

原子荧光光谱法测定尿中汞含量 Determination of Mercury in Urine by Atomic Fluorescence Spectrometry

覃利梅, 王英杰, 苏旭, 陈福明, 杨洁芳

QIN Li-mei, WANG Ying-jie, SU Xu, CHEN Fu-ming, YANG Jie-fang

(广西职业病防治研究所, 广西南宁 530021)

(Guangxi Institute for the Prevention and Treatment of Occupational Diseases, Nanning, Guangxi, 530021, China)

摘要:采用原子荧光光谱法测定汞接触者尿样中汞的含量,并将本方法与冷原子吸收光谱法进行对比。结果表明,本法的最低检出限为 0.025ng,测定范围为 0~10.0 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 1.2%~4.3%,加标回收率为 95.1%~101.7%。两种不同方法比对的相对误差小于 10%。该方法具有操作简单、实用、快速、准确、灵敏度高、重复性好等优点。

关键词:原子荧光光谱法 汞 尿

中图分类号:O657.31;R115 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0428-02

Abstract: The atomic fluorescence spectrophotometry method is used to measure the mercury consistency in urine, this method of lowest detection limits is 0.025 ng; the measurement scope is 0~10.0 $\mu\text{g/L}$; opposite standard deviation is 1.2%~4.3%; added standard recovery rate is 95.1%~101.7%. the opposite error of the two different methods is less than 10%. The methods is simply, practical, fast, accurate and repeatitive.

Key words: atomic fluorescence spectrometry, mercury, urine

对汞作业人员的尿汞测定,可直接反映汞接触的情况,对汞污染引起的中毒防治提供可靠的依据^[1]。尿汞的测定,现行方法多采用冷原子吸收法及双硫腺分光光度法^[2]。我们在此基础上做样品前处理的改进及仪器的选择,采用原子荧光光谱法测定尿中的汞含量,做了方法的检出限、线性范围、精密度、加标回收率、方法比对等均符合卫生检验方法学要求。建立了原子荧光光谱法测定尿中汞含量的测定方法,该方法具有操作简单、实用、快速、准确、灵敏度高、重复性好等优点。

1 实验部分

1.1 原理

尿样加硫酸、高锰酸钾破坏尿中有机物,汞被硼氢化钾还原成汞蒸气,在原子化器中,汞原子吸收

193.7nm 波长,发射出原子荧光,测定原子荧光强度,以峰高或峰面积进行定量。

1.2 器材准备

(1)具塞比色管,10ml;微量移液器,1000 μl ;容量瓶,100ml

(2)AFS-930 双道原子荧光光度计,具汞空心阴极灯和氢化物发生装置。仪器操作条件:光电倍增管负高压 240V,灯电流 20mA,原子化器温度 200 $^{\circ}\text{C}$,载气流量 400ml/min,原子化器高度 8mm,屏蔽气流量 800ml/min。

1.3 试剂

实验用水为去离子水,实验用酸均为优级纯;盐酸羟胺溶液 100g/L;高锰酸钾溶液 50g/L;载流:5%盐酸。

还原剂:称取 2.5g 氢氧化钾用去离子水溶解,再加 0.5g 硼氢化钾溶解并稀释至 500ml 备用,使用当天配制。

汞保存液:称取 0.1g 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),溶于

1L 5+95 硝酸中。

汞标准应用液:用汞保存液把汞标准溶液(国家环保局提供的 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)稀释成 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 应用液。

1.4 尿样的采集和保存

用具盖聚乙烯塑料瓶收集汞接触者一次尿约 100ml 或收集 24h 尿样混匀后取 100ml,加 0.1ml 硝酸,混匀。在室温下尽快运输。置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱内保存。保存时间可以 2 周以上。

1.5 分析步骤

1.5.1 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,吸取 1.0ml 于比色管中,加高锰酸钾溶液 1.0ml,浓硫酸 0.5ml,混匀放置至室温,加盐酸羟胺溶液 0.25ml,振摇至无色,放置 20min,加水定容至 10ml。

1.5.2 标准曲线的配制

取 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准应用液 1.0ml 于 100ml 容量瓶中,加 9ml 去离子水,加高锰酸钾溶液 10ml,浓硫酸 5ml,混匀放置至室温,加盐酸羟胺溶液 2.5ml,振摇至无色,放置 20min,加水定容至 100ml,得到标准曲线最高点浓度 10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。同时做标准空白,上机仪器自动稀释制作标准曲线。

1.5.3 样品测定

用测定标准系列的条件测定样品溶液,样品的峰高或峰面积减去标准空白的峰高或峰面积后,由标准曲线计算尿汞的浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)。计算公式为:

$$X = \frac{m}{V} \times K,$$

式中, X 是尿样中汞的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; m 是由标准曲线得的尿样中汞的含量, ng ; V 是分析时所取尿样体积, ml ; K 是尿样的稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 仪器条件选择

