

直接测汞仪测定尿中的汞

龚燕, 凌霞

摘要: [目的] 建立尿中汞含量的直接测定方法。[方法] 采用 DMA80 直接测汞仪测定尿中汞含量并与冷原子吸收法进行比较。[结果] 该方法的线性范围为 2.00~40.00 μg/L, 线性方程 $\hat{y}=0.019x+0.006$, $r=0.999\ 5$, 检出限为 0.05 ng, 精密度试验相对标准偏差为 2.2%~8.7%, 加标回收率范围为 97.5%~102.6%。[结论] 该法与冷原子吸收分光光度法测定尿中汞含量结果相比较, 差异无统计学意义。

关键词: 汞; 测汞仪; 尿

Urine Mercury Determination by a Direct Analyzer GONG Yan, LING Xia (Wuxi Center for Disease Control and Prevention, Wuxi, Jiangsu 214023, China)

Abstract: [Objective] To verify a direct urine mercury determination method with a standard methodology. [Methods] A direct mercury analyzer (DMA80) was compared with a standard cold atomic absorption spectrophotometry in urine mercury determination. [Results] The linear range of the DMA80 method was 2.00-40.00 μg/L, the linear equation was $\hat{y}=0.019x+0.006$ ($r=0.999\ 5$), the detection limit was 0.05 ng, the relative standard deviations were 2.2%-8.7% and the recovery rates were 97.5%-102.6%. [Conclusion] In determine mercury in the same urine samples by the standard cold atomic absorption spectrophotometry and the direct analyzer, no significant difference is found. The direct analyzer could be applied in routine urine analysis.

Key Words: mercury; mercury analyzer; urine

汞是一种毒物, 进入人体后主要损害中枢神经系统和肾脏, 并可通过胎盘影响胎儿生长发育, 引起畸形、死胎、流产等。实验研究表明蓄积在体内的汞大部分由尿排出^[1-3], 所以尿汞是汞在人体内的生物检测指标。目前测定尿汞的常用方法有: 氢化物发生原子荧光法^[4-5]、冷原子吸收分光光度法^[6]、双硫腺分光光度法等^[7-8]。冷原子吸收分光光度法准确可靠、灵敏度高, 但是该法样品处理耗时较长, 使用的化学试剂较多。本研究拟建立尿中汞含量的直接测定方法, 现将结果报告如下。

1 材料与方法

1.1 仪器

DMA80 直接测汞仪(意大利麦尔斯通公司生产), 20~200 μL 的微量移液器(芬兰 BIOHIT 公司)。

1.2 试剂

汞标准物质(GBW08617)1 000 μg/mL, 临用前稀释为 0.1 μg/mL 和 0.4 μg/mL 的汞标准应用液; 浸泡液: 10%(体积分数)硝酸溶液; 汞保存液: 0.5 g/L 重铬酸钾, 以 5%(体积分数)的硝酸溶液配制; 实验用水均为超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

1.3 方法原理

汞直接经干燥、燃烧分解、催化、歧化反应后转化为元素汞, 以 O₂ 为载体, 将元素汞吹入汞检测器, 在 253.7 nm 波长处,

测定光密度值。

1.4 样品的采集、运输、保存

用 10% 硝酸浸泡过的具盖聚乙烯塑料瓶收集 1 次尿样约 50 mL, 迅速测量相对密度后置于 4℃ 冰箱中保存。

1.5 分析步骤

1.5.1 绘制标准曲线 仪器条件设置见表 1。按表 2 配制汞标准溶液, 取相对量于进样舟中。以汞的含量为横坐标, 光密度值为纵坐标, 绘制标准曲线。

表 1 仪器条件

	温度(℃)	时间(s)	载气流(mL/min)
干燥	300	60	200
分解	850	180	200
等待	0	60	200
歧化	900	12	200
记录	0	30	200

表 2 汞标准系列的配制

项目	标准系列号							
	0	1	2	3	4	5	6	7
0.1 μg/mL 汞标准应用液(μL)	0	20	40	60	80	100	0	0
0.4 μg/mL 汞标准应用液(μL)	0	0	0	0	0	0	50	100
超纯水(μL)	100	80	60	40	20	0	50	0
汞含量(ng)	0	2	4	6	8	10	20	40

[作者简介] 龚燕(1983—), 女, 学士, 检验技师; 研究方向: 理化检验;
E-mail: gongyan_2002@163.com

[作者单位] 无锡市疾病预防控制中心, 江苏 无锡 214023

1.5.2 样品测定 用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白(超纯水)。测得的样品吸光度值减去空白以后,由标准曲线计算得汞含量(ng)。

