

徐红纳, 靳立国, 由丽梅, 等. 一阶导数分光光度法同时测定水样中 Cr(III) 和 Cr(VI) [J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 785 - 792.
XU Hong-na, JIN Li-guo, YOU Li-mei, et al. Simultaneous Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in Water by the First Derivative Spectrophotometric Method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 785 - 792.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201908090118】

一阶导数分光光度法同时测定水样中 Cr(III) 和 Cr(VI)

徐红纳¹, 靳立国^{2*}, 由丽梅¹, 程艳¹

(1. 牡丹江医学院, 黑龙江 牡丹江 157011;

2. 黑龙江省第一地质勘查院, 黑龙江 牡丹江 157011)

摘要: 环境水样中的铬通常以 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形态存在, 不同价态的铬产生不同的生理作用, 对不同价态铬进行准确分析是必要的。目前 Cr(III) 和 Cr(VI) 的测定方法大多数是先分离后再测定, 或先测定出 Cr(III) 或 Cr(VI), 然后通过氧化或还原测定铬的总量, 再差减法计算出另一价态铬的含量, 此操作复杂, 并且在处理过程中易导致价态的改变, 误差较大, 精确度难以保证。本文用一阶导数分光光度法消除了 Cr(III) 对 Cr(VI) 干扰, 能同时测定 Cr(III) 或 Cr(VI) 的含量。混合水样中加入显色剂 EDTA-2Na, 调节溶液 pH 在 3~3.5, 恒温水浴 70℃ 条件保持加热 15min, 测定吸光度, 导数间隔因子为 10nm 求一阶导数, 在波长 330nm 处 Cr(VI) 吸光度一阶导数有最大值, 而在此波长处 Cr(III)-EDTA 络合物吸光度一阶导数值为 0, 可用一阶导数分光光度法测定 Cr(VI) 的含量, 在 Cr(III)-EDTA 的最大吸收波长 543nm 处测溶液吸光度, 直接测定 Cr(III) 的含量。在优化实验条件下, Cr(III) 线性回归方程为 $A = 0.0036\rho - 0.0002$ ($r^2 = 0.9999$), 线性范围为 0~120mg/L, 检出限为 0.006mg/L; Cr(VI) 线性回归方程为 $D = 0.00072\rho - 0.00013$ (D 为一阶导数值, $r^2 = 0.9996$), 线性范围为 0~100mg/L, 检出限为 0.005mg/L。Cr(III) 和 Cr(VI) 加标回收率为 97.8%~102.6%。该方法能够满足废水中 Cr(III) 和 Cr(VI) 分析测试要求。

关键词: 水样; Cr(III); Cr(VI); 同时测定; 导数间隔因子; 一阶导数分光光度法

要点:

(1) 一阶导数光谱法可使重叠峰完全分开, 消除 Cr(III) 对 Cr(VI) 的干扰。

(2) 当导数间隔因子为 10nm 时有适宜的一阶导数值。

(3) Cr(III)-EDTA 络合物稳定性高, 在 3h 内吸光度值未见变化。

中图分类号: O614.242; O657.31

文献标识码: B

铬是第四周期第 VIB 族元素, 广泛分布在自然界中, 常用于电镀业和鞣革业, 还可用作纺织品的媒染剂和金属清洁剂。随着工农业生产的快速发展, 含铬废气、废水的不合理排放, 加重了水资源环境的污染^[1-4]。铬污染对人类的健康生存造成威胁, 越来越受到人们的关注^[5]。水中的铬主要是以 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形式存在, 目前的研究发现, 不同价态铬的生理功能迥然不同, Cr(III) 是生物体维

持正常的生理活动所必需的, 它的生物功能主要是参与机体的糖代谢和脂肪代谢, 并且具有胰岛素加强剂的作用, 临床上已经应用 Cr(III) 盐和富含 Cr(III) 的啤酒酵母治疗糖尿病和冠状动脉硬化症。而 Cr(VI) 的生物毒性较大, 中毒时会使肝、肾、血液系统和神经系统的发生严重病变, 甚至造成死亡, 皮肤长期接触 Cr(VI) 或吸入含 Cr(VI) 粉尘会诱发癌变^[6-9]。国际癌症研究机构(IARC)在 2013 年已将

收稿日期: 2019-08-09; 修回日期: 2019-12-11; 接受日期: 2020-04-16

基金项目: 2019 年度黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(2019-KYYWFMY-0055)

