

附件 7

《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》

（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》编制组

二〇一五年四月

项目名称：环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

承担单位：中国环境监测总站、国家环境分析测试中心

编制组主要成员：吕怡兵、刀谝、张霖琳、王超、邢冠华、朱红霞、
杨勇杰、狄一安、周瑞

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：于勇 雷晶 张朔

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	环境空气中六价铬的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3	环境空气六价铬分析方法的最新进展.....	3
3	国内外相关分析方法研究	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	3
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
3.3	与本方法标准关系.....	6
4	标准制修订的基本原则和技术路线	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的适用范围和主要的技术内容.....	6
4.3	标准制修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	8
5.3	试剂和材料.....	9
5.4	仪器和设备.....	10
5.5	样品.....	10
5.6	分析步骤.....	13
5.7	结果计算.....	16
5.8	方法检出限.....	17
5.9	精密度和准确度.....	17
5.10	质量保证与控制.....	18
6	方法验证	18
6.1	方法验证方案.....	18
6.2	方法验证过程.....	19
6.3	方法验证数据的取舍.....	20
6.4	方法验证结论.....	20
7	与开题报告的差异说明	20
8	标准实施建议	20
9	参考文献	20
	附一：方法验证报告	23

《环境空气六价铬的测定柱后衍生离子色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2013年7月环保部监测司向中国环境监测总站下达了《关于开展环境空气中六价铬监测方法研究工作的函》，该函指出，按照吴晓青副部长及万本太总工的指示，责成总站尽快开展相关研究工作。总站于接到任务后立即着手开展方法研究，并于2014年2月向环保部提交了方法研究报告及标准方法草案。2014年4月监测司向总站下达了第47号签报，即《关于尽快制定完善环境空气中六价铬的监测方法标准的函》要求我站完善标准方法研究，且按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环保总局公告2006年第41号）的有关要求，环保部下发了编制“环境空气六价铬的测定离子色谱法”的项目计划。接到任务后，中国环境监测总站作为项目承担单位牵头开展本标准的研究工作，并邀请有相关研究基础的国家环境分析测试中心作为项目合作单位参与该标准的制修订。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2014年5月，中国环境监测总站接到环保部科技标准司编制《关于尽快制定完善环境空气中六价铬的监测方法标准的函》任务，于2014年5月即成立标准编制小组，并根据工作需要，对组内成员进行分工。小组成员为从事多年环境监测的高级工程师及工程师，具有从事环境空气颗粒物中组分分析的相关工作经验及完成该课题的能力。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，编写开题论证报告，同时参考美国材料与试验协会（ASTM）D7614-12标准方法《Standard Test Method for Determination of Total Suspended Particulate (TSP) Hexavalent Chromium in Ambient Air Analyzed by Ion Chromatography(IC) and Spectrophotometric Measurements》结合我国的实验室仪器水平和分析研究试验条件等，初步编写标准草案。

（3）开题论证，确定标准制订的技术路线

2014年7月22日，由环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会专家通过质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：1) 在开题报告里补充完善方法的选择依据；2) 补充工作曲线与校准曲线的比较实验；3) 进一步进行淋洗液和淋洗条件的选择；4) 标准方法中增加色谱柱的技术要求；5) 精密度、准确度验证采取空白滤膜加标的方法进行（浓度为0.1、1、5 $\mu\text{g/L}$ ），实际样品的加标回收率验证至少采取环境空气平行双样及加标（单样1个浓度）的方式进行；6) 注意与相关质量标准及技术规范的衔接；7) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。中国环境监测总站负责进行方法开发，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技

术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。组织 7 家有资质的实验室对方法进行方法验证，编写方法验证报告。

(5) 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组于 2015 年 3 月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，待公开征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 环境空气中六价铬的环境危害

铬是一种金属元素，广泛分布于地壳中，在大气环境中，主要以三价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]。

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；如铁存在时，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^[12]。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)，转化与氧化物的反应、高湿度^[13] 有关。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^[14]。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^[15]。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^[14]，两个采样点，夏天浓度分别为均值 $0.128 \pm 0.064 \text{ ng/m}^3$ ， $0.081 \pm 0.046 \text{ ng/m}^3$ ，冬天的浓度较夏天的低，分别为 $0.024 \pm 0.008 \text{ ng/m}^3$ 及 $0.027 \pm 0.011 \text{ ng/m}^3$ ，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，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^[16]。

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^[17-18]。此外，交通排放也是环境空气中 Cr(VI) 的主要贡献^[19]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006-2020 年）》中明确指出“改善生态与环境是事关经济社会可持续发展和人民生活质量提高的重大问题”。环境监测是环境保护工作的基础，环境监测数据是制定环境标准、编制法规、评定效益、对环境进行综合整治、实行宏观调控和管理的重要依据。2012 年我国颁布了《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）附录 A 中规定了六价铬的参考浓度限值，年平均值 $0.000025 \mu\text{g/m}^3$ （一级和二级）^[20]，但尚未制定配套的标准分析方法。该环境质量标准将于 2016 年正式实施，因此迫切需要建立环境空气中六价铬的标准分析方法以填补技术空缺，为环境管理提供技术支撑。《环境空气质量标准》中六价铬的参考限值是依据 WHO 的健康风险-浓度关系和 10^{-6} 可接受风险水平确定的。国内对气中六价铬的测定方法有《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）^[21] 中推荐的

二苯碳酰二肼分光光度法，该方法检出限 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，无法满足标准限值的要求。因此，目前对于环境空气中的六价铬的测定缺乏标准方法可参考，严重制约了环境质量标准的实施。

2.3 环境空气六价铬分析方法的最新进展

国内对空气中六价铬的测定方法除了《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中推荐的二苯碳酰二肼分光光度法外，国内对环境空气中的六价铬的测定的研究较少，基本处于空白。对技术的需求非常紧迫。国外，上世纪末开始有关大气颗粒物中六价铬的研究，有离子色谱法、石墨炉原子吸收法、液相色谱-ICP-MS 联用法、化学发光法、荧光熄灭法、离子色谱-ICP-MS 联用法、毛细管电泳-ICP-AES 联用法等。Boiano et al.^[22]比较研究了 OSHA Method ID-215、NIOSH Method 7605 和 NIOSH Method 7703 三种方法，以上 3 种方法均使用 PVC 滤膜采样系统进行采样，样品使用碱性溶液浸提，二苯卡巴肼显色后利用离子色谱法测定，结果表明这 3 种方法的测定结果未出现明显的差异。Barnowski et al.^[23]研究了离子色谱结合电感耦合等离子质谱对三价铬和六价铬的测定，该方法采用离子色谱进行分离，高压液相雾化器提高雾化效率，电感耦合等离子质谱进行检测，液体样品的检出限为 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Werner et al.^[24]采用 X 射线吸收近边结构谱研究了美国拉曼多谷大气细粒子中不同形态的铬，结果表明 X 射线吸收近边结构谱可以区分三价铬与六价铬，并识别三价铬的存在形式。Ashley et al.^[25]研究表明使用强酸进行大气颗粒物样品的前处理可以提高六价铬的回收率，但同时也增加了三价铬与六价铬之间的转化。Khakhathi et al.^[26]使用聚四氟乙烯采集大气颗粒物， Na_2CO_3 溶液进行样品前处理，利用石墨炉原子吸收分光光度法对处理后溶液进行六价铬测定，方法检测限 $0.2 \text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。Kristof et al.^[27]研究表明采用氢氧化钠进行采样前滤膜的浸渍处理和采样后样品的浸提，可以有效的防止三价铬的氧化，减少三价铬氧化对六价铬测定的影响。Borai et al.^[28]研究采用 PDCA 洗脱，二苯卡巴肼柱后衍生结合紫外可见光检测六价铬，2 价铁和 3 价铬会对测定结果造成干扰。Li et al.^[29]利用氢氧化钾吸收液采集大气颗粒物中的六价铬，经硅胶柱分离、萃取浓缩，采用稀硝酸稀释定容后通过电感耦合等离子体质谱测定，同时发现吸收液中三价铬部分会氧化成六价铬。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

离子色谱的方法被广泛用于国外的标准方法（见表 1），如（1）美国国家职业安全卫生研究所（NIOSH）Method 7605 利用离子色谱法测定工业场所大气中的六价铬，采样体积在 200 L 时检测范围 $0.00025 \sim 0.1 \text{mg}/\text{m}^3$ ；（2）美国劳工部职业安全与卫生管理局（OSHA）标准分析方法 ID-215 中对工业场所大气中的六价铬离子色谱法进行了详细规定。采样体积在 960 L（480 min，2 L/min）时，最低可达到 $0.83 \text{ng}/\text{m}^3$ ；（3）国际标准化组织（ISO）16740:2005 运用离子色谱法（紫外可见检测器）对工业场所大气颗粒物中的六价铬进行分析，当采集 1m^3 空气样品，检测范围是 $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；（4）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）测定环境空气中六价铬的标准分析方法。其中，ASTM D7614-12 方法在采集 21.6m^3 时，检测范围最低可达 $0.004 \text{ng}/\text{m}^3 \sim 0.926 \text{ng}/\text{m}^3$ ，能够满足我国标准的要求。离子色谱法测定空气中六价铬受到了国际的认可，但该方法在我国的实际运用还存在诸多问题，主要包括：滤膜空白较高、六价铬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。本研究重点围绕以上问题开展研究，确实适合我国国情的分析测试方法。

表 1 国外六价铬现有标准/推荐方法汇总

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	Method 7605 Chromium, Hexavalent by Ion Chromatography	离子色谱（紫外可见检测器）	工作环境空气	$0.001 \text{mg}/\text{m}^3/10\text{h}$ ，流速 1~4L/min，体积最大 400L。体积 200L 时检测范围为

(NIOSH)	Method 7703 Chromium, Hexavalent, by Field-Portable Spectrophotometry	便携可见分光光度计	工作环境 空气	0.00025~0.1mg/m ³ 0.001mg/m ³ /10h, 流速 1~4L/min, 体积最大 1200L(2L/min for 600min)。采 样体积在 200~500L 时检测范 围是 0.05~1000µg/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	离子色谱(紫 外可见检测 器)	工作环境 空气	采样体积为960L, 480min, 2L/min。 检出限: 分析过程检出限 0.0081ng, 全过程检出限按不 同滤膜处理方式最低可为 0.83ng/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	离子色谱(紫 外可见检测 器)	工作场所 空气	采集 1m ³ 空气样品, 未稀释的 检测范围是 0.01µg/m ³ ~10µg/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	离子色谱(紫 外可见检测 器)	环境空气	采集 21.6m ³ (15 L/min, 24 hours), 检测范围是 0.004 ng/m ³ ~0.926 ng/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	离子色谱(紫 外可见检测 器)	工作场所 空气	采集 1m ³ 空气样品, 其检测范 围是 0.1µg/m ³ ~100µg/m ³
	ASTM D5281-98(2005) Standard Test Method for Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Atmospheres	离子色谱(紫 外可见检测 器)	环境空气	采集 20m ³ 空气样品其检出范 围是 0.2ng/m ³ ~100ng/m ³
美国环境 保护署 (EPA)	Method 7196A Chromium, Hexavalent (Colorimetric)	分光光度计	地表水、工 业废水	检测范围: 0.5mg~50mg/L. 分光光度法
	Method 1636 Determination of Hexavalent Chromium by Ion Chromatography	离子色谱(紫 外可见检测 器)	环境水体	检测范围 1µg/L~5000µg/L
	Standard Operating Procedure for the Determination of Hexavalent Chromium In Ambient Air Analyzed By Ion Chromatography	离子色谱(紫 外可见检测 器)	环境空气	检出限小于 0.19µg/L

在其他国家和地区, 已经开展了一些关于环境空气Cr(VI)的浓度的调查工作, 其具体浓度结果见表2, 我国, 仅有北京市的TSP中Cr(VI)浓度水平的报道。

表2 不同国家地区的环境空气中Cr(VI)的浓度水平 ng/m³

采样时间地点	浓度水平	备注
北京,2013 ^[30]	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 ^[31] 新泽西州,2014 ^[32]	平均浓度为0.044 夏季0.128 ±0.064; 冬季0.024 ± 0.008	0.001-2.97 -
奥地利环境机构监测了维也纳市,2007 ^[33] 新泽西州帕特森市,2011 ^[34]	0.04-0.23 0.35	- -

