

尿中汞的选择性还原—冷原子吸收光谱法

WS / T 27-1996

1 原理 在强碱性(pH 14)和有镉离子存在条件下,用高浓度氯化亚锡将尿中总汞(有机汞和无机汞)还原成元素汞。用测汞仪在253.7nm波长下测定总汞含量。在不加镉离子和使用低浓度氯化亚锡的条件下,只有无机汞被还原,从而可定量地测定无机汞含量。总汞与无机汞之差即为有机汞的含量。

2 仪器

- 2.1 具盖聚乙烯塑料瓶,500ml。
- 2.2 具塞试管,10ml。
- 2.3 汞蒸气发生瓶或大型气泡吸收管。
- 2.4 测汞仪。

3 试剂 实验用水为去离子水。

- 3.1 氢氧化钠,优级纯。
- 3.2 磷酸三丁酯(抗泡剂)。
- 3.3 氢氧化钠溶液,500g/L。
- 3.4 DL-半胱氨酸溶液,10g/L:称取1g DL-半胱氨酸,加5ml水和1ml盐酸(优级纯)溶解后,用水稀释至100ml。
- 3.5 氯化亚锡—硫酸镉试剂:临用前,将甲、乙两液等体积混合。
 - 3.5.1 甲液:溶解50g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于15ml盐酸(优级纯)中,加热助溶,用水稀释至50ml,加入数粒锡粒。置于4℃冰箱中保存。
 - 3.5.2 乙液:溶解5g硫酸镉于50ml水中。
- 3.6 氯化亚锡溶液,50g/L:溶解50g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于8.3ml盐酸(优级纯)中,用水稀释至100ml,加数粒锡粒。置于4℃冰箱中保存。
- 3.7 汞保存液:溶解0.5g重铬酸钾于50ml硝酸(优级纯)中,用水稀释至1000ml。
- 3.8 氯化汞标准溶液:准确称取0.1354g氯化汞(HgCl_2),用少量汞保存液溶解后,定量转移入1000ml容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液100g/ml汞标准贮备液。临用前,用汞保存液稀释成0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准溶液。
- 3.9 氯化甲基汞标准溶液:准确称取0.1252g氯化甲基汞(CH_3HgCl),用少量煮沸并放冷的去离子水溶解后,定量转移至1000ml容量瓶中,并稀释至刻度。此溶液100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准贮备液。临用前,用煮沸并放冷的去离子水稀释成0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准溶液。
- 3.10 基体尿液:用比重不同的两个正常人尿样(浓,稀)调节成比重为1.015 $\pm$ 0.002。

4 样品的采集,运输和保存 用具盖聚乙烯塑料瓶收集一次尿样,尽快测量比重后,加入氢氧化钠(优级纯),使其浓度达40g/L尿样。置于4℃冰箱中可保存2周。

5 分析步骤

5.1 样品处理:分别吸取10.0ml尿样于A、B两支具塞试管中;另取2支具塞试管,各加10.0ml水,分别作A、B管的空白管。各加2ml氢氧化钠溶液和0.5ml DL-半胱氨酸溶液,混匀。A管供总汞测定,B管供无机汞测定。

5.2 标准曲线的绘制

5.2.1 总汞标准曲线的绘制:取7支具塞试管,分别加入0.0、0.0、0.05、0.10、

0.15、0.20、0.25ml氯化汞标准溶液和氯化甲基汞标准溶液，第1管加入10ml水，其余各管加基体尿液至10.0ml，然后各加2ml氢氧化钠溶液和0.5ml DL-半胱氨酸溶液，配制成0.0、0.0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 μg 总汞标准系列。将配制好的标准管依次倒入汞蒸气发生瓶或大型气泡吸收管内，加1滴磷酸三丁酯和1ml氯化亚锡—硫酸镉试剂，立即盖紧发生瓶盖，接通抽气气路，读取最大吸光度。待指针回零后再测定下一个样品。从2~7号管的吸光度减去1号管的吸光度，以汞含量与相应吸光度绘制标准曲线。

5.2.2 无机汞标准曲线的绘制：取7支具塞试管，分别加入0.0、0.0、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50ml氯化汞标准溶液，第1管加入10ml水，其余各管加基体尿液至10.0ml，然后各加2ml氢氧化钠溶液和0.5ml DL-半胱氨酸溶液，配制成0.0、0.0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 μg 汞标准系列。将配制好的标准管依次倒入汞蒸气发生瓶或大型气泡吸收管中，加1滴磷酸三丁酯和1ml氯化亚锡溶液，立即盖紧发生瓶盖，接通抽气气路，读取最大吸光度。待指针回零后再测定下一个样品。从2~7号管的吸光度减去1号管的吸光度，以汞含量与相应吸光度绘制标准曲线。

5.3 样品测定：按5.1条处理后的A样品管，按5.2.1条操作，B样品管按5.2.2条操作，分别测量吸光度。从所测得的吸光度中减去各自空白管的吸光度，由各自的标准曲线上得样品中总汞和无机汞的含量。

6 计算 按式(1)和式(2)分别计算尿中总汞和无机汞的浓度：

$$C_1 = [(m_1 \times 1000) / V_1] \times k \quad (1)$$

$$C_2 = \frac{m_2 \times 1000}{V_2} \times k \quad (2)$$

式中： C_1 、 C_2 ——分别为尿中总汞和无机汞的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ； m_1 、 m_2 ——分别为测得的尿样中总汞和无机汞的含量， μg ； V_1 、 V_2 ——分别为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：总汞0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，无机汞0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，有机汞0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ （按取20ml尿样计）。测得范围为5~25 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。相对标准偏差为总汞3.37%~6.12%（尿汞浓度为5.0~50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$ ），无机汞1.80%~7.20%（尿汞浓度为2.5~25.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$ ），有机汞4.17%~9.30%（尿汞浓度为2.5~25.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$ ）。加标回收率为总汞80.0%~111.3%（总汞加入量为10.0~40.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$ ），无机汞88.4%~112.0%（无机汞加入量为5.0~20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$ ），有机汞70.0%~120.0%（有机汞加入量为5.0~20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$ ）。

7.2 本法样品不需消化，采用直接控制溶液中还原剂锡(II)和镉(III)的浓度还原有机(甲基)汞和无机汞，在测汞仪上分别测定，使方法更加简便、快速、准确和可靠。

7.3 测无机汞时，要绝对防止有机汞同时被还原，否则将得到错误的结果。因此，测无机汞时，反应溶液中氯化亚锡的浓度不得超过4%。另外，测无机汞和总汞必须使用两套玻璃仪器，分别洗涤。绝对防止镉离子污染无机汞测定系统。

7.4 本法由广东省职业病防治院刘其中和黄春英等同志研制。