

吡啶红与铬(VI)的高灵敏度荧光反应及应用

叶存玲^{1,2}, 王新明^{1*}, 樊静², 冯素玲²

1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球国家重点实验室, 广东 广州 510640
2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007

摘要 研究了在硫酸介质中, 铬(VI)氧化吡啶红荧光增强反应的最佳实验条件, 建立了测定痕量铬(VI)的新的灵敏度荧光分析法。该方法的检出限为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围为 $2.0 \sim 32 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 对含量为 4.0 和 $28 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 标准溶液进行 11 次平行测定, 其相对标准偏差分别为 2.0% 和 1.0%。该法用于电镀液、废铬酸洗液及合金钢中痕量铬(VI)的测定, 与标准样品和二苯碳酰二肼分光光度法进行了对照, 获得了满意结果。

关键词 铬(VI); 吡啶红; 荧光法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)07-1294-04

引言

铬是一种重金属元素, 不同价态的铬有不同的环境行为和生物效应。如三价态的铬是人体必需的微量元素, 是正常糖脂代谢不可缺少的, 缺铬(III)会引起动脉硬化等多种疾病; 但它的六价态对人体有毒害作用, 可以干扰很多重要酶的活性, 损伤肝脏和肾脏, 具有潜在的致癌作用。同时电镀、皮革、染料和金属酸洗等行业却常常用到铬而引起环境中铬的污染。因此, 铬(VI)含量的测定已成为冶金、环保部门重要的检测指标之一。到目前为止, 已报道了许多测定铬(VI)的方法, 其中以分光光度法居多^[1-3]。但是分光光度法由于方法本身的局限性影响了测定的灵敏度与选择性。如传统的二苯碳酰二肼分光光度法测定铬(VI), 不仅灵敏度不高, 且试剂容易失效而使其应用受到一定的限制。荧光光度法是高灵敏度、高选择性的一种现代分析方法, 在微量元素的测定研究中颇为活跃, 但在铬(VI)的测定研究中报道较少^[4-10], 且主要以荧光熄灭法为主。实验发现, 吡啶红作为一种荧光分析试剂荧光较弱, 其氧化产物有强荧光。在硫酸介质中, 铬(VI)可氧化吡啶红使体系的荧光强度增强, 且增强程度在一定范围内与铬(VI)含量呈线性关系。据此, 建立了荧光增强法测定痕量铬(VI)的新方法。该方法与大多数荧光熄灭方法相比提高了其测定的灵敏度与选择性。用于电镀液、废铬酸洗液及合金钢中痕量铬(VI)的测定, 与标准样品和二苯碳酰二肼分光光度法进行了对照, 取得了较一致的结果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FP 6200 型荧光光度计(日本分光公司), 930A 型荧光光度计(上海三科仪器有限公司), CS 501 型超级恒温器(重庆实验设备厂); Cr(VI)标准储备溶液: $1.00 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 准确称取 $0.2829 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于小烧杯中, 加少许水使完全溶解, 转移到 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。临用时逐级稀释成 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的工作溶液; 吡啶红(AR)溶液: $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 硫酸溶液: $12.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所用试剂均为分析纯以上, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

于 25 mL 容量瓶中依次加入适量的 Cr(VI) 标准溶液, $12.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液 1.50 mL , $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 吡啶红溶液 1.00 mL , 加水定容至刻度, 于沸水浴中加热 5 min 后取出, 流水冷却至室温, 同时做试剂空白。于 $\lambda_{\text{ex}} = 515 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 547 \text{ nm}$ 处测定荧光强度值 ΔF , $\Delta F = F - F_0$ (F 为含 Cr(VI) 溶液的荧光强度, F_0 为试剂空白的荧光强度)。

2 结果与讨论

吡啶红是阳离子三环杂芳香类荧光染料, 溶于水呈红色并带绿色荧光。吡啶红在硫酸介质中的荧光光谱如图 1 所示。图 1 中, 曲线 1, 1', 2, 2' 分别表示试剂空白和含 Cr(VI) 溶液的激发和发射光谱。由图可知, λ_{ex} (由 $532 \sim 515 \text{ nm}$) 和

收稿日期: 2005-05-08, 修订日期: 2005-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(40203011)和河南省自然科学基金(0511021200)资助项目 * 通讯联系人

作者简介: 叶存玲, 女, 1973 年, 河南师范大学化学与环境科学学院讲师, 中国科学院广州地球化学研究所博士研究生

λ_{em} (561~ 547 nm) 稍有蓝移, 说明在硫酸介质中 Cr(VI) 可以氧化吡啶红生成一种新的强荧光物质, 且荧光增强值 ΔF 与 Cr(VI) 浓度在一定范围内呈良好的线性关系, 因此可用于痕量 Cr(VI) 的测定, 见图 2。本文选择 λ_{ex} = 515 nm, λ_{em} = 547 nm 为测量波长。

