

· 监测与检验 ·

微波消解 冷原子吸收法测定尿汞的研究

Determination of trace mercury in urine with microwave digestion and cold vapor atomic absorption spectroscopy

杨俊, 康莉, 张慧敏, 陈春晓, 姜杰, 仲岳桐

YANG Jun, KANG Li, ZHANG Huimin, CHEN Chunxiao, JIANG Jie, ZHONG Yuetong

(深圳市疾病预防控制中心理化检验中心, 广东 深圳 518020)

摘要: 尿样经过微波消解后, 其中的汞被氧化为离子状态, 利用冷原子吸收测汞仪对样品进行测定。汞浓度在 $0 \sim 3.00 \mu\text{g/L}$ 的范围内具有较好的线性, 相关系数达到 0.9999 。方法检出限为 $0.016 \mu\text{g/L}$ 且对国家一级标准物质貽贝 (GBW08571) 的验证结果与标准值吻合, 回收率为 $91\% \sim 106\%$, 样品测定相对标准偏差为 2.7% 。微波消解-冷原子吸收法灵敏度高, 操作简单快捷, 结果可靠, 适合于测定尿中的痕量汞。

关键词: 微波消解; 汞; 冷原子吸收法; 尿

中图分类号: O614.243 R446.12 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2009)06-0452-02

汞作为一种常用的工业金属材料具有广泛的使用范围。但是汞具有不同于一般金属材料的特性, 如蒸气压比较低, 在常温条件下即能蒸发, 同时吸入汞蒸气又是造成汞中毒最常见的途径^[1]。汞是一种高毒性而非生命所必需的元素, 易被生物体富集, 可通过食物链进入人体并造成严重危害^[2-3]。研究显示, 低剂量汞可对不同器官产生毒性效应, 包括神经系统、运动系统、泌尿系统、心血管系统、免疫系统和生殖系统^[4]。汞进入体内后主要通过肾脏由尿液排泄。因此, 检测尿液中的汞含量是衡量人体汞中毒程度的重要指标之一, 同时也是职业性汞暴露重要的生物学评价方法。职业病诊断标准规定尿液中汞安全限值为 0.010 mg/L 。因此, 建立科学、高效的测定尿中痕量汞的方法很有必要。

尿汞的测定目前尚无统一的国家标准检测方法^[5]。以往测定尿汞消化尿样多采用常压湿法消化, 由于易挥发损失, 回收率不理想; 而双硫脲比色法操作繁琐, 灵敏度低, 重现性差。近年来, 微波消解作为一项先进的样品预处理技术, 已成功应用于多个领域的样品处理^[6-9]。本文采用微波消解技术进行样品预处理制备样品待测液, 以利曼公司冷原子吸收测汞仪进行检测, 建立了适用于尿中痕量汞测定的方法。该测定方法具有较好的线性、精密度、准确度, 用国家级标准物质貽贝 (GBW08571) 进行验证, 并且应用于尿液实际样品的分析中, 均取得了令人满意的结果。

1 材料与方法

1.1 材料

主要仪器包括 HYDRA AA测汞仪 (美国利曼 徕伯斯公司), MK-II 型光纤压力自控密闭微波消溶样炉、XT-9800型多用预处理加热仪和聚四氟乙烯消解罐 (均购自上海新拓微

波溶样测试技术有限公司); 主要试剂包括汞标准溶液 GBW (E) 08617 ($1.000 \mu\text{g/mL}$) 由国家标物中心提供, 氯化亚锡 (AR) 由天津市瑞金特化学品有限公司生产, 硝酸 (GR)、双氧水 (GR)、盐酸 (GR) 由广州化学试剂厂生产, 标准物质貽贝 (GBW08571) 由国家标物中心提供。

1.2 方法

1.2.1 样品的前处理 将尿样彻底摇匀, 准确量取 2.0 mL 尿样于聚四氟乙烯消解内罐中, 加入 HNO_3 2 mL 盖上内盖, 将消化内罐放入消化外罐中, 按照第一阶段压力 5 kg/cm^2 、 120 s 第二阶段压力 10 kg/cm^2 、 180 s 的程序消解, 完毕后取出, 冷却后开罐。置于预处理加热仪 110°C 加热约 40 min 左右进行赶酸。完毕定容至 10.0 mL 比色管中, 制得样品消化液, 并用去离子水代替尿样按同样步骤制备空白溶液。样品溶液应无色透明。

