

中华人民共和国卫生行业标准

尿中汞的双硫腙萃取分光光度测定方法

WS/T 24—1996

Urine—Determination of mercury—
Dithizone extraction spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了尿中汞的双硫腙萃取分光光度测定方法。最低检测浓度为 0.005 mg/L。
本标准适用于接触汞及其化合物工人的尿中汞浓度的测定。

2 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 0.5 mol/L 硫酸溶液中,汞离子与双硫腙生成橙色络合物,三氯甲烷萃取后,比色定量。

3 仪器

- 3.1 分光光度计,10 mm 比色杯。
- 3.2 锥形瓶,250 mL。
- 3.3 刻度分液漏斗,250 mL。
- 3.4 电炉或电热板。
- 3.5 聚乙烯塑料瓶,200 mL。
- 3.6 尿比重计。
- 3.7 玻璃仪器和塑料器皿均用 1+1 硝酸浸泡过夜,冲洗干净,晾干后备用。

4 试剂

本标准所用试剂除另有说明者外,均为分析纯试剂。

- 4.1 实验用水:为重蒸馏水或具有同等纯度的去离子水。
- 4.2 硫酸, $\rho_{20}=1.84$ g/mL。
- 4.3 三氯甲烷,不应含有氧化物。
- 4.4 饱和高锰酸钾溶液。
- 4.5 盐酸羟胺溶液,200 g/L。
- 4.6 双硫腙洗除液:称取 10 g EDTA 和 10 g 氢氧化钠,加水溶解后稀释至 500 mL,并与 500 mL 氨水($\rho_{20}=0.9$ g/mL)混合。
- 4.7 双硫腙三氯甲烷溶液。
 - 4.7.1 双硫腙的提纯,称取 0.1 g 双硫腙溶于 50 mL 三氯甲烷中,置于 250 mL 分液漏斗中,用 1+99 氨水提取三次(每次约 30 mL),双硫腙进入氨水层。合并氨水溶液,用 6 mol/L 盐酸调至酸性,此时双硫腙析出,加入适量三氯甲烷使双硫腙溶于三氯甲烷层中,用等量的蒸馏水洗涤二次,将双硫腙三氯甲烷

溶液放入棕色瓶中,加入 15~20 mL 1+9 硫酸,置冰箱中保存,可使用一个月。

4.7.2 使用时吸取提纯的双硫脲三氯甲烷液适量,用三氯甲烷稀释至透光度为 60%(490 nm,10 mm 比色杯),溶液应呈翠绿色。

4.8 汞标准溶液:准确称取 0.135 4 g 经干燥器干燥过的重结晶氯化汞(HgCl₂),加 0.5 mol/L 硫酸使其溶解后,定量转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,此溶液 1 mL=0.1 mg 汞。使用前,用 0.5 mol/L 硫酸稀释成 1 mL=10 μg 汞的标准应用液。

4.9 质控样:用标准尿样、加标的模拟尿、加标的正常人混合尿或接触者混合尿作质控样。

5 采样、运输和保存

用聚乙烯广口瓶收集一次晨尿样约 150 mL,尽快测定比重后置冰箱中,4℃可保存一周。

6 分析步骤

6.1 样品处理

6.1.1 取尿 50 mL 放入锥形瓶中,同时用 50 mL 水作空白。

6.1.2 加 30 mL 饱和高锰酸钾溶液(4.4)及 5 mL 硫酸(4.2),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 10 min,取下,冷却。

6.2 标准曲线的绘制

6.2.1 取 6 个锥形瓶,按下表配制标准系列。

汞标准管的配制

管 号	0	1	2	3	4	5
汞标准应用液(4.8),mL	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
水,mL	50	50	50	50	50	50
汞含量,μg	0	1.0	3.0	5.0	5.0	9.0

6.2.2 按 6.1.2 条操作。

6.2.3 冷却至温热时,滴加盐酸羟胺溶液(4.5),随加随振摇,至完全无色透明,再振摇 5 min。放至室温后,转移到分液漏斗中,用水冲洗锥形瓶三次,洗液倒入分液漏斗至 150 mL 左右。

6.2.4 加入 5 mL 双硫脲三氯甲烷溶液(4.7.2),在 2 min 内振摇 200 次,静置分层后,将三氯甲烷层放入另一个已盛 20 mL 双硫脲洗除液(4.6)的分液漏斗中,振摇 50 次,洗去过量的双硫脲,静置分层后将三氯甲烷层通过脱脂棉过滤于 10 mL 干燥的具塞比色管中。

6.2.5 用 10 mm 比色杯,在 490 nm 波长下,以空白作参比,测定吸光度。以汞的含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

6.3 样品测定

尿样按 6.1 条处理完后,按 6.2.3~6.2.5 条操作。测得吸光度后,在标准曲线上查得尿样中汞的含量(μg)。在测定前后以及每测定 10 个样品后,测定一次质控样。

7 计算

7.1 按式(1)计算尿样换算成标准比重(1.020)下的浓度的校正系数(k)。

$$k = \frac{1.020 - 1.000}{\text{实测比重} - 1.000} \dots\dots\dots(1)$$

7.2 按式(2)计算尿中汞的浓度:

$$X = \frac{m}{V} \cdot k \dots\dots\dots(2)$$

式中： X ——尿中汞的浓度，mg/L；
 m ——尿样中汞的含量， μg ；
 V ——分析时所取尿样体积，mL。

8 说明

8.1 本法的检测限，取 50 mL 尿样时为 0.005 mg/L；测定范围 0.005~0.180 mg/L。本法精密度： $CV=3.4\%\sim 8.1\%$ （尿样浓度 0.01, 0.05, 0.10 mg/L, $n=6$ ），准确度：尿样加标回收率为 92.3%~96.3%（尿汞浓度 0.026, 0.106, 0.185 mg/L, $n=6$ ）。

8.2 加热消化尿样时，为防止样品爆沸，可加数粒玻璃珠。

8.3 在本实验条件下，1.0 mg Cu^{2+} ，50 μg Ag^+ 、 Bi^{2+} 、 Cd^{2+} ，0.1 mg I^- ，200 mg Br^- ，1.5 g Cl^- 无干扰，而 0.3 mg I^- ，1 μg Pd^{2+} 则呈负干扰。

8.4 双硫脲汞络合物对光及温度很敏感，室温 20℃ 以上，散射光在 50 lx 照度以上时，照度越大，褪色越快，但褪色后置于暗处 5 min 即可恢复，室温 20℃ 以下时，散射光无影响。

8.5 本法最大优点，尿样消化简便、快速、彻底，趁热用盐酸羟胺还原可将氧化性气体排出，防止了萃取时双硫脲被氧化的现象。

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由山东省劳动卫生职业病防治研究所负责起草。

本标准主要起草人樊华民。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。