

切削液和机床排泄物中汞的测定—直接测汞法^①

余淑媛^② 刘贤杰 任聪 陈向阳 吴景武 刘志红 刘丽 李辉 王成云
(深圳出入境检验检疫局 广东省深圳市福强路 1011 号 518045)

摘要 建立了直接进样测定切削液和机床排泄物中汞含量的无损分析方法。该方法准确度和精密度高,方法检出限可达 0.07ng,回收率在 87.3%—106.5% 范围内,该方法解决了样品前处理过程中汞的损失问题,并大大缩短了汞的检测时间,用于切削液和机床排泄物中汞含量测定,结果满意。

关键词 切削液;机床排泄物;汞;直接测汞法

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2009)04-0955-04

1 前言

汞是环境中常见污染元素,极易通过空气、水、药品等多种途径进入人体,长期接触能引起神经系统性疾病^[1,2]。自工业革命以来,汞在全球大气、水和土壤中的含量已增加了 3 倍左右,在工业区附近汞的含量更高。切削液是机械加工中常用的原料,它对于降低切削温度、减少切削刀具与工件间摩擦、断屑与排屑、改善零件加工质量等方面起到了重要作用,但同时它也是重要的污染源,其中的重金属不仅污染空气、水和土壤,对工人的健康和安全的危害性。对其中有害重金属的分析检测已多有研究^[3,4],但对其中汞的测定却鲜有报道。汞的测定方法一直是分析学者探索的重点。汞的检测方法主要有原子荧光光谱法(AFS)、冷原子吸收光谱法(CAA)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、双硫脲比色法(DSPM)等^[3,5],以上几种方法均需对样品进行酸消化前处理,由于汞易挥发,在样品消解过程中容易造成损失。同时样品前处理过程中消耗了大量的人力和试剂,又不可避免排放出高浓度的有害气体,易造成环境污染,对操作人员健康不利。本研究提出了直接测汞法测定切削液和机床排泄物中的汞,该法基于冷原子吸收法测定汞的原理,样品从干燥分解到分析测定的全过程均在仪器中完成,可达到汞元素的无损分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DMA-80 型直接测汞仪(美国 Milestone 公司),配专用样品舟(在高温炉 650℃焙烧备用)。汞标准溶液:1.000g/L(国家标准物质中心),临用时,用 10% 的硝酸稀释至所需浓度;所用试剂均为优级纯;实验用水为超纯水。

① 科技部十一五国家科技支撑计划课题(项目编号 2006BAK10B03)

② 联系人,电话:(0755)83886173;E-mail:szciqsy@126.com

作者简介:余淑媛(1976—),女,湖南省桃源县人,理学博士,主要从事仪器分析工作。

收稿日期:2009-03-10;接受日期:2009-05-17

2.2 仪器工作参数

仪器参数设定为:干燥温度 300℃,干燥时间 60s;热分解温度 850℃,分解时间 120s;等待时间 60s;齐化加热时间 12s;记录时间 30s;载气压力 $5 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

2.3 试验步骤

将汞标准溶液稀释为 $100 \mu\text{g/L}$ 的工作溶液,吸取适量的工作液于铺好硅胶(在高温炉 1000℃ 焙烧)的样品舟中,对低含量汞标准系列 0.00、2.00、5.00、10.00 ng 和高含量汞标准系列 30.00、50.00、100.00、200.00、500.00ng 分别进行测定,测定吸光度,绘制 0—35ng 和 35—600ng 两条校准曲线。

称取适量的样品于铺好硅胶的样品舟中,输入样品质量,放入测汞仪中进行测试,仪器自动记录样品中汞的含量。

为了驱除可能存在的污染,每次样品测定前,先用 $100 \mu\text{L}$ 超纯水进行分析,直到其吸光度小于 0.0030 为止。

3 结果与讨论

3.1 工作原理

将事先称好的样品放入样品舟内,然后通过自动进样器送进热分解炉。经加热,样品先干燥后被热分解。此时,氧气将热分解产物送入石英管(该石英管尾部装有催化剂将硫化物、酸性卤化物及硝化物吸附)。随后,催化后的热分解产物进入金质汞齐化器,对汞进行选择吸附。吸附完毕后,对汞齐化器进行迅速加热,使其释放出汞。最后在吸收池内于 253.65nm 波长处用冷原子吸收光谱法测定解析出的(样品中)汞含量,仪器操作流程^[6]见图 1。这些汞在不同的灵敏度测定两次,汞首先进入温度为 120℃ 的测量室,汞蒸汽首先通过较长的测量池进行测定,然后经一延迟舟后又通过短吸收池进行第二次测定。测定完毕后将汞排出。测定结果的范围为 0—600ng 汞。