1.5.3 计算 $C=m/V \times k$, 式中 C ——尿中汞的浓度(mg/L); m ——测得样品中汞的含量(ng); V ——分析时所取尿样的体积(μL); k ——尿样换算成标准比重下的浓度校正系数。

2 结果

2.1 测定方式和取样量的选择

该仪器有多样连续测定与单个测定两种方式。因为汞极其容易挥发在空气中,也容易受到污染,所以一般采用单个测定方式,可以重复测定空白,进行质量控制,以便消除因进样舟的记忆效应。样品取样量一般为 100 μL 左右。取样量过多,容易加剧样品中的汞对催化管、齐化管的毒害作用,缩短其使用寿命;取样量过少,会引起测量误差加大。

2.2 标准曲线的范围、检出限及测量范围

对汞标准系列,得到标准曲线的回归方程 $\hat{y}=0.019x+0.006$, $r=0.9995$ 。测定空白值 25 次,以 3 倍空白标准差为方法的检出限,即 0.05 ng,按取 0.1 mL 尿样计,本方法的最低检出浓度为 0.50 $\mu\text{g/L}$,测量范围为 2.00~40.00 $\mu\text{g/L}$ 。光密度与浓度呈良好线性关系。

2.3 准确度实验

2.3.1 冻干人尿汞成分分析质量控制物质测定 对冻干人尿汞成分分析质量控制物质(ZK020-1)进行测定,证书所示标准值为 $(35.6 \pm 2.5) \mu\text{g/L}$,实际测定值为 36.2 $\mu\text{g/L}$,结果符合要求。

2.3.2 回收率实验 在已知浓度的尿样中分别加入 1.00、5.00、10.00、20.00 ng 的汞进行回收实验,回收率为 97.5%~102.6%,见表 3。

表 3 回收率试验

样品中汞含量 (ng)	加入汞含量 (ng)	测得汞含量 (ng)	回收率 (%)	回收率均值 (%)
2.40	1.00	3.32	97.6	99.0
2.36	5.00	7.55	102.6	
2.38	10.00	12.07	97.5	
2.39	20.00	22.02	98.3	

2.4 精密度实验

取 4 份浓度不同的尿样测定其汞的含量,每份分别平行测定 10 次,测得相对标准偏差为 2.2%~8.7%,见表 4。

2.5 直接测定法与冷原子吸收分光光度法的比对实验

用上述两种方法分别测定尿样中汞含量,各平行测定

10 次,经 t 检验,两种方法的测定结果差异无统计学意义($P>0.05$),见表 5。

表 4 精密度实验结果($n=10$)

序号	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g/L}$)	相对标准偏差(%)
1	3.78 ± 0.13	3.4
2	1.61 ± 0.14	8.7
3	5.78 ± 0.13	2.2
4	7.46 ± 0.25	3.4

表 5 直接测定法与冷原子吸收分光光度法测定尿汞的结果

方法	测定次数	范围($\mu\text{g/L}$)	$\bar{x} \pm s$ ($\mu\text{g/L}$)	t	P
直接法	10	3.7~4.0	3.74 ± 0.135	1.045	>0.05
冷原子吸收分光光度法	10	2.9~4.1	3.51 ± 0.430		

3 讨论

本研究建立了尿汞的直接测定法,线性范围、精密度、准确度和重复性等均能满足方法要求,与冷原子吸收分光光度法比较,两种方法测定结果差异无统计学意义。DMA80 直接测汞仪测定尿中汞含量,方法灵敏,操作简便,准确度高,适合生物检测指标尿汞的测定。

参考文献:

- [1] 金泰虞,孙贵范.职业卫生与职业医学[M].6版.北京:人民卫生出版社,2007:87-89.
- [2] 汤俊豪,黄曙海,葛宪民,等.一起口腔科门诊医师职业性汞中毒原因调查[J].广西医学,2004,26(6):883-884.
- [3] 冯华,王英杰,廖瑞庆.亚急性汞中毒患者肾功能早期损伤指标与驱汞治疗效果分析[J].广西医学,2008,30(11):1696-1697.
- [4] 王化杰,胡尚伟,李杰,等.汞、硒的氢化物发生原子光谱分析方法研究[J].西南大学学报:自然科学版,2008,30(5):23-26.
- [5] 蒋合举,轩辉,丁文燮.氢化物发生-原子荧光光度法测定尿中汞[J].医药论坛杂志,2007,28(13):111.
- [6] 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,2003:328-334.
- [7] 梁丽娜,江桂斌.高效液相色谱及其联用技术在汞形态分析中的应用[J].分析科学学报,2002,18(4):338-343.
- [8] 袁倬斌,朱敏.汞的形态分析研究进展[J].岩矿测试,1999,18(2):150-156.

(收稿日期:2010-07-27)

(英文编审:金克峙;编辑:王晓宇;校对:张晶)