作者简介: 徐红纳, 硕士, 讲师, 主要从事分析化学研究。E-mail: 13838782@163.com。

通讯作者: 靳立国, 硕士, 高级工程师, 主要从事矿产地质分析测试工作。E-mail: yaoguo97@163.com。

Cr(VI)列为人类致癌物^[10-11]。安全的水质保障对人类健康至关重要,因此,对水样中不同价态的铬进行定量分析具有重要的研究意义。

目前,国内外对Cr(III)和Cr(VI)同时检测的研究主要集中在药品^[12]、玩具^[13-14]、食品^[15-16]、化妆品^[17-18]、饮用水^[19]等领域。同时检测Cr(III)和Cr(VI)或检测Cr(VI)的方法有原子吸收光谱法^[20-25]、分光光度法^[26-29]、离子色谱法^[30-31]及色谱-质谱联用法^[32-33]等。这些方法大多数是先分离再测定,或先测出Cr(III)或Cr(VI),然后氧化或还原测定铬的总量,再差减法计算出另一价态铬的含量。操作复杂费时,并且在处理过程中会导致价态的改变,误差大,精确度不易保证。卢菊生等^[22]将水样中的Cr(III)和Cr(VI)先用一种微乳相萃取分离富集,然后用原子吸收光谱法测定,该方法操作比较繁琐。巢静波等^[31]用离子色谱法对环境水样中的Cr(III)和Cr(VI)进行同时测定,但是Cr(III)和Cr(VI)准确定性要依赖其保留时间,对淋洗液的浓度和衍生液流速的控制要准确,并且分析测定时会被其他高含量的共存离子干扰。本文研究了采用一阶导数分光光度法对水样中Cr(III)和Cr(VI)进行测定,可满足废水样中Cr(III)和Cr(VI)的分析测定要求。

1 实验部分

1.1 实验主要原理

根据比耳定律:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon bc} \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, ε 为摩尔吸光系数, c 为样品浓度(mol/L), b 是吸收池厚度(cm)。

如果在整个波长范围内入射光强度 I_0 保持不变,将式(1)两边对波长求导数:

$$\frac{dI}{d\lambda} / I_0 = -bce^{-\varepsilon bc} \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \quad (2)$$

整理得:

$$\frac{dI}{d\lambda} / I = -bc \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \quad (3)$$

从上式(3)可以看出,试样的浓度与一阶导数信号呈线性关系,其分析测定试样的灵敏度与摩尔吸光系数 ε 对波长的变化率有关,一阶导数的灵敏度在其吸收光谱的拐点处最高^[34]。

1.2 仪器和主要试剂

UV-2600型紫外可见分光光度计(尤尼柯仪器有限公司)。上海雷磁pHS-25型酸度计。

Cr(III)标准储备液(1000mg/L):精确称取1.0000g金属铬(纯度99.95%)放入烧杯中,加10mL 6mol/L盐酸溶解完全,加热至近干,再往烧杯中加入少许硝酸,加热溶解,转移到1000mL容量瓶中稀释至刻度,摇匀备用^[35],测定时其他所需Cr(III)溶液均由此标准储备液稀释配制。

Cr(VI)标准储备液(1000mg/L):准确称取已烘干的基准重铬酸钾2.8300g,加去离子水完全溶解后,移入1000mL容量瓶中定容,摇匀,备用。

乙二胺四乙酸二钠溶液(0.05mol/L):准确称取乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na,分析纯)9.3060g,放入烧杯中加去离子水完全溶解后,稀释至500mL容量瓶中,备用。

实验用水均为去离子水。

1.3 实验方法

把一定量的Cr(VI)和Cr(III)标准溶液加入25mL比色管中,再加入0.05mol/L的EDTA-2Na溶液4mL,调节溶液pH为3~3.5,在70℃恒温水浴中加热15min。冷却,定容,以空白溶液作参比,用石英比色皿(1cm),在波长300~400nm范围内测定吸光度,波长间隔10nm求一阶导数,得到波长330nm的最大一阶导数值,由标准曲线求出Cr(VI)浓度。在543nm波长处测定溶液吸光度,由标准曲线求出Cr(III)的浓度。

1.4 标准曲线

1.4.1 Cr(III)标准曲线的绘制

用吸量管分别量取5mL 100mg/L Cr(VI)标准溶液移入8支25mL比色管中,然后分别加入不同浓度的Cr(III)标准溶液,再加入EDTA-2Na,得到一系列Cr(VI)浓度为20mg/L和Cr(III)浓度为0.5、1、5、30、50、70、90、120mg/L的混合溶液。按实验方法,在波长543nm处测定混合溶液的吸光度 A 。得到 A 与Cr(III)浓度关系的线性回归方程为: $A = 0.0036\rho - 0.0002$ ($r^2 = 0.9999$)。

1.4.2 Cr(VI)标准曲线的绘制

用吸量管分别量取5mL 100mg/L Cr(III)标准溶液移入8支25mL比色管中,然后分别加入不同浓度的Cr(VI)标准溶液,得到一系列Cr(III)浓度为20mg/L和Cr(VI)浓度为0.5、1、5、10、30、50、70、100mg/L的混合溶液。按实验方法,分别在波长300~400nm范围内测定混合溶液的吸光度,波长间隔10nm求一阶导数。得到波长330nm处的一阶导数值 D 与Cr(VI)浓度关系的线性回归方程为: $D = 0.00072\rho - 0.00013$ ($r^2 = 0.9996$)。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱和一阶导数光谱

