

基于显色法检测六价铬的光纤传感器的研究

姜良倩^{1,2},白忠臣^{1,2},秦水介¹

(1. 贵州大学 贵州省光电子技术及应用重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 理学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:提出了一种能准确检测六价铬离子浓度的光纤传感器。利用二苯碳酰二肼与六价铬络合呈现鲜明的紫红色,且随六价铬离子浓度升高,紫红色逐渐加深的原理,在光纤表面镀络合显色薄膜,薄膜与Cr(VI)络合显色,通过对吸收光谱的测量检测出六价铬离子浓度。实验结果表明,当铬的浓度范围处于0.01~0.1 mg/L时,光谱强度与铬浓度呈正相关。该方法的检出限为0.01 mg/L,检测时间为10 min,检出率为96%。

关键词:铬; 光纤传感器; 吸收光谱; 二苯碳酰二肼; 显色反应

中图分类号: TN253; TS207.5; O433.1 **文献标识码:** A

Study on Fiber Optic Sensor for Hexavalent Chromium Measurement Based on the Color Rendering Method

JIANG Liangqian^{1,2}, BAI Zhongchen^{1,2}, QIN Shuijie¹

(1. Key Lab. for Photoelectric Technology and Applications of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. School of Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: A novel fiber optic sensor for accurately measuring the hexavalent chromium ion concentration is proposed in this paper. The sensor uses the absorption spectral intensity to indirectly detect chromium ion concentration. The principle is that the fuchsia, which originates from the chromogenic reaction between diphenylcarbazide and hexavalent chromium, gradually deepens with the concentration increase of six valence chromium ion. The color film, which is plated on the surface of optical fiber, shows amaranth with chromium (VI) complex. The experimental results show that the spectral intensity positively correlates with chromium ion concentration over the range from 0.01 mg/L to 0.1 mg/L. The detectable limit is 0.01 mg/L, the operating time is within 10 min, and the detection rate is 96%.

Key words: chromium; fiber optic sensor; absorption spectrum; diphenylcarbazide; chromogenic reaction

0 引言

铬元素在自然界中主要以三价和六价两种形式存在。Cr(III)是人体必须的微量元素,是正常糖脂代谢不可缺少的,而Cr(VI)为中性毒性物质,二者在一定条件下可以互相转化^[1-2]。六价铬具有很强的致突变作用^[3-4]。《生活饮用水卫生标准》明确指出生活饮用水中铬(VI)的含量不得超过0.05 mg/L。

传统的检测重金属铬的方法有石墨炉原子吸收光谱法、阳极溶出伏安法、分光光度法及显色法等。这些方法具有很高的检测灵敏度,但操作较繁琐,

检测时间长等,且完成以上检测需要大型仪器的支持,无法对样品进行现场、快速的检测^[5-8]。王怀公等在六价铬-溴邻苯三酚红-溴化十六烷基三甲铵三元络合体系显色条件下,利用生成的蓝色配合物在635 nm处有最大吸收峰检测铬浓度。该方法实现了对电镀废水中的六价铬离子浓度的检测,但络合反应显色完全需要80 min,检测时间较长^[9-10]。裴正君等在使用分光光度法检测六价铬离子浓度时,利用酸性介质条件下六价铬可使亚甲基蓝褪色的现象,建立了一种检测六价铬的新方法,成功测定了制革废水和湖水中的六价铬离子浓度,但实验过程中

收稿日期:2015-10-10

基金项目:国家国际科技合作专项基金资助项目(2014DFA00670);贵州省国际科技合作基金资助项目(黔科合外G字2011[7001]);贵州省社发攻关基金资助项目(黔科合SZ字[2011]3139号);贵阳市科技局计划基金资助项目(筑科合同[2012103]71号)

作者简介:姜良倩(1991-),女,山东人,硕士生,主要从事重金属检测的研究。秦水介,女,教授,博士生导师,博士,主要从事激光微加工技术、微型电子机械系统(MEMS)、光学生物芯片、新型光学生物传感技术、微流体光学等方面的研究工作。

需要使用硫酸或硝酸等强酸导致实验安全性降低^[11-14]。商璟等将二苯碳酰二肼固定化制成试纸条,插入自制单色光反射计,组装成能检测食品中铬的光电型传感器,但仅当铬离子浓度大于0.1 mg/L时,光反射率才与铬浓度呈现线性关系,检测灵敏度较低^[15-17]。

本文提出了一种能对Cr(VI)进行快速、有效的现场检测的光纤传感器,并进行了相应的测试,以期实现一种操作简便,能快速检测样品中六价铬离子浓度的新方法。

1 检测原理

在酸性环境下,二苯碳酰二肼与Cr(VI)反应生成鲜明的紫红色络合物,颜色随Cr(VI)浓度的增加逐渐加深。图1为3层膜结构,各层折射率分别为 n_1 、 n_2 、 n_3 。

