

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T XXX—XXXX

代替 WS/T 25—1996, WS/T 27—1996

尿中有机汞、无机汞和总汞的分别测定标准 选择性还原-冷原子吸收光谱法

Standard for determination of organic, inorganic and total
mercury in urine— Selective reduction cold atomic absorption
spectrometric method

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

标准代替WS/T 25—1996《尿中汞的冷原子吸收光谱测定方法（一）碱性氯化亚锡还原法》和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》，与WS/T 25—1996和WS/T 27—1996相比，主要技术变化如下：

- 更改了标准应用液的配制方法，用汞保存液代替去离子水配制标准应用液（见6 试剂的6.20）；
- 取消了有机汞标准溶液的配制，只需配制无机汞标准溶液（见6 试剂的6.20）；
- 更改了样品的保存方法，用加入DL-半胱氨酸代替加入氢氧化钠，使样品保存更稳定（见7 样品的采集、运输和保存的7.2）；
- 更改了标准曲线的配制，用去离子水配制标准曲线代替用尿样配制工作曲线（见8 分析步骤的8.2）；
- 更改了总汞标准曲线的配制，直接用无机汞配制总汞标准曲线（见8 分析步骤的8.2）。
- 更改了样品测定条件，将尿样加热到60℃，有效提高了有机汞的回收率（见8 分析步骤的8.3、8.4）；

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由国家卫生健康标准委员会职业健康标准专业委员会负责技术审查和技术咨询，由中国疾病预防控制中心负责协调性和格式审查，由国家卫生健康委职业健康司负责业务管理，法规司负责统筹管理。

本标准起草单位：广东省职业病防治院、贵州省第三人民医院（贵州省职业病防治院）、广州市职业病防治院、武汉市职业病防治院。

本标准主要起草人：吴邦华、张爱华、董明、孙毅、马安萍、罗晓婷、李佐祥、周丽屏、江金凤、戎伟丰。

本标准及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- WS/T 25—1996和WS/T 27—1996；
- 本次为第一次修订。

尿中有机汞、无机汞和总汞的分别测定标准

选择性还原-冷原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了分别测定尿中有机汞、无机汞和总汞的选择性还原-冷原子吸收光谱法方法。

本标准适用于职业接触有机汞和无机汞人群尿中有机汞、无机汞和总汞的分别测定，本法的有机汞指甲基汞。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GBZ/T 210.5 职业卫生标准制定指南 第5部分：生物材料中化学物质测定方法

GBZ/T 224 职业卫生名词术语

GBZ/T 295 职业人群生物监测方法 总则

3 术语和定义

GBZ/T 224和GBZ/T 295界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

在强碱性和存在高浓度镉离子条件下，尿中总汞被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，通过测量吸光度定量，测定出总汞含量。在强碱性和不存在镉离子条件下，只有无机汞被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，通过测量吸光度定量，测定出无机汞含量。总汞含量减去无机汞含量得到有机汞含量。

5 仪器

5.1 冷原子吸收测汞仪。

5.2 冷凝瓶。

5.3 汞蒸气发生瓶。

5.4 容量瓶，50 mL、100 mL、1000 mL。

5.5 比色管，10 mL。

5.6 具塞聚乙烯塑料瓶或试管，50 mL。

5.7 恒温水浴箱。

5.8 电子分析天平。

6 试剂

- 6.1 实验用水为去离子水，电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。
- 6.2 盐酸， $\rho_{20}=1.19 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 6.3 硝酸， $\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$ ，优级纯。
- 6.4 氢氧化钠，优级纯。
- 6.5 磷酸三丁酯（抗泡剂），分析纯。
- 6.6 DL-半胱氨酸，优级纯。
- 6.7 二水合氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），优级纯。
- 6.8 锡粒。
- 6.9 硫酸镉，优级纯。
- 6.10 重铬酸钾，优级纯。
- 6.11 氯化汞，纯度 $\geq 99.5\%$ 。
- 6.12 氢氧化钠溶液，500 g/L：称取 50 g 氢氧化钠（6.4），分次倒入 60 mL 去离子水（6.1）中，边倒入边搅拌，溶解后用去离子水（6.1）稀释至 100 mL。
- 6.13 DL-半胱氨酸溶液，10 g/L：称取 1g DL-半胱氨酸（6.6），加入 5 mL 去离子水（6.1），1 mL 盐酸，溶解后用去离子水（6.1）稀释至 100 mL。
- 6.14 汞保存液，0.5 g/LDL-半胱氨酸溶液：将 DL-半胱氨酸溶液（6.13）用去离子水（6.1）稀释至 0.5 g/L。
- 6.15 氯化亚锡溶液，1000 g/L：称取 50 g 二水合氯化亚锡（6.7），加入 15 mL 盐酸（6.2），加热助溶，用去离子水（6.1）稀释至 50 mL，加入数粒锡粒（6.8），4℃冰箱保存。
- 6.16 硫酸镉溶液，100 g/L：称取 5 g 硫酸镉（6.9），溶于 50 mL 去离子水（6.1）中。
- 6.17 总汞还原剂：临用前将氯化亚锡溶液（6.15）和硫酸镉溶液（6.16）等体积混合。
- 6.18 无机汞还原剂：临用前将氯化亚锡溶液（6.15）和去离子水（6.1）等体积混合。
- 6.19 重铬酸钾溶液，0.5 g/L：称取 0.5 g 重铬酸钾（6.10）溶于 50 mL 硝酸中，用去离子水（6.1）稀释至 1000 mL。
- 6.20 汞标准溶液，100 $\mu\text{g/mL}$ ：称取 0.1354 g 氯化汞（6.11），先用 50 mL 重铬酸钾溶液（6.19）溶解，再用重铬酸钾溶液（6.19）稀释至 1000 mL。或采用国家认可的标准物质配制。
- 6.21 汞标准应用液，0.500 $\mu\text{g/mL}$ ：临用前用汞保存液（6.13）将汞标准溶液（6.20）稀释成浓度为 0.500 $\mu\text{g/mL}$ 。

