

WS

中华人民共和国卫生行业标准

WS/T 27—1996

尿中有机(甲基)汞、无机汞和 总汞的分别测定方法 选择性 还原-冷原子吸收光谱法

Urine—Separate determination of organic,
inorganic and total mercury—Selective reduction
cold atomic absorption spectrometric method

1996-10-14 发布

1997-05-01 实施



中华人民共和国卫生部 发布

中华人民共和国卫生行业标准

尿中有机(甲基)汞、无机汞和总汞的分别测定方法 选择性还原-冷原子吸收光谱法

WS/T 27—1996

Urine—Separate determination of organic, inorganic and total mercury—Selective reduction cold atomic absorption spectrometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中有机(甲基)汞、无机汞和总汞的分别测定方法——选择性还原-冷原子吸收光谱法。

本法最低检测浓度为有机汞 0.2 $\mu\text{g/L}$, 无机汞 0.3 $\mu\text{g/L}$, 总汞 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。

本标准适用于正常人和接触汞蒸气及无机汞和有机汞的工人尿中有机(甲基)汞、无机汞和总汞的分别测定。

2 原理

尿中总汞(有机汞和无机汞)在镉离子存在下,于强碱性($\text{pH}=14$)下,用高浓度的氯化亚锡还原成元素汞,汞蒸气由空气送入测汞仪的检测管内,测量吸光度定量。在不加镉离子和氯化亚锡浓度较低条件下只有无机汞被还原成元素汞,而有机汞不被还原,从而测定无机汞的含量。从总汞中减去无机汞即为有机汞含量。

3 仪器

- 3.1 测汞仪。
- 3.2 汞蒸气发生瓶或大型气泡吸收管。
- 3.3 具塞试管,10 mL。
- 3.4 聚乙烯塑料瓶,采尿样用。
- 3.5 尿比重计。
- 3.6 玻璃仪器和塑料器皿均用 1+1 硝酸(HNO_3)浸泡过夜,冲洗干净,晾干后备用。

4 试剂

本方法所用试剂除另有说明者外,均为分析纯试剂。

- 4.1 实验用水:为去离子水或用全玻璃蒸馏器重蒸的水。
- 4.2 盐酸, $\rho_{20}=1.19 \text{ g/L}$,优级纯。
- 4.3 硝酸, $\rho_{20}=1.42 \text{ g/L}$,优级纯。
- 4.4 氢氧化钠,优级纯。
- 4.5 磷酸三丁酯(抗泡剂)。

4.6 氢氧化钠溶液,500 g/L。

4.7 DL-半胱氨酸溶液,10 g/L:称取1 g DL-半胱氨酸,加5 mL水,1 mL盐酸(4.2),溶解后用水稀释至100 mL。

4.8 氯化亚锡-硫酸镉试剂

4.8.1 甲液:溶解50 g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于15 mL盐酸(4.2)中(加热助溶),用水稀释至50 mL,加入数粒锡粒,4℃冰箱中保存。

4.8.2 乙液:溶解5 g硫酸镉于50 mL水中。

4.8.3 临用前将甲、乙两液等体积混合。

4.9 氯化亚锡溶液,50 g/L:溶解5 g氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于8.3 mL盐酸(4.2)中,用水稀释至100 mL,加数粒锡粒,4℃冰箱中保存。

4.10 重铬酸钾溶液,0.5 g/L:溶解0.5 g重铬酸钾于50 mL硝酸(4.3)中,用水稀释至1 000 mL(汞保存液)。

4.11 氯化汞标准溶液:称取0.135 4 g氯化汞(HgCl_2),溶于重铬酸钾溶液(4.10)中,在容量瓶中稀释至1 000 mL,此溶液1 mL=100 μg Hg^{2+} 。临用前用重铬酸钾溶液(4.10)稀释成1 mL=0.5 μg Hg^{2+} 的标准应用液。

4.12 氯化甲基汞标准溶液:称取0.125 2 g氯化甲基汞(CH_3HgCl),用煮沸后放冷的去离子水溶解,在容量瓶中稀释至100 mL,此溶液1 mL=100 μg Hg^{2+} 。临用前用煮沸后放冷的去离子水稀释成1 mL=0.5 μg Hg^{2+} 的标准应用液。

4.13 基体尿液:用两个正常人尿样(浓、稀)调节成比重为 1.015 ± 0.002 。

4.14 质控样:用标准尿样、加标的模拟尿、接触者混合尿或加标的正常人混合尿作质控样。

5 采样、运输和保存

用聚乙烯塑料瓶收集一次尿样,尽快测定比重后,加入氢氧化钠,使其浓度达40 g/L尿样。在4℃下可保存两周。

6 分析步骤

6.1 仪器操作条件

检查测汞仪电源并检查其与汞蒸气发生瓶衔接部位是否漏气,按仪器说明书要求调整好测汞仪。

6.2 样品处理

分别吸取5.0 mL尿样于A、B两支具塞试管中,加入5 mL水(4.1),2 mL氢氧化钠溶液(4.6),0.5 mL DL-半胱氨酸溶液,混匀。A管测定总汞,B管测定无机汞。