在波长 300 ~ 600nm 内每隔 1nm 分别测定 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物和 Cr(VI) 溶液的吸光度,吸收光谱见图 1a,分别对其吸光度求一阶导数值,结果见图 1b。从图 1a 可看出,在波长 543nm 处, Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物有最大吸收而 Cr(VI) 在此处无吸收;在波长 350nm 处, Cr(VI) 有最大吸收而 Cr(Ⅲ) 在此处也有吸收。因此,在波长 543nm 处可对 Cr(Ⅲ) 直接测定,而 Cr(Ⅲ) 会影响 Cr(VI) 的直接测定。由图 1b 可知,在波长 330nm 处 Cr(VI) 吸光度一阶导数有最大值,而在此波长处 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物吸光度一阶导数值为 0,可以使重叠峰完全分开。因此,通过测定溶液在波长 330nm 处吸光度的一阶导数值,可测定 Cr(VI) 的含量。

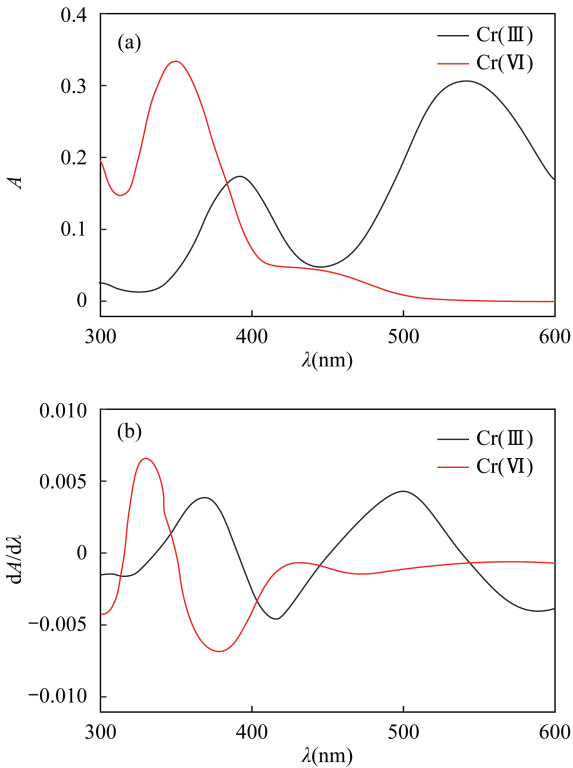


图 1 Cr(VI) 和 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物的 (a) 吸收光谱图和 (b) 一阶导数光谱图

Fig. 1 (a) Absorption spectra and (b) first derivative spectra of Cr(VI) and Cr(Ⅲ) - EDTA complex

2.2 导数间隔因子的选择

用吸量管移取 5mL 浓度为 200mg/L 的 Cr(VI) 标准溶液于 25mL 容量瓶中,调节 pH 至 3 ~ 3.5,定容,

摇匀,在波长 300 ~ 400nm 范围内,分别以 10、20、40nm 不同波长间隔求 Cr(VI) 吸光度的一阶导数值,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当波长间隔为 10nm 求导时, Cr(VI) 有适宜的一阶导数值。因此,本实验选择 10nm 作为一阶导数的求导间隔。

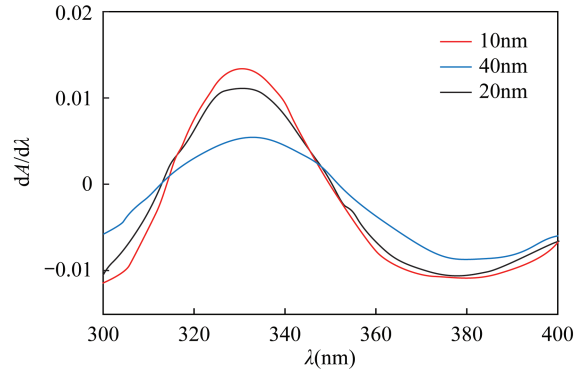


图 2 导数间隔因子的确定

Fig. 2 Determination of derivative interval factor

2.3 实验条件对铬吸光度测量的影响

2.3.1 溶液的酸度

用吸量管移取 5mL 浓度为 100mg/L 的 Cr(Ⅲ) 标准溶液至 25mL 色管中,加入 EDTA - 2Na 显色剂,调节不同的 pH 值,70℃ 恒温水浴中,保持加热 15min 后冷却,定容,测定吸光度。用吸量管吸取 50mg/L Cr(VI) 标准溶液 5mL 至 25mL 色管中,调节不同的 pH,定容摇匀,测定吸光度,结果见图 3。Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物的吸光度在 pH 3 ~ 4 之间基本不变; Cr(VI) 的吸光度在 pH 2 ~ 4 之间基本不变。因此,本实验试样溶液的 pH 值选择在 3 ~ 3.5。

