

尿中鎘石墨爐原子吸收光譜法

方法編號：BM004	
有害物中文名稱：鎘	有害物英文名稱：Cadmium
空氣中容許濃度：0.05 mg/m ³	化學文摘社登記號碼：07440-43-9
原子符號：Cd	原子量：112.41
標的物中文名稱：尿中鎘	標的物英文名稱：Cadmium in Urine
參考指標值：5 μg/g creatinine (ACGIH)	化學文摘社登記號碼：無
<p>生物檢體採樣</p> <p>檢體樣本：尿液</p> <p>採集時機：不拘</p> <p>採集量：10~15 mL/樣品</p> <p>採樣器：PP 或 PE 材質容器</p> <p>樣品保存溫度：-20 °C</p> <p>樣品運送：4°C 以下</p> <p>樣品穩定性：-20 °C @28 天</p>	<p>分析方法</p> <p>分析儀器：GFAAS-石墨爐原子吸收光譜法</p> <p>待測物：鎘</p> <p>稀釋：以去離子水及空白尿液稀釋樣品</p> <p>修飾劑：0.05mg NH₄H₂PO₄+0.003mg Mg(NO₃)₂</p> <p>標準樣品：分析物溶於 1 % HNO₃ 中</p> <p>樣品注入量：20 μL</p> <p>偵測波長：228.8 nm</p>
<p>精密度與準確度</p> <p>測試範圍：1~20 μg/L</p> <p>回收率：102.1%</p> <p>精密度：2.45 %</p> <p>準確度：未評估</p>	<p>檢量線</p> <p>檢量線範圍：0.8~16 μg/L</p> <p>線性相關係數：r >0.998</p> <p>偵測極限：0.6 μg/L</p>
干擾：於 48 小時內接受 MRI 顯影劑(內含 gadolinium)可能會干擾鎘的分析。	
<p>附註：</p> <p>(1)根據勞工安全衛生研究所編號 IOSH93-A302 研究計畫成果訂定。</p> <p>(2)美國 ACGIH 推薦的尿中鎘 BEI 值為 5 μg/g creatinine。</p>	

1. 試劑

- 1.1 鎘標準溶液(1000 ppm)，原子吸收光譜儀專用。
- 1.2 硝酸(Nitric acid (HNO₃), 65%)，分析級。
- 1.3 高純氫：99.99%。
- 1.4 去離子水：18MΩ-cm。
- 1.5 磷酸氫氨(Ammonium dihydrogen phosphate)：40 %，參考標準品。
- 1.6 硝酸鎂：2 %，參考標準品。

2.設備

2.1 檢體採集器：15mL 塑膠離心管。

2.2 檢體運送：攜帶式冰箱內有冰寶六個以上或乾冰二公斤以上，以能維持冰箱溫度 4°C 以下為原則。

2.3 定量瓶：10, 100 mL。

2.4 定量吸管：1 mL。

* 玻璃器皿需經 1:1 硝酸浸泡 24 小時以上，再以蒸餾水或去離子水清洗後，晾乾備用。

2.5 原子吸收光譜儀：採用石墨爐原子吸收光譜儀(附 Zeeman 背景校正)。

2.6 石墨爐式電熱氣化裝置(Graphite Furnace Atomizer)：平台式石墨管。

2.7 自動取樣器。

2.8 離心機(centrifuger)。

2.9 轉動混合器(mixer)。

3. 檢體採集、運送及儲存

3.1 收集 10~15mL 尿液於離心試管中。將試管交於採集人員，加上封蓋及貼上樣品標籤。

3.2 運送(維持 4°C 以下)：若使用冰寶，先於攜帶式冰箱底層排放一層冰寶而樣品應置於冰寶夾層中。若使用乾冰，採樣前將整塊乾冰以牛皮紙或舊報紙包上數層，再放於攜帶式冰箱帶至採集現場。樣品收集後，將乾冰擊成五公分直徑大小碎塊。先於攜帶式冰箱底層鋪放一層乾冰而樣品應置於乾冰夾層中。樣品應由專人儘快送至分析實驗室儲存。

* 注意：處置乾冰時，應戴棉質厚手套，以免凍傷。

3.3 儲存：在 -20 °C 冰箱，樣品可維持一個月。

4. 檢量線與品管樣品

- 4.1 檢量線樣品以 1 mL 定量吸管取 1000 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液於 100 mL 定量瓶，以 1%硝酸溶液稀釋至刻度配成 10 $\mu\text{g/mL}$ 的儲備溶液。
- 4.2 加入適量的儲備溶液於 10 mL 定量瓶中，再以 4 倍稀釋尿液稀釋至刻度。檢量線濃度範圍約為 0.2~4.00 $\mu\text{g/L}$ 。檢量線溶液需每日配製。
- 4.3 以原子吸收光譜中吸光度波峰高度或面積對待測物的濃度繪製檢量線。確認檢量線之線性相關係數是否達到 0.995。