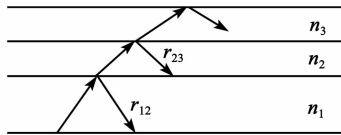


图1 3层膜结构示意图

振幅反射系数^[18] $r(\alpha)$ 应该满足:

$$r(\alpha) = \frac{r_{12} + r_{23} e^{2ik_z d}}{1 + r_{12} r_{23} e^{2ik_z d}} \quad (1)$$

式中: r_{12} 为第1、2层膜之间的振幅反射系数; r_{23} 为第2、3层膜之间的振幅反射系数; d 为第3层膜厚度; k_z 为垂直方向的波矢量,且

$$k_z = n_3 \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta \quad (2)$$

根据菲涅尔公式,两层膜结构垂直于入射平面的振幅反射系数

$$r_{12s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (3)$$

平行于入射平面的振幅反射系数

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (4)$$

根据式(3)、(4)计算可得

$$r_{12} = \sqrt{r_{12s}^2 + r_{12p}^2} \quad (5)$$

同理可计算出 r_{23} ,但在计算 r_{23} 时,加入不同浓度的重金属会使 n_3 发生变化,但由于加入重金属的浓度变化非常小,因而 n_3 的变化也很小,忽略 n_3 的实部变化,只有虚部改变

$$n_3 = n_3 + ik_3 \quad (6)$$

将式(2)、(5)和(6)代入式(1),整理后最终得到不同浓度下, $r(\alpha)$ 与折射率虚部 k_3 的关系,如图2所示。

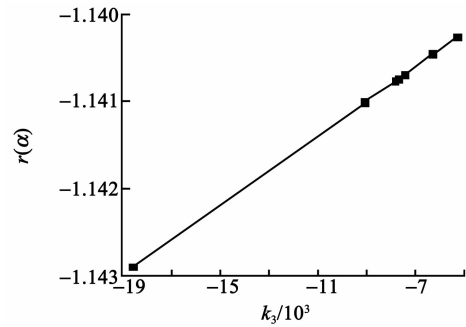


图2 系列浓度下, $r(\alpha)$ 与 k_3 的关系曲线

当 k_3 发生改变时,影响通过光纤的光强度。透射光强度可由比尔定律表示:

$$I = I_0 e^{-\beta L} \quad (7)$$

其中

$$\beta = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (8)$$

式中: I_0 是检测液中重金属浓度为0(即纯水)时的透射光强度; I 为检测一定浓度重金属溶液的透射光强度; C 为溶液浓度; L 为光纤检测部分的长度; k 为消光比(即 k_3)。整理后得到:

$$k = \frac{-\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)\lambda}{4\pi LC} \quad (9)$$

由式(9)可得不同浓度下 I/I_0 与 k_3 的关系。同时

$$|r(\alpha)|^2 = \frac{I}{I_0} \quad (10)$$

绘制标准曲线,进行对比,从而建立了一种通过检测光强度来检测重金属铬的光纤传感器。

2 实验方法

2.1 试剂与仪器

实验所用重铬酸钾、溴化十六烷基三甲胺、柠檬酸、二苯碳酰二肼、丙酮、偶氮异二丁腈及甲基丙烯酸甲脂等均为分析纯。

QE65000 科研级光谱仪(Ocean Optics),波长为505光源(LLS-LED, Ocean Optics),DF-101S集热式磁力加热搅拌器,GZX-9070MBE电热恒温鼓风干燥箱。

2.2 显色剂的合成

称取溴化十六烷基三甲胺0.148 g,柠檬酸2.08 g溶于10 mL去离子水中;再准确称取二苯碳酰二肼0.968 g,溶于20 mL丙酮^[17]。将两份溶液混合后倒入研钵,充分研磨后制成显色溶液备用。称取MMA溶液25 mL于烧杯中,加入偶氮异二丁腈0.25 g,放入磁力搅拌器中,75 °C磁力搅拌15 min,生成PMMA。冷却至室温后加入上述制备的显色溶液,磁力强搅20 min,冷却至室温备用。

2.3 检测光纤的制备

取 30 cm 裸光纤,并于光纤正中间位置刮去 2.5 cm 长的包覆层,将这一部分置于质量分数为 40% 的氢氟酸中刻蚀 40 min。用酒精冲洗 3 次,放入鼓风干燥箱中烘至完全干燥,再将光纤竖直悬挂于显色溶液中。待溶液逐渐挥发,液面逐渐下降,直到光纤供检测部分完全露出液面,如图 3 所示。此时,显色溶液便附着于处理过的光纤表面,将其放入鼓风干燥箱中 80 °C 烘干 2 h,制成可供检测重金属浓度的检测光纤。

