

直接测汞仪法检测橡胶中的汞含量

姚毅荣,王海仙,王 堃,杨丽飞,陈广志

(天津出入境检验检疫局 化矿金属材料检测中心,天津 300456)

摘要:采用直接测汞仪法检测橡胶及其制品中的汞含量,并与原子荧光光谱法对比。结果表明:在最优试样分解条件(称样量为0.05 g,分解温度为750 ℃,分解时间为4 min)下,直接测汞仪法检测汞含量的线性相关性好、检出限低、相对标准偏差小、精密度高;试样无需前处理,可避免汞挥发损失;操作简单、检测速度快,与原子荧光光谱法检测结果无明显差异。

关键词:直接测汞仪法;原子荧光光谱法;橡胶;汞含量

中图分类号:O657.31;TQ336 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2018)00-0000-04

汞是国家重点关注和限制的重金属。汞的毒性很强,即使低水平暴露也会对人体神经、心血管系统和生殖系统产生严重危害^[1]。橡胶及其制品广泛应用于国民生产生活中,受生长环境与生产条件的影响,橡胶制品中可能含有汞,影响使用安全性。我国对橡胶及其制品中的汞含量进行严格限制^[2]。因此,橡胶汞含量的检测对于保护环境和人体健康具有重要意义。目前,橡胶汞含量的检测多采用微波消解-原子荧光光谱法^[3],该方法检测灵敏度高,检出限低。由于汞易挥发,橡胶难以消解完全,易造成汞含量检测值偏小,且原子荧光光谱法步骤繁琐、耗时长^[4],因此有必要探索更快速、准确和有效的检测方法。

直接测汞仪法是目前发展较快的新型汞元素检测方法^[5-9],其原理为:高温氧气氛分解释放汞→催化吸附除去杂质→金汞齐富集汞→热解释放汞→原子吸收光谱仪检测汞含量。该方法检测速度快、检出限低,适于大批量分析和复杂基体固体试样的直接检测,操作简单,无需前处理,避免汞挥发损失,检测结果准确,对环境和操作人员健康的危害降低。目前采用直接测汞仪法检测橡胶汞含量尚未见报道。

本工作采用直接测汞仪法检测橡胶的汞含

基金项目:天津检验检疫科技计划项目(TK005-2017);国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2016IK258)

作者简介:姚毅荣(1988—),女,山西大同人,天津出入境检验检疫局工程师,硕士,主要从事橡胶、煤炭、化工、矿产品检验。

E-mail:yifei6041@126.com

量,并与传统的原子荧光光谱法对比,为橡胶汞含量的快速、准确检测提供指导。

1 实验

1.1 试剂

质量浓度为1 g·L⁻¹的汞离子标准储备溶液,国家标准物质研究中心提供;重铬酸钾,优级纯,天津市风传化学试剂科技有限公司提供;硝酸,优级纯,天津化学试剂五厂提供;实验室用水均为高纯水,电阻率为18.2×10⁶ Ω·cm。

1.2 主要仪器和设备

DMA80型直接测汞仪,意大利迈尔斯通公司产品;ME104型电子天平(精确至0.1 mg),瑞士梅特勒-托利多公司产品;开炼机,东莞宝品精密仪器有限公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配置

取一定量汞离子标准储备溶液,加入适量质量浓度为1 g·L⁻¹的重铬酸钾溶液,然后用体积分数为0.1的硝酸逐级稀释,配置所需质量浓度的汞离子标准溶液。

1.3.2 试样制备

从橡胶样品的不同部位取约100 g混炼均匀,按照SN/T 3520—2013《橡胶及其制品中汞含量的测定 原子荧光光谱法》制备试样。

1.3.3 汞含量检测

先进行空白检测至吸光度(*A*)小于0.003,再

称取适量样品(精确至0.000 1 g)放入样品舟中,然后将样品舟置于自动进样盘中,在直接测汞仪的电脑系统中输入称样量,选择合适的升温方法,点击开始键,逐个检测。

1.3.4 仪器条件

DMA80型直接测汞仪的工作条件为:干燥温度 350 ℃,时间 30 s,吹扫时间 30 s,解析时间 12 s,读数时间 24 s,氧气压力 0.45 MPa。

2 结果与讨论

2.1 检测方式

DMA80型直接测汞仪分为单样检测和多样连续检测两种方式。为防止样品中汞含量过大产生记忆效应影响下一个样品汞含量检测值的准确性,本工作采用单样检测。

2.2 样品分解条件

2.2.1 正交试验

样品分解条件包括称样量、分解时间和分解温度,这些条件直接影响橡胶及其制品中汞含量的检测值(C)。采用正交试验 $L_{16}(3^4)$ 研究样品分解条件对 C 的影响,结果见表1。

从表1可以看出,3个样品分解条件的极差(R)从大到小的顺序为:称样量、分解温度、分解时间,称样量对 C 的影响最大,分解温度和分解时间对 C 的影响均较小且差别不大。

