

## 尿中總汞冷蒸氣-原子吸收光譜法<sup>(1)</sup>

方法編號：BM005	
有害物中文名稱：汞	有害物英文名稱：Mercury
空氣中容許濃度：汞蒸氣 0.05 mg/m <sup>3</sup> 有機汞 0.01 mg/m <sup>3</sup>	化學文摘社登記號碼：7439-97-6
元素符號：Hg	原子量：200.59
標的物中文名稱：尿中汞	標的物英文名稱：Mercury in Urine
參考指標值：見附註(2)	化學文摘社登記號碼：無
<b>生物檢體採樣</b>	<b>分析方法</b>
檢體樣本：尿液 採集時機：見附註(2) 採集頻率：見附註(2) 採集器：200 mL 廣口塑膠瓶 採集量：100~150 mL 樣品保存劑：硝酸 樣本運送：維持 4 以下 樣品穩定性：7 天 (4 ) 56 天 (-20 )	分析儀器：CV-AAS 冷蒸氣-原子吸收光譜儀 待測物：汞  標準樣品：待測物溶於 3% 鹽酸溶液 還原劑：硼氫化鈉、氯化亞錫 樣品注入量：500 μL (使用 FIAS) 波長：253.7 nm
<b>精密度與準確度</b>	<b>檢量線</b>
測試範圍：2.0 ~ 10.0 μg/L 精密度：7.5% 準確度：見附註(3)	檢量線範圍：1.0 ~ 6.0 μg/L 方法偵測極限：0.6 μg/L 線性相關係數：0.999 迴歸方程式：slope= 0.0107
<b>干擾：</b> (1)以 3% 鹽酸稀釋 10 倍以去除尿液基質的干擾。(2)冷蒸氣產生裝置須搭配除水蒸氣設備以防止水蒸氣的干擾。(3)避免硼氫化鈉與氯化亞錫還原劑殘留而相互干擾，測定完畢後以 3% HCl 流洗冷蒸氣產生器 15 分鐘以上。理想上建議無機汞與總汞之測定使用個別的冷蒸氣產生配件。	
<b>附註：</b> (1)根據勞工安全衛生研究所編號 IOSH87-A104 研究計畫成果訂定。(2)spot urine-根據美國 ACGIH 建議於值班前採集(尿中無機汞 BEI 值為 35 μg/g Crn)，根據勞工安全衛生研究所編號 IOSH87-A104 研究建議於下班前採集，再測量尿液 Creatinine 做校正。如採集 24 小時尿液則無需再測量尿液 Creatinine 做校正。(4)利用 NIST 與 BIO-RAD 參考標準品測試之結果，high level (~120 μg/L): RE% 1.5%，low level (~45 μg/L): RE% 8.1%。	

## 1. 試劑

- 1.1. 汞原子吸收分析標準溶液， $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in 1%  $\text{HNO}_3$ ，分析級。
- 1.2. 濃硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )，65%，分析級。
- 1.3. 濃鹽酸 ( $\text{HCl}$ )，37%，分析級。
- 1.4. 氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ )，分析級。
- 1.5. 硼氫化鈉 ( $\text{NaBH}_4$ )，分析級。
- 1.6. 氯化亞錫 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，分析級。
- 1.7. 高純氮：99.99%。
- 1.8. 18M  $\Omega\text{-cm}$  去離子水。
- 1.9. 稀釋溶液 3% (v/v)  $\text{HCl}$ ：取 1-L 定量瓶裝入一半的去離子水再加入 30 mL 65% 濃鹽酸，以去離子水稀釋至刻度。
- 1.10. 稀釋溶液 0.05%  $\text{NaOH}$ ：取 1-L 定量瓶裝入約 0.5g 氫氧化鈉再以去離子水稀釋至刻度。
- 1.11. 總汞分析還原劑 0.2%  $\text{NaBH}_4$ ：取 500-mL 定量瓶裝入約 1g 硼氫化鈉再以 0.05%  $\text{NaOH}$  稀釋至刻度。

## 2. 設備

- 2.1. 檢體採集器：200mL 廣口塑膠瓶。
- 2.2. 檢體運送：攜帶式冰箱、冰寶六個以上或乾冰二公斤以上，以能維持冰箱溫度  $4^\circ\text{C}$  以下為原則。
- 2.3. 10, 100, 500, 1000 mL 定量瓶。
- 2.4. 1, 10 mL 定量吸管。  
[註]塑膠廣口瓶及玻璃器皿皆經 1:1 硝酸浸泡 24 小時以上，再以去離子水清洗後，晾乾備用。
- 2.5. 原子吸收光譜儀：採用搭配冷蒸氣產生裝置(cold-vapor generator)之原子吸收光譜儀。
- 2.6. 汞中空陰極管 (hallow cathode lamp, HCL) 或汞無電極放電燈管(electrodeless discharge lamp, EDL)。

