

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015030401

刀谥,王超,张霖琳,等.环境空气中六价铬的分析方法研究进展[J].环境化学,2015,34(10):1875-1884

DAO Xu, WANG Chao, ZHANG Linlin, et al. Advances on analysis of hexavalent chromium in the environment air[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1875-1884

环境空气中六价铬的分析方法研究进展*

刀 谥 王 超 张霖琳 吕怡兵** 滕恩江

(中国环境监测总站, 北京, 100012)

摘 要 六价铬Cr(VI)对人体健康存在严重影响,是公认的致癌物质,2004年美国环保署将六价铬列为对人体危害最大的18种化学物质之一.我国新颁布的环境空气质量标准(GB 3095—2012)中明确规定了对环境空气中六价铬的标准限值.本文比较了不同国家及地区的环境空气中的浓度水平,综述了六价铬的环境空气样品分析方法进展,分析国内外前处理方法和仪器分析的现状,剖析技术难点,并对在我国进行相关研究提出了建议,以期推动六价铬的研究工作.

关键词 环境空气, 六价铬, 监测方法.

Advances on analysis of hexavalent chromium in the environment air

DAO Xu WANG Chao ZHANG Linlin LYU Yibing** TENG Enjiang

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China)

Abstract: Hexavalent chromium Cr(VI) is extremely harmful to health and considered as a carcinogen. It was listed as one of the most toxic chemical substances by US EPA in 2004. In Chinese Ambient Air Quality Standards (GB 3095—2012), the standard limit value of Cr(VI) in ambient air is also established. In this paper, we compare the ambient levels of Cr(VI) in different countries and regions, review the advances of the methods and instrumental analysis of Cr(VI) in ambient, compare current situation of pretreatment methods and instrument methods in domestic and international and analyze technical difficulties. In order to promote the related investigation, some suggestions are also given for future studies on hexavalent chromium in the environment air in China.

Keywords: ambient air, hexavalent chromium, monitoring method.

铬是一种金属元素,广泛分布于地壳中,在大气环境中,主要以三和六价的氧化态形式存在^[1].三价铬Cr(III)是人体所必需的微量元素,六价铬Cr(VI)则是对人体健康存在严重影响,是公认的致癌物质^[2-5].研究发现,六价铬的长期摄入会引起扁平上皮癌、腺癌、肺癌等疾病;吸入较高含量的六价铬化合物会引起流鼻涕、打喷嚏、搔痒、鼻出血、溃疡和鼻中隔穿孔等症状;短期大剂量的接触,在接触部位会出现溃疡、鼻黏膜刺激和鼻中隔穿孔;摄入超大剂量的六价铬会导致肾脏和肝脏的损伤以及恶心、胃肠道不适、胃溃疡、肌肉痉挛等症状,严重时会使循环系统衰竭,失去知觉,甚至死亡^[6-7].长期接触六价铬的父母还可能对其子代的智力发育带来不良影响^[8-9].美国环保署已将六价铬列为对人体危害最大的18种化学物质之一^[10-11].我国最新的环境空气质量标准将六价铬纳入控制指标,规定其浓度限值为 $0.025 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,该限值的参考限值是依据WHO的健康风险-浓度关系和 10^{-6} 可接受风险水平确定的.

国外对环境空气中六价铬的测定的相关研究开展较早^[12],国外开发的方法包括紫外可见光谱法、

2015年3月4日收稿.

* 环保公益性行业科研专项(201309050)资助.

** 通讯联系人, Tel: 010-84943183, E-mail: lvyb@cnemc.cn

电感耦合等离子体光谱法、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法^[13],蒸汽喷射气溶胶收集器长光程吸收光谱法, X 射线光谱法^[14-15]、微 X 射线吸收近边结构吸收光谱法^[16]、离子色谱串联紫外可见光谱法、离子色谱串联电感耦合等离子体质谱法^[2]等,除了实验室方法,还有连续在线监测的方法^[17-18].国内关于环境空气中六价铬的研究仅有少量报道,如刀谓等使用离子色谱柱后衍生紫外可见光谱法(IC-UV)^[19]、离子色谱串联电感耦合等离子体光谱法(IC-ICP-MS)^[20],仅北京有相关浓度测定结果的报道^[21].总的来说,目前国内对环境空气中六价铬的关注刚刚起步,较为陈旧的监测方法检出限高,不满足环境空气中的低浓度检测.环境空气中目标物不稳定、含量较低等因素,对监测方法的检出限及测定过程中的质量保证与质量控制提出了较高的要求,目前存在诸多技术难点尚未解决.

1 国内外分析方法研究进展

1.1 技术发展概况

根据介质的不同环境样品中六价铬的检测包括水质中Cr(VI)的测定、土壤及固废中Cr(VI)的测定、环境空气及废气中Cr(VI)的测定等,不同类型的样品测试的区别主要在样品的前处理上,见表1.

