

冷消解-原子荧光光谱法同时测定尿中的汞和砷

Simultaneous determination of arsenic and mercury in urine by cold digestion-atomic fluorescence spectrometry

杨福成，屈亚平，裴雯，龚进
(重庆市职业病防治院，重庆 400060)

摘要：采用冷消解样品预处理技术和原子荧光光谱法同时测定尿中汞、砷的含量。该方法汞和砷的线性范围分别为 0.0~7.5 μg/L 和 0.0~30.0 μg/L，检出限分别为 0.087 μg/L 和 0.48 μg/L，相对标准偏差分别为 2.44%~5.88%、3.32%~4.42%，回收率分别在 103.5%~114.0%和 96.7%~115.0%之间。

关键词：尿；冷消解；原子荧光光谱；汞；砷
中图分类号：R446.12 **文献标识码：**B
文章编号：1002-221X(2016)03-0226-02
DOI：10.13631/j.cnki.zggyyx.2016.03.025

近年来由于职业和误服等各种原因引起的汞、砷中毒时有发生。目前，汞和砷常见的分析方法主要有分光光度法、原子吸收法等，这些方法均存在操作复杂、分析时间长、灵敏度低，特别是样品处理繁琐且待测元素易损失等缺点^[1]。微波消解是一种崭新的样品预处理技术，已成功应用于多个领域^[2]，但该方法存在操作较复杂、需用微波消解仪等缺点。本文采用冷消解尿样方法同时测定尿中汞、砷，具有取样品量少、仪器及操作简单、时间短、试剂用量少、环境污染小、灵敏度和准确度高等优点。

1 材料与方法

1.1 仪器

AFS-230E 型双道原子荧光光度计，北京海光仪器公司；汞、砷编码空心阴极灯，北京有色金属研究总院。

1.2 试剂

硝酸、盐酸、硫酸均为优级纯；硼氢化钾、氢氧化钠、硫脲、抗坏血酸、高锰酸钾、盐酸羟胺均为分析纯；试验用水为去离子水（电阻为 18.24 MΩ）。混合还原剂（100 g/L 硫脲和 100 g/L 抗坏血酸）、10 g 硫脲加 80 ml 水，加热溶解，待冷却后加入 10 g 抗坏血酸，加水至 100 ml，储存在棕色瓶中，可保持 1 个月。20 g/L 硼氢化钾溶液：称取 2 g 氢氧化钠溶解于水中，加入 8 g 硼氢化钾，加水稀释至 400 ml。60 g/L 高锰酸钾溶液；200 g/L 盐酸羟胺溶液；载流液：5%（V/V）盐酸。汞、砷标准贮备液：汞 1 000 μg/ml（GBW08617）、砷 1 000 μg/ml（GBW08611）均为国家标准物质中心提供。汞、砷标准应用液：临用前将汞、砷标准贮备液分别用 5%（V/V）盐酸逐级稀释，最后稀释为含汞 50 μg/L、砷 200 μg/L 的混合标准应用液。

1.3 实验方法

收稿日期：2015-06-09；**修回日期：**2015-08-31
作者简介：杨福成（1965—），男，副主任技师，主要从事卫生理化检验工作。

1.3.1 试样预处理 准确吸取 1.0 ml 混匀尿样于 10 ml 具塞比色管中，分别加入浓硫酸 0.12 ml、高锰酸钾溶液 0.75 ml 混匀，置于 45℃ 水浴中 30 min 后，取出滴加盐酸羟胺溶液直至高锰酸钾溶液退尽，振摇，打开瓶塞，放置 5 min 后用 5%（V/V）盐酸定容至 9.0 ml，各加混合还原剂 1.0 ml，混匀。室温放置 30 min 后测定。同时做两个试剂空白。

1.3.2 汞、砷标准系列的配制 取 6 只 10 ml 具塞比色管，分别加入汞、砷混合标准应用液 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50 ml，用 5%（V/V）盐酸定容至 9.0 ml，各加混合还原剂 1.0 ml，混匀。室温放置 30 min 后测定。定容后汞（砷）标准系列分别为 0.00(0.00)、0.50(2.00)、1.00(4.00)、2.50(10.00)、5.00(20.00)、7.50(30.00) μg/L。

1.3.3 仪器工作参数（见表 1）

表 1 仪器工作参数

项目	仪器参数	项目	仪器参数
负高压（V）	270	载气流量（ml/min）	400
原子化器温度（℃）	200	屏蔽气流量（ml/min）	1000
原子化器高度（mm）	8	读数时间（s）	10
汞灯电流（mA）	30	延迟时间（s）	1
砷灯电流（mA）	60	重复次数	1
读取方式	Peak Area	采样及注入泵速（r/min）	100
测量方式	Std. Curve		

2 结果

2.1 仪器参数的选择

光电倍增管负高压和灯电流的增大均能增大荧光强度，但过高的负高压会产生较大的噪声，影响测定重现性；灯电流越大，灵敏度越高，灯电流增大会降低灯的使用寿命；通过实验本文选择负高压为 270 V，灯电流汞为 30 mA、砷为 60 mA 时，可以得到很好的线性及灵敏度。载气流量过大会稀释原子浓度，降低灵敏度；过小难以将气体混合物迅速带出；本文选用 400 ml/min 载气流速，1 000 ml/min 屏气流速。

