

ICS 13.030.01  
Z 04  
备案号: 55294—2016

# HG

## 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5014—2016

---

### 废弃化学品中铬的测定

Determination of chromium in waste chemicals

2016-07-11 发布

2017-01-01 实施

---

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本标准起草单位：台州必利夫检测科技有限公司、四川省银河化学股份有限公司、河南佰利联化学股份有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、淮安市产品质量监督检验所、中海油天津化工研究设计院、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：周文喜、李先荣、吴彭森、李润生、汤立忠、陈宁、安晓英、廉晓燕、赵楨。

# 废弃化学品中铬的测定

## 1 范围

本标准规定了废弃化学品中总铬的测定、6 价铬的测定。

本标准适用于废弃化学品中铬含量的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 1 部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 2 部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 3 部分：制剂及制品的制备

## 3 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性、毒性，操作时须小心谨慎！必要时，应在通风橱中进行。如溅到皮肤、眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

## 4 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。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

## 5 总铬的测定

### 5.1 硫酸亚铁铵滴定法

#### 5.1.1 方法提要

试样经处理后，在酸性溶液中，以银盐作催化剂，加入过硫酸铵将 3 价铬全部氧化成 6 价铬。加入硫酸锰，判断铬元素是否全部氧化成 6 价铬。加入氯化钠溶液除去锰酸根先于 6 价铬被硫酸亚铁铵还原出现的紫色干扰，在冷却的硫磷混酸介质溶液中，以 *N*-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，测定总铬含量。

HG/T 5014—2016

5.1.2 试剂

- 5.1.2.1 硝酸溶液：1+5。
- 5.1.2.2 氨水溶液：1+1。
- 5.1.2.3 硝酸银溶液：5 g/L。
- 5.1.2.4 硫酸锰溶液：10 g/L。
- 5.1.2.5 过硫酸铵溶液：250 g/L。
- 5.1.2.6 氯化钠溶液：10 g/L。
- 5.1.2.7 硫酸-磷酸混合溶液：将 150 mL 硫酸缓慢加入到 700 mL 水中，冷却后加入 150 mL 磷酸，混匀。
- 5.1.2.8 硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 5.1.2.9 *N*-苯基邻氨基苯甲酸指示液：2 g/L。

称取 0.2 g *N*-苯基邻氨基苯甲酸，溶于 100 mL 0.2 % 碳酸钠溶液中，摇匀，贮于棕色瓶中，低温保存。

5.1.3 分析步骤

用移液管移取一定量参见附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液，置于 500 mL 锥形瓶中。用硝酸溶液或者氨水溶液将溶液 pH 调节至 1~2，加入 20 mL 硫酸-磷酸混合溶液、1 滴~3 滴硝酸银溶液、0.5 mL 硫酸锰溶液、25 mL 过硫酸铵溶液，摇匀，加入几粒玻璃珠。加热至溶液呈紫红色，再煮沸 10 min。取下，稍冷，加入 5 mL 氯化钠溶液，加热微沸 10 min~15 min。取下，迅速冷却，用水洗涤瓶壁并稀释至约 220 mL。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色，加入 5 滴 *N*-苯基邻氨基苯甲酸指示液，继续滴定至溶液由紫红色变为亮绿色，即为终点。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

5.1.4 结果计算

固体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量分数  $w$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式（1）计算：

$$w = \frac{c(V_2 - V_0)M \times 1/3}{mV_1/100 \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；
- $V_2$ ——滴定试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- $V_0$ ——滴定空白试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- $V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- $m$ ——附录 A.1 称取试样的质量的数值，单位为克（g）；
- $M$ ——铬（Cr）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=52.00$ ）；
- 100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

液体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式（2）计算：

$$\rho = \frac{c(V_2 - V_0)M \times 1/3}{VV_1/100 \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；
- $V_2$ ——滴定试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——滴定空白试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V$ ——附录 A.1 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$M$ ——铬（Cr）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=52.00$ ）；

100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 3 %。

## 5.2 二苯碳酰二肼分光光度计法

### 5.2.1 方法提要

试样经处理后，在酸性条件下，3 价铬被高锰酸钾氧化成 6 价铬，6 价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物，用分光光度计，在波长 540 nm 处测定吸光度，用工作曲线法测定总铬含量。

