

# 流动注射系统测定海水中 $\text{Cr}^{6+}$

孙西艳<sup>1,2</sup>, 付龙文<sup>1,2</sup>, 周娜<sup>1,2</sup>, 冯巍巍<sup>2</sup>, 陈令新<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东烟台 264003; 2. 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 山东烟台 264003)

**摘要:** 设计了  $\text{Cr}^{6+}$  流动注射自动在线检测系统, 并对海水中  $\text{Cr}^{6+}$  含量的检测条件进行了优化。本系统采用二苯碳酰二肼 (DPC) 比色原理, 通过流动注射技术结合光电检测、数字信号处理及自动化控制技术, 实现了样品的全自动化分析。结果证明, 本系统测定速度快 (60 样/时), 线性范围宽 (0.004 ~ 1.00 mg/L), 检出限低 (2.17  $\mu\text{g/L}$ ), 精密度高 ( $RSD < 7.62\%$ ), 实际水样的加标回收率为 92.0% ~ 100.8%。该系统具有简便快速、灵敏稳定、经济环保等优点, 适用于海水、地表水、污水等各种水质中  $\text{Cr}^{6+}$  的在线监测。

**关键词:**  $\text{Cr}^{6+}$ ; 流动注射; DPC 分光光度法; 海水

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2014)02-0318-04

## Determination of hexavalent chromium in seawater by flow injection system

SUN Xi-yan<sup>1,2</sup>, FU Long-wen<sup>1,2</sup>, ZHOU Na<sup>1,2</sup>, FENG Wei-wei<sup>2</sup>, CHEN Ling-xin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Coastal Environment Engineering Technology Research Center of Shandong Province, Yantai 264003, China)

**Abstract:** A new flow injection on-line analyzer based on diphenylcarbazide (DPC) colorimetry was developed for the determination of hexavalent chromium in seawater samples and the optimal condition was designed. The analyzer realized full automation analysis by combining photoelectric detection, digital signal processing and automatic control technology. The method was proven to be rapid sampling frequency ( $60 \text{ h}^{-1}$ ), width linear range [(0.004 ~ 1.00) mg/L], the lower quantification limit (2.17  $\mu\text{g/L}$ ), higher precision ( $RSD < 7.62\%$ ), and high spiked recoveries within 92.0% ~ 100.8% were attained. The convenient, speedy, sensitive, reliable, economic and environmental analyzer was proved applicable for on-line monitoring and detection of chromium(VI) in such complicated samples as seawater, surface water and wastewater.

**Key words:** hexavalent chromium; flow injection analysis; DPC spectrophotometry; seawater

$\text{Cr}^{6+}$  具有氧化性和对皮肤高渗透性, 毒性很强, 可干扰人体内很多重要酶的活性, 损害肝脏和肾脏, 是一种潜在的致癌物质<sup>[1]</sup>, 饮用水水质标准中规定  $\text{Cr}^{6+}$  的含量应小于 0.05 mg/L<sup>[2]</sup>, 渔业与农田灌溉水质标准中均规定  $\text{Cr}^{6+}$  的含量应小

于 0.1 mg/L<sup>[3-4]</sup>, 因此研究环境水样中的  $\text{Cr}^{6+}$  含量的快速测定方法具有极其重要的意义。

测定  $\text{Cr}^{6+}$  的方法主要有分光光度法<sup>[5-10]</sup>、原子吸收法<sup>[11-14]</sup>、高效液相色谱法<sup>[15-16]</sup>、荧光分析法<sup>[17-18]</sup>及电化学分析法<sup>[19]</sup>等。这些方法中, 有些

收稿日期: 2013-03-12, 修订日期: 2013-05-05

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 国家自然科学基金面上项目(21275158)

作者简介: 孙西艳(1983-) 女, 山东泰安人, 硕士, 研究实习员, 主要从事水环境全自动在线监测仪器的研制, E-mail: xiyan607@163.com

通讯作者: 陈令新, 研究员, 博士生导师, E-mail: lxchen@yic.ac.cn

需要大型仪器和专业技术人员,仪器操作要求高,成本昂贵,有些使用条件苛刻,仪器维护量大。分光光度法具有设备简单、方法可靠、灵敏度高、选择性强、抗干扰等优点,被环境监测者广泛使用,而流动注射分析是近年来发展较快的一种分析技术,具有高效率、低消耗、高精度等特点,已被广泛应用于水质样品的检测中<sup>[20-21]</sup>。

