

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 338—2025

代替 WS/T 25—1996、WS/T 27—1996

尿中汞测定标准 冷原子吸收光谱法

Determination standard of mercury in urine—
Cold atomic absorption spectrometric method

2025-09-04 发布

2026-02-01 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会 发布

前 言

本标准为您推荐性标准。

本标准代替WS/T 25—1996《尿中汞的冷原子吸收光谱测定方法（一）碱性氯化亚锡还原法》和WS/T 27—1996《尿中有机（甲基）汞、无机汞和总汞的分别测定方法 选择性还原-冷原子吸收光谱法》。与WS/T 25—1996和WS/T 27—1996相比，除编辑性改动外，主要技术变化如下：

——将WS/T 25和WS/T 27合并为选择性还原冷原子吸收光谱法（见第4章，1996年版WS/T 25和WS/T 27）

——增加了直接测定冷原子吸收光谱法（见第5章）；

——删除了有机汞标准溶液的配制（见1996年版WS/T 27的4.12）；

——更改了选择性还原标准曲线配制方法（见4.5.1，1996年版WS/T 27的6.3）；

——更改了样品保存溶液（见4.4.3，1996年版WS/T 25第5章和WS/T 27的第5章）；

——更改了样品测定条件（见4.5.2，1996年版WS/T 27的6.4）。

本标准由国家卫生健康标准委员会职业健康标准专业委员会负责技术审查和技术咨询，由中国疾病预防控制中心负责协调性和格式审查，由国家卫生健康委职业健康司负责业务管理、法规司负责统筹管理。

本标准起草单位：广东省职业病防治院、深圳市宝安区疾病预防控制中心、贵州省第三人民医院（贵州省职业病防治院）、广州市职业病防治院、武汉市职业病防治院。

本标准主要起草人：吴邦华、张爱华、董明、孙毅、马安萍、刘祖强、李佐祥、周丽屏、江金凤、尹江伟。

本标准所替代标准的历次版本发布情况为：

——1996年首次发布为WS/T 25—1996和WS/T 27—1996；

——本次为第一次修订。

尿中汞测定标准 冷原子吸收光谱法

1 范围

本标准规定了测定尿中汞的冷原子吸收光谱法。
本标准适用于职业接触汞人员尿中汞浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GBZ/T 224 职业卫生名词术语
GBZ/T 295 职业人群生物监测方法 总则

3 术语和定义

GBZ/T 224和GBZ/T 295界定的术语和定义适用于本标准。

4 选择性还原冷原子吸收光谱法

4.1 原理

尿样在强碱性和高浓度镉离子条件下，尿中无机汞和有机汞均被氯化亚锡还原成单质汞蒸气；而在强碱性和不加镉离子条件下，只有无机汞被氯化亚锡还原成单质汞蒸气；选择性还原生成的单质汞蒸气用冷原子吸收光谱法测定，采用外标标准曲线法定量；尿中总汞测定浓度减去尿中无机汞测定浓度即为尿中有机汞的浓度。

4.2 仪器

- 4.2.1 缓冲瓶。
- 4.2.2 汞蒸气发生瓶。
- 4.2.3 容量瓶：50 mL，100 mL。
- 4.2.4 具塞比色管：10 mL。
- 4.2.5 恒温水浴箱：室温~100 °C，控温精度：±1 °C。
- 4.2.6 具塞聚乙烯塑料瓶或试管：50 mL。
- 4.2.7 冷原子吸收光谱仪（测汞仪），波长 253.7 nm，载气流量 1.0 L/min~2.0 L/min。

4.3 试剂

- 4.3.1 实验用水：去离子水，电阻率≥18.2 MΩ·cm。
- 4.3.2 盐酸（HCl）： $\rho_{20}=1.19$ g/mL，优级纯。
- 4.3.3 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。
- 4.3.4 磷酸三丁酯（C₁₂H₂₇PO₄）：抗泡剂，分析纯。
- 4.3.5 DL-半胱氨酸（C₃H₇NO₂S）：优级纯。