### 5.2.2 试剂

5.2.2.1 硝酸溶液：1+10。

5.2.2.2 硫酸溶液：1+1。

5.2.2.3 磷酸溶液：1+1。

5.2.2.4 氨水溶液：1+9。

5.2.2.5 高锰酸钾溶液：40 g/L。

5.2.2.6 尿素溶液：200 g/L。

5.2.2.7 亚硝酸钠溶液：20 g/L。

5.2.2.8 铬标准储备液：1 mL 溶液含铬（Cr）0.10 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准储备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.2.2.9 铬标准溶液 I：1 mL 溶液含铬（Cr）0.005 mg。

用移液管移取 5 mL 按 5.2.2.8 配制的铬标准储备液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

5.2.2.10 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。

5.2.2.11 二苯碳酰二肼（DPC）显色剂：2 g/L 丙酮溶液。

称取 0.2 g 二苯碳酰二肼，溶于 50 mL 丙酮中，加水稀释至 100 mL，摇匀。此溶液保存在棕色瓶中，4℃时有效期为 7 天。

### 5.2.3 仪器、设备

分光光度计：带有厚度为 1 cm 或 3 cm 的比色皿。

### 5.2.4 试验溶液制备

用移液管移取一定量参见附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液，置于 150 mL 锥形瓶中，用硝酸溶液或者氨水溶液调至 pH 为 7 左右，加入几粒玻璃珠，加入硫酸溶液、磷酸溶液各 0.5 mL，加水至 50 mL，摇匀，滴加高锰酸钾溶液至红色保持不褪，加热煮沸至溶液剩余约 20 mL，冷却，加入 1 mL 尿素溶液，摇匀，滴加亚硝酸钠溶液，边加边充分摇匀，至高锰酸钾的紫红色刚好褪去，全部转移至 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

HG/T 5014—2016

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 工作曲线的绘制

在 6 个 50 mL 容量瓶中按照表 1 规定的体积分别加入铬标准溶液 I 或铬标准溶液 II，加水至约 40 mL，加入 0.5 mL 硫酸溶液、0.5 mL 磷酸溶液、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，用水作参比，测定其吸光度。以铬的质量浓度 (mg/L) 为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

表 1 铬标准工作溶液的配制及比色皿光程

铬标准溶液体积 mL	铬(Cr <sup>6+</sup> )质量浓度 mg/L	比色皿光程 cm	铬标准溶液体积 mL	铬(Cr <sup>6+</sup> )质量浓度 mg/L	比色皿光程 cm
0	0	3	0	0	1
1	0.02		2	0.2	
2	0.04		4	0.4	
3	0.06		6	0.6	
4	0.08		8	0.8	
5	0.10		10	1.0	

5.2.5.2 测定

用移液管移取一定量试验溶液 (5.2.4) (含 6 价铬少于 0.05 mg) 和空白试验溶液，分别置于 50 mL 容量瓶中，加水至约 40 mL，加入 0.5 mL 硫酸溶液、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，用水作参比，测定其吸光度。在工作曲线上查出试验溶液中铬的质量浓度。

5.2.6 结果计算

固体试样中总铬含量以铬 (Cr) 的质量分数  $w$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式 (3) 计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{mV_1/100 \times V_2/V_a} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；
- $\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升 (mg/L)；
- $m$ ——附录 A.1 称取试样的质量的数值，单位为克 (g)；
- $V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- $V_2$ ——测定时移取的试验溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- $V_a$ ——试验溶液制备 (见 5.2.4) 的定容体积的数值，单位为毫升 (mL) ( $V_a=50$ )；
- 50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升 (mL)；
- 100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升 (mL)。

液体试样中总铬含量以铬 (Cr) 的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式 (4) 计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{VV_1/100 \times V_2/V_a} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；  
 $\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；  
 $V$ ——附录 A.1 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $V_2$ ——测定时移取的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
 $V_a$ ——试验溶液制备（见 5.2.4）的定容体积的数值，单位为毫升（mL）（ $V_a=50$ ）；  
50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；  
100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。  
取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10 %。

### 5.3 火焰原子吸收分光光度法

#### 5.3.1 方法提要

试样经处理后导入原子吸收分光光度计，铬离子在火焰原子化系统的高温下还原为基态原子蒸气，从光源辐射出铬的特征波长的电磁辐射（光）通过原子化的样品蒸气时被蒸气中铬的基态原子吸收。在一定测定条件下可测得不同浓度铬含量对应的吸光度，用工作曲线法测定总铬含量。

