

注：北京市教育委员会科技计划项目（NO.71E1610977）；国家自然科学基金资助项目（NO.9011610902）；北京市教育委员会科技发展计划面上项目（NO.KM201611232021）；国家自然科学基金项目（NO.61601037）

摘要：目前我国水环境重金属污染问题严重，其中水环境重金属六价铬 [Cr(VI)] 污染日益突出，对人类健康和环境安全造成了严重威胁。近年来，Cr(VI) 电化学检测方法发展较快，因其具有检测灵敏度高、检测时间短、表征信息丰富、仪器小型便携化的优点，为水环境 Cr(VI) 的现场、快速、实时、在线和连续测量等新测量要求提供了技术和条件。从电化学定量分析方法和电极修饰材料两个方面，对国内外水环境中重金属 Cr(VI) 电化学检测方法研究进展进行了综述，指出该方法在实际应用中面临的主要问题，并提出了未来的发展方向。

关键词：水环境；重金属六价铬；电化学检测；电极修饰材料

中图分类号：X832；O657.1 文献标识码：A 文章编号：1006-883X(2016)12-0007-08

收稿日期：2016-11-18

水环境中重金属六价铬 电化学检测方法研究进展

李玥琪¹ 胡敬芳² 邹小平² 高国伟^{1, 2}

1. 北京信息科技大学 自动化学院，北京 100192；2. 北京信息科技大学 传感器重点实验室，北京 100101

一、引言

铬在现代工业的电镀、冶金、制革、染色、颜料等行业中被广泛应用。工厂的废水、废气排放中所含的铬对环境造成了污染，是环境监测的必测项目之一^[1]。

水环境中铬主要以无机铬的形态存在，多为 Cr(III) 和 Cr(VI)，不同价态的化合物毒性不同。Cr(VI) 活性高，溶解度大，有毒，并易被人体吸收且在体内蓄积，会引起诸多健康问题，如吸入某些较高浓度的 Cr(VI) 化合物会引起鼻出血、鼻黏膜刺激和鼻中隔穿孔；摄入超大剂量的铬会导致肾脏和肝脏的损伤、恶心、胃肠道刺激、胃溃疡、痉挛甚至死亡；长期接触，引发癌症^[2]。例如，2011 年云南曲靖铬污染事件，造成了珠江源头南盘江附近水质 Cr(VI) 的严重污染，对附近居民的生产和生活造成了极为严重的不良后果。

同时，与重金属 Cr(VI) 污染相关的“癌症村”也多次被报道。

世界卫生组织（WHO）设定了地表水的最大限为 50μg/L^[3]，中国国家标准 GB5749 限定地表水质 I-V 类 Cr(VI) 应满足 10~100ppb 浓度标准，规定饮用水中 Cr(VI) 不能超过 50ppb，地下 I-IV 类水中 Cr(VI) 浓度标准为 5~100ppb，海水水质 I-IV 类 Cr(VI) 浓度标准为 5~50ppb^[4-5]，因此，水环境重金属 Cr(VI) 检测具有重要意义。

水环境重金属 Cr(VI) 检测现有的方法包括原子吸收光谱测试法^[6]、色谱分析法^[7]、荧光分析法^[8]、紫外-可见分光光度法^[9]和质谱分析法^[10]等，这些方法需要大量复杂的处理手段、检测时间长、仪器大型昂贵且在检测过程中容易造成二次污染。随着无线网络的快速发展和人们生活节奏的加快，便携、快速、灵敏的

水环境分析检测方法已成为市场的迫切需要。

Cr(VI) 电化学检测方法是利用待测目标离子 Cr(VI) 直接或间接在电极表面发生电化学还原反应生成 Cr(III)，产生电化学信号，从而实现 Cr(VI) 的定量或定性分析和测量。相比较而言，电化学检测方法具有灵敏度高、表征信息丰富、体积微型化、成本低、操作简单以及易于实现自动化等优点，受到学者的广泛关注^[11-12]。

因此，本文从电化学定量分析方法出发，重点对电极修饰材料在水环境中 Cr(VI) 电化学检测中的应用研究进行分析和讨论，并对其发展趋势予以展望，旨在促进该方法在重金属 Cr(VI) 快速检测领域中得到更为广泛的应用和推广。

二、电化学方法及其原理

电化学分析法 (Electrochemical Analysis) 根据待测物质在溶液中的电化学性质及其变化规律进行分析的一种仪器分析方法。这类方法通常是由三电极体系 (工作电极 working electrode、参比电极 reference electrode、对电极 counter electrode) 和待测试液作为电解质溶液构成一个电化学电池，通过测电导、电位、电量和电流等电化学参数与被测物质的浓度之间存在一定的关系作为定量测定的依据。电化学分析中检测到的信号可直接记录，所以电化学分析的仪器装置简单小型得多，电化学分析方法具有分析速度快、操作简单、分析费用低等特点。所以，它在食物和环境监测、工业质量、安全控制、生物医学诊断均有广泛应用。