1.2.2 还原溶液的配制 用 1.000 mL 烧杯称取 100 g 氯化亚锡固体, 再加入约 100 mL 盐酸, 置于电炉上加热, 待溶解完全后加入去离子水至 1.000 mL 此即为还原汞离子所需的 10% 氯化亚锡溶液。同时加入数粒纯锡, 以防止氧化。

1.2.3 汞标准系列制备 汞标准使用液 ($100 \mu\text{g/L}$) 以 0.5 g/L 重铬酸钾 硝酸溶液将汞标准溶液 GBW (E) 08617 ($1.000 \mu\text{g/mL}$) 逐级稀释至 $100 \mu\text{g/L}$ 即可。

吸取汞标准使用液 0.010 0.50 1.00 2.00 3.00 mL 于 100 mL 容量瓶中, 补加 $1+9$ 硝酸至刻度, 则汞标准系列的浓度为 0.010 0.50 1.00 2.00 $3.00 \mu\text{g/L}$ 。

1.2.4 仪器主要条件的设置 载气流量: 0.6 LPM 汞速: 5.0 mL/min 冲洗时间: 40 s 样品提取时间: 20 s 。

2 结果与分析

2.1 汞标准曲线

分别取汞标准系列 0.00 0.10 0.50 1.00 2.00 $3.00 \mu\text{g/L}$ 在选定的实验条件下进行测定, 测得其线性回归方程: $Y=5.710 \cdot 6^X-56.358$ 相关系数 $r=0.9999$ 可见, 标准曲线在 $0 \sim 5 \mu\text{g/L}$ 的范围内具有良好的线性。结果见表 1。

表 1 汞标准曲线

标准浓度 ($\mu\text{g/L}$)	0	0.1	0.5	1	2	3
响应值	-74	436	2860	5727	11348	17055

2.2 检出限

测定标准空白溶液 15 次, 以 $DL=3 \cdot s$ 进行计算, 其中 DL 为检出限, s 为 15 次测定的标准偏差, $s=0.0054$ 则测得的检出限为 $0.016 \mu\text{g/L}$ 。

2.3 准确度实验

2.3.1 标准物质比对 取标准物质貽贝 (GBW08571) 用

收稿日期: 2009-08-05

作者简介: 杨俊 (1976-), 男, 主管技师, 硕士, 主要从事食品、化妆品及生物材料中金属元素的分析。

微波消化方法进行处理,得到消化液进行测定。所测得的汞含量为 $0.064 \mu\text{g/g}$ [证书值 (0.067 ± 0.004) $\mu\text{g/g}$]。可见,标准物质测定值在标准值允许误差范围内。

2.3.2 加标回收实验 在样品中加入不同含量标准溶液,分别按前述方法测定样品本底和加标后样品,计算回收率:加标回收率(%) = (测得值 - 本底值) $\times 100$ / 加标量,再用回收率来分析方法的准确度。测定的回收率范围为 91% ~ 106%,满足测定要求。结果见表 2。

表 2 汞加标回收率

编号	本底值 (μg)	加标量 (μg)	加标测定结果 (μg)	回收率 (%)
1	0.22	0.10	0.30	94
2	0.23	0.10	0.35	106
3	0.25	0.20	0.42	93
4	0.27	0.20	0.43	91
5	0.30	0.40	0.68	97
6	0.29	0.40	0.66	96

2.4 精密度实验

连续测定某尿液样品 5 次,结果较为理想,见表 3。

表 3 精密度实验

	1	2	3	4	5
浓度 c ($\mu\text{g/L}$)	7.51	7.68	7.72	7.48	7.21

求得其标准差为 0.20,相对标准偏差为 2.7%,满足测定的要求。

3 讨论

本文采用微波消解技术制备样品待测液,以利曼公司冷原子吸收测汞仪进行检测,建立了适用于尿中痕量汞测定的方法。传统的消化方法存在较多缺点,湿法消化法需要耗用较长的时间,不但人为误差多,回收率低,重复性差,试剂用量大,而且劳动强度大,操作者极易受到酸及其他有害气体的污染;而微波消解法具有消化时间短(约 1 h),试剂用量少的优点,并以其密闭高效的消解方式保护了操作者的安全,最大程度地减少了待测元素的损失。