本文将二苯碳酰二肼(DPC)分光光度法与流动注射技术相结合,充分考虑到海水中盐度对反应的影响,研制出一台可准确可靠地测定海水中  $\text{Cr}^{6+}$  的分析系统。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂及所用仪器

**载流液:**量取 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ ) 和 20 mL  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 并不断搅拌下小心地加入到 250 mL 3.09% 的 NaCl 溶液中,冷至室温并采用 3.09% 的 NaCl 溶液稀释至 500 mL 混匀。

**显色剂(DPC 溶液):**称取  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$  0.4 g, 溶于 40 mL 丙酮中,加水稀释至 100 mL 摇匀。贮于棕色瓶中保存。颜色变深后停止使用,应重配。

**$\text{Cr}^{6+}$  标准贮备液:**准确称取于 120℃ 干燥 2 h 的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (优级纯) 0.282 9 g,用 3.09% 的 NaCl 溶液溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用 3.09% 的 NaCl 溶液稀释至标线,摇匀。此溶液  $\text{Cr}^{6+}$  浓度为 100 mg/L。用时根据需要采用 3.09% 的 NaCl 溶液逐级稀释。

主要使用仪器包括: Cascada LS 实验室超纯水机(Pall 公司), PL403 电子天平(Mettler toledo 公司), NanoDrop 2000c 分光光度计(Thermo 公司), 进样阀(南京旭析仪器), 四通道蠕动泵(保定齐力泵业)。

### 1.2 工作原理

基于 GB 7467-87 DPC 分光光度法的原理,在酸性条件下,  $\text{Cr}^{6+}$  与 DPC 反应生成紫红色化合物,于 540 nm 波长处测定吸光度。本研究  $\text{Cr}^{6+}$  的分析流路比肖靖泽等<sup>[1]</sup>建立的流路更加简化,最大程度上减少了仪器硬件产生的干扰,保证了系统的重复性与稳定性。

参照图 1 把流路接好,采用四通道蠕动泵 P 作为输液装置,由进样阀 V 切入待测水样,在缓冲液 C 的推动下,水样 S 中的  $\text{Cr}^{6+}$  与和显色剂 R 在反应圈 Lc 中发生显色反应,流过检测装置 D

时,由硅光二极管感应透射光强度并将其转化为电信号,通过 ARM 主控电路处理并记录基线和峰高 2 个光电电压值,由 Lambert—Beer 定律求出相应的吸光度值(A 值),实际水样测定的 A 值与标液绘制的标准曲线比较计算出水样中的  $\text{Cr}^{6+}$  浓度。

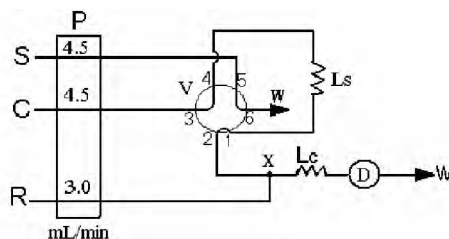


图 1  $\text{Cr}^{6+}$  流动注射系统工艺流程

Fig. 1 The FIA diagram of on-line chromium(VI) analyzer  
S. 水样; C. 载流液; R. 显色剂; P. 蠕动泵; V. 进样阀; X. 混合器; Ls. 采样环; Lc. 反应圈; D. 检测装置; W. 废液

## 2 结果与讨论

### 2.1 流动注射系统的优化

#### 2.1.1 检测波长的选择

采用 Thermo NanoDrop 2000c 分光光度计,以蒸馏水为参比溶液,绘制不同波长下 DPC 溶液与  $\text{Cr}^{6+}$  反应的吸收曲线(图 2)。由图可以看出  $\text{Cr}^{6+}$  与 DPC 溶液反应的络合物最大且稳定的吸收波长位于 540 nm ~ 550 nm 处,因此选择绿色发光二极管作为光源。