根据测量信号的不同，电化学分析法又分为电位分析法、库仑分析法、伏安分析法等。应用在重金属检测领域的电化学分析法主要包括离子选择电极法、极谱法和伏安法。

离子选择性电极法^[13] 是通过测量电极电位来测定离子活度的一类电化学方法，离子选择性电极的电位与溶液中对离子活度的对数呈线性关系。离子选择性电极一般都由对特定离子具有选择性响应的敏感膜、内参比电极及相应的内参比溶液等组成。离子选择电极所需仪器设备便携价廉，选择性较高，颜色和浊度不影响测定，所以可用于江河湖海中一些有害物

质的现场分析。

极谱法 (Polarography) 和伏安法 (Voltammetry)^[14] 都是以测定电解过程中所得到的电流 - 电压关系曲线为基础的电化学分析法，只是所用电极不同。如果使用的工作电极为液态电极，如悬汞电极，称为谱法；如果是固定电极或静止电极，如汞膜、碳电极、金铂电极等，则：称为伏安法。下面重点介绍水环境中检测重金属离子最常用的分析方法，包括：溶出伏安法和计时电流法。

1、溶出伏安法

溶出伏安法 (Stripping Voltammetry)^[11] 是将控制电位电解富集与伏安分析相结合的一种新的伏安分析技术，是通过记录电流 i 与电压 E 的函数曲线来对物质进行分析。根据溶出时工作电极上发生的是氧化反应还是还原反应，可将溶出伏安分析分为阳极溶出伏安法 (Anodic Stripping Voltammetry, ASV) 和阴极溶出伏安法 (Cathodic Stripping Voltammetry, CSV)。金属离子的定量分析多用阳极溶出伏安法。

ASV 分为两个过程，首先是被测物质在适当恒定电压下，在搅拌下还原后沉积在阴极上，称为富集过程。第二个过程是在静止一段时间 (0.5~1min) 后，再在两电极上施加反向扫描电压，使沉积在阴极上的金属离子氧化溶解，形成较大的峰电流，这个过程称为溶出过程。溶出过程形成的峰电流与被测物质浓度成正比，且信号成峰形，便于测量。若试样为多种金属离子共存时，富集过程按分解电压大小依次沉积，溶出时，先沉积的后析出。

2、计时电流法

计时电流法^[12] 使用固定面积的电极，将电化学体系的工作电压控制于一固定值，记录电流随时间的变化曲线，进而根据通过电极表面氧化或者还原电流的大小，定量计算电解质中发生反应的物质质量。目前安培检测检测限低、灵敏度高、实验步骤简单、响应时间快等优点，因此在痕量分析中占有重要的地位。

三、水环境重金属 Cr(VI) 电化学检测方法研究进展

目前，国内外已实现了重金属 Cr(VI) 的电化学检测仪的商品化生产，但还存在灵敏度低、检测限高、

稳定性差等问题,极大地限制了其在实际水环境监测中的大规模应用。

重金属 Cr(VI) 的电化学反应主要发生在电极表面,因而电极材料是影响电化学检测性能的最关键因素。研究和制备高性能、低成本的电极或电极修饰材料是实现水环境重金属 Cr(VI) 电化学检测的重要内容。本文将重点讨论电极和电极修饰材料在电化学检测重金属 Cr(VI) 方面的研究进展及发展趋势。

1、基于汞电极的水环境重金属六价铬电化学检测

在 Cr(VI) 的检测中,汞电极常用电极类型有悬汞电极 (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE) 和汞膜电极 (Mercury Film Electrode, MFE), 主要是因为 Cr(III) 在这两种电极上易发生氧化还原反应,预富集过程更有效,同时这两种电极还具备可再生性。

1992 年, Boussemart 等^[15] 使用 CSV, 在硝酸盐处理过的 HMDE 表面上 Cr(VI) 快速还原成 Cr(III), 以此来检测 Cr(VI)。络合剂二乙烯三胺五乙酸 DTPA 和 Cr(III) 形成 Cr(III)-DTPA 复合物, 该复合物还原成二价铬 - DTPA 复合物。在最优条件下, Cr(VI) 的还原反应产生稳定的峰形, 而 Cr(III) 复合物转换超过 30min 后产生电化学惰性, 这使得 Cr(III)-DTPA 复合物产生的还原峰非常不稳定。研究人员依据上述 Cr(VI) 和 Cr(III) 的不同电化学行为确定图像中峰到底是由哪种价态产生的。富集时间 2min, 在蒸馏水中 Cr(VI) 的检测限是 10^{-11} M, 同样条件在海水中的检测限是 10^{-10} M, 推测其主要原因是由于在海水中存在金属阳离子 (钙和镁), 它们与铬离子争夺 DTPA, 造成的干扰导致检测限变大。

