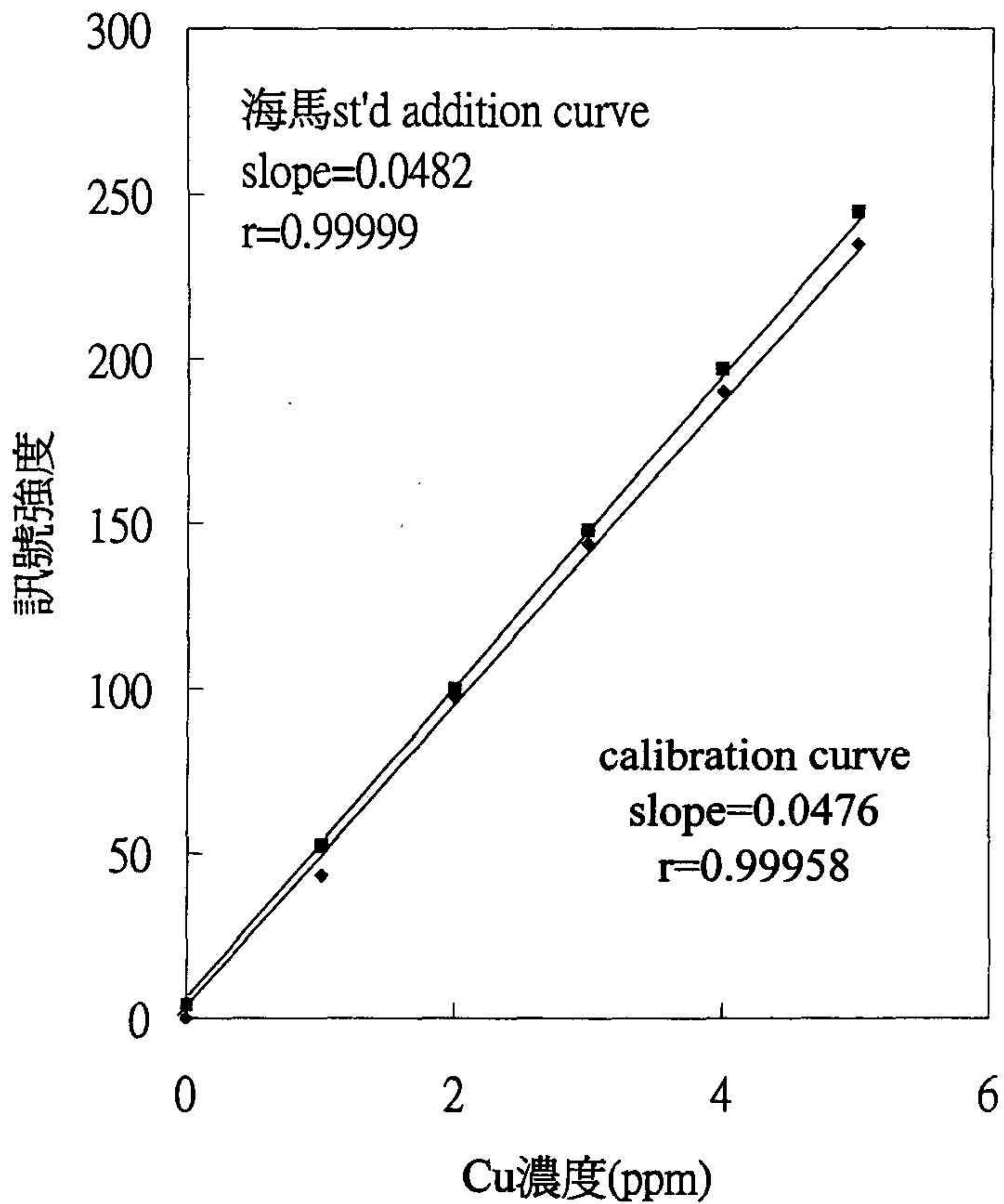


圖38 海馬消化液的Cu標準添加曲線與校正曲線之比較

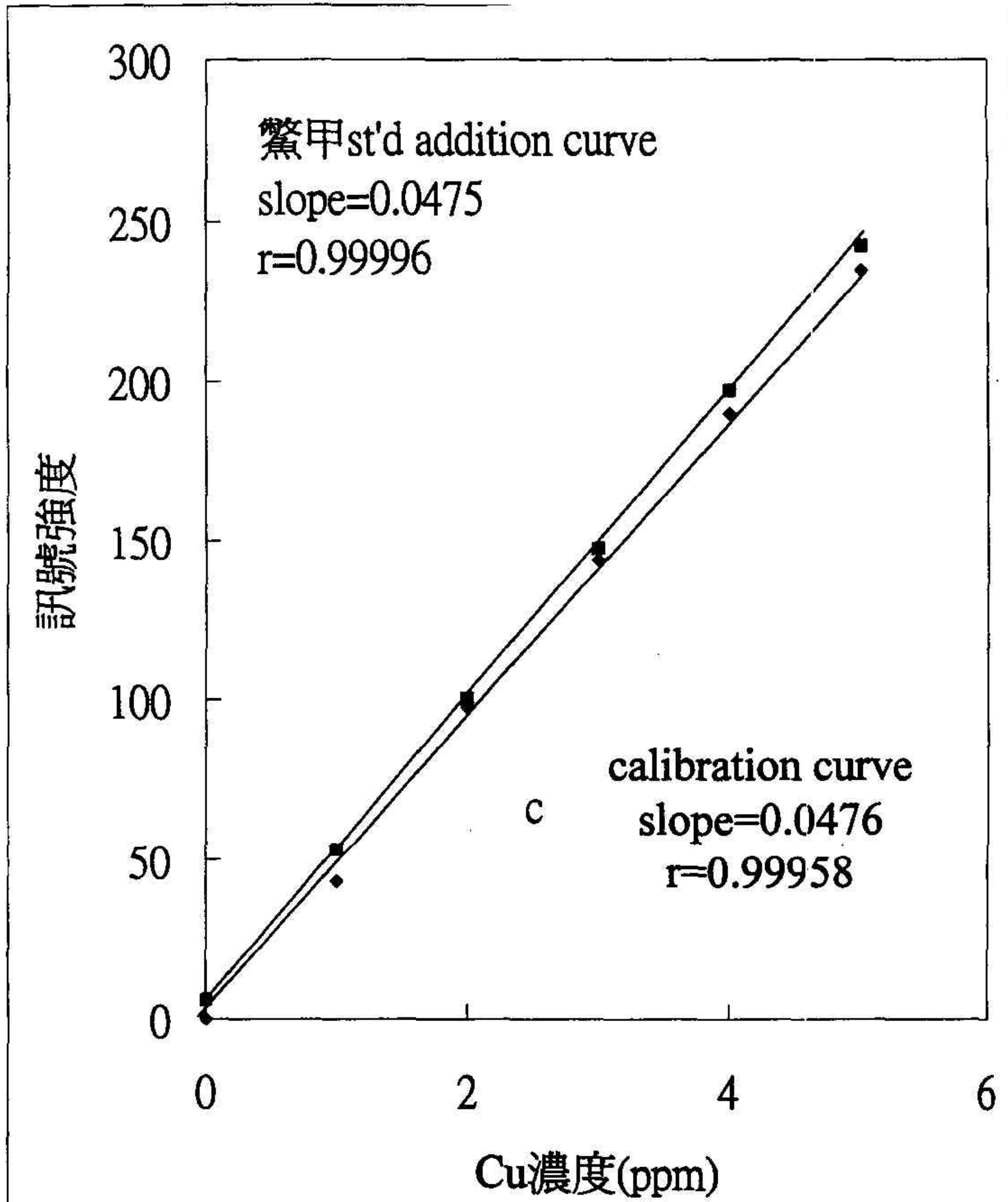


圖39 鯊甲消化液的Cu標準添加曲線與校正曲線之比較

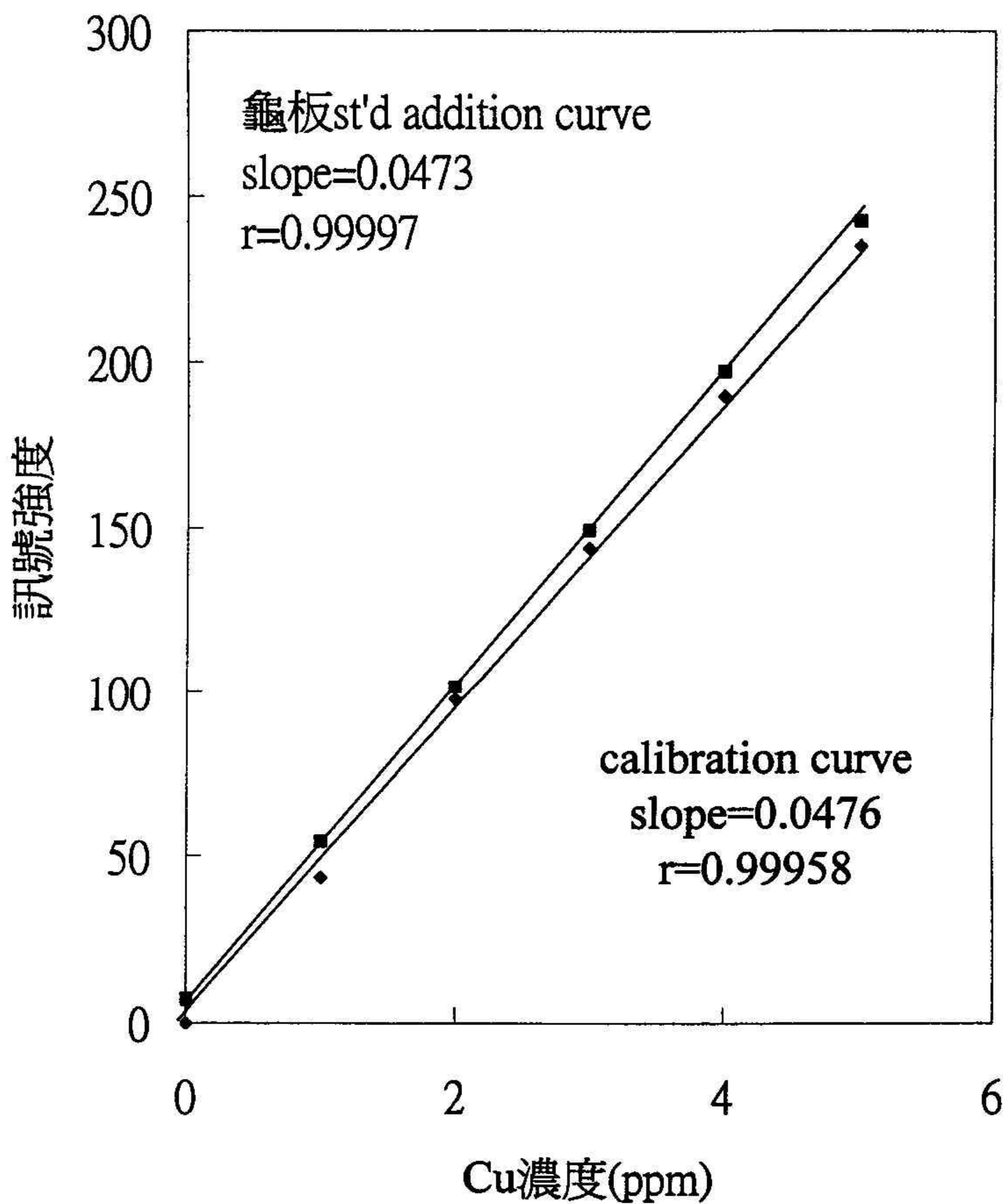


圖40 龜板消化液的Cu標準添加曲線與校正曲線之比較

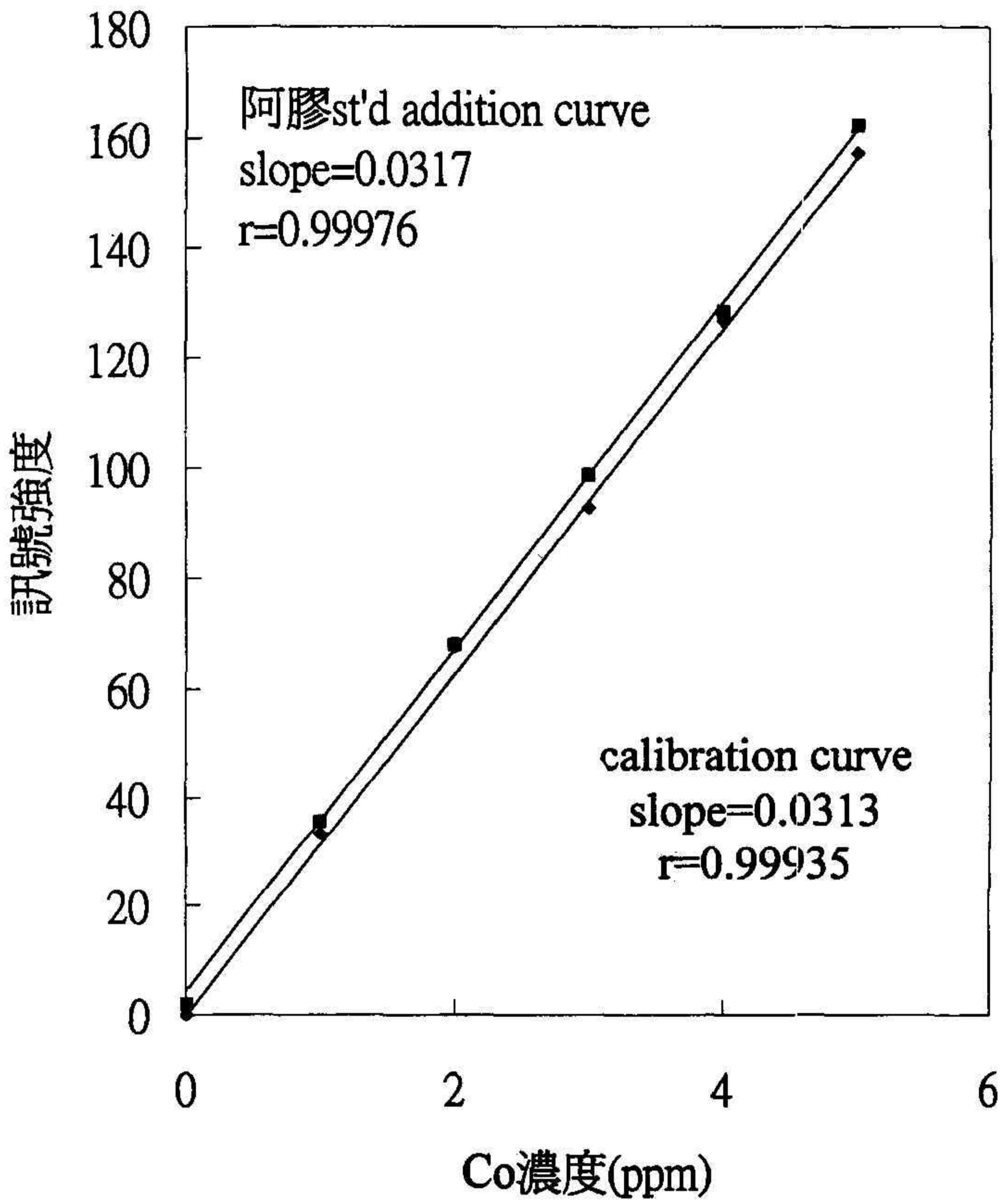


圖41 阿膠消化液的Co標準添加曲線與校正曲線之比較

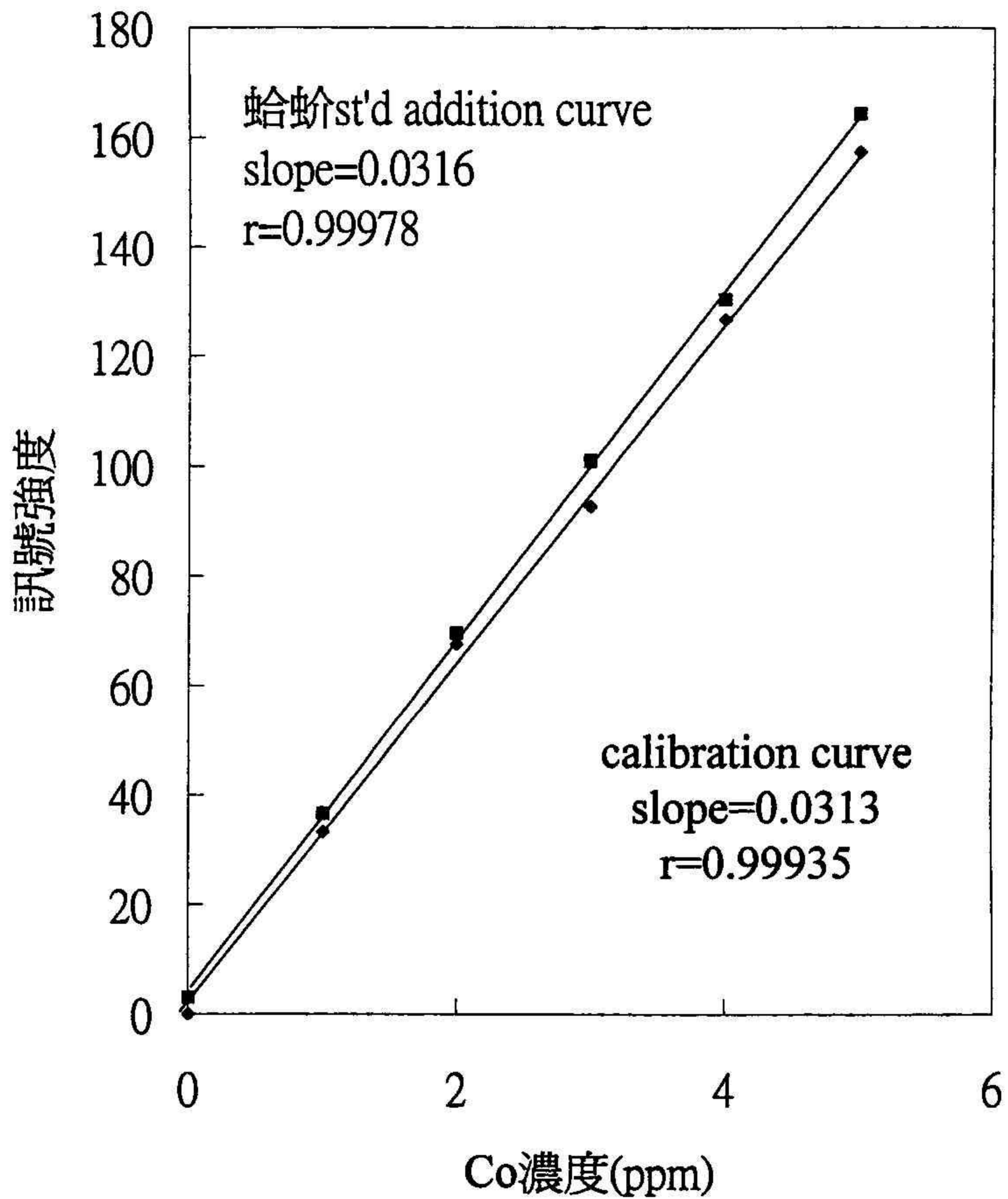


圖42 蛤蚧消化液的Co標準添加曲線與校正曲線之比較

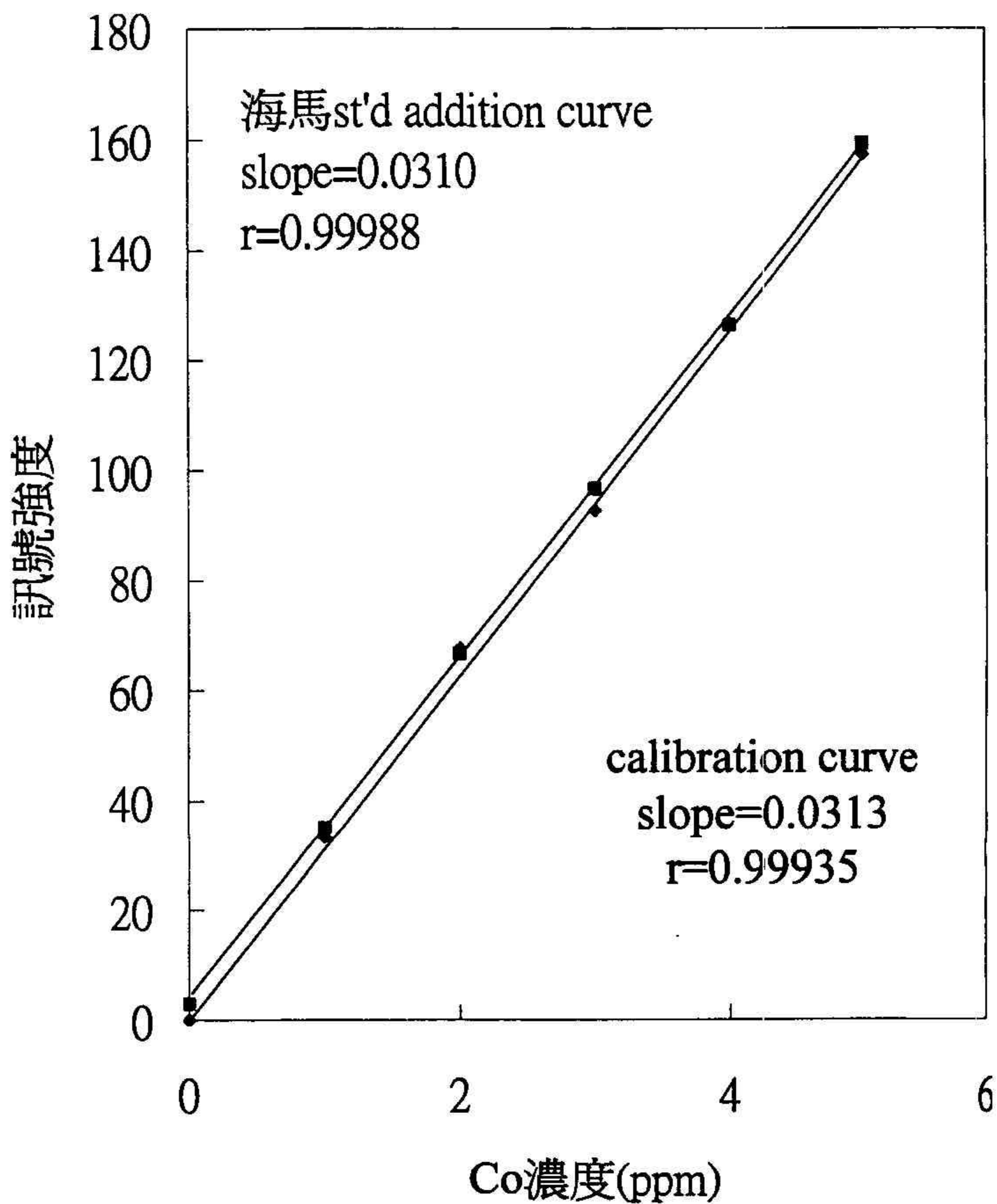


圖43 海馬消化液的Co標準添加曲線與校正曲線之比較