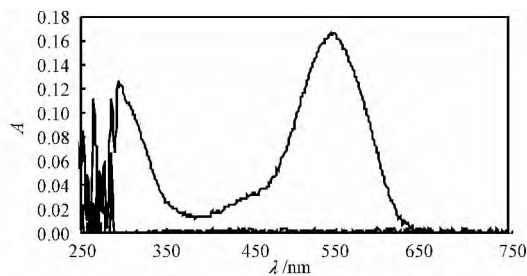


图 2 吸收光谱

Fig. 2 Absorbing wavelength

#### 2.1.2 最佳进样量的选择

本实验中,所有管路采用 1/16 的 PTFE 管,因此进样量的多少取决于采样环的长度。取采样环长度  $L_s$  分别为 40、50、60、70、80、90 cm,对浓度为 0.50 mg/L 的  $\text{Cr}^{6+}$  标准溶液进行试验。结果如图 3 所示,采样环长度从 40 cm 增加至 60 cm A 值有明显呈上升趋势,当采样环长超过 60 cm 吸光度值趋于平稳,原因是采样环越短,载流液对水样的稀释作用越大, A 值会有所下降,当环长增加到一定数值,中间部分水样不被稀释, A 值趋于平稳。本实

验最终将采样环长度选择为 60 cm,由公式  $V = \pi (d/2)^2 L_s$ , 计算得最佳进样体积为 0.301 mL。

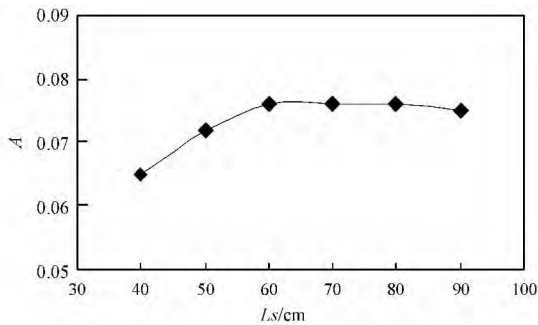


图3 采样环长度对吸光度值的影响

Fig. 3 The effect of sampling coil length on absorbance

## 2.2 海水盐度的影响

盐度是海水的重要基本特征之一,在分光光度法中会影响光的折射系数,降低吸光度值,因此为消除海水盐度的干扰,本研究在载流液与标准溶液的配制中均采用 3.09% NaCl 溶液<sup>[23]</sup>来定容,减小盐度差异造成的折光系数效应,以求最真实地模拟空白海水。实际应用中,可根据监测点海水盐度的不同,采用不同浓度的 NaCl 溶液对载流液与标准溶液进行稀释定容。

## 2.3 载流液酸度的影响

GB/T 7467 - 1987 规定,水样首先与  $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$  混合进行酸度调节,再加入显色剂进行显色反应。因此,本实验中载流液采用等体积的  $H_2SO_4$  与  $H_3PO_4$  的混合液,即配置体积分数为 0.5% ~ 7.0% 的  $H_2SO_4$  与  $H_3PO_4$  的混合液,分别对浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 的  $Cr^{6+}$  标准溶液进行实验。实验结果如图 4 所示,载流液中酸的体积分数对测定高、中、低三个梯度的  $Cr^{6+}$  影响均较大。 $A$  值均随酸的体积分数的增大而增大,当酸的体积分数增大到 6.0% 后  $A$  值趋于平稳。因此,载流液中酸的浓度选择为 6.0%。

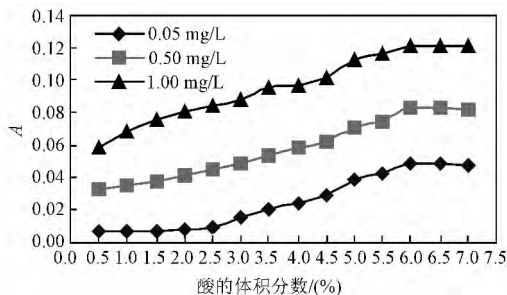


图4 酸的体积分数对吸光度的影响

Fig. 4 The effect of the volume fraction of acid on absorbance

## 2.4 显色体系的影响

### 2.4.1 显色剂中丙酮的影响

显色剂中的丙酮主要作用为溶解 DPC。实验发现丙酮的量对  $Cr^{6+}$  的检测影响不大,但如果丙酮量过少,会导致 DPC 溶解不完全或者在短期内出现雪花状结晶,影响显色剂的使用。本着既避免产生结晶又尽量减少环境污染的角度考虑,本实验中丙酮的体积分数定为 40%。