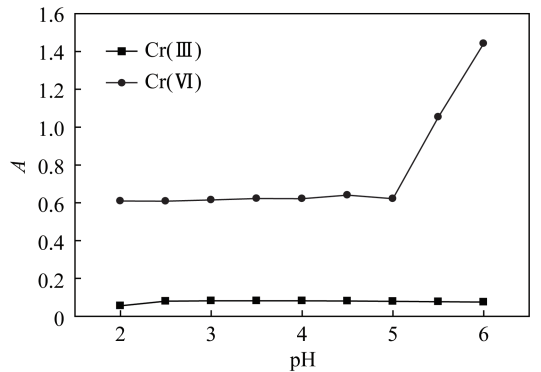


图 3 溶液 pH 值对 Cr(VI) 和 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物吸光度的影响

Fig. 3 Effect of pH of solution on the absorbance of Cr(VI) and Cr(Ⅲ) - EDTA complex

2.3.2 EDTA-2Na 溶液的加入量

用吸量管移取 5mL 浓度为 100mg/L 的 Cr(III) 溶液至 25mL 比色管中,调节 pH 为 3~3.5,分别加入 0.2、0.5、1.0、2.0、2.5、3.0、...、10.0mL 的 EDTA-2Na 溶液,在 70℃ 恒温水浴中,保持加热 15min 后冷却,定容,在波长 543nm 处测定 Cr(III) 的吸光度。图 4 结果表明:加入过量的 EDTA 对吸光度影响非常微小,为了使络合反应完全,EDTA 和 Cr(III) 的物质的量比例需大于 7:1。本实验选择加入 4mL 的 EDTA-2Na 溶液。

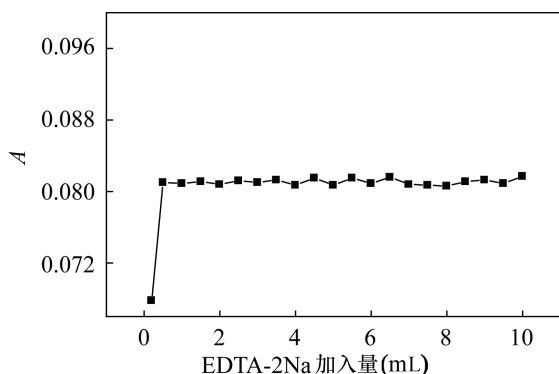


图 4 EDTA-2Na 加入量对 Cr(III) 吸光度的影响

Fig. 4 Effect of additions of EDTA-2Na on the absorbance of Cr(III)

2.3.3 反应时间及温度

用吸量管移取 5mL 浓度为 100mg/L 的 Cr(III) 溶液至 25mL 比色管中,加入 EDTA-2Na 溶液,调节 pH 至 3~3.5,测定不同时间和不同温度下的吸光度,结果如表 1 所示。在 70℃ 恒温水浴中,保持加热 10min, Cr(III) 和 EDTA 即络合完全。本实验选择的反应时间和温度是 70℃ 和 15min,在此温度和时间条件下 Cr(VI) 溶液的吸光度不发生变化。Cr(III) 与 EDTA-2Na 形成络合物后,在 3h 内吸光度值未发生变化,所以可稳定 3h 以上。

表 1 反应时间及温度对 Cr(III) 吸光度的影响

Table 1 Effect of reaction time and temperature on the absorbance of Cr(III)

反应温度 (°C)	吸光度					
	5min	10min	15min	20min	25min	30min
40	0.0104	0.0384	0.0489	0.0567	0.0611	0.0643
50	0.0452	0.0582	0.0682	0.0687	0.0701	0.0758
60	0.0730	0.0758	0.0772	0.0784	0.0786	0.0795
70	0.0756	0.0779	0.0780	0.0783	0.0791	0.0796
80	0.0751	0.0781	0.0791	0.0802	0.0805	0.0806

2.4 方法检出限和精密度

按照优化的实验方法,进行 11 次空白实验,计算测定结果的标准偏差 σ ,得出 Cr(III) 检出限为 0.006mg/L, Cr(VI) 检出限为 0.005mg/L。配制 8 份浓度、比例各不相同的 Cr(III) 和 Cr(VI) 混合溶液,按实验方法,每份溶液平行测定 6 次。实验结果表明, Cr(III) 和 Cr(VI) 的相对标准偏差 (RSD) 最大值分别为 1.24%、0.57%。

