



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202004047

中图分类号 X851; X831

文献标识码 A

杜文韬, 马嫣, 施晓雯, 等. 基于分光光度法测量  $PM_{2.5}$  中铬浓度方法的设计与评估[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 746-754.

DU Wentao, MA Yan, SHI Xiaowen, et al. Development and evaluation of a method for measurement of chromium in fine particulate matter based on spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 746-754.

## 基于分光光度法测量 $PM_{2.5}$ 中铬浓度方法的设计与评估

杜文韬<sup>1</sup>, 马嫣<sup>1,2</sup>, 施晓雯<sup>1</sup>, 戈逸峰<sup>1</sup>, 郑军<sup>1,\*</sup>

1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044

2. 南京信息工程大学雷丁学院, 南京 210044

第一作者: 杜文韬(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 大气环境监测。E-mail: [dwt.fengyi@qq.com](mailto:dwt.fengyi@qq.com)

\*通信作者: 郑军(1974—), 男, 博士, 教授。研究方向: 大气环境。E-mail: [junzheng70@163.com](mailto:junzheng70@163.com)

**摘要** 设计并评估了一种基于分光光度法以实现连续测量环境细颗粒物( $PM_{2.5}$ )中重金属铬(Cr)的测量系统。该系统工作流程为:用颗粒物采样器进行样品采集,通过酸化等前处理过程制成样品溶液,加入二苯碳酰二肼(DPC)进行络合反应;在长光程流通池(LWCC)中,用分光光度法对生成的有色铬络合物(Cr-苯胍羟基偶氮苯)进行吸光度测定;比对测定结果与标准样品标定结果,得出样品中铬的实际浓度。实验室测试结果和外场采样观测的结果均表明,系统具有较好的采样性能和测量精度。多次校准系统获得的线性响应 $R^2$ 均大于0.99。以空白样品3倍的标准偏差确定的系统检测限(LOD)为 $0.13\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由相同样品通过该系统 and 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分别测定得到的数据具有良好的一致性。用该系统对南京信息工程大学大气观测站采集的大气颗粒物中总Cr浓度进行测定,得到其在测定期间的变化趋势与 $PM_{2.5}$ 基本一致。该系统是一种准确、稳定、便捷的 $PM_{2.5}$ 中铬元素的分析监测技术。

**关键词** 细颗粒物( $PM_{2.5}$ ); 铬; 分光光度法; 石英膜采样; 过渡金属元素

大气环境颗粒物中的铬(Cr)主要以三价铬(Cr(III))和六价铬(Cr(VI))2种价态存在。Cr(III)是人体进行糖类和脂类等代谢活动必不可少的微量物质;Cr(VI)则是剧毒物质,具有致癌性。1990年,美国的《清洁空气法》将Cr(VI)化合物列入188种有害空气污染物,美国环境保护局也将其列入18种核心污染物<sup>[1]</sup>。我国的《环境空气质量标准》规定其年平均浓度限值为 $25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[2]</sup>。近年来,相关学者围绕Cr这种环境颗粒物中重要的有害过渡金属<sup>[3-5]</sup>,展开了Cr的污染特征和来源解析、潜在生物危害和健康风险评估以及在环境中可能存在的化学作用等<sup>[6-9]</sup>方面的研究。

大气颗粒物产生化学过程往往只持续较短时间(大约几个小时)。切实模拟和研究其产生、传输、消耗的动态过程,需要在该时间精度内进行分析测定<sup>[10-11]</sup>。在高时空分辨率背景下,研究大气化学过程中过渡金属的污染特征,可为探索此类气溶胶的理化特性、并控制其潜在毒性提供重要见解。建立灵敏而可靠的测量方法需要解决3个问题:1)如何提高测量的灵敏度(达到更低的检测

收稿日期: 2020-04-09; 录用日期: 2020-08-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0209501); 国家自然科学基金资助项目(41675126, 41730106, 41975172)

限); 2) 如何降低测量过程中的潜在干扰; 3) 如何在处理和测量过程中降低样品中待测物质的损失。目前, 多数研究者倾向于使用原子吸收光谱技术测定样品中的总 Cr, 包括火焰原子吸收光谱法 (FAAS)、石墨炉原子吸收光谱法、电热原子吸收光谱法 (ET-AAS) 等<sup>[12-13]</sup>。但是, 此类方法的样品前处理较为繁琐, 所需仪器设备造价昂贵。紫外/可见光分光光度法 (UV/Vis) 灵敏度很高, 通过适当的显色试剂进行络合反应可在高吸收率条件下测量水溶性金属, 常被用于溶液中金属浓度的高精度测量<sup>[14-15]</sup>。以此为基础, 可通过配备长光液体波导毛细管来实现 UV/Vis 定量测定环境样品中的水溶性金属<sup>[16-17]</sup>, 结合测量系统的开发, 还能有序测量环境颗粒物样品中的金属浓度<sup>[18-19]</sup>。