英国 切斯特市Cr(VI)浓度,2011 ^[34]	0.40 ±0.53	-
华盛顿,2006 ^[35]	0.044	最高可达2.97
波兰某城市市区,2011 ^[36]	6.0	-
埃及中心城市开罗及北部城市亚历山市,2002 ^[37]	未检出-1.58	-
德国北莱茵威斯特伐利亚,2004 ^[38]	1.0-8.9	冶金厂附近环境空气
伊朗的伊斯法罕市,2003 ^[39]	5.4-8.2	TSP的浓度在136-235
悉尼住宅区域,2002 ^[40]	<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Cr(VI)的浓度低于0.5ng/m³, 在城市地区, 尤其是靠近排放源的区域, Cr(VI)浓度可达20ng/m³^[41]。在铬铁冶炼厂周边浓度可达20-70ng/m³^[42]。因此, 环境空气中Cr(VI)的浓度, 城市区域基本处于ng/m³浓度级。英国环境、食品和农村事务部(DEFRA)^[43]对PM₁₀中的Cr(VI)浓度限值为0.2ng/m³。我国将环境空气PM₁₀中的Cr(VI)浓度定为0.025 ng/m³。

3.2 国内相关分析方法研究

国内对于Cr(VI)的测定, 以往研究多关注于水体^[44]、固废及土壤^[45]。我国已建立了水质、固体废物中的六价铬的标准方法, 尚未建立环境空气中六价铬的检测方法的标准方法, 《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)中推荐的环境空气中六价铬的测定方法为分光光度法, 检出限较高。针对环境空气中六价铬的新测定方法的开发和研究在国内是一个较新的研究方向, 目前科研成果还不多, 见表3。

表3 国内相关文献总结

介质	目标化合物	文献/标准来源	分析方法	方法指标
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 50mL, 检出量为 0.2μg, 最低检出浓度为 0.004mg/L, 测定上限 1.0mg/L
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 50mL, 30mm 光程比色皿检出限 0.004mg/L, 测定上限 1.0mg/L
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 1mg/L
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 2.5g, 定容 100m L, 方法检出限 2mg/kg, 测定下限 8 mg/kg
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 0.3μg/25mL, 当采样体积为 30m 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, Cr(VI)分析的检出限为 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铬 ^[46]	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 和 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 ^[47]	高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用	0.1~10μg/L; 加标浓度低至 0.1μg/L, 回收率在 90%~105%

3.3 与本方法标准关系

(1) 选择离子色谱法作为标准方法的原因分析

国外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 IC 为主的，以及 IC 串联其它仪器，如 IC-ICP-MS、LC-ICP-MS 以其较低的检出限成为研究领域的前沿方法，其中 IC-ICP-MS 检出限最低，LC-ICP-MS 与 IC-ICP-MS 检出限相当，但该两种方法对仪器的配备要求较高，不适合于各级监测站的全面推广。由表 1 可知，离子色谱法被广泛运用于主要国家和组织的标准分析法中，充分说明了该法稳定、可靠且具有良好的运用基础，在我国各级环境监测站均具备离子色谱分析仪，仅需额外增加柱后衍生装置及紫外可见检测器便能满足测定需求，具有广泛的适用基础。因此，本标准选择以离子色谱柱后衍生紫外可见检测法作为标准首先技术。

(2) 本方法与其它标准分析方法的关系

本标准以美国材料与试验协会 (ASTM) D7614-12 方法标准为依据，是该方法的转化运用。本标准引用了其方法原理，及柱后衍生-紫外可见检测的技术手段。具体采纳了：六价铬的滤膜的种类、样品前处理提取液的浓度及配比、提取手段、柱后衍生试剂浓度及配比，及离子色谱淋洗液组成及浓度。结合我国实际情况，在转化过程本标准中做了两处改动：(1) 滤膜的采样前处理方式的变化：(ASTM) D7614-12 标准对滤膜进行采样前的处理方式为先 HNO₃ 浸泡过夜，使六价铬溶出，再用超纯水将滤膜进行反复清洗，除去残留的 HNO₃，晾干后再使用 NaHCO₃ 溶液浸泡过夜，后晾干待用。由于我国目前市售 HNO₃ 所含重金属杂质较多，如使用硝酸对滤膜进行浸泡，不但不能降低滤膜的六价铬本底值，反而引入更高浓度的六价铬，因此，本标准将降低滤膜本底值的措施改为：使用样品提取相同浓度的 NaHCO₃ 溶液对空白滤膜进行超声，使滤膜中的六价铬溶出，再用超纯水反复清洗滤膜，直至空白值降低到检出限以下，晾干后再进行 NaHCO₃ 的浸泡，使滤膜保持碱性环境，利于六价铬的捕集及保存，最终制定了改进的利于我国推广的标准分析方法。(2) 样品提取过程对设备的要求的改变，(ASTM) D7614-12 标准要求滤膜处理在充氮手套箱中进行，由于各级环境监测站均未配备该装置，该条件要求较为苛刻，目前国内运用中还较难达到，且通过回收率实验可知，目前非手套箱操作的方式能满足回收率要求，因此，在本标准中未要求在手套箱中进行操作。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、GB/T1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T20001.4-2001《标准编写规则第 4 部分：化学分析方法》及 HJ/T 168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）订的基本原则如下：

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的适用范围和主要的技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准适用于环境空气 (PM₁₀) 中六价铬浓度的测定。

4.2.2 主要技术内容

本标准的主要技术内容包括样品采集、仪器方法优化，方法的准确度、精密度和方法的验证。本方法的技术原理为大气颗粒物中以铬酸盐形式存在的六价铬采集于经碱性处理的纤维素滤膜上，经超声提取后，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，使用紫外可见检测器在 530nm 处检测该络合物的吸光度，吸光度与样品中六价铬的浓度成正比。主要的技术难点在于样品的有效采集及有效提取。

4.2.2.1 样品采集技术

大多数滤膜上 Cr(VI)本底较高，而大气颗粒物上 Cr(VI)含量较低，因此需要对采样滤膜进行预处理，降低本底。另外由于 Cr(VI)在碱性溶液中稳定，对滤膜进行碱性浸泡后再进行采样，会更好地捕获 Cr(VI)并使已采集到的 Cr(VI)更加稳定，利于样品保存。因此，降低滤膜本底及滤膜的碱化尤为重要，通过采用与前处理相同的提取液，对空白滤膜进行样品处理同等时间的超声提取，可将空白滤膜中的六价铬洗脱到溶液中，再经过纯水清洗可降低本底值。而滤膜的碱化，采取碳酸氢钠溶液的浸泡晾干，使滤膜在采样过程及采样后保持碱性环境，能实现采样过程及保存过程的碱性环境。

4.2.2.2 样品前处理技术

由于三价铬与六价铬存在相互转化，样品前处理超声提取液 pH 值的影响尤为重要。酸性环境下，Cr(III)稳定存在；随着 pH 值的升高，其稳定性降低，而 Cr(VI)的稳定性增强；在 pH 8~9 的范围内，Cr(VI)回收率最高，Cr(III)则会产生沉淀析出。因此，样品前处理溶液中提取液的 pH 的选择尤为重要。对于六价铬的提取，国外标准方法均为弱碱性环境下超声提取。通过对不同 pH 值条件下的回收率的测定可以确定最优的酸碱度。

4.2.2.3 上机测试技术

离子色谱是现行国标中较为常见的一种测试技术，其具有分离效率高、选择性好、稳定等特点。但是通常所使用的电导检测器存在检出限较高的特点，由环境空气质量标准中六价铬的标准限值较低，电导检测难以满足检测需求，因此，需要采用更为灵敏的检测器-紫外可见检测器。通过使用紫外检测器可以将检出限降低到 ppt 级，满足标准方法的要求。此外，合适的衍生试剂浓度和流速对目标峰的分离和定量尤为重要。

鉴于目前国内对离子色谱的普及，结合国外众多标准和和相关的研究，离子色谱柱后衍生紫外可见检测法测定大气中的六价铬的方法在理论上和实际操作上都是具有可行性的。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准的制定工作将依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的要求来严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准建立的可行性，然后将通过一系列实验建立完善样品采集方法、样品分析条件，考察化合物的干扰情况、完成特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，见图 1。

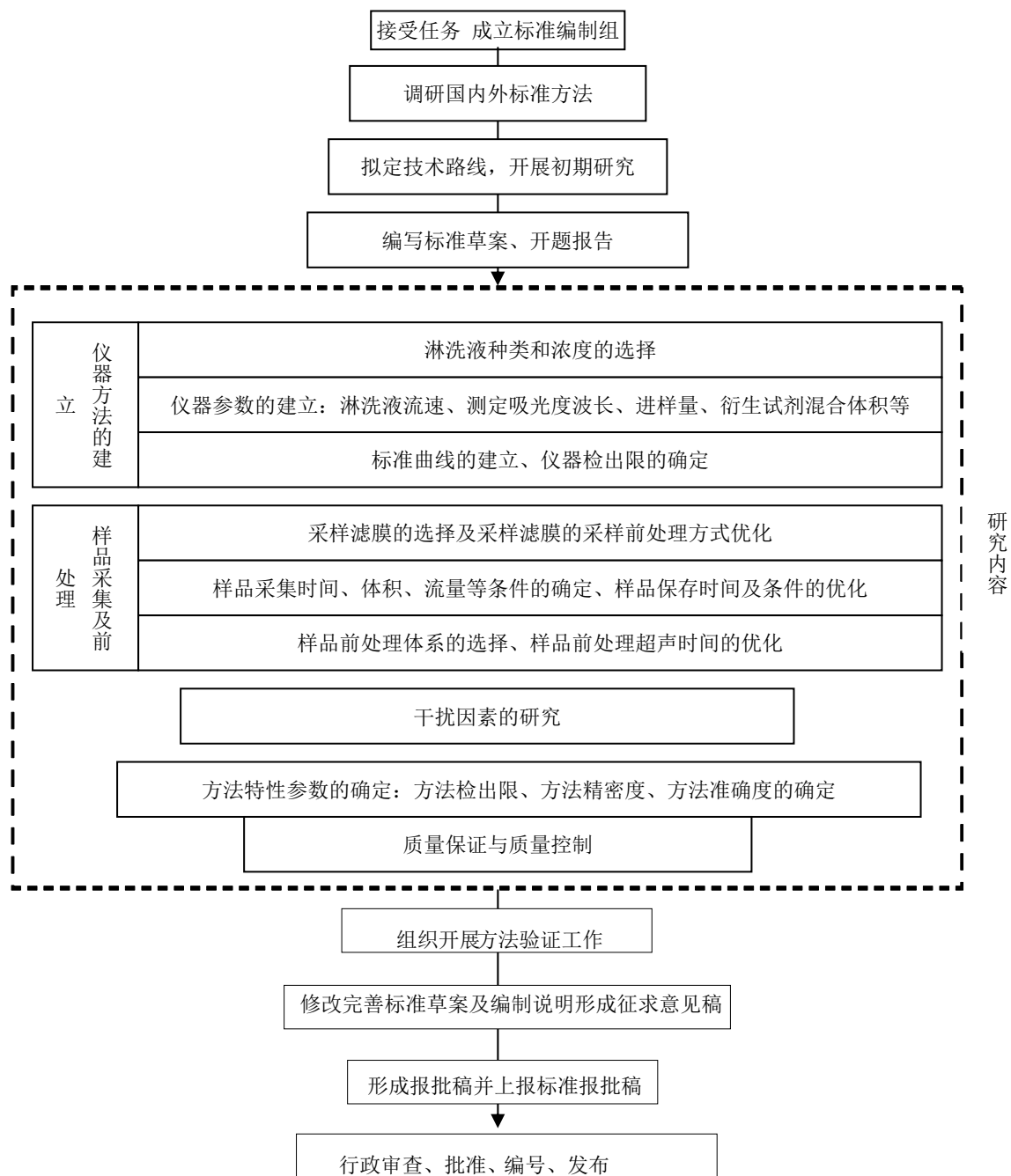


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准适用于环境空气中六价铬的测定。

当采样量为 21m^3 时，本方法的检出限 $0.005\text{ng}/\text{m}^3$ ，测定下限 $0.02\text{ng}/\text{m}^3$ 。

5.2 方法原理

环境空气中的六价铬通常以铬酸盐及重铬酸盐的形式存在，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，因此，对 PM_{10} 中六价铬浓度的测定，首先需通过对大气颗粒物的采集。由于六价铬在碱性环境下稳定存在，因此，对其捕集需要在一个碱性环境的滤膜上进行。样品采集完成之后，通过弱碱性溶液（保证提取过程六价铬的稳定有效

提取)下的超声提取可以将六价铬从颗粒物中转移到溶液中。将提取溶液通过阴离子色谱柱的分离,分离出目标离子六价铬,分离后的六价铬与显色剂 1,5-二苯卡巴肼(DPC)反应,形成具有特征吸收波长的化合物,通过紫外可见光谱测定该特征吸收波长下的吸光度,即可对环境空气中的六价铬进行定量。总的来说,本方法的原理是将大气颗粒物(PM₁₀)中以铬酸盐形式存在的六价铬采集于滤膜上,经超声提取后,六价铬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,该化合物在可见光谱 530nm 处有特征吸收,根据特征吸收峰的峰高或峰面积定量。