7 样品的采集、运输和保存

- 7.1 依据 GBZ/T 295 的要求进行样品采集和运输。
- 7.2 用具盖聚乙烯瓶或试管采集不少于 10 mL 接触有机汞或无机汞人员尿样，将尿样置于清洁容器中，冷藏运输，并尽快送达实验室。尿样不加 DL-半胱氨酸溶液，在 4℃条件下可稳定保存 3 d；按尿样体积的 1%加入 DL-半胱氨酸溶液（6.13），在 4℃条件下样品可稳定保存 14 d。
- 7.3 样品空白：在样品采集过程中，同时制备样品空白。模拟采集去离子水加入尿样采集容器中，并与样品同时运输、储存和测定。

8 分析步骤

- 8.1 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。分别吸取 2.00 mL 于两支 10 mL 比色管中，各加入 0.5 mL DL-半胱氨酸溶液（6.13）和 2.0 mL 氢氧化钠溶液（6.12），加去离子水（6.1）定容至 10 mL。一管用于测定总汞，另一管用于测定无机汞。样品空白与样品同样方法处理。
- 8.2 标准系列溶液的配制和测定：取 10 mL 比色管，分别吸取不同体积汞标准应用液（6.21），各加入 0.5 mL DL-半胱氨酸溶液（6.13）和 2.0 mL 氢氧化钠溶液（6.12），用去离子水（6.1）定容至刻度，

配制成 0.00 μg~0.25 μg 的汞标准系列溶液。将该标准系列溶液和汞蒸气发生瓶置于 60℃ 恒温水浴箱中水浴 30 min，依次将标准系列溶液全部倒入汞蒸气发生瓶中，各加 1 滴磷酸三丁酯（6.5），若测定总汞则各加 1 mL 总汞还原剂（6.17），若测定无机汞则各加 1 mL 无机汞还原剂（6.18），立即盖紧汞蒸气发生瓶瓶盖，接通气路，以汞吸收峰的峰高为吸光值读数。以测得的总汞或无机汞吸光值读数对应总汞或无机汞的含量（μg）绘制标准曲线或计算回归方程。

8.3 尿中总汞测定：将处理后的尿样、样品空白和汞蒸气发生瓶置于 60℃ 恒温水浴箱中水浴 30min，然后将尿样或样品空白全部倒入汞蒸气发生瓶中，加 1 滴磷酸三丁酯（6.5）和 1 mL 总汞还原剂（6.17），立即盖紧汞蒸气发生瓶瓶盖，接通气路，以吸收峰的峰高为吸光值读数。样品测得的总汞吸光值减去样品空白的吸光值后，由标准曲线或回归方程得总汞含量（μg）。若样品中汞的浓度超过测定范围，减少取样量重新测定。

8.4 尿中无机汞测定：将处理后的尿样、样品空白和汞蒸气发生瓶置于 60℃ 水浴箱中恒温水浴 30min，然后将尿样或样品空白全部倒入汞蒸气发生瓶中，加 1 滴磷酸三丁酯（6.5）和 1 mL 无机汞还原剂（6.18），立即盖紧汞蒸气发生瓶瓶盖，接通气路，以吸收峰的峰高为读数。样品测得的无机汞吸光值减去样品空白的吸光值后，由无机汞标准曲线回归方程得无机汞含量（μg）。若样品中汞的浓度超过测定范围，减少取样量重新测定。

8.5 尿中有机汞测定：总汞含量减去无机汞含量得到有机汞含量。

9 计算

9.1 计算公式：

$$C_1 = \frac{m_1 \times 1000}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

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

$$C_3 = C_1 - C_2 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C_1 、 C_2 、 C_3 ——分别为尿样中总汞、无机汞和有机汞浓度，μg/L；

m_1 、 m_2 ——由标准曲线或回归方程得尿样中总汞、无机汞含量，μg；

V_1 、 V_2 ——分别测定总汞和无机汞时的取样体积，mL；

9.2 根据生物接触限值的要求，按 GBZ/T 295 的方法用肌酐或比重对检测结果进行校正。

10 说明

10.1 本法按照 GBZ/T 210.5 的方法和要求进行研制。检测 and 采样的质量控制遵守 GBZ/T 295 的要求。尿样的采样时间按照汞的生物接触限值要求采集。

