

## 新型铬(VI)检测试纸的制备及应用 ——介绍一个应用化学综合实验

王瑞虎, 卢爱党\*

河北工业大学化工学院, 天津 300130

**摘要:** 介绍了一个应用化学综合实验——新型铬(VI)检测试纸的制备及应用。实验内容涵盖了有机化学和分析化学的相关知识和实验操作。前沿科研成果向实验教学一线转化是全面提升新时代大学生科研素养、创新潜质和解决科学问题能力的重要途径。结合前期科研论文发表的成果, 以三(4-咪唑基苯基)胺与苄基溴为原料合成了可以高选择性识别 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的咪唑盐ImBn-Br, 并制作成铬检测试纸, 实现水样中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 可视化快速检测。通过本实验不但可以锻炼学生加热回流、抽滤及溶液的配制等基本操作技能, 还能培养学生在污染物检测和去除等领域的科研兴趣以及提高环保意识。该实验技术方法新颖, 过程直观可视, 具有很强的实用性和推广度, 适合在本科高年级开展。

**关键词:** 应用化学综合实验; 科教转化; 咪唑盐; 铬检测试纸

**中图分类号:** G64; O6

## Preparation and Application of a Novel Chromium (VI) Detection Test Paper: A Comprehensive Applied Chemistry Experiment

Ruihu Wang, Aidang Lu \*

School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China.

**Abstract:** This paper presents a comprehensive applied chemistry experiment focused on the preparation and application of a novel Chromium (VI) detection test paper. The experiment encompasses key concepts and techniques from both organic and analytical chemistry. A critical approach to enhancing college students' scientific research literacy, innovative potential, and problem-solving capabilities in today's context involves translating cutting-edge research findings into practical laboratory instruction. Utilizing tri(4-imidazolylphenyl) amine and benzyl bromide as starting materials, we synthesized ImBn-Br, an imidazolium compound capable of selectively recognizing  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . This compound was subsequently developed into a chromium detection test strip, facilitating rapid and visual detection of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in water samples. This experiment not only provides students with essential skills in heating reflux, filtration, and solution preparation but also fosters their interest in pollution detection and remediation while enhancing their environmental awareness. The methodology employed is innovative, visually accessible, and highly practical, making it well-suited for implementation in senior undergraduate courses.

**Key Words:** Comprehensive applied chemistry experiment; Science and education transformation; Imidazolium; Chromium (VI) detection test paper

收稿: 2024-10-30; 录用: 2025-01-03; 网络发表: 2025-03-21

\*通讯作者, Email: luaidang@hebut.edu.cn

基金资助: 河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2023GJJG061, 2021GJJG032); 河北工业大学本科教育教学改革研究与实践项目(202201013); 河北省研究生课程思政建设项目(YKCSZ2022015)

随着全国教育大会精神和新时代全国高等学校本科教育工作会议精神的贯彻执行,“以本为本,四个回归”的推进落实,高校愈加重视科教转化在科研育人和实践育人中的作用,学科前沿成果也逐渐成为创新型实验教学更新与拓展的内容,这对培养大学生的科研素养与创新意识、提高实践能力具有重大意义<sup>[1-3]</sup>。以化学、化工、材料和环境等学科为例,创新实验往往将化合物或材料的制备、表征手段、学科前沿应用等有机融合在一起,极大增加了实验课程的高阶性、创新性和挑战度<sup>[4]</sup>。将前沿科研成果向实验教学一线转化,不仅能锻炼学生的基本实验技能,还能让学生接触并思考前沿热点问题,有效拓宽学生科研视野,激发学生科研兴趣和强化学生的科研实战能力<sup>[5]</sup>。但是,由于科学研究与实验教学在实验规模、实验时间、仪器设备、实验场地及实验经费等方面存在较大差异,在科教转化过程中必须对实验内容进行优化,以提高其可操作性<sup>[6]</sup>。

## 1 实验简介

### 1.1 实验背景

冶金、化工、陶瓷、制革等行业每年在生产过程中均会产生大量的含铬废水,对环境的污染较大<sup>[7]</sup>。铬在水中以三价和六价形式存在,其中六价铬以阴离子状态存在,其毒性是三价铬的100倍,已被确认为是致癌物<sup>[8]</sup>。目前,常用的六价铬检测方法主要有硫酸亚铁滴定法、二苯碳酰肼分光光度法和原子吸收光度法等<sup>[9-12]</sup>,其中,二苯碳酰肼六价铬检测试纸以操作简便、显色速度快、体积小、重量轻等优点适合室外现场使用,但是存在试纸稳定性差、需要干燥和避光保存等缺点<sup>[13]</sup>。

