



中华人民共和国国家标准

GB/T 23943—2009

无机化工产品中 六价铬含量测定的通用方法 二苯碳酰二肼分光光度法

Inorganic chemicals for industrial use—
General method for the determination of chromium(VI) content—
1,5-Diphenylcarbohydrazide spectrophotometric method

2009-06-02 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



前 言

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:中海油天津化工研究设计院、四川省安县银河建化集团有限公司、天津出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:陆思伟、谢友才、刘绍从、秦龙、吕刚。

本标准首次发布。



无机化工产品中 六价铬含量测定的通用方法 二苯碳酰二肼分光光度法

1 范围

本标准规定了无机化工产品中六价铬含量测定的通用方法——二苯碳酰二肼分光光度法的原理、安全提示、一般规定、试剂、仪器、设备、分析步骤和结果计算。

本标准适用于无机化工产品中微量六价铬离子的测定,六价铬离子(Cr^{6+})在 0.004 mg/L~1.000 mg/L 范围内呈线性关系。试验溶液体积为 50 mL,使用光程长为 3 cm 的比色皿,本方法的最小检出量为 0.2 μg 六价铬,最低检出浓度为 0.004 mg/L;使用光程为 1 cm 的比色皿,测定上限浓度为 1.000 mg/L (不干扰测定的离子参见附录 A)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用试剂及制品的制备

3 原理

在酸性溶液中,六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物,在波长 540 nm 处该络合物的浓度与吸光度符合郎伯-比尔定律,可用于分光光度测定。摩尔吸光系数为 4×10^4 。

4 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作者须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

5 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 规定的三级水。

试验中所需杂质标准溶液、试剂和制品,在没有注明其他要求时均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 之规定制备。

6 试剂

6.1 硫酸溶液:1+1。

6.2 磷酸溶液:1+1。

6.3 氢氧化钠溶液:4 g/L。

6.4 铬标准贮备液:1 mL 溶液含铬(Cr)0.10 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。置于冰箱内保存,有效期一个月。

6.5 铬标准溶液 I:1 mL 溶液含铬(Cr)0.005 mg。

用移液管移取 5 mL 铬标准储备液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

6.6 铬标准溶液 II:1 mL 溶液含铬(Cr)0.001 mg。

用移液管移取 1 mL 铬标准储备液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

6.7 二苯碳酰二肼(DPC)显色剂:20 g/L 丙酮溶液。

称取 2.0 g 二苯碳酰二肼,溶于 100 mL 丙酮中,加 0.2 mL 硫酸,摇匀。此溶液保存在棕色瓶中,4 °C 时,有效期为 7 天。

7 仪器、设备

分光光度计:带有厚度为 1 cm 或 3 cm 比色皿。

8 分析步骤

8.1 称样和试验溶液的制备

称样量和制备试验溶液的方法按有关产品标准中的规定,并调节试验溶液 pH 值约为 8(干扰测定的离子及消除方法参见附录 B)。

8.2 空白试验溶液的制备

制备试验溶液的同时,除不加试验溶液外,以同样试剂、同样用量和同一方法制备空白试验溶液,稀释至同体积。

8.3 工作曲线的绘制

8.3.1 铬标准工作溶液的配制

在每一次测定之前,按照表 1 分别在 5 个 50 mL 容量瓶中分别移入系列铬标准溶液 I 或铬标准溶液 II,配制标准工作溶液,其浓度范围应使待测试验溶液中六价铬的浓度处于工作曲线中段。

表 1 铬标准工作溶液的配制及比色皿光程

试验溶液中预计的铬(Cr ⁶⁺)质量浓度/(mg/L)			
20~100		200~1 000	
铬标准溶液的用量/mL	对应的铬(Cr ⁶⁺)含量/mg	铬标准溶液的用量/mL	对应的铬(Cr ⁶⁺)含量/mg
0	0 ^a	0	0 ^a
1	0.001	2	0.010
2	0.002	4	0.020
3	0.003	6	0.030
4	0.004	8	0.040
5	0.005	10	0.050
比色皿光程/cm			
3		1	
^a 试剂空白溶液。			

8.3.2 吸光度测量

在系列铬标准工作溶液中加水至约 40 mL,加入 0.5 mL 硫酸溶液和 0.5 mL 磷酸溶液,加入 2 mL 二苯碳酰二肼显色剂,用水稀释至刻度,摇匀。放置 5 min~10 min 后,在 540 nm 波长处,选用 1 cm 或 3 cm 的比色皿。以水做参比,测量吸光度。

