

基于智能手机比色测定水环境中的六价铬

金超¹, 罗克菊¹, 杨显双¹, 唐义茂¹, 刘海龙¹, 邵迎², 吴思齐²

(1. 重庆市北碚区生态环境监测站, 重庆 400700;

2. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400030)

摘要:在酸性条件下,水样中的六价铬能够和显色剂二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物,该络合物溶液用自制的数字图像比色装置测定颜色值实现六价铬的现场快速检测。该方法在 0.05 mg/L ~ 1.00 mg/L 范围内线性良好,方法检出限为 0.02 mg/L,标准溶液 10 次测定结果的 RSD 为 1.6% ~ 7.9%,实际水样加标回收率为 94.7% ~ 102%。用该方法与国标法同时测定实际水样,结果无显著差异。

关键词:六价铬;数字图像比色法;智能手机;快速检测;水质

中图分类号:O657.32

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2021)01-0051-03

Determination of Hexavalent Chromium in Water Environment Based on Smartphone Colorimetry

JIN Chao¹, LUO Ke-ju¹, YANG Xian-shuang¹, TANG Yi-mao¹, LIU Hai-long¹, SHAO Ying², WU Si-qi²

(1. Chongqing Beibei District Ecological Environment Monitoring Station, Chongqing 400700, China;

2. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: In acidic condition, hexavalent chromium in water samples reacted with diphenylcarbazide to form a purple-red complex. The complex solution was placed in a self-made digital image colorimeter to determine the color value for realizing field fast detection of hexavalent chromium. This method had a good linear range in the concentration from 0.05 mg/L to 1.00 mg/L. The method detection limit was 0.02 mg/L. The RSDs of 10 times measurement of standard solutions were from 1.6% to 7.9%. The recoveries of practical samples were from 94.7% to 102%. Comparing this method with the national standard method in determining practical samples, the results had no significant difference.

Key words: Hexavalent chromium; Digital image colorimetry; Smartphone; Rapid detection; Water quality

六价铬具有毒性大、流动性强、来源广等特点,作为重金属污染物在自然环境中不会分解^[1-2],易被人体吸收并在体内蓄积,具有致癌作用,对水体中六价铬快速检测方法的研究具有较强的现实意义。目前,检测六价铬离子的方法主要有分光光度法^[3-4]、原子吸收光谱法^[5]、离子色谱法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱-质谱联用法^[7]等。这些检测方法主要应用于实验室检测且具有较好的分析性能,其中二苯碳酰二肼分光光度法具有适用范围广、操作简单等优点,早已被列入国标方法。上述方法通常都依赖于精密昂贵的仪器及专业的操

作,从采样、运输到实验室分析最终得到检测结果比较耗时,故很难在现场及缺乏专业设备的地区开展快速检测。数字图像比色法(Digital Image Colorimetry, DIC)作为一种新型的比色分析方法,主要是通过使用智能手机对检测区拍照,然后对图像中

收稿日期:2019-11-13;修订日期:2020-12-21

基金项目:重庆市留学人员回国创业创新支持计划基金资助项目(CX2020064);重庆市北碚区科研计划基金资助项目(2018-22)

作者简介:金超(1988—),男,湖北武汉人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

的检测区域通过颜色模型转化为待测物的颜色值,从而实现目标物的定量检测^[8-15]。今提出以二苯碳酰二肼作为显色剂,采用数字图像比色法快速检测水体中六价铬,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

自制测试木盒(内部尺寸为24 cm × 19 cm × 12 cm);WJ-15X型微距镜头(镜头直径为37 mm,焦距为3 cm ~ 6 cm),深圳市凯达美科技有限公司;TU-1901型紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;LED面光源(14.5 cm × 7.5 cm, 12 W,色温为5 600 K),深圳迪比科电子科技有限公司;华为M5手机,Color Grab拾色软件。

500 mg/L六价铬标准溶液,水利部水环境检测评价研究中心;将六价铬标准溶液逐级稀释配制5.00 mg/L的六价铬标准使用溶液;磷酸溶液:将浓磷酸(分析纯)与水按体积比1:1混合均匀;硫酸溶液:将浓硫酸(分析纯)与水按体积比1:1混合均匀;2.00 g/L的显色剂溶液:称取0.2 g二苯碳酰二肼(DPCI,分析纯)溶于50 mL丙酮中,加水定容至100 mL容量瓶中,用棕色瓶冷藏保存。试验用水为超纯水。