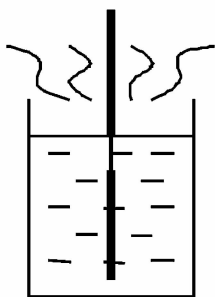


图 3 垂直沉降法示意图

2.4 光纤传感器的结构搭建

将制备好的检测光纤一端与光源(波长为 505 nm)相连,另一端与 Ocean Optics 相连接,水平拉直后将待检测位置放于样品池正中央,Ocean Optics 连接电脑显示器。光纤传感器基本结构如图 4 所示。



图 4 光纤传感器实物图

检测时,先在检测槽内注满水,稳定后记录此时光强度,即为 I_0 。将水排出后,在检测槽内注满待检测重金属溶液,稳定后记录此时光强度,即为 I 。

3 结果与讨论

3.1 反应时间的确定

分别取不同浓度 Cr(VI)水溶液进行显色反应,测量所得 I 的值随时间变化的曲线如图 5 所示。由图 5 可看出,向样品池中添加不同浓度铬溶液后, I 值突变,说明光纤表面显色剂与铬溶液迅速发生反应,颜色瞬间变化;Cr(VI)浓度越大,显色剂呈现的颜色越深,故浓度越高,突变后的 I 值越大,之后曲线稍有降低,10 min 后趋于平稳。从而得出反应时间约为 3 s,稳定时间为 10 min。

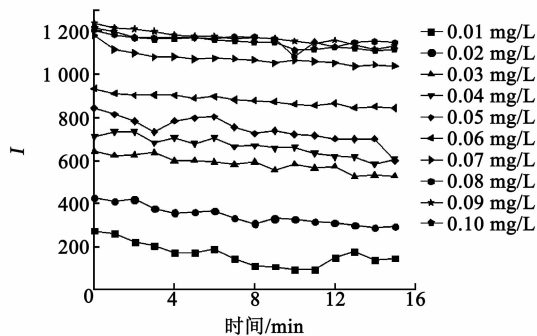


图 5 系列浓度铬显色反应后, I 值随时间变化的曲线

3.2 实验结果展示

在 25 °C、pH 为 6 的条件下,系列浓度的铬溶液与检测光纤反应 10 min 后的标准曲线如图 6 所示。

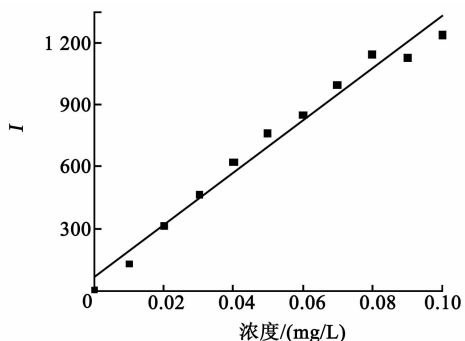


图 6 系列浓度的铬与检测光纤反应 10 min 后的线性标准曲线

由图 6 可看出,当铬浓度在 0.01~0.1 mg/L 时,随着铬浓度的增加,检测光纤的 I 逐渐增大,显色反应后通过光纤的光强度增加,回归方程为

$$Y = 12\ 647.272\ 7X + 64.545\ 45 \quad (11)$$

3.3 根据原理对比实验结果

系列浓度下, I/I_0 与 k_3 的关系曲线如图 7 所示。图 7 与图 2 的关系曲线呈相同的变化趋势,与基本原理相符。

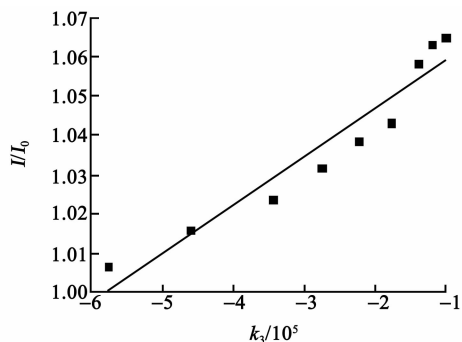


图 7 系列浓度下, I/I_0 与 k_3 的关系曲线

3.4 误差分析

检出率 = (检出阳性样品数 + 检出阴性样品数) / 样品总数 \times 100%。检测 25 个已知含有铬的阳

性样品和 25 个已知不含铬的阴性样品,得到准确率为 96%。导致准确率没有达到 100%的原因可能是显色薄膜不够均一、稳定。

4 结束语

本实验利用二苯碳酰二肼与铬发生显色反应,且生成的络合物颜色随铬浓度的增加呈规律性变化,从而建立了一种新型的检测重金属浓度的光纤传感器。实验结果表明,在酸性条件下,最佳反应时间为 10 min,检测限为 0.01 mg/L,准确率为 96%。本传感器具有操作简便、快速,检测成本低和检测条件易满足等优点,检测灵敏度达到国家《生活饮用水卫生标准》的检测限量,可对大量样品进行筛选性检测。