前期科研工作中,课题组通过三(4-咪唑基苯基)胺(TIPA)与1,2,4,5-四(溴甲基)苯发生季铵化反应,制备了一种具有优异发光性能的咪唑盐聚合物(简称:IMIP-Br)和含磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子的咪唑盐聚合物(简称:IMIP-Fe),可以高选择性地快速检测重铬酸根离子( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ),并且实现 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的可逆去除<sup>[10]</sup>。该科研成果IMIP-Br和IMIP-Fe结构新颖、现象明显、效果显著,可以作为本科实验教学资源进行推广,但是咪唑盐聚合物IMIP-Br制备过程中存在反应时间过长、反应温度相对较高等缺点,不适合在本科实验中大面积推广。因此,结合本科实验室实际资源及教学实验的特点,通过多次优化用苄基溴替代1,2,4,5-四(溴甲基)苯合成有机小分子咪唑盐,进一步细化实验内容、方法和步骤,设计了涵盖有机化学和分析化学知识及实验操作的应用化学综合实验——“新型铬(VI)检测试纸的制备及应用”,经过两轮实验教学证明该实验适合在本科阶段开展和推广。

### 1.2 实验目的

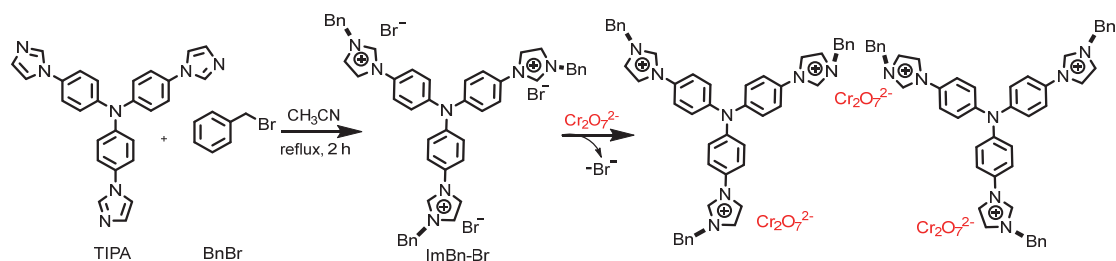
通过开展“新型铬(VI)检测试纸的制备及应用”实验,达到以下教学目的:

- (1) 查阅铬污染检测和除去的相关文献,掌握文献检索技能,提高环境保护意识。
- (2) 掌握离子交换技术的原理和应用。
- (3) 巩固和强化加热反应、抽滤、溶液配制等基础操作技能,学会利用薄层层析法(TLC)检测及分析反应进程。
- (4) 学会使用核磁共振数据处理软件(MestRe-C),并能够结合核磁共振波谱分析化合物结构。
- (5) 学习荧光光谱仪及Origin软件的使用。

### 1.3 实验原理

通过TIPA与苄基溴(BnBr)的季铵化反应,制备了光学性能优异、结构稳定的咪唑盐(简称:ImBn-Br),可以高选择性地快速检测 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子(如图1所示),并通过铬检测试纸的制备,实现对含有不同浓度重铬酸根离子水样的快速检测。

ImBn-Br稳定性强不易变质,其吸收光谱主要在紫外区,发射光谱位于可见光范围并且表现出单色发射峰,这使制作的ImBn-Br试纸荧光在自然光下看不到,但在紫外光(365 nm)照射下具有优异的光学性能。重要的是,ImBn-Br阳离子骨架和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阴离子之间相互作用后会产生荧光猝灭,通过阴离子交换可以快速改变其荧光强度。不同浓度的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 使试纸中的ImBn-Br发生荧光猝灭程度不同,进而产生荧光不同的现象。

图1 ImBn-Br的合成及检测Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器、试剂及其他用品

#### 2.1.1 实验仪器

实验过程中用到的主要仪器见表1。

表1 实验所用到的主要仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
核磁共振波谱仪	AVANCE400	意大利Bruker Biospin AG
显微熔点测定仪	X-4	上海予华仪器有限公司
荧光光谱仪	F-2700	日本日立公司
分析天平	FA2004	上海上平仪器有限公司
紫外分析仪	WFH-204BS	杭州齐威仪器有限公司
磁力搅拌器	ZNCL	天津星科仪器有限公司
循环水真空泵	SHZ-DIII	巩义市英峪仪器厂

