

尿中汞的碱性氯化亚锡还原-冷原子吸收光谱法

WS / T 25-1996

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波长下测定汞浓度。

2 仪器

- 2.1 具盖聚乙烯塑料瓶, 500ml。
- 2.2 尿比重计。
- 2.3 具塞试管, 10ml。
- 2.4 汞蒸气发生瓶或大型气泡吸收管。
- 2.5 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、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50 g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 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。
- 3.7 基体尿液: 用两个正常人尿样(浓、稀)调节成比重为 1.015 ± 0.002 。
- 3.8 汞标准溶液: 称取0.1354g氯化汞(HgCl_2), 溶于汞保存液中, 定量转移入1000ml容量瓶中, 并稀释至刻度。此溶液为 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 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。

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, 使其浓度达40g/L。室温运输, 置于4℃冰箱内可保存2周。

5 分析步骤

5.1 样品处理: 将尿样彻底摇匀。取10.0ml尿样于具塞试管中(同时取10.0ml水作空白管), 加入2ml氢氧化钠溶液和0.5ml DL-半胱氨酸溶液, 混匀, 供测定。

5.2 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标准溶液, 0、10.0、9.9、9.8、9.7、9.6、9.5ml基体尿液, 第1管加10.0ml水。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。安装好汞蒸气发生装置, 连接好测汞仪; 检查测汞仪电源及其与汞蒸气发生瓶衔接部位是否漏气。按说明书要求调整好测汞仪。将配好的标准管依次倒入汞蒸气发生瓶中, 加1滴磷酸三丁酯、1ml氯化亚锡—硫酸镉试剂, 立即盖紧发生瓶盖, 接通抽气气路, 读取最大吸光度值。待指针回零后再测定下一个样品。将2~7号管的吸光度值分别减去1号管吸光度值后, 与汞含量(μg)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。减去1号管的

荧光强度后，由标准曲线得汞含量(μg)。

6 计算 按式(1)计算尿中汞的浓度：

$$C = \frac{m \times 1000}{V} \times k \quad (1)$$

式中：C——尿中汞的浓度， $\mu\text{g}/\text{L}$ ；m——由标准曲线得尿样中汞的含量， μg ；V——分析时所取尿样的体积，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 $0.5\mu\text{g}/\text{L}$ (按取10ml尿样计)；测定范围为 $0.5\sim 25\mu\text{g}/\text{L}$ ；相对标准偏差为 $3.0\%\sim 6.12\%$ (尿汞浓度为 $5.0\sim 50.0\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$)；尿样加标回收率为 $80.0\%\sim 111.3\%$ (加标量 $10\sim 40\mu\text{g}/\text{L}$ ， $n=6$)。

7.2 在本法的操作中，因为省去了样品消化步骤，所以镉离子作为还原反应的催化剂，是必不可少的。如果不加硫酸镉，总汞的测定值偏低。本法测定的结果准确与否，关键在于还原剂中氯化亚锡和镉离子的浓度；只有反应液中氯化亚锡达到 $2.5\%\sim 5.0\%$ ，硫酸镉达到 $0.4\%\sim 0.8\%$ 时，有机汞的还原效率才能与无机汞基本相同。

7.3 尿中大量的有机物质与反应时形成的氢氧化物产生共沉淀，使反应溶液变稠，影响释出汞蒸气的速度。为了抵消这种影响，必须用基体尿液代替水来配制标准系列。

7.4 温度对冷原子吸收法测汞有明显的影响，被测溶液的温度由 15°C 升高至 40°C 时，测定结果增加一倍。所以，标准与样品必须在同一温度下测定。

7.5 尿样中的汞在保存过程中，会因容器吸附或挥发等原因而损失，特别是烷基汞会因细菌或酶的作用而分解。样品在 4°C 冰箱中可保存7天。每升尿样加40g氢氧化钠或加20g氢氧化钠和1g半胱氨酸，在 4°C 或室温下可保存两周。

7.6 本法由北京市劳动卫生职业病防治研究所赵达维等同志研制。