5.3 试剂和材料

本标准方法为美国材料与试验协会(ASTM) D7614-12 标准方法的转化,因此,试剂种类及浓度的选择参考该标准方法而来。主要试剂包括:碳酸氢钠、硫酸铵、浓氨水、二苯卡巴肼、重铬酸钾等。

其中碳酸氢钠属于缓冲盐,在测试过程中的滤膜前处理及样品提取过程中使用,由于六价铬在弱碱性环境下稳定存在,因此,在样品采集及提取过程需使用碳酸氢钠调节出适宜的 pH 值。

硫酸铵及浓氨水用于淋洗液的配制,主要作用为分离六价铬离子,由于阴离子色谱柱对铵根离子有一定的保留能力,而六价铬的保留能力强于铵根离子,当六价铬离子通过色谱柱时,将替换色谱柱上附着的铵根离子,从而实现将六价铬离子与其他离子分离的效果。

二苯卡巴肼是与六价铬显色的主要试剂,其能与六价铬反应生成具有特征波长的化合物,通过该化合物的生成与检测,对六价铬的浓度进行定量。衍生试剂中添加一定量的甲醇及是为了二苯卡巴肼的稳定存在,浓硫酸则是因为六价铬与二苯卡巴肼的反应需在酸性条件下进行。

重铬酸钾提供六价铬离子,作为标准溶液。

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯化学试剂,实验用水为新制备的二次去离子水。各主要试剂的浓度如下:

5.3.1 碳酸氢钠(NaHCO₃),纯度大于 99.5%。

5.3.2 硫酸铵(NH₄)₂SO₄, ρ=1.77(g/mL),纯度为 99.999%。

5.3.3 浓氨水, ω(NH₃·H₂O)=25%,优级纯。

5.3.4 二苯卡巴肼(C₁₃N₄O),分析纯。

5.3.5 甲醇(CH₃OH), ρ=0.79(g/mL),HPLC 级,纯度大于 99.9%纯度。

5.3.6 浓硫酸: ρ(H₂SO₄)=1.84 g/mL,优级纯。

5.3.7 淋洗液

称取 66 g 硫酸铵(5.3.2),溶解于水,再加入 14 mL 浓氨水(5.3),摇匀,稀释至 2000 mL。

配制好淋洗液后需立即转移到淋洗液瓶中,可加氮气保护,减缓碱性淋洗液吸收空气中的 CO₂ 而失效。

5.3.8 衍生试剂

称取 0.50 g 二苯卡巴肼(5.3.4),溶解于甲醇(5.3.5),并用甲醇稀释至 100 mL。将 28mL 浓硫酸(5.3.6)缓缓加入 300 mL 去离子水中,并稀释至 500 mL。将二苯卡巴肼甲醇溶液转移至硫酸水溶液中,加水稀释至 1000 mL。转移衍生剂到衍生剂试剂瓶中,可加氮气,压力 6-9 psi,以防止气泡产生。衍生剂需要避光保存,保存时间不应超过 3 天。

5.3.9 碳酸氢钠溶液: c=0.12 mol/L。

称取 5.0 g 碳酸氢钠(5.3.1),溶解于水,稀释至 500 mL。

5.3.10 碳酸氢钠溶液: c=20 mmol/L。

称取 1.68 g 碳酸氢钠(5.3.1),溶解于水,稀释至 1000mL。

5.3.11 有机微孔滤膜: 孔径 0.22 μm。

5.3.12 重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$): 基准试剂或优级纯。

称取 5.0 g 重铬酸钾于瓷坩埚中, 在 105 °C 干燥箱内烘 2 h, 冷却至室温, 保存于干燥器内, 备用。

5.3.13 重铬酸钾贮备溶液: $c(Cr_2O_7^{2-})=1000$ mg/L。

准确称取 2.829 g 重铬酸钾(5.3.12)溶于水中, 稀释至 1000 mL。也可直接购买市售有证标准物质或者有证标准溶液。

5.3.14 重铬酸钾标准使用液: $c(Cr_2O_7^{2-})=100$ μ g/L。

取 0.10 mL 重铬酸钾贮备溶液(5.3.13)稀释至 1000 mL。

5.4 仪器和设备

5.4.1 大气采样器

由于本标准中六价铬为 PM_{10} 中的六价铬, 因此, 需要使用 PM_{10} 采样设备, 对环境空气样品进行采集。 PM_{10} 切割器: $Da_{50}=(10\pm 0.5)$ μ m; 捕集效率的几何标准差为 (1.5 ± 0.5) μ m。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 93 的规定。采样器空口流量计或其他符合本标准技术指标要求的流量计。由于采样滤膜在采样前进行了碱性处理, 滤膜中附着一定量的碳酸氢钠, 会降低滤膜孔径, 较大流量下采样会出现滤膜堵塞的现象, 因此本方法样品采集需使用小流量流量计: 量程 <30 L/min; 误差 $\leq 2\%$ 。

5.4.2 离子色谱仪

美国 Thermo Fisher 公司 Dionex ICS-2000 型离子色谱仪, 配柱后衍生装置及紫外可见检测器。色谱柱为 IonPac AS7(ThermoFisher, 4×250 mm), 保护柱为 IonPac NG1(ThermoFisher, 4×50 mm), 混合管路 750 μ L, UV/VIS 检测波长为 530 nm。

5.4.3 玻璃量器

在标准溶液配制过程需要用到少量的玻璃容器, 建议分析时均使用国家标准的 A 级玻璃量器, 一方面保证定容准确性, 一方面较大程度降低六价铬本底的引入。

5.4.4 超声波仪: 通过超声萃取将样品滤膜中的六价铬转移到溶液中, 以满足后续测试。

5.4.5 聚四氟乙烯 (PTFE 材质) 离心管: 由于六价铬广泛存在于不同材质中, 尤其是无机玻璃、金属材质中, 因此实验过程要尽量避免, 以免引入空白, 对样品的提取过程建议使用六价铬含量较低的聚四氟乙烯材质的离心管进行, 由于一般样品提取的溶液体积为 10mL, 因此建议使用离心管规格为 15 mL。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

(1) 采样滤膜种类的筛选

选取了市售常见可用于空气样品采集的多种国内外滤膜, 每种滤膜随机选取 3 片膜进行平行测试, 取均值, 得到滤膜空白。参考 ASTM D7614-12 方法, 在采样前需对滤膜进行硝酸浸泡-清洗-碳酸氢钠浸泡, 硝酸浸泡以除去残留的六价铬, 碳酸氢钠浸泡使采样滤膜保持碱性环境, 利于六价铬的稳定保存。先后对滤膜处理前后进行空白测定, 结果见表 4。

表 4 不同滤膜的空白值比较

滤膜种类	滤膜空白 (ng/每片膜)	硝酸清洗后滤膜 空白 (ng/每片膜)	碳酸氢钠超声 清洗后空白 (ng/每片膜)	备注
进口 PALL 牌特氟隆	2.69	2.42	-	不亲水, 无法浸润
进口 Tisch 特氟隆	4.85	3.76	-	不亲水, 无法浸润
进口 PALL 牌聚丙烯	2.74	3.62	-	不亲水, 无法浸润
进口 PALL 牌聚醚砜	2.77	3.53	-	不亲水, 无法浸润
进口 PALL 牌硼硅玻璃	1.58	2.38	-	质地较疏松

国产 MK 玻纤 160	3.61	-	-	质地疏松, 清洗中破损
国产 MGF 玻纤	5.17	-	-	质地疏松, 清洗中破损
国产 MG 玻纤 360	7.42	-	-	质地疏松, 清洗中破损
国产 Tisch 尼龙	2.14	2.31	-	材质致密、亲水
进口 Whatman 玻纤 GF/C	17.2	-	-	质地疏松, 清洗中破损
进口 Whatman 玻纤 GF/F	18.8	-	-	质地疏松, 清洗中破损
进口 PALL 牌石英	1.89	3.04	-	质地疏松, 清洗中破损
国产 MGA 石英	4.41	-	-	质地疏松, 清洗中破损
进口 Whatman 石英	35.5	-	-	质地疏松, 清洗中破损
国产 MU393 纤维素	1.86	1.97	N.D	质地坚韧, 亲水
国产 MU392 纤维素	2.09	2.03	N.D	质地坚韧, 亲水
Whatman 纤维素 541	1.86	1.92	N.D	质地坚韧, 亲水

注: (1) 表格中硝酸处理后空白列中“-”表示该种滤膜, 在完成硝酸浸泡后的清洗过程中, 由于滤膜质地疏松, 清洗过程滤膜破裂, 无法继续实验, 无后续的实验数据; 碳酸氢钠超声清洗处理列中“-”表示该种滤膜不适合六价铬采样, 未参与本环节的实验。

(2) “N.D”代表未检出六价铬。

由结果可见, (1) 纤维素滤膜空白含量最低。石英、玻璃纤维滤膜本身空白较高, 并且无法进行降低空白的处理, 因为其质地稀松, 在酸泡后的清洗过程, 容易破坏膜本身结构。特氟隆、聚丙烯等因其材质不亲水, 无法将酸及碱浸入膜中, 不满足六价铬采样的要求。纤维素滤膜是较为理想的滤膜, 首先因为其质地坚韧, 在浸泡清洗过程中不会破坏结构, 其次, 其亲水的性质利于碳酸氢钠的附着, 为创造滤膜的碱性环境提供了条件, 因此选择纤维素滤膜进行本研究测试最为合适。(2) 经过硝酸浸泡后滤膜空白无明显降低, 说明该环节对降低空白作用不明显, 可能原因为硝酸中还有微量的六价铬离子, 在浸泡清洗的过程反而引入污染。改变滤膜清洗方式, 使用碳酸氢钠溶液对空白纤维素滤膜进行反复超声冲洗 (时间约 30min, 多次更换清洗溶液) 检测滤膜空白, 均为未检出。

因此, 本方法中, 选择纤维素滤膜为采样滤膜, 且采取了降低滤膜空白的处理手段: 使用碳酸氢钠提取液代替硝酸溶液对滤膜进行反复清洗直至滤膜空白低于检出限, 再进行后续实验。

(2) 采样前对滤膜的处理方法的选择

虽然纤维素滤膜空白较其他滤膜空白低, 但仍然会有一些空白值, 当该空白值较高时, 将影响样品测定, 因此, 降低滤膜空白的方式选择了与样品提取相同的方式进行, 将空白滤膜中的六价铬最大限度的提取出来, 并清洗除去。

对纤维素滤膜进行加标回收实验。分别在未处理膜上及经过硝酸浸泡后再碳酸氢钠浸泡处理后的膜上分别加标 100ng, 一周后测定回收率, 见表 5。可见 whatman541#纤维素滤膜在未进行前处理直接采样的情况下对六价铬的保留效率较低, 加标回收率仅 72%-74%, 在进行处理后, 其对六价铬的保留效率增加, 达 107%-109%, 空白加标回收率较好。因此, 对滤膜进行碳酸氢钠浸泡后晾干, 使滤膜保持碱性环境对六价铬的保存起重要作用。

因此, 若滤膜空白较大则需对空白滤膜使用碳酸氢钠溶液 (5.3.10) 反复超声清洗, 降低空白。最后用纯水将滤膜中残留的碳酸氢钠洗尽, 后将滤膜浸泡在碳酸氢钠溶液(5.3.9)中浸渍 4 h 后晾干滤膜。处理好的滤膜在使用前在-18℃下密封冷冻保存, 以避免沾污。

表 5 滤膜空白加标回收率

样品编号	滤膜种类	加标形式	测定结果 (µg/L)	加标回收率 (%)
1	whatman541 纤维素	处理前加标	7.185	71.8
2	whatman541 纤维素	处理前加标	7.370	73.7
3	whatman541 纤维素	处理后加标	10.85	108.5
4	whatman541 纤维素	处理后加标	10.74	107.4

(3) 样品的采集:

使用处理过的纤维素滤膜, 样品采集参照《环境空气颗粒物(PM₁₀和PM_{2.5})采样器技术要求及检测方法》(HJ 93-2013)、《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)的相关规定进行, 由于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中六价铬特指PM₁₀中的浓度, 因此, 本方法采集PM₁₀颗粒物样品, 对于小流量采样, 采取通常使用的采样流量16.7 L/min, 为了反应六价铬的日均浓度, 将采样时间设为23h。在样品采集前后滤膜运输过程需使用冰盒低温保存。