#### 5.3.2 试剂

5.3.2.1 硝酸溶液：1+99。

5.3.2.2 铬标准溶液：1 mL 溶液含铬（Cr）0.05 mg。

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

5.3.2.3 二级水：符合 GB/T 6682—2008 的规定。

#### 5.3.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计：配有铬（Cr）元素空心阴极灯。

#### 5.3.4 分析步骤

##### 5.3.4.1 工作曲线的绘制

在 5 个 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 铬标准溶液，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。

参见附录 B.1，设定原子吸收分光光度计最佳工作条件，测定溶液的吸光度。以铬的质量浓度（mg/L）为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

##### 5.3.4.2 测定

用移液管移取一定量参见附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液，置于 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以水调零，分别测定空白试验溶液和试验溶液的吸光度。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

#### 5.3.5 结果计算

固体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量分数  $\omega$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式（5）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{mV_1/100} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $m$ ——附录 A. 1 称取试样的质量的数值，单位为克（g）；
- $V_1$ ——移取附录 A. 1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 100——附录 A. 1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

液体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式（6）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{VV_1/100} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $V$ ——附录 A. 1 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- $V_1$ ——移取附录 A. 1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 100——附录 A. 1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10 %。

5. 4 石墨炉原子吸收分光光度法

5. 4. 1 方法提要

试样经处理后，其溶液经设定的干燥、灰化、原子化等升温程序使共存基体成分蒸发除去，同时在原子化阶段的高温下铬化合物离解还原为基态原子蒸气，对空心阴极灯发射的特征谱线产生选择性吸收，其吸光度与原子蒸气中待测元素的基态原子数间的关系遵循朗伯-比尔定律，而基态原子数与试样浓度的比例是恒定的。在最佳测定条件下，通过背景扣除，测定铬的吸光度。在一定的测定条件下可测得不同浓度铬含量对应的吸光度，用工作曲线法测定总铬含量。

5. 4. 2 试剂

5. 4. 2. 1 硝酸溶液：1+99。

使用优级纯试剂配制。

5. 4. 2. 2 铬标准溶液 I：1 mL 溶液含铬（Cr）0.01 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

5. 4. 2. 3 铬标准溶液 II：1 mL 溶液含铬（Cr）1  $\mu$ g。

用移液管移取 10 mL 按 5. 4. 2. 2 配制的铬标准溶液 I，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

5. 4. 2. 4 二级水：符合 GB/T 6682—2008 的规定。

5. 4. 3 仪器、设备

石墨炉原子吸收分光光度计，配备辅助设备。



5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 工作曲线的绘制

在 4 个 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 铬标准溶液 II，用硝酸溶液稀释至刻度，混匀。

参见附录 B.2，设定石墨炉原子吸收分光光度计最佳工作条件，测定溶液的吸光度。以铬的质量浓度（μg/L）为横坐标、吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.4.4.2 测定

移取一定量参见附录 A.1 处理得到的试验溶液，置于 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以硝酸溶液调零，测定试验溶液的吸光度。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

5.4.5 结果计算

固体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量分数  $w$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式（7）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 10^{-3} \times 50}{m V_1 / 100} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；
- $\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；
- $m$ ——附录 A.1 称取试样的质量的数值，单位为克（g）；
- $V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

液体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式（8）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 10^{-3} \times 50}{V V_1 / 100} \dots\dots\dots (8)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；
- $\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；
- $V$ ——附录 A.1 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- $V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

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不大于算术平均值的 20 %。

5.5 电感耦合等离子体发射光谱法

5.5.1 方法提要

试样经处理后制成试验溶液，经雾化系统雾化后形成气溶胶，由载气带入等离子体内，在高温和惰性气体中被充分蒸发、原子化、电离和激发，铬元素的原子或离子被激发时电子在原子内不同能级间跃迁，当高能态向低能态跃迁时产生特征辐射，通过确定这种特征辐射的波长及相对强度，用工作

HG/T 5014—2016

曲线法测定总铬含量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 硝酸溶液：1+5。

5.5.2.2 铬标准溶液：1 mL 溶液含铬（Cr）0.01 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