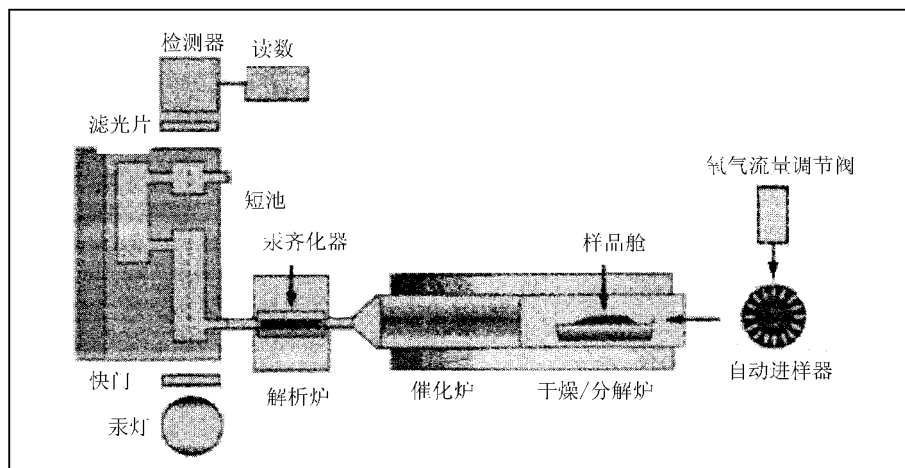


图 1 DMA-80 直接测汞仪操作流程

传统测汞方法需要进行样品消解前处理,样品前处理时间通常较长,温度较高,汞元素的易挥发性直接导致了结果不确定;同时汞造成了实验室环境的污染,影响了人体的健康。本方法省略了化学前处理步骤,直接进行热分解、金汞齐反应,每个样品从干燥分解到分析测定的全过程均在仪器中完成,测定时间约为 5min,样品含汞废气经吸收液无害化处理后排放,真正达到了样品的无损、无害、快速、准确检测。

3.2 测试条件的优化

3.2.1 样品取样量的选择

样品取样量一般小于 0.1g, 特殊情况可增加取样量。但取样量过多, 容易加剧样品中的汞对催化管、齐化管的毒害, 缩短其使用寿命; 取样量过少, 又会因样品的代表性降低引起测量误差。

3.2.2 硅胶的作用

对于液体油性样品, 为了防止样品在试验过程中因反应剧烈而产生爆燃爆沸现象, 所以在样品舟的底部一般铺设一层硅胶, 将样品放在硅胶的上面以增加样品受热的表面积, 达到平稳的加热和放缓分解的目的。

3.2.3 测定方式的选择

该仪器有多样连续测定与单个测定两种方式。一般的时候采用单个测定方式, 比如未知汞含量的样品, 或者已知汞含量较高的样品。对前一个汞含量较高的样品, 通常要再做 1—2 次空白实验, 以便消除因样品舟存在记忆效应而致使测定结果偏高的现象。

3.2.4 仪器条件的优化

仪器条件的设置中包括样品的干燥温度, 干燥时间, 热分解温度, 分解时间, 等待时间, 齐化加热时间, 记录时间和载气压力等。对照仪器的使用说明, 对一般的液体样品仪器有一个推荐的参数条件, 分别为干燥温度 300℃, 干燥时间 60s; 热分解温度 850℃, 分解时间 150s; 等待时间 60s; 齐化加热时间 12s; 记录时间 30s; 载气压力 5×10^5 Pa。其中分解温度和分解时间是很重要的一个参数^[7], 不同的样品因为其成分不一样, 要求的分解温度和时间也可能不一致, 如以蛋白质为主的固体样品, 蛋白质分子量一般较大, 含氮、硫等较多, 分解相对较困难, 该选用较高的分解温度和较长的分解时间; 以油脂为主的固体样品碳和氢含量高, 碳链长, 较难灰化完全, 设置分解步骤时应选择更高的反应温度和更长的时间; 还有一些矿石的样品, 分解比较困难, 需选用较高的反应温度和较长的时间。为此, 我们重点对这两个参数进行优化。仪器推荐的分解温度范围为 800 至 1000℃ 之间, 以实际样品加标计算回收率的方法, 将样品的分解温度分别设为 800, 850, 900, 950, 1000℃, 结果表明在 800℃ 时, 其回收率在 85%, 其他条件的回收率在 95% 以上, 可见分解温度达到 850℃ 以上即可。然后进行分解时间的优化, 仪器推荐的分解时间范围为 0 至 420s, 分别设定分解时间 30, 60, 90, 120, 150, 180s, 30s 和 60s 时的回收分别在 90% 和 92% 外, 其他都在 95% 左右, 即分解时间在 90s 以上就能分解完全, 本标准选定的分解时间为 120s。因此最后的仪器条件选择为: 干燥温度 300℃, 干燥时间 60s; 热分解温度 850℃, 分解时间 120s; 等待时间 60s; 齐化加热时间 12s; 记录时间 30s; 载气压力 5×10^5 Pa。