8.3.3 绘制工作曲线

从每个标准参比液的吸光度值中减去试剂空白溶液的吸光度值,以铬质量为横坐标,吸收值为纵坐标,绘制工作曲线。

8.4 试样测定

用移液管移取适量试验溶液(含六价铬少于 0.05 mg)(8.1)和同样体积空白试验溶液(8.2),以下按 8.3.2,从“加水至约 40 mL,……”开始进行操作,测得其吸收值。从试验溶液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度后,在工作曲线上查出试验溶液中铬的质量。

9 结果计算

六价铬含量以铬(Cr)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times V_1/V} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

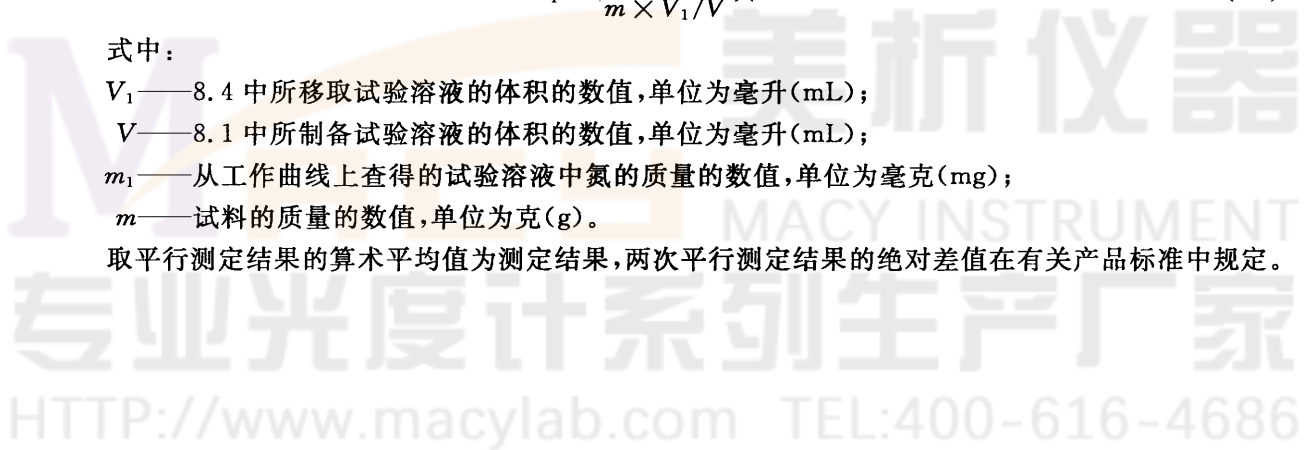
V_1 ——8.4 中所移取试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——8.1 中所制备试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中氮的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值在有关产品标准中规定。



附 录 A
(资料性附录)
不干扰测定的离子

A.1 不干扰测定的含义

“不干扰测定”的含义,是指某种离子在限量之内对铬的测定所引起的误差在 $\pm 5 \mu\text{g}$ 范围之内。

A.2 在所取试液(8.1)中,含有1 000倍数的下列物质时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰:

Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 。

A.3 在所取试液(8.1)中,含有500倍数的 Cl^- 、 Br^- 时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰。

A.4 在所取试液(8.1)中,含有200倍数的下列物质时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰:

Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Mo^{6+} 、 SO_4^{2-} 。

A.5 在所取试液(8.1)中,含有100倍数的 As^{3+} 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰。

A.6 在所取试液(8.1)中,含有30倍数的 NH_4^+ 、25倍数的 Mn^{6+} 、 I^- 时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰。

A.7 在所取试液(8.1)中,含有20倍数的 Bi^{3+} 、10倍数的 Sb^{3+} 时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰。

A.8 在所取试液(8.1)中,含有5倍数的 Al^{3+} 、2倍数的 Fe^{3+} 时,对铬(Cr^{6+})的测定不干扰。

MACY 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

附 录 B
(资料性附录)
干扰及消除

B.1 含铁量大于 1 mg/L 显色后呈黄色,六价钼和汞也和显色剂反应,生成有色化合物,但在本方法的显色酸度下,反应不灵敏,钼和汞的浓度达 200 mg/L 不干扰测定。钒有干扰,其含量高于 4 mg/L 即干扰显色。但钒与显色剂反应后 10 min,可自行褪色。