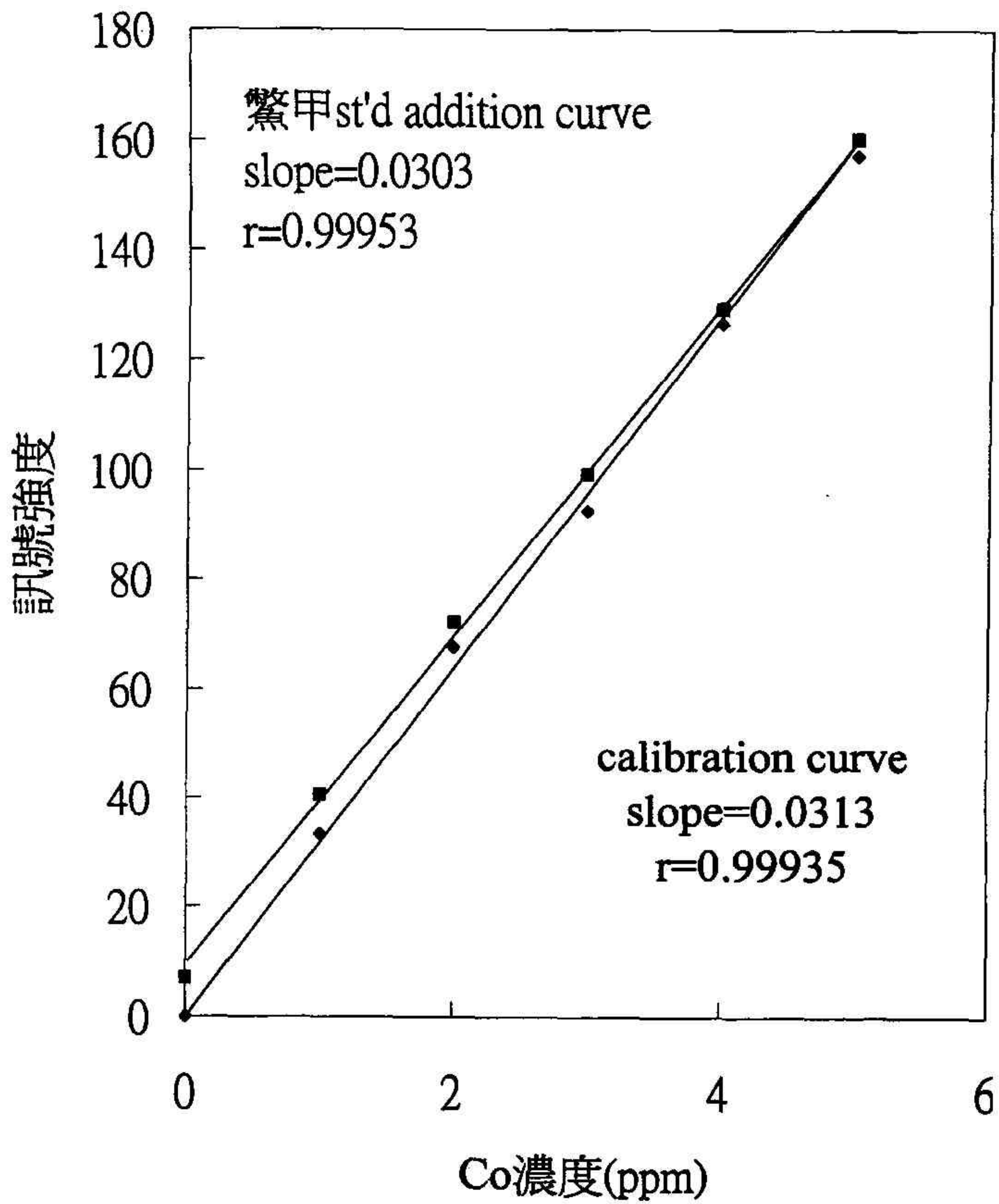


圖44 鯊甲消化液的Co標準添加曲線與校正曲線之比較

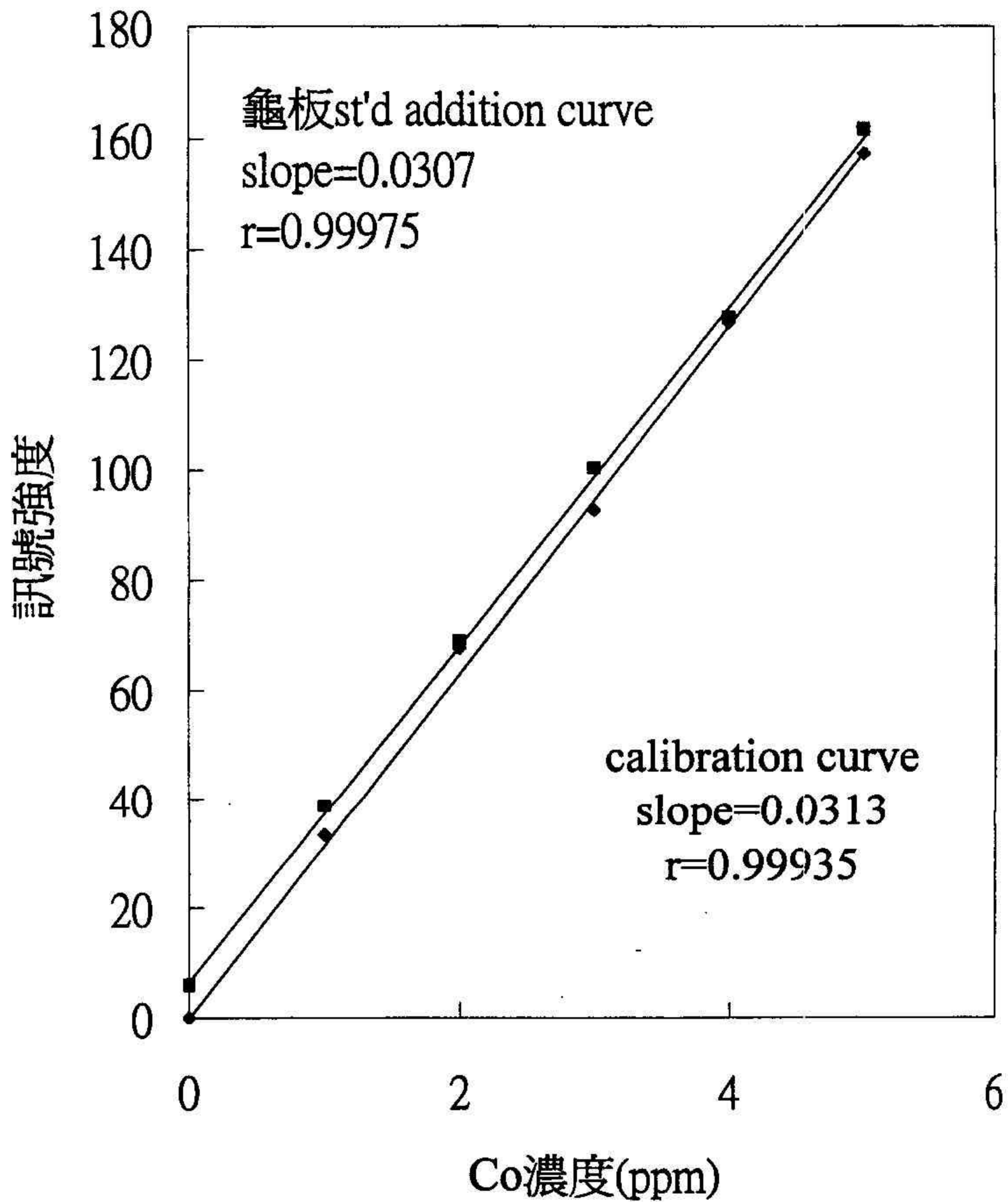


圖45 龜板消化液的Co標準添加曲線與校正曲線之比較

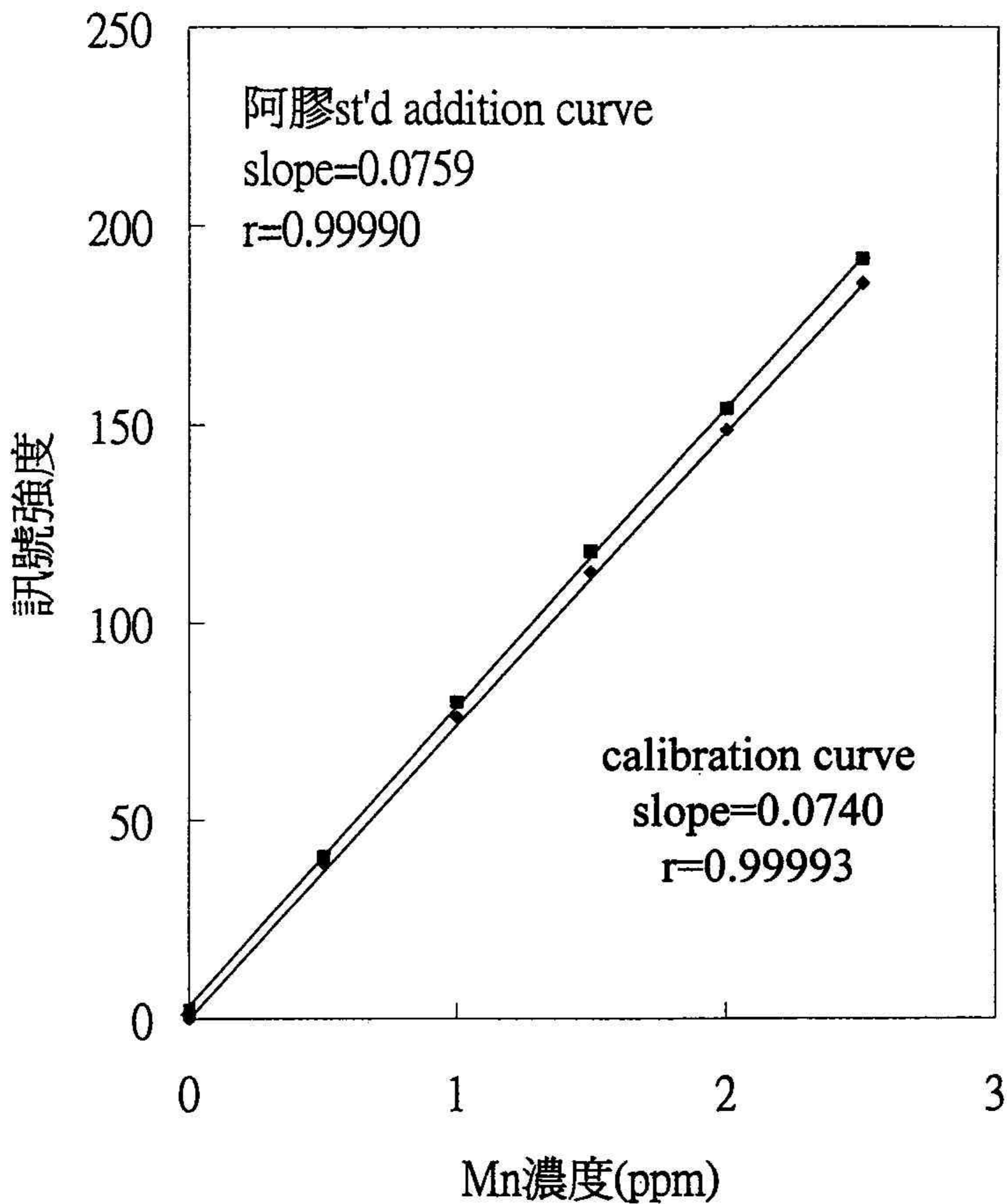


圖46 阿膠消化液的Mn標準添加曲線與校正曲線之比較

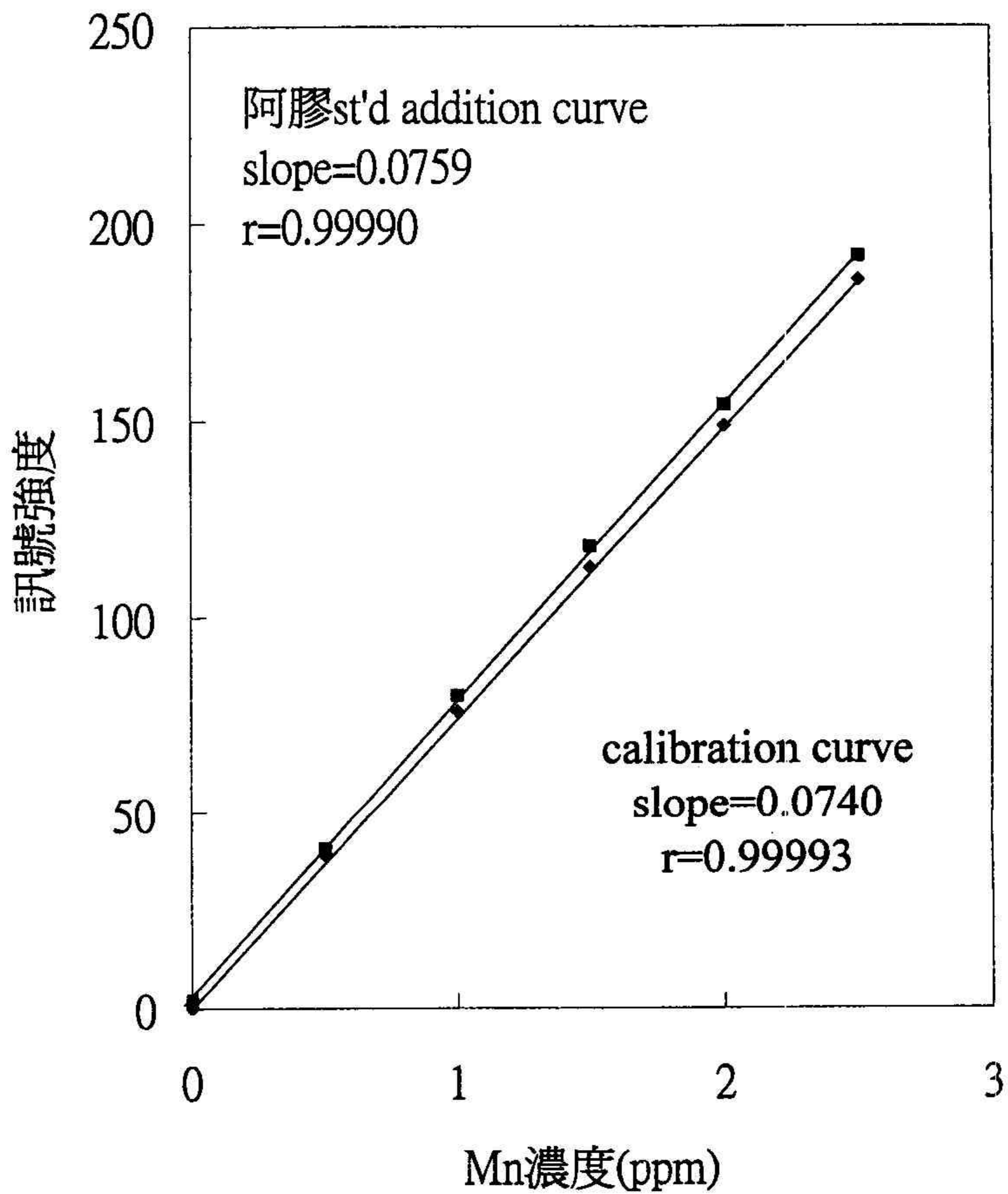


圖46 阿膠消化液的Mn標準添加曲線與校正曲線之比較

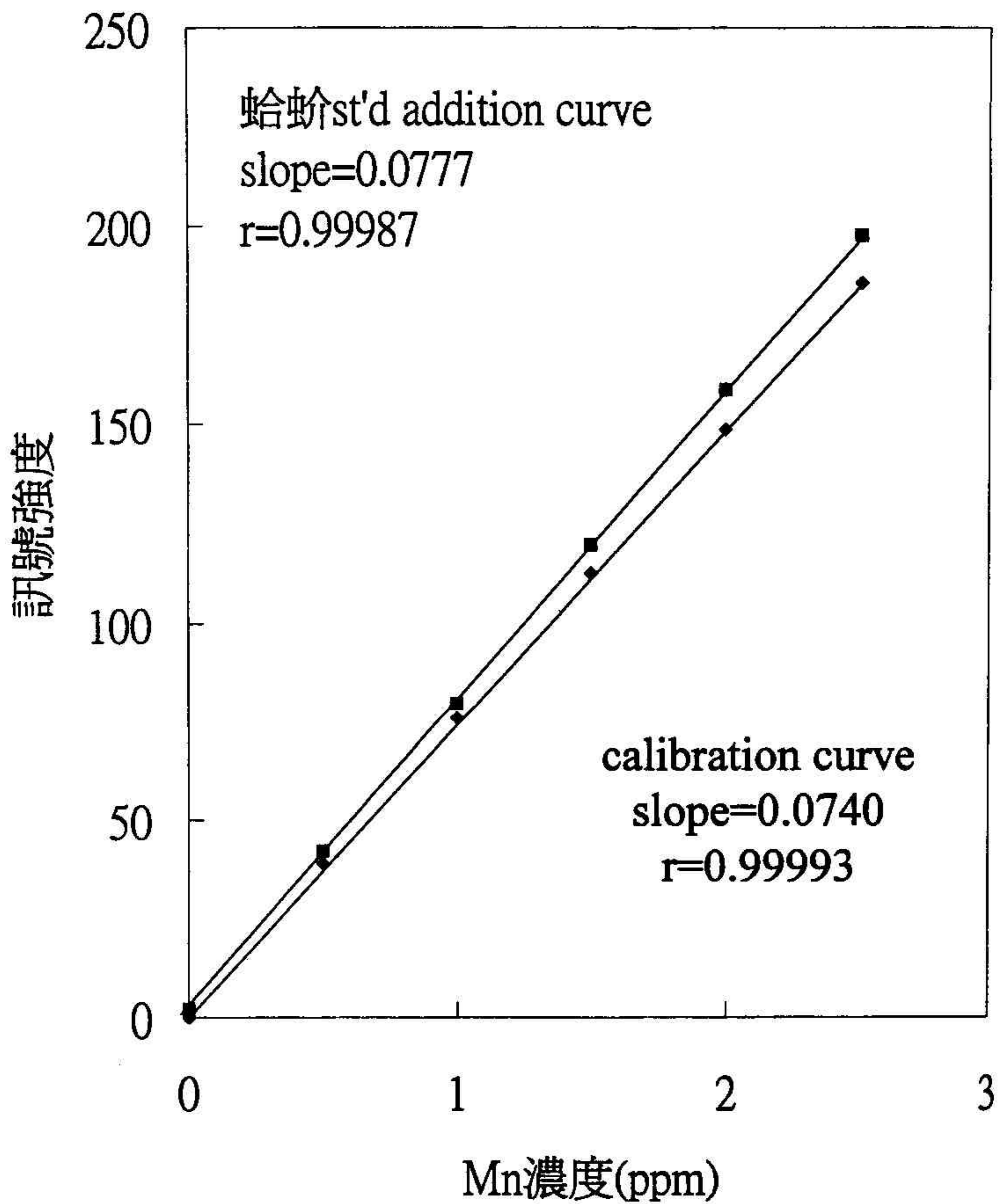


圖47 蛤蚧消化液的Mn標準添加曲線與校正曲線之比較

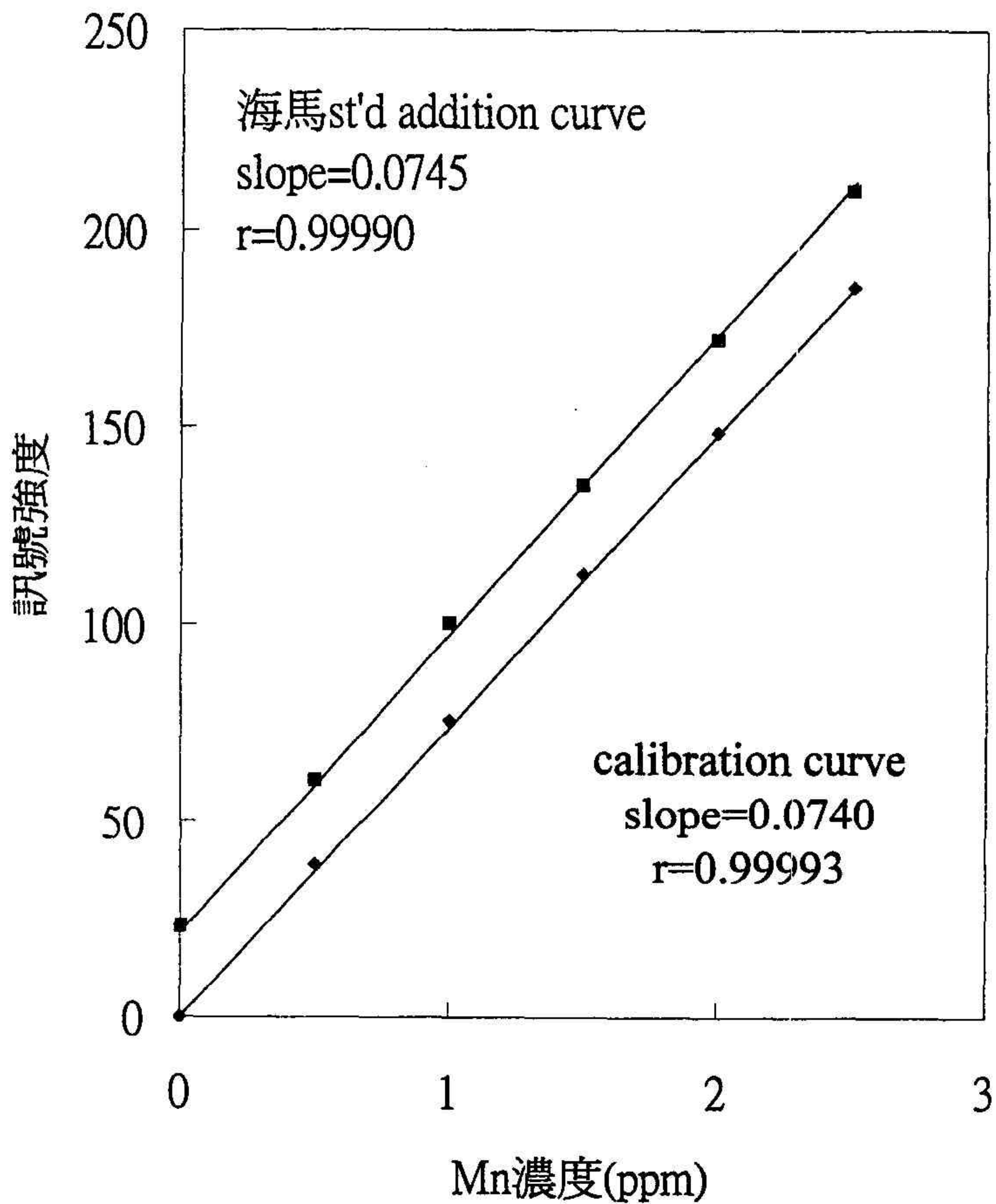


圖48 海馬消化液的Mn標準添加曲線與校正曲線之比較

