

电感耦合等离子体发射光谱法测定记号笔笔芯和墨水中铜和铬

段旭川

天津师范大学化学与生命科学学院, 天津 300074

摘要 报道了使用 ICP-AES 测定记号笔芯和墨水中的铜和铬的方法。主要关注了不同的样品前处理方法的研究。结果表明: 对标记用的油性记号笔笔芯和含有高分子树脂的墨水, 采用 550 °C 灰化, 混合酸 ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HClO}_4} = 3 : 1$) 溶解的方法处理样品, 是该类样品比较好的处理方法; 而对不含有高分子树脂的墨水, 采用直接用混合酸 ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HClO}_4} = 3 : 1$) 的消解即可。消解后的样品经稀酸化后, 采用 ICP-AES 测定铜和铬, 结果准确、稳定。该方法适合记号笔或墨水中元素的测定。

主题词 油性记号笔; 墨水; 铜; 铬; 样品前处理; 电感耦合等离子体原子发射光谱

中图分类号: O567.3; TQ610.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1342-03

引言

在植物、地质及环境等样品采集过程中, 在电子线路板、电池、半导体芯片等电子产品制造等诸多领域, 经常要使用不同颜色的记号笔或墨水对样品标本及产品进行标记或标号, 使记号笔中的墨水或染料写在或印在样品或产品上, 而这些墨水或染料许多是金属络合染料, 其中含有一定的金属离子^[1, 2], 这些常见的金属是铜, 铬和钴。如果不加注意, 这些金属离子会残留或渗入到样品或产品上造成重金属污染、掺杂, 最经常遇到的例子是: 在植物样品培育或采摘, 分段保管过程中, 在镍氢电池制造过程中, 要先后几次使用这些含金属络合染料的记号笔和墨水对样品或产品进行标记, 这样就造成人为的向样品或产品中引入有害金属杂质, 造成分析测试污染或产品性能的下降。因此, 对这些被使用的记号笔和染料中的金属离子进行测定, 具有重要意义, 通过检测, 使用不含金属离子的染料制成的记号笔和墨水, 可避免样品分析测试中的质量事故, 或提高产品质量。

使用原子光谱, 即电感耦合等离子体发射光谱和原子吸收法测定油溶性和水溶性染料中的杂质元素, 已有报道^[3-5], 但对于标记用的记号笔和墨水中的元素含量的测定, 还未见报道, 这方面的研究, 应引起注意。本研究探讨了油性记号笔芯、含有树脂的墨水及不含有树脂的墨水中的铜和铬的测定方法, 重点研究了样品前处理方法, 结果表明: 对不同性质的样品, 宜采用不同的样品前处理方法。将这些方法应用到样品中铜和铬的测定, 结果准确, 重现性好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES): 美国利曼公司生产, 型号为 Profile。

1.1.2 仪器工作条件

等离子体线圈功率: 1.1 kW, 冷却气体流量: 18 L · min⁻¹, 辅助气体流量: 0.5 L · min⁻¹, 双铂网雾化器压力: 50PSI, 蠕动泵进样流速: 1.5 mL · min⁻¹。测定波长: 铜: 324.7 nm, 铬: 206.1 nm。采用水平观测方式测定。在上述仪器工作条件下铜和铬检出限分别为 0.004 2 和 0.004 9 μg · mL⁻¹。

1.1.3 试剂

硝酸和高氯酸均为优级纯, 水为去离子水。

1.2 样品处理

1.2.1 记号笔处理

打开未使用过的记号笔, 取出吸附有液体染料墨水的高分子纤维笔芯, 用剪刀快速剪取 1 g 左右的样品, 放在石英或刚玉坩埚内, 称重。将装有样品的坩埚, 放在马弗炉中, 从室温升温至 550 °C, 待灰化完全后取出, 加浓硝酸 6 mL, 高氯酸 1.5 mL 在电热板上低温加热至高氯酸白烟冒尽, 并重复溶解一次后, 用(1+1)硝酸 6 mL 加热提取样品, 转移溶液至 50 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀备用。

1.2.2 含有高分子树脂的墨水的处理

收稿日期: 2005-01-16, 修订日期: 2005-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(30170055)资助项目

作者简介: 段旭川, 1962年生, 天津师范大学化学与生命科学学院高级工程师

称取 1 g 左右的墨水于坩锅内, 将样品放在低温电热板上加热至干, 然后放入马弗炉中, 从室温升至 550 °C, 以下手续同 1.2.1 节。

1.2.3 不含有高分子树脂的墨水的处理

称取 1 g 左右的墨水置于 100 mL 烧杯中, 加浓硝酸 6 mL, 高氯酸 1.5 mL, 在电热板上低温消解, 至高氯酸白烟冒尽。然后, 用(1+1)硝酸加热提取样品, 转移至 50 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀, 备用。