- 4.3.6 氯化亚锡 (SnCl_2): 优级纯。
- 4.3.7 锡粒 (Sn): 分析纯。
- 4.3.8 硫酸镉 (CdSO_4): 优级纯。
- 4.3.9 氢氧化钠溶液: 称取 50 g 氢氧化钠, 加去离子水溶解后定容至 100 mL, 配制成浓度为 500 g/L 的氢氧化钠溶液。
- 4.3.10 DL-半胱氨酸溶液: 称取 1 g DL-半胱氨酸, 加入 5 mL 去离子水和 1 mL 盐酸, 溶解后加去离子水至 100 mL, 配制成浓度为 10 g/L 的 DL-半胱氨酸溶液。
- 4.3.11 汞保存液: 将 DL-半胱氨酸溶液用去离子水稀释成浓度为 0.5 g/L 的汞保存液。
- 4.3.12 氯化亚锡溶液: 称取 50 g 氯化亚锡, 加入 15 mL 盐酸, 加热助溶后, 加去离子水至 50 mL, 配制成浓度为 1000 g/L 的氯化亚锡溶液, 加入数粒锡粒, 4 °C 条件下保存。
- 4.3.13 硫酸镉溶液: 称取 5 g 硫酸镉, 加去离子水溶解后定容至 50 mL, 配制成浓度为 100 g/L 的硫酸镉溶液。
- 4.3.14 总汞还原剂: 临用前将氯化亚锡溶液和硫酸镉溶液等体积混合。
- 4.3.15 无机汞还原剂: 临用前将氯化亚锡溶液和去离子水等体积混合。
- 4.3.16 汞标准溶液: 汞的单元素标准溶液。
- 4.3.17 汞标准应用液: 临用前用汞保存液将汞的单元素标准溶液稀释成浓度为 0.500 $\mu\text{g/mL}$ 的标准应用液。

4.4 样品的采集、运输和保存

- 4.4.1 样品的采集: 依据 GBZ/T 295 的要求采集 50 mL 尿样, 分出 5 mL 用于测定尿肌酐, 其余尿样按 1% 的体积比例加入 DL-半胱氨酸溶液。
- 4.4.2 样品空白的采集: 用具塞聚乙烯塑料瓶采集去离子水作为样品空白。
- 4.4.3 样品的运输和保存: 将采集后的样品和样品空白置于清洁容器中冷藏运输, 样品置于 4 °C 条件下可稳定保存 14 d。

4.5 分析步骤

- 4.5.1 标准系列溶液的配制与测定: 取 6 支 10 mL 具塞比色管, 分别准确量取不同体积汞标准应用液, 各加入 0.5 mL DL-半胱氨酸溶液和 2.0 mL 氢氧化钠溶液, 用去离子水定容至刻度, 配制成浓度为 0.0 $\mu\text{g/L}$ ~25.0 $\mu\text{g/L}$ 的汞标准系列溶液。将汞标准系列溶液和汞蒸气发生瓶置于 60 °C 恒温水浴箱中水浴 30 min, 依次将 10.0 mL 标准系列溶液分别全部转入汞蒸气发生瓶中, 各加 1 滴磷酸三丁酯和 1.0 mL 无机汞还原剂, 立即盖紧汞蒸气发生瓶瓶盖, 参照仪器测定条件用冷原子吸收光谱仪进行检测。以测得的汞吸光度值与汞的浓度 ($\mu\text{g/L}$) 计算线性回归方程。
- 4.5.2 样品处理与测定: 将尿样和样品空白从冰箱中取出, 放置至室温后, 充分摇匀。取 2 支 10 mL 比色管, 准确量取 2.00 mL 尿样或样品空白置于比色管中, 再分别加入 0.5 mL DL-半胱氨酸溶液和 2.0 mL 氢氧化钠溶液, 用去离子水定容至刻度, 混匀。将样品溶液、样品空白溶液和汞蒸气发生瓶置于 60 °C 恒温水浴箱中水浴 30 min, 再将尿样、样品空白分别全部转入汞蒸气发生瓶中待测。
- 4.5.2.1 总汞的测定: 向汞蒸气发生瓶中分别加 1 滴磷酸三丁酯和 1.0 mL 总汞还原剂, 立即盖紧汞蒸气发生瓶瓶盖, 用测定标准系列溶液的仪器条件进行检测。测得样品溶液和样品空白溶液的吸光度值后, 由回归方程得样品溶液中总汞的浓度 ($\mu\text{g/L}$)。
- 4.5.2.2 无机汞的测定: 向汞蒸气发生瓶中加 1 滴磷酸三丁酯和 1.0 mL 无机汞还原剂, 立即盖紧汞蒸气发生瓶瓶盖, 用测定标准系列溶液的仪器条件进行检测。测得样品溶液和样品空白溶液的吸光度值后, 由回归方程得样品溶液中无机汞的浓度 ($\mu\text{g/L}$)。
- 4.5.2.3 若样品溶液中汞的浓度超过测定范围, 需要重新取尿样用去离子水进行稀释后, 再准确量取 2.00 mL 稀释后的样品测定, 计算时乘以稀释系数。