2.5 共存离子的影响

对水中常见离子 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 NH_4^+ 在波长范围内进行吸收光谱测定,部分水中常见离子的测定结果见表 2。 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 CO_3^{2-} 和 Br^- 在测定范围内无吸收,不干扰 Cr(III) 和 Cr(VI) 的测定。测定 Cr(III) 和 Cr(VI) 浓度均为 4mg/L 的混合溶液时,若相对误差不超过 5%,相关离子不干扰测定的最大容许量分别为: Mg^{2+} (500mg/L)、 Co^{3+} (100mg/L)、 Al^{3+} (100mg/L)、 Cu^{2+} (50mg/L)、 Ni^{2+} (50mg/L)、 Pb^{2+} (100mg/L)、 Fe^{3+} (20mg/L)。

表 2 干扰离子对 Cr(III) 和 Cr(VI) 测定的影响

Table 2 Effect of interfering ions on the determination of Cr(III) and Cr(VI)

干扰物质	干扰物质浓度 (mg/L)	混合溶液浓度 (mg/L)		Cr(III) 测得量 (mg/L)	Cr(VI) 测得量 (mg/L)	相对误差 (%)	
		Cr(III)	Cr(VI)			Cr(III)	Cr(VI)
Mg^{2+}	800	4.0	4.0	5.57	4.00	39.3	0
	500	4.0	4.0	4.16	4.14	4.0	3.5
Al^{3+}	200	4.0	4.0	4.96	4.14	24.0	3.5
	100	4.0	4.0	4.08	3.98	2.0	0.5
Cu^{2+}	100	4.0	4.0	4.32	4.40	8.0	10
	50	4.0	4.0	4.20	4.16	5.0	4.0
Co^{3+}	200	4.0	4.0	4.78	4.16	19.5	4.0
	100	4.0	4.0	4.06	4.02	1.5	0.5
Pb^{2+}	200	4.0	4.0	4.55	4.14	13.8	3.5
	100	4.0	4.0	4.06	4.12	1.5	3.0
Ni^{2+}	100	4.0	4.0	5.26	4.28	31.5	7.0
	50	4.0	4.0	4.13	4.12	3.2	3.0
Fe^{3+}	40	4	4	4.63	4.80	15.8	20
	20	4	4	4.15	4.16	3.8	4.0

2.6 实际样品分析

取废铬酸洗液及电镀废液 2 份,先静置澄清,取上清液并用石英砂过滤,除去大的悬浮物及颗粒杂质等,按实验方法测定吸光度和一阶导数值,计算试样中 Cr(III) 和 Cr(VI) 含量。然后按标准加入法,

加入 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)标准溶液,计算加标回收率。由表 3 测定结果可知,废水中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)加标回收率为 97.8% ~ 102.6%,结果满意。

表 3 样品中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的测定结果及加标回收率

Table 3 Analytical results and spiked recovery of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in samples

实际样品	铬形态	测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	总回收量 (mg/L)	回收率 (%)
电镀废液	Cr(Ⅲ)	5.05	5.0	9.91	98.2
	Cr(Ⅵ)	8.89	5.0	13.96	101.4
废铬酸 洗液	Cr(Ⅲ)	16.07	5.0	21.20	102.6
	Cr(Ⅵ)	9.14	5.0	14.03	97.8

3 结论

研究表明,在波长 543nm 处 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物有最大吸收而 Cr(Ⅵ)在此处无吸收,在波长 350nm 处 Cr(Ⅵ)有最大吸收而 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物在此处也有吸收。在波长 330nm 处 Cr(Ⅵ)吸光度一阶导数有最大值,而在此波长处 Cr(Ⅲ) - EDTA 络合物吸光度一阶导数值为 0,可以使重叠峰完全分开。因此,本文用一阶导数分光光度法分别在波长 543nm 和 330nm 处对水样中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)进行同时分析测定,其标准曲线线性关系良好,方法的检出限低,精密度高,抗干扰能力强。

一阶导数光谱成功地消除了 Cr(Ⅲ)对 Cr(Ⅵ)的干扰,为水样中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的同时分析测试提供了一种简捷、快速、准确的方法。但此方法只能对液态水样的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)进行直接测定,而对固态样品如食品、化妆品和玩具等样品中的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)还需要进行前处理成液态样品才能测定,这类固态样品在前处理过程中可能会造成铬形态之间的相互转化,会使结果出现偏差。项目组将进一步研究固态样品中 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的同时直接测定方法,重点关注前处理过程造成的偏差。

4 参考文献

[1] 王蓉,张丽萍,邹时英. 偶氮胂Ⅲ褪色光度法测定土壤中的铬[J]. 岩矿测试,2011,30(2):230-232.
Wang R,Zhang L P,Zou S Y. Determination of chromium in soil samples by arsenazo Ⅲ fading spectrophotometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30 (2): 230 - 232.