5.5.2 样品的保存

(1) 保存温度

对保存条件进行了研究, 将15个空白加标滤膜(加标量10ng)均分成3组, 分别存放在室温、4℃、-18℃下, 7d后进行测定, 结果见表6。置于-18℃冰箱保存时样品回收率最高(104%), 且相对标准偏差最低(2.2%), 因此样品最佳保存温度是-18℃。转移滤膜过程中避免污染, 使用PTFE材质的镊子移取滤膜, 并保存于PTFE材质的滤膜盒中, 在转移过程中需要冰盒低温保存, 样品最终保存于-18℃冰箱。

表 6 保存温度对Cr(VI)回收率的影响

保存温度(℃)	测定均值(μg/L)	回收率均值(%)	RSD(n=5)/(%)
-18	0.104	104	2.2
4	0.903	90.3	8.7
室温	0.836	83.6	3.7

(2) 保存时间

在美国职业安全卫生研究所(NIOSH)7605方法中, 对工作环境的六价铬的保存的说明提到, 样品在室温环境下可以保存2周, 在冰箱保存可以保存4周。

在ASTM-D7614-12中, 对环境空气中采集的样品, 需要在-18℃下保存, 在滤膜采集前也需要在-18℃下保存, 并在转移过程中使用冰袋, 使其保持低温, 当环境温度大于15℃, 样品需要在3天内测定。

在ISO16740: 2005对工作环境的六价铬的分析方法中提到, 样品采集后2周, 六价铬的回收率仍然可以达到96.0%。

本研究将一份实际样品均分4份, 在-18℃下密封袋封存, 分别于4个时间点进行测定, 并且认为立即测定的回收率为100%, 则其他时间点测定的结果参考立即测定进行回收率计算, 可见一周后测定, 回收率仍能达91.5%, 两周后测定则小于80%, 因此, 样品测定的最佳时间是一周内。

表 7 不同保存时间下样品加标回收率比较

	立即测定	一周后测定	两周后测定	三周后测定
测定结果(μg/L)	0.493	0.451	0.376	0.327
回收率(%)	-	91.48	76.29	66.23

因此, 本方法样品在-18℃下, 密封袋封存, 1周内完成测定。

5.5.3 样品的制备

样品制备, 所使用滤膜的量根据实际环境空气中六价铬含量与标准曲线的浓度范围而定, 一般情况下样品中六价铬浓度较低, 整张样品放入离心管中(5.4.5)采用10 mL碳酸氢钠溶液(5.3.10)密闭超声1 h, 超声时间的确定见样品前处理优化实验部分内容(5.6.4), 密闭超声目的为避免提取过程外界沾污, 提取液经过微孔滤膜(5.3.11)过滤后进入离子色谱仪分析。空白试样使用空白滤膜和样品同时处理操作, 制备成空白试样。

5.6 分析步骤

5.6.1 仪器方法的建立

(1) 对淋洗液体系的条件实验

对淋洗液种类的选择：在（ASTM）D7614-12 方法中推荐了称取 66 g 硫酸铵(5.3.2)，溶解于水，再加入 14 mL 浓氨水(5.3.3)，摇匀，稀释至 2000 mL。本研究考察了硝酸铵作为淋洗液，因为硝酸盐氮具有紫外吸收的特征，不适合在紫外可见的检测方法中使用。考察了碳酸氢盐作为淋洗液，因为在显色剂中使用了硫酸，因此，碳酸氢盐在遇到硫酸时会产生气泡，气泡在样品测试中会造成假阳性峰，也不适于本方法。

对硫酸铵的浓度进行了梯度实验，考察最适宜的淋洗液浓度。分别配置了 33g 硫酸铵，66g 硫酸铵及 132g 硫酸铵的条件下的 5 μ g/L 的六价铬的出峰情况，结果见下表 8。

表 8 不同硫酸铵浓度下的峰高比较

不同硫酸铵浓度下测定峰高 (mAU)			
样品浓度 (μ g/L)	33g	66g	132g
5.0	5.3	12.05	21.28
5.0	5.7	11.0	21.34

可见，在较低浓度淋洗液下，标准曲线最高点的峰高较低仅为 5.3-5.7 mAU，这对于较低浓度点的测定时，峰高变低，不利于定量；当淋洗液浓度较高时，峰高达 21.34 mAU，不符合离子色谱的正常峰高范围，且较高的峰高说明对检测器的信号过强，对色谱柱及检测器均不利。中间浓度的淋洗液，既能满足峰定量的要求，又不会对色谱柱及检测器产生过大的压力，是较适合的浓度。

(2) 仪器方法的确立

参考美国材料与试验协会（ASTM）D7614-12 方法，建立了仪器分析方法：

淋洗液为 250mmol/L 硫酸氨+100mmol/L 氢氧化铵混合溶液，柱后衍生液为 1，5-二苯卡巴胂（浓度 2mmol/L），10%甲醇，0.5mol/L 硫酸混合溶液，混合管路 750 μ L。

紫外可见分光检测器：UV/VIS 检测波长为 530nm。

六价铬标准使用液：将浓度为 1000.0mg/L 的标准储备液用纯水逐级稀释成 10.0 mg/L 的标准使用液。

实验用水为超纯水。

方法参数：流动相流速 1mL/min，柱后衍生试剂流速 0.33 mL/min，色谱柱为 IonPac AS7，保护柱为 IonPac NG1。

(3) 标准曲线的建立

标准曲线的绘制：使用六价铬标准溶液（环保部标样所生产），分别稀释至 0 μ g/L、0.1 μ g/L、0.2 μ g/L、0.5 μ g/L、1 μ g/L、2 μ g/L、5 μ g/L。由低至高对标准样品进行测试，得到标准曲线方程及相关系数如下：

表 9 曲线方程及相关系数

标曲的点	1	2	3	4	5	6	7
浓度 (μ g/L)	0	0.1	0.2	0.5	1	2	5
吸光度 (mAU)	0	0.2582	0.5951	1.522	3.112	6.156	15.31
曲线方程	$y = 3.0682x - 0.007$						
相关系数	$R = 0.9999$						

标准曲线图如下图 2，由此可见，相关系数 R 大于 0.999，线性较好。

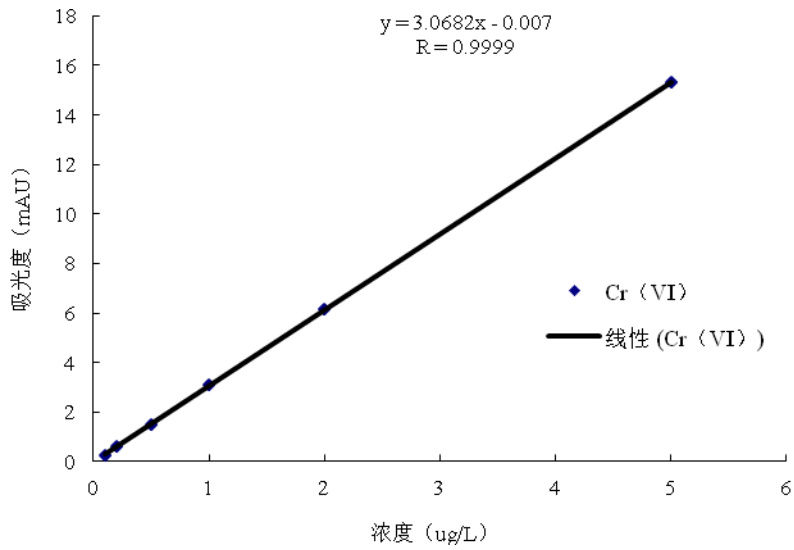


图 2 标准曲线图

不同浓度标准溶液色谱图见图 3。

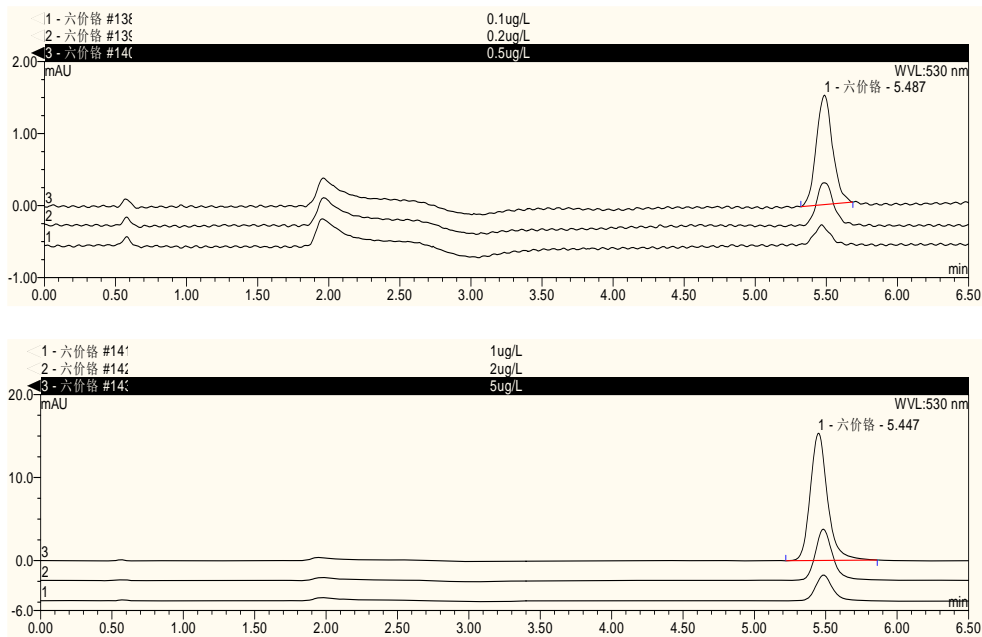


图 3 不同浓度标准图谱

分别绘制标准曲线与校准曲线，考察差异性。校准曲线的绘制使用空白滤膜上加标，按照样品处理的过程进行提取，再上机测试的方式进行，结果见下表 10，斜率、截距、相关系数均无显著性差异，因此，本方法使用标准曲线代替校准曲线对实际样品进行定量。

表 10 标准曲线与校准曲线的比较

浓度点 (μg/L)	吸光度 (mAU)	吸光度 (mAU)
0.1	0.2665	0.3079
0.2	0.5603	0.6097
0.5	1.4051	1.3925
1	2.8457	2.7408
2	5.6756	5.3224
5	13.806	13.062
曲线相关系数 (R)	0.9998	0.9997

斜率	2.762	2.597
截距	0.041	0.096

5.6.2 样品前处理方法的优化

(1) 前处理体系的选择

美国职业安全卫生研究所(NIOSH)所推荐的离子色谱法测定空气中的六价铬的方法 7605 中, 所使用的前处理方法为 3% NaCO₃ 和 2%的 NaOH 混合溶液对样品进行加热处理。而直接使用 20mmol/L 的 NaHCO₃ 进行超声处理方法操作较为简易, 也能达到在碱性环境下对六价铬的提取。在此, 对 2 种前处理体系进行对比研究。通过对空白较低的纤维素滤膜加标 100ng, 后使用 2 种前处理体系对其进行处理, 碳酸钠及氢氧化钠混合溶液体系进行加热提取, 碳酸氢钠溶液进行超声萃取, 处理时间均为 1h, 结果见表 11。

表 11 不同前处理方式的回收率对比

样品编号	(NaCO ₃ +NaOH) 试剂空白 (μg/L)	NaHCO ₃ 溶液空白 (μg/L)	(NaCO ₃ +NaOH) 体系加标回收率 (%)	NaHCO ₃ 体系加标回收率 (%)
1	2.96	-	63.5	100.0
2	2.91	-	76.1	98.7
3	2.94	-	89.4	95.7
4	2.98	-	67.8	105.6
5	2.96	-	93.0	89.3
6	2.97	-	115.2	111.4

注: “-”表示未检出。

由以上结果可知, (NaCO₃+NaOH) 混合溶液六价铬的本底浓度较大, 对测定不利。NaHCO₃ 体系试剂浓度较低于检出限。加标回收率来看, 加热体系由于受热不稳定等因素造成加标回收率不稳定, 相比之下, NaHCO₃ 体系加标回收率较为稳定, 在 89.3%-111.4%。因此, 使用 NaHCO₃ 体系进行超声处理是一个较好的样品前处理方法。

(2) 对 NaHCO₃ 体系进行超声处理超声时间的优化

对 5 批纤维素滤膜分别加标 100ng 后, 采用不同的超声时间对其处理, 测定回收率, 结果见表 12。可见, 超声 60min 回收率较好, 为 93.6%-107%, 当超声时间继续增加, 回收率无明显变化, 因此 60min 为最佳超声时间。