#### 2.1.2 实验试剂和其他用品

实验试剂：三(4-咪唑苯基)胺(吉林中科研伸科技有限公司)、苄基溴(天津希恩生化科技公司)、乙腈(天津广达试剂)、重铬酸钾(苏州福来兹检测科技有限公司，纯度99.8%)和乙醇(天津广达试剂)，上述试剂均为分析纯。

其他用品：洗瓶(1个)、玻璃棒(1根)、样品瓶(7个)、容量瓶(50 mL, 6个)、移液枪(0.5–50 μL, 100–1000 μL)、移液管(25 mL, 5 mL, 各1个)、烧杯(50 mL, 2个)、称量纸(若干)、磁子(1个)、圆底烧瓶(100 mL, 1个)、冷凝管(1个)、橡胶管(若干)、普通滤纸(若干)、锥形瓶(125 mL, 1个)、三角抽滤漏斗(1个)、剪刀(1把)。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 咪唑盐ImBn-Br的合成

在100 mL圆底烧瓶中加入磁子，然后加入0.4435 g三(4-咪唑苯基)胺、0.6155 g苄基溴和20 mL乙腈，控制油浴温度为85 °C，加热回流2 h后停止反应，冷却后反应体系中析出大量淡黄色固体。经抽滤(滤饼用少量乙腈洗涤两次)后得到淡黄色固体产品ImBn-Br，干燥后称重为0.8224 g，收率为86%。熔点：> 270 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10.05 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.54–7.46 (m, 2H), 7.45–7.30 (m, 3H), 7.32 (d, *J* = 8.6 Hz, 6H), 5.53 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 147.7, 135.9, 135.0, 130.9, 129.5, 129.4, 129.0, 125.6, 124.2, 123.8, 122.2, 52.8。

#### 2.2.2 重铬酸钾溶液的配制

首先，配制1.000 × 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>的重铬酸钾溶液，用电子天平称取0.1471 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，将其放入烧杯中，加入少量水，用玻璃棒搅拌使其溶解并转移到50.00 mL的容量瓶中，用少量蒸馏水洗涤烧杯

及玻璃棒，并将洗涤液转移至容量瓶中，重复三次后用滴管加入蒸馏水至刻度线，定容摇匀。

用移液管移取 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾溶液10.00 mL至另一个50.00 mL容量瓶中，加水定容至刻度线，摇匀后得到浓度为 $2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 重铬酸钾溶液。

按上述步骤依次配制 $1.000 \times 10^{-3}$ 、 $5.000 \times 10^{-4}$ 、 $2.000 \times 10^{-4}$ 、 $1.000 \times 10^{-4}$ 、 $5.000 \times 10^{-5}$ 和 $5.000 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同浓度的重铬酸钾溶液。

### 2.2.3 荧光滴定实验

配制2 mL  $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的ImBn-Br溶液，依次往溶液中滴加15  $\mu\text{L}$ 的 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾溶液于比色皿中进行光谱性能测定，记录其荧光光谱变化。设置发射和激发狭缝均为5 nm，激发波长为268 nm，发射波长的范围为300–650 nm。

### 2.2.4 试纸的制作

称量0.04 g产品ImBn-Br溶解在20 mL乙醇中，得到产品溶液，将剪裁好的滤纸条放入其中浸泡5 min后拿出，放置通风橱晾干。

### 2.2.5 含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 水样的检测

将配制的不同浓度重铬酸钾溶液转移至5 mL样品瓶中，贴好标签。将制备好的试纸放入不同浓度重铬酸钾溶液中浸湿，用手提式紫外分析仪下照射试纸，观察并记录不同重铬酸根浓度在试纸上的显色。若测定室外现场实际水样，需先用pH试纸测定水样样品的pH，考虑到重铬酸根稳定存在的条件，pH在2–6为宜；另外，水体颜色较深时不适用。

### 2.2.6 含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 水样的收集

在实验结束后含铬废液不能随意倒入水槽，需要进行统一收集至废液回收桶，后续进行无害化处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ImBn-Br的合成条件优化