结合采样和前处理操作, 设计并评估了一种基于分光光度法连续测量大气环境细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中铬浓度的系统, 以便于精确了解大气颗粒物中铬的污染水平及其来源, 提供一种测量环境大气中水溶性痕量金属的思路, 以期为开发实际监测技术奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂标准

实验所需化学药品纯度至少为光谱纯, 配制的试剂和溶液使用由纯水机 (Smart-DUV(F) SAIDE) 生产 (电阻率不低于 18.2 MΩ) 的超纯水和去离子水。用于试剂配制的实验器材和试剂保存的聚丙烯瓶在使用前均先用浓度为 4 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 进行清洗, 然后用超纯水反复冲洗干净后烘干置于干净环境中备用。

用于标定和校准的 Cr(VI) 标准溶液通过用重铬酸钾 (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 纯度为 99.9%) 和去离子水制备的 100 μg·m<sup>-3</sup> 母液稀释获得, 在使用前取母液用去离子水稀释到需要的浓度梯度 (0.5~8 ng·mL<sup>-1</sup>)。制备 4 mol·L<sup>-1</sup> 的 HNO<sub>3</sub> 和 3 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 用于酸化和调整溶液 pH。用于前处理过程的 0.1% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 试剂通过用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液将 0.044 mL 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液定容稀释至 1 L 制备。将 167 mg 的二苯碳酰二肼 (diphenylcarbazide, DPC) 溶解于 100 mL 的丙酮 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 纯度为 99.9%) 中, 再与 1.67% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液按照 1:1 的体积比混合, 制备用于光度法检测前络合反应的 DPC 试剂<sup>[16]</sup>。除 Cr(VI) 标准溶液, 所有的试剂均不含铬。

### 1.2 样品采集与预处理

用中流量颗粒物采样器 (XY-2200, 青岛旭宇) 通过石英膜 (QMA-Whatman, 20.3 cm×25.4 cm, Φ90 mm) 采集环境大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>), 采样流速 100 L·min<sup>-1</sup>。为降低膜上 Cr 的本底浓度并减少其在采样中的损失, 在采样前将待采样的空白石英膜通过 450 °C 高温烘烤 6 h, 再用 2 g·L<sup>-1</sup> 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液浸泡后置于清洁恒温箱内晾干密封。采样口距离地面 150 cm, 用除湿装置保证过程中采样器的环境干燥。样品膜用密封的聚丙烯袋封装并且在 -10 °C 下低温保存。所有的样品在采样完成 1 d 内取回, 在 3 d 内完成前处理和分析测定, 以此减少采样过程中 Cr 的损失, 减少测量误差。

### 1.3 分光光度法检测系统及误差避免方法

分光光度检测系统由容量为 112 μL、光程为 50 cm 的长光程流通池 (liquid waveguide capillary cell, LWCC, LWCC-3050, World Precision Instruments, Inc., Sarasota, FL), 钨灯光源 (HL-2000-FHSA-LL, Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL), 光缆 (QP450-1-XSR, Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL) 和光谱范围为 200~900 nm 的小型光谱仪 (USB4000-UV-VIS, Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL) 组成。

分析过程中, Cr 浓度由 Cr(VI) 与 DPC 反应产生的络合物在 540 nm 的吸光度进行测算。尽管 DPC 与大气环境中部分金属离子 (Fe<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和 V<sup>5+</sup>) 会发生类似络合反应, 但这些金属络合物的最大光吸收波长范围均不含 540 nm, 且相差较大<sup>[6]</sup>。因此, 检测前加入 DPC 可保证结果基本不受其他金属离子干扰。设定光谱的积分时间为 8 ms, 每个样品平均次数为 20 次, 光吸收谱图上 800 nm 处吸光度信号用于设定基线 (即设定系统背景信号)。为去除检测仪器自身产生的背景

吸光度,通过断开光源测得仪器的暗光谱,并在光谱分析软件中设定扣除暗光谱得到实测光谱数据,以便对系统进行自吸收校正。

#### 1.4 系统运行流程

系统分为2个部分(图1):石英膜采样和前处理操作的样品采集模块;以分光光度检测为基础的浓度分析模块。将采样后的石英膜用清洁陶瓷剪刀取样、剪碎,放入烧杯后加入20 mL的去离子水和1 mL浓度为 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3$ 溶液。为尽可能溶解石英膜上采集的环境颗粒物,用磁力搅拌机将石英膜制成的酸化浆液加热(温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ )搅拌40 min,分离出10 mL样品清液,装入棕色聚丙烯瓶中避光储存。每次测量后,用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液清洗所有样品管路,再用超纯水洗净。