表1 不同环境样品前处理方法

Table 1 Pretreatments of different environmental samples

环境样品类型	分析方法	前处理方法
水质中六价铬	分光光度法 ^[22]	色度较低的清洁水体直接测定;混浊、色度较深的样品通过锌盐沉淀分离法进行前处理
土壤、固废中六价铬	分光光度法 ^[23]	无还原性物质、及有机物、色度等干扰时,直接测定
	滴定法 ^[24]	直接测定
	碱消解/火焰原子吸收法 ^[25]	使用碱液,在90—95℃下消解1h
环境空气和废气	离子色谱法、离子色谱串联 ICP-MS 法 ^[19-20]	使用碱液对滤膜样品进行超声提取1h后溶液过微孔滤膜

国内对水质及土壤样品的Cr(VI)的测定技术较为成熟,此外,对于材料(食品、塑料等)中的Cr(VI)的测定方法也有较多报道,见表2.

表2 国内不同介质中六价铬的标准方法及参考方法汇总

Table 2 Standard monitoring methods of hexavalent chromium in different environmental media

介质	标准来源-文献	分析方法	方法性能参数
水质六价铬	GBT 7467—1987 水质六价铬的测定	分光光度法	试份体积 50 mL,检出量为 0.2 μg,最低检出浓度为 0.004 mg·L ⁻¹ ,测定上限 1.0 mg·L ⁻¹
固废六价铬	GBT 15555.4—1995 固体废物六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法	分光光度法	试份体积 50 mL,30 mm 光程比色皿检出限 0.004 mg·L ⁻¹ ,测定上限 1.0 mg·L ⁻¹
固废六价铬	GBT 15555.7—1995 固体废物六价铬的测定硫酸亚铁铵滴定法	滴定法	方法定量下限 1 mg·L ⁻¹
固废六价铬	HJ 687—2014 固体废物六价铬的测定碱消解火焰原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度法	固体废物取样量 2.5 g,定容 100 mL,方法检出限 2 mg·kg ⁻¹ ,测定下限 8 mg·kg ⁻¹
环境空气和废气六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	分光光度计	方法检出限为 0.3 μg/25 mL,当采样体积为 30 m ³ ,取 1/4 张滤膜进行测定时,最低检出浓度为 4×10 ⁻⁵ mg·m ⁻³
环境空气和废气六价铬	离子色谱-柱后衍生可见光检测环境空气中六价铬和废气中铬酸雾 ^[11]	离子色谱法	Cr(VI)浓度 1.00—600 μg·L 之间线性良好;采集 64 m ³ 环境空气时,检出限为 7.8×10 ⁻⁹ mg·m ⁻³
土壤、固废、塑料等三价铬、六价铬	快速溶剂萃取-离子色谱法同时测定三价铬和六价 ^[26]	快速溶剂萃取-离子色谱法	对三价铬和六价铬的仪器检出限(S·N=3)分别为:5 ng·mL ⁻¹ 和 0.5 ng·mL ⁻¹ ,检测范围分别在 50—1000、5—100 ng·mL ⁻¹
矿泉水三价铬、六价铬	高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬 ^[27]	高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用	0.1—10 μg·L ⁻¹ ;加标浓度低至 0.1 μg·L ⁻¹ ,回收率在 90%—105%

对于环境空气中的测定技术较为落后,现有的二苯碳酰二肼分光光度法检出限较高为 $4 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,不适于含量较低的环境空气样品测试,对于高精密度、低检出限、快速、准确的新方法的开发及运用现处于起步阶段,技术需求紧迫.国外对环境空气中的六价铬的测定发展较早,早年开发的紫外可见光谱法、电感耦合等离子体光谱法、原子吸收光谱、石墨炉原子吸收光谱法等方法从原理上来说并不能区分铬元素不同的价态,为了能达到测定Cr(VI)的目的,均需要对样品进行湿法提取、价态分离后上机测试的步骤,操作较为繁琐,检出限也较高.近年来技术发展迅速,目前主要国家及国际组织都建立了方法性能参数更低、更加科学的分析方法,并已标准化,主要包括美国环境保护署(EPA)、美国职业安全卫生研究所(NIOSH)、美国劳工部职业安全与卫生管理局(OSHA)、国际标准化组织(ISO)、美国材料与试验协会(ASTM)等,对环境空气、工作环境空气等气态中的Cr(VI)的测定方法制定了包括紫外可见分光光度法、离子色谱法等,根据检测方法及采样体积的差异,方法的检出限及测定范围不同,见表3.

表3 其它国家及组织六价铬测定标准/推荐方法汇总

Table 3 Standard monitoring methods of hexavalent chromium in other countries and organizations