通过考察TIPA与BnBr的投料比、油浴温度及反应时间对ImBn-Br产率的影响，在不同条件下ImBn-Br的产率见表2，结合教学学时要求最终确定反应条件是TIPA与BnBr的摩尔比为1 : 3.6，油浴温度为85  $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为2 h。由于ImBn-Br在乙腈溶剂中溶解性相对较小，反应完毕后经抽滤即可得到产品。通过优化后确定的反应条件、反应时间适合在本科教学中开展，学生可以利用反应的2 h等待期间进行抽滤装置的搭建、滤纸的剪裁、不同浓度重铬酸钾溶液的配制。

表2 不同因素对ImBn-Br收率的影响

序号	$n_{\text{TIPA}} : n_{\text{BnBr}}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	收率
1	1 : 3.0	85	3	73%
2	1 : 3.3	85	3	76%
3	1 : 3.6	85	3	86%
4	1 : 3.9	85	3	88%
5	1 : 3.6	70	3	75%
6	1 : 3.6	100	3	90%
7	1 : 3.6	85	2	86%
8	1 : 3.6	85	1	80%

### 3.2 ImBn-Br的结构表征分析

将合成过程中得到的产品干燥后送仪器室进行测试，得到咪唑盐ImBn-Br的核磁共振谱图如图2

所示。结合ImBn-Br的 $^1\text{H}$  NMR (图2A)及 $^{13}\text{C}$  NMR (图2B),  $\delta$  5.53处单峰是 $\text{CH}_2$ 特征峰, 根据不同位置氢原子的积分面积及化学位移, 证明TIPA和BnBr发生了季铵化反应。

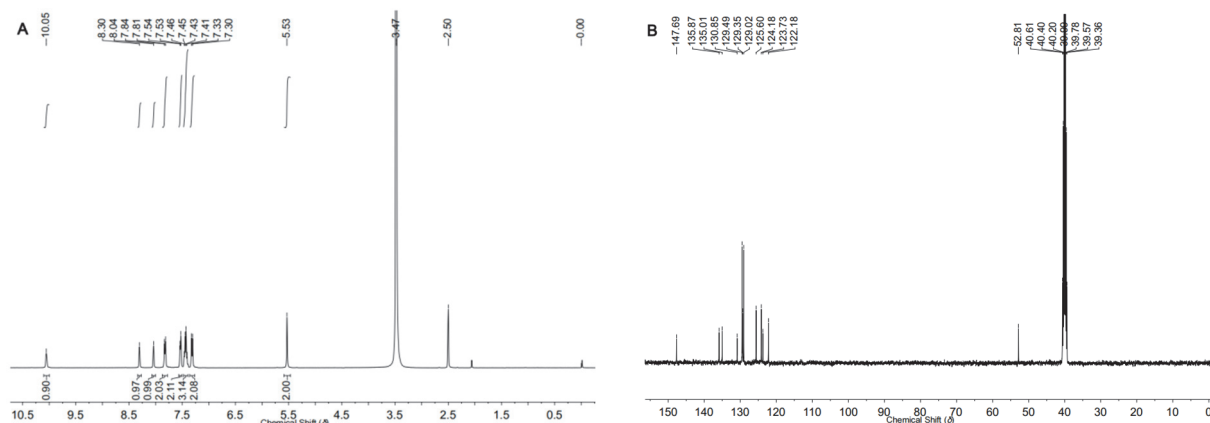


图2 ImBn-Br的 $^1\text{H}$  NMR (A)和 $^{13}\text{C}$  NMR (B)谱图

### 3.3 荧光滴定

向盛有2 mL  $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的ImBn-Br溶液中依次往里滴加5  $\mu\text{L}$ 的 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的重铬酸钾溶液, 测定荧光光谱如图3a所示; 随着重铬酸钾溶液的滴加, ImBn-Br的荧光强度逐渐变弱, 直至完全猝灭; ImBn-Br溶液随 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液的加入其荧光强度变化图见图3b。

