

分析测试

# 一种简便测定环境样品中 Cr( III) 的新方法

胡涌刚<sup>1,2</sup>, 杨泽玉<sup>2</sup>, 郝晓钦<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 细胞生物学与肿瘤工程教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 根据 Lumino+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cr( III) 体系在碱性条件下产生很强的化学发光的原理, 用光电二极管作检测器测定环境样品中的 Cr( III)。本方法具有分析速度快、选择性好、检测装置结构非常简单, 成本低等优点。其检测限为  $5.0 \times 10^{-8}$  g/mL, 线性范围为  $5.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-4}$  g/mL, 相对标准偏差小于 5.0%。在实际样品的分析中, 取得了令人满意的结果。

**关键词:** Cr( III); 光电二极管; 化学发光

中图分类号: X 830.2 文献标识码: A 文章编号: 1671- 3206(2004)01- 0043- 02

## A novel, simple method for determination of Cr( III) in environmental samples

HU Yong-gang<sup>1,2</sup>, YANG Ze-yu<sup>2</sup>, HAO Xiao-qin<sup>2</sup>

(1. The Key Laboratory of the Ministry of Education for Cell Biology and Tumor Cell Engineering Xiamen 361005, China; 2. Institute of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A novel, simple analytical procedure for determination of chromium( III) in environmental samples with photoelectric diode detector is presented successfully, which is based on the fact that which is based on the principle that the system of lumino+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Cr( III) can yield strong chemiluminescence. The single analyzing time is less than 1 min. The linearity range is  $5.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-4}$  g/mL. The detection limit is  $5.0 \times 10^{-8}$  g/mL. The RSD is less than 5.0% (n= 6). And its detecting equipment is simple and cheap. The method has been applied to the determination of Cr( III) in environmental samples successfully.

**Key words:** chromium( III); photoelectric diode; chemiluminescence

铬元素主要存在于制革、纺织、制药、电镀、冶炼、煤渣及粉煤灰等工业废弃物中, 其化合物最常见的是三价和六价两种价态, 通常认为六价铬对人体的毒性比三价铬的毒性强, 三价铬化合物对鱼的毒性比六价铬大; 另外, 铬在水体中受 pH 值、有机物、氧化还原物质、温度以及硬度等条件的影响, 三价铬和六价铬化合物在水体中可相互转化。如果利用这些工业污水灌溉农田, 或利用这些废渣作为肥料, 就会使土壤被铬污染, 进而经食物链累积到人体, 危害人体健康。因此, 开展对环境样品中 Cr( III) 分析测定方法的研究对于控制、治理铬污染和保护生态环境有极其重要的意义。本文根据 Lumino+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-

Cr( III) 体系在碱性条件下产生很强的化学发光的原理<sup>[1]</sup>, 提出了采用光电二极管作发光检测器, 对环境样品中的 Cr( III) 进行了分析测定的新方法。由于本方法不需要外加电源, 因此其检测装置的结构非常简单, 仪器成本比现有方法<sup>[2-6]</sup>低得多, 并成功地用于对几种不同的环境样品中的痕量 Cr( III) 进行了测定。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

Cr( III) 标准溶液:  $1.0 \times 10^{-4}$  g/mL; 鲁米诺溶液:  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 量取 12.5 mL 浓度为  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 的鲁米诺储备液于 250 mL 烧杯中, 加

收稿日期: 2003-07-07

基金项目: 厦门大学高等学校重点实验室访问学者基金资助; 国家自然科学基金资助( NO. 20005005)

作者简介: 胡涌刚( 1969- ), 男, 湖北武穴人, 华中科技大学副教授, 博士, 主要从事分析化学、环境监测及水处理等方面的研究。电话: (027) 87544184, E-mail: yongganhu@163.net

入 25 mL  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L EDTA 溶液, 2.1 g 碳酸氢钠, 15 g 溴化钾和一定量的水, 用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 为 12, 然后移入 250 mL 容量瓶中, 加水定容; 过氧化氢溶液:  $4.0 \times 10^{-2}$  mol/L (其中 EDTA 的浓度是  $1 \times 10^{-3}$  mol/L); EDTA 溶液:  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L; 溴化钾溶液: 2.5 mol/L; 本实验所用水均为二次蒸馏水; 所用试剂至少为分析纯。

自制的 Cr(III) 检测装置示意图(见图 1)。

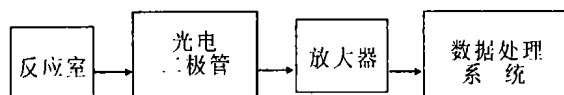


图 1 Cr(III) 检测装置示意图

## 1.2 实验方法

1.2.1 试液配制 Cr(III) 试液: 准确移取一定量的水样或 Cr(III) 标准溶液于 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 2.5 mol/L 溴化钾溶液, 5 mL  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L EDTA 溶液和适量的水, 调节溶液的 pH 值为 3.0 后定容。

1.2.2 测定 依次向反应池中加入 0.4 mL 鲁米诺分析液, 0.2 mL  $H_2O_2$  溶液, 然后盖上反应室门, 最后注入 0.4 mL Cr(III) 标准液或样品, 记录发光信号, 所得发光动力学曲线见图 2。