来源	方法名	使用仪器	适用范围	检出限-使用仪器
美国职业安全卫生研究所(NIOSH)	Method 7605 Chromium, Hexavalent by Ion Chromatography ^[28]	离子色谱(紫外可见检测器)	工作环境空气	0.001 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10\text{h}^{-1}$, 流速 1—4 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 体积最大 400 L. 体积 200 L 时检测范围为 0.00025—0.1 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
	Method 7703 Chromium, Hexavalent, by Field-Portable Spectrophotometry ^[29]	便携可见分光光度计	工作环境空气	0.001 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10 \text{ h}^{-1}$, 流速 1—4 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 体积最大 1200 L (2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ for 600 min); 采样体积在 200—500 L 时检测范围是 0.05—1000 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
美国劳工部职业安全与卫生管理局(OSHA)	ID-215 Chromium, Hexavalent by Ion Chromatography ^[30]	离子色谱(紫外可见检测器)	工作环境空气	采样体积为 960 L, 480 min, 2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 检出限: 分析过程检出限 0.0081 ng, 全过程检出限按不同滤膜处理方式最低可为 0.83 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
国际标准化组织(ISO)	ISO 16740:2005 Workplace air-Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter-Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide ^[31]	离子色谱(紫外可见检测器)	工作场所空气	采集 1 m^3 空气样品, 未稀释的检测范围是 0.01—10 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
美国材料与试验协会(ASTM)	ASTM D7614-12 Standard Test Method for Determination of Total Suspended Particulate (TSP) Hexavalent Chromium in Ambient Air Analyzed by Ion Chromatography (IC) and Spectrophotometric Measurements ^[32]	离子色谱(紫外可见检测器)	环境空气	采集 21.6 m^3 (15 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 24 h), 检测范围是 0.004—0.926 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
	ASTM D6832-13 Standard Test Method for Determination of Hexavalent Chromium in Workplace Air by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement Using 1,5-diphenylcarbazide ^[33]	离子色谱(紫外可见检测器)	工作场所空气	采集 1 m^3 空气样品, 其检测范围是 0.1—100 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
	ASTM D5281-98 (2005) Standard Test Method for Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Atmospheres ^[34]	离子色谱(紫外可见检测器)	环境空气	采集 20 m^3 空气样品其检出范围是 0.2—100 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
美国环境保护署(EPA)	Standard Operating Procedure for the Determination of Hexavalent Chromium In Ambient Air Analyzed By Ion Chromatography ^[35]	离子色谱(紫外可见检测器)	环境空气	检出限小于 0.19 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$

可见,离子色谱法被广泛采纳,在国外已经有良好的运用基础.美国材料与试验协会(ASTM) D7614-12、D6832-08、D5281-98(2005)均为离子色谱(紫外可见检测器)测定环境空气中Cr(VI)的标准分析方法.其中,D7614-12方法在采集 21.6 m^3 时,检测范围最低可达 $0.004\text{--}0.926\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,满足我国环境质量标准限值的要求,此外,基于离子色谱串联紫外可见分光检测器法(IC-VU)发展起来的IC-ICP-MS法具备更低的检出限,更快的检测速度,成为前沿方法,对我国技术发展有重要指导意义.由于该两种方法技术难度高,在我国的转化运用过程中必将存在诸多问题,主要包括:滤膜空白较高、Cr(VI)的不稳定为采集带来的采集效率问题,样品提取效率问题、方法检出限等,以建立确实适合我国国情的分析测试方法.

1.2 离子色谱法与离子色谱串联 ICP-MS 法的方法性能参数对比

方法原理的区别:IC-UV法测定大气颗粒物中Cr(VI),原理是将大气颗粒物中以铬酸盐形式存在的Cr(VI)采集于滤膜上,经超声提取后,Cr(VI)通过离子色谱柱分离,分离后与显色剂1,5-二苯卡巴肼(DPC)形成化合物,该化合物在 530 nm 处有特征吸收.IC-ICP-MS法原理是将大气颗粒物中以铬酸盐形式存在的Cr(VI)采集于滤膜上,经超声提取后,Cr(VI)与Cr(III)通过离子色谱柱分离,两种价态的铬在不同时间段进入ICP-MS,从而进行分别定量.

方法性能参数的区别:见表4,可知两种方法在准确度及精密度的方面均相当,但在检出限上IC-ICP-MS较IC-UV法低,具有更高的灵敏度,此外,IC-ICP-MS法在检测时长方面更有优势,时间为 3 min 比IC-UV法更高效.

表4 两种测定方法的性能参数对比

Table 4 Comparison Performance Parameters between monitoring methods

方法	仪器检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	精密性/%	标准样品/ 准确度/%	实际样品加标/ 回收率/%	检测时长/min
IC-UV ^[19]	0.025	1.4—2.2	2.0	81—102	7
IC-ICP-MS ^[20]	0.001	4.0—1.0	3.3	91.1—102	3

实验步骤的比较:IC-UV及IC-ICP-MS法在采样及前处理上可以采取一致的操作方式.采样:使用纤维素滤膜采样,采样前使用 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠溶液超声清洗,降低滤膜本底,然后再浸泡到碳酸氢钠溶液中,晾干后采样,采样流量为 $16.7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.采集前后滤膜使用冰袋保存,并尽快分析.样品前处理:将滤膜放入 15 mL PTFE材质的离心管中,加入 10 mL 浓度为 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸氢钠溶液超声 30 min ,超声后的样品使用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔尼龙滤膜过滤后待测.上机测试的区别见表5.