5.5.2.3 二级水：符合 GB/T 6682—2008 的规定。

5.5.3 仪器、设备

电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 工作曲线的绘制

在 4 个 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL 铬标准溶液，用硝酸溶液稀释至刻度，混匀。

参见附录 B.3，将电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES）调至最佳工作条件，以水调零，测定溶液的光谱强度。以铬标准溶液的质量浓度（mg/L）为横坐标、光谱强度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.5.4.2 测定

移取一定量参见附录 A.1 处理得到的试验溶液，置于 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。按照工作曲线绘制时的仪器工作条件，以硝酸溶液调零，测定试验溶液的光谱强度。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

5.5.5 结果计算

固体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量分数  $w$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式（9）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{mV_1/100} \dots\dots\dots (9)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从标准曲线查出的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $\rho_0$ ——从标准曲线查出的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $m$ ——附录 A.1 称取试样的质量的数值，单位为克（g）；
- $V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；
- 100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

液体试样中总铬含量以铬（Cr）的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式（10）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{VV_1/100} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- $\rho_1$ ——从标准曲线查出的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；
- $\rho_0$ ——从标准曲线查出的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——附录 A.1 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——移取附录 A.1 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；

100——附录 A.1 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

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不大于算术平均值的 20 %。

## 6 6 价格的测定

### 6.1 硫酸亚铁铵滴定法

#### 6.1.1 方法提要

在试样溶液中，加入硫磷混酸消除 3 价铁的干扰，以 *N*-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液由紫色变为亮绿色即为终点。根据硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗量，计算出试样中 6 价格的含量。

#### 6.1.2 试剂

6.1.2.1 硫酸溶液：1+9。

6.1.2.2 硫酸溶液：1+3。

6.1.2.3 磷酸溶液：1+1。

6.1.2.4 氢氧化钠溶液：4 g/L。

6.1.2.5 硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.1.2.6 *N*-苯基邻氨基苯甲酸指示液：0.2 %。

称取 0.2 g *N*-苯基邻氨基苯甲酸，溶于 100 mL 0.2 % 碳酸钠溶液中，摇匀，贮于棕色瓶中，低温保存。

#### 6.1.3 分析步骤

用移液管移取一定量参见附录 A.2 对样品进行处理后的试验溶液，置于 150 mL 锥形瓶中。用硫酸溶液（6.1.2.1）或者氢氧化钠溶液将溶液 pH 调节至 7 左右，加水至 50 mL。加入 5 mL 硫酸溶液（6.1.2.2）、1 mL 磷酸溶液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色，加入 5 滴 *N*-苯基邻氨基苯甲酸指示液，继续滴定至溶液由紫红色变为亮绿色，即为终点。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

#### 6.1.4 结果计算

固体试样中 6 价格含量以铬（Cr）的质量分数  $w$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式（11）计算：

$$w = \frac{c(V_2 - V_0)M \times 1/3}{mV_1/1\,000 \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：

$c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_2$ ——滴定试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——滴定空白试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——移取附录 A.2 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$m$ ——附录 A.2 称取试样的质量的数值，单位为克 (g)；

$M$ ——铬 (Cr) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ( $M=52.00$ )；

1 000——附录 A.2 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升 (mL)。

液体试样中 6 价铬含量以铬 (Cr) 的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式 (12) 计算：

$$\rho = \frac{c(V_2 - V_0)M \times 1/3}{VV_1/1\,000 \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中：

$c$ ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

$V_2$ ——滴定试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$V_0$ ——滴定空白试验溶液消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$V$ ——附录 A.2 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$V_1$ ——移取附录 A.2 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

$M$ ——铬 (Cr) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ( $M=52.00$ )；

1 000——附录 A.2 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升 (mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 3 %。

## 6.2 二苯碳酰二肼分光光度法

### 6.2.1 方法提要

在酸性溶液中，6 价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物，用分光光度计，在波长 540 nm 处测定吸光度，用工作曲线法测定总铬含量。

### 6.2.2 试剂

6.2.2.1 硫酸溶液：1+1。

6.2.2.2 磷酸溶液：1+1。

6.2.2.3 氢氧化钠溶液：4 g/L。

6.2.2.4 铬标准储备液：1 mL 溶液含铬 (Cr) 0.10 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准贮备溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。置于冰箱内保存，有效期为 1 个月。