[2] 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: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 88: 49 - 55.

[3] Ouejhani A, Hellal F, Dachraoui M, et al. Application of doehlert matrix to the study of electrochemical oxidation of Cr(Ⅲ) to Cr(Ⅵ) in order to recover chromium from wastewater tanning baths [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157 (2/3): 423 - 431.

[4] Tardif S, Cipullo S, Sjø H U, et al. Factors governing the solid phase distribution of Cr, Cu and As in contaminated soil after 40 years of ageing [J]. Science of the Total Environment, 2019, 652: 744 - 754.

[5] Diao Z H, Du J J, Jiang D, et al. Insights into the simultaneous removal of Cr⁶⁺ and Pb²⁺ by a novel sewage sludge derived biochar immobilized nanoscale zero valent iron; Coexistence effect and mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 505 - 515.

[6] 张杰芳, 闫玉乐, 夏承莉, 等. 微波碱消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬 [J]. 岩矿测试, 2017, 36 (1): 45 - 51.
Zhang J F, Yan Y L, Xia C L, et al. Determination of Cr (Ⅵ) in coal ash by microwave alkaline digestion and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (1): 45 - 51.

[7] 李冰茹, 杜远芳, 王北洪, 等. 食品中总铬和铬形态分析的前处理技术概述 [J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9 (9): 2056 - 2062.
Li B R, Du Y F, Wang B H, et al. Research progress on the pretreatment techniques in the analysis of total chromium and speciation chromium in food [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2018, 9 (9): 2056 - 2062.

[8] Economou - Eliopoulos M, Megremi I, Vasilatos C. Geochemical constraints on the sources of Cr (Ⅵ) contamination in waters of Messapia (Central Evia) Basin [J]. Applied Geochemistry, 2017, 84: 13 - 25.

[9] 安茂国, 赵庆令, 谭现锋, 等. 化学还原 - 稳定化联合修复铬污染场地土壤的效果研究 [J]. 岩矿测试, 2019, 38 (2): 204 - 211.
An M G, Zhao Q L, Tan X F, et al. Research on the effect of chemical reduction - stabilization combined remediation of Cr - contaminated soil [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (2): 204 - 211.

[10] Mulware S J. Trace elements and carcinogenicity: A subject in review [J]. Biotechnology, 2013, 3 (2): 85 - 96.

- [11] Clemention M, Shi X L, Zhang Z. Oxidative stress and metabolic reprogramming in Cr(VI) carcinogenesis[J]. *Current Opinion in Toxicology*, 2018, 8:20-27.
- [12] 陈思涵, 彭璨, 陈云生, 等. 分光光度法测定胶囊中 Cr(III) 和 Cr(VI) [J]. *中国卫生检验杂志*, 2015, 25(1):18-20.
Chen S H, Peng C, Chen Y S, et al. Detection of Cr(III) and Cr(VI) in capsule with spectrophotometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2015, 25(1):18-20.
- [13] 张冀飞, 高欣, 杨晓兵. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定儿童玩具中痕量铬(III)与铬(VI) [J]. *分析测试学报*, 2015, 34(2):232-236.
Zhang J F, Gao X, Yang X B. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in children's toys using high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(2):232-236.
- [14] 林莉, 郑翊, 卫碧文, 等. IC-ICP-MS 联用法测定玩具材料中可迁移的六价铬与三价铬 [J]. *分析试验室*, 2013, 32(8):82-85.
Lin L, Zheng Y, Wei B W, et al. Simultaneous determination of migratory chromium species in toy materials by ion chromatography and ICP-MS [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(8):82-85.
- [15] 闫美, 谢晨星, 朱智慧, 等. 保健食品中三价铬与六价铬的分离与测定 [J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(7):171-175.
Yan M, Xie C X, Zhu Z H, et al. The research on the conditions of hexavalent chromium convert to trivalent chromium in healthy food [J]. *Food Research and Development*, 2016, 37(7):171-175.
- [16] 刘明理, 曹进, 丁宏, 等. 液相色谱-质谱法测定保健食品中的三价铬及六价铬含量 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(7):2465-2470.
Liu M L, Cao J, Ding H, et al. Determination of trivalent and hexavalent chromium in healthy food by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2017, 8(7):2465-2470.
- [17] 庞艳华, 刘名扬, 刘淑艳, 等. 反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中不同形态的铬 [J]. *色谱*, 2011, 29(10):1027-1030.
Pang Y H, Liu M Y, Liu S Y, et al. Simultaneous determination of chromium speciation in cosmetics using reversed-phase ion-pair chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(10):1027-1030.
- [18] 吴思霖, 王欣美, 潘晨, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定化妆品中六价铬与三价铬 [J]. *分析测试学报*, 2019, 38(6):724-727.
Wu S L, Wang X M, Pan C, et al. Determination of chromium(VI) and chromium(III) in cosmetics by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(6):724-727.
- [19] 张保科, 王蕾, 马生凤. 电感耦合等离子体质谱法测定含气天然矿泉水中的铬 [J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4):568-571.
Zhang B K, Wang L, Ma S F. Quantification of Cr in natural sparkling mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4):568-571.
- [20] 邢夏, 徐进力, 何晓辉, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中微量铬 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(3):333-336.
Xing X, Xu J L, He X H, et al. Determination of trace chromium in geochemical samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(3):333-336.
- [21] Sadeghi S, Moghaddam A Z. Chromium speciation using task specific ionic liquid/aqueous phase biphasic system combined with flame atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 221:798-804.
- [22] 卢菊生, 徐佳佳, 田久英, 等. 微乳相萃取分离富集-原子吸收光谱法分析铬形态 [J]. *应用化学*, 2010, 27(10):1230-1234.
Lu J S, Xu J J, Tian J Y, et al. Speciation determination of chromium by atomic absorption spectrometry with separation of microemulsion extraction [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2010, 27(10):1230-1234.
- [23] Tafti E N, Dadfarnia S, Shabani A M H. Supramolecular dispersive liquid-liquid microextraction-based solidification of floating organic drops combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of chromium species [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 97(5):444-445.
- [24] Monasterio R P, Lascarea G E, Martínez L D, et al. Determination of Cr(VI) and Cr(III) species in parenteral solutions using a nanostructured material packed-microcolumn and electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2009, 23(3):157-166.
- [25] Lee C F, Chen B H, Huang Y L. Determining Cr(III) and Cr(VI) in urine using a flow injection on-line