2 结果和讨论

2.1 样品处理方法的选择

对于记号笔笔芯内的染料液体, 绝大部份都含有高分子树脂, 这些染料液被吸附在纤维状固体棒中, 采用混和酸湿法直接溶解该纤维固体, 则很难分解掉该纤维固体及含染料的笔水中的树脂。作者曾用有机溶剂对纤维固体棒上吸附的染料进行淋洗, 虽然可完全洗脱解析出吸附在纤维固体棒中的液体染料, 但由于液体染料也由于含有高分子树脂, 使解脱后的有机溶液同样不能被混合酸湿法消解, 故对于记号笔样品, 直接灰化笔芯的方法是唯一的前处理方法。对于瓶装的液体墨水, 要经过试验才能确定样品处理方法。这些墨水有的含有高分子树脂, 有的不含有高分子树脂。对于前一种墨水, 也必须用灰化方法才能破坏其中的树脂; 而对于后一种墨水, 不含高分子树脂, 使用混合酸即可使样品很容易的消解完全。

2.2 样品测定结果

采用加标准回收方法来检验该方法的准确性和可靠性。三次测定的结果见表 1。

2.3 回收率实验

回收率的结果列于表 2。

3 结论

对标记用的油性记号笔和含有高分子树脂的墨水, 采用干灰化, 混合酸溶解, 稀酸提取的方法处理样品, 是该类样品比较好的处理方法; 而对不含有高分子树脂的墨水, 采用直接用混合酸的消解即可。对消解后的样品中的铜和铬, 采用 ICP-AES 测定, 结果准确, 稳定。该方法适合记号笔或墨水中元素的测定。

Table 1 Determination results of copper and chromium in samples ($n=3$)

元素	样品	测得量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/ $\%(n=3)$
Cu	油性大号绿色笔笔芯	823.6	7.9
	油性小号绿色笔笔芯	1 155	6.7
	蓝色含树脂墨水	1 297	4.2
Cr	油性大号红色笔笔芯	83.96	7.6
	绿色水溶性墨水	10.5	5.9

Table 2 Results of recovery tests

元素	样品	原含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加入浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率/ $\%$
Cu	油性大号绿色笔笔芯	8.24	5.00	12.98	94.6
	油性小号绿色笔笔芯	11.55	5.00	16.75	104
	蓝色含树脂墨水	12.97	5.00	17.86	97.8
Cr	油性大号绿色笔笔芯	0.84	1.00	1.76	92.0
	绿色水溶性墨水	0.11	0.10	0.20	90.0

参 考 文 献

- [1] CHEN Rong-qi(陈荣圻). Dyeing and Finishing(印染), 2000, (5): 45.
- [2] CHEN Rong-qi(陈荣圻). Dyeing and Finishing(印染), 2000, (6): 41.
- [3] WU Jian-zhi, HU Yong-ping(吴建之, 胡勇平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 354.
- [4] DU Bao-an, WANG Xiang-yan(杜保安, 王香艳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 354.
- [5] CAO Hui, LI Lin, Li Song, et al(曹 慧, 李 林, 李 松, 等). Analytical Laboratory(分析实验室), 1999, 18(5): 66.

Determination of Copper and Chromium in the Cartridges of Permanent Marker Pen and Ink by ICP-AES

DUAN Xu-chuan

College of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China

Abstract The method for the determination of copper and chromium in the cartridges of permanent pen oil base and ink by ICP-AES was reported. This mainly concerned the different methods for pretreatment of samples. The study indicated that the better method for the pretreatment of the cartridges of permanent pen and the ink containing resin is dry ashing at 550 °C followed by wet-decomposition with mixed acid ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HClO}_4} = 3 : 1$); the better method for the pretreatment of water soluble ink is

hydrodigestion with mixed acid ($V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{HClO}_4} = 3 : 1$). After suitable dilution with acid, copper and chromium were determined by ICP-AES. It was shown that the method is reliable for the test of precision and accuracy. RSD and recovery were in the range of 5.9%-7.9% and 90%-104%, respectively.

Keywords Permanent pen; Ink; Cu; Cr; Pretreatment of sample; ICP-AES

(Received Jan. 16, 2005; accepted Apr. 26, 2005)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2006 年仍为月刊,每期 192 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家自然科学基金或省部级基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须字迹清晰(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 300 字为宜,英文摘要以 1500 字符为宜;另附主题词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 来稿请用 A4 复印纸单面打印(用 4 号字,行距一倍),一式两份和其他相关材料,通过邮局挂号寄到本刊。等待通知再行修改,严禁“一稿两投”、“一稿多投”,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。在文中留出该图大小一致的空白(另请备一份合格的图附在文章的后边)。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话、手机和 E-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的录用通知。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 40 天内寄回编辑部,若二个月内编辑部没收到修改稿;将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样书两本,本人文章两份抽页。
4. 遵照“中华人民共和国著作权法”,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给光谱学与光谱分析期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 来稿请寄:100081 北京市海淀区魏公村学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社

电话:010-62182998 或 62181070

传真:010-62181070

E-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: mengzh1018@vip.sina.com

网址: http://gpxygpfx.periodicals.net.cn