3.3 方法的检出限及校准曲线

按照上述的试验条件, 对样品空白进行 15 次检测, 以 $S/N = 3$ 计算检出限, 方法检出限为 0.07ng。

本仪器特点是对同一样品, 采用两个不同灵敏度的测定池前后进行两次测定。对低浓度汞, 在 0.00—35.00ng 范围内, 其校准曲线为 $y = -0.00085x^2 + 0.05263x$, $r^2 = 0.99$; 对高浓度汞, 在 35.00—600.00ng 范围内呈线性关系, 其线性方程为 $y = 0.00088x$, $r^2 = 0.99$ 。

3.4 回收率试验及精密度试验

采用样品加标的方式进行汞的回收率实验, 采用的样品为 818 轧制油, 其汞未检出, 添加水平分别为 3ng、30ng 及 200ng, 每个水平单独测定 7 次, 回收率试验及精密度试验结果详见表 1。

结果表明, 汞测定的回收率为 87.3%—106.5%, 相对标准偏差均小于 5.1%, 方法具有较好的准确性和精密度。为操作的准确性, 需进行至少两次平行样的测试, 并达到小于 10% 的偏差, 才将平行结果的平均值作为最后的结果。

表 1 切削液和机床排泄物中汞测定的回收率和精密度试验结果

(ng)

添加水平(ng)	实测值							$\bar{x} \pm S$	RSD (%)	平均回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6	7			
3	2.73	2.86	2.78	2.62	2.94	3.00	3.01	2.85±0.15	5.1	95.0
30	29.01	29	28.55	27.56	29.33	29.31	29.12	28.84±0.62	2.1	96.1
200	201.83	213.25	196.21	209.16	208.08	212.56	191.31	204.63±8.42	4.1	102.3

3.5 实际样品汞含量试验

按上述试验方法,对收集的 10 多种切削液和机床排泄物进行了汞含量的测定,结果见表 2。由表 2 结果可见,收集的实际切削油和机床排泄物中一般都含有汞,但很微量。

表 2 实际切削液和机床排泄物样品中的汞含量

样品名称	汞含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品名称	汞含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品名称	汞含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)
102 型水溶性切削液	20.6	液压油	14.8	美孚润滑油	13.1
铝切削油	10.2	818 轧制油	未检出	328 太古油	10.8
铝拉伸油	8.5	铁切削油	13.0	848 切削油	5.8
油性轧制油	未检出	精整油	11.3	机床排泄物 1#	31.8
机床排泄物 2#	15.4	乳化油 328	6.9		

4 结论

本文采用直接测汞法测定切削液和机床排泄物中汞的含量。该方法实验操作简便,无需前处理步骤,缩短了分析时间,无汞损失,其检出限低,基体干扰少、准确度、精密度和灵敏度等指标都达到了较高的水平,可操作性很强,是一种先进的分析方法。

参考文献

- [1] 安建博,张瑞娟.低剂量汞毒性与人体健康[J].国外医学(医学地理分册),2007,28(1):39—42.
- [2] Zahir F, Rizvi S J, Haq S K *et al.* Low Dose Mercury Toxicity and Human Health[J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2005, 20: 351—360.
- [3] 中华人民共和国国家标准.使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法[S]).GB/T1746-1998.北京:中国标准出版社,1998.1—13.
- [4] 刘鹏,吴雄志,苏致兴.原子光谱法测定润滑油中金属[J].理化检验(化学分册),2005,41(6):451—456.
- [5] 中华人民共和国国家标准.食品中总汞及有机汞的测定[S].GB/T 5009.117-2003.北京:中国标准出版社,2004,129.
- [6] 张红英,王丽-曹丽玲.DMA-80型直接测汞仪测定食品中汞[J].理化检验(化学分册),2008,44(1):84—85.
- [7] 刘锐,梁春穗.直接测汞法在各类型食品分析中的应用研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(6):974—976.

Direct Determination of Mercury in Cutting Fluid and Machining Process Waste Fluid

YU Shu-Yuan LI Xian-Jie REN Cong CHEN Xiang-Yang
WU Jing-Wu LIU Zhi-Hong LIU Li LI Hui WANG Cheng-Yun
(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen, Guangdong 518045, P.R. China)

Abstract A new method for the determination of mercury in cutting fluid and machining process waste fluid by cold atomic absorption spectrometry coupled with direct sampling method was established. The accuracy and precision of the direct determination method of mercury were reliable. The detection limit of the method was 0.07ng while the recovery was from 87.3% to 106.5%. This method solved the mercury losing problem in the handling process and reduced the analytical period obviously and could be applied to the direct determination of mercury in cutting fluid and machining process waste fluid with satisfactory results.

Key words Cutting Fluid; Machining Process Waste Fluid; Mercury; Direct Determination of Mercury