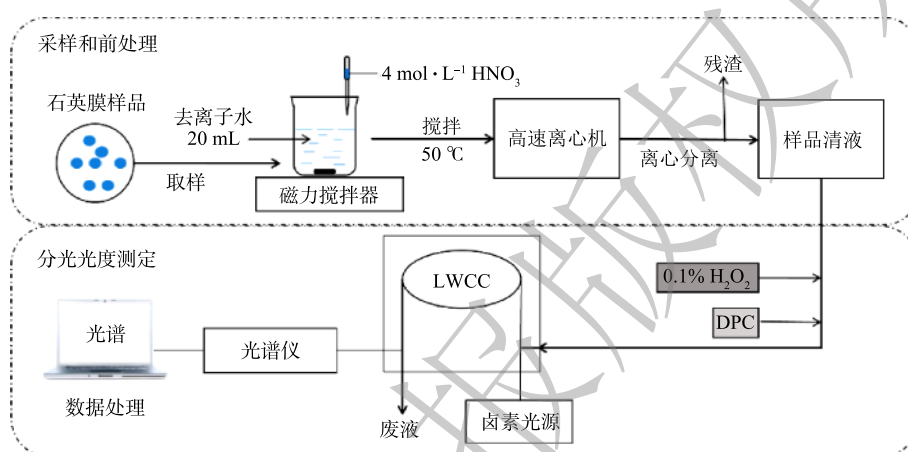


图1 设计的铬检测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the developed Cr detection system

采用分光光度方法检测样品中Cr的浓度,分以下3个步骤。1)络合反应。向样品溶液中加入0.1 mL 0.1%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂将样品溶液中的Cr(III)转化为Cr(VI),同时加入0.1 mL的DPC试剂,静置10 min,待Cr络合物形成并稳定。2)样品注入。用带 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜(聚四氟乙烯,PTFE)的聚丙烯注射器将1 mL样品注入LWCC中。3)测定浓度。通入样品2~3 min后,待光谱稳定,得到光吸收谱图上540 nm处Cr络合物的最大吸收峰值,将该值扣减设定的800 nm基线值得出净峰高,并通过与标定结果的对比计算得出总Cr浓度。

#### 1.5 采样点

采样点设在南京信息工程大学气象观测场内,按12 h的时间间隔采集南京北郊大气颗粒物样品。设定样品采集的起始时间为每日06:30和18:30。采样点(红色星标)位于南京市中心以北大约15 km处,大型工业区(蓝色三角标)以西,靠近城区日常交通干道(见图2)。该地的 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度数据由Met One Instruments公司的 $\text{PM}_{2.5}$ 在线监测仪进行实时在线监测,时间分辨率为1 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳样品测定条件的设定

由于大气本底Cr浓度较低,每次取用10 mL浓度为 $5\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的Cr(VI)标准溶液进行条件实验。通过改变溶液的pH、DPC试剂的用量及预留的络合反应时间,根据条件实验结果来确定前述各项参数的最佳值或阈值。将仪器的测量值与标准样品浓度的计算值之比作为判别标准,比值越接近1,则结果对应的条件和参数更优。

在酸性环境下,Cr(VI)与DPC络合的效率随溶液pH的升高而降低,导致测定结果偏低;在碱性环境下,Cr(VI)无法发生络合反应。因此,需要对溶液体系进行酸化。按体积比加入去离子水