10.2 本法总汞的最低检出浓度为 1.12 μg/L（以取尿样 2.0 mL 计），最低定量浓度为 3.72 μg/L（以取尿样 2.0 mL 计）；无机汞的最低检出浓度为 0.90 μg/L（以取尿样 2.0 mL 计），最低定量浓度为 3.00 μg/L（以取尿样 2.0 mL 计）；有机汞（以汞计）的最低检出浓度为 0.22 μg/L（以取尿样 2.0 mL 计），最低定量浓度为 0.72 μg/L（以取尿样 2.0 mL 计）。方法总汞定量测定范围为 3.72 μg/L~125 μg/L，无机汞定量测定范围为 3.00 μg/L~125 μg/L，有机汞（以汞计）定量测定范围为 0.72 μg/L~125 μg/L。精密度范围为 1.1%~4.4%，加标回收率范围为 96.4%~104.2%（尿样加标浓度范围为 40.0 μg/L~108 μg/L，

$17=6$)。

10.3 汞蒸气发生瓶中的反应温度对结果有明显的影响，测定标准与样品须在同一温度下进行测定。

10.4 测定前检查气密性，在汞蒸气发生瓶中加入 10 mL 水，打开测汞仪的抽气泵，盖上盖子，用手指堵住盖子上的进气口，观察瓶内液体，若液体中未出现连续气泡即为气密性良好。

10.5 加热的样品在汞蒸气发生瓶中反应时会产生较多的水蒸气，应在汞蒸气发生瓶和冷原子吸收测汞仪之间串联冷凝瓶，以除去水蒸气的干扰。

10.6 样品在加入 DL-半胱氨酸溶液后，会出现少量沉淀，应在倒入汞蒸气发生瓶之前充分摇匀。

10.7 检测后的样品含有较高浓度的有毒镉元素，应对废液进行回收和处理后再排放。

卫生标准制（修）订项目编号：20xxxxxx

尿中有机汞、无机汞和总汞的分别测定 选择性还原-冷原子吸收光谱法

Stanndard for determination of organic, inorganic and total
mercury in urine- Selective reduction cold atomic absorption
spectrometric method

（征求意见稿）

编 制 说 明

广东省职业病防治院

2021 年 08 月 06 日

一、项目基本情况

（一）任务来源与项目编号

根据《中国疾病预防控制中心关于 2021 年度国家卫生健康标准职业健康专业修订项目的通知》（中疾控标准便函〔2021〕881 号），本项目由国家卫生健康委法规司列入 2021 年卫生健康标准职业健康专业修订计划项目。

（二）各起草单位和起草人承担的工作

序号	姓名	性别	职称/职务	单 位	所承担的工作
1	吴邦华	男	主任技师/所长	广东省职业病防治院	项目负责人
2	张爱华	女	主任技师/副所长	广东省职业病防治院	质量控制
3	董明	女	主任技师	广东省职业病防治院	试验研究
4	孙毅	男	技师	广东省职业病防治院	试验研究
5	马安萍	女	技师	广东省职业病防治院	试验研究
6	罗晓婷	女	主管医师	广东省职业病防治院	试验研究
7	李佐祥	男	副主任技师/科主任	贵州省第三人民医院（贵州省职业病防治院）	方法验证
8	周丽屏	女	高级工程师/评价检测中心副主任	广州市职业病防治院	方法验证
9	江金凤	女	主管技师	武汉市职业病防治院	方法验证
10	戎伟丰	男	主任技师	广东省职业病防治院	质量控制

（三）起草过程

本标准于 2021 年立项，经过收集资料、查阅文献及不同领域的相关标准，形成初步实验方案。再经过预实验、各项技术条件选择、方法性能指标实验研究、以及职业人群尿液样品的实际检测应用，建立确定的检测方法。方法由 3 家不同的实验室进行验证后，汇总实验数据形成了标准方法的初稿。初稿内容在方法研讨会上经专家讨论和修改后，形成征求意见稿。将征求意见稿和方法的编制说明向相关领域 30 位同行专家广泛征求意见，共回收征求意见表 24 份，共 115 条意见。

社会意见研究处理过程和结果。

标委会委员意见及处理情况。

标委会预审会议意见及处理情况。

研制过程中所做的重大修改和调整。

标准审查结果及审查意见处理情况。

项目完成情况（以完成报批稿发送秘书处并在系统上提交为最后完成节点）。

二、与相关规范性文件和其他标准的关系

本标准作为推荐性国家职业卫生标准，与《中华人民共和国职业病防治法》配套，格式依据 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则编写。

本法按照 GBZ/T 210.5《职业卫生标准制定指南 第 5 部分：生物材料中化学物质测定方法》和 GBZ/T 295《职业人群生物监测方法 总则》的方法和要求进行研制。检测和采样的质量控制遵守 GBZ/T 295《职业人群生物监测方法 总则》的要求。

尿中无机汞和有机汞的检测，可以反映人体的无机汞和有机汞的暴露水平。我国在中华人民共和国国家职业卫生标准 GBZ 2.1《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》制定了金属汞（蒸气）和有机汞化合物（甲基汞）的职业接触限值，同时也制定

了总汞的职业接触生物限值（ $20\mu\text{mol/mol}$ 肌酐或 $35\mu\text{g/g}$ 肌酐），但尚未制定有机汞的职业接触生物限值。

研制本方法的目的是要替代原标准方法 WS/T 25—1996《尿中汞的冷原子吸收光谱测定方法（一）碱性氯化亚锡还原法》和 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》。本方法在标准应用液配制、标准曲线配制、样品保存、样品处理和样品测定条件进行了优化，方法的检测灵敏度、回收率和测定范围均较原方法有所提升，并且不需要同时使用有机汞和无机汞配制测定总汞标准曲线，方便实际应用。