为了减小 Cr(III) 对 Cr(VI) 检测的干扰, Grabarczyk 等^[16] 用氮川三醋酸 (NTA) 和乙二胺四乙酸 (EDTA) 作为 Cr(III) 的掩蔽剂, 这使得在共存的 Cr(III) 和 Cr(VI) 的溶液中, 且 Cr(III) 的量远高于 Cr(VI) 的情况下, Cr(VI) 依然可以有选择地被检测出来。该实验检测方法具有较高灵敏度和较宽的线性范围 (10^{-10} ~ 10^{-8} M), 同时适用于自然水样中的检测。

根据 Cr(III)-DTPA 复合物的吸附特性, 可知工作电极的表面积决定了 Cr(VI) 检测的灵敏度和检测限。因此 HMDE 的表面积小 ($\leq 3\text{mm}^2$) 就成了制约其检测

灵敏度和检测限主要因素, 而 MFE 因其大表面积、机械稳定性和易维护性, 赢得了更多研究工作者的青睐。

Ba's 等^[17] 设计了一种可更新汞膜银基电极 [Hg(Ag)FE], 该薄膜具有不少于 20% 的可再生性, 长期稳定性, 能经受 1500 到 2000 次循环使用, 更新时间少于 1^{-2} s, 并且电极表面积范围扩大到 $1.5\sim 12\text{mm}^2$, 相比 HDME, Hg(Ag)FE 为检测提供了更好的灵敏度和检测限。

徐琦等^[18] 用 MFE, 在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH}=10.0$) 介质条件下, 采用方波伏安法, 峰电流值和 Cr(VI) 浓度呈线性关系, 在 $(0.1\sim 2.0)\times 10^3\text{mg/L}$ 范围内呈良好的线性关系, 检测限为 0.05mg/L , 对其他金属离子如 Ca(II)、Mg(II)、Mn(II)、Cu(II) 等金属离子具有良好的抗干扰性。

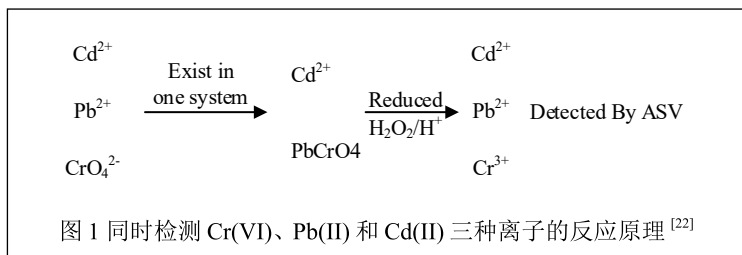
HMDE 和 MFE 因其电位范围宽, 灵敏度高, 重现性好, 从而经常用于早期电分析实验中, 但是由于汞对环境的毒性及对汞电极处理、贮存的难度大, 许多国家地区限制甚至禁止使用汞电极, 因此亟待找到具有相似性能的新型可替换电极材料来实现的微量 Cr(VI) 的电化学检测。

2、基于铋电极的水环境重金属六价铬电化学检测

在过去十年, 铋膜电极作为汞电极的有力替换者出现, 为研究人员带来了新希望。相较汞电极而言, 铋膜电极的响应清晰, 邻近峰分辨率高, 氢超电位高、线性范围更宽且可再生性强。同时铋是低毒性的环保材料, 具备在水动力条件下的操作所需的机械稳定性, 这尤其对流体系统的现场测试非常有力。

Joseph Wang 等^[19] 研制了一种使用铋膜修饰玻碳电极 (Glassy Carbon Electrode, GCE) 的吸附溶出伏安法系统。铋膜用 DTPA 做络合剂的检测机制与汞电极是相似的, 检测效果接近甚至稍好于汞电极。而且, 铋电极的检测电压 -1.10V 要低于汞电极的 -1.22V , 显示出了其具备更优异的热力学性质。

Jorge 等^[20] 使用 DPTA 和转盘铋膜电极研究了具备特异性的吸附溶出伏安法系统。转盘电极用来提高铬在电极表面的传输速率, 加速吸附累积, 提高了系统采用水动力结构时的灵敏度。在该研究中值得关注



的是能够同时使用该方法检测痕量的 Cr(III) 和 Cr(VI)，实现多元校正曲线的绘制。

在传统 Bi/GCE 基础上，Ouyang 等^[21] 人研制出了单层碳纳米管（Single Walled Carbon Nanotube, SWCNT）包裹铋膜修饰的玻碳电极（Bi/SWCNT/GCE）检测超痕量 Cr(VI)，研究表明其具备良好的特异性。SWCNT 的引入将铋颗粒大小减小至纳米级，增加了表面光滑性，提高了电子转移速率，改善了亲水性，使得检测更为简便快捷。检测的线性范围是 0~25nM，检测限 0.036nM。这种新型电极表现出了相比于传统 Bi/GCE 具有更好的再生性和可重复性。