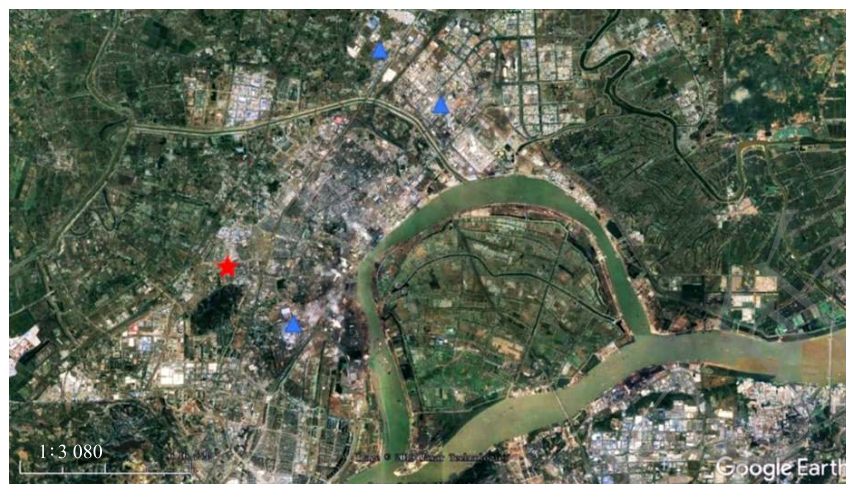


图2 采样点周围环境示意图

Fig. 2 Map of the environment surrounding sampling site

和 HNO<sub>3</sub> 溶液，得到混合溶液的 pH 约为 0.5。用 3 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液调节混合溶液 pH，结果如图 3(a) 所示。加入 DPC 的 Cr 络合物反应后溶液的最佳 pH 为 0.5~1，故在前处理中无需调节溶液 pH。溶液中过量的氧化剂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 将 Cr(III) 氧化成 Cr(VI) 后，会优先和 DPC 发生反应，干扰 Cr 络合物的生成。DPC 试剂的用量为 0.1 mL 时，可去除过量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的干扰 (图 3(b))。同时，所有试剂加入后静置 10 min 以保证溶液中的 Cr 络合物完全产生 (图 3(c))。

## 2.2 标定曲线和检测限

根据实际环境大气颗粒物中总 Cr 浓度，选择合适浓度梯度 (0.5、1、2、5、8 ng·mL<sup>-1</sup>) 的 Cr(VI) 标准溶液确定标准曲线。每次标定使用相同 Cr(VI) 母液，用去离子水稀释至所需浓度。图 4 为 14 d 内不同时间进行的 5 次标定结果的平均值，相同浓度的多次测定值范围以 error bar 形式在图中标出。几次标定得到的线性方程斜率在 (0.015 6±0.000 2) mL·ng<sup>-1</sup> 范围变化，并且所有标定曲线的 R<sup>2</sup> 均能达到 0.99。系统分光光度测量的标定范围涵盖了一般环境大气颗粒物中 Cr 浓度范围。Cr 浓度与其络合物的吸光度峰值呈稳定线性关系，多次标定反映出该结果重现性好。

根据空白样品吸光度峰值标准偏差的 3 倍来测算系统的检测限 (limit of detection, LOD)。空白样品由空白石英膜按照样品的前处理过程制得。将加入 DPC 的空白样品通入 LWCC 测量吸光度峰值，LOD 约为 0.158 ng·mL<sup>-1</sup>，对应采样空气体积约为 12 m<sup>3</sup>。经过计算对应的环境颗粒物中 Cr 浓度为 0.133 ng·m<sup>-3</sup>，大气颗粒物中 Cr 浓度至少比该 LOD 高一个数量级，故检测系统对 Cr 浓度的测定灵敏度较高，可满足大气监测需求。从上述空白样品的测定结果还表明，石英膜上 Cr 本底浓度极

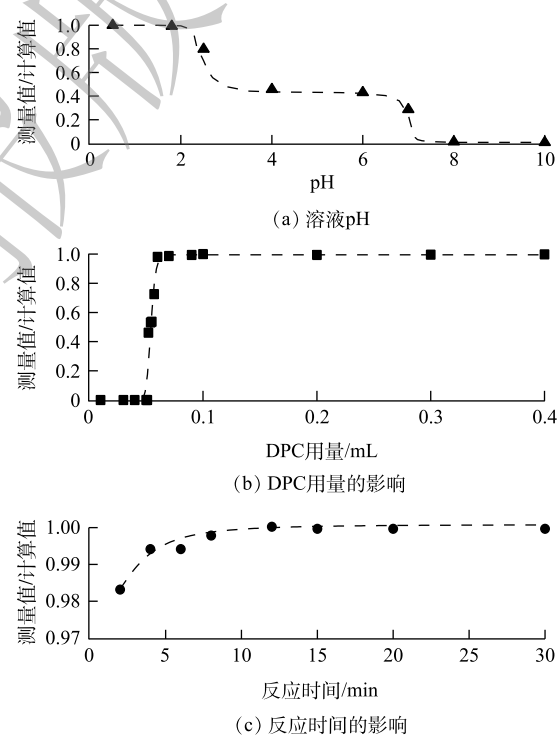


图3 测定标准溶液所确定的最佳条件结果

Fig. 3 Results of measurements of standard solutions for the determination of optimal conditions

低, 为  $(0.971 \pm 0.087) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 不会干扰实际测量。