2.2.2 称样量

选择合适的称样量是定量检测汞含量的关键。称样量太小没有代表性,容易引起较大的误差;称样量太大会加剧汞对齐化管和催化管的失活,缩短仪器使用寿命。称样量对 C 的影响见图1。

从图1可以看出,称样量在0.03~0.15 g之间, C 没有显著变化。这说明称样量在这个范围内,样品中的汞都能完全释放,对 C 影响不大。为降低仪器损耗,称样量选为0.05 g。

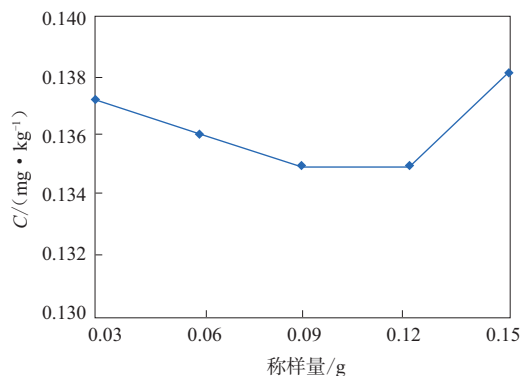
2.2.3 分解温度

分解温度对 C 的影响见图2。

从图2可以看出,分解温度在650~750 ℃之间, C 无明显差异。这说明分解温度在650 ℃时,试样中的汞基本完全分解,可满足检测要求。为保证试样分解完全,分解温度选为750 ℃。

表1 正交试验结果

项 目	因 子			$C/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
	称样量/g	分解温度/℃	分解时间/min	
1 [#] 试验	0.03	600	3	0.135
2 [#] 试验	0.03	650	4	0.129
3 [#] 试验	0.03	700	1	0.130
4 [#] 试验	0.03	750	2	0.129
5 [#] 试验	0.05	600	1	0.135
6 [#] 试验	0.05	650	2	0.136
7 [#] 试验	0.05	700	3	0.135
8 [#] 试验	0.05	750	4	0.135
9 [#] 试验	0.07	600	4	0.127
10 [#] 试验	0.07	650	3	0.119
11 [#] 试验	0.07	700	2	0.129
12 [#] 试验	0.07	750	1	0.126
13 [#] 试验	0.10	600	2	0.129
14 [#] 试验	0.10	650	1	0.129
15 [#] 试验	0.10	700	4	0.133
16 [#] 试验	0.10	750	3	0.136
K_1	0.523	0.525	0.520	
K_2	0.540	0.513	0.524	
K_3	0.501	0.527	0.525	
K_4	0.528	0.526	0.523	
k_1	0.131	0.131	0.130	
k_2	0.135	0.128	0.131	
k_3	0.125	0.132	0.131	
k_4	0.132	0.131	0.131	
R	0.010	0.003	0.001	