6.3 标准曲线的制备

6.3.1 总汞标准曲线的制备

6.3.1.1 取7支具塞试管,按表1配制标准管。

表1 总汞标准管的配制

管号	0	1	2	3	4	5	6
氯化汞标准应用液,mL	0	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
氯化甲基汞标准应用液,mL	0	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
基体尿液,mL	0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水,mL	10	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5
氢氧化钠溶液,mL	2	2	2	2	2	2	2
DL-半胱氨酸溶液,mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
汞含量, μg	0	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25

6.3.1.2 将配制好的标准管顺次倒入汞蒸气发生瓶内,加 1 滴磷酸三丁酯,1 mL 氯化亚锡-硫酸镉试剂(4.8.3),立刻盖紧发生瓶瓶盖,接通抽气路,读取最大吸光度值。待指针回零后再测定下一个样品。

6.3.1.3 从 2~6 号管吸光度值中减去 1 号管吸光度值,以汞含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

6.3.2 无机汞标准曲线的制备

6.3.2.1 取 7 支具塞试管,按表 2 配制标准管。

6.3.2.2 将配制好的标准管顺次倒入汞蒸气发生瓶中,加 1 滴磷酸三丁酯,1 mL 氯化亚锡溶液(4.9),立刻盖紧发生瓶瓶盖,接通抽气路,读取最大吸光度值。待指针回零后再测定下一个样品。

表 2 无机汞标准管的配制

管 号	0	1	2	3	4	5	6
氯化汞标准应用液, mL	0	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
基体尿液, mL	0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水, mL	10	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5
氢氧化钠溶液, mL	2	2	2	2	2	2	2
DL-半胱氨酸溶液, mL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
汞含量, μg	0	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25

6.3.2.3 按 6.3.1.3 条,绘制标准曲线。

6.4 样品测定

按 6.2 条处理后的 A 样品管按 6.3.1.2 条操作, B 样品管按 6.3.2.2 条操作,分别测量吸光度。从所得的吸光度中减去各自的 0 号管的吸光度值,由各自的标准曲线上查得样品中总汞和无机汞的含量。在测定前后以及每测定 10 个样品后,测定一次质控样。

7 计算

7.1 按式(1)计算尿样换算成标准比重(1.020)下的浓度校正系数 k 。

$$k = \frac{1.020 - 1.000}{\text{实测比重} - 1.000} \dots\dots\dots(1)$$

7.2 按式(2)、式(3)和式(4)分别计算尿中总汞、无机汞和有机汞的浓度。

$$X_1 = \frac{m_1 \times 1\,000}{V_1} \times k \dots\dots\dots(2)$$

$$X_2 = \frac{m_2 \times 1\,000}{V_2} \times k \dots\dots\dots(3)$$

$$X_3 = X_1 - X_2 \dots\dots\dots(4)$$

式中: X_1 、 X_2 、 X_3 ——分别为尿中总汞、无机汞和有机汞的浓度, $\mu\text{g/L}$;

m_1 、 m_2 ——分别为从标准曲线上查得的尿样中总汞和无机汞的含量, μg ;

V_1 、 V_2 ——分析时所取尿样体积, mL。

8 说明

8.1 本法的最低检测浓度:总汞为 $0.5 \mu\text{g/L}$,无机汞为 $0.3 \mu\text{g/L}$,有机汞为 $0.2 \mu\text{g/L}$ 。线性范围均为 $0 \sim 0.25 \mu\text{g}$ 。精密密度:测定总汞的 $CV = 3.37\% \sim 6.12\%$ (尿汞浓度为 $0.52, 0.75, 2.12$,

5. 20 $\mu\text{g/L}$, $n=6$)。无机汞的 $CV=1.80\%\sim 7.20\%$ (尿汞浓度为 0.25, 0.28, 1.06, 2.55 $\mu\text{g/L}$, $n=6$)。有机汞的 $CV=4.17\%\sim 9.30\%$ (尿汞浓度为 0.26, 0.50, 1.06, 2.65 $\mu\text{g/L}$, $n=6$)。准确度: 总汞的尿样加标回收率为 80.0%~111.3% (总汞加入量为 0.10, 0.20, 0.40 μg , $n=6$), 无机汞为 88.4%~112.0% (无机汞加入量为 0.05, 0.10, 0.20 μg , $n=6$), 有机汞为 70.0%~120.0% (有机汞加入量为 0.05, 0.10, 0.20 μg , $n=6$)。

8.2 接触者尿样采集时间不限。采尿样时需脱离现场环境, 换下工作服, 洗手, 以防污染。

8.3 尿中大量的有机物质与在反应时形成的氢氧化物形成共沉淀, 使反应溶液变稠, 影响了汞蒸气的析出速度。因此, 必须用基体尿液(4.13)代替水来配制标准管。

8.4 温度对冷原子吸收光谱法测汞有明显的影响, 当被测溶液的温度由 15 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 测定结果增加一倍。所以, 标准与样品必须控制在同一温度下进行测定。

8.5 样品处理时加入半胱氨酸, 主要起稳定剂的作用: 一是稳定无机汞不致因吸附或挥发而损失; 二是稳定有机汞不致分解而降低。

8.6 质控样如使用标准尿样或加标的模拟尿时可考察准确度或精密度。如使用接触者尿或加标正常尿时可考察精密度。但人尿不易久存。模拟尿只含人尿中的大量成分。

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由广东省职业病防治院负责起草。

本标准主要起草人刘其中、黄春英。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。