在真实水样的检测分析中，许多方法会把 Cr(VI) 和其他重金属离子，例如 Pb(II) 和 Cd(II)，放在一起检测，然而，电化学检测 Cr(VI) 的机制和用来检测 Pb(II) 和 Cd(II) 的有所不同，Pb(II) 和 Cd(II) 使用 ASV 检测，而 Cr(VI) 是还原反应。为了克服这一缺点，同时检测 Pb(II)，Cd(II) 和 Cr(VI)，ErKang Wang 等^[22] 提出了一种基于 H₂O₂ 还原的溶出伏安法，如图 1，将 Cr(VI) 还原成 Cr(III)，从 PbCrO₄ 中将 Pb(II) 释放出来，这三种离子就能在铋膜电极上同时被检测出来，并且得到了令人满意的检测限。

3、基于金电极的水环境重金属六价铬电化学检测

金是一种具有高效电催化作用的贵金属，且具有较宽的电位窗，常作为基底用于制备。Burke 等^[23] 人比较了铂和金电极在检测 Cr(VI) 时的电化学行为，发生快速还原反应时的金电极的过电位要远低于铂电极。

Welch 和 Compton^[24] 发现多晶金电极通过循环伏安法能直接检测到 Cr(VI)，在含有 5mM Cr(III) 的混合溶液中 Cr(VI) 的检测限是 4.3μM，线性范围是 100~1500μM。另外，在电化学实验时，对于环境中常见离子例如 Ni(II)，Cu(II)，Fe(III)，Cr(III) 和表面活性剂表现出良好的抗干扰能力。

基于对多晶金电极的研究，研究人员提出了金膜修饰电极的办法，为提高 Cr(VI) 检测性能带来更为理想的效果。Kachoosangi 和 Compton^[25] 用线性扫描伏安法（Linear Sweep Voltammetry, LSV），镀金的碳复合材料电极作为工作电极进行了实验。结果显示即使在

Cr(VI) 高浓度（约 50μM）的情况下，裸电极没有也反应，而镀金碳复合电极得到清晰的峰形，显示出了对 Cr(VI) 还原反应的高灵敏度。如图 2，线性范围为 20~2000μg/L，检测限为 4.4μg/L，价廉简单且直接的方法获得 Cr(VI) 的校正曲线。无论是在实验室按照严格配比的溶液样本，还是在野外采集的严重污染的水样，该实验都能获得理想的线性关系。

金丝印微电极（Au Screen-printed Electrode, AuSPE）也是检测 Cr(VI) 的一种金材料电极，相比多晶金电极，AuSPE 有相似的性能，同时还具备一次性随用随丢的特性，价廉，便于大批量生产。Banks 等^[26] 人在 0.05M 硫酸中用这种电极测量的线性范围 10~1100mM，检测限 4.4mM，并且证实了其真实水样检测的可行性。

由于纳米颗粒和纳米管具备优越的导电能力，高表面积体积比，电催化特性，因此它被广泛应用于 Cr(VI) 检测。Jin 等^[27] 人使用金纳米颗粒修饰二氧化钛纳米管（Ti/Ti O₂NT/Au），其电活性比多晶金电极高 23 倍。Ti/Ti O₂NT/Au 电极检测的线性范围是 0.1~105mM，检出限为 0.03mM。用计时电流法测出的灵敏度 6.91mA/mM，满足 WHO 的标准，且能抗

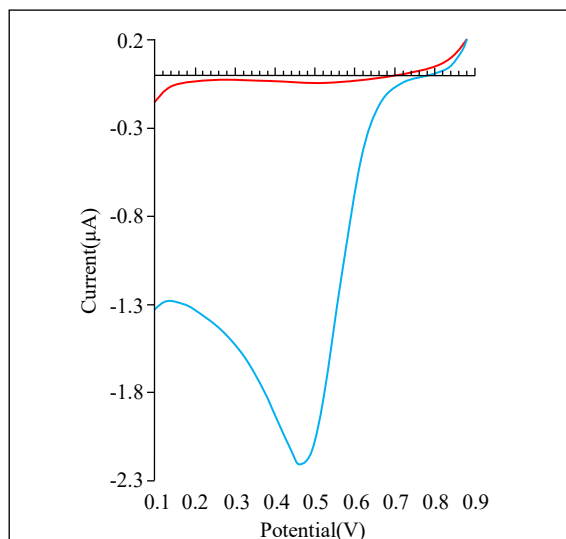


图 2 在 0.3M HNO₃ 中，Cr(VI) 的浓度为 2600μg/L，扫描速率为 50mV/s 时 LSV 还原反应的结果，裸电极（红线）与镀金碳复合材料电极（蓝线）对比^[25]

Cr(III) 和其他金属离子干扰。

为提高检测性能, 考虑将纳米颗粒本身或者其支撑材料功能化。Ouyang 等^[28] 制作了修饰花型自组装的金纳米颗粒 (AuNanoparticle, AuNP) 的玻碳电极检测超痕量 Cr(VI)。在 pH=4.5 的缓冲溶液中, 硫醇吡啶功能化后, 该电极显示了清晰的峰形, 线性范围为 10~1200ng/L, 检测限为 2.9ng/L。