参考文献:

- [1] 李婷,侯晓东.微波消解—电感耦合等离子体原子发射光谱法测定胶基糖果中重金属铬的含量[J].食品科技,2012,37(11):304-307.
LI Ting, HOU Xiaodong. Inductively coupled plasma-atomic emissions spectrometric(ICP-AES) determination of chromium in chewing gum with microwave digestion[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(11):304-307.
- [2] 魏行,沈敏,李胜清,等.转基因油菜籽中重金属铅、镉、铜、铬、铁含量的测定[J].食品科学,2008,29(8):553-556.
WEI Xing, SHEN Min, LI Shengqing, et al. Determination of Pb, Cd, Cu, Cr and Fe in transgenic rapeseeds by atomic absorption spectrometry[J]. Food Science, 2008, 29(8):553-556.
- [3] 王蓉,袁东,付大友,等.牛奶中铬含量分析[J].食品科学,2006,27(12):681-683.
WANG Rong, YUAN Dong, FU Dayou, et al. Determination of Cr(VI) and Cr(III) in milk[J]. Food Science, 2006, 27(12):681-683.
- [4] 李蕊,周琦.重金属污染与检测方法探讨[J].广东化工,2007,34(3):78-80.
LI Rui, ZHOU Qi. Discussion on heavy metal pollution and its examination method [J]. Guangdong Chemical Industry, 2007, 34(3):78-80.
- [5] 王建,贾斌,郭丽萍,等.火焰原子吸收分光光度法测定饲料中的铬[J].光谱学与光谱分析,2005,25(7):1142-1143.
WANG Jian, JIA Bin, GUO Liping, et al. The determination of chromium in feeds by flame atomic absorption spectrophotometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(7):1142-1143.
- [6] 徐向彩,李家忠,姜晓路,等.原子吸收光谱法测定重金属铬的含量[J].光谱实验室,2011,28(6):2957-2960.
XU Xiangcai, LI Jiazhong, JIANG Xiaolu, et al. Determination of heavy metal chrome by AAS[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(6):2957-2960.
- [7] JANUSA M J A. Recent application of flame atomic absorption spectrometry to environmental measurements[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2002, 35(12):802-805.
- [8] 董喆,冯克然,张露勇,等.微波消解-石墨炉原子吸收法测定软胶囊壳中重金属铬的方法学研究[J].中国药理学杂志,2012,47(9):717-719.
DONG Zhe, FENG Keran, ZHANG Luyong, et al. Determination of chromium in soft capsule shells by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrophotometry[J]. Chin Pharm J, 2012, 47(9):717-719.
- [9] 苏帅鹏,徐斐,曹慧,等.重金属快速检测方法的研究进展[J].应用化工,2013,42(2):355-359.
SU Shuaipeng, XU Fei, CAO Hui, et al. Perspective in the rapid methods for the detection of heavy metals [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(2):355-359.
- [10] HOCEVAR S B, OGOREVC B, WANG J, et al. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry [J]. Electroanalysis, 2002, 14(24):1707-1712.
- [11] JULIA V A, ELENA P V, PILAR B B. Use of high resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a detector for chemically generated noble and transition metal vapors[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(7):659-665.
- [12] 周宝宣,袁琦.土壤重金属检测技术研究现状及发展趋势[J].应用化工,2015,44(1):131-145.
ZHOU Baoxuan, YUAN Qi. Current situation and development trend of soil heavy metals detection[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(1):131-145.
- [13] 裘正君,李正军,张新申,等.制革废水中六价铬的检测[J].中国皮革,2008,37(15):31-33.
- [14] COVA O R, DE DINA J. Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(7):717-720.
- [15] 许贺.食品中重金属检测的方法研究与仪器研制[D].上海:华东师范大学,2009.
- [16] LI Yan, YAN Xinping, JIANG Yan. Interfacing capillary electrophoresis and electrothermal atomic absorption spectroscopy to study metal speciation and metal-biomolecule interaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(39):6387-6391.
- [17] 商璟.快速检测食品中铬、镉、铜、汞的光电型传感方法的建立[D].上海:上海交通大学,2012.
- [18] MARGHERI G, MANNONI A, QUERCIOLI F. High-resolution angular and displacement sensing based on the excitation of surface plasma waves[J]. Applied Optics, 1997, 36(19):4521-4525.