2.2 盐酸浓度的选择

氢化物反应要有一定的酸度，当盐酸浓度 2%~20% 时，汞、砷的荧光强度变化不大；盐酸浓度 <2% 时，荧光强度显著降低；在 5% 盐酸介质中测定汞、砷混标系列线性良好。

2.3 硼氢化钾浓度的选择

实验发现，硼氢化钾浓度 <10 g/L 时，汞测定荧光强度高，而砷荧光强度较低，这主要由于汞只需要还原为气态，不需生成氢化物，而砷需生成气态氢化物才能被载气带入原子化器，而过高的硼氢化钾产生大量氢气，稀释了汞蒸气和氢化物浓度而使灵敏度下降。本文选择硼氢化钾 20 g/L 的浓

度,汞和砷均可达到满意结果。

2.4 方法的线性范围及检出限

本实验条件下线性范围:汞 0.00~7.50 μg/L,回归方程 $Y=297.7X+5.938$,相关系数 $r=0.9998$;砷 0.00~30.00 μg/L,回归方程 $Y=158.1X+36.5$,相关系数 $r=0.9993$ 。检出限:对试剂空白连续进行 11 次荧光强度测定,其检测限按 $DL=3SD/K$ 计算出汞、砷的检出限分别为 0.0087、0.048 μg/L;以 1.0 ml 样品消解定容至 10.0 ml,样品最低检出浓度为汞 0.087 μg/L,砷 0.48 μg/L。

2.5 精密度实验

分别对含汞和砷低、中、高 3 种浓度的尿样进行测定,每个浓度平行测定 6 次,计算精密度,结果见表 2。

表 2 样品精密度测试结果 (n=6)

元素	范围 (μg/L)	均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (RSD) (%)
Hg	0.32~0.38	0.34	0.02	5.88
	3.46~3.72	3.53	0.86	2.44
	6.35~6.81	6.63	0.28	4.26
As	3.12~3.26	3.21	0.14	4.42
	12.73~13.12	12.95	0.43	3.32
	26.48~27.56	26.72	1.17	4.38

2.6 回收率实验

应用本法对样品进行加标回收试验,在线性范围内,对同一样品加入低、中、高 3 种浓度的汞、砷标准溶液进行回收试验,结果见表 3。

表 3 样品加标回收试验

元素	本底值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测得值 (μg/L)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
Hg	1.24	0.5	1.81	114.0	108.7
		2.5	3.96	108.7	
		5.0	5.42	103.5	
As	4.25	2.0	6.18	96.7	104.7
		10.0	15.75	115.0	
		20.0	24.75	102.5	

2.7 质控物质测定

应用本方法测定了 ZK020-1、ZK020-2 冻干人尿汞质控物质和 ZK019-1、ZK019-2 冻干人尿砷质控物质,结果见表 4。

表 4 质控物质测定结果

元素	编号	标准标值	测定值
Hg	ZK020-1	35.7±2.5	36.2
	ZK020-2	49.0±4.2	50.3
As	ZK019-1	20.7±2.0	19.4
	ZK019-2	42.8±2.4	43.6

2.8 方法应用

采用本方法测定了汞、砷接触者尿样各 38 例,正常人群血样 17 例,测定结果与实际样品相符合。见表 5。

表 5 方法的应用

样品类别	例数	汞		砷	
		测定范围	测定均值	测定范围	测定均值
接触者	38	6.51~54.76	24.68	45.76~168.35	78.32
正常人群	17	0.23~7.14	3.36	1.78~38.23	6.76

3 小结

对于尿液样品的消解,大多采用常压下用酸湿式消解法,酸用量大,污染环境,费时费力,待测组分易被污染和损失。微波消解是近年来新出现的样品消解手段,该法操作较复杂,需用微波消解仪,消解后赶酸等。本文采用冷消解方法,1.0 ml 尿液最后消解液呈无色透明液体,方法具有操作简便、快速、灵敏、准确度和精密度高、元素损失少、无环境污染、无需消解仪器设备等优点,值得推广应用。

参考文献:

[1] 徐伯洪, 闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法 [M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003: 341-342.
[2] 李淑花, 王保成. 连续测定化妆品中微量汞、砷、铅的方法研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (4): 448-449.

磷化氢气体检测管的研制与评价

Development and evaluation of phosphine gas detection tube

冯斌, 邵华, 张志虎

(山东省职业卫生与职业病防治研究院, 山东 济南 250062)

摘要:当含有磷化氢的空气通过以硅胶为载体吸附氯化汞与甲基红的混合溶液制成的指示粉时,指示粉由粉红色变成白色,根据检测管中变色柱的长度,得出磷化氢的浓度,从而快速检测空气中磷化氢的浓度,据此研制出操作简单、携带方便、便于外出测定和大面积布点测定的磷化氢气体检

测管。本检测管集采样与分析为一体,可快速对空气中磷化氢气体进行定性和定量。磷化氢浓度与检测管着色长度在 0.1~10.0 ppm 范围内呈线性相关。

关键词: 磷化氢; 快速检测; 检测管

中图分类号: R134.4 **文献标识码:** B

文章编号: 1002-221X(2016)03-0227-03

DOI: 10.13631/j.cnki.zgggryx.2016.03.026

磷化氢是一种无色、剧毒、易燃气体,是重要的化工原

收稿日期: 2015-07-27; 修回日期: 2015-10-19
作者简介: 冯斌 (1973—), 男, 副研究员。
通讯作者: 邵华, E-mail: chinashaohua5888@163.com。