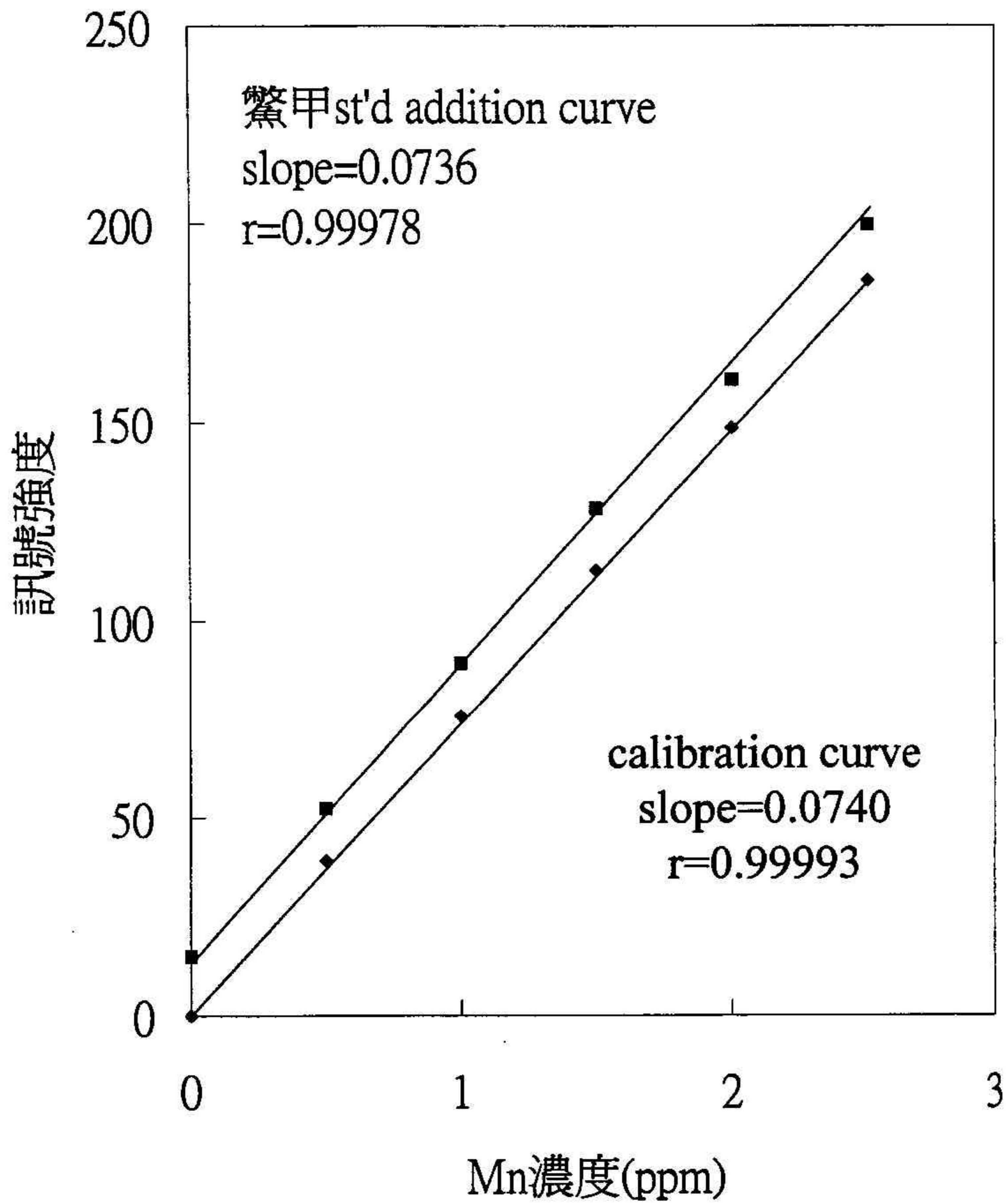


圖49 鯊甲消化液的Mn標準添加曲線與校正曲線之比較

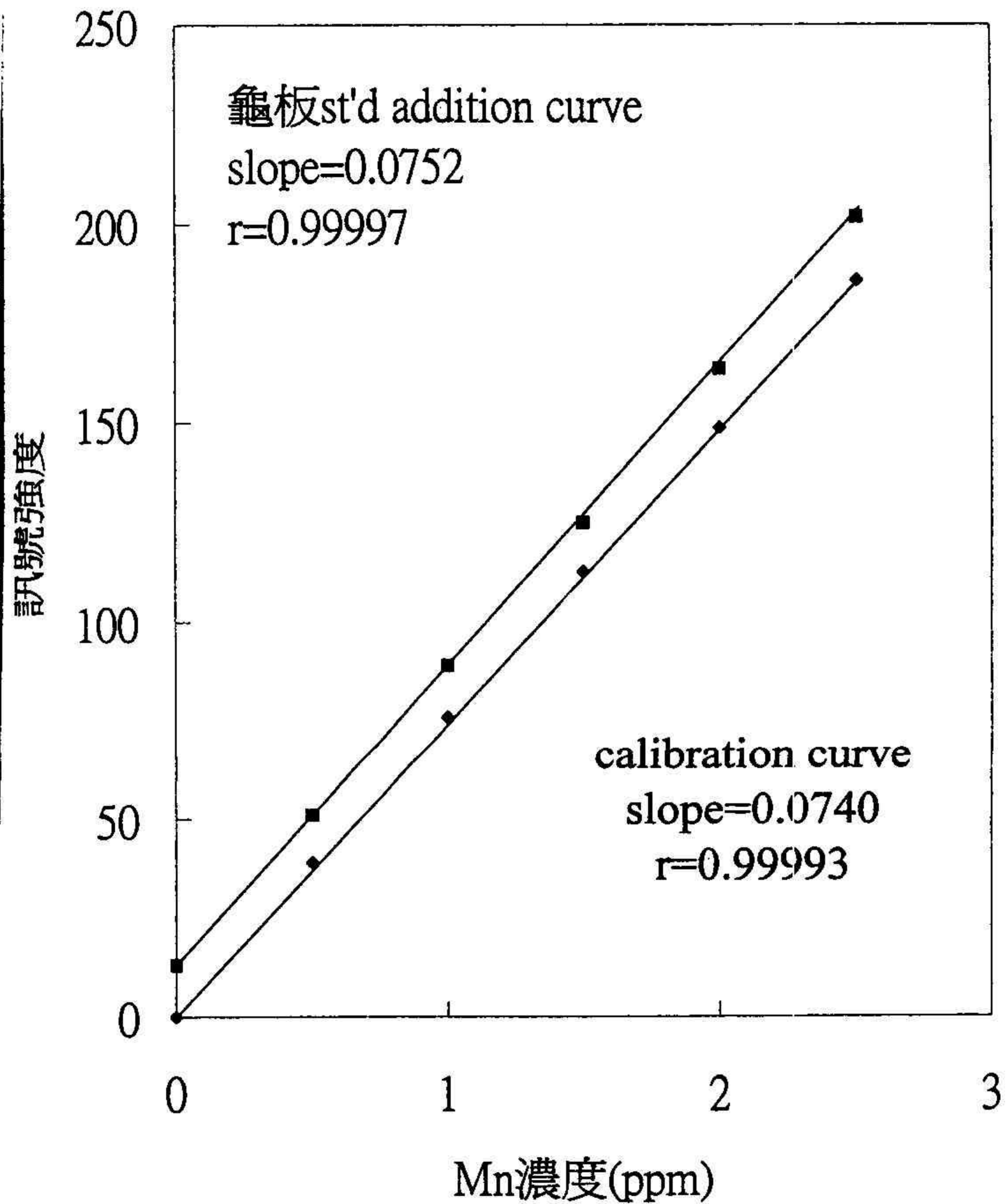


圖50 龜板消化液的Mn標準添加曲線與校正曲線之比較

表 1 本研究所使用之標準參考樣品規格

標準參考樣品 編號	成分 (ug/g)
貽貝 GBW08517	As (6.1 ± 0.6)
	Cd (4.5 ± 0.3)
	Co (0.91 ± 0.03)
	Cu (7.7 ± 0.5)
	Hg (0.067 ± 0.004)
	Mn (10.2 ± 0.9)
	Pb (1.96 ± 0.05)
	Fe (222 ± 7)
	Zn (138 ± 5)
	Sr (12.8 ± 0.6)
	Se (3.65 ± 0.09)
	Ni (1.03 ± 0.07)
	Cr (0.57 ± 0.04)
	Al (231)