为了符合实验要求的情况下尽可能采用较低的灯电流,本实验选择灯电流 20mA,根据测汞的炉丝高度 8~10mm 灵敏度较好选择炉丝高度为 8mm;当灵敏度可以满足测定要求时,尽可能采用较低的 240V 负高压。

2.2 检出限和标准曲线范围

标准曲线在 0~10.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内,相关系数为 0.9990~0.9999。要提高标准曲线的上限可适当降低灯电流以得合适的荧光强度值。用样品空白液测定 11 次测定值的 3 倍标准差计算最低检出限为

0.025 ng , 相对应的最低检出浓度为 0.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ (按取 1.0 ml 尿样计算)。

2.3 载流的影响

试验了硫酸、盐酸两种介质,发现这两种介质对汞的响应值都很好,由于硫酸的本底值较高故选用盐酸做介质,尿样消化要用的酸度为 5%,所以载流亦选用 5%的盐酸。

2.4 还原剂的影响

测汞时硼氢化钾的浓度不宜太高,这样可以得到更高的灵敏度和稳定性,并降低其他离子的干扰,过高会增加液相干扰和气相干扰^[3]。我们试验了 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1.0%、2.0%的硼氢化钾对汞荧光强度的影响,实验表明高浓度的硼氢化钾使荧光强度值低,过低的硼氢化钾浓度使荧光强度高但不稳定,本方法选用浓度为 0.1%硼氢化钾溶液作还原剂。

2.5 样品加标回收率

在汞接触者尿样中加入高、低浓度的汞标准溶液,加入量为 20ng、50ng,每个浓度做 6 管,计算平均回收率分别为 99.9%和 98.5%。详见表 1。

表 1 样品加标回收率

序号	本底 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	本底+20ng ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率 (%)	本底+50ng ($\mu\text{g}/\text{L}$)	回收率 (%)
1	13.99	33.83	99.1	62.09	96.8
2	13.75	34.57	101.3	61.00	95.1
3	14.81	33.71	98.7	65.26	101.7
4	14.99	34.00	99.6	65.11	101.5
5	13.64	34.65	101.5	62.27	97.1
6	13.67	33.97	99.5	63.21	98.6

2.6 两种方法的比较

与不同原理已经验证过的经典方法冷原子吸收光谱法(WS/T26-1996)^[4]的比较,测定高、中、低浓度 3 组各 6 个样品,各自求平均值,各组相对误差都小于 10%。详见表 2。

表 2 两种方法的比较结果

方法	浓度	汞含量 ($\mu\text{g}/\text{L}$)						平均值	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
AFS	低	13.0	12.5	13.5	14.1	13.9	12.8	13.3	0.8
	中	22.8	23.2	23.2	24.0	23.5	24.1	23.5	2.9
	高	47.5	44.9	45.3	44.3	44.9	45.0	45.3	2.4
SG	低	14.1	12.9	13.2	12.6	13.8	12.9	13.2	
	中	23.7	24.6	24.0	24.6	24.9	23.7	24.2	
	高	46.5	47.1	46.2	45.9	46.8	45.9	46.4	

AFS 为原子荧光光谱法,SG 为冷原子吸收光谱法。

3 结束语

本文采用原子荧光光谱法测定尿中汞,在样品

(下转第 434 页)

3 结束语

采用粉末压片制样,用经验系数法和散射线内标法校正基体效应,使用 ZSX primus II 型 X 射线荧光光谱仪测定地球化学样品中 39 个主次量和痕量元素的方法简便、灵敏、准确。考虑到本法的检出限、测量速度以及地球化学样品多种分析方法配套方案等因素,可以根据各实验室的实际情况,将 La、Ce、Sc、Hf、As、Nd、Mo、Sn 等 10 多个元素的测量工作由其他方法承担,以发挥其他分析方法的特长。

参考文献:

[1] 梁述庭,刘玉纯,胡浩. X 射线荧光光谱法同时测定土

壤中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(2):102-108.

[2] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试,2004,23(1):19-24.

[3] 李国会,樊守忠,曹群仙,等. X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试,1997,16(1):45-50.

[4] 李国会,卜维,樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸岩中硫等 20 个主次痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析,1994,14(1):105-110.

(上接第 429 页)

前处理及仪器条件的选择上进行了多次试验得以改进。该方法具有操作简单、实用、快速、准确、灵敏度高、重复性好等优点,适宜推广应用。

参考文献:

[1] 李燕云,冷建荣,林丽卿. 冷原子吸收法测定尿汞样品预处理比较[J]. 海峡预防医学杂志,2001,7(3):40.

[2] WS/T26-1996、WS/T25-1996、WS/T24-1996[S].

[3] 胡家英,丁刚,施宏景. 双道氢化物发生原子荧光法同时测定水中砷汞[J]. 中国卫生检验杂志,2000,10(6):687.

[4] 徐伯洪,闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法[M]. 北京:中国人民公安大学出版社,2003:408.