Santhosh 等^[29] 人使用单分散 AuNP 的复合材料膜 (如图 3) 修饰石墨烯基质电极设计了一种对 Cr(VI) 超灵敏的传感器, 结合了石墨烯纳米层独特的导电特性、更大的活性表面积和 AuNP 的催化活性、优良的导电性等双方的优点。使得还原反应强度提高了 100 倍, 线性范围 5~800 μ M。能不受其他环境中常见离子如 Ni(II)、Cu(II)、Cr(III) 等的影响。

4、基于碳电极的水环境重金属六价铬电化学检测

碳材料具有优越的电导性, 化学稳定性, 机械稳定性, 它的形态有利于电化学分析过程的稳定性操作。碳材料主要包括 碳糊、玻碳材料、碳纳米带、碳纳米管、石墨烯。

碳糊电极 (Carbon Paste Electrode, CPE) 是利用导电性的石墨粉 (颗粒直径约 0.02~0.01mm) 与憎水性的粘合剂 (如石蜡、硅油等) 混合制成糊状物, 然后将其涂在电极棒表面或填充入电极管中而制成的一类电极。用汞膜铈膜电极检测 Cr(VI) 时需要用络合剂, 例如 DTPA 或二吡啶。借鉴这种检测机制, Svancara 等^[30] 将络合剂 (季铵盐) 掺入 CPE 的修饰物中, 能更有效地积累 Cr(VI) 离子对, 直接发生还原反应, 将检测过程大大简化。线性范围是 $(0.5\sim50)\times 10^{-6}$ M, 检测限是 5×10^{-8} M。基于 CPE 的电化学传感器环保, 便于制作, 有好的再生性, 且工作寿命长。

碳糊的固态膜电极与高分子膜电极相比, 价格低廉且拥有更稳健的电化学响应, 阻抗低, 寿命长。Sanchez-Moreno 等^[31] 人用二苯卡巴肼修饰 CPE 来筛选并检测 Cr(VI)。实验得到的线性范围 1.00×10^{-6} M~ 1.00×10^{-2} M, 较众多实验来看, 这是极宽的一个线性范围, 检测限 9×10^{-7} M。即使存在 Cr(III) 和其他常见工业离子存在, 这种传感器也可以清晰地分辨 Cr(VI)。

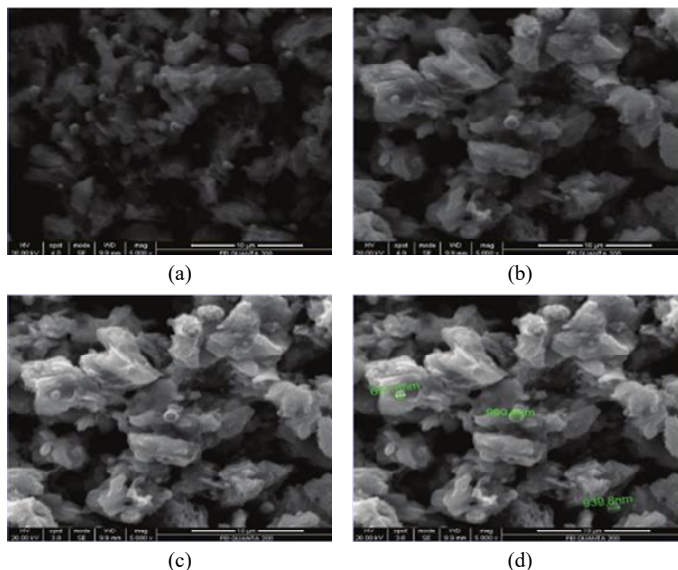


图 3 单分散 Au NP 的复合材料膜在 ITO 基座上多样的 FE-SEM 图像^[29]

玻碳电极 (Glassy Carbon Electrode, GCE) 的优点是导电性好, 化学稳定性高, 热胀系数小, 质地坚硬, 气密性好, 电势适用范围宽 (约从 -1~1V, 相对于饱和甘汞电极), 可制成圆柱、圆盘等电极形状, 在电化学实验或电分析化学中得到日益广泛的应用。Carrington 等^[32] 人使用吡啶功能化溶胶凝胶膜修饰 GCE 来检测 Cr(VI)。在溶胶凝胶膜中的吡啶和溶液中 Cr(VI) 发生相互作用, Cr(VI) 的检测范围 11.7~400ppb, 低检测限 4.6ppb。修饰后的电极展现了优越的稳定性, 再生性和对 Cr(III) 和其他金属离子的抗干扰能力。

普鲁士蓝 (Prussian Blue, PB) 是另一种众所周知的双金属混合价态无机化合物, 可以作为 GCE 的修饰物来进行电化学分析, 例如亚砷酸盐和双氧水的检测。Xing 等^[33] 采用计时电流法检测 Cr(VI), 使用 PB 修饰的 GCE (PB/GCE)。支持电解质为 0.1M HCl, 线性范围 0.5~200ppb, 检测限为 0.15ppb。此检测方法受共存金属离子和表面活性剂的影响较小, 操作简单, 稳定性强, 分析时间短。