5. 品管樣品

- 5.1 每 10 個樣品，執行一次檢量線查核樣品。
- 5.2 每 10 個樣品，至少執行一次添加樣品(spiked sample)，以檢查回收率。

6. 樣品前處理

- 6.1 尿液回溫後，以 3000 rpm 離心 10 分鐘，取上清液 0.5 mL 加入 1.5 mL 去離子水稀釋置離心管。繼將此離心管平放於轉動混合器上連續 2 分鐘後，取出一部份進行分析。
- 6.2 creatinine 測定：利用 Jaffé 測定原理來測定尿液中尿液肌酸酐濃度。可直接分裝 4 mL 尿液，將尿液樣品送醫學檢驗所分析。

7. 儀器分析

7.1 儀器分析條件

	條 件
儀 器	石墨爐原子吸收光譜儀
偵測波長	228.8 nm

光柵(slit)	0.7 nm				
燈 管	中空陰極燈管				
燈管電流	4 mA				
石墨爐管	Plateform tube (Type A)				
Temp program	Temp(°C)	Time (sec)		Gas Flow (mL/sec)	Gas Type
		Ramp	Hold		
Drying	80	40	0	200	Ar
	140	40	0	200	Ar
Ashing	300	20	0	200	Ar
Atomization	1500	0	5	30	Ar
Clean	1800	0	4	200	Ar
Cool	--	0	17	200	Ar
樣品進量	20 μ L				
註： 以 Hitachi Z-5000 為例，如使用其它廠牌同級儀器時分析條件需另訂之。					

8. 計算

依據測量所得的吸光度波峰高度或面積，以檢量線計算出相對應的樣品濃度(μ g/L)，測試樣品濃度 C_s ，並依下式計算樣品中鎘的濃度。(報告之數據以 μ g/g creatinine 表示)

$$C_{urine} = (C_s) * f$$

$$C_c = C_{urine} / C_{creatinine}$$

C_{urine} : 尿中鎘濃度(μ g/L)

C_s : 樣品濃度(μ g/L)

C_c : 肌酸酐校正樣品濃度(μ g/g)

$C_{creatinine}$: 尿中肌酸酐濃度 (g/L)

f : 稀釋倍數

9. 數據說明

9.1 美國 ACGIH 建議的尿中鎘 BEI 值為 $5 \mu\text{g/g creatinine}$ 。

9.2 各國常人尿中鎘分佈從 0.02 至 $4.5 \mu\text{g/L}$ ，平均值則在 0.5 至 $1.0 \mu\text{g/L}$ 之間[3,6-8]。

10. 方法評估

	方法建立	方法驗證
Instrument	Hitachi Z-5000	Perkin Elmer Analyst 800
Wavelength	228.8 nm	228.8 nm
Slit	0.7 nm	0.7 nm
Lamp type	HCL(Hollow Cathode Lamp)	EDL(Electrodeless Discharge Lamp)
Current	4 mA	240 mA
Signal mode	Peak Height	Peak area
Background	Zeeman background correction	Zeeman background correction
Tube type	Platform	Pyro / Platform
Sample volume	20 μL	20 μL

Temp Program	Temp (°C)		Ramp(sec)		Hold(sec)		Gas flow (mL / min)	
	Hitachi	PE	Hitachi	PE	Hitachi	PE	Hitachi	PE
Drying	80	90	40	10	0	30	Ar, 200	Ar, 250
	140	130	40	1	0	30	Ar, 200	Ar, 250
Ashing	300	500	20	10	0	30	Ar, 200	Ar, 250
Atomization	1500	1500	0	0	5	5	Ar, 30	Ar, 0
Clean	1800	2450	0	1	4	3	Ar, 200	Ar, 250
Cool	--		0		17		Ar, 200	
檢量線	0.8-16 $\mu\text{g/L}$, slope=0.0601, r 值 : 0.998				0.8-16 $\mu\text{g/L}$, slope=0.0607, r 值 : 0.999			
回收率	102.1%				93.0%			
精密度	7.5%				2.45%			

10. 參考文獻

- [1] 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，1993；” 由勞工健康保護規則及國外有關制度探討我國生物偵測技術之建立”：27~49.
- [2] 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所，2004；” 硬脂酸鎘製造及使用工廠鎘暴露調查研究”。
- [3] American Conference of Governmental Industrial Hygienists：ACGIH, 2001；“Cadmium and Compound” Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th ed.(USA)
- [4] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 1994 “Metals in Urine”
- [5] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 1994 “Lead in Blood and Urine”
- [6] Elinder, C.G., 1985；” Normal Values for Cadmium in Human Tissues, Blood and Urine in different Countries ” In: Cadmium and Health. CRC Press, Boca Raton, FL.
- [7] Alessio L., Odore P., Bertelli G., Foa V., 1983； Industrial Health and Safety Series, EUR8476. Office for Official Publication of the European. ” Cadmium in: Human biological Monitoring of Industrial Chemicals Series” pp.23-44.
- [8] Kowal N.E., Zirkes M., 1983；” Urinary Cadmium and β 2-Microglobulin: Normal Values and concentration Adjustment ” J. Toxicol. Environ. Health 11:607-624.

11. 方法撰寫人員

1. 謝俊明，楊秀宜，勞動部勞動及職業安全衛生研究所

2. 吳錦景，中國醫藥大學公共衛生系。