	Mo (0.6)
	Au (0.1)
	Na* (0.582 ± 0.007)
	K* (0.424 ± 0.010)
	Mg* (0.197 ± 0.010)
	Ca* (0.111 ± 0.002)
P* (1.35)	

*單位為百分含量

表 2 本研究所使用的動物性中藥材之採購、基源及產地規格

試藥名稱	等級	規格	數量	廠商
蛤蚧	動物性中藥材	對	2	臺偉
龜板	動物性中藥材	斤	2	臺偉
鱉甲	動物性中藥材	斤	2	臺偉
阿膠	動物性中藥材	斤	2	臺偉
海馬	動物性中藥材	斤	2	臺偉

中國醫藥學院附設醫院中藥局主任張永勳博士提供

中國醫藥學院附設醫院中醫師蔡金川醫師提供

提供廠商：臺偉實業有限公司 TEL：04-2364328

說明：

蛤蚧：脊椎動物壁虎科蛤蚧（*Gekko gecko* L.）去除內臟的乾燥體。

龜板：龜科動物烏龜（*Chinemys reevesii*（Gray））的腹甲。

鱉甲：鱉科動物鱉（*Trionyx sinensis* Wiegmann）的背甲

阿膠：馬科動物驢（*Equus asinus* L.）的皮，經煎煮濃縮製成的固體膠。

海馬：海龍科動物克氏海馬（*Hippocampus kalloggi* Jordan et Snyder）除去內臟的乾燥體。

表 3 以 GFAAS 測 Pb、Cd 消化液之稀釋倍率參考表

中藥	Pb	Cd
阿膠	1	1
蛤蚧	1	1
海馬	1	2
鱉甲	1	1
龜板	1	1
補中益氣湯	1	1
GBW08571 貽貝標準品	1	20
GBW09501 潞黨參標準品	1	1

表 4 以石墨爐式原子吸收光譜儀測定 Cd、Pb 之儀器條件

Parameter	Cd	Pb
Lamp current (mA)		
Wavelength (nm)	228.8	283.3
Slit-Width (nm)	0.7	0.7
Measure Mode	Integrated absorbance	Integrated absorbance