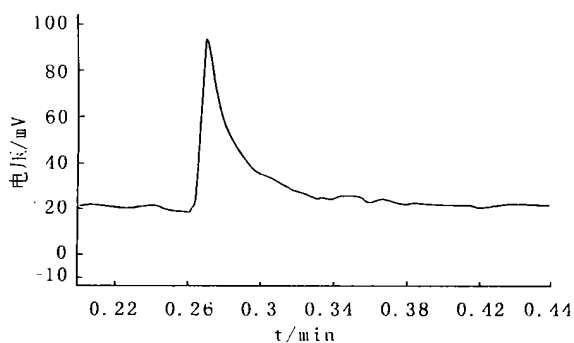


图 2  $1 \times 10^{-6}$  g/mL 的 Cr(III) 标准液发光动力学曲线

## 2 结果与讨论

### 2.1 条件的选择

2.1.1 试液/试剂 pH 的选择 选择浓度为  $1.0 \times 10^{-6}$  g/mL 的 Cr(III) 标准溶液, 分别将其 pH 值调到 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 考察了样品 pH 值对其发光强度的影响, 结果见图 3。结果表明: 当 pH 值位于 2.5~4.5 之间时, 反应的发光强度较大, 而且发光值稳定。本实验采用的待测液 pH 值为 3.0。

2.1.2 鲁米诺分析液浓度 通过实验, 我们发现鲁米诺分析液浓度越大, 发光强度越大, 但鲁米诺分析液浓度达到一定值, 背景信号增强, 信噪比反而变小。

本实验从发光强度与 Cr(III) 之间的线性关系, 经济性以及最佳信噪比的角度来考虑, 选用的鲁米诺的浓度为  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L。

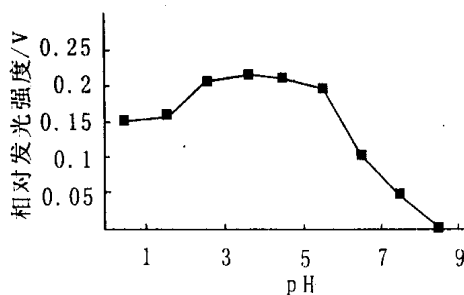


图 3 试液酸度对发光强度的影响

2.1.3 过氧化氢浓度 实验发现, 过氧化氢浓度越大, 发光强度越大, 为了获得最佳信噪比, 本文选用的过氧化氢溶液浓度为  $8.0 \times 10^{-2}$  mol/L。

2.1.4 其它 介质酸度, 增敏剂 KBr 及干扰离子的掩蔽剂 EDTA 用量与文献<sup>[1]</sup>的结果一致。

### 2.2 检测限、线性范围和精密度

在上述实验条件下, 对不同浓度的 Cr(III) 标准液进行测定, 结果表明: Cr(III) 浓度在  $5.0 \times 10^{-8}$  ~  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L 范围内与相对发光强度呈良好的线性关系, 其标准曲线为:  $y = 2 \times 10^{-8}x + 34.352$ ,  $r = 0.9951$ ; 检测限( $S/N=3$ )为  $5.0 \times 10^{-8}$  g/mL; 并对浓度为  $1.0 \times 10^{-6}$  g/mL 的 Cr(III) 标准溶液进行 6 次平行实验, 测得其平均值为  $1.04 \times 10^{-6}$  g/mL, 相对标准偏差为 4.0%。

### 2.3 实际样品的分析

2.3.1 样品预处理 (1) 煤渣的处理: 称取 0.2500 g 充分干燥的灰样于烧杯中, 加入 1 mL 分析纯的 HCl 和 3 mL 浓  $HNO_3$ , 再加入 1 mL  $HClO_4$  蒸至微干不冒白烟; 重复以上操作 3 次, 蒸至微干; 再加入 1 mL  $HClO_4$  蒸至微干; 加入 1 mL 浓  $HNO_3$  及少量的蒸馏水, 加热至微干。冷却后过滤定容到 50 mL 备用。测定取该样 5 mL 按实验方法处理后, 定容至 10 mL。

(2) 粉煤灰的处理与煤渣的处理相同。

(3) 电镀废水的处理: 取 10 mL 的水样用坩埚蒸干后, 用  $pH=2\sim 3$  的  $H_2SO_4$  溶解后, 按实验方法处理后, 定容至 10 mL。

2.3.2 回收率测定 在上述最佳实验条件下, 对几种不同实际样品进行了测定, 结果见表 1。由表 1 可知, 实际样品的相对标准偏差(平行 6 次测定)位于 2.90%~4.21% 范围内, 样品的加标回收率基本在 95.3%~103.4% 范围内, 所以该方法精密度及准确度均较好。

(下转第 47 页)