本标准与我国现行的法律、法规和其它强制性标准没有冲突。

三、国外相关规定和标准情况的对比说明

美国采用流动注射冷原子吸收法测定尿中汞（美国 CDC1180B/005-OD 法），该法认为尿中汞几乎完全以无机汞的形式存在，因此采用手动添加混合溴酸盐和浓盐酸，在线添加高锰酸钾溶液，用硼氢化钠还原出元素汞，冷原子吸收仪测定。

四、各项技术内容的依据

（一）汞及其化合物的理化性质

汞在自然界以金属汞、无机汞化合物和有机汞化合物的形式存在。金属汞是一种液态银白色金属，俗称水银，在常温下易挥发成汞蒸气，汞蒸气在空气中性质稳定，有剧毒；无机汞化合物主要有氯化汞、硫化汞和硝酸汞等。氯化汞，俗称升汞，化学式为 HgCl_2 ，白色晶体、颗粒或粉末，氯化汞是分析化学的重要试剂，还可做消毒剂和防腐剂。有机汞是指含汞有机化合物，如有机汞农药和甲基汞等，甲基汞是环境中最主要的有机汞，化学式为 CH_3Hg ，是一种具有神经毒性的环境污染物，在自然界中，在特定条件下，含汞的化合物在特定条件下能被微生物转化成甲基汞。

（二）汞及其化合物的危害

汞及其化合物可通过吸入、食入和经皮吸收进入人体，汞离子可使含巯基的酶丧失活性，失去功能，还能与酶中的氨基、二巯基、羧基、羟基以及细胞内的磷酸基结合，引起相应的损害。急性中毒的表现有头痛、头晕、乏力、失眠、多梦、口腔炎、发热等全身症状，可有食欲不振、恶心、腹痛、腹泻等。部分患者皮肤出现红色斑丘疹，严重者发生间质性肺炎及肾损害。口服可发生急性腐蚀性胃肠炎，严重者昏迷、休克，甚至发生坏死性肾病致急性肾功能衰竭，对眼有刺激性，可致皮炎。慢性中毒的表现有神经衰弱综合征，易兴奋症，精神情绪障碍，汞毒性震颤，口腔炎，少数病例有肝、肾损伤。甲基汞主要损害神经系统，最严重的是脑组织，其损伤是不可逆的。

（三）汞及其化合物的代谢情况

汞及其化合物进入人体后，通过血液循环系统可迅速弥散到全身。人体对汞具有一定的解毒和排毒能力，血液和组织中蛋白质的巯基能与汞迅速结合，并逐渐将汞蓄积到人体具有解毒功能的肝脏和肾脏，并通过胆汁和尿液的形式排出体外。在肾脏内蓄积汞量可占体内总荷量的 70%~85%，长期接触汞及其化合物，当肾内金属硫蛋白质与汞结合耗竭时，便会引起肾脏损害，排汞能力随之降低。

（四）生产和使用情况

汞及其化合物用途广泛，在汞的总用量中，金属汞约占 30%，化合物状态的汞约占 70%。主要用于冶炼（提取金、银）、仪器制造（温度计、血压计、压力计等）、电器及机械制造（荧光灯、高压汞灯、电器开关等）、电力工业（整流器）、化学工业（催化剂、试剂、汞电极—用于电解食盐生产氯气和烧碱）、医药工业（消毒剂、利尿剂、龋齿填充剂、硫化汞）、颜料工业（化妆品、绘画、石印）、农业（农药）、电池（糊式、扣式）、军事（雷汞—起爆剂）、原子能工业（钚反应堆的冷却剂）。

（五）职业接触和中毒情况

由于近年来工业发展，汞及其化合物的产量和消费量明显增加，有关汞及其化合物的相关接触人群的规模也进一步扩大，其中毒事件在国内外也屡有发生。

2018年8月某有限公司发生4例慢性汞中毒病例，4例患者均为男性，年龄29岁~50岁，从事氯化汞颗粒传送、筛检、高温液化提纯作业，接触氯化汞蒸气，防护用品为防尘口罩、工作服，每日工作8h，接触氯化汞8个月~22个月。患者均出现头晕、乏力、夜间睡眠差、肌肉酸痛等症状。2000年某市某兵工厂发生一起因子弹底火报废而引起的急性汞中毒，导致3人汞中毒，其余12人都有不同症状。2002年9月23日青海省西部矿业公司锡铁山检测中心极谱室实验员往极谱仪灌汞时不慎将汞撒漏在室内，当时没有引起重视，也未做任何处理，10月20日有7名实验员相继出现头晕、恶心、情绪激动、刷牙时出血等症状。2000年4月7日，肥城市某中学初二学生在做物理实验时，不慎水银外溢，引发了1起急性汞中毒事故。