自从发现了能弧形生长的纳米碳管 (Carbon Nanotube, CNT), 科研人员对它特性的研究工作就从未停止。碳纳米管的优点例如表面积大, 电子传导能力强, 表面易修饰, 使得它广泛地应用于电化学传感器。

Rudnitskaya 等^[34] 制造了一种附着掺杂导电的木质素共聚物 (环氧丙烷) 的 CNT, 以此来检测 Cr(VI)。木质素 /CNT 基传感器在 pH=2 的环境下对所有除 Cr(VI) 以外的过渡金属阳离子几乎没有反应, 可以有

选择性的检测 Cr(VI)。线性范围 10^{-5} M~ 10^{-2} M, 检测限 5×10^{-6} M, 可以作为灵敏的采用测量电位法检测的材料。

表面功能化的 CNT 能发生电催化还原反应, 同时检测重金属离子。Deep 等^[35] 人制造次磷酸衍生物功能化 SWCNT 检测超痕量 Cr(VI)。反应响应的线性范围 0.01~10ppb, 检测限是 0.01ppb, 使用计时电流法, 灵敏度是 $35 \pm 4 \text{ nA/ppb}$, 对于工业废液和地下水的 Cr(VI) 样本检测同样有效。

丝印碳电极 (Screen-printed Carbon Electrode, SPCE) 相对低价, 尺寸缩小, 化学稳定性强, 工作电压窗宽, 碳材料表面化学特性丰富, 可以进行化学衍生法和修饰法。

Hallam 等^[36] 制作的石墨烯 SPCE, 能在溶液中做低浓度级的 Cr(VI) 的电分析, 线性范围 100~1000 $\mu\text{g/L}$, 检测限 19 $\mu\text{g/L}$, 对真实水样的检测符合 WHO 的标准。由于 SPCE 体积微小, 随用随丢的特点, 便于被整合进便携式系统, 在智能传感器平台的开发上应用更广。

Miscoria 等^[37] 设计了一种 SPCE, 将工作电极和对电极合并为独立带, 如图 4, 在强酸环境中, 采用计时电流法, 得到的线性范围是 3 μM ~10mM, 检测限为 1 μM , 灵敏度为 0.08mA/mM。

Bergamini 等^[38] 制造了聚合组氨酸膜修饰 SPCE, 他们将参比电极和辅助电极整合到氧化铝陶瓷上, 具有高灵敏度和可再生性, 可延伸的活性范围, 低检测限, 抗干扰能力。

石墨烯是一种二维石墨烯晶体, 其晶格是由碳原子构成的二维蜂窝状结构, 稳定, 独立存在且能导电。石墨烯在电化学分析中主要是应用其大的比表面积、较高的电催化活性, 一般是通过修饰电极来实现的。由于其特殊的导电性能, 不少科研工作者将开发新型电极材料的眼光投射在石墨烯上。

Liu 等^[39] 用氨水还原氧化石墨烯, 并用石墨烯修饰电极, 差分脉冲阴极溶出伏安法检测 Cr(VI)。实验表明用石墨烯修饰的电极比 GCE 电荷转移阻抗降低了大约 9

倍, 还原峰电位增加了大约 8 倍, 线性范围是 2.0×10^{-7} M~ 1.0×10^{-3} M, 检测限 1.5×10^{-7} M。

四、总结

本文综述了 Cr(VI) 在电化学检测领域的最新突破, 依据电极材料的更新换代, 展示了在电化学检测这条道路上研究人员做出了的极具创造性的工作。基于大量实验数据, 相比之前的光谱法和色谱法, 溶出伏安法和计时电流法可以更加灵敏地检测 Cr(VI), 并且没有了预分离过程, 使检测更加简便。汞电极电位范围宽、灵敏度高, 但是由于汞的毒性, 易挥发性和随意丢弃造成对环境的二次污染, 环保部门强烈要求废除汞电极的使用。铋膜电极与汞膜电极电化学性能相当, 且环保, 迅速替代了汞电极。金电极具有化学惰性和高导电性, 金纳米颗粒表面积体积比大, 基于此的新型金电极被用来检测 Cr(VI), 利用率大大提高。为简化检测步骤, 提高灵敏度和线性范围, 引入了经济实用的碳电极, 利用 Cr(VI) 直接还原为 Cr(III) 的电化学原理实现直接 Cr(VI) 检测。由于石墨烯具有巨大的表面体积比和独特的高导电性等特性, 石墨烯及其复合材料在电化学检测 Cr(VI) 中有着潜在的应用前景。

对于下一代电化学检测重金属 Cr(VI) 传感器仍然有许多机遇与挑战: 可用于检测 Cr(VI) 的电化学方法多使用酸性络合剂、掩蔽剂, 或在酸性溶液介质中, 不利于现场快速检测方面的实际应用。检测 Cr(VI) 的发展方向为现场、快速、实时、在线和连续测量。传