表5 IC-UV及IC-ICP-MS法的区别

Table 5 Differences between IC-UV and IC-ICP-MS methods

指标	IC-UV法 ^[19]	IC-ICP-MS法 ^[20]
标准曲线	$0.1\text{--}5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.05\text{--}5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
进样量	1 mL	$100\text{ }\mu\text{L}$
主要试剂	淋洗液: $250\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铵+ $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化铵混合溶液;柱后衍生试剂:为1,5-二苯卡巴肼(浓度 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),10%甲醇, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸混合溶液	淋洗液: 4 mL 硝酸(HNO_3)+ 5 mL 浓氨水($\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)+ 0.22 g 的EDTA二钠混合溶液定容为 1 L ,并用硝酸、氨水调pH值为7.0;无需柱后衍生试剂
仪器参数	流动相流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱后衍生试剂流速 $0.33\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,色谱柱为IonPac AS7,保护柱为IonPac NG1,混合管路 $750\text{ }\mu\text{L}$,UV/VIS检测波长为 530 nm	流动相流速 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,色谱柱为AG7;ICP-MS条件:射频(RF)功率 1550 W ,氩气(Ar)作为冷却气(流速 $14\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$),辅助气($0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$),雾化器流速 $1.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

方法优缺点及适用范围的对比:由于在方法性能参数、仪器的硬件成本、操作的难易程度上的不同,两种方法的优缺点、适用范围上有显著区别,见表6.IC-UV法仪器成本较低、操作简单易于在日常监测活动中广泛推广,IC-ICP-MS法的最大优势在于较低的检出限,在更低浓度水平的样品测试中具备强大优势.

表 6 IC-UV 及 IC-ICP-MS 法的优缺点比较

Table 6 The advantages and disadvantages of IC-UV and IC-ICP-MS

指标	IC-UV 法	IC-ICP-MS 法
方法优点	方法简便易操作、仪器成本较低、易于推广	灵敏度较高、检测限较低 ($0.001 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、检测时长较短 (3 min)
方法缺点	检测限较高 ($0.025 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、检测时长较长 (7 min)	仪器成本较大 (同时需要离子色谱仪及电感耦合等离子体光谱仪), 对操作者的技术水平要求较高
适用范围	对浓度水平较高的环境样品的测试 (如污染源及重污染环境空气的监测)	低浓度水平, 尤其是痕量水平的环境样品的测试 (如清洁地区的环境背景地区及空气环境质量较好的城市样品的测定)

2 环境空气中六价铬测定的技术难点分析

2.1 样品的采集

样品采集的难点包括以下几个方面: (1) 由于环境空气组成复杂, 其中存在多种氧化还原物质, 而六价铬不稳定, 易于被还原性物质还原, 在湿度较大的环境空气中尤其易于发生氧化还原反应, 如何有效捕捉环境空气中的六价铬成为一个重要问题; (2) 由于六价铬不稳定, 样品采集后保持样品中六价铬的稳定性也是一个关键环节; (3) 采样滤膜的选择. 因为一方面 Cr(VI) 广泛存在在各种滤膜材质中, 而环境空气中的含量为 $\text{pg}\cdot\text{mg}^{-3}$ 级, 滤膜本底过大则严重影响测定结果的准确度, 另一方面, Cr(VI) 是一种强氧化剂, 它能与多种有机和高分子材料反应, 从而转变成三价状态, 因此, 采样滤膜的选择需要特别注意滤膜材料不与铬反应.

目前针对以上难点, 样品采集中的解决方案主要有: 使用带低氧、干燥设备的采样器进行采样. 根据六价铬在弱碱性环境下较为稳定的特性, 通过采样前对滤膜进行弱碱的浸泡使滤膜在采样过程保持弱碱性, 或直接进行碱液吸收进行采样. 通过筛选, 选择空白较低的滤膜进行采样.

采样的具体操作方式: 主要有 2 种, 分别为直接碱液吸收及滤膜采样. 直接碱液吸收法可以减少滤膜引入的空白, 但是无法对不同粒径的颗粒物中的 Cr(VI) 进行区分, 滤膜采样则可以根据需要, 对不同粒径中的 Cr(VI) 进行采集, 而该法也是目前使用较多的方法.

(1) 碱液吸收法

的原理是在微碱性环境下, 使空气通过吸收液, 其中的 Cr(VI) 被吸收液吸收, 再对吸收液进行测定.

具体操作为: 使用流速为 $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速, 将空气通过浓度为 3 个串联的 50 mL 的浓度为 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 吸收液, 吸收液的 pH 值为 8.2 (防止 Cr(III) 转化为 Cr(VI)), 采样时间为 24 h, 采样体积 20 m^3 . 该方法的检测范围是 $0.2\text{--}100 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[34]. 此外也有使用浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三羟甲基氨基甲烷缓冲液吸收, 溶液为微碱性, pH 值为 8.6 (降低 Cr(VI) 的氧化电位以及防止空气中臭氧的作用下 Cr(III) 向 Cr(VI) 的转化), 采样使用过 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸溶液过阴离子交换柱进行预浓缩, 洗脱后再进行检测^[36].

(2) 滤膜采样法

原理是将环境空气中的颗粒物采集到滤膜上, 对滤膜上富集的 Cr(VI) 洗脱到微碱性溶液中, 再进行测试.

具体做法有采样流量 $1\text{--}5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样时间 $8\text{--}10 \text{ h}$ ^[33], 在 NIOSH7605^[28] 测定工作环境中的 Cr(VI), 对采样滤膜的要求是使用 $5.0 \mu\text{m}$ 孔径的 PVC 滤膜, 采样为 $1\text{--}4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样体积在 $1\text{--}400 \text{ L}$, 检测的精度是 $0.05\text{--}120 \mu\text{g}$; 对于 TSP 样品的采集^[32], 当检测范围为 $0.004\text{--}0.926 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 要求采样流量为 $9\text{--}16.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样时间 24 h. 可见采样流量一般选择小流量. 鉴于 Cr(VI) 的不稳定性, 低温、干燥及少氧环境更加利于 Cr(VI) 的稳定, 有学者专门设计了针对 Cr(VI) 的采样器, 增加了防潮装置, 避免采样过程的水相反应^[38]. 也有增加了低温及充氮装置, 以防止氧化.

