

尿中汞的原子荧光测定法

1 原理

尿样经微波消解后，在酸性条件下，尿样中汞被硼氢化钠或硼氢化钾还原成原子态汞，由氩气载入石英原子化器中，在汞空心阴极灯的照射下，基态汞原子被激发至高能态，在返回基态时，发射出原子荧光，其荧光强度在固定条件下与被测液中的汞浓度成正比，与标准系列比较定量。

2 仪器

2.1 具盖聚乙烯塑料瓶，500mL。

2.2 尿比重计。

2.3 具盖聚乙烯塑料离心管，15mL。

2.4 高强度微波消解器，带样品消解罐。

2.5 原子荧光光度计。

2.6 汞空心阴极灯。

3 试剂

3.1 实验用水为去离子水。

3.2 硝酸，优级纯。

3.3 盐酸，优级纯。

3.4 过氧化氢，优级纯。

3.5 硼氢化钾（20 g/L）的氢氧化钠（5g/L）溶液：称取 2.5 g 氢氧化钠溶于 500mL 水后再放入 10g 硼氢化钾用玻璃棒混匀溶解。

3.6 重铬酸钾溶液（500mg/L）：称取 5g 重铬酸钾溶于 50mL 水，然后取出 0.5ml，加入 2.5mL 硝酸，再加水定容至 100mL。存储在棕色瓶中，可保存几个月。

3.7 盐酸溶液，10%（v/v）。

3.8 汞标准溶液，国家认可的汞单元素标准溶液。

3.9 汞标准贮备溶液[$\rho(\text{Hg}) = 10 \mu\text{g/mL}$]：取汞单元素标准溶液（1000 $\mu\text{g/mL}$ ）0.1mL 于 10mL 比色管中用重铬酸钾溶液定容，配成 10 $\mu\text{g/mL}$ 的汞标准贮备溶液。

3.10 汞标准应用溶液[$\rho(\text{Hg}) = 100 \mu\text{g/L}$]：再取 0.1mL 汞标准贮备溶液于 10mL 比色管中用 10%盐酸溶液定容，配成 100 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准应用液。

4 样品的采集、运输和保存

依据《职业卫生生物监测 总则》进行样品采集。用具盖聚乙烯塑料瓶收集一次班后尿，混匀后，尽快测定比重，取10mL尿，加入具盖聚乙烯塑料离心管中。将采集后的样品和

样品空白置于清洁容器中，冷藏运输。样品于4℃条件下保存有效期为14d。

5 分析步骤

5.1 仪器操作参考条件:

波长, nm	253.7	延迟时间, S	2
原子化器温度, °C	200	读数时间, S	15
光电倍增管负高压, V	300	进样体积, mL	0.5
原子化器高度, mm	12	进样方式	断续流动
载气 (Ar) 流量, mL/min	400	测量方式	标准曲线法
屏蔽气 (Ar) 流量, mL/min	1000	读数方法	峰面积
灯电流, mA	10		

5.2 标准曲线的配制和测定

取 5 个 10ml 容量瓶，用 10%盐酸溶液稀释汞标准应用液，配置成浓度为 0μg/L~10.0μg/L 的标准系列溶液。参照仪器操作参考条件，将原子荧光光度计调节至最佳测定状态，分别测定标准系列，用测定的荧光强度值与相应的汞浓度（μg/L）计算回归方程。

5.3 样品处理

将尿样从冰箱中取出，放置恢复到室温后，充分摇匀。取 1.0mL 尿样于样品消解罐中，加入 2mL 硝酸，放入微波消解炉，微波消解条件为 100%功率 5 分钟升至 120℃保持 5 分钟，100%功率由 120℃升至 160℃保持 18 分钟。冷却后，用 10%盐酸溶液将样品分次转移到 10mL 比色管中，并定容至 10mL，供测定。取 1ml 去离子水于样品消解罐中，其余操作同样品，作为样品空白。用测定标准系列溶液的操作条件，测定样品空白和样品溶液，由回归方程计算汞的浓度（μg/L）。

6 计算

6.1 按式（1）计算尿中汞的浓度

$$C = c \times k \times D \text{-----} (1)$$

式中： C—尿中汞的浓度， μg/L ；

c—由标准曲线得的汞浓度， μg/L ；

k—尿比重校正系数。

D—稀释倍数

6.2 按照肌酐或比重校正方法对样品结果进行校正。

7 说明

7.1 本法的最低检测浓度为 $0.042\mu\text{g/L}$ (以取 2ml 尿样计算), 最低定量浓度为 $0.14\mu\text{g/L}$; 标准曲线的测定范围为 $0.05\mu\text{g/L} \sim 10\mu\text{g/L}$, 在此范围内相关系数 >0.9990 ; 方法批内精密度范围为 $1.6\% \sim 4.7\%$; 方法批间精密度范围为 $1.9\% \sim 5.6\%$; 加标回收率范围为 $96.9\% \sim 100.1\%$ (加标浓度 $15.0 \sim 70.0\mu\text{g/L}$)。

7.2 职业接触者汞的排出很快, 尿样采集应安排在班末, 离开工作场所, 并搞好个人卫生后采集尿样, 以避免污染。尿样不需加任何保存剂。

7.3 影响测定的因素。还原条件可根据不同仪器生产厂家的规定。盐酸溶液和还原剂的浓度对还原反应的影响很大。当盐酸浓度在 $2\% \sim 20\%(\text{v/v})$ 范围内时, 汞的荧光强度变化不大; 但盐酸浓度低于 2% 时, 荧光强度显著降低。硼氢化钾的浓度对测定结果有较大的影响, 本法采用为 20 g/L 。硼氢化钾水溶液的稳定性较差, 必须加入一定量的 NaOH 或 KOH 以提高其稳定性。

7.4 共存物的干扰。 $100\mu\text{g/L}$ 砷、铋、锑、锡、铅、镉、 $200\mu\text{g/L}$ 的硒、 $300\mu\text{g/L}$ 的锑、锌等干扰元素, 对汞的测定均无干扰

(中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所 张福钢 闫慧芳)