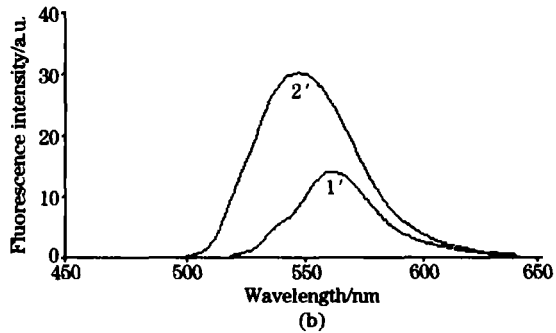
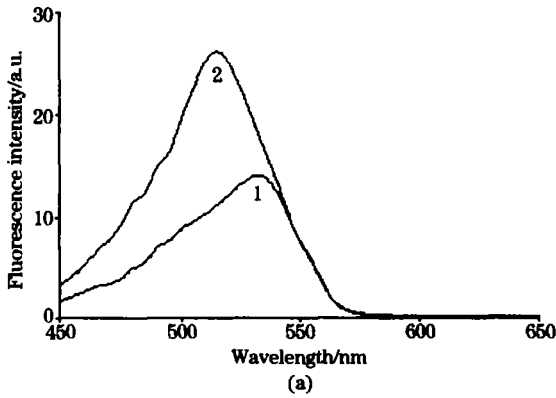


Fig 1 Excitation spectrum (a) and emission spectrum (b)
1, 1': AR+ H₂SO₄; 2, 2': Cr(VI) + AR+ H₂SO₄

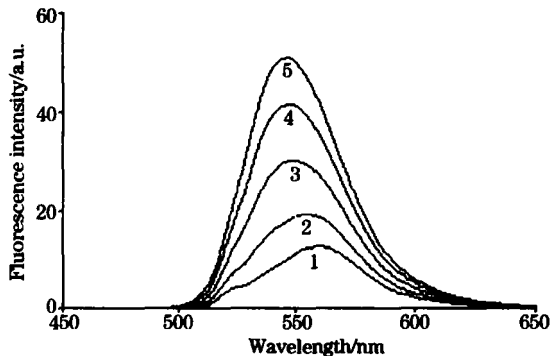


Fig 2 Fluorescence intensity for different amount of chromium(VI) in H₂SO₄

1: 0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI); 2: 8 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI);
3: 16 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI); 4: 24 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI);
5: 32 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI)

2 1 最佳条件实验[Cr(VI) 的浓度均为 8 0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]

2 1 1 硫酸用量的影响

加入不同体积的硫酸溶液, 按实验方法, 分别测定含 Cr(VI) 体系与空白体系的荧光强度值 F 和 F_0 , 得到荧光强度差值 ΔF , 见图 3。由图 4 可知, 吡啶红的荧光强度值 F 随加入硫酸浓度的增大而减小。换句话说, 酸度越低, 相应的

空白所对应的荧光强度值 F 越大。综合线性范围和灵敏度因素考虑, 本文选用 1 50 mL 浓度为 12 5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液。