4.5.3 质量控制：检测过程质量控制应按照 GBZ/T 295 的要求进行。

4.6 计算

4.6.1 按式（1）计算尿液样品中总汞的浓度：

$$\rho_1 = \rho_0 \times 5 \times f \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

ρ_1 ——尿液样品中总汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——测得定容10 mL样品溶液中总汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

5——取2 mL尿样定容到10 mL比色管中尿样的稀释系数；

f ——尿样超过测定范围取原尿样稀释后检测的稀释系数。

4.6.2 按式（2）计算尿液样品中无机汞的浓度：

$$\rho_2 = \rho_0 \times 5 \times f \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中：

ρ_2 ——尿液样品中无机汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_0 ——测得定容10 mL样品溶液中无机汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

5——取2 mL尿样定容到10 mL比色管中尿样的稀释系数；

f ——尿样超过测定范围时取原尿样稀释后检测的稀释系数。

4.6.3 按式（3）计算尿液样品中有机汞的浓度：

$$\rho_3 = \rho_1 - \rho_2 \cdots \cdots \cdots (3)$$

式中：

ρ_3 ——尿液样品中有机汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_1 ——尿液样品中总汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

ρ_2 ——尿液样品中无机汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

4.6.4 按式（4）计算尿总汞、无机汞和有机汞的肌酐校正结果：

$$\rho = \frac{\rho_i}{Cr} \cdots \cdots \cdots (4)$$

式中：

ρ ——尿液样品中总汞、无机汞、有机汞浓度，单位为微克每克肌酐（ $\mu\text{g/g Cr}$ ）；

ρ_i ——尿液样品中总汞、无机汞、有机汞浓度，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

Cr ——尿液样品中肌酐的浓度，单位为克每升（ g/L ）。

4.7 说明

4.7.1 本方法尿中总汞的检出限为 0.7 $\mu\text{g/L}$ ，定量下限为 2.5 $\mu\text{g/L}$ （以取尿液样品 2.00 mL 计），定量测定范围为 2.50 $\mu\text{g/L}$ ~125 $\mu\text{g/L}$ ；方法精密度为 1.1%~2.2%，加标回收率为 98.7%~100.2%（加标浓度为 10.8 $\mu\text{g/L}$ ~83.5 $\mu\text{g/L}$ ， $n=6$ ）。

4.7.2 本方法尿中无机汞的检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ，定量下限为 1.6 $\mu\text{g/L}$ （以取尿液样品 2.00 mL 计），定量测定范围为 1.60 $\mu\text{g/L}$ ~125 $\mu\text{g/L}$ ；方法精密度为 1.4%~2.9%，加标回收率为 100.4%~104.2%（加标浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~100.0 $\mu\text{g/L}$ ， $n=6$ ）。

4.7.3 本方法尿中有机汞的检出限为 1.5 $\mu\text{g/L}$ ，定量下限为 4.9 $\mu\text{g/L}$ （以取尿液样品 2.00 mL 计），定量测定范围为 4.9 $\mu\text{g/L}$ ~125 $\mu\text{g/L}$ ；方法精密密度为 1.4%~5.5%，加标回收率为 91.3%~100.0%（加标浓度为 5.8 $\mu\text{g/L}$ ~104.0 $\mu\text{g/L}$ ， $n=6$ ）。

4.7.4 选择还原反应温度对响应值有明显的影响，测定时，标准系列溶液与样品溶液须放置在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴箱中水浴 30 min，保证在同一反应温度下进行测定。

4.7.5 测定前应检查汞蒸气发生瓶的气密性，在汞蒸气发生瓶中加入 10 mL 去离子水，在测汞仪出气口连接出气管并置于装有水的烧杯中，打开测汞仪的抽气泵，用手指堵住汞蒸气发生瓶上的进气口，观察测汞仪出气口的烧杯中是否有气泡产生，若未出现气泡即为气密性良好。

4.7.6 汞蒸气发生瓶反应时会产生较多水蒸气，应在汞蒸气发生瓶和冷原子吸收测汞仪之间串联缓冲瓶，以除去水蒸气的干扰。

4.7.7 检测后的样品含有较高浓度的镉元素，应对废液进行回收和处理后再排放。

4.7.8 样品处理时，加入 DL-半胱氨酸溶液后，会出现少量沉淀，测定前应充分摇匀。

5 直接测定冷原子吸收光谱法

5.1 原理

尿样干燥后，无机汞和有机汞在氧气和汞还原管作用下被还原为单质汞蒸气并由金汞齐化管收集，金汞齐化管通过快速加热释放出单质汞蒸气，释放出的单质汞蒸气用冷原子吸收光谱仪测定，外标标准曲线法定量。