### 2.4.2 显色剂中 DPC 的影响

配制 DPC 浓度为 (0.5 ~ 7.0) g/L 的显色剂,分别对浓度为 0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L 的  $Cr^{6+}$  标准溶液进行实验。实验结果如图 5 所示,DPC 浓度对低浓度  $Cr^{6+}$  标液的影响不大,但对高浓度  $Cr^{6+}$  标液影响却相当明显。在测定高浓度  $Cr^{6+}$  标液与显色剂的反应中, $A$  值随 DPC 浓度的增大而增大,当 DPC 浓度增大到 4.0 g/L 后,再增加 DPC 的浓度,对增大反应灵敏度无影响,故均选用 4.0 g/L 的 DPC 溶液作为显色试剂。

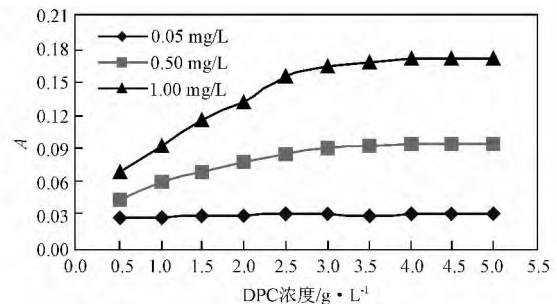


图5 显色剂中 DPC 浓度对吸光度的影响

Fig. 5 The effect of concentration of DPC solution on absorbance

## 2.5 工作曲线、检出限

配制 0.00 ~ 3.00 mg/L 浓度范围的  $Cr^{6+}$  标准溶液进行测定(图 6),经多次测定发现  $Cr^{6+}$  浓度在 (0.004 ~ 1.00) mg/L 范围内具有良好的线性,

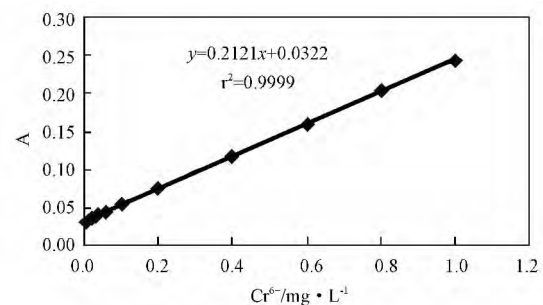


图6 海水及淡水中  $Cr^{6+}$  线性曲线

Fig. 6 Calibration curve of chromium( VI)

线性方程为  $Y = 0.2121X + 0.0322$ , 相关系数  $R^2$

=0.9999 (n=11)。

按照 HJ168-2010 技术导则<sup>[24]</sup> 在上述最优的分析条件下重复进行 7 次空白试验 根据检出限公式  $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$  其中:  $t = 3.143$   $S$  为标准偏差 计算得出海水中 Cr<sup>6+</sup> 检出限为 2.17 μg/L。

## 2.6 方法的精密度和准确度

仪器采用标液标定后,用 3 种不同浓度的 Cr<sup>6+</sup> 标准样品作为水样,分别平行测定 6 次,测定结果见表 1 相对标准偏差在 0.04%~7.62% 相对误差在 0.50%~0.66% 表明仪器具有良好的精密度和准确度。

表 1 Cr<sup>6+</sup> 海水标准样品检测结果

Tab.1 The results of chromium(VI) standard samples in seawater

Cr <sup>6+</sup> 标准值 /mg·L <sup>-1</sup>	平均值 /mg·L <sup>-1</sup>	相对标准 偏差/(%)	相对误差 /(%)
0.020	0.0199	7.62	0.50
0.200	0.2011	0.04	0.55
0.500	0.5033	0.57	0.66

## 2.7 加标回收率实验

用本仪器分别对采集海水实际样品进行加标试验 测试结果见表 2 仪器加标回收率在 92.0%~100.8% 进一步确认了本仪器良好的准确度。

表 2 样品分析及回收率

Tab.2 Analytical results and recovery

样品	仪器值 /mg·L <sup>-1</sup>	国标法 /mg·L <sup>-1</sup>	加标量 /mg·L <sup>-1</sup>	加标测定值 /mg·L <sup>-1</sup>	回收率 /(%)
1	未检出	未检出	0.050	0.0485	97.0
2	未检出	未检出	0.050	0.0504	100.8
3	0.0084	0.0079	0.010	0.0176	92.0