- 2.7 轉動混合器(shaker)。
- 2.8 離心機(centrifuger)。

### 3. 檢體採集、運送及儲存

- 3.1.接受檢體採集人員需事前換下工作服並洗淨雙手，直接將尿液收集於 200mL 廣口塑膠瓶中，每一樣品應至少收集 50mL。將採集瓶交於採集人員，加上封蓋及貼上樣品標籤。
- 3.2.運送(溫度維持 4℃ 以下)：若使用冰寶，先於攜帶式冰箱底層排放一層冰寶而樣品應置於冰寶夾層中。若使用乾冰，採樣前將整塊乾冰以牛皮紙或舊報紙包上數層，再放於攜帶式冰箱帶至採集現場。樣品收集後，將乾冰擊成五公分直徑大小碎塊。先於攜帶式冰箱底層鋪放一層乾冰而樣品應置於乾冰夾層中。樣品應由專人儘快送至分析實驗室儲存。  
[註]處置乾冰時，應戴棉質厚手套，以免凍傷。
- 3.3.儲存：在 100mL 尿液中加入 0.35mL 65% 濃硝酸，使 pH 值維持在 2~3，酸化後的尿液在 4℃ 下可保存 7 天，在 -20℃ 冷凍櫃中，樣品可維持 56 天。
- 3.4.尿液收集的時數，一般分為收集 24 小時尿液及 spot urine 二類，若是採用後者，則須再測量尿液比重或 Creatinine，以作為個體腎臟功能校正的參數。

### 4. 檢量線與品管樣品

#### 4.1.檢量線樣品

- 4.1.1.以 1 mL 定量吸管取 1000  $\mu$ g/mL 標準溶液於 100mL 定量瓶，以 3% HCl 溶液稀釋至刻度線配成 10  $\mu$ g/mL 的儲備溶液(A)。以不同廠牌標準溶液、定量吸管與定量瓶重複步驟 4.1.1 製備儲備溶液(B)。儲備溶液儲存於 100mL 的玻璃瓶中，每週更新。
- 4.1.2.檢量線標準溶液需由兩個不同之儲備溶液配製六點，一、三、五點來自儲備溶液(A)，而二、四、六點來自儲備溶液(B)，最低(第一點)與最高(第六點)濃度需製備三重樣品；且其分析變異係數(CV)，最低濃度者需小於 20%，

而最高濃度者需小於 10%。

4.1.3.加已知量的儲備溶液於 10mL 定量瓶中，再以 3% HCl 溶液稀釋至刻度。檢量線濃度範圍約為 1.0 - 6.0  $\mu\text{g/L}$ 。檢量線溶液需每日配製。

4.1.4.以原子吸收光譜中吸光度（使用連續汞蒸氣產生器時）或吸光度積分面積(使用FIAS 汞蒸氣產生器時)對待測物的濃度繪製檢量線。查核檢量線之線性相關係數及靈敏度。

#### 4.2. 品管樣品

4.2.1.每隔 10 個樣品，測試一次檢量線標準品，以檢查儀器的狀況是否穩定。

4.2.2.每 10 個樣品，至少測試一次添加樣品(spiked sample)，以檢查回收率。

### 5. 樣品前準備

5.1.儲存於冰箱之檢體，在分析的前一天，必須取出讓其回溫至室溫，再以 3% 鹽酸溶液樣品稀釋十倍。

5.2.取 5 位沒有汞職業暴露個人尿液，等量混合再以 3% 鹽酸溶液樣品稀釋十倍，作為空白樣品。

### 6. 儀器分析

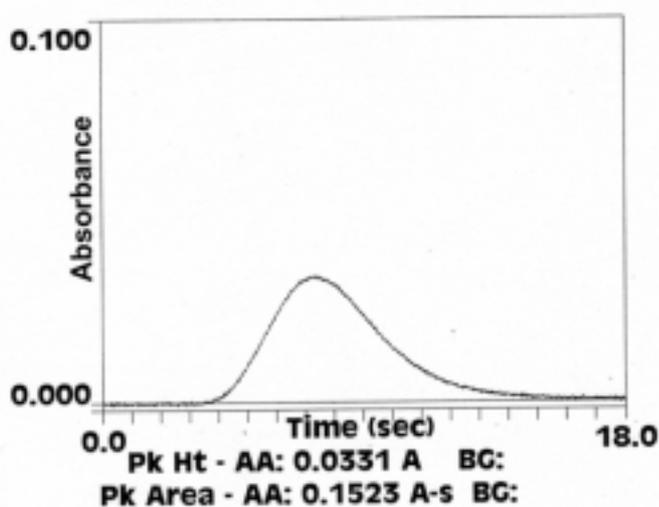
#### 6.1.儀器分析條件

	條 件
儀 器	冷蒸氣產生 - 原子吸收光譜儀
偵測波長	253.7 nm
光柵( slit )	0.7 nm (或依儀器手冊設定)
燈 管	HCL 或 EDL
燈管電流	210 mA (EDL)或依儀器手冊設定
Carrier gas	高純氮，100 mL/min 或依儀器手冊設定
樣品槽溫度	100
FIAS 設定	( 僅供使用 FIAS 冷蒸氣產生器參考 )
Sample volume	500 $\mu\text{L}$ sample loop
Diluent	3% HCl
Program	