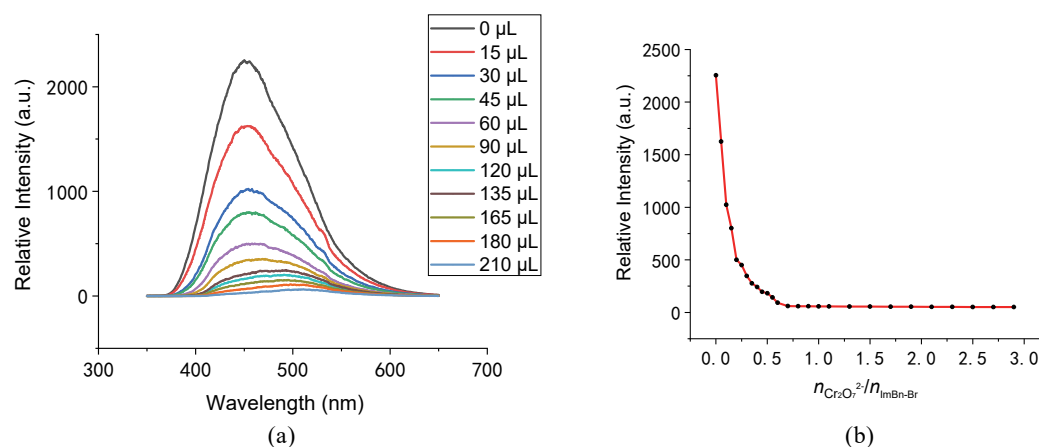


图3 重铬酸钾溶液滴定ImBn-Br的荧光光谱图(a)及荧光强度变化图(b)

### 3.4 试纸及比色卡的制作

将剪裁好的滤纸浸泡在配制好的ImBn-Br的乙醇溶液中制作铬检测试纸, 然后用试纸分别在 $1.000 \times 10^{-3}$ 、 $5.000 \times 10^{-4}$ 、 $2.000 \times 10^{-4}$ 、 $1.000 \times 10^{-4}$ 、 $5.000 \times 10^{-5}$ 和 $5.000 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同浓度的重铬酸钾溶液中浸湿后拿出晾干, 用手提式紫外分析仪照射, 试纸呈现不同程度的荧光(图4), 根据该浓度制作比色卡(折算为铬元素含量), 该铬检测试纸表现出简单快捷的检测功能。

## 4 教学安排

该实验可以根据学校实验条件的不同开设成基础性教学实验(4学时)或综合性教学实验(8学时), 具体实验内容、学时安排及实验目的见表3。

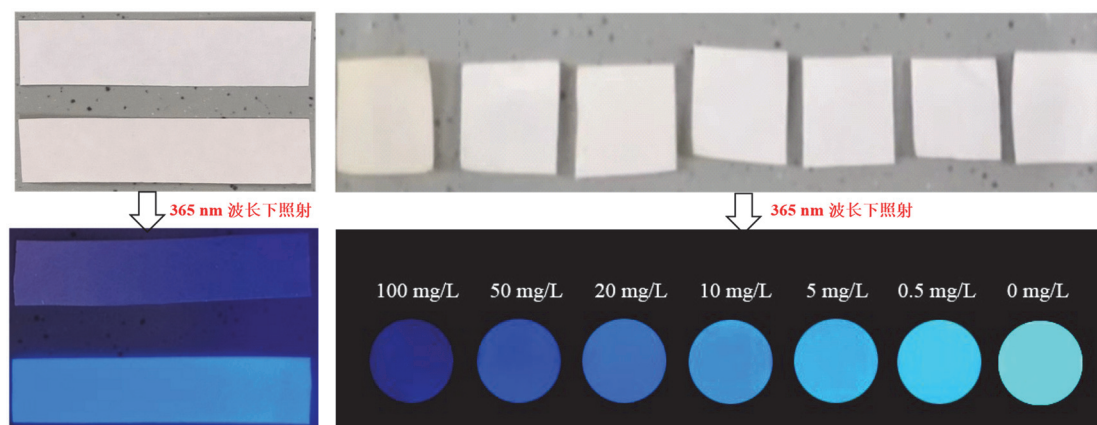


图4 试纸及比色卡

表3 教学安排

实验各阶段	实验内容	时长	实验目的
准备阶段	课前发布思考引导性问题, 准备实验用品, 计算试剂用量	课前及课上20 min	查阅文献, 了解铬污染的社会问题及前沿技术
实验阶段	咪唑盐ImBn-Br的制备	3.0 h	巩固称量操作; 掌握季铵化反应合成咪唑盐原理及回流操作实验技能; 掌握移液管及容量瓶的使用; 学习重铬酸钾溶液无害化处理的方法和原理
	不同浓度重铬酸钾溶液的配制		
	咪唑盐溶液的配制		
	试纸及比色卡的制作		
	水样的测定		
	荧光性能测试与Origin软件的学习及应用	4 h	学习荧光光谱仪及Origin软件的使用
总结分析阶段	撰写实验报告及数据处理	40 min	科学素养及学习核磁软件进行数据处理及谱图分析