（六）尿中汞检测方法的研究现状

目前尿中汞的检测方法主要有原子荧光法、冷原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法等。其中，原子荧光法灵敏度高，与液相色谱联用时还可以对有机汞进行形态检测，可直接检测出不同种类有机汞，但测定范围较窄，操作较复杂；电感耦合等离子体质谱法与原子荧光法一样，具有灵敏度高，与液相色谱联用时还可以对有机汞进行形态检测等优点，但仪器价格昂贵，操作较复杂；冷原子吸收光谱测汞仪也称“测汞仪”，是专门用于测定汞蒸气的仪器，具有操作简单、分析速度快、测定范围宽和仪器便宜等优点，非常适合用于尿中汞测定。

实际工作中发现，使作WS/T 25—1996《尿中汞的冷原子吸收光谱测定方法（一）碱性氯化亚锡还原法》在常温下测定有机汞时，其回收率约只有60%左右，而当样品中无机汞含量比例较大时，使用

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》测得无机汞的回收率偏高，因此有必要对原标准方法进行修订。

(七) 方法研制内容和结果

1. 样品保存剂的优化

原 WS/T 27—1996 中，尿样用氢氧化钠作为保存剂，当尿中氢氧化钠浓度达到 40g/L 时，尿中汞可稳定保存 14d。但在实际应用过程中发现，采用氢氧化钠作为保存剂时样品的稳定性并不理想，部分样品保存时间较短。采用 DL-半胱氨酸溶液作为保存剂可使无机汞不因吸附或挥发而损失、有机汞不因分解而降低。通过试验，按尿样体积的 1%加入浓度为 10 g/L 的 DL-半胱氨酸溶液能使尿中的无机汞和有机汞稳定保存 14d。

2. 样品测定温度的优化

(1) 对尿样进行适当的加热可以提高检测灵敏度和有机汞的回收率。在尿样中加入甲基汞标准溶液，配成浓度为 72.5 μ g/L 的加标溶液，将标准系列溶液、待测尿样和汞蒸气发生瓶置于水浴箱中，在不同温度下进行测定，结果见表 1。当反应温度在 60℃以上时，甲基汞加标回收率较高（可接近 100%），但温度大于 70℃，测定时会产生大量水蒸气影响测定，且对操作人员有烫伤的风险，因此采用 60℃作为反应温度。

表 1 不同反应温度甲基汞的回收率 (n=6)

温度 (°C)	甲基汞平均加标回收率 (%)	RSD (%)
30	60.24	1.54
50	87.30	2.27
60	98.97	1.40
70	101.04	1.30
80	109.90	4.61

(2) 反应温度对无机汞的加标回收率影响不大，不同温度下加无机汞的加标回收率均基本接近 100%。

3.标准曲线和工作曲线的选择试验

(1) 标准曲线配制, 将汞单元素标准溶液稀释成 $0.5\mu\text{g/mL}$ 标准应用液, 取 6 支 10mL 比色管, 分别加入 $0.0\text{mL}\sim 0.5\text{mL}$ 汞标准应用液、 0.5mL DL-半胱氨酸溶液和 2mL 氢氧化钠溶液, 加水定容至 10mL , 配制成每管汞含量为 $0.0\mu\text{g}\sim 0.25\mu\text{g}$ 的标准系列溶液, 此为总汞标准系列。另取 6 支 10mL 比色管, 按同样步骤配制另一组 $0\mu\text{g}\sim 0.25\mu\text{g}$ 的标准系列溶液, 作为无机汞标准系列。

(2) 工作曲线配制, 取 6 支 10mL 比色管, 分别加入 $0.0\text{mL}\sim 0.5\text{mL}$ 汞标准应用液、 2.0mL 非职业接触汞的普通人尿液、 0.5mL DL-半胱氨酸溶液和 2mL 氢氧化钠溶液, 加水定容至 10mL , 配制成每管汞含量为 $0.00\mu\text{g}\sim 0.25\mu\text{g}$ 的工作曲线标准系列溶液, 此为总汞工作曲线标准系列。另取 6 支 10mL 比色管, 按同样步骤配制另一组 $0.0\mu\text{g}\sim 0.25\mu\text{g}$ 的标准系列溶液, 作为无机汞工作曲线标准系列。

(3) 混合加标样品配制, 配制 6 份总汞 (含甲基汞和无机汞) 加标尿样, 测定其吸光值读数后分别代入标准曲线和工作曲线计算。两种类型曲线计算的总汞、无机汞和有机汞浓度经 T 检验表明差异无显著意义 ($P>0.05$), 为便于操作, 采用标准曲线, 见表 2。

表 2 标准曲线和工作曲线测定结果比较 ($n=6$)

汞的种类	曲线类型	平均测得结果 ($\mu\text{g/L}$)	P 值
无机汞	标准曲线	54.2	0.12
	工作曲线	53.5	
总汞	标准曲线	105.3	0.74
	工作曲线	105.0	
有机汞	标准曲线	51.1	0.74
	工作曲线	51.4	

4.取样体积的选择

配制 6 份总汞 (含甲基汞和无机汞) 加标尿样, 分别取 1.0mL 、 2.0mL 、 5.0mL 尿样进行检测, 不同取样量的检测结果经 T 检验表明差异无显著意义 ($P>0.05$)。取样 5mL 时会增加基体干扰, 而取样 1.0mL 时检出限值较高, 因此以取尿样 2.0mL 作为取样体积, 见表 3。

表 3 不同取样体积测定结果比较 (n=6)