### 2.3 回收率实验

检测系统的回收率实验包括空白加标回收和样品加标回收两部分。空白样品的加标回收通过在空白石英膜上加入  $10 \text{ ng Cr(VI)}$ , 再按照样品前处理步骤进行处理和分析测定, 测定结果与理论值之比即空白加标回收率。用微升注射器 (HAMILTON-7000) 取用  $1 \mu\text{L}$  由相同  $\text{Cr(VI)}$  母液稀释所得浓度为  $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{Cr(VI)}$  标液, 直接加注在石英膜表面进行样品加标, 以相同浓度的  $\text{Cr(III)}$  标液 (由纯度为 99.99% 的  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和去离子水制得) 进行加标实验, 通过加入 0.1% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化  $\text{Cr(III)}$  后, 检测  $\text{Cr(IV)}$  浓度并与配置的  $\text{Cr(III)}$  标液比较得到转化率。样品的加标回收则选用 NIST 商品化的城市颗粒物标准物质 (NIST 1648 PM) 作为样品。用清洁研钵将 NIST 样品磨碎, 取 2 份 (各 5 mg) 分别涂抹在空白石英膜上, 其中 1 份加入  $10 \text{ ng Cr(VI)}$ 。将 2 份样品通过检测系统进行分析, 2 份样品测量的差值与加入标准  $\text{Cr(VI)}$  物质的理论值之比即加标回收率。上述实验均重复进行多次以减少偶然性误差。

由于使用高纯度的药品且系统测量受到干扰误差很小,  $\text{Cr(VI)}$  空白加标回收率均值可达 98%, 标准偏差为 2.4% (样品数为 10);  $\text{Cr(III)}$  的转化率为  $(95 \pm 2.6)\%$  (样品数为 10)。样品加标回收实验结果显示: 在 15 个加标的标准环境样品中  $\text{Cr(VI)}$  回收率为  $(90.3 \pm 8.1)\%$ ; 而对不加标的 NIST 标准样品中  $\text{Cr}$  浓度测定的误差范围为  $(9.6 \pm 3.3)\%$ 。ERG 使用相同样品加标, 通过碳酸盐缓冲液提取与离子色谱 (IC) 测得的回收率为  $(89.8 \pm 10)\%$ , 样品数  $N=10$  [20]。2 组样品加标回收率经中位数检验并不存在统计上的显著差异, 故该系统具有较好的采集和测量精度。

### 2.4 与 ICP-MS 方法的对比测试

ICP-MS 是目前颗粒物中痕量金属的热门测定方法之一 [21-22]。2014 年, 我国环境保护部将其确定为测量环境水样中多种痕量元素的标准方法 (HJ 700-2014)。近年来, ICP-MS 与各种分离技术联用已常见于  $\text{Cr}$  的相关研究中 [23-26]。

将 2016-12-17—2016-12-27 在福州三中地区 ( $\text{PM}_{2.5} > 80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 采集的高浓度大气颗粒物石英膜样品 (膜规格: QMA-Whatman, 1851-050,  $\Phi 50 \text{ mm}$ ; 采样时长 3 h; 采样流速  $16.7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 分别通过本系统和 ICP-MS 测量总  $\text{Cr}$  浓度。

在进行 ICP-MS 测定前, 将膜样品做密闭微波消解前处理。取用与本系统分析等量样品置于 Teflon-TFM 消解罐中, 再加入  $10 \text{ mL HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  的混合液 (体积比为 1:1), 摇匀浸湿样品膜后放入微波消解仪 (XT-9900A, 上海新拓) 中消解 8 h。待消解罐冷却至室温, 将其中的混合物用  $0.45 \mu\text{m}$  的醋酸纤维素滤膜进行过滤。将得到滤液用去离子水稀释至  $50 \text{ mL}$ , 用 ICP-MS (X-Series2, US Thermo fisher) 进行分析。

2 种方法测量结果的相关性如图 5 所示, 表明结果呈线性关系 (斜率为 0.932,  $R^2$  为 0.868)。该结果表明本系统对环境颗粒物中总  $\text{Cr}$  浓度测定的准确性与稳定性较好, 也进一步证明本系统的前处理操作 (包括酸化、加热搅拌等) 能基本确保样品中所有含铬组分充分溶解, 以得到可靠的测量结果。同时也表明若颗粒物样品含  $\text{Cr}$  组分中耐酸且难溶物质较多, 会影响系统测量结果。

