

尿中汞的双硫脲分光光度法

WS / T 24-1996

1 原理 尿样经高锰酸钾—硫酸加热消化后，用盐酸羟胺还原过剩的高锰酸钾及二氧化锰，在0.5mol / L硫酸溶液中，用双硫脲氯仿溶液萃取汞。汞离子与双硫脲生成橙色络合物，比色定量。

2 仪器

2.1 具盖聚乙烯塑料瓶，500ml。

2.2 电炉或电热板。

2.3 锥形瓶，250ml。

2.4 刻度分液漏斗，250ml。

2.5 具塞比色管，10ml。

2.6 分光光度计。

3 试剂 实验用水为去离子水。

3.1 浓硫酸。

3.2 氯仿，不应含有氧化物。

3.3 饱和高锰酸钾溶液。

3.4 盐酸羟胺溶液，200g / L。

3.5 双硫脲洗除液：称取10g EDTA和10g氢氧化钠，加水溶解后稀释至500ml，并与500ml浓氨水混合。

3.6 双硫脲氯仿溶液：取提纯过的双硫脲，用氯仿稀释至透光度为60%（于490nm，10mm比色杯测量）。溶液应为翠绿色。

双硫脲提纯方法：称取0.1g双硫脲，溶于50ml氯仿中。溶液移于250ml分液漏斗中，用1+99氨水提取3次（每次约30ml），使双硫脲全部转入氨水层。合并氨水层，用6mol / L盐酸中和至酸性，此时双硫脲析出。加入适量氯仿使双硫脲溶于氯仿层中并用等量的蒸馏水洗涤氯仿层2次。将双硫脲氯仿溶液放入棕色瓶中，加入15~20ml 10%（V / V）硫酸溶液，置于冰箱内保存备用。

3.7 汞标准溶液：准确称取0.1354g经干燥器干燥过的重结晶氯化汞（ HgCl_2 ），用0.5mol / L硫酸溶液溶解后，定量转移入100ml容量瓶中，稀释至刻度。此溶液1.0mg / ml汞标准贮备液。临用前，用0.5mol / L硫酸溶液稀释成10 μ g/ml汞的标准溶液。

4 样品的采集、运输和保存 用具盖聚乙烯塑料瓶收集1次尿样约150ml，尽快测量比重后，置于4℃冰箱中可保存1周。

5 分析步骤

5.1 样品处理：取50ml尿样，置于锥形瓶中；同时用50ml水作空白对照。

5.2 标准曲线的绘制：取6个锥形瓶，分别加入0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00ml标准溶液，各加水至50ml，配制成0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 μ g汞标准系列。向各管中加入30ml高锰酸钾溶液及5ml浓硫酸，摇匀，加热至沸；如发现尿样中高锰酸钾紫色褪去，可酌情补加适量的高锰酸钾溶液。保持10min，取下，冷却至约70℃。滴加盐酸羟胺溶液，随加随振摇，至完全无色透明，再振摇5min。放冷至室温后，转移至分液漏斗中；用水冲洗锥形瓶3次，洗液并入分液漏斗中，使总体积约为150ml。加入5ml双硫脲氯仿溶液，在2min内振摇200次。静置分层后，将氯仿层放入另一个已盛有20ml双硫脲洗除液的分液漏斗中，振摇50次，洗除过量的双硫脲。静置分层后，将氯仿层通过脱脂棉过滤于干燥的具塞比色管中。用

10mm比色杯，在490nm波长下，以第1管作参比，测定吸光度。以汞的含量与吸光度绘制标准曲线。

5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液。从所测得的样品吸光度值中减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得样品管中汞的含量(μg)。

6 计算 按式(1)计算尿样中汞的浓度：

$$C = \frac{m}{V} \times k \quad (1)$$

式中：C——尿中汞的浓度， mg/L ；m——测得样品管中汞的含量， μg ；V——分析时所取尿样体积， ml ；k——尿样换算成标准比重下的浓度校正系数。

7 说明

7.1 本法的最低检测浓度为 $5\mu\text{g/L}$ (按取50ml尿样计)；测定范围为 $0\sim 0.18\text{mg/L}$ ；相对标准偏差为 $3.4\%\sim 8.1\%$ (尿汞浓度为 $0.01\sim 0.1\text{mg/L}$ ， $n=6$)；加标回收率为 $92.3\%\sim 96.3\%$ (尿汞浓度为 $6.0\sim 25.2\mu\text{g/L}$ ， $n=6$)。

7.2 氯仿必须纯净，无氧化物，否则会氧化双硫腙。氯仿中有氧化物时，可将氯仿用 200g/L 亚硫酸钠溶液洗涤两次，重蒸馏后再用。或将氯仿用适量 200g/L 盐酸羟胺溶液洗涤一次，弃去水层。再用去离子水洗去残留的盐酸羟胺，抽除水相即可使用。

7.3 酸度对汞的测定有一定的影响，在 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ 的硫酸溶液中较好。在本法的条件下 1.0mgCu^{2+} 、 50gAg^{+} 、 Bi^{2+} 、 Cd^{2+} 、 0.1mgI^{-} 、 200mgBr^{-} 、 1.5gCl^{-} 基本无干扰，而 0.3mgI^{-} 、 1gPd^{2+} 有负干扰。

7.4 双硫腙汞络合物对光及温度很敏感。室温 20°C 以上，散射光 50Lux 以上，照度越大，褪色越快，但褪色后置暗处 5min 即可恢复。照度小于 50Lux 影响很小。室温 20°C 以下时，散射光即使在 900Lux 亦无影响。

7.5 本法由山东省劳动卫生职业病防治研究所樊化民等同志研制。