基础性教学实验安排: 实验学时为4学时, 实验内容共分3个阶段: 准备阶段、实验阶段及总结分析阶段。

(1) 准备阶段: 通过3个引导性问题的发布, 让学生提前预习和思考。① 了解铬污染危害, 查阅含铬废水常用检测技术有哪些? ② 实验制备的试纸是否受其他阴离子的干扰? ③ 利用实验制备的试纸检测含 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 水样, 需要注意哪些问题? (2) 实验阶段: 咪唑盐ImBn-Br的制备、重铬酸钾溶液的配制、试纸和比色卡的制作及含铬水样检测; (3) 总结分析阶段: 对实验数据的整理和分析, 撰写实验报告。

综合性教学实验安排: 实验学时为8学时, 除上述基础性实验内容外, 增加ImBn-Br光谱性能测定及Origin软件的学习及应用。

该实验可以学习及巩固容量瓶和移液管的使用, 学习使用紫外分析仪和荧光光谱仪, 更深入地了解离子交换原理, 将课堂知识内容与具体实验相结合, 实现理论与实践的统一。实验过程中结合一些引导性问题的提问, 充分锻炼学生提出问题、分析问题、解决问题的能力, 激发创新思维, 培养学生的科研能力。

## 5 结语

该实验基于绿色环保理念, 面向当前重金属污染水资源这一热点, 通过将科学研究前沿成果转

化为实验教学, 优化设计该实验, 利用季铵化反应合成的季铵盐作为荧光探针并制备铬检测试纸, 发展简单快捷的阴离子交换试纸技术。含ImBn-Br的试纸与不同浓度的重铬酸根反应呈现不同程度的荧光, 且在自然光下不显色, 但在紫外光照射下能被识别, 可实现快速、半定量检测水中重铬酸根的浓度。

该实验使用原料易得, 操作简单, 有很强的可操作性与可实施性; 反应物经乙醇溶解后可直接用于制作试纸, 当用不同浓度的重铬酸钾溶液浸泡试纸后, 在紫外灯照射时可以呈现不同程度的荧光, 学生可以直观观察到现象, 趣味性十足。实验成果不仅丰富了教学内容, 而且可拓展到生活中检测废水中重铬酸根的应用, 真正实现理论与实践相结合, 同时可以提高学生的环保意识, 具有很好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] 刘金库, 盛潇潇, 张敏, 卢怡, 孙慧萍. 实验室研究与探索, **2021**, *40* (11), 160.
- [2] 吴音, 刘蓉翾, 李亮亮. 实验技术与管理, **2016**, *33* (8), 162.
- [3] 李育佳, 朱成建, 张剑荣. 大学化学, **2020**, *35* (2), 6.
- [4] 王强. 中国大学教学, **2019**, *7* (Z1), 67.
- [5] 董桂伟, 赵国群, 王桂龙, 宋立彬. 实验技术与管理, **2019**, *36* (4), 114.
- [6] 史影, 周耐明. 实验室研究与探索, **2020**, *39* (9), 178.
- [7] 陈晨. 皮革制作与环保科技, **2022**, *3* (18), 1.
- [8] 刘红瑜, 郭昕辉, 陈俊丞, 宋奥博, 金谷, 姚奇志, 李娇, 李玲玲. 大学化学, **2020**, *35* (12), 221.
- [9] 张碧雪. 环境与发展, **2017**, *29* (9), 81.
- [10] Wang, Y. X.; Zhao, H. X.; Li, X. X.; Wang, R. H. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (32), 12554.
- [11] Li, X. X.; Xu, H. Y.; Kong, F. Z.; Wang, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (51), 13769.
- [12] Liu, W. D.; Zhang, J.; Yin, X. B.; He, X. Y.; Wang, X. P.; Wei, Y. Z. *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *266*, 124540.
- [13] 陈银辉, 陈红, 姚海娜, 蔡聪育, 卓倩. 广东化工, **2019**, *46* (9), 58.