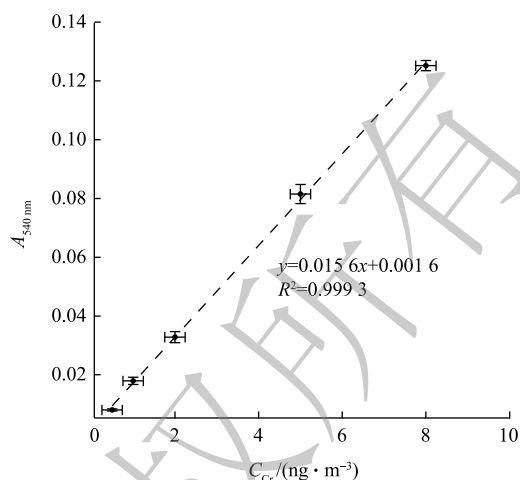


图 4 使用标准溶液根据浓度梯度测得的平均标定结果

Fig. 4 Calibrations of Cr using standard solution within the working range

## 2.5 大气PM<sub>2.5</sub>中Cr浓度的外场实测

在2018-03-26—2018-04-06对环境大气PM<sub>2.5</sub>进行样品采集, 每12 h采集1次, 得到1周多的连续数据如图6所示。测得Cr浓度在采样期间出现了明显的变化, 浓度为6.9~27.4 ng·m<sup>-3</sup>。该浓度水平与其他观测结果相似<sup>[27-28]</sup>, Cr浓度的变化趋势与PM<sub>2.5</sub>的变化趋势基本一致。整个采样期间, Cr的日平均浓度为13.4 ng·m<sup>-3</sup>。而这段时间Cr浓度变化较大, 这是由于春季空气污染过程频发, 且受风向风速变化的影响较大。

分析Cr浓度的变化可发现, 2018-03-28夜间到2018-03-29凌晨、2018-03-31白天、2018-04-01夜间到2018-04-02凌晨, 以及2018-04-02夜间到2018-04-03凌晨这几个时段达到观测期间的峰值, 平均值比日平均浓度高50%~67%; 2018-03-30全天、2018-04-02白天Cr浓度降至观测期间日平均浓度的52%~60%; 2018-04-04下午到2018-04-06凌晨, Cr浓度基本与采样期间的Cr日平均浓度持平。由于Cr被广泛用于工业生产, 如冶金、铬镁耐火材料制造和电镀工艺等<sup>[29-31]</sup>, 交通工具的尾气排放和机械磨损<sup>[32]</sup>也会使环境大气颗粒物中含有这类过渡金属, Cr是地壳中的金属物质之一, 故土壤粉尘和地面扬尘也为大气颗粒物中贡献了Cr<sup>[33-34]</sup>。结合采样点的地理位置分析可推断, 大气颗粒物中的Cr主要来自早晚期间强烈的交通活动导致的直接排放和扬尘排放, 以及偏东风带来的工业园区排放的污染气团。上述结果表明, 本系统可对PM<sub>2.5</sub>中Cr浓度进行准确连续的测量。

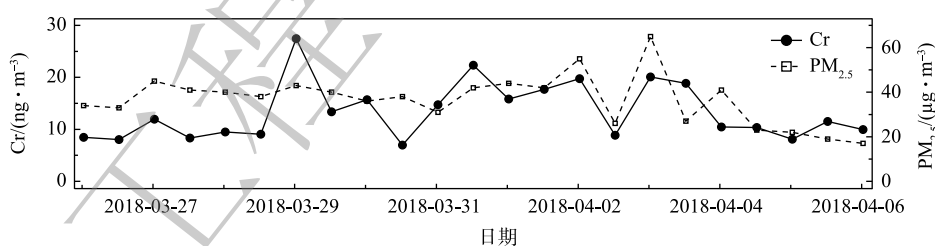


图6 2018年3月26日到4月6日期间采样点Cr的时间序列

Fig. 6. Continuous daily metal measurement of Cr from March 26, 2018 to April 6, 2018

## 3 结语

1) 设计并评估了一种基于分光光度法测量环境PM<sub>2.5</sub>中微量Cr的系统。系统通过膜采样经过前处理制成待测样品, 再基于分光光度法测量样品中总Cr浓度, 具有很好的灵敏度和重现性、采集效率较高、测量精度较好。用同样样品与ICP-MS测量结果的对比表明, 系统可靠性和准确性均较好。外场采样观测的结果显示, 该系统可实现在较少人工监管的情况下对环境细颗粒物中Cr进行较快速地连续测量, 现场可靠性也较高。