采样滤膜的选择: 已发现的可能与 Cr(VI) 发生反应的滤膜材质有: 混合纤维素酯滤膜 (MCE), 也有报道说 PVC 滤膜会导致 Cr(VI) 浓度的降低, 纤维素滤膜在铬酸雾的采样中不适合使用, 因为液滴会因

为毛细管力穿透滤膜^[33], ISO16740—2005^[28]中提到石英滤膜、混合纤维及玻璃纤维滤膜不适合于采样,因为其会导致Cr(Ⅵ)向Cr(Ⅲ)的转化.当检测工作环境中的Cr(Ⅵ)^[33],检测浓度范围在 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 至 $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,可以选择聚氯乙烯(PVC)滤膜,5 μm 以下孔径;聚氟乙烯(PVF),5 μm 以下孔径;聚四氟乙烯滤膜(PTFE),5 μm 以下孔径;无粘结剂的玻璃纤维滤膜、石英滤膜、聚氯乙烯-丙烯酸共聚物滤膜.对于TSP样品的采集^[32],当检测范围为 $0.004\text{—}0.926 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,采样的滤膜,聚氯乙烯(PVC)、各种石英、混合纤维素酯(MCE)有较高的铬浓度,不能用于低水平环境的采样.纤维素滤膜适合于采样,并可以通过对滤膜的酸洗和碱处理以降低空白及保持采样过程铬的价态稳定.滤膜在采样前进行碱性浸泡,晾干后采样意义重大,这使整个采样过程在Cr(Ⅵ)能稳定存在的环境中进行,对于滤膜采取碱性处理后采样的方法,早期已经得到了认可^[38].可见,根据检出限的不同,结合滤膜是否与Cr(Ⅵ)反应,不同的检测需求下,选择不同的滤膜进行采样.此外,ISO^[31]等对滤膜的截留率进行了要求,要求对0.3 μm 颗粒物的截留率不少于99.5%.

2.2 样品有效提取

样品有效提取的难点:样品中的六价铬不稳定,选择适当的提取方式,确定提取的条件参数,如温度、时间、pH值等尤其重要.

解决方案:使用弱碱性环境下的电热板加热提取(主要针对不可溶性Cr(Ⅵ))、超声提取、震荡提取等可以有效的将目标物提取到试样中.

采样的具体操作方式:

(1)电热板加热提取:代表的方法有ASTM(D6832—2013)^[33],提取的Cr(Ⅵ)包括可溶性的及不可溶性的Cr(Ⅵ),对总的Cr(Ⅵ)提取溶液是2%的氢氧化钠及3%碳酸钠溶液,方法为10 mL提取液,在电热板上保持温度为135 $^{\circ}\text{C}$ 加热60—90 min,过程需防止溶液蒸干,再用纯水稀释后测定,稀释后的pH值可以使用提取溶液调节至 13 ± 0.2 .电热板加热的方法还有在NIOSH7605^[29]中提到的使用5 mL的2%的NaOH及3%NaCO₃混合溶液,在100—115 $^{\circ}\text{C}$ 下电热板加热45 min,后稀释至25 mL上机测试.

(2)超声提取:以TSP中Cr(Ⅵ)为例,可以采取的方式是超声提取,具体方法为使用浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸氢钠溶液10 mL,超声提取1 h,后上机测试^[32],也有相关学者开发了一定温度下的超声提取,具体方法为在95 $^{\circ}\text{C}$ 下使用3%Na₂CO₃-2% NaOH超声60 min^[39].

(3)震荡提取:对于可溶性Cr(Ⅵ)提取使用纯水或硫酸铵/氢氧化铵缓冲溶液[$0.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (NH₄)₂SO₄/0.05 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 氨水,pH~8],在室温下震荡摇晃1 h,处理完的样品经过0.45 μm 的滤膜(PTFE材质)过滤后上机测试.或使用浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸氢钠溶液10 mL,摇床震荡提取1 h,后上机测试.

2.3 干扰因素的影响

排除干扰因素的难点:Cr(Ⅵ)由于其强氧化性不稳定,且其在环境空气中的浓度较低,三价铬与六价铬的转化是一个难点,其次而环境空气的组分较为复杂,其中含有较多的氧化还原性物质,均会对六价铬的准确测定造成影响,干扰是一个重要的问题.

解决方案:如Cr(Ⅲ)的影响,一方面可以通过pH值的调节来降低,酸性环境增加了Cr(Ⅵ)向Cr(Ⅲ)的转化几率,当pH大于7.8则,Cr(Ⅲ)向Cr(Ⅵ)的转化降到最低^[34],在pH 9—10的条件下,可溶及不可溶的Cr(Ⅲ)迅速发生了沉淀反应^[41],最大限度的降低了Cr(Ⅲ)对Cr(Ⅵ)的影响.一方面如使用离子色谱柱分离,色谱柱本身对Cr(Ⅵ)的一个选择性的保留,也是消除干扰的一个重要方式.