Prefill	10 sec
Step 1	10 sec
Step 2	15 sec (Read)
Pump1	120 rpm
Pump2	120 rpm

註：以 Perkin-Elmer 5100PC/FIAS-400 為例，如使用其它廠牌同級儀器時分析條件需另訂之。

## 6.2.原子吸收光譜(使用 FIAS 冷蒸氣產生器)



- 註：分析物為 6  $\mu\text{g/L}$  Hg standard solution in 3% HCl

6.3.以電子積分器或其他適當之面積方法計算吸光度積分面積。

6.4.如果樣品的吸光度，大於儀器測定的線性範圍，需以 3% HCl 稀釋之並重新測定，計算濃度時，需乘以稀釋倍數。

## 7. 計算

依據測量所得的吸收值，以檢量線計算出相對應的濃度，樣品濃度  $C_s$ ，空白樣品濃度  $C_b$ ，並依下式計算尿液中汞濃度  $C_{\text{Hg/U}}$ 。

$$C_{\text{Hg/U}} = (C_s - C_b)f$$

單位： $\mu\text{g/L}$  表示

$C_s$ : 樣品濃度( $\mu\text{g/L}$ )

$C_b$ : 空白樣品濃度( $\mu\text{g/L}$ )

f: 稀釋比例(為前處理時 10 倍稀釋與步驟 6.4 中稀釋倍數的相乘)

積)

Spot urine creatinine 校正

$$C_{\text{Hg/Cr}}(\mu\text{g/g creatinine}) = C_{\text{Hg/U}}(\mu\text{g/L}) / C_{\text{Cr/U}}(\text{g/L})$$

$C_{\text{Hg/U}}$ : 尿液中汞濃度( $\mu\text{g/L}$ )

$C_{\text{Cr/U}}$ : 尿液中 creatinine 濃度( $\text{g/L}$ )

## 8. 數據說明

美國 ACGIH 建議之尿中無機汞 BEI 值為 35  $\mu\text{g/g creatinine}$  (2007, 尿液需於值班前採集)。英國 HSE 建議之尿中汞為 20  $\text{nmol/mmol Crn}$  (2005)。德國 DFG 的生物容忍值(BAT)如下：尿中金屬態及無機汞為 200  $\mu\text{g/L}$  (1992)，血中金屬態及無機汞為 50  $\mu\text{g/L}$ ，血中有機汞為 100  $\mu\text{g/L}$  [1]。加拿大所頒訂尿中汞的正常值為小於 5  $\mu\text{mol/mol Crn}$ ，警告值為 55  $\mu\text{mol/mol Crn}$ ，而血中汞正常值為小於 0.1  $\mu\text{mol/L}$ ，警告值為 0.5  $\mu\text{mol/L}$  [1]。

[註]單位換算：將單位  $\text{nmol/mmol}$  乘以 1.775 換算為單位  $\mu\text{g/L}$ 。汞原子量為 200.6；creatinine 分子量為 113。

## 9. 方法評估

### 9.1 尿液添加樣品之方法評估

項目	測試 1
儀器	冷蒸氣原子吸收光譜法 (CVAAS)
分析條件	電源供應器電流：210 mA 偵測波長：253.7 nm 光柵：0.7 nm 樣品進量：500 $\mu\text{l}$
回收率(%)	95.6 %
CV (%)	3.7 %

## 9.2 尿中汞市售參考樣品之方法評估

市售參考樣品品牌	Nnycomed Seronorm T.E. WB URINE Bach No. Lot. N02525
確認濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	40.3 (37.7-42.9)
實測濃度 ( $\mu\text{g/L}$ , mean $\pm$ SD )	39.6 $\pm$ 1.2 ( n=5 )
回收率 ( % )	98.26
CVa ( % )	2.8

## 10. 參考文獻

- [1] 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所八十二年度研究計畫 (IOSH82-A111) : 由勞工健康保護規則及國外有關制度探討我國生物偵測技術之建立(Biological Monitoring Program in Occupational Health Protection - the Planning Year) P27~P49 (1993).
- [2] Tsaley, D.L., 1984; "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice " Volume II, Determination of Individual Elements, Chapter 20.
- [3] Bonnie, L.C., Harry, V.E. III, Joy, L.M., 1986; "Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans", 151.
- [4] 行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所八十七年度研究計畫 (IOSH87-A104) : 汞生物偵測技術研發。

## 11. 方法撰寫人員

- 11.1 方法開發  
林德賢，私立高雄醫學院醫技系  
曾維昌，私立高雄醫學院醫技系  
撰寫日期：民國 87 年 12 月
- 11.2 方法評估  
吳錦景，中國醫藥大學公衛系  
日期：民國 96 年 5 月
- 11.3 方法審查  
日期：民國 96 年 11 月