2) 设计中用到的通过替换金属络合试剂及对前处理步骤进行优化的方法, 不仅能测定Cr的价态, 还能帮助测定大气环境中部分金属的浓度, 为实现连续快捷地分析大气环境中水溶性金属离子的污染特征提供了参考。同时, 结合大气颗粒物中Cr的来源还可以进一步判断不同季节大气中Cr的来源, 并分析其日变化特征。

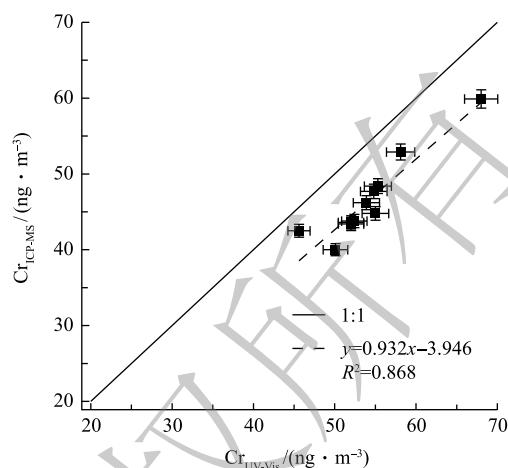


图5 UV-vis测量结果与ICP-MS测量结果之间的相关性

Fig. 5. Correlation between UV-vis measurement and ICP-MS measurements



## 参考文献

- [1] U. S. Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment. Integrated science assessment for particulate matter[S]. Washington, DC, 2009.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家环境保护部. 环境空气质量标准: GB 3095-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [3] KELLY F J. Oxidative stress: Its role in air pollution and adverse health effects[J]. *Occupational and Environmental Medicine*, 2003, 60(8): 612-616.
- [4] SEE S W, WANG Y H, BALASUBRAMANIAN R. Contrasting reactive oxygen species and transition metal concentrations in combustion aerosols[J]. *Environmental Research*, 2007, 103(3): 317-324.
- [5] MARTINET W, MEYER G R, HERMAN A G, et al. Reactive oxygen species induce RNA damage in human atherosclerosis[J]. *European Journal of Clinical Investigation*, 2014, 34(5): 323-327.
- [6] 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(5): 707-716.
- [7] PECHOVA A, PAVLATA L. Chromium as an essential nutrient: A review[J]. *Veterinari Medicina*, 2007, 52(1): 1-18.
- [8] HARRISON R M, JONES A M, GIETL J, et al. Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6523-6529.
- [9] FANG T, VERMA V, BATES J T, et al. Oxidative potential of ambient water-soluble PM<sub>2.5</sub>, measured by dithiothreitol (DTT) and ascorbic acid (AA) assays in the southeastern United States: Contrasts in sources and health associations[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 15(21): 30609-30644.
- [10] WIOLETTA R K. Size-segregated urban particulate matter: mass closure, chemical composition, and primary and secondary matter content[J]. *Air Quality Atmosphere & Health*, 2016, 9(5): 533-550.
- [11] VENTER A D, BEUKES J P, PIETER G V Z, et al. Regional atmospheric Cr(VI) pollution from the bushveld complex, South Africa[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2016, 7(5): 762-767.
- [12] BUTLER O T, Cairns W R, COOK J M, et al. Atomic spectrometry update: A review of advances in environmental analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(1): 11-57.
- [13] JAESOO S, MIGYUNG C, RAMA J, et al. Analysis and speciation of chromium in environmental matrices by various analytical techniques[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2013, 25(8): 4125-4136.
- [14] HENNESSY D J, REID G R, SMITH F E, et al. Ferene: A new spectrophotometric reagent for iron[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1984, 62(6): 721-724.
- [15] KUATE M, CONDE M A, NCHIMI K N, et al. Characterization and antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of (E)-2-(4-dimethylbenzylidene)-glycylglycine, (Glygly-DAB) a Schiff base derived from 4-dimethylaminobenzaldehyde and glycylglycine[J]. *International Journal of Organic Chemistry*, 2018, 8(3): 298-308.
- [16] MAJESTIC B J, SCHAUER J J, SHAFER M M. Development of a manganese speciation method for atmospheric aerosols in biologically and environmentally relevant fluids[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, 41(10): 925-933.