具体的干扰情况有:次氯酸盐会对Cr(Ⅵ)的测定产生正干扰,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的次氯酸盐产生0.3—1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的正干扰^[34],0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的MnO₄¹⁻对Cr(Ⅵ)产生0.07 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的正干扰.10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的BrO₃⁻、MoO₄²⁻、ClO₄⁻、S₂O₈²⁻、VO₄³⁻、Be⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Ag⁺、Tl³⁺、V³⁺、As³⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Cr³⁺、Mo⁵⁺、Sb³⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、P₂O₆⁴⁻、SO₄²⁻, 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Se以及1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg对Cr(Ⅵ)测定均未干扰^[34].在高浓度有机物环境下以及高浓度的铁的环境下也利于Cr(Ⅵ)向Cr(Ⅲ)的转化^[33].

3 部分国家与地区环境空气中Cr(Ⅵ)的浓度水平

实际样品中的含量是否满足方法定量范围对浓度的准确定量至关重要,因此在分析方法开发及运

用中,需考虑实际环境中的目标物浓度水平,以确立合适的采样量.在其他国家和地区,已经开展了一些关于环境空气中Cr(VI)的浓度的调查工作,我国仅有北京市的TSP中Cr(VI)浓度水平的报道,不同地区浓度结果见表7.

表7 不同国家地区的环境空气中Cr(VI)的浓度水平($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 7 Concentrations of hexavalent chromium in the environment air in different countries and regions ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

采样时间地点	浓度水平	备注
北京,2013 ^[21]	0.2±0.086	晴天 0.273±0.084; 霾天 0.181±0.076
美国全国 22 个点位,2005 ^[40]	平均浓度为 0.044	0.001—2.97
新泽西州,2014 ^[41]	夏季 0.128 ±0.064; 冬季 0.024 ±0.008	—
奥地利环境机构监测了维也纳市,2007 ^[42]	0.04—0.23	—
新泽西州帕特森市,2011 ^[2]	0.35	—
英国 切斯特市Cr(VI)浓度,2011 ^[2]	0.40 ±0.53	—
华盛顿,2006 ^[43]	0.044	最高可达 2.97
波兰某城市市区,2011 ^[44]	6.0	—
埃及中心城市开罗及北部城市亚历山大市,2002 ^[45]	未检出—1.58	—
德国北莱茵威斯特伐利亚,2004 ^[36]	1.0—8.9	冶金厂附近环境空气
伊朗的伊斯法罕市,2003 ^[46]	5.4—8.2	TSP 的浓度在 136—235
悉尼住宅区域,2002 ^[47]	<0.2	工业区浓度则在 0.2—1.3 范围内

此外,也有研究表明在未污染地区环境空气中Cr(VI)的浓度低于 $0.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[48],在城市地区,尤其是靠近排放源的区域,Cr(VI)浓度可达 $20 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[49].在铬铁冶炼厂周边浓度可达 $20—70 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[50].因此,环境空气中Cr(VI)的浓度,城市区域基本处于 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 浓度级.英国环境,食品和农村事务部(DEFRA)^[51].对PM₁₀中的Cr(VI)浓度限值为 $0.2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.我国将环境空气中PM₁₀中的Cr(VI)浓度定为 $0.025 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[52].

4 环境空气中六价铬与分布特征及来源

在分析方法的开发过程中,对环境空气中的分布特征及来源不容忽视.清楚掌握样品特征,对于测试过程的干扰消除及最终测定结果的合理性初判均有指导意义.研究表明空气中的铬主要以无机化合物的形式存在,由于其很低的蒸气压,常温下,气态的铬形态不存在,主要存在于大气颗粒物及气溶胶中.空气中的铬有Cr(III)和Cr(VI)两种存在价态.在较低pH条件下,Cr(III)主要以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 或 CrOH^{2+} 形式存在;而Cr(VI)则主要以 HCrO_4^- 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在.大气微滴中,在高pH条件下,可能有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀存在;铁存在时,还会形成 $(\text{CrX}, \text{FeI-X})(\text{OH})_3$; 如有氯化物或氟化物存在时,还能形成溶解度较大的铬的氯化物或氟化物^[53].锰等过渡金属的存在的情况下,环境空气中的Cr(VI)容易转变为Cr(III),转化来源于与氧化物的反应,尤其在高湿度的环境条件下利于转化^[54].大气环境的温度、湿度、臭氧浓度等因素也对Cr(VI)产生影响.在雨天,湿度增加的情况下,利于颗粒物的生成,而Cr(VI)浓度在湿度较大的天气下的浓度也较高,并且研究发现,Cr(VI)的浓度与臭氧的浓度有较大的相关性,臭氧相关的化学反应,如自由基的形成可能导致形成Cr(VI)在环境空气中的浓度增加^[41].也有其它研究表明光化学反应可能导致细颗粒物中的Cr(VI)浓度变化^[55].Cr(VI)的浓度与空气湿度及温度有较强的相关性.对新泽西州的Cr(VI)的浓度水平的研究中发现^[41],两个采样点,夏天浓度分别为均值 $0.128 \pm 0.064 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, $0.081 \pm 0.046 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,冬天的浓度较夏天的低,分别为 $0.024 \pm 0.008 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 $0.027 \pm 0.011 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,结果表明夏天Cr(III)向Cr(VI)的光氧化反应,使得夏季Cr(VI)出现高浓度,且发现,Cr(VI)主要富集在小于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物中,这说明了Cr(VI)潜在的健康风险,因为PM_{2.5}为可入肺颗粒物.夏天浓度较高冬天浓度较低的现象在另一个研究中也得到证实^[56].