## 3 结 论

本研究采用了 DPC 分光光度法与流动注射技术相结合 对肖靖泽等建立的流动注射系统进行简化改进 考察了系统测定海水中 Cr<sup>6+</sup> 的硬件条件,并优化了化学参数 克服了传统手工操作复杂繁琐的缺点。系统自动化程度高,测定范围宽,灵敏度和准确度高,实际水样加标回收率在 92.0%~100.8% 结果令人满意。此外 采用本系统对淡水中 Cr<sup>6+</sup> 的含量进行了相关实验 发现本系统也可准确可靠地检测淡水中的 Cr<sup>6+</sup> 的含量 表明同一系统可兼顾测定海水及淡水两种水质中 Cr<sup>6+</sup> 含量。

## 参考文献:

[1] 肖靖泽,赵萍,陈金辉.流动注射分光光度法测定水中痕量六价铬的研究[J].生命科学仪器,2007,5(6):12-14.  
[2] GB 5749-85 生活饮用水卫生标准[S].

[3] GB 11607-89 渔业水质标准[S].  
[4] GB 5048-2005 农田灌溉水质标准[S].  
[5] GB/T 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].  
[6] 龚正君,肖新峰,张新申.流动注射-光度法检测废水中六价铬的研究[J].工业水处理,2009,29(5):75-78.  
[7] 曹双喜,张明浩.Cr(VI)与N,N-二乙基-4-苯二胺的显色反应及其应用研究[J].分析实验室,1999,18(1):79-82.  
[8] PANNAIN M C, SANTELLI R E. On the Spectrophotometric flow injection determination of chromium(VI) in natural waters after on-line Preconcentration on activated alumina[J]. Talanta, 1995, 42(11):1609-1617.  
[9] 董文丽,徐刚,李和平,等.铬(VI)-溴酸钾-乙基萘催化光度法测定水中痕量铬(VI)[J].化工环保,2006,26(4):344-346.  
[10] CHEN S J, ZHANG X S, YU L Y, et al. Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) in tannery wastewater using low pressure ion chromatography combined with flow injection spectrophotometry[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2012(88):49-55.  
[11] 肖明波,黄卓尔,周树杰,等.火焰原子吸收法测定高色度含铬废水中的六价铬[J].仪器仪表与分析监测,2008,3:37-39.  
[12] KIRAN K, KUMAR K S, PRASAD B, et al. Speciation determination of chromium(III) and(VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3):582-586.  
[13] 贺广凯,王立军,王永强,等.微波消解-石墨炉原子吸收法测定海洋生物中Cu、Pb、Cd、Cr[J].海洋环境科学,2008,27(2):97-99.  
[14] 董炜峰,蓝虹,曹宇峰,等.常压消化体系-原子吸收分光光度法测定海洋沉积物中的Cu、Pb、Zn、Cd、Cr[J].海洋环境科学,2006,25(1):90-92.  
[15] CHEN Z L, MEGHARAJ M, NAIDU R. Speciation of chromium in waste water using ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2007, 72(2):394-400.  
[16] 沈兵,王练,奚奇辉,等.高效液相色谱法测定皮革中的六价铬[J].中国皮革,2008,37(11):39-41.  
[17] 冯素玲.催化荧光法测定痕量铬(VI)[J].分析化学,2000,28(1):61-63.  
[18] XIANG Y, MEI L, LI N, et al. Sensitive and selective spectrofluorimetric determination of chromium(VI) in water by fluorescence enhancement[J]. Analytica chimica Acta, 2007, 581(1):132-136.  
[19] 曹莉敬.恒电流库伦法测定制革废水中铬(VI)[J].中国皮革,2002,23(1):3-5.  
[20] 陈金辉,肖靖泽,赵立晶,等.海水中挥发酚的在线蒸馏-流动注射分析[J].海洋环境科学,2011,30(1):102-104.  
[21] HONG L C, SUN X Y, WANG L Q. Determination of ammonium in water using flow injection analysis with automatic pervaporation enrichment[J]. Analytica Letters, 2009, 42(15):2364-2377.  
[22] 杨颖,龚婉卿.酸性过硫酸钾消解流动注射测定海洋沉积物中的总磷[J].海洋环境科学,2008,27(1):100-102.  
[23] 佟玲,张新申,陈伟,等.海水中磷酸盐的在线快速检测[J].海洋环境科学,2009,28(1):76-79.  
[24] HJ168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].