汞的种类	取样量 (mL)	平均值 (μg/L)	P 值
总汞	1.0	43.3	0.55
	2.0	43.2	
	5.0	43.0	
无机汞	1.0	20.1	0.52
	2.0	20.4	
	5.0	20.2	
有机汞	1.0	23.2	0.59
	2.0	22.9	
	5.0	22.8	

5. 方法的线性范围

配制汞含量 0.00μg~0.25μg 的标准系列溶液。按确定的条件测定溶液中汞，以吸收峰的峰高为吸光值读数，以测得的吸光值读数对应汞含量(μg)计算回归方程。实验结果显示汞的含量在 0.05μg~0.25μg 范围内具有良好线性关系，线性方程为 $y=1.1689x + 0.0015$ ，相关系数 $r=0.9992$ 。

6. 方法的检出限和定量下限

(1) 总汞：测定 10 份含低浓度无机汞和甲基汞的尿样，以测得的吸收峰峰高的 3 倍标准差对应的汞含量为检出限，以 10 倍标准差对应的汞含量为定量下限，得总汞的检出限为 0.0022μg，定量下限为 0.0074μg，以取样 2.0mL 计算，总汞的最低检出浓度为 1.12μg/L，最低定量浓度为 3.72μg/L。

(2) 无机汞：测定 10 份含低浓度无机汞的尿样，以测得的吸收峰峰高的 3 倍标准差对应的汞含量为检出限，以 10 倍标准差对应的汞含量为定量下限，得无机汞的检出限为 0.0018μg，定量下限为 0.0060μg，以取样 2mL 计算，最低检出浓度为 0.90μg/L，最低定量浓度为 3.00μg/L。

(3) 有机汞：用总汞含量减去无机汞含量，得有机汞的最低检出浓度为 0.22μg/L（以取尿样 2.0mL 计），最低定量浓度为 0.72μg/L（以取尿样 2.0 mL 计）。

7. 方法的准确度试验

(1) 总汞的准确度：取空白尿样，配制高中低三个浓度水平的总汞（含甲基汞和无机汞）加标尿样，浓度分别为 10.8 $\mu\text{g/L}$ 、54.0 $\mu\text{g/L}$ 和 83.5 $\mu\text{g/L}$ 。每个浓度水平尿样分别取 6 个样品进行测定，方法的加标回收率范围为 98.9%~100.3%，结果见表 4。

表 4 总汞的加标回收情况

加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)						平均测得值 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)
空白尿样	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	/
10.8	10.5	10.9	10.5	11.1	10.8	11.1	10.8	100.2
54.0	52.9	53.1	54.6	52.3	54.0	53.5	53.4	98.9
108.0	108.0	107.5	110.0	109.0	107.2	108.5	108.4	100.3

注：未检出为 $<1.1\mu\text{g/L}$ 。

(2) 无机汞的准确度：取空白尿样，配制低中高三个浓度水平的无机汞加标尿样，浓度分别为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 。每个浓度水平尿样分别取 6 个样品进行测定，方法的加标回收率范围为 100.4%~104.2%，结果见表 5。

表 5 无机汞的加标回收情况

加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)						平均测得值 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)
空白尿样	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	/
5.0	5.4	5.2	5.0	5.1	5.1	5.5	5.2	104.2
40.0	39.3	41.3	39.8	40.3	40.5	39.8	40.2	100.4
100.0	98.7	101.3	101.1	100.6	99.9	101.1	100.4	100.4

注：未检出为 $<0.9\mu\text{g/L}$ 。

(3) 有机汞的准确度：取空白尿样，配制低中高三个浓度的甲基汞加标尿样，浓度分别为 5.8 $\mu\text{g/L}$ 、40.6 $\mu\text{g/L}$ 和 104.4 $\mu\text{g/L}$ 。每个水平尿样分别取 6 个样品进行测定，按测定总汞方法进行测定，方法的加标回收率范围为 96.2%~96.8%，结果见表 6。

表 6 有机汞的加标回收情况（按测定总汞方法进行测定）

加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)						平均测得值 ($\mu\text{g/L}$)	平均回收率 (%)
空白尿样	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	/

5.8	5.1	5.7	5.4	6.0	5.7	5.6	5.6	96.7
40.6	39.4	38.8	38.5	39.9	39.4	39.8	39.3	96.8
104.4	101.6	100.6	99.8	102.2	100.7	101.1	101.0	96.4

注：未检出为<1.1μg/L。

(4) 准确度评价：总汞、无机汞和有机汞的方法准确度均满足 GBZ/T 210.5《职业卫生标准制定指南 第 5 部分：生物材料中化学物质测定方法》中加标回收率应在 75%~105%之间的要求。

(5) 按无机汞测定方法测定有机汞情况：为了解无机汞还原剂是否对甲基汞有还原作用，配制浓度分别为 5.8μg/L、40.6μg/L 和 104.4μg/L 的甲基汞。每个水平尿样分别取 6 个样品进行测定，按测定无机汞方法，用无机汞还原剂（即不加入硫酸镉）进行测定，方法的加标回收率范围为 0.97%，说明无机汞还原剂对甲基汞基本不具有还原性，结果见表 7。

表 7 有机汞的加标回收情况（按测定无机汞方法进行测定）

加标浓度 (μg/L)	测得值 (μg/L)						平均测得值 (μg/L)	平均回收率 (%)
5.8	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	/
40.6	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	/
104.4	1.01	1.04	0.98	1.02	0.99	1.01	1.01	0.97