环境空气中Cr(VI)的来源,国外研究表明主要是金属加工、煤的燃烧、化石燃料的排放^[57-58].此外,交通排放是环境空气中Cr(VI)的主要贡献^[59].

5 研究展望

环境空气中的Cr(VI)浓度虽然较低,但其对人体健康有较大危害,在国外早年已经引起了学者及各环境组织机构的重视,主要国家地区及国际组织已经建立了系列的标准监测方法,其中离子色谱及相关的联用技术以其稳定、高效、低检出限等优点成为主流技术.在我国,该类物质已经引起了国家的高度重视,将其列入了新的环境空气质量标准中,对其开展科学监测为保障人群健康至关重要.国内对于其它环境介质中的Cr(VI)的研究已较为成熟,但对于空气介质中Cr(VI)的监测及研究基本处于空白.由于空气介质的特殊性,以及目标物的含量低,为测定带来诸多挑战,测定过程存在样品有效采集、样品有效提取、干扰因素的去除、仪器测试检出限等几大难点技术:目前仅有少量学者初步开发了 IC、IC-ICP-MS 技术,但是在技术方法的使用上不够成熟,应用还不普遍,仍需与我国的实际问题结合,进一步尝试与探索,对新兴技术改进发展.

未来仍需不断探索的技术方面包括:(1)在采样环节建立一套低温、防潮、无氧的采样系统以保证Cr(VI)的有效收集;(2)开发新型的采样滤膜,一方面保证有足够低的空白值,以解决空白困扰.一方面需要滤膜材质有更高的抗压性,以承受更大流量下的采样,以增加采样体积以确保六价铬浓度较低地区所采集的样品能达到仪器检测的要求;(3)深入研究 Cr(III)与Cr(VI)的转化,以及环境空气中其它干扰因素的对六价铬的干扰情况,包括产生干扰的物质及干扰的量的确定,以确保测试的准确性.(4)优化仪器方法,降低仪器检出限,提高方法灵敏度,以满足不同浓度下的测试要求.

参 考 文 献

- [1] Kimbrough D E, Cohen Y, Winer A M, et al. A critical assessment of chromium in the environment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1999, 29: 1-46
- [2] Qingyu M, Zhihua F, Brian B, et al. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45:2021-2027
- [3] Stern R M. Indicators of matrix dependent variation in effective dose for chromium and nickel aerosol exposures[J]. *The Science of the Total Environment*, 1988, 71: 301-307
- [4] Goldoni M, Caglieri A, Poli D, et al. Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562: 229-235
- [5] Caglieri A, Goldoni M, Acampa O, et al. The effect of inhaled chromium on different exhaled breath condensate biomarkers among chrome-plating workers[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114(4): 542-546
- [6] 全国铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况调查协作组.铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况的调查报告[J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 1986, 4:210-213
- [7] Pesti M, Gazdag Z, Belagyi J. In vivo interaction of trivalent chromium with yeast plasma membrane, as revealed by EPR spectroscopy[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2000, 182:375-380
- [8] WHO IARC. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. chromium, nickel and welding[M]. France: Lyon, 1990, 49:49-256
- [9] Levina A, Lay P A. Solution structures of chromium(VI) complexes with glutathione and model thiols[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43: 324-335
- [10] EPA U.S. Air quality criteria for particulate matter. final report. environmental protection Agency, Washington, DC.2004
- [11] 谢永洪,王华清,姚欢,等.离子色谱-柱后衍生可见光检测环境空气中六价铬和废气中铬酸雾[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(6): 128-133
- [12] Matteo G, Andrea C, Diana P, et al. Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and environmental air among chrome plating workers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 562:229-235
- [13] Khakhathi L, Mandiwana, Nikolay P, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols[J]. *Hazardous Materials*, 2006, B136:379-382
- [14] Ashley K, Howe A M, Demange M, et al. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air[J]. *Environmental Monitoring*, 2003, 5: 707-716
- [15] Unceta N, Séby F, Malherbe J, et al. Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 397:1097-1111
- [16] Michellel W, Peters, Nico M, et al. Use of Micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the sacramento valley[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41, 4919-4924
- [17] Andrey K, Yilin M. An on-line instrument for mobile measurements of the spatial variability of hexavalent and trivalent chromium in urban