1.2 测定

取50 mL六价铬水样置于50 mL比色管中,加入0.5 mL硫酸溶液,0.5 mL磷酸溶液,摇匀。再加入2.0 mL二苯碳酰二肼溶液,摇匀。5 min后将显色后的溶液倒入1 cm比色皿中,将其放置在数字图像比色装置上测定显色溶液的颜色G值。

2 结果与讨论

2.1 数字图像比色装置

数字图像比色采集装置(见图1)为一个木盒,光源置于木盒内顶部,智能手机固定于木盒外部,摄像头通过小孔对木盒中的比色皿溶液进行拍照。在拍摄中为了获得稳定的颜色值,需要对光源、样品所在位置及拍摄背景进行统一设置。比色装置使用的是LED面光源,LED面光源能够保证整个比色装置中都可以获得稳定的光照亮度。为了获得样品溶液的真实比色图像,需要保证LED光源为冷光源(色温>5 000 K),试验选择LED的色温为5 600 K。选择冷色温LED光源也保证了光源设备产生热量小,有助于保持恒定的环境温度,进

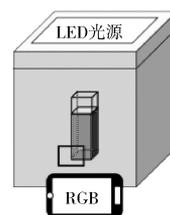


图1 数字图像比色采集装置

Fig. 1 Acquisition device of digital image colorimetry

而提高测定的稳定性。比色皿位于木盒底部,相对于顶部的LED面光源的靠前位置,这是由于当光源位于比色皿正上方时,拍摄图像会有少量黑色阴影。同时,为了能够获取清晰的成像效果,手机摄像头前安装了微距镜头,手机摄像头到比色皿的距离为3 cm。另外,木盒内部全部由白色A4纸铺盖,这样能够获得清晰明亮的照片。

2.2 分析信号

数字图像比色法使用的颜色模型包括RGB(红、绿、蓝)、CMYK(青、洋红、黄、黑)、HSB(色调、饱和度、亮度)等。其中RGB颜色模型使用最为广泛,故试验选用红(R)、绿(G)和蓝(B)三原色模型进行定量测定。六价铬显色络合物为紫红色,其补色为绿色(G),当六价铬质量浓度变化时,拾色软件Color Grab软件获取的R、G、B值中G值变化最大。以六价铬质量浓度为横坐标,R、G、B颜色值为纵坐标绘制散点曲线见图2。R、G、B分析信号中,只有G值和六价铬质量浓度有良好的线性关系。最终选用G值作为分析信号值。

2.3 干扰试验

测定过程中干扰物质主要为三价铁,当三价铁达到0.3 mg/L时,对六价铬的测定有干扰,需按照《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB 7467—87)(以下简称国标法)预处理。

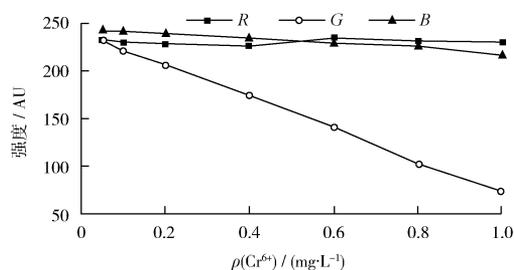


图2 分析信号值与六价铬质量浓度关系

Fig. 2 The relationship between analysis signal and hexavalent chromium concentration

对于低色度、不含悬浮物的地表水不需要处理可直接测定,对于浑浊、色度较深的水样可用锌盐沉淀分离法预处理后测定。对于色度不太深的水样需进行色度校正:另取1份水样,用2.0 mL丙酮代替显色剂,其他步骤按照1.2所述进行校正溶液测定。校正后分析信号G值计算公式为:

$$\text{校正后 } G \text{ 值} = \text{标准空白溶液 } G \text{ 值} - (\text{校正溶液 } G \text{ 值} - \text{样品溶液 } G \text{ 值}) \quad (1)$$

2.4 标准曲线与方法检出限

将六价铬标准使用液配制成0.05 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.600 mg/L、0.800 mg/L、1.00 mg/L的标准系列,按照1.2所述测定溶液的颜色G值。以质量浓度为横坐标,G值为纵坐标绘制标准曲线,得到回归方程 $y = -150.57x + 239.9$,相关系数(R^2)为0.999 2。

