

## 尿中汞的双硫腙分光光度法

WS / T 24-1996

1 **原理** 尿样经高锰酸钾—硫酸加热消化后,用盐酸羟胺还原过剩的高锰酸钾及二氧化锰,在0.5mol / L硫酸溶液中,用双硫腙氯仿溶液萃取汞。汞离子与双硫腙生成橙色络合物,比色定量。

### 2 仪器

2.1 具盖聚乙烯塑料瓶, 500ml。

2.2 电炉或电热板。

2.3 锥形瓶, 250ml。

2.4 刻度分液漏斗, 250ml。

2.5 具塞比色管, 10ml。

2.6 分光光度计。

3 **试剂** 实验用水为去离子水。

3.1 浓硫酸。

3.2 氯仿, 不应含有氧化物。

3.3 饱和高锰酸钾溶液。

3.4 盐酸羟胺溶液, 200g / L。

3.5 双硫腙洗除液: 称取10g EDTA和10g氢氧化钠, 加水溶解后稀释至500ml, 并与500ml浓氨水混合。

3.6 双硫腙氯仿溶液: 取提纯过的双硫腙, 用氯仿稀释至透光度为60% (于490nm, 10mm比色杯测量)。溶液应为翠绿色。

双硫腙提纯方法: 称取0.1g双硫腙, 溶于50ml氯仿中。溶液移于250ml分液漏斗中, 用1+99氨水提取3次 (每次约30ml), 使双硫腙全部转入氨水层。合并氨水层, 用6mol / L盐酸中和至酸性, 此时双硫腙析出。加入适量氯仿使双硫腙溶于氯仿层中并用等量的蒸馏水洗涤氯仿层2次。将双硫腙氯仿溶液放入棕色瓶中, 加入15~20ml 10% (V / V) 硫酸溶液, 置于冰箱内保存备用。

3.7 汞标准溶液: 准确称取0.1354g经干燥器干燥过的重结晶氯化汞( $\text{HgCl}_2$ ), 用0.5mol / L硫酸溶液溶解后, 定量转移入100ml容量瓶中, 稀释至刻度。此溶液1.0mg / ml汞标准贮备液。临用前, 用0.5mol / L硫酸溶液稀释成10  $\mu$ g/ml汞的标准溶液。

4 **样品的采集、运输和保存** 用具盖聚乙烯塑料瓶收集1次尿样约150ml, 尽快测量比重后, 置于4℃冰箱中可保存1周。

### 5 分析步骤

5.1 样品处理: 取50ml尿样, 置于锥形瓶中; 同时用50ml水作空白对照。

5.2 标准曲线的绘制: 取6个锥形瓶, 分别加入0、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00ml标准溶液, 各加水至50ml, 配制成0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0  $\mu$ g汞标准系列。向各管中加入30ml高锰酸钾溶液及5ml浓硫酸, 摇匀, 加热至沸; 如发现尿样中高锰酸钾紫色褪去, 可酌情补加适量的高锰酸钾溶液。保持10min, 取下, 冷却至约70℃。滴加盐酸羟胺溶液, 随加随振摇, 至完全无色透明, 再振摇5min。放冷至室温后, 转移至分液漏斗中; 用水冲洗锥形瓶3次, 洗液并入分液漏斗中, 使总体积约为150ml。加入5ml双硫腙氯仿溶液, 在2min内振摇200次。静置分层后, 将氯仿层放入另一个已盛有20ml双硫腙洗除液的分液漏斗中, 振摇50次, 洗除过量的双硫腙。静置分层后, 将氯仿层通过脱脂棉过滤于干燥的具塞比色管中。用

10mm比色杯，在490nm波长下，以第1管作参比，测定吸光度。以汞的含量与吸光度绘制标准曲线。

5.3 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液。从所测得的样品吸光度值中减去空白对照的吸光度值后，由标准曲线得样品管中汞的含量( $\mu\text{g}$ )。

6 计算 按式(1)计算尿样中汞的浓度：

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

式中：C——尿中汞的浓度， $\text{mg/L}$ ；m——测得样品管中汞的含量， $\mu\text{g}$ ；V——分析时所取尿样体积， $\text{ml}$ ；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 $5\mu\text{g/L}$ (按取50ml尿样计)；测定范围为 $0\sim 0.18\text{mg/L}$ ；相对标准偏差为 $3.4\%\sim 8.1\%$ (尿汞浓度为 $0.01\sim 0.1\text{mg/L}$ ， $n=6$ )；加标回收率为 $92.3\%\sim 96.3\%$ (尿汞浓度为 $6.0\sim 25.2\mu\text{g/L}$ ， $n=6$ )。

7.2 氯仿必须纯净，无氧化物，否则会氧化双硫腙。氯仿中有氧化物时，可将氯仿用 $200\text{g/L}$ 亚硫酸钠溶液洗涤两次，重蒸馏后再用。或将氯仿用适量 $200\text{g/L}$ 盐酸羟胺溶液洗涤一次，弃去水层。再用去离子水洗去残留的盐酸羟胺，抽除水相即可使用。

7.3 酸度对汞的测定有一定的影响，在 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ 的硫酸溶液中较好。在本法的条件下  $1.0\text{mgCu}^{2+}$ 、 $50\text{gAg}^{+}$ 、 $\text{Bi}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $0.1\text{mgI}^{-}$ 、 $200\text{mgBr}^{-}$ 、 $1.5\text{gCl}^{-}$ 基本无干扰，而 $0.3\text{mgI}^{-}$ 、 $1\text{gPd}^{2+}$ 有负干扰。

7.4 双硫腙汞络合物对光及温度很敏感。室温 $20^{\circ}\text{C}$ 以上，散射光 $50\text{Lux}$ 以上，照度越大，褪色越快，但褪色后置暗处 $5\text{min}$ 即可恢复。照度小于 $50\text{Lux}$ 影响很小。室温 $20^{\circ}\text{C}$ 以下时，散射光即使在 $900\text{Lux}$ 亦无影响。

7.5 本法由山东省劳动卫生职业病防治研究所樊化民等同志研制。