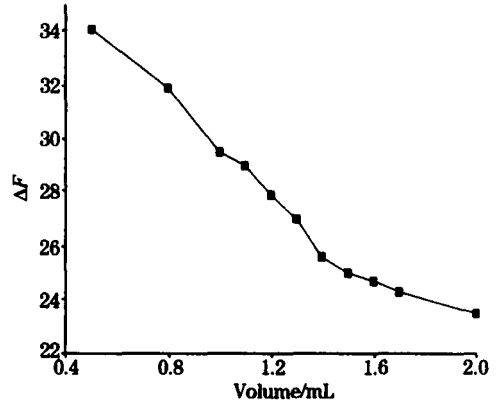


Fig 3 Effect of amount of H₂SO₄

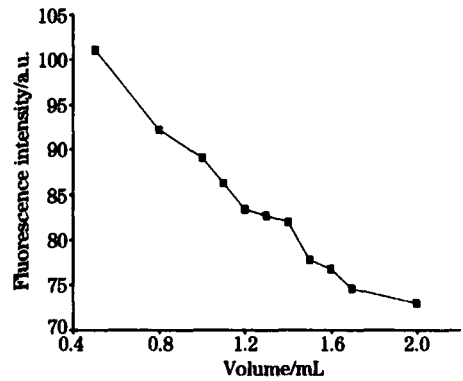


Fig 4 Fluorescence intensity of acridine red for different amount of H₂SO₄

2 1 2 吡啶红用量的影响

如图 5 所示, 吡啶红的用量在 0 90~ 1 20 mL 之间, ΔF 出现稳定值。实验选用 1 00 mL 吡啶红溶液。

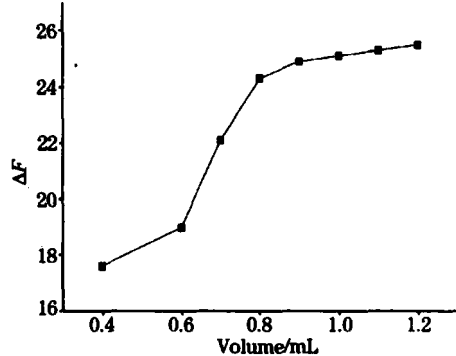


Fig 5 Effect of amount of acridine red

2 1 3 反应温度的影响

温度是影响反应速度的重要因素之一。研究了温度在 50 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 之间对 ΔF 值的影响。实验发现, 当温度低于 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应进行非常缓慢, 高于 50 $^{\circ}\text{C}$ 后反应速度随温度的升高而急剧加快, 考虑到温度控制方便, 本实验选用沸水浴加热, 同时采用流水冷却的方法终止反应。

Table 1 Influence of foreign ions

共存离子	倍率/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	F 值变化率/%
SO_4^{2-}	25 352	- 4 3
Na^+	12 148	- 4 3
NO_3^-	10 732	+ 2 3
K^+	9 834	- 2 3
Cl^-	8 917	- 2 3
Al^{3+}	5 000	- 3 5
Ni^{2+}	5 000	+ 4 6
NH_4^+	5 000	+ 3 0
Mg^{2+}	3 750	- 2 5
CH_3COO^-	3 000	- 4 3
Zn^{2+}	2 800	+ 2 1
Mo(VI)	2 500	- 2 1
PO_4^{3-}	2 500	+ 2 3
F^-	2 500	+ 4 4
Co^{2+}	2 000	- 4 1
Br^-	1 941	- 3 2
Cd^{2+}	1 250	+ 2 9
Ca^{2+}	1 250	- 3 0
W(VI)	500	+ 2 1
Hg^{2+}	400	+ 4 3
As(III)	200	- 2 8
Bi^{3+}	175	- 5 1
Mn(II)	100	+ 4 5
Pb^{2+}	100	+ 2 3
Ba^{2+}	87. 5	+ 4 2
Cu^{2+}	75	- 4 0
V(V)	75	+ 3 4
Fe^{3+}	12	+ 4 1
NO_2^-	0 2	- 3 5

2.1.4 反应时间的影响

考察了反应时间对体系 ΔF 值的影响, 随着反应时间的延长, ΔF 值逐渐增加, 4 min 后, ΔF 值基本不变。选定反应时间为 5 min。

2.1.5 试剂加入顺序的影响和体系的稳定性

研究了以下四种顺序对体系 ΔF 值的影响: (1) Cr(VI) + AR + H_2SO_4 ; (2) Cr(VI) + H_2SO_4 + AR ; (3) AR + H_2SO_4 + Cr(VI) ; (4) AR + Cr(VI) + H_2SO_4 。结果表明上述四种顺序无明显差异。本实验选用顺序(2)。

该反应在室温下几乎不发生, 因此可用流水冷却的方法来终止反应。该体系经流水冷却至室温后, 至少可稳定 24 h。

2.2 工作曲线和方法的精密度与检出限

在选定实验条件下, 测定了一系列已知不同浓度的 Cr(VI) 标准溶液的 ΔF 值。 Cr(VI) 浓度在 $2.0 \sim 32 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与 ΔF 值呈良好的线性关系, 其线性回归方程为: $\Delta F = -2.95 + 3.4638c(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$, $r = 0.9991$ 。方法的检出限为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3D_s/\text{斜率}$, $n = 11$)。对含量分别为 4.0 和 28 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr(VI) 标准溶液进行了 11 次平行测定, 其相对标准偏差分别为 2.0% 和 1.0%。

2.3 共存离子的影响

按实验方法, 实验了近 30 种离子对体系的影响情况, 当 Cr(VI) 浓度为 $16 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 允许相对误差在 $\pm 5\%$ 范围内时, 共存离子的干扰情况如表 1 所示。

2.4 分析应用

2.4.1 电镀液和废铬酸洗液中铬(VI)的测定

吸取适量样品溶液调至近中性, 于容量瓶中定容。经逐级稀释后用本实验方法进行测定, 做标准加入回收实验并用二苯碳酰二肼分光光度法进行对照实验, 经 t 检验表明两种方法无显著性差异, 结果见表 2。