分解温度为750 ℃;分解时间为1.5 min。

图1 称样量对 C 的影响

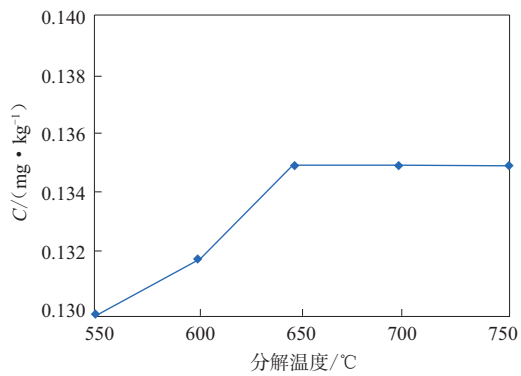
2.2.4 分解时间

分解时间对 C 的影响见图3。

从图3可以看出,分解时间在2~4 min之间, C 差别不大。为保证试样分解完全,分解时间选为4 min。

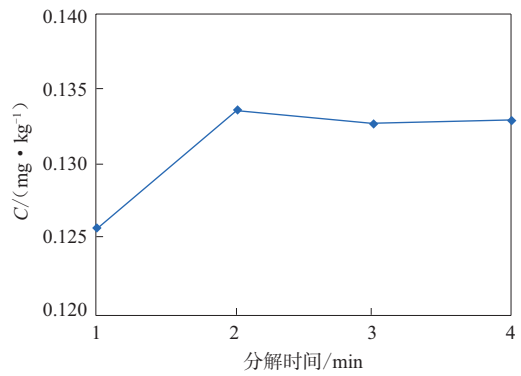
2.3 线性分析和检出限

在选定的仪器工作条件下,检测不同质量浓度汞离子标准溶液的 A 。以 C 为横坐标, A 为纵坐



称样量为0.05 g;分解时间为1.5 min。

图2 分解温度对C的影响



称样量为0.05 g;分解温度为750 ℃。

图3 分解时间对C的影响

标,绘制标准曲线,见图4。

图4(a)的二次曲线拟合方程如下:
 $A=0.060\,487\,42C-0.001\,128\,47C^2$,相关系数(R^2)=0.999 9

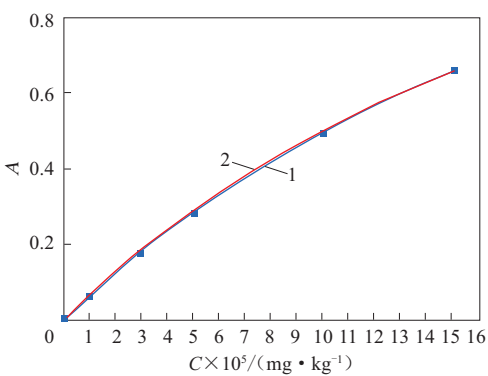
图4(b)的二次曲线拟合方程如下:
 $A=8.901\,819\times10^{-4}C-2.176\,037\times10^{-7}C^2$,
 $R^2=1.000\,0$

从图4可以看出,两条标准曲线的 R^2 均大于0.999,线性相关性良好。此外,平行检测空白试样,并以3倍相对标准偏差(RSD)计算,本方法的汞含量检出限为 $0.14\times10^{-6}\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,满足检出限小于 $1.0\times10^{-6}\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的要求。

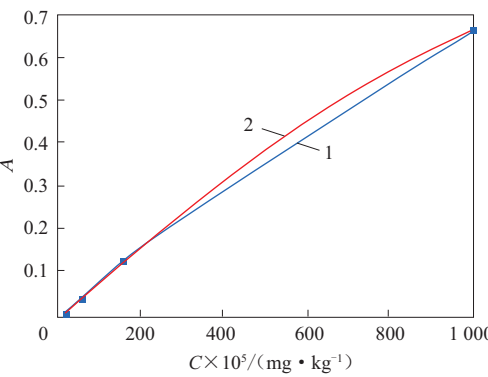
2.4 精密度

在最优样品分解条件(称样量为0.05 g,分解温度为750 ℃,分解时间为4 min)下,平行检测10次样品中的汞含量,见表2。

从表2可以看出,本方法的RSD为2.0%,精密度较高。



(a) 曲线1



(b) 曲线2

■—检测数据;1—检测曲线;2—拟合曲线。

图4 检测曲线

表2 精密度试验

检测序次	C/(mg·kg ⁻¹)	检测序次	C/(mg·kg ⁻¹)
第1次	0.132	第7次	0.126
第2次	0.131	第8次	0.127
第3次	0.127	第9次	0.130
第4次	0.124	第10次	0.131
第5次	0.127	RSD/%	2.0
第6次	0.128		

2.5 两种检测方法对比

分别用直接测汞仪法与SN/T 3520—2013方法检测两种样品的汞含量,测试10次取平均值,并分别进行F检验和t检验,结果见表3。

在置信度为95%时,F理论值为3.18,t理论值

表3 两种检测方法对比

试样编号	C/(mg·kg ⁻¹)		F	t
	直接测汞仪法	原子荧光光谱法		
1 [#]	0.128	0.126	2.07	1.59
2 [#]	1.857	1.834	1.67	1.81

为2.10。从表3可以看出, F 和 t 均小于理论值,表明直接测汞仪法和原子荧光光谱法的检测结果无明显统计学差异。

3 结语

采用直接测汞仪法检测橡胶的汞含量,样品无需前处理,可以避免汞挥发损失,降低对环境与人体危害,操作简单,检测速度快,线性相关性好,检出限低,检测结果准确,精密度高,与原子荧光光谱法检测结果无显著性差异。

参考文献:

- [1] 万双秀,王俊东.汞对人体神经的毒性及其危害[J].微量元素与健康研究,2005,22(2):67-69.
- [2] GB/T 26572—2011,电子电气产品中限用物质的限量要求[S].
- [3] SN/T 3520—2013,橡胶及其制品中汞含量的测定 原子荧光光谱法[S].
- [4] 岳敏,李海燕,李淑娟.石墨炉原子吸收光谱法测定橡胶中的铝含量[J].橡胶工业,2016,63(7):434-436.
- [5] 赵树青,董新风,赵川.DMA80直接测汞仪检测生活饮用水中汞[J].理化检验(化学分册),2009,45(5):601-602.
- [6] 刘韧,李少旦.食品中汞含量的直接进样检测[J].光谱实验室,2008,25(4):644-646.
- [7] 王丹红,楼珏,涂满娣,等.直接测汞仪快速检测鱼粉中的汞含量[J].分析实验室,2010,29(S1):205-206.
- [8] SN/T 3511—2013,矿物中汞的检测 固体进样直接测汞法通则[S].
- [9] 蔡文华,胡曙光,苏祖俭,等.直接测汞仪法检测婴幼儿配方奶粉及辅食食品中的汞含量[J].华南预防医学,2015,41(5):473-476.

收稿日期:2018-02-16

Determination of Mercury in Rubber by Direct Mercury Analyzer

YAO Yirong, WANG Haixian, WANG Kun, YANG Lifei, CHEN Guangzhi