Replicate	2	2
Light source	EDL	Hollow cathod lamp

表 5 測定阿膠、海馬消化液 Cd 樣品消化液之溫度程式

	temperatu re (°C)	ramp (s)	hold (s)	gas (ml/min)	read
乾燥	110	5	20	Ar , 250	
乾燥	130	5	40	Ar , 250	
灰化	700	10	20	Ar , 250	
原子化	1300	0	5	0	*
清除	2400	1	2	Ar , 250	

基質修飾劑：NH₄H₂PO₄，200ug/5ul

表 6 測定鱉甲消化液 Cd 樣品消化液之溫度程式

	temperature (°C)	ramp (s)	hold (s)	gas (ml/min)	read
乾燥	110	5	20	Ar , 250	
乾燥	130	5	40	Ar , 250	
灰化	400	10	20	Ar , 250	
原子化	1200	0	5	0	*
清除	2400	1	2	Ar , 250	

表 7 測定蛤蚧、龜板及阿膠消化液 Cd 樣品消化液之溫度程式

	temperature (°C)	ramp (s)	hold (s)	gas (ml/min)	read
乾燥	110	5	20	Ar , 250	
乾燥	130	5	40	Ar , 250	
灰化	400	10	20	Ar , 250	
原子化	1450	0	5	0	*
清除	2400	1	2	Ar , 250	

表 8 Pb 測定之溫度程式

	temperature (°C)	ramp (s)	hold (s)	gas (ml/min)	read
乾燥	110	5	20	Ar , 250	
乾燥	130	5	40	Ar , 250	
灰化	800	10	30	Ar , 250	
原子化	1600	0	5	0	*
清除	2400	1	2	Ar , 250	