Table 2 Determination results of samples

样品	测得值 ^a ($n = 6$)	RSD/%	加入量(μg in 25 mL)	回收率/%	对照值($n = 3$)	t^d
电镀液/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	77.04 \pm 0.94	1.2	0.30	96	77.79 ^b	2.04
废铬酸洗液/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.13 \pm 0.03	1.0	0.30	99	3.12 ^b	0.82
铬钢(第 30 号)/%	12.83 \pm 0.21	1.6	0.30	103	12.78 ^c	0.61
普碳钢(# 20)/%	0.106 \pm 0.004	3.6	0.30	98	0.109 ^c	1.93

a: Mean $\pm t_{0.05, 5} s/6^{1/2}$; b: 1,5 diphenylcarbazide method; c: Standard value; d: Theoretical value = 2.57, $n = 6$ with 95% confidence value

2.4.2 合金钢中铬含量的测定

(1) 铬钢: 准确称取试样 0.100 0 g 于 150 mL 锥形瓶中, 滴加 $\text{HNO}_3(1+1)$, 小火加热至试样停止反应, 加 HClO_4 4.5 mL, 中等温度下加热进一步溶解铬并冒烟 3~5 min 后, 自然冷却, 转移至 100 mL 容量瓶中定容。经稀释后取适量溶液按实验方法进行测定。

(2) 普碳钢: 称取 0.200 0 g 普碳钢于 150 mL 锥形瓶中,

加入硫磷混酸 10 mL, 加热分解, 稍冷后, 再滴加浓硝酸破坏碳化物, 加热至冒白烟, 用 10% NaOH 溶液调节 pH 10, 滴加 30% H_2O_2 氧化 Cr^{3+} 为 Cr(VI) , 反应完全后加热除去过量的 H_2O_2 , 将溶液转入 100 mL 容量瓶中定容。用快速滤纸过滤, 取适量滤液按所述实验方法测定。

合金钢中铬含量的测定结果如表 3 所示。经 t 检验证明, 本法测定结果与标准值吻合良好。

3 结 论

由于本法是基于铬(VI)的氧化性和吡啶红氧化产物的强荧光,与同类文献相比,在一定程度上提高了测定方法的灵敏度与选择性,见表3。

本文提出了一个简单、灵敏测定痕量铬(VI)的新方法。

Table 3 Comparison with other fluorimetric methods for the determination of chromium

方法原理	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	主要干扰	文献出处
Cr(III)-OVAQ	8.2~130	2.5	Co^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Be^{2+}	[4]
Cr(VI)-Pyronine	8.0~88	2.2	V(V), NO_2^-	[7]
Cr(VI)-Rhodamine 6G	8~80	0.8	Cu^{2+} , Ce^{4+} , V(V), NO_2^-	[8]
Cr(VI)-Acridine red	2.0~32	0.6	NO_2^-	This work

参 考 文 献

- [1] SUN Dengming, YOU Yongli(孙登明, 游永俐). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1643.
- [2] XIA Changbin, HE Xiangzhu, HUANG Niandong, et al(夏畅斌, 何湘柱, 黄念东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 205.
- [3] XU Ruiyin(徐瑞银). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1221.
- [4] Tang Bo, Yue Taixing, Wu Junsen, et al. Talanta, 2004, 64(4): 955.
- [5] Wang Leyu, Wang Lun, Xia Tingting, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60(11): 2465.
- [6] MA Hongyan(马红燕). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2003, 15(1): 78.
- [7] FENG Suling, TANG Anna, FAN Jing(冯素玲, 唐安娜, 樊静). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(5): 558.
- [8] Jie Nianqin, Zhang Qiang, Yang Jinhe, et al. Talanta, 1998, 46(1): 215.
- [9] Paleologos E K, Lafis S I, Tzouwarar Karayanni S M, et al. Analyst, 1998, 123(5): 1005.
- [10] CHEN Tongsen, CHEN Zhaiguang, WU Dong(陈同森, 陈展光, 吴东). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1994, 22(2): 129.

Highly Sensitive Fluorescent Reaction of Acridine Red with Chromium (VI) and Its Application

YE Cui ling^{1,2}, WANG Xir ming^{1*}, FAN Jing², FENG Suling²

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxiang 453007, China

Abstract A simple and highly sensitive fluorimetric method for the determination of Cr(VI) was developed in the present paper. The method is based on the fluorescence enhancement of acridine red with Cr(VI) in the sulfuric acid medium. The effects of some experimental conditions on the determination of Cr(VI) were investigated in detail. The detection limit for Cr(VI) is $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the linear range of the determination is $2.0 \sim 32 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The relative standard deviation of 11 replicate measurements is less than 2.0%. The proposed method has been successfully used to determine Cr(VI) in electroplating solution, waste chromic acid mixture, and alloy steel samples. The results obtained were compared with the certified values of Cr(VI) in standard samples and those provided by 1,5-diphenylcarbazide method with satisfaction.

Keywords Chromium(VI); Acridine red; Fluorimetry

(Received May 8, 2005; accepted Sep. 23, 2005)

* Corresponding author