- [17] CHAPARRO L, FERRER L, LEAL L O, et al. Automatic flow analysis method to determine traces of Mn<sup>2+</sup> in sea and drinking waters by a kinetic catalytic process using LWCC-spectrophotometric detection[J]. *Talanta*, 2016, 148: 583-588.
- [18] KHLYSTOV A, MA Y. An on-line instrument for mobile measurements of the spatial variability of hexavalent and trivalent chromium in urban air[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(40): 8088-8093.
- [19] ARNAUD S H, ANNETTE H. Hexavalent chromium quantification in solution: comparing direct UV-visible spectrometry with 1, 5-diphenylcarbazide colorimetry[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, 21(9): 890-896.
- [20] U. S. Environmental Protection Agency. Collection and analysis of hexavalent chromium in ambient air[EB/OL]. [2020-04-11]. <https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/hexavalent-chromium-paper-06.pdf>, 2007.
- [21] WEYER S, SCHWIETERS J B. High precision iron isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 226(3): 355-368.
- [22] HADIOUI M, MERDZAN V, WILKINSON K J. Detection and characterization of ZnO nanoparticles in surface and waste waters using single particle ICPMS[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(10): 6141-6148.
- [23] HUANG L, YU C H, HOPKE P 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(7): 1939-1949.
- [24] MENG Q, FAN Z, BUCKLEY B, et al. Development and evaluation of a method for hexavalent chromium in ambient air using IC-ICP-MS[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(12): 2021-2027.
- [25] GEORGI J C, SOMMER Y L, WARD C D, et al. Biomonitoring method for the analysis of chromium and cobalt in human whole blood using inductively coupled plasma-kinetic energy discrimination-mass spectrometry (ICP-KED-MS)[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(23): 3464-3476.
- [26] SUDHANSHU K, GOPALA A S, BIGHNARAJ S, et al. Understanding the influence of open-waste burning on urban aerosols using metal tracers and lead isotopic composition[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, 18(9): 2433-2446.
- [27] QI L, CHEN M, GE X, et al. Seasonal variations and sources of 17 aerosol metal elements in Suburban Nanjing, China[J]. *Atmosphere*, 2016, 7(12): 153-174.
- [28] 秦鑫, 张泽锋, 李艳伟, 等. 南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析[J]. *环境科学*, 2016, 37(12): 4467-4474.
- [29] SCHROEDER W H, DOBSON M, KANE D M, et al. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review[J]. *Air Repair*, 1987, 37(11): 1267-1285.
- [30] OGUNDELE L T, OWOADE O K, HOPKE P K, et al. Heavy metals in industrially emitted particulate matter in Ile-Ife, Nigeria[J]. *Environmental Research*, 2017, 156: 320-325.
- [31] BEUKES J P, DU PREEZ S P, VAN ZYL P G, et al. Review of Cr(VI) environmental practices in the chromite mining and smelting industry: Relevance to development of the ring of fire, canada[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165: 874-889.
- [32] 张晓茹, 孔少飞, 银燕, 等. 亚青会期间南京大气PM<sub>2.5</sub>中重金属来源及风险[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(1): 1-11.
- [33] GUO L L, LYU Y L, YANG Y Y. Concentrations and chemical forms of heavy metals in the bulk atmospheric deposition of Beijing, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(35): 27356-27365.
- [34] HAN X, LU X. Spatial distribution, environmental risk and source of heavy metals in street dust from an industrial city in semi-arid area of China[J]. *Archives of Environmental Protection*, 2017, 43(2): 10-19.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)



## Development and evaluation of a method for measurement of chromium in fine particulate matter based on spectrophotometry

DU Wentao<sup>1</sup>, MA Yan<sup>1,2</sup>, SHI Xiaowen<sup>1</sup>, GE Yifeng<sup>1</sup>, ZHENG Jun<sup>1,\*</sup>

1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

2. Reading Academy, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

\*Corresponding author, E-mail: junzheng70@163.com

**Abstract** A new system is developed and evaluated for the measurement of chromium (Cr) content in ambient fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>). In this measurement system, an ambient sample is collected by quartz filters, extracted by acidified solutions, and reacted with 1, 5-diphenylcarbazide (DPC) to form a chelate, which is measured by spectrophotometry using a long-optical liquid waveguide capillary (LWCC) cell and comparing with a standard Cr sample solution. Both laboratory and field experiments demonstrated that this new technique was easy to deploy and had high accuracy. Duplicated calibrations were performed which showed consistent results with  $R^2 > 0.99$ . The system detection limit (LOD) is  $0.13 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , which is determined by three times the standard deviation of Cr levels of a blank sample. Our new method showed good agreement with the well-established inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The total chromium concentration was measured by the new system at the atmospheric observation station of Nanjing University of Information Science and Technology (NUIST), the trend of which agrees with that of PM<sub>2.5</sub>. Results demonstrate that the new system is an accurate, stable, convenient and promising technique for the measurement and analysis of ambient particulate chromium contents.

**Keywords** fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>); Cr; spectrophotometry; quartz filter sampling; transition metal element