表 7 炼油污水 COD 的跟踪分析

日期	水样	本法 COD /(mg·L <sup>-1</sup> )	回流法 COD /(mg·L <sup>-1</sup> )	相对误差/%
3. 13	二次隔油	1894	1838	2.9
	一次浮洗	1223	1162	5.2
	生化出水	147	154	5.0
3. 14	二次隔油	1224	1288	- 3.5
	一次浮洗	1402	1428	5.2
	生化出水	97	109	- 11
3. 15	二次隔油	885	914	- 3.2
	一次浮洗	489	503	- 2.8
	生化出水	89	96	- 8.0
3. 18	二次隔油	604	613	- 1.6
	一次浮洗	392	411	- 5.0
	生化出水	78	89	- 12

### 3 结论

(1)最佳的微波消解条件: 消解时间为 12 min, 功率为 720 W, 酸度为 55%, 取样量为 3.00 mL, 重铬酸钾溶液浓度为 0.15 mol/L。

(2)和回流法比较, 在此微波消解条件下, COD

值在 150~ 2000 mg/L 之间的, 相对误差小于 5%, 且比较稳定, 所以此法完全可以取代回流法用于指导生产实际。

(3)微波法取样量较小(5 mL 左右), 对于 COD 值较小的生化出水水样, 因空白和试样消耗的硫酸亚铁铵溶液体积的差值很小, 误差比较大, 所以本法应用于生化出水 COD 的测定。准确度相对较差。

(4)在消解过程中, 样本数要相对固定, 且均匀置于微波炉转盘上, 否则会影响结果的稳定性。

### 参考文献:

- [1] 吕正中. 化学需氧量测定方法综述[J]. 工业水处理, 2000, 20(10): 9-11.
- [2] 王春娜. 微波消化法测定废水的化学需氧量[J]. 北京农学院学报, 1999, 14(2): 51-53.
- [3] 魏复盛. 水和废水监测分析指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.

(上接第 44 页)

表 1 实际样品测定结果

废水样	样品中 Cr <sup>3+</sup> 测得值	RSD/ %	样品处理液中 Cr <sup>3+</sup> 测得值/(g·mL <sup>-1</sup> )	加入 Cr <sup>3+</sup> 值 /(g·mL <sup>-1</sup> )	实测 Cr <sup>3+</sup> 值 /(g·mL <sup>-1</sup> )	标样回收值 /(g·mL <sup>-1</sup> )	回收率/ %
煤渣	187.1 <sup>①</sup>	3.21	4.68×10 <sup>-6</sup>	1.0×10 <sup>-6</sup>	5.64×10 <sup>-6</sup>	9.64×10 <sup>-7</sup>	96.4
				5.0×10 <sup>-6</sup>	9.44×10 <sup>-6</sup>	4.76×10 <sup>-6</sup>	95.2
粉煤灰	69.0 <sup>②</sup>	2.90	1.73×10 <sup>-6</sup>	1.0×10 <sup>-6</sup>	2.75×10 <sup>-6</sup>	1.02×10 <sup>-6</sup>	102.0
				5.0×10 <sup>-6</sup>	6.90×10 <sup>-6</sup>	5.17×10 <sup>-8</sup>	103.4
电镀废水	7.78 <sup>③</sup>	4.21	7.78×10 <sup>-7</sup>	1.0×10 <sup>-6</sup>	1.74×10 <sup>-6</sup>	9.62×10 <sup>-7</sup>	96.2
				5.0×10 <sup>-6</sup>	5.60×10 <sup>-6</sup>	4.82×10 <sup>-6</sup>	96.4

注: ①、②的测得值×10<sup>-6</sup>, ③测得值单位为 g/mol。

### 3 结论

上述实验结果表明, 本文利用结构简单, 价格低廉的光二极管作化学发光检测器, 能够实现环境样品中 Cr(III) 的快速测定, 根据我国环保标准规定: 地面水中 Cr(III) 的最高允许浓度为 0.5 mg/L, 排放废水中 Cr(III) 最高允许浓度为 3 mg/L<sup>[7]</sup>, 因此, 通过进一步改进, 本方法具有进一步开发成为一种新型简便的 Cr(III) 测定仪的潜力, 并将为工业生产和环境治理做出积极的贡献。

### 参考文献:

- [1] 章竹君, 吕九如. 水中铬(III)和铬(VI)的化学发光测定[J]. 化学通报, 1984, (5): 25-30.
- [2] Bruhn C G, Pino F E, Campos V H, et al. On-line pre-concentration of Cr(III) and Mn(II) in FI-FAAS: A critical study involving interference effects and analytical

use of an immobilized 8-hydroxyquinoline minicolumnar. [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 374(1): 131-135.

- [3] Singh A K, Panwar A, Singh R, et al. A new macrocyclic polystyrene-based sensor for chromium(III) ions[J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 372(3): 506-510.
- [4] 韩鹤友, 何治柯, 罗庆尧, 等. 在线氧化-流动注射-化学发光测定痕量 Cr(III)/Cr(VI)[J]. 理化检验化学分册, 1998, 34(7): 295-297.
- [5] Bitter M, Broekaert J A C. Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 364: 31-35.
- [6] 吴宏, 王镇浦, 陈国松. 流动注射-分光光度法测定水中痕量铬(III)和铬(VI)[J]. 分析实验室, 2001, 20(5): 65-67.
- [7] 孟紫强. 环境毒理学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.