- air[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40:8088-8093
- [18] Gautam S C, Bradley B, Purnendu K, Dasgupta. Continuous Automated Measurement of Hexavalent Chromium in Airborne Particulate Matter[J]. *Analytical Chemistry*. 2001, 73, 2034-2040
- [19] 刁诤,张霖琳,李丽和,等.离子色谱-柱后衍生-紫外可见检测法测定大气颗粒物($PM_{2.5}$ 、 PM_{10})中的六价铬[J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1194-1200
- [20] 刁诤,吕怡兵,滕恩江,等.离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的六价铬[J]. *色谱*, 2014, 32(9):936-941
- [21] 狄一安,周瑞,于跃,等.北京城区大气颗粒物中Cr(VI)的污染特征及来源[J].*环境化学*, 2014, 33(12): 2117-2122
- [22] 《水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》GB 7467-87 [S].1987
- [23] 《固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》GB/T 15555.4—1995[S].1995
- [24] 《固体废物 六价铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法》GB/T 15555.7—1995[S].1995
- [25] 《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》HJ 687—2014[S].2014
- [26] 赛默飞世尔科技.AN-C004 快速溶剂萃取-离子色谱法同时测定三价铬和六价铬[J].*环境化学*, 2012, 31(7):1121-1122
- [27] Shonac S, Martin N.高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬[J].*环境化学*, 2009, 28(4): 618-620
- [28] NIOSH Method 7605. Chromium, Hexavalent by Ion Chromatography[S].2003
- [29] NIOSH Method 7703. Chromium, Hexavalent, by Field-Portable Spectrophotometry[S].2003
- [30] OSHA ID-215. Chromium, Hexavalent by Ion Chromatography[S].1998
- [31] ISO 16740—2005.Workplace air-Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter-Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide [S].2005
- [32] ASTM D7614-12.Standard Test Method for Determination of Total Suspended Particulate (TSP) Hexavalent Chromium in Ambient Air Analyzed by Ion Chromatography(IC) and Spectrophotometric Measurements[S].2012
- [33] ASTM D6832-13. Standard Test Method for Determination of Hexavalent Chromium in Workplace Air by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement Using 1,5-diphenylcarbazide[S].2013
- [34] ASTM D5281-98.Standard Test Method for Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Atmospheres[S].2005
- [35] US EPA. Standard Operating Procedure for the Determination of Hexavalent Chromium In Ambient Air Analyzed By Ion Chromatography [S].2006
- [36] Detlef M, Helmut H, Bernhard G, et al. Determination of Cr(VI) in ambient airborne particulate matter by a species-preserving scrubber-sampling technique[J].*Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378:123-128
- [37] Mehdi A T, Chang H Y, Lin L, et al. Improved atmospheric sampling of hexavalent chromium[J]. *Air & Waste Management Association*. Association, 2013, 63(11):1313-1323
- [38] Grohse P M, Gutknecht W.F, Hodson L, et al. The Fate of hexavalent chromium in the atmosphere[J]. *Research Triangle Institute*, California. 1988
- [39] Huang L H, Chang H Y, Philip K, et al. Measurement of soluble and total hexavalent chromium in the ambient airborne particles in New Jersey[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, 14:1939-1949.
- [40] Eastern Research Group. Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Air. Morrisville, NC: Eastern Research Group, Inc. 2007
- [41] Chang H Y, Huang L H, Jin Y S, et al.Characterization of concentration, particle size distribution, and contributing factors to ambient hexavalent chromium in an area with multiple emission sources. *Atmospheric Environment* 2014, 94:701-708
- [42] Hagendorfer H, Uh M, Speciation of Chromium in Particulate Matter(PM_{10}): Development of a Routine Procedure, Impact of Transport and Toxicological Relevance. *Mmweltbundesamt*, Vienna, 2007. REP-0111, 29
- [43] Swift J, Howell M, Tedder D. Eastern Research Group (ERG), Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Air Morrisville, USA. 2006
- [44] Ryszard S, Artur M, Monika M, et al. Chromium(III·VI) speciation in urban aerosol[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 1364-1368
- [45] Borai E H, El-Sofany E A, Abdel-Halim. Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination. *trends in analytical chemistry*, 2002, 21(11):741-745
- [46] Talebi S M. Determination of total and hexavalent chromium concentrations in the atmosphere of the city of Isfahan [J]. *Environmental Research*, 2003, 92:54-56
- [47] Li Y R, Narayan K P, Roy F, et al. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2002, 57:1143-1153
- [48] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2006.ISBN 978-0-471-720 18-8. 66
- [49] Krystek P, Ritsema R.Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment[J]. *Mass*

- Spectrometry.2007. 265: 23-29
- [50] Mandiwana K L, Panichev N, Resane T. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols. *Hazardous Materials*,2006,B136:379-382
- [51] Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA), *Guidelines for Metals and Metalloids in Ambient Air for the Protection of Human Health*. 2009
- [52] 《环境空气质量标准》GB 3095-2012[S]. 2012
- [53] 陈志蓉,张庆生.六价铬的危害性评价及其检测回顾[J].*中国药事*,2012,26(7):683-688.
- [54] Torkmahalleh M A, Lin L, Holsen T M, et al. The impact of deliquescence and pH on Cr speciation in ambient PM samples[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46, 690-696
- [55] Nico P S, Kµmfer B M, Kennedy I M, et al. Redox dynamics of mixed metal (Mn, Cr, and Fe) ultrafine particles[J]. *Aerosol Science and Technology*,2009, 43, 60-70
- [56] Huang L, Fan X, Yu C H, et al. Inter-conversion of chromium species during air sampling: Effects of O₃, NO₂, SO₂, particle matrices, temperature and humidity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013,47:4408-15
- [57] ATSDR, 2008. *Toxicological Profile for Chromium*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [58] Kotas J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107, 263-283
- [59] Wang Y F, Li C T, Mi H H, et al. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine[J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37, 4637-4643