5.2 仪器

5.2.1 具塞聚乙烯塑料瓶或试管：50 mL。

5.2.2 容量瓶：50 mL。

5.2.3 移液器：100 μL 。

5.2.4 冷原子吸收光谱仪（金汞齐测汞仪）：波长 253.7 nm。

仪器参考操作条件：

1) 干燥：200 $^{\circ}\text{C}$ ，2 min，1.5 min 匀速升温至 650 $^{\circ}\text{C}$ ；

2) 灰化：650 $^{\circ}\text{C}$ ，2 min；

3) 还原：650 $^{\circ}\text{C}$ ；

4) 金汞齐吸收：170 $^{\circ}\text{C}$ ；

5) 金汞齐释放：900 $^{\circ}\text{C}$ ，30 s。

5.3 试剂

5.3.1 实验用水：去离子水，电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

5.3.2 DL-半胱氨酸（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ）：优级纯。

5.3.3 DL-半胱氨酸溶液：称取 1 g DL-半胱氨酸，加入 5 mL 去离子水和 1 mL 盐酸，溶解后加去离子水至 100 mL，配制成浓度为 10 g/L 的 DL-半胱氨酸溶液。

5.3.4 汞保存液：将 DL-半胱氨酸溶液用去离子水稀释至浓度为 0.5 g/L 的汞保存液。

5.3.5 汞标准溶液：汞的单元素标准溶液。

5.3.6 汞标准应用液：临用前用汞保存液将汞标准溶液稀释成浓度为 0.500 $\mu\text{g/mL}$ 标准应用液。

5.4 样品的采集、运输和保存

5.4.1 样品的采集：依据 GBZ/T 295 的要求采集 50 mL 尿样，分出 5 mL 用于测定尿肌酐，其余尿样按 1% 的体积比例加入 DL-半胱氨酸溶液。

5.4.2 样品空白的采集：用具塞聚乙烯塑料瓶采集去离子水作为样品空白。

5.4.3 样品的运输和保存：将采集后的样品和样品空白置于清洁容器中冷藏运输，尿样置于 4 ℃ 条件下可稳定保存 14 d。

5.5 分析步骤

5.5.1 标准系列溶液的配制与测定：取 5 支容量瓶，用去离子水配制总汞浓度为 0.0 μg/L~100 μg/L 的标准系列溶液。分别吸取 100.0 μL 置于进样舟中测定，参照仪器测定条件，以吸光度值对总汞浓度（μg/L）计算线性回归方程。

5.5.2 样品处理与测定：将尿样和样品空白从冰箱中取出，放置至室温。摇匀后，准确吸取 100.0 μL 置于进样舟中，用测定标准系列溶液的仪器操作条件测定尿样和样品空白，尿样吸光度值减去样品空白的吸光度值后，由回归方程计算尿样中总汞的浓度（μg/L）。若尿样中汞的浓度超过测定范围，需要将尿样用去离子水进行稀释，再准确量取 100 μL 稀释后样品测定，计算时乘以稀释系数。

5.5.3 质量控制：检测过程质量控制应按照 GBZ/T 295 的要求进行。

5.6 计算

5.6.1 按式（5）计算尿液样品中总汞的浓度：

$$\rho = \rho_1 \times f \cdots \cdots \cdots (5)$$

式中：

ρ ——尿液样品中总汞浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_1 ——测得尿液样品中总汞浓度，单位为微克每升（μg/L）；

f ——稀释系数。

5.6.2 按式（6）尿总汞的肌酐校正结果：

$$\rho = \frac{\rho_i}{Cr} \cdots \cdots \cdots (6)$$

式中：

ρ ——尿液样品中总汞浓度，单位为微克每克肌酐（μg/g Cr）；

ρ_i ——尿液样品中总汞浓度，单位为微克每升（μg/L）；

Cr ——尿液样品中肌酐浓度，单位为克每升（g/L）。

5.7 说明

本方法检出限为 0.5 μg/L，定量下限为 1.6 μg/L（以取尿液样品 100 μL 计），定量测定范围为 1.60 μg/L~100 μg/L；方法精密度范围为 1.5%~3.6%，加标回收率范围为 91.6%~99.9%（加标浓度为 10.0 μg/L~70.0 μg/L， $n=6$ ）。