



## 湿法消解—冷原子荧光法测定尿汞

摘要：采用冷原子荧光法对经过湿法消解的尿样进行汞含量的检测，结果表明本法最低检出限 0.6712pg，测定范围 0 — 100  $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差 0.35 %— 2.36 %，线性范围大于 0.999。

关键词：原子荧光，湿法消解，尿汞

### 1 材料与方法

#### 1.1 原理

尿样加入硫酸和高锰酸钾破坏其中的有机物后，样品中的汞离子被硼氢化钾还原成汞，与样品中原有的汞一起形成汞蒸汽，汞蒸汽吸收由高性能空心阴极灯发射的 253.7nm 的光，发射出原子荧光，测定荧光强度，以峰面积进行定量。

#### 1.2 仪器

AF7500 原子荧光光度计（北京东西分析仪器有限公司）

1.3 试剂：本试验所用水均为去离子水，如未声明，所用试剂为优级纯试剂。

- （1）1 % 硼氢化钾溶液：将 0.5g NaOH 溶解在 100ml 水中，再加 1g  $\text{KBH}_4$ 。
- （2）5 % 高锰酸钾溶液：将 5g  $\text{KMnO}_4$  溶解在 100ml 水中。
- （3）10 % 盐酸羟胺溶液：将 10g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  溶解在 100ml 水中。
- （4）硫酸
- （5）汞标准液（国家钢铁测试材料中心）
- （6）氢氧化钠
- （7）硝酸—重铬酸钾溶液：0.1g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{H}_7$  溶解在 100ml 1+19  $\text{HNO}_3$  中。

#### 1.4 仪器条件：

灯电流：40mA 负高压：320 — 380V 原子化器高度：0 原子化器温度：0  $^{\circ}\text{C}$  载气流量：350 — 450ml/min 屏蔽气：600ml/min 积分时间：25 — 30s

#### 1.5 分析步骤

##### 1.5.1 标准系列的配置：

取 1.0ml 浓度为 1000  $\mu\text{g/ml}$  的 Hg 标准溶液至 100ml 容量瓶，用  $\text{HNO}_3$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{H}_7$  溶液稀释至刻度。此标准储备液浓度为 10  $\mu\text{g/ml}$ 。再取此 10  $\mu\text{g/ml}$  Hg 标准储备液 1.0ml 至 100ml 容量瓶中，用  $\text{HNO}_3$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{H}_7$  溶液稀释至刻度。此为 100ng/ml Hg 标准使用液。取 5 个 50ml 的容量瓶，分别加入 100ng/ml Hg 标准液 0ml，0.5ml，1ml，2ml，5ml，加少量去离子水，再分别加入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2ml，用去离子水定容至刻度。



此标准系列的浓度为:

0 ng/ml , 1 ng/ml , 2 ng/ml , 4 ng/ml , 10 ng/ml 。

#### 1.5.2 样品和空白的配置:

取 2 个 25ml 容量瓶, 其中一个加入 1ml 尿样, 然后分别加入 2ml 浓硫酸, 再加 5ml 5 %高锰酸钾溶液, 加入 10ml 去离子水, 水浴保温 40 -60 ℃ , 5min 后从温水中取出放冷, 滴加 10 % 盐酸羟胺溶液至高锰酸钾颜色褪尽(注意: 每加 1 滴都要用力振摇, 盐酸羟胺过量会使结果偏大)。用去离子水定容。放置 15min 。

1.5.3 还原剂的配置: 取 2.5gNaOH 溶于 500ml 去离子水, 加 1 %硼氢化钾溶液 3.5ml 。

1.5.4 载液的配置: 20ml 浓硫酸溶于 480ml 去离子水。

#### 1.5.5 样品的测定

测量方法: 标准曲线法。

测定标准系列后测定空白和样品, 由标准曲线计算空白和尿样 Hg 含量,  $mHg = (C_{Hg}/V) \times K$ , 式中  $mHg$  代表空白或者尿样 Hg 含量,  $C_{Hg}$  代表检测的空白或者样品中 Hg 含量,  $V$  代表稀释尿样的原体积,  $K$  是稀释倍数。

尿样实际 Hg 含量为尿样 Hg 含量减空白 Hg 含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线范围和检出限

标准曲线在 0 — 10  $\mu g/ml$  范围内相关系数应该  $>0.999$ , 实际结果为 0.99999, 由 11 次空白标准偏差算出检出限为 0.6712pg, 计算公式为:  $DL = 3S*0.2/k$ ,  $S$  是 11 次空白的标准偏差,  $k$  是标准曲线的斜率, 乘以 0.2 是因为进样量是 0.2ml 。

### 2.2 精密度

实验测试了两个尿样, 两个样品 7 次 RSD 分别为 2.36 %和 1.73 %, 1ng/ml 标样 7 次 RSD 为 0.86 %。

#### • 反应介质的选择

##### 2.3.1 酸度



气态物发生需要适当的酸度，过高的酸度将使汞荧光强度降低，过低的酸度将使汞的气态物无法形成。其他文献介绍用盐酸调酸度在  $0.6\text{mol/L}$  为宜。本试验用硫酸调酸度在  $0.7\text{mol/L}$  也收到很好的效果。

### 2.3.2 还原剂的浓度

硼氢化钾作为还原剂对方法的灵敏度、准确度和稳定性有很大影响。浓度过高，产生氢气引起干扰，方法灵敏度降低，浓度过低，气态物难以形成，同样影响灵敏度。试验证明，随浓度增加，汞的荧光强度显著降低。

#### • 消化方法的比较

微波消解法设备投入大，消化时间长，对于象职业病体检、人群本底水平调查等大批量尿样的检验难以满足，尤其是尿汞的测定，样品的采集需当天测定，不能放置过夜，否则因尿样的聚合沉淀而使结果偏高或偏低。湿法消解方法简单省时，很好解决了这个难题。

#### • 实际样品检测结果

两个尿样的检测结果分别为  $0.5512\text{ng/ml}$  和  $0.7142\text{ng/ml}$ ，属于正常水平。

### 参考文献

[1] 蒋欣,姚晓青 氢化物发生—原子荧光法测定尿中砷 微量元素与健康研究, 2002 , 19 ( 1 ) : 62

[2] 覃利梅等 原子荧光光谱法测定尿中汞含量 广西科学院学报, 2006 , 22 ( s ) : 428-429