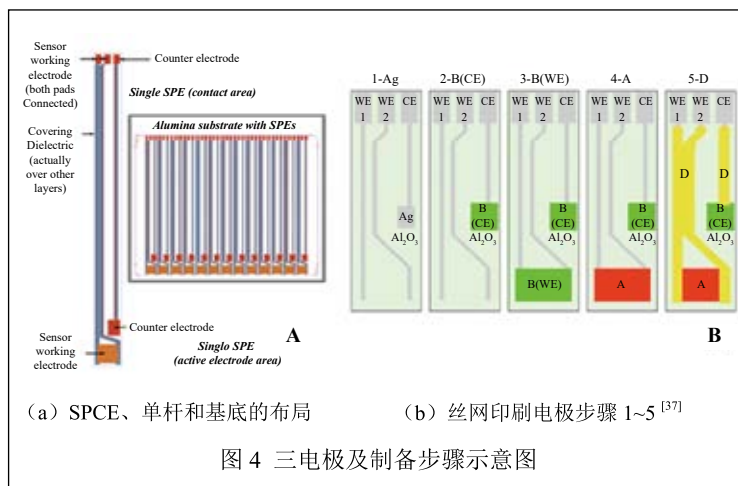


图 4 三电极及制备步骤示意图

传感器的微型化、集成化以及分析仪器的便携化、自动化成为重金属检测发展的必然趋势。就目前来说,实验室内实验条件稳定可控,而实际水样测量或现场测量情况多变,寻找快速、准确、环境无污染的Cr(VI)检测办法,提高基于电化学方法检测技术传感器的稳定性和灵敏度,是广大科研工作者努力的方向。

参考文献

- [1] 黄秀莲. 环境分析与监测 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.
- [2] 蔡宏道. 环境污染与卫生监测 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1981.
- [3] WHO/SDE/WSH/03.04/04, WHO Guidelines for Drinking-water Quality[S]
- [4] 康新平, 刘洪海, 陈坚. 液体样品中铬的价态和微量分析方法的研究进展 [J]. 理化检验 (化学分册), 1999, 35(3): 139-142.
- [5] 严金龙. 用甲壳素富集光度法测定废水中的微量铬离子 [J]. 材料保护, 2001, 34(11): 39-40.
- [6] 郭勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [7] 丁明玉, 田松柏. 离子色谱原理与应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [8] 杨祖英. 食品安全检验手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [9] 严凤霞, 王筱敏现代光学仪器分析选论 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1992.
- [10] Blair, S.M., Brodbelt, J.S., Marchand, A.P., Kumar, K.A., Chong, H.S. Evaluation of binding selectivities of caged crown ligand toward heavy metals by electrospray ionization/quadrupole ion trap mass spectrometry[J]. Anal. Chem. 2000, 72:2433-2445
- [11] [美] 阿伦.J. 巴德, 拉里.R. 福克纳. 电化学方法原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [12] 李获. 电化学原理 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008.
- [13] Bakker E., Pretsch E. Peer Reviewed: The new wave of ion-selective electrodes. Analytical chemistry[J]. 2002, 74(15): 420A-426A.
- [14] 张鉴清. 电化学测试技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [15] Boussemart M, Berg C M G V D, Ghaddaf M. The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry[J]. Analytica Chimica Acta, 1992, 262(1):103-115.
- [16] Grabarczyk M, Kaczmarek L, Korolczuk M. Determination of Cr(VI) by catalytic adsorptive stripping voltammetry with application of nitrilotriacetic acid as a masking agent[J]. Electroanalysis, 2004, 16(18):1503-1507.
- [17] Grabarczyk M, Baś B, Korolczuk M. Application of a renewable silver based mercury film electrode to the determination of Cr(VI) in soil samples[J]. Microchimica Acta, 2009, 164(3):465-470.
- [18] 许琦, 严金龙. 电镀液中 Cr(VI) 含量的方波伏安法测定 [J]. 材料保护, 2004, 37(6):50-51.
- [19] Lin L, Lawrence N S, Thongngamdee S, et al. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode.[J]. Talanta, 2005, 65(1):144-8.
- [20] Jorge E O, Rocha M M, Fonseca I T E, et al. Studies on the stripping voltammetry determination and speciation of chromium at a rotating-disc bismuth film electrode[J]. Talanta, 2010, 81(1-2):556-564.
- [21] Ouyang R, Zhang W, Zhou S, et al. Improved Bi film wrapped single walled carbon nanotubes for ultrasensitive electrochemical detection of trace Cr(VI)[J]. Electrochemical Acta, 2013, 113(4):686-693.
- [22] Li J, Zhang J, Wei H, et al. Combining chemical reduction with an electrochemical technique for the simultaneous detection of Cr(vi), Pb(ii) and Cd(ii)[J]. Analyst, 2008, 134(2):273-7.
- [23] Burke L D, Nugent P F. Dichromate reduction on gold and platinum electrodes in aqueous acid solutions [J]. Electrochemical Acta, 1997, 42(42):399-411.
- [24] Welch C M, Nekrassova O, Compton R G. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications[J]. Talanta, 2005, 65(1):74-80.
- [25] Kachosangi R T, Compton R G. Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 178(178):555-562.
- [26] Metters J P, Kadara R O, Banks C E. Electroanalytical sensing of chromium(III) and (VI) utilizing gold screen printed macro electrodes[J]. Analytical Methods, 2013, 5(4):851-856.
- [27] Jin W, Wu G, Chen A. Sensitive and selective electrochemical detection of chromium(VI) based on gold nanoparticle-decorated titania nanotube arrays[J]. Analyst, 2014, 139(1):235-41.
- [28] Ouyang R, Bragg S A, Chambers J Q, et al. Flower-like self-assembly of gold nanoparticles for highly sensitive electrochemical detection of chromium(VI)[J]. Analytical Chemical Acta, 2012, 722(7):1-7.
- [29] Chella Santhosh, Murugan Saranya, Rajendran Ramachandran, et al. Graphene/gold nanocomposites-based thin films as an enhanced sensing platform for voltammetric detection of Cr(VI) ions[J]. Journal of Nanotechnology, 2014,(2): 105-111
- [30] Svancara I, Foret P, Vytras K. A study on the determination of