表 12 超声时间对回收率的影响结果

单位: %

样品编号	超声 20min	超声 40min	超声 60min	超声 80min	超声 100min
1	51.1	76.4	97	104	105
2	45.9	81.2	107	101	110
3	39.2	67.8	93.6	97.5	93.4
4	47.7	77.9	100.4	98.6	104.3
5	62.0	80.6	95.4	99.9	96.7

因此, 本方法确定前处理方式为碳酸氢钠溶液超声提取, 提取时间 60min。

5.6.3 样品采样体积的优化

由于《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中六价铬特指 PM₁₀ 中的浓度, 因此, 本方法采集 PM₁₀ 颗粒物样品, 分别尝试了小流量、中流量采样, 采样流量分别为 16.7 mL/min、100mL/min, 采样均设定为 23h。后发现, 由于滤膜经过了碳酸氢钠浸泡, 滤膜孔径变小, 对于中流量采样, 国产采样器在 3-7 小时则会出现压力过大, 滤膜堵塞, 无法继续采样, 而小流量采样能顺利完成 23h 的采样, 因此, 本方法选择小流量采样。

5.6.4 干扰因素的研究

参考文献, 对 Fe³⁺、Cu²⁺、Ni⁺、VO₃⁻进行了干扰因素的影响研究, 分别配制 30、50μg/L 的单标, 进样, 以上 4 种金属离子的溶液均未在六价铬特征峰位置出峰, 说明该 4 种金属离子与衍生剂未生成能被 530nm 波长吸收的物质, 对测定无干扰。

分别配制不同浓度的 Fe³⁺、Cu²⁺、Ni⁺、VO₃⁻与 1μg/L 的六价铬的混标, 使用样品提取溶液(碳酸氢钠溶液定容), 测得六价铬的回收率, 结果见下表 13。当 Cu²⁺、Ni⁺、VO₃⁻的浓度达 1mg/L 时, Cr(VI)回收率仍然较好, 可见未受明显干扰, 当 Fe³⁺浓度达 1mg/L 时, 六

价铬未检出，产生了严重干扰，当 Fe^{3+} 浓度与六价铬浓度一致时，六价铬回收率为 75.6，当 Fe^{3+} 浓度为六价铬一半时，六价铬回收率为 81.3%，说明三价铁离子与六价铬产生了反应，对六价铬产生了负干扰，其原理应该是三价铁与六价铬反应生成了铬酸铁，产生了沉淀，从而降低了六价铬的浓度。

表 13 干扰离子实验数据汇总

混标	干扰离子浓度 ($\mu\text{g/L}$)	六价铬测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	六价铬回收率 (%)
Ni + Cr(VI)	1000	1.075	108
Cu+ Cr(VI)	1000	1.046	105
V+ Cr(VI)	1000	1.067	107
Fe+ Cr(VI)	1000	0	0
Fe+ Cr(VI)	100	0.330	33
Fe+ Cr(VI)	10	0.717	71.7
Fe+ Cr(VI)	1	0.756	75.6
Fe+ Cr(VI)	0.5	0.813	81.3

在 ASTM-D7614-12 中，关于干扰的说明包括以下几点：1) 如使用碳酸钠稳定六价铬，则会对测定产生干扰。2) 高浓度的碳酸氢钠浸渍滤膜，会对环境样品采样中对流量造成限制；3) 使用浸渍过的滤膜孔径变小，会对采样流量造成限制；4) 滤膜本底较高会产生干扰，聚氯乙烯 (PVC)，各种石英，混合纤维素酯 (MCE) 不适用于该项目的采样。

在 ASTM-D6832-13 对工作环境的六价铬的测定方法中提到：1) 酸性环境下，六价铬易于转化为三价铬，此外，有机材质和环境中存在高浓度的铁含量也会造成六价铬向三价铬的转化；2) 滤膜材质可能造成六价铬的损失，要尽量避免；3) 强碱性环境空气介质会造成三价铬向六价铬的氧化。

在 EPA METHOD 7190A 关于塑料和地表水中六价铬的测定中提到：1) 六价钼、汞盐也形成与试剂的颜色反应；然而，红紫色的强度产生远低于铬在指定的波长产生的吸光度。高达 200 mg / L 的钼和汞的浓度产生的干扰可以忽略不计。2) 钒也会产生干扰，但其高于六价铬 10 倍浓度的情况下也不会影响铬的测定。3) 当铁离子的浓度大于 1mg/L 时，会产生黄色，但是在适当的测定波长下，这个影响是微弱的。

在美国职业安全卫生研究所 (NIOSH)7605 方法中，对工作环境的六价铬的干扰的说明提到：1) 可能产生干扰的物质是铁、铜、镍、钒，由于在六价铬的特征吸收波段形成了有颜色的络合物，10 μg 的以上物质，产生 0.02 μg 的六价铬的量。2) 还原剂的干扰在碱性提取过程可以被最大限度的控制。

SO16740: 2005 中提到，亚铁离子等还原剂能与六价铬产生反应，但碱性环境下的提取能尽量避免转化。

5.7 结果计算

环境空气中六价铬的浓度按下式计算。

$$\rho(\text{Cr}^{6+}) = \frac{(\rho_s - \rho_0) \times 10 \times DF}{V_n}$$

式中： $\rho(\text{Cr}^{6+})$ —环境空气中六价铬的浓度， ng/m^3 ；

ρ_s —试样中的六价铬浓度， ng/mL ；

ρ_0 —空白试样中的六价铬浓度， ng/mL ；

10—试样溶液体积， mL ；

V_n —标准状况(101.325kPa, 273K)下的采样体积， m^3 。

DF—稀释因子（若目标化合物的浓度超出曲线，进行稀释的稀释倍数）。

5.8 方法检出限

方法检出限，对随机抽取的7片空白滤膜，按照按照样品分析的全部步骤，重复 n (≥ 7) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算次平行测定的标准偏差，按公式 (1) 计算方法检出限。

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S \quad (1)$$

式中：

MDL — 方法检出限；

n — 样品的平行测定次数；

t — 自由度为 $n-1$ ，置信度为99%时的 t 分布（单侧）；

S — n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%，当 n 为 7 时， $t(n-1, 0.99) = 3.143$ 。本研究对 7 片空白滤膜进行六价铬含量的测定，计算标准偏差，查 t 值后，检出限结果见下表 14。依本方法，在采样量为 21m^3 时，方法检出限为 0.004 ng/m^3 ，测定下限为 0.012 ng/m^3 。

表 14 方法检出限测定结果

测定次数	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)
1	0.0238
2	0.0276
3	0.0277
4	0.0228
5	0.0316
6	0.0279
7	0.0280
SD	0.0029
$t(6, 0.99)$	3.143
检出限 ($\mu\text{g/L}$)	0.009
采样量 21m^3 时方法检出限 (ng/m^3)	0.004
测定下限 (ng/m^3)	0.012
环境空气质量标准 (ng/m^3)	0.025

5.9 精密度和准确度

精密度实验，对较低浓度，的 $0.02\mu\text{g/L}$ 、 $0.05\mu\text{g/L}$ 、及中浓度的 $0.5\mu\text{g/L}$ ，高浓度的 $5\mu\text{g/L}$ 分别进行了空白滤膜的加标回收实验，计算精密度，结果见表 15。可见，方法精密度在 9.6%-1.6%。

表 15 精密度研究结果

测定次数	$0.02\mu\text{g/L}$	$0.05\mu\text{g/L}$	$0.5\mu\text{g/L}$	$5\mu\text{g/L}$
1	0.0235	0.0545	0.509	5.17
2	0.0260	0.0542	0.491	5.09
3	0.0268	0.0577	0.489	4.99
4	0.0255	0.0537	0.513	4.97
5	0.0209	0.0591	0.507	5.05
6	0.0273	0.0501	0.489	5.13
均值 ($\mu\text{g/L}$)	0.0250	0.0549	0.500	5.07
SD ($\mu\text{g/L}$)	0.0024	0.0032	0.010	0.072
RSD (%)	9.6%	5.8%	2.2	1.6

准确度测试，对环保部标样所生产的六价铬标准样品（样品编号：2033402）进行了测试，测定结果为 $72.6\text{ }\mu\text{g/L}$ ，其有效浓度范围为 $71.5 \pm 4.3\text{ }\mu\text{g/L}$ ，测定值在有效范围内，测定值与样品标准值的相对误差为 2%，该方法准确度能达到要求。

实际样品的测试：使用纤维素滤膜进行采样，共采集 4 组平行样品，其中前两组样品考察样品平行性，后 2 组样品测考察加标回收结果。其中加标样品为标准溶液滴加到空白滤膜上，待溶液干后，上采样器采样。所有样品均为采样结束后立即测定结果，结果见表 16。样品采集为小流量采样，流速约 16L/min ，采样体积约 20m^3 。实际样品测定的浓度范围为 $0.014\text{-}0.110\text{ ng/m}^3$ ，加标回收率为 81%-102%，平行样品相对偏差 4.0%-6.2%。准确度及精密

度满足要求。

表 16 实际样品测定结果

滤膜编号	浓度测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	空气采集体积 (m^3)	空气中的浓度 (ng/m^3)	加标回收率 (%)	平行相对偏差 (%)
1#样	0.0312	21.16	0.015	-	4.0
1#平行样品	0.0302	21.32	0.014	-	
2#样	0.1539	23.00	0.067	-	6.2
2#平行样品	0.1695	23.79	0.071	-	
3#样	0.0492	21.53	0.023	102	-
3#平行加标样	5.1542	20.97	2.458		
4#样	0.2515	22.78	0.110	81	-
4#平行样加标样	1.8724	22.12	0.846		

5.10 质量保证与控制

5.10.1 仪器

采样器应定期检定或校准，并按计划进行期间核查。每次采样前需进行流量和气密性检查。检查方法按照 HJ/T 374-2007 中相关要求进行，其他质量保证和质量控制措施按照 HJ/T 194-2001 中相关要求执行。

离子色谱仪应定期检定或校准并在有效期内运行，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。仪器工作时的环境温度和湿度需符合仪器使用说明书中相关指标的要求。

5.10.2 试剂纯度

由于本方法检出限极低，因此建议在标准溶液配制和样品前处理时均必须使用高纯度试剂，以降低测定空白值。

5.10.3 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到 0.999 以上。校准曲线绘制后，应以第二来源的标准样品配制接近校准曲线中点浓度的标准溶液进行分析确认，其相对误差值一般应控制在 $\pm 10\%$ 以内，若超出该范围需重新绘制校准曲线。

5.10.4 空白实验

校准空白的浓度测定值不得大于检出限，实验室试剂空白的平行双样测定值的相对偏差不应大于 10%，每批样品至少应有 2 个实验室试剂空白。每 10 个实际样品应有一个现场空白样品。实验室试剂空白、现场空白样品的浓度测定值不得大于测定下限（测定下限为检出限的 4 倍）。

5.10.5 平行样及实际样品

应尽可能抽取（10-20）%的样品进行平行样测定，对（10-20）%的实际样品进行加标回收试验，加标回收率应控制在 80%-120%内。实际样品测试过程穿插对六价铬溶液的标准样品的测定，需要保证标准物质测定值在有效范围内。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准按照 HJ168 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了在国内 7 家使用离子色谱仪较早、有丰富实践经验的单位进行验证工作。参与方法验证的实验室分别是北京市环境保护监测中心、北京市朝阳区环境保护监测站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心、湖南省环境监测中心站、重庆市环境监测中心、四川省环境监测总站。

具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 17。

表 17 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年份
北京市环境保护监测中心	杨懂艳	女	35	高级工程师	环境监测	11
	徐硕	女	24	工程师	环境工程	2
	周健楠	女	26	工程师	环境工程	4
北京市朝阳区环境保护监测站	李泓	女	51	高级工程师	分析化学	26
	曹磊	男	29	助理工程师	高分子工程与化学	5
	王颖	女	26	助理工程师	环境工程	2
	胡晓璇	女	24	助理工程师	环境科学	2
天津市环境监测中心	林冬	女	29	工程师	分析化学	3
	王鑫	女	35	工程师	环境工程与工艺	10
	王静	女	31	工程师	环境科学	6
	赵一	男	34	工程师	环境工程	10
	丁冬梅	女	43	副高级工程师	应用化学	15
江苏省环境监测中心	李媛	女	33	工程师	环境监测	11
湖南省环境监测中心站	谢沙	女	29	助理工程师	环境工程	7
四川省环境监测总站	谢永洪	女	33	高级工程师	皮革化学与工程	6
	姚欢	男	25	助理工程师	分析化学	6