冷原子吸收法由于具有进样体积小、灵敏度高的特点而在国内外被广泛使用^[10-11]。但是由于汞元素具有比较强的吸附性,因此所用的玻璃仪器需要彻底浸泡,冲洗干净,从而避免“记忆效应”。尿样采集后,带回实验室最好立即测定,在不加任何保存剂的情况下,于 4℃的冰箱中存放 1 周。在称取样品的时候,应尽可能将样品送至试管的底部,从而保证酸能浸过样品,充分提取汞,如果不慎粘在管壁上,可通过低温加热的方法使粘附的尿样流入管底,以减少测定的误差。另外,微波加热是对试样进行有效地即时深层加热,并且样品是在有 多个大气压的密闭容器内进行,使消解时间大幅度地缩短,所以要控制好消解强度及时间^[12-13]。

为了保证实验具有良好的精密度和准确度,在仪器启动之前,应当检查各路管道是否正确连接,蠕动泵的压块是否压紧以确保管道中流液正常。同时,也要注意反应后的废液

能否正常排出。实验前最好对试剂做空白实验,检查试剂、实验用水是否符合要求。如果遇到试剂空白较高,要及时更换含汞试剂,降低空白值。实验过程中发现,常见的离子并不会干扰测定,而载气流量、温度、湿度等对测定干扰较大,尤其是当相对湿度大于 60% 时误差更为明显,所以应在相同条件下测定,最好能同批同时测定。实验中要严格控制实验室的环境条件,避免在受到汞蒸气污染的环境中进行测定。

由于苯、丙酮、汽油等有机溶剂在 253.7 nm 波长处有吸收,干扰测定。因此,实验室中应无干扰测定的有机溶剂蒸气。另外,本方法对于仪器的要求较高,需要拥有微波消化仪和测汞仪等精密仪器。

4 结论

应用微波消解处理生物材料样品可以确保样品消化过程中不会过量损失。冷原子吸收法测定尿液中的痕量汞,具有操作简便、检出限低、重现性好、线性关系好、回收率高等优点,适用于实际样品的测定。

参考文献:

- [1] 董玉香, 张慧敏, 茅建人, 等. DMA-80 对尿样中汞测定研究 [J]. 上海预防医学杂志, 2006, 18 (12): 600-601.
- [2] 胡广林, 李平. 高压密封消解-冷原子荧光光谱法测定中药材中痕量汞 [J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24 (1): 40-51.
- [3] 王萌, 王伟悦, 张芳, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定生物样品中无机汞和甲基汞 [J]. 分析化学, 2005, 33 (12): 1671-1675.
- [4] Zahair F, Riawi S, J Sterz J, et al. The beneficial effect of amalgam replacement on health [J]. Environ Toxicol Pharmacol 2005, 20: 351-360.
- [5] 宋新魁. 原子荧光法测定尿液中汞 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (5): 630-631.
- [6] 王继生, 王鹤群, 郑永军. 微波-CP-AES 法测定四种中药材中的微量元素 [J]. 济南大学学报, 2008, 22 (1): 59-62.
- [7] Omella Abollino, Agnese Giacomino, Mery Makandirio, et al. Determination of mercury in hair by square-wave anodic stripping voltammetry at a rotating gold disk electrode after microwave digestion [J]. Biological Trace Element Research 2005, 103 (3): 261-276.
- [8] Kuss H M. Applications of microwave digestion technique for elemental analyses [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 1992, 343: 788-793.
- [9] 杨凤华, 陈爱国. 微波消解-原子荧光光谱法测定生物样品中微量汞 [J]. 中国职业医学, 2007, 34 (4): 324-325.
- [10] 李琳, 王淑芳, 郑春贤. 海产品中汞的微波消解-冷原子吸收测定 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17 (9): 1615.
- [11] Dittert IM, Maranhao TA, Borges DLG, et al. Determination of mercury in biological samples by cold vapor atomic absorption spectrometry following cloud point extraction with salt induced phase separation [J]. Talanta 2007, 72: 1786-1790.
- [12] 李俊玲, 宋凤燕. 化妆品一次性微波消解及铅砷汞测定技术探讨 [J]. 预防医学情报杂志, 2008, 24 (2): 105-107.
- [13] 廖惠玲, 老倩群, 梁志华, 等. 压力蒸气对各类样品中总汞测定预处理探讨 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (11): 1319-1320.