chromium as chromate at a carbon paste electrode modified with surfactants[J]. *Talanta*, 2004, 64(4):844-852.

[31] Sánchez-Moreno R A, Gismera M J, Sevilla M T, et al. Evaluation of solid-state platforms for chromium (VI) potentiometric sensor development[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2010, 143(2):716-723.

[32] Carrington N A, Yong L, Xue Z L. Electrochemical deposition of sol-gel films for enhanced chromium(VI) determination in aqueous solutions[J]. *Anal Chim Acta.*, 2006, 572(1):17-24

[33] Xing S, Xu H, Shi G, et al. A simple and sensitive method for the amperometric detection of trace chromium(VI) based on prussian blue modified glassy carbon electrode [J]. *Electroanalysis*, 2009, 21(15):1678-1684.

[34] Rudnitskaya A, Evtuguin D V, Costa L C, et al. Potentiometric chemical sensors from lignin-poly(propylene oxide) copolymers doped by carbon nanotubes[J]. *Analyst*, 2013, 138(2):501-508

[35] Deep A, Sharma A L, Tuteja S K, et al. Phosphinic acid functionalized carbon nanotubes for sensitive and selective sensing of chromium(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 278(8):559-565.

[36] Hallam P M, Kampouris D K, Kadara R O, et al. Graphite screen printed electrodes for the electrochemical sensing of chromium(VI)[J]. *Analyst*, 2010, 135(8):1947-1952

[37] Miscoria S A, Jacq C, Maeder T, et al. Screen-printed electrodes for electroanalytical sensing, of chromium VI in strong acid media[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 195(5):294-302.

[38] Bergamini M F, Santos D P D, Zanoni M V B. Development of a voltammetric sensor for chromium(VI) determination in wastewater sample[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2007, 123(2):902-908.

[39] Chenglun Liu Chunlan-He, Taiping-Xie, Jun-Yang. Reduction of graphite oxide using ammonia solution and detection Cr(VI) with graphene-modified electrode[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2015, 23(2): 125-130.

A review on research of heavy metal hexavalent chromium determination in water using electrochemical method

LI Yue-qi¹, HU Jing-fang², ZOU Xiao-ping², GAO Guo-wei^{1,2}

(1. *Institute of Automation, Beijing Information Science & technology University, Beijing 100192, China*; 2. *Key*

Laboratory of Information Acquisition & Detection, Beijing Information Science & Technology University University, Beijing 100101, China)

Abstract: At present, heavy metal pollution in water environment is an increasingly serious problem in our country. Particularly the pollution caused by hexavalent chromium (Cr(VI)), a kind of heavy metal ions, is becoming extremely outstanding, which poses a great threat to human health and environmental security. Recently, the method of electrochemical detection of Cr(VI) is developed rapidly, and provides technology and facility for new measuring requires, such as on-site, fast speed, real time, on-line, constant measurement and so on, due to its virtues including high sensitivity, short detection time, powerful information, instrument miniaturization and portability. Recent domestic and foreign achievements in analysis methods for electrochemical quantification and the modified electrode materials of Cr(VI) in water environment are commented on in this review, and the problems of this method in practical applications and the developing direction in the future are pointed out.

Keywords: water environment; heavy metal hexavalent chromium; electrochemical detection; modified electrode material

作者简介

李玥琪, 北京信息科技大学 自动化学院, 研究生, 研究方向为检测技术与自动化装置。

通信地址: 北京北四环中路 35 号

邮编: 100101

邮箱: liyueqi2015@126.com

胡敬芳, 北京信息科技大学传感器重点实验室, 助理研究员, 研究方向为新型传感器及系统。

邹小平, 北京信息科技大学传感器重点实验室, 研究员, 研究方向为新型纳米材料。

高国伟, 北京信息科技大学传感器重点实验室, 研究员, 博士, 研究方向为新型传感器及系统。