- sorption separation system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry and a UV/nano - Au/TiO₂ photocatalysis reduction device[J]. *Talanta*, 2008, 77(2):546 - 550.
- [26] 徐红纳,王英滨. 双波长分光光度法同时测定水样中的Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)[J]. *分析试验室*, 2008, 27(5): 34 - 37.
- Xu H N, Wang Y B. Simultaneous determination of chromium(Ⅲ) and chromium(Ⅵ) by dual - wavelength spectrophotometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(5): 34 - 37.
- [27] Hackbarth F V, Maass D, Souza A A U, et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290:477 - 489.
- [28] Kim J S, Choi Y R, Kim Y S, et al. Determination of hexavalent chromium (Cr(Ⅵ)) in plastics using organic - assisted alkaline extraction [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 690(2): 182 - 189.
- [29] Abadi M D M, Chamsaz M, Arbab - Zavar M H, et al. Supramolecular dispersive liquid - liquid microextraction - based solidification of floating organic drops for speciation and spectrophotometric determination of chromium in real samples[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(12):2971 - 2977.
- [30] 孙克强,王京力,李浩洋,等. 离子色谱法测定玩具中三价铬和六价铬的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(9): 1099 - 1102.
- Sun K Q, Wang J L, Li H Y, et al. Determination of chromium(Ⅲ) and chromium(Ⅵ) in toys by ion chromatography [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(9): 1099 - 1102.
- [31] 巢静波,史乃捷,陈扬,等. 衍生液注入控制 - 离子色谱法同时测定环境水样中的三价铬和六价铬[J]. *环境化学*, 2016, 35(1): 67 - 74.
- Chao J B, Shi N J, Chen Y, et al. Simultaneous determination of trivalent and hexavalent chromium in environmental waters by ion chromatography with derivatization reagent injection - control technique [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 67 - 74.
- [32] Araujo - Barbosa U, Pena - Vazquez E, Barciela - Alonso M C, et al. Simultaneous determination and speciation analysis of arsenic and chromium in iron supplements used for iron - deficiency anemia treatment by HPLC - ICP - MS [J]. *Talanta*, 2017, 170: 523 - 529.
- [33] 古君平,施文庄,刘殷,等. 高效液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定烟用接装纸中三价铬与六价铬的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2017, 53(1): 17 - 21.
- Gu J P, Shi W Z, Liu Y, et al. Simultaneous determination of chromium(Ⅲ) and chromium(Ⅵ) in cigarette tipping paper by HPLC - ICP - MS [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(1): 17 - 21.
- [34] 周波林. 一阶导数紫外光谱法测定人血浆中地西洋的血药浓度[J]. *中国医药导报*, 2014, 11(20): 16 - 19.
- Zhou B L. Determination of diazepam in human plasma by first order derivative spectrophotometry [J]. *China Medical Herald*, 2014, 11(20): 16 - 19.
- [35] 王华建,黎艳红,丰伟悦,等. 反相离子对色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用技术测定水中痕量Cr(Ⅲ)与Cr(Ⅵ)[J]. *分析化学*, 2009, 37(3): 443 - 436.
- Wang H J, Li Y H, Feng W Y, et al. Simultaneous determination of trace Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in water using ion - pairing reversed phase chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(3): 443 - 436.