B.2 试样中含有少量三价铬(试验溶液中三价铬不大于 20 mg)的干扰消除。

取适量样品(含六价铬少于 100 μg)于 150 mL 烧杯中,加水至 50 mL。滴加氢氧化钠溶液(4 g/L),调节溶液 pH 值为 7~8。在不断搅拌下,滴加氢氧化锌共沉淀剂[氢氧化钠溶液(20 g/L)+硫酸锌溶液(80 g/L)等体积混合]至溶液 pH 值为 8~9。将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。用慢速滤纸干过滤(弃去 10 mL~20 mL 初滤液),取适量滤液供测定。

B.3 试样中含有大量三价铬(试验溶液中三价铬大于 20 mg)的干扰消除。

取适量中性试验溶液(含六价铬少于 50 μg),置于 100 mL 分液漏斗中,加水至约 40 mL。加入对甲基苯磺酸 2 mL,加 1 mL 硫酸溶液(1+1)和 4 mL 磷酸溶液(1+1),摇匀。加入二苯碳酰二肼显色剂 1 mL,振荡 2 min,静置显色 3 min。加入 5 mL 异戊醇振荡萃取,静置 20 min 后,取有机相用棉花过滤,用 1 cm 或 3 cm 比色皿,以异戊醇为参比,在 540 nm 处测吸光度。减去空白试验测得的吸光度后,从校准曲线查得六价铬含量。用同法做工作曲线。

B.4 当样品中含有有机物(防结块表面活性剂等)干扰测定时,可用酸性高锰酸钾氧化法破坏有机物后再测定。

取适量中性试验溶液,置于 150 mL 锥形瓶中,加入几粒玻璃珠,加入 0.5 mL 硫酸溶液(1+1)和 0.5 mL 磷酸溶液(1+1),摇匀。加入 2 滴高锰酸钾溶液(40 g/L),如紫红色消退,继续添加高锰酸钾溶液保持紫红色。加热煮沸至溶液体积约剩 20 mL。取下稍冷,用定量中速滤纸过滤,用水洗涤数次,合并滤液和洗液至 50 mL 烧杯中。加入 1 mL 尿素溶液(200 g/L),摇匀。用滴管滴加亚硝酸钠溶液(20 g/L),每加一滴充分摇匀,至高锰酸钾的紫红色刚好褪去。稍停片刻,待溶液内气泡逸尽,转移至 50 mL 容量瓶中,供测定用。

B.5 二价铁、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等还原性物质的消除

取适量中性试验溶液(含六价铬少于 50 μg),置于 50 mL 容量瓶中,加水至约 40 mL。加入 4 mL 二苯碳酰二肼显色剂,混匀。放置 5 min 后,加入 1 mL 硫酸溶液(1+1)和 1 mL 磷酸溶液(1+1),摇匀。5 min~10 min 后,在 540 nm 波长处,用 1 cm 或 3 cm 光程的比色皿,以水做参比,测定吸光度。减去空白试验测得的吸光度后,从校准曲线查得六价铬含量。用同法做工作曲线。

B.6 次氯酸盐等氧化性物质的消除

取适量中性试验溶液(含六价铬少于 50 μg),置于 50 mL 比色管中,加水稀释至约 40 mL,加入 0.5 mL 硫酸溶液(1+1)和 0.5 mL 磷酸溶液(1+1)、1.0 mL 尿素溶液(200 g/L),摇匀。用滴管逐滴加入 1 mL 亚硝酸钠溶液(20 g/L),边加边摇,以除去由过量的亚硝酸钠与尿素反应生成的气泡,待气泡除尽后。将试验溶液转移至 50 mL 容量瓶,以下步骤按 8.3.2 从“加水至约 40 mL,……”开始进行操作,测得其吸收值(免去加硫酸液和磷酸溶液)。



中华人民共和国
国家标准
无机化工产品中
六价铬含量测定的通用方法
二苯碳酰二肼分光光度法

HTTP://www.macylab.com TEL: 010-68523946

GB/T 23943—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字

2009年9月第一版 2009年9月第一次印刷

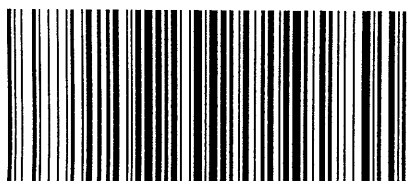
*

书号: 155066·1-38707 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 23943—2009

打印日期: 2009年10月30日