取50 mL超纯水按照1.2所述测定G值,重复7次空白试验,得到7次测定结果的标准偏差S为0.005 2 mg/L。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限, $t_{(n-1,0.99)}$ 值取3.143,得到方法检出限为0.02 mg/L。方法测定下限为4倍的检出限,为0.08 mg/L。

2.5 精密度与准确度

用上述方法对0.15 mg/L和0.50 mg/L的六价铬标准样品平行测定10次,测定均值分别为0.148 mg/L和0.493 mg/L,10次测定结果的RSD分别为7.9%和1.6%,说明方法的精密度良好。取两种不同工业废水通过锌盐沉淀分离法预处理后,使用数字图像比色法(以下简称本方法)和国标法对水样平行测定7次,并用本方法做加标回收试验,结果见表1。由表1可知,本方法测出的六价铬测定结果与国标方法测定结果无显著差异,本方法测定工业废水样的加标回收率为94.7%~102%,说明数字图像比色法对水中六价铬检测的准确度高,具有可行性。

表1 精密度与准确度测定结果

Table 1 Precision and accuracy of the measurements

样品	本底值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		加标量 $m / \mu\text{g}$	测定均值 ρ $ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 $ / \%$
	国标法	本方法			
工业废水1	0.115	0.124	7.5	0.266	94.7
工业废水2	0.367	0.363	15.0	0.669	102

3 结语

现场监测中水样显色后,直接可以用搭建的数

字图像比色法的简易采集装置快速测定六价铬,不需加保存剂、运输至实验室分析等烦冗步骤,实现了六价铬的即时检测,为水环境管理部门提供了有效的监测手段。该方法精密度和准确度良好,测定结果与国标法大致相同,且与国标法相比,该方法成本低廉、操作简单、仪器便于携带,在现场监测和应急监测领域中有一定应用前景。

[参考文献]

- [1] 徐署东,李卫东,赵立胜,等.全自动生化分析仪快速测定饮用水中六价铬[J].中国无机分析化学,2016,6(3):9-11.
- [2] 郑乾送,陈华林,周江敏,等.零价纳米铁对青梗菜吸收土壤铬的抑制效果探讨[J].环境监测管理与技术,2019,31(3):60-63.
- [3] 刘金巍,苏瑞红.便携式分光光度法现场测定污染场地地下水中的铬[J].环境监测管理与技术,2016,28(3):41-44.
- [4] ZHU X Y, DENG Y, LI P C, et al. Automated syringe-pump-based flow-batch analysis for spectrophotometric determination of trace hexavalent chromium in water samples[J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 1135-1142.
- [5] 林海兰,谢沙,文卓琼,等.碱消解-火焰原子吸收法测定土壤和固体废物中六价铬[J].分析试验室,2017,36(2):198-202.
- [6] 贺婕,余家胜,黄忠平,等.离子色谱柱切换在线前处理法同时测定皮革及织物中的三价铬与六价铬离子[J].分析化学,2014,42(8):1189-1194.
- [7] HEITLAND P, BLOHM M, BREUER C, et al. Application of ICP-MS and HPLC-ICP-MS for diagnosis and therapy of a severe intoxication with hexavalent chromium and inorganic arsenic[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2017, 41: 36-40.
- [8] 李海琴,张校亮,谭慷,等.基于智能手机数字图片比色法的生化检测技术研究进展[J].生命科学仪器,2019,17(1):3-10.
- [9] 刘厦,刘畅,李楠,等.智能手机应用于便携式检测技术的研究进展[J].分析试验室,2017,36(1):120-124.
- [10] 金超,罗克菊,杨显双.智能手机光学检测技术用于检测水体中污染物的研究[J].中国无机分析化学,2020,10(1):25-31.
- [11] 黎楷,周娟娟,徐佳美,等.智能手机比色法测定食品和水样中亚硝酸根的研究[J].广东化工,2018,45(9):208-211.
- [12] 杨任兵,程文播,钱庆,等.尿液试纸条的手机图像比色分析新方法的研究[J].影像科学与光化学,2018,36(4):340-349.
- [13] 李英,丁伟.巧用智能手机测定抗贫血药物中铁的含量[J].化学教育,2018,39(15):68-72.
- [14] 江珊,戴博.基于智能手机比色法定量检测BCA蛋白浓度[J].分析试验室,2019,38(5):534-537.
- [15] 袁金涛,于树玲.手机成像数字图像法测定血糖[J].化学教育,2019,40(16):81-83.

本栏目编辑 吴珊