



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 μ 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 KBH₄。
- (2) 5 % 高锰酸钾溶液：将 5g KMnO₄ 溶解在 100ml 水中。
- (3) 10 % 盐酸羟胺溶液：将 10gNH₂OH·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 K₂Cr₂O₇ 溶解在 100ml 1+19HNO₃ 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 °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 μ g/ml 的 Hg 标准溶液至 100ml 容量瓶，用 HNO₃-K₂Cr₂O₇ 溶液稀释至刻度。此标准储备液浓度为 10 μ g/ml。再取此 10 μ g/mlHg 标准储备液 1.0ml 至 100ml 容量瓶中，用 HNO₃-K₂Cr₂O₇ 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 H₂SO₄ 2ml，用去离子水定容至刻度。



此标准系列的浓度为:

0 ng/ml , 1ng/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 °C , 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 μ 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: $DL = 3S \cdot 0.2/k$, 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 0.6mol/L 为宜。本试验用硫酸调酸度在 0.7mol/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 0.5512ng/ml 和 0.7142ng/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