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织了 7 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检测限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 方法检出限的测定：使用空白滤膜，按照实际样品采集及处理方式进行处理后测定空白值，每家单位对 7 张随机抽取的滤膜进行测定。通过 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2) 精密度的验证：使用空白滤膜，每一浓度进行六个空白滤膜加标，使用六价铬标准溶液加标，加标量根据最后样品使用 10ml 提取液中浓度的量计算得到，浓度分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ ，标准滤膜制备完成后，按照实际样品的测定测定方式进行测定，计算六片滤膜测定结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3) 准确度的验证：和精密度一样的滤膜制备及处理测试。各验证实验室对空白样品加标(浓度分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ ，加标量分别为 1ng、5ng、20ng)。每家验证单位自行采集实际样品，对至少一组实际样品进行测试，该组实际样品包括三个样品，其中两个为平行样，第三个为平行样品的加标样，三个样品使用平行的三个采样器同时进行采样，其中加标样品进行采样前滤膜加标准溶液，待溶液干后进行采样。后计算实际样品浓度及加标回收率。每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准物质的平均值、标准偏差、相对误差和样品加标回收率。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

6.3 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 7 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (3) 方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

7 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，小流量采样，采样时间 23h，采样体积 21m³，该方法检出限为 0.002 ng/m³-0.005ng/m³，测定下限为 0.007 ng/m³-0.020 ng/m³，测定下限小于 0.025 ng/m³ 的环境空气质量标准对六价铬的限值规定，满足标准要求。

(2) 对不同浓度标准样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.8%-9.1%、1.2%-4.5%、0.86%-2.8%。实验室间相对标准偏差分别为 11.59%、4.78%、3.86%；重复性限分别为 0.021μg/L、0.093μg/L、0.240μg/L；再现性限分别为 0.038μg/L、0.166μg/L、0.590μg/L。方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 对不同浓度标准样品进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：0.4%-6%、0.5%-9.5%；实验室间相对误差分别为 3.49±3.7%、1.07±6.7%。实际样品的测试，实际样品回收率在 81.3%-118%，实验室间加标回收率均值为 101.05%，实验室间加标回收率标准偏差为 13.56%。方法具有良好的准确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

本方法标准的主要技术内容与开题报告的设想之间的差异主要有一下两点：

(1) 开题报告中拟对环境空气中 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 中的六价铬采样进行规定，后因明确了《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 中所规定的六价铬浓度为 PM₁₀ 中的浓度，因此，本方法标准改为仅针对 PM₁₀ 中的六价铬的采样及测试。

(2) 开题报告中对采样流量的选择说明为：“若采样点为清洁地区，可选择中流量采样，流速 100L/min，采样量 23 小时，采集体积为 130m³”，后经反复验证，由于滤膜经过碳酸氢钠溶液浸泡后，滤膜附着了一定的碳酸氢钠从而降低了滤膜原本的孔径，在中流量下采集，出现了滤膜堵塞的现象，因此，不能使用中流量采集，方法标准统一为使用小流量采集。

8 标准实施建议

本标准规定的柱后衍生离子色谱法，其适用环境空气中六价铬的分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，满足我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012) 对六价铬测定的要求。通过本标准的制定，填补了我国环境分析方法中对环境空气六价铬的分析方法的空白，从而推动我国大气环境监测的发展。

9 参考文献

- [1] Kimbrough D E, Cohen Y, Winer A M, Creelman L, Mabuni C. A critical assessment of chromium in the environment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 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. 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 plasmamembrane, 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., 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Final Report, Oct 2004. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [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. 中国环境监测. 2013, 29(6):128-133.
- [12] 陈志蓉, 张庆生. 六价铬的危害性评价及其检测回顾. 中国药事. 2012, 26(7):683-688.
- [13] 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 Sci. Technol. 2012, 46, 690-696.
- [14] Chang Ho Yu, Lihui Huang, Jin Young Shin, 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.
- [15] Nico, P.S., Kumer, B.M., Kennedy, I.M., et al. Redox dynamics of mixed metal (Mn, Cr, and Fe) ultrafine particles[J]. Aerosol Sci. Technol. 2009. 43, 60-70.
- [16] Huang, L., X. Fan, C.-H. Yu, et al. Inter-conversion of chromium species during air sampling: Effects of O₃, NO₂, SO₂, particle matrices, temperature and humidity. Environ. Sci. Technol. 2013, 47:4408-15.
- [17] ATSDR, 2008. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [18] Kotas, J., Stasicka, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation[J]. Environ. Pollut. 2000, 107, 263-283.
- [19] Wang, Y.F., Li, C.T., Mi, H.H., et al. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine[J]. Atmos. Environ. 2003, 37, 4637-4643.
- [20] GB 3095-2012. 环境空气质量标准[S]. 2012.
- [21] 国家环境保护局空气和废气监测分析方法编委会.《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版).北京: 中国环境科学出版社, 2003:217-218.
- [22] Boiano J M, Wallace M E, Sieber, W K, et al. Comparison of three sampling and analytical methods for the determination of airborne hexavalent chromium[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2, (4): 329-333.
- [23] Barnowski C, Jakubowski N, Stuewer D, et al. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic .1997, 12, (10): 1155-1161.
- [24] Werner M L, Nico P S, Marcus M A, et al. Use of micro-XANES to speciate chromium in airborne fine particles in the Sacramento Valley[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41, (14): 4919-4924.
- [25] Ashley K, Howe A M, Demange M, et al. Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5: 707-716.
- [26] Khakhathi L, Mandiwana, Nikolay P, et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of total and hexavalent chromium in atmospheric aerosols[J]. Journal of Hazardous. 2006, 136:379-382.
- [27] Kristof T, Geert S, Nico B, et al. Determination of hexavalent chromium in ambient air: A story of method induced Cr(III) oxidation[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45: 5332-5341.
- [28] Borai, EH, El-Sofany, EA, et al. Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(11): 741-745.
- [29] Li, YR, Pradhan, NK, et al. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2002, 57, 1143-1153.
- [30] 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.
- [31] Eastern Research Group. Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Air. Morrisville, NC: Eastern Research Group, Inc. 2007.
- [32] Chang Ho Yu, Lihui Huang, Jin Young Shin, 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.
- [33] Hagendorfer, H., Uh, M., Speciation of Chromium in Particulate Matter (PM₁₀): Development of a Routine Procedure, Impact of Transport and Toxicological Relevance. Mmweltbundesamt, Vienna, 2007. REP-0111, 29.
- [34] 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.
- [35] Swift, J., Howell, M., Tedder, D., Eastern Research Group (ERG), Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Air Morrisville, USA. 2006.
- [36] Swift, J., Howell, M., Tedder, D., Eastern Research Group (ERG), Collection and Analysis of Hexavalent Chromium in Ambient Air Morrisville, USA. 2006.

- [37]Ryszard Swietlik, Artur Molik, Monika Molenda, et al. Chromium(III/VI) speciation in urban aerosol. *Atmospheric Environment*, 2011,45:1364-1368.
- [38]E.H. Borai, E.A. El-Sofany, A.S. 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.
- [39]Detlef Metz, Helmut Herzog, Bernhard Gosciniak, et al. Determination of Cr(VI) in ambient airborne particulate matter by a species-preserving scrubber-sampling technique[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004,378:123-128
- [40]S.M. Talebi. Determination of total and hexavalent chromium concentrations in the atmosphere of the city of Isfahan [J]. *Environmental Research*, 2003, 92:54-56.
- [41]Yarong Li, Narayan K. Pradhan, Roy Foley, et al. Selective determination of airborne hexavalent chromium using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2002,57:1143-1153.
- [42]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.
- [43]Krystek, P., Ritsema, R. Monitoring of chromium species and 11 selected metals in emission and immission of airborne environment[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2007. 265: 23-29.
- [44]王骏,胡梅,张卉,等.液相色谱-质谱法对饮用水中六价铬的测定[J].*分析测试学报*.2009,28(12):1468.
- [45]张涛,蔡五田,刘金巍,等.超声辅助提取/离子色谱法测定铬污染土壤中的六价铬[J].*分析测试报*.2013,32(11):1384
- [46]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.
- [47]ShonaMcSheehy, Mart in Nash.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*.28(4):618-620.

附一：#

方法验证报告

方法名称：环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法

项目主编单位：中国环境监测总站、国家环境分析测试中心

验证单位：北京市环境保护监测中心、北京市朝阳区环境保护监测站、天津市环境监测中心、江苏省环境监测中心、湖南省环境监测中心站、重庆市环境监测中心、四川省环境监测总站

项目负责人及职称：吕怡兵 研究员

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊 8 号院乙 电话：010-84943183

报告编写人及职称：刀谏 工程师

报告日期：2015 年 2 月 12 日

1 原始测试数据

本方法的7家验证实验室分别为：1-北京市环境保护监测中心、2-北京市朝阳区环境保护监测站、3-天津市环境监测中心、4-江苏省环境监测中心、5-湖南省环境监测中心站、6-重庆市环境监测中心、7-四川省环境监测总站。对《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份	验证单位
杨懂艳	女	35	高级工程师	环境监测	11	北京市环境保护监测中心
徐硕	女	24	工程师	环境工程	2	北京市环境保护监测中心
周健楠	女	26	工程师	环境工程	4	北京市环境保护监测中心
李泓	女	51	高级工程师	分析化学	26	北京市朝阳区环境保护监测站
曹磊	男	29	助理工程师	高分子工程与化学	5	北京市朝阳区环境保护监测站
王颖	女	26	助理工程师	环境工程	2	北京市朝阳区环境保护监测站
胡晓璇	女	24	助理工程师	环境科学	2	北京市朝阳区环境保护监测站
林冬	女	29	工程师	分析化学	3	天津市环境监测中心
王鑫	女	35	工程师	环境工程与工艺	10	天津市环境监测中心
王静	女	31	工程师	环境科学	6	天津市环境监测中心
赵一	男	34	工程师	环境工程	10	天津市环境监测中心
丁冬梅	女	43	副高级工程师	应用化学	15	天津市环境监测中心
李媛	女	33	工程师	环境监测	11	江苏省环境监测中心
谢沙	女	29	助理工程师	环境工程	7	湖南省环境监测中心站
谢永洪	女	33	高级工程师	皮革化学与工程	6	四川省环境监测总站
姚欢	男	25	助理工程师	分析化学	6	四川省环境监测总站

附表2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
大气颗粒物采样器	武汉天虹 TH-16A		良好	北京市环境保护监测中心
离子色谱仪	ICS 3000 (Dionex)	06040450	良好	北京市环境保护监测中心
超声波仪	SK 8200H (KUDOS)	0406655	良好	北京市环境保护监测中心
大气颗粒物采样器	武汉天虹 TH-16A		良好	北京市朝阳区环境保护监测站
离子色谱仪	ICS 3000 (Dionex)	06040450	良好	北京市朝阳区环境保护监测站
超声波仪	SK 8200H (KUDOS)	0406655	良好	北京市朝阳区环境保护监测站
离子色谱	Thermo Fisher DX-2000	08090481	良好	天津市环境监测中心
离子色谱	Thermo Fisher DX-2000	08090481	良好	江苏省环境监测中心
超声波仪	KQ5200DE		良好	湖南省环境监测中心站

离子色谱仪	ICS2000	08101110	良好	湖南省环境监测中心站
大气颗粒物采样仪	武汉天虹 TH-16A	231107002	良好	湖南省环境监测中心站
离子色谱	ICS-3000	07060517	良好	四川省环境监测总站