Simultaneous Determination of Chromium(Ⅲ) and Chromium(Ⅵ) in Water by the First Derivative Spectrophotometric Method

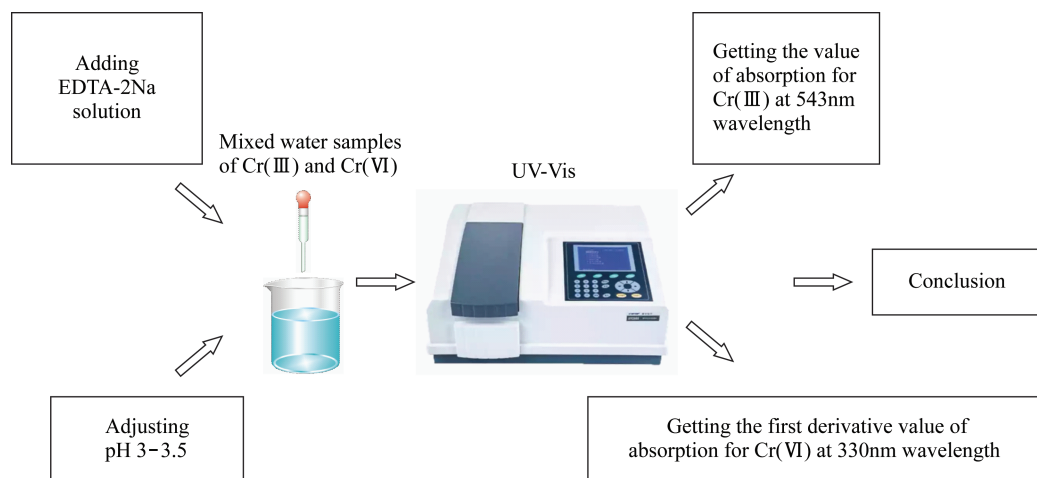
XU Hong - na¹, JIN Li - guo^{2*}, YOU Li - mei¹, CHENG Yan¹

(1. Mudanjiang Medical University, Mudanjiang 157011, China;

2. The First Geological Prospecting Institute of Heilongjiang Province, Mudanjiang 157011, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The derivative spectrophotometric method can be used for resolving overlapped peaks, and thus eliminating the interference of Cr(III) on Cr(VI).
- (2) When the derivative interval factor was 10nm, the first derivative value of absorption was the most suitable.
- (3) Cr(III) – EDTA coordination compound has high stability, and its absorbance value did not change within 3 hours.

**ABSTRACT**

BACKGROUND: Chromium is usually found as Cr(III) and Cr(VI) in environmental water samples. The different valences of chromium produce different physiological function, thus it is necessary to analyze the different valences of chromium accurately. At present, the contents of Cr(III) and Cr(VI) are mostly determined after separation or the content of Cr(III) or Cr(VI) is measured first, then the total content of Cr is determined after oxidation or reduction. The content of another valence of chromium is then calculated by the subtraction method. The available method needs a complex procedure. Moreover, the valence of Cr is easily modified during the sample treatment, resulting in large error and low precision.

OBJECTIVES: To find a simple and accurate method for determination of Cr(III) and Cr(VI).

METHODS: The first derivative spectrophotometric method was used for simultaneously determining of Cr(III) and Cr(VI), which eliminated the interference of Cr(III) on Cr(VI).

RESULTS: Chromogenic reagent EDTA – 2Na was added to the mixed water sample in a 70°C water – bath at pH 3 – 3.5 for 15min, and the absorbance was measured. When the derivative interval factor was 10nm, the first derivative value of absorption for Cr(VI) was the maximum at 330nm wavelength and the value for Cr(III) – EDTA was zero. The concentration of Cr(VI) can be obtained by the first derivative spectrophotometric method, whereas Cr(III) can be determined directly at the maximum wavelength of 543nm. Under the optimal conditions, the concentration range was 0 – 100mg/L for Cr(VI) and 0 – 120mg/L for Cr(III). The equation of linear regression for Cr(III) was $A = 0.0036\rho - 0.0002$ ($r^2 = 0.9999$), for Cr(VI) was $D = 0.00072\rho - 0.00013$ ($r^2 = 0.9996$). and the limit of detection was 0.005mg/L for Cr(VI) and 0.006mg/L for Cr(III). The recoveries for Cr(III) and Cr(VI) were 97.8% – 102.6%.

CONCLUSIONS: The method meets the requirements for analyzing waste water.

KEY WORDS: water sample; Cr(III); Cr(VI); simultaneous determination; derivative interval factor; first derivative spectrophotometry