基質修飾劑：NH₄H₂PO₄ , 200ug/5ul

表 9 砷分析之儀器條件

Technique	AA
Lamp Power	EDL II, 400mA
Wavelength	193.7nm
Slit width	0.7nm (low)
Signal measurement	Peak area
Smoothing	19point
Intergation time	35s
Baseline offset correction (BOC) time	2s
Read delay	0s
Carrier gas type	High purified N ₂
Carrier gas flow rate	60cm ³ /min
Sample volume	500uL
Diluent	0.1% HCl
Cell temperature	900 °C

表 10 砷分析之 FIAS-400 Program

Step No.	Time (s)	Pump 1 ^a (rpm)	Pump 2 ^b (rpm)	Valve Position	Read (s)
Prefill	15	100	60	Fill	
1	13	100	60	Fill	
2	35	0	60	Inject	Read

^a 樣品進入管線

^b 攜帶液、還原劑和廢液管線

表 11 汞分析之儀器條件

Technique	AA
Lamp Power	EDL II, 210 mA
Wavelength	253.7 nm
Slit width	0.7nm (low)
Signal measurement	Peak heigh
Smoothing	19point
Intergation time	15 s
Baseline offset correction (BOC) time	2s
Read delay	0.5s
Carrier gas type	High purified N ₂
Carrier gas flow rate	130cm ³ /min
Sample volume	500uL
Diluent	3% HCl
Cell temperature	100 °C

表 12 汞分析之 FLAS-400 Program

Step No.	Time (s)	Pump 1 ^a (rpm)	Pump 2 ^b (rpm)	Valve Position	Read (s)
Prefill	15	120	120	Fill	
1	10	100	120	Fill	
2	15	0	120	Inject	Read

^a 樣品進入管線

^b 攜帶液、還原劑和廢液管線

表 13 以火燄式原子吸收光譜儀分析中藥中 Cu、Co、Mn 之儀器條件

	Cu	Co	Mn
Lamp	HCL	HCL	HCL
Wavelength (nm)	324.8	240.7	279.5
Slit width (nm)	0.7	0.2	0.2
Flame	air/acetylene	air/acetylene	air/acetylene
acetylene/air flow rate (L/min)	2/10	2/10	2/10
Integration time	5	5	5

表 14 以硝酸消化海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯後所見之消化原液

	懸浮物	沉澱	澄清度	消化時間*	顏色	油狀物+
阿膠	少量很細顆粒	無	澄清	5 小時	黃綠色	少許
蛤蚧	少量針狀物	無	澄清	5 小時	黃綠色	多
海馬	少量小顆粒懸浮物	無	稍濁	7 小時	淡黃褐色	少許
鱉甲	無	無	澄清	7 小時	淡黃褐色	很少
龜板	無	無	澄清	7 小時	淡黃褐色	少許
補中益氣湯	大量小顆粒懸浮物	無	混濁	5 小時	橄欖綠	無

消化時間*：不再有褐色煙產生及樣品不再變化之最短時間

油狀物+：遇熱變透明，遇冷變白色，且懸浮在液面之物

表 15 以硝酸消化後稀釋 25 倍之海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯，Cu 校正曲線與標準添加曲線比較表

	阿膠	蛤蚧	海馬	鱉甲	龜板	補中益氣湯
校正曲線 斜率			0.0449			
校正曲線 R-value			0.99998			
標準添加 斜率	0.0475	0.0466	0.0460	0.0427	0.0462	0.0455
標準添加 曲線 R-value	0.99999	0.99982	0.99982	1.00000	0.99999	0.99965

表 16 用硝酸消化後稀釋 25 倍之海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯，添加 1ppm 之 Cu、Co、Mn 後測定精密度

	CV (%)		
	Cu	Co	Mn
阿膠	0.00	0.00	0.62
蛤蚧	0.93	0.00	0.79
海馬	0.00	1.37	0.69
鱉甲	0.00	0.00	0.66
龜板	0.87	0.00	0.53
補中益氣湯	1.14	1.37	0.58

表 17 用硝酸消化後稀釋 25 倍之海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯，添加 1ppm 之 Cu、Co、Mn 後測其回收率

	Recovery(%)		
	Cu	Co	Mn
阿膠	106.38	109.40	106.23
蛤蚧	111.70	115.60	102.90
海馬	106.38	109.38	103.19
鱉甲	104.26	109.40	102.90
龜板	105.32	106.30	107.68
補中益氣湯	108.94	104.06	104.35

表 18 以硝酸消化 7 小時後加過氧化氫再消化 5 小時後所見之消化液

	懸浮物	沉澱	澄清度	消化時間*	顏色	油狀物+
阿膠	細小顆粒	無	澄清	12 小時	極淡黃綠色	少量
蛤蚧	無	無	澄清	12 小時	淡黃綠色	稍多
海馬	無	白小顆粒	澄清	12 小時	淡黃綠色	少量
鱉甲	無	無	澄清	12 小時	無	少量
龜板	無	無	澄清	12 小時	無	少量
補中益氣湯	一些	白小顆粒	澄清	12 小時	極淡黃粉紅色	無

油狀物+：遇熱變透明，遇冷變白色，且懸浮在液面之物

消化時間*：不再有褐色煙產生及樣品不再變化之最短時間

表 19 以硝酸加過氧化氫消化海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯後稀釋 25 倍，添加 1ppm 之 Cu、Co、Mn 所測得之回收率

	Recovery(%)		
	Cu	Co	Mn
阿膠	102.38	133.35	95.45
蛤蚧	101.79	133.33	102.02
海馬	111.90	125.09	98.98
鱉甲	110.71	130.02	99.48
龜板	98.21	123.46	92.92
補中益氣湯	108.93	130.86	84.33

表 20 以鹽酸消化海馬、蛤蚧、龜板、鱉甲、阿膠及補中益氣湯後所見之消化液

	懸浮物	沉澱	澄清度	消化時間*	顏色	油狀物+
阿膠	大量	大量	混濁	7 小時	黑色	無
蛤蚧	大量	大量	混濁	7 小時	黑色	無
海馬	大量	大量	混濁	7 小時	黑色	無
鱉甲	大量	大量	混濁	7 小時	黑色	無
龜板	大量	大量	混濁	7 小時	黑色	無
補中益氣湯	大量	大量	混濁	7 小時	黑色	無

油狀物+：遇熱變透明，遇冷變白色，且懸浮在液面之物

消化時間*：不再有褐色煙產生及樣品不再變化之最短時間

表 21 0.5 克之阿膠、蛤蚧、海馬、鱉甲、龜板、補中益氣湯及貽貝標準品，以 3ml HNO₃ 迴流消化後，再稀釋至 50ml 所見之消化液

	懸浮物	沉澱	澄清度	消化時間*	顏色	油狀物+
阿膠	無	無	澄清	約 4 小時	淡黃色	無
蛤蚧	無	無	澄清		淡黃色	無
海馬	無	無	澄清		淡黃色	無
鱉甲	無	無	澄清		無色	無
龜板	無	無	澄清		無色	無
補中益氣湯	小微粒	些微	稍濁		淡黃色	無
GBW0857 1 貽貝標準品	小微粒	些微	稍混濁		黃綠色	無
GBW09501 潞黨參標準品	無	無	無		淡黃色	無

消化時間*：迴流消化三次

油狀物+：遇熱變透明，遇冷變白色，且懸浮在液面之物質

表 22 生物試樣汞測定的濕式消化比較表

Method	Decomposition medium	References
Wet digestion	HNO ₃ or fuming HNO ₃	83-91
	HNO ₃ (or fuming HNO ₃) + H ₂ SO ₄	86,90,92-110
	HNO ₃ + H ₂ O ₂	84,111-113
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	114-121,134-137,147
	H ₂ SO ₄ + HClO ₄	122-124
	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + HClO ₄	123,125, 138,139
	HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + V ₂ O ₅	145, 126,140
	Other mixtures	127-133,141-144

表 23 衛生署食品微量元素限值表 (ppm)

元素	衛暑食字 第 690279	衛暑食字 第 8143635	衛暑食字 第 8143635	衛暑食字 第 647195	衛暑食字 第 621938	衛暑食字 第 8189322
	食米	包裝飲用 水	非迴游性 魚蝦 ^a	蛋	罐頭	食用油脂
Hg	0.05	0.002	0.5 2.0 ^b			0.05
Cd	0.5	0.01				
As		0.1				0.1
Pb		0.1		2	1.5	0.1
Cu		1.0		8		0.4
Zn		5.0				
Sn					250	

^a 甲基汞

^b 迴游性魚