附表3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
碳酸氢钠	中国医药公司北京公司 分析纯 (>99.8%) 500 g	无		北京市环境保护监测中心
硫酸铵	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 500g	无		北京市环境保护监测中心
浓氨水	国药集团化学试剂有限公司 优级纯 500mL	无		北京市环境保护监测中心
二苯卡巴肼	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 25 g	无		北京市环境保护监测中心
甲醇	TEDIA HPLC 级 4 L	无		北京市环境保护监测中心
浓硫酸	北京化工厂 优级纯 500 mL	无		北京市环境保护监测中心
六价铬标准溶液	国家标物中心 GBW(E)080533 000μg/mL	无		北京市环境保护监测中心
碳酸氢钠	中国医药公司北京公司 分析纯 (>99.8%) 500 g	无		北京市朝阳区环境保护监测站
硫酸铵	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 500g	无		北京市朝阳区环境保护监测站
浓氨水	国药集团化学试剂有限公司 优级纯 500mL	无		北京市朝阳区环境保护监测站
二苯卡巴肼	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 25 g	无		北京市朝阳区环境保护监测站
甲醇	TEDIA HPLC 级 4 L	无		北京市朝阳区环境保护监测站
浓硫酸	北京化工厂 优级纯 500 mL	无		北京市朝阳区环境保护监测站
六价铬标准溶液	国家标物中心 GBW(E)0805331000μg/mL	无		北京市朝阳区环境保护监测站
碳酸氢钠	阿法埃莎化学有限公司 500g, 分析纯	无		天津市环境监测中心
二苯基羰酰二肼	国药集团化学试剂有限公司 25g, 分析纯	无		天津市环境监测中心
浓氨水	国药集团化学试剂有限公司 500mL, 分析纯	无		天津市环境监测中心
硫酸铵	国药集团化学试剂有限公司 500g, 分析纯	无		天津市环境监测中心
六价铬标准溶液	国家标准品研究所, 标准溶液, 浓度 100mg/L	无		天津市环境监测中心
碳酸氢钠	阿法埃莎化学有限公司 500g, 分析纯	无		江苏省环境监测中心
二苯基羰酰二肼	国药集团化学试剂有限公司 25g, 分析纯	无		江苏省环境监测中心
浓氨水	国药集团化学试剂有限公司 500mL, 分析纯	无		江苏省环境监测中心
硫酸铵	国药集团化学试剂有限公司 500g, 分析纯	无		江苏省环境监测中心
六价铬标准溶液	国家标准品研究所, 标准溶液, 浓度 100mg/L	无		江苏省环境监测中心
碳酸氢钠	霍尼韦尔 1kg	无		湖南省环境监测中心站
硫酸铵	霍尼韦尔 1kg	无		湖南省环境监测中心站
浓氨水	北京化工厂 500mL	无		湖南省环境监测中心站
二苯卡巴肼	国药集团化学试剂有限公司 25g	无		湖南省环境监测中心站

甲醇	飞世尔科技 4L	无		湖南省环境监测中心站
浓硫酸	北京捷特澳科贸有限公司 3.8L	无		湖南省环境监测中心站
碳酸氢钠	成都科龙试剂厂 优级纯	无		四川省环境监测总站
硫酸铵	成都科龙试剂厂 优级纯	无		四川省环境监测总站
浓氨水	成都科龙试剂厂 优级纯	无		四川省环境监测总站
二苯卡巴肼	成都科龙试剂厂 分析纯	无		四川省环境监测总站
甲醇	Tedia 公司 色谱纯	无		四川省环境监测总站
浓硫酸	成都科龙试剂厂 优级纯	无		四川省环境监测总站
超纯水	18.2MΩ.cm	无		四川省环境监测总站

1.2 目标化合物的检出限原始数据

下表为 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，其结果见附表 4。

附表 4 方法检出限、测定下限汇总表

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号	1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川	
测定值	第一次	0.0571	0.0678	0.084	0.084	0.024	0.033	0.0526
	第二次	0.0595	0.0685	0.083	0.082	0.023	0.032	0.0612
	第三次	0.0557	0.0694	0.081	0.084	0.026	0.033	0.0601
	第四次	0.0519	0.0665	0.081	0.081	0.023	0.032	0.0560
	第五次	0.0594	0.0695	0.081	0.085	0.026	0.031	0.0582
	第六次	0.0522	0.0621	0.085	0.083	0.025	0.032	0.0591
	第七次	0.0569	0.0676	0.083	0.083	0.024	0.035	0.0632
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.0561	0.0673	0.083	0.083	0.024	0.033	0.0586	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.003	0.003	0.0015	0.0014	0.0012	0.0013	0.0035	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.14	3.143	3.143	
仪器检出 ($\mu\text{g/L}$)	0.009	0.009	0.005	0.004	0.004	0.004	0.011	
采样体积 (m^3)	21	21	21	21	21	21	21	
方法检出 (ng/m^3)	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	
测定下限 (ng/m^3)	0.016	0.016	0.009	0.008	0.007	0.008	0.020	

结论：通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，小流量采样，采样时间 23h，采样体积 21m^3 ，该方法检出限为 0.002 ng/m^3 - 0.005 ng/m^3 ，测定下限为 0.007 ng/m^3 - 0.020 ng/m^3 ，测定下限小于 0.025 ng/m^3 ，方法检出限满足环境质量标准对六价格的限值规定。

1.3 方法精密度测试原始数据

下表为 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见附表 5~附表 7。

附表 5 低浓度 ($0.1\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据

单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号	1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川	
测定值	第一次	0.095	0.076	0.11	0.12	0.106	0.109	0.092
	第二次	0.104	0.073	0.11	0.10	0.109	0.099	0.093
	第三次	0.098	0.082	0.10	0.12	0.099	0.115	0.097
	第四次	0.104	0.072	0.12	0.12	0.116	0.092	0.108
	第五次	0.102	0.075	0.12	0.11	0.104	0.104	0.108
	第六次	0.103	0.076	0.10	0.11	0.092	0.114	0.105
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)	0.101	0.076	0.11	0.11	0.104	0.106	0.100	
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)	0.0038	0.0034	0.01	0.009	0.0083	0.0090	0.0074	
相对标准偏差 RSD_i	3.8	4.5	9.1	8.6	7.9	8.5	7.4	

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，0.1 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.0034 $\mu\text{g/L}$ -0.01 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 3.8%-9.1%。

附表 6 中浓度 (1 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川
测定值	第一次	1.03	1.01	1.14	1.11	1.15	1.08	0.998
	第二次	1.06	1.11	1.10	1.10	1.07	0.999	0.968
	第三次	1.04	1.12	1.10	1.12	1.03	0.984	0.965
	第四次	1.06	1.03	1.11	1.15	1.09	1.06	0.985
	第五次	1.06	1.02	1.16	1.09	1.09	1.03	1.02
	第六次	1.04	1.05	1.15	1.16	1.05	0.981	1.00
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		1.05	1.06	1.13	1.12	1.08	1.02	0.989
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.013	0.048	0.025	0.028	0.041	0.041	0.0210
相对标准偏差 RSD_i		1.2	4.5	2.2	2.5	3.8	4.0	2.1

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，1 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准样品测试的标准偏差为 0.013 $\mu\text{g/L}$ -0.048 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 1.2%-4.5%。

附表 7 高浓度 (5 $\mu\text{g/L}$) 空白加标样品的精密度测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川
测定值	第一次	5.11	5.05	5.27	5.21	4.91	4.92	4.62
	第二次	5.10	5.24	5.26	5.20	4.83	4.88	4.64
	第三次	5.20	5.17	5.19	5.15	5.18	4.99	4.73
	第四次	5.25	5.21	5.18	5.20	5.00	5.06	4.75
	第五次	5.17	5.15	5.27	5.17	4.96	4.99	4.51
	第六次	5.24	5.21	5.15	5.28	5.17	5.14	4.76
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		5.18	5.17	5.22	5.20	5.01	5.00	4.67
标准偏差 S_i ($\mu\text{g/L}$)		0.066	0.066	0.054	0.045	0.140	0.094	0.0970
相对标准偏差 RSD_i		1.3	1.3	1.04	0.86	2.8	1.9	2.08

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检测精密度进行汇总，5 $\mu\text{g/L}$ 浓度标准样品的标准偏差为 0.045 $\mu\text{g/L}$ -0.14 $\mu\text{g/L}$ ，相对标准偏差为 0.86%-2.8%。

1.4 方法准确度测试原始数据

下表为 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物准确度数据进行汇总，其结果见附表 8~附表 11。

附表 8 标准物质 (0.1 $\mu\text{g/L}$ 空白加标样品) 的准确度测试数据 单位: $\mu\text{g/L}$

实验室编号		1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川
测定值	第一次	0.095	0.076	0.11	0.12	0.106	0.109	0.092
	第二次	0.104	0.073	0.11	0.10	0.109	0.099	0.093
	第三次	0.098	0.082	0.10	0.12	0.099	0.115	0.097
	第四次	0.104	0.072	0.12	0.12	0.116	0.092	0.108
	第五次	0.102	0.075	0.12	0.11	0.104	0.104	0.108
	第六次	0.103	0.076	0.10	0.11	0.092	0.114	0.105
平均值 \bar{x}_i ($\mu\text{g/L}$)		0.101	0.076	0.11	0.11	0.104	0.106	0.100
标准样品含 ($\mu\text{g/L}$)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
相对误差 RE_i (%)		1.0	24	10	10	4.0	6.0	0.0

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试，浓度为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的空白加标样实验室内相对误差为 0.0%-24%。

附表9 标准物质 (0.5µg/L 空白加标样品) 的准确度测试数据 单位: µg/L

实验室编号	1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川	
测定值	第一次	0.508	0.515	0.53	0.55	0.507	0.540	0.549
	第二次	0.495	0.492	0.49	0.51	0.516	0.503	0.566
	第三次	0.504	0.483	0.51	0.51	0.483	0.467	0.589
	第四次	0.513	0.501	0.51	0.56	0.534	0.479	0.562
	第五次	0.503	0.499	0.55	0.53	0.532	0.514	0.512
	第六次	0.510	0.522	0.51	0.49	0.479	0.521	0.538
平均值 \bar{x}_i (µg/L)	0.505	0.502	0.52	0.53	0.508	0.504	0.553	
标准样品含 (µg/L)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
相对误差 RE _i (%)	1.1	0.4	4.0	6.0	1.6	0.8	4.8	

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试, 浓度为 0.5µg/L 的空白加标样实验室内相对误差为 0.4%-6%。

附表10 标准物质 (2µg/L 空白加标样品) 的准确度测试数据 单位: µg/L

实验室编号	1 北京	朝阳 2	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川	
测定值	第一次	1.81	1.76	2.17	2.07	1.91	2.10	1.96
	第二次	1.80	1.84	2.05	2.05	1.94	1.96	1.91
	第三次	1.83	1.75	2.22	2.07	1.94	2.04	1.93
	第四次	1.84	1.75	2.19	2.09	2.08	1.96	1.99
	第五次	1.82	1.88	2.11	2.19	2.02	2.02	1.95
	第六次	1.81	1.87	2.20	2.20	1.98	1.99	1.94
平均值 \bar{x}_i (µg/L)	1.82	1.81	2.16	2.12	1.98	2.01	1.95	
标准样品含 (µg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
相对误差 RE _i	9.0	9.5	8.0	6.0	1.0	0.5	1.4	

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物空白加标样品进行测试, 浓度为 2µg/L 的空白加标样实验室内相对误差为 0.5%-9.5%。

附表11 实际样品加标测试数据

实验室编号	第一次测定 (µg/L)	第二次测定 (µg/L)	第三次测定 (µg/L)	第四次测定 (µg/L)	第五次测定 (µg/L)	第六次测定 (µg/L)	平均值 \bar{x}_i (µg/L)	空气中浓度 (ng/m ³)	加标量 (µg/L)	加标回收率 P _i (%)
1 北京	0.674	0.672	0.638	0.619	0.64	0.667	0.652	0.310	-	-
	0.698	0.68	0.674	0.688	0.699	0.665	0.684	0.326	-	-
	2.62	2.55	2.58	2.57	2.55	2.59	2.58	-	2	95.5
2 朝阳	0.741	0.763	0.742	0.712	0.724	0.739	0.737	0.351	-	-
	0.707	0.715	0.711	0.701	0.701	0.725	0.71	0.338	-	-
	2.65	2.65	2.62	2.72	2.7	2.67	2.67	-	2	97.3
3 天津	0.563	0.552	0.567	0.559	0.558	0.565	0.561	0.267	-	-
	1.759	1.726	1.734	1.742	1.753	1.744	1.743	-	1	118
	0.139	0.145	0.143	0.151	0.146	0.149	0.146	0.070	-	-
	0.154	0.150	0.154	0.156	0.147	0.130	0.149	0.071	-	-
	1.192	1.138	1.188	1.274	1.193	1.200	1.197	-	1	105
4 江苏	0.581	0.583	0.583	0.582	0.578	0.589	0.583	0.278	-	-
	1.748	1.747	1.749	1.726	1.735	1.731	1.739	-	1	116
	0.118	0.115	0.111	0.112	0.116	0.120	0.115	0.055	-	-
	0.125	0.134	0.135	0.138	0.128	0.113	0.129	0.061	-	-
5 湖南	1.368	1.286	1.276	1.226	1.204	1.219	1.263	-	1	114
	0.324	0.296	0.28	0.27	0.295	0.296	0.294	0.140	-	-
	1.13	1	1.12	1.15	1.09	1.15	1.11	-	1	81.3
	0.121	0.116	0.122	0.118	0.121	0.125	0.120	0.057	-	-
6 重庆	0.136	0.111	0.118	0.112	0.107	0.108	0.115	0.055	-	-
	1.244	1.237	1.271	1.188	1.190	1.125	1.209	-	1	109
	0.528	0.51	0.509	0.469	0.504	0.465	0.498	0.237	-	-
6 重庆	1.36	1.3	1.28	1.35	1.4	1.27	1.33	-	1	83.2
	0.218	0.234	0.237	0.220	0.238	0.224	0.229	0.109	-	-
	0.231	0.228	0.231	0.211	0.214	0.225	0.223	0.106	-	-
	1.230	1.258	1.378	1.329	1.324	1.301	1.303	-	1	108