注：未检出为<0.9μg/L。

8. 方法的精密度试验

(1) 总汞的精密度：配制高中低三个浓度水平的总汞（含甲基汞和无机汞）加标尿样，浓度分别为 54.0μg/L、83.5μg/L 和 108.0μg/L。每个浓度水平尿样分别取 6 个样品于 3~5 日内测定，结果的相对标准偏差为 1.1%~1.6%，结果见表 8。

表 8 总汞的精密度试验情况

加标浓度 (μg/L)	测得值 (μg/L)						平均测得值 (μg/L)	RSD (%)
10.8	10.3	10.5	10.4	10.6	10.3	10.9	10.5	2.2
54.0	52.9	53.1	54.1	54.6	52.7	52.5	53.3	1.6
108.0	108.0	107.5	105.1	107.7	108.7	107.3	107.4	1.1

(2) 无机汞的精密度：配制低中高三个浓度水平的无机汞加标

尿样，浓度分别为 40.0 $\mu\text{g/L}$ 、60.0 $\mu\text{g/L}$ 和 100.0 $\mu\text{g/L}$ 。每个浓度水平尿样分别取 6 个平行样品于 3~5 日内测定，检测结果的相对标准偏差为 1.4%~1.7%，结果见表 9。

表 9 无机汞的精密度试验情况

加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)						平均测得值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
5.0	5.3	5.2	5.5	5.1	5.1	5.2	5.2	2.9
40.0	39.3	41.3	40.1	40.4	39.9	40.6	40.3	1.7
100.0	98.7	101.3	100.8	98.6	98.3	100.9	99.8	1.4

(3) 有机汞的精密度：配制低中高三个浓度的甲基汞加标尿样，浓度分别为 40.6 $\mu\text{g/L}$ 、58.0 $\mu\text{g/L}$ 、104.4 $\mu\text{g/L}$ 。每个浓度水平尿样分别取 6 个样品于 3~5 日内测定，检测结果的相对标准偏差为 1.4%~2.5%，结果见表 10。

表 10 有机汞的精密度试验情况

加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)						平均测得值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
5.8	5.2	5.7	5.5	5.9	5.8	5.6	5.6	4.4
40.6	39.4	38.8	39.2	40.1	41.1	38.1	39.4	2.5
104.4	101.6	100.6	98.0	99.2	97.9	99.1	99.4	1.4

(4) 方法精密度评价：方法精密度满足 GBZ/T 210.5《职业卫生标准制定指南 第 5 部分：生物材料中化学物质测定方法》中相对标准偏差 (RSD) 应小于等于 10% 的要求。

9. 样品的稳定性

(1) 不加汞保存剂的稳定时间试验：配制总汞（含甲基汞和无机汞）加标尿样，有机汞和无机汞浓度分别为 27.6 $\mu\text{g/L}$ 和 43.2 $\mu\text{g/L}$ ，将样品分成 3 组，每组 6 个样品，置于 4℃ 冰箱保存，分别在第 1 天、第 2 天、第 3 天进行测定。结果显示总汞、无机汞和有机汞可保存 3 天，见表 11。

表 11 样品不加汞保存剂的稳定性试验

保存时间	总汞		无机汞		有机汞	
	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)

第 1 天	70.0	/	43.5	/	26.5	/
第 2 天	68.2	2.57	42.4	2.53	25.8	2.64
第 3 天	65.8	6.00	41.5	4.60	24.3	8.30

(2) 加入汞保存剂的稳定时间试验：配制总汞（含甲基汞和无机汞）加标尿样，有机汞和无机汞浓度分别为 27.6 $\mu\text{g/L}$ 和 43.2 $\mu\text{g/L}$ ，按尿样体积的 1%加入汞保存剂（10g/L 的 DL-半胱氨酸溶液），将样品分成 5 组，每组 6 个样品，置于 4℃冰箱保存，分别在第 1 天、第 3 天、第 5 天、第 7 天、第 14 天进行测定。结果显示样品保存 14 天后，总汞、无机汞和有机汞的下降率均小于 10%，说明样品可保存 14 天，见表 12。

表 12 样品加入汞保存剂的稳定性试验

保存时间	总汞		无机汞		有机汞	
	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	下降率 (%)
第 1 天	70.8	/	43.2	/	27.6	/
第 3 天	69.2	2.26	43.1	0.23	26.1	5.43
第 5 天	68.5	3.25	42.8	0.93	25.7	6.88
第 7 天	67.2	5.08	42.6	1.39	24.6	10.87
第 14 天	66.1	6.64	40.2	7.41	25.9	9.38

10. 干扰实验

职业接触汞人群尿液中可能含有 Se、Pb、As 等干扰离子，配制氯化汞和甲基汞混合加标及以上各干扰离子，干扰离子在尿样中的浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ ，按本方法前处理后测定。如表所示，检测结果偏差<10%，说明 Se、Pb、As 的浓度在 1 $\mu\text{g/mL}$ 水平下对检测结果没有干扰，见表 13。