7 四川	0.088	0.076	0.092	0.064	0.084	0.076	0.088	0.039		
	0.056	0.067	0.093	0.075	0.072	0.057	0.056	0.035		
	0.872	0.98	0.889	0.928	0.95	0.872	0.872	-	1	84.3

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实际样品回收率在 81.3%-118%。

1.5 其它需要说明的问题

本次参与方法验证的 7 家单位，其中 3 家提出了需要说明的问题，具体如下：

(1) 北京市环境保护监测中心

NaHCO₃ 提取液的 Cr(VI) 本底值较高：

采用中国医药公司北京公司生产的碳酸氢钠（分析纯，纯度不小于 99.8%）配制 20 mM NaHCO₃ 溶液，平行测定 6 次，六价铬平均浓度为 0.0439 μg/L。

另，新购买北京益力精细化学品有限公司生产的碳酸氢钠（分析纯，纯度不小于 99.5%）配制 20 mM NaHCO₃ 溶液，平行测定 6 次，六价铬平均浓度为 0.0275 μg/L。

另，对实验用水平行测定 6 次，无六价铬检出。

根据以上分析数据，怀疑国内生产的碳酸氢钠分析纯试剂纯度不够，六价铬本底值太高。由于滤膜浸渍和膜样品的提取都采用 NaHCO₃，因此碳酸氢钠试剂的本底值污染不容忽视，极易影响空白膜结果，导致空白值飘忽不定。建议选用进口试剂，或挑选特定的国内生产厂家，保证碳酸氢钠不含六价铬。

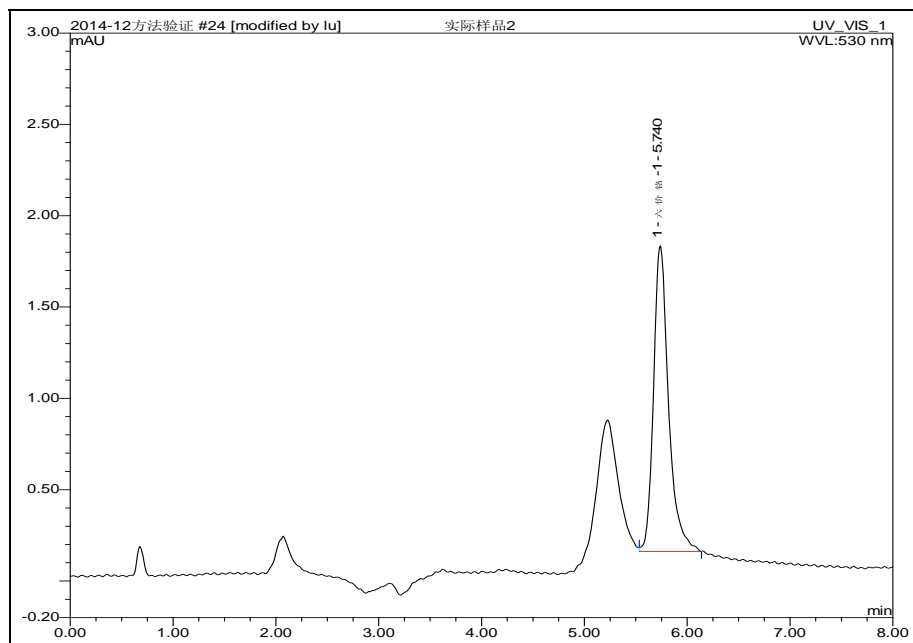
同一批次空白膜本底值不一致：

选取同一生产批次的空白膜，统一进行碳酸氢钠浸渍处理，按照样品分析步骤进行测定，测得六价铬本底值为 0.044~0.091 μg/L，差异非常大。若滤膜空白值不一致，则空白试样没有代表性，那么试样浓度统一减去空白试样浓度的计算方法就无法立足。

建议细化前处理步骤，如增加 10% HNO₃ 浸泡滤膜的步骤，以除去滤膜本底，并选用无本底值的碳酸氢钠试剂。

实际样品测试过程中，Cr(VI) 峰附近有干扰：

实际样品测试的谱图如下：



可见，六价铬附近有杂峰，且不能与六价铬分开。降低淋洗液流速或许可将杂峰与六价铬峰分开。是否应对淋洗液流速或分离效果作出要求？

样品保存：

建议明确提出：“采样后若不能立即测定，须取下滤膜于-18 °C 密封冷冻保存。”

样品采集后，滤膜中六价铬与三价铬极易相互转化，必须立即测定，或者立即取下冷冻保存。冷冻保存时间是否可做说明？

(2) 天津市环境监测中心

离子色谱流动相偶有气泡造成基线波动，需氮气加压。

所有试剂均需现用现配，所用进样瓶为一次性使用，避免污染。

(3) 江苏省环境监测中心

在光照条件下及时间因素的影响下，离子色谱流动相有气泡形成，造成基线波动，影响定量，可将流动相再次脱气或氮气加压得以改善。所有试剂均需现用现配，所用进样瓶为一次性使用，避免污染。所有实验器皿应避免酸洗，因在酸性条件下六价铬会被还原。

针对以上问题，汇总本方法在运用过程需要注意一下事项：

- (1) 尽量选择纯度较高品质较好的试剂，并在使用前对其空白值进行检验；
- (2) 尽量选择相同批次的滤膜，并对滤膜进行统一处理，考察处理后滤膜的本底值的一致性后再进行采样测试；
- (3) 如出现干扰六价铬测定的杂峰，则根据各自实验室需要适当调整淋洗液流速，以使干扰峰与目标峰分离；
- (4) 柱后衍生过程容易因为泵压不稳定或室温变化而产生气泡，可通过氮气加压保护来降低气泡产生的量。
- (5) 实验所用器具均不可用酸浸泡清洗，尽量使用 PTFE 材质的器皿，且尽量使用一次性器皿，以免引入空白。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果如下附表 12：

附表 12 方法检出限、测定下限汇总表 单位：μg/L

实验室编号	1 北京	2 朝阳	3 天津	4 江苏	5 湖南	6 重庆	7 四川
平均值 \bar{x}_i (μg/L)	0.0561	0.0673	0.083	0.083	0.024	0.033	0.0586
标准偏差 S_i (μg/L)	0.003	0.003	0.0015	0.0014	0.0012	0.0013	0.00350
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.14	3.143	3.143
仪器检出 (μg/L)	0.009	0.009	0.005	0.004	0.004	0.004	0.011
采样体积 (m ³)	21	21	21	21	21	21	21
方法检出 (ng/m ³)	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005
测定下限 (ng/m ³)	0.016	0.016	0.009	0.008	0.007	0.008	0.020

结论：通过对 7 家实验室对《环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，小流量采样，采样时间 23h，采样体积 21m³，该方法检出限为 0.002 ng/m³-0.005ng/m³，测定下限为 0.007 ng/m³-0.020 ng/m³，测定下限小于 0.025 ng/m³，方法检出限满足环境质量标准对六价铬的限值规定。

2.2 方法精密度数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中精密度的统计，其结果如下附表 13：

附表 13 实验室间方法精密度验证数据汇总表 单位：μg/L

实验室号	浓度 1 (0.1μg/L)	浓度 2 (1μg/L)	浓度 3 (5μg/L)

	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.101	0.004	3.8	1.05	0.013	1.20	5.18	0.066	1.30
2	0.076	0.003	4.5	1.06	0.048	4.50	5.17	0.066	1.30
3	0.110	0.010	9.1	1.13	0.025	2.22	5.22	0.054	1.04
4	0.110	0.009	8.6	1.12	0.028	2.48	5.20	0.045	0.86
5	0.104	0.008	7.9	1.08	0.041	3.80	5.01	0.140	2.80
6	0.106	0.009	8.5	1.02	0.041	4.00	5.00	0.094	1.90
7	0.100	0.007	7.42	0.99	0.021	2.12	4.67	0.097	2.08
平均值 \bar{x}	0.101			1.06			5.06		
标准偏差 S'	0.012			0.051			0.196		
相对标准偏差 RSD' (%)	11.59			4.78			3.86		
重复性限 r	0.021			0.093			0.240		
再现性限 R	0.038			0.166			0.590		

结论：通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物 0.1 μ g/L、1 μ g/L、5 μ g/L 三个浓度标准样品进行空白滤膜加标后测定方法精密度，实验室内相对标准偏差分别为：3.8%-9.1%、1.2%-4.5%、0.86%-2.8%。实验室间相对标准偏差分别为 11.59%、4.78%、3.86%；重复性限分别为 0.021 μ g/L、0.093 μ g/L、0.240 μ g/L；再现性限分别为 0.038 μ g/L、0.166 μ g/L、0.590 μ g/L。

2.3 方法准确度数据汇总

对 7 家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下附表 14-附表 15：

附表 14 实验室间标准物质方法准确度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.1 μ g/L)			浓度 1 (0.5 μ g/L)			浓度 2 (2 μ g/L)		
	\bar{x}_i (μ g/L)	标准样品含量 (μ g/L)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i (μ g/L)	标准样品含量 (μ g/L)	相对误差 RE_i (%)	\bar{x}_i (μ g/L)	标准样品含量 (μ g/L)	相对误差 RE_i (%)
1	0.101	0.1	1.00	0.505	0.5	1.00	1.82	2	9.00
2	0.076	0.1	24.0	0.502	0.5	0.40	1.81	2	9.50
3	0.110	0.1	10.0	0.520	0.5	4.00	2.16	2	8.00
4	0.110	0.1	10.0	0.530	0.5	6.00	2.12	2	6.00
5	0.104	0.1	4.00	0.508	0.5	1.60	1.98	2	1.00
6	0.106	0.1	6.00	0.504	0.5	0.80	2.01	2	0.50
7	0.100	0.1	0.00	0.553	0.5	10.6	1.95	2	2.50

平均值 \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	0.101	0.517	1.979
相对误差均值 \overline{RE} (%)	7.86	3.49	1.07
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	8.1	3.7	6.7

结论：通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 三个浓度标准样品进行方法准确度测定，实验室内相对误差分别为：0.0%-24%、0.4%-6%、0.5%-9.5%；实验室间相对误差分别为 7.86 \pm 8.1%、3.49 \pm 3.7%、1.07 \pm 6.7%。

附表 15 实验室间实际样品测定准确度验证数据汇总表

实验室编号	加标回收率 P_i (%)
1 北京	95.5
2 朝阳	97.3
3 天津	118
	105
4 江苏	116
	114
5 湖南	81.3
	109
6 重庆	83.2
	108
7 四川	84.3
加标回收率均值 \overline{P} (%)	101.05
加标回收率相对偏差 $S_{\overline{P}}$ (%)	13.56

通过对 7 家实验室对《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物进行实际样品的测试，实验室内实际样品回收率在 81.3%-118%，实验室间加标回收率均值为 101.05%，实验室间加标回收率标准偏差为 13.56%。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7 家实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：《环境空气 六价格的测定 柱后衍生离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，小流量采样，采样时间 23h，采样体积 21 m^3 ，该方法检出限为 0.002 ng/m^3 -0.005 ng/m^3 ，测定下限为 0.007 ng/m^3 -0.020 ng/m^3 ，测定下限小于 0.025 ng/m^3 的环境空气质量标准对六价格的限值规定，满足标准要求。

(2) 对不同浓度标准样品 (0.1 $\mu\text{g/L}$ 、1 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$) 进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为：3.8%-9.1%、1.2%-4.5%、0.86%-2.8%。实验室间相对标准偏差分别为 11.59%、4.78%、3.86%；重复性限分别为 0.021 $\mu\text{g/L}$ 、0.093 $\mu\text{g/L}$ 、0.240 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 0.038 $\mu\text{g/L}$ 、0.166 $\mu\text{g/L}$ 、0.590 $\mu\text{g/L}$ 。方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 对不同浓度标准样品 (0.1 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$) 进行准确度测定，实验室内相对误差分别为：0.0%-24%、0.4%-6%、0.5%-9.5%；实验室间相对误差分别为 7.86 \pm 8.1%、3.49 \pm 3.7%、1.07 \pm 6.7%。实际样品的测试，实际样品回收率在 81.3%-118%，实验室间加标回收率均值为 101.05%，实验室间加标回收率标准偏差为 13.56%。方法具有良好的准确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。