表 13 干扰试验

分组	总汞		无机汞		有机汞	
	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	偏差 (%)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	偏差 (%)	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	偏差 (%)
不加干扰物	69.5	—	43.1	—	26.4	—
加 1 $\mu\text{g/mL}$ Se	69.4	-0.14%	43.4	0.70%	26.0	-1.52%
加 1 $\mu\text{g/mL}$ Pb	70.8	1.87%	42.4	-1.62%	28.4	7.58%
加 1 $\mu\text{g/mL}$ As	69.7	0.29%	42.6	-1.16%	27.1	2.65%

11. 方法的实际应用

选取职业人群体检尿样为研究对象，每个研究对象分别采集班后尿 20mL。样品采集后在 4℃条件下尽快转移到实验室，用本研究建立的检测方法对样品进行测定。检测了 47 人，总汞测定结果在 $<3.72\mu\text{g/L}\sim 382.84\mu\text{g/L}$ 之间，无机汞测定结果在 $<3.00\mu\text{g/L}\sim 381.29\mu\text{g/L}$ 之间，有机汞测定结果为 $<2.70\mu\text{g/L}$ ，检测结果与实际情况相符，实际应用表明本方法适用于汞职业接触人群尿中汞的测定。

12. 方法的验证

本方法由贵州省第三人民医院（贵州省职业病防治院）、广州市职业病防治院和武汉市职业病防治院进行验证。

（1）贵州省第三人民医院（贵州省职业病防治院）的验证情况
XXXX。

（2）广州市职业病防治院的验证情况 XXXX。

（3）武汉市职业病防治院的验证情况 XXXX。

（目前验证试验正在进行中，相关验证结果后续汇总）

五、征求意见和采纳情况

2021 年 xx~xx 月，课题组将该标准的征求意见稿向 XXXX、XXX、XXXX、XXXX 广泛征求意见，共计发出征求意见函 xx 份，委员意见收回 xx 份，非委员意见收回 xx 份。XXXX 年 xx 月起本标准征求意见稿在卫生标准网向全国广泛征求意见。以上工作共收集 xx 个标准条目的反馈意见和建议共计 xx 条，其中采纳了 xx 条，部分采纳了 xx 条，讨论修改了 xx 条，对不采纳的 xx 条意见或建议陈述了理由。

XXXX 年 xx 月参加国家职业卫生标准专业委员会 XXXX 预审会，收集到意见和建议共计 xx 条，课题组对反馈意见和建议逐条进行讨论分析，其中采纳或修改采纳了 xx 条，对不采纳的 xx 条意见陈述了理由。

以上内容详见《征求意见汇总处理表》。

XXXX 年 XX 月收到国家职业卫生标准专业委员会《XXXX 审查会会议纪要》反馈的意见和建议，课题组对反馈意见和建议逐条进行讨论分析，修改情况如下：

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX。

以上工作将按流程依次开展，结果后续汇总。

六、重大意见分歧的处理结果和依据

暂无无重大意见分歧。

七、实施标准的建议

暂无。

八、其他应予说明的事项

暂无。

参考文献

[1]中华人民共和国卫生部. GBZ 89-2007 职业性汞中毒诊断标准[S].

北京：人民卫生出版社，2007.

[2]中华人民共和国卫生部. WS/T 265-2006 职业接触汞的生物限值.

北京：人民卫生出版社，2007

[3]中华人民共和国卫生部. WS/T 25-1996 尿中汞的冷原子吸收光谱测定方法（一）碱性氯化亚锡还原法.北京：人民卫生出版社，1997

[4]中华人民共和国卫生部. 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.北京：人民卫生出版社，1997

[5]USA CDC, Laboratory Procedure Manual 1180B/05-OD Urinary Mercury Flow Injection Cold Vapor Atomic Absorption(CVAA) 2000.

[6]凌勇乐等编著，化学元素的发现，上海：上海科学技术出版社，

1981.

[7]E.G.Barron, G.Kalnitsky, Biochem.J, 1974,41,346.

[8]柴之芳, 祝汉民, 微量元素化学概论, 北京: 原子能出版社, 1994.

[9] Brown T D , Smith D N , Hargis R A , et al. Mercury Measurement and Its Control: What We Know, Have Learned, and Need to Further Investigate[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2011.

[10]鲜彩萍, 孙军虎, 冒志东,等. 某废汞回收企业一起职业性汞中毒事件调查[J]. 中国工业医学杂志, 33(4):2.

[11]王兴伟, 侯芳, 郝明义,等. 一起急性汞中毒事故调查及原因分析[J]. 工业卫生与职业病, 2000, 26(3):188-189.

[12]康海丽. 一起实验室急性汞中毒事故的调查[J]. 环境与职业医学, 2004, 21(001):73-73.

[13]魏希文. 一起群体汞中毒事件的调查[J]. 职业与健康, 2006, 22(2):119-119.

[14]张玲, 李秋营, 路小婷,等. 冷原子吸收法和原子荧光法对人群尿汞测定结果的比较[J]. 山西医药杂志, 2010, 39(013):598-599.

[15]丁冠群. 原子吸收光谱法测定口腔科人员发汞,尿汞含量的研究[J]. 实用口腔医学杂志, 1990, 000(001):30-31.

[16]毕珊, 吴文毅, 陈子良,等. DMA-80直接测汞仪与冷原子吸收仪测定尿汞的对比研究[J]. 微量元素与健康研究, 2018, 035(002):66-67.