6.2.2.5 铬标准溶液 I：1 mL 溶液含铬 (Cr) 0.005 mg。

用移液管移取 5 mL 按 6.2.2.4 配制的铬标准储备液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

6.2.2.6 铬标准溶液 II：1 mL 溶液含铬 (Cr) 0.001 mg。

用移液管移取 1 mL 按 6.2.2.4 配制的铬标准储备液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

6.2.2.7 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，加入 0.2 mL 硫酸，摇匀。此溶液保存在棕色瓶中，4℃时有效期为 7 天。

### 6.2.3 仪器、设备

见 5.2.3。

## 6.2.4 分析步骤

### 6.2.4.1 工作曲线的绘制

见 5.2.5.1。

### 6.2.4.2 测定

用移液管移取一定量参见附录 A.2 处理后的试验溶液（含 6 价铬少于 0.05 mg）和空白试验溶液，分别置于 50 mL 容量瓶中，加水至约 40 mL，加入 0.5 mL 硫酸溶液、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，用水作参比，测定吸光度，在工作曲线上查出试验溶液中 6 价铬的质量浓度。

## 6.2.5 结果计算

固体试样中 6 价铬含量以铬（Cr）的质量分数  $w$  计，数值以 mg/kg 表示，按公式（13）计算：

$$w = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{m V_1 / 1\,000} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中 6 价铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中 6 价铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$m$ ——附录 A.2 称取试样的质量的数值，单位为克（g）；

$V_1$ ——移取附录 A.2 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；

1 000——附录 A.2 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

液体试样中 6 价铬含量以铬（Cr）的质量浓度  $\rho$  计，数值以 mg/L 表示，按公式（14）计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V V_1 / 1\,000} \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$\rho_1$ ——从工作曲线上查得的试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铬的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——附录 A.2 移取液体试样的体积的数值，单位为毫升（mL）；

$V_1$ ——移取附录 A.2 对样品进行处理后的试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

50——测定时使用容量瓶的体积的数值，单位为毫升（mL）；

1 000——附录 A.2 对样品进行处理后的定容体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10 %。

附录 A  
(资料性附录)  
样品处理

A.1 废弃化学品中总铬测定的样品处理

A.1.1 试剂

- A.1.1.1 盐酸。
- A.1.1.2 硝酸。
- A.1.1.3 氢氟酸。
- A.1.1.4 高氯酸。
- A.1.1.5 过氧化氢 (30 % )。
- A.1.1.6 过氧化钠 (干粉)。
- A.1.1.7 硝酸溶液: 1+1。
- A.1.1.8 硝酸溶液: 1+99。
- A.1.1.9 盐酸溶液: 1+1。

A.1.2 仪器、设备

- A.1.2.1 微波消解仪。
- A.1.2.2 电热板。
- A.1.2.3 高温炉: 温度能控制在  $700\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

A.1.3 样品处理

A.1.3.1 固体样品

A.1.3.1.1 常压酸消解法一

称取有代表性的烘干后试样约 0.5 g, 精确至 0.000 2 g。置于聚四氟乙烯坩埚中, 用少许水润湿, 加入 10 mL 盐酸, 置于可控温的电热板上, 低温加热溶解, 蒸发至约剩 3 mL。取下, 稍冷, 加入 5 mL 硝酸, 继续加热至近黏稠状。加入 5 mL 氢氟酸, 加热分解二氧化硅及胶态硅酸盐。最后加入 3 mL 高氯酸, 加热至白烟冒尽。取下, 稍冷, 用水冲洗坩埚内壁, 并加入 3 mL 硝酸溶液 (A.1.1.7), 温热溶解残渣。冷却, 过滤, 用水分次冲洗坩埚 (冲洗次数不少于 3 次), 滤液及洗涤液收集于 100 mL 塑料容量瓶中, 用硝酸溶液 (A.1.1.8) 稀释至刻度, 摇匀。

A.1.3.1.2 常压酸消解法二

称取有代表性的烘干后试样约 0.5 g, 精确至 0.000 2 g。置于 50 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸溶液 (A.1.1.7), 盖上表面皿, 置于可控温的电热板上, 加热至近沸, 保持近沸状态 10 min~15 min。取下, 冷却, 加入 5 mL 硝酸, 盖上表面皿, 保持近沸状态 30 min, 如有棕色烟, 重复这一步骤 (每次加入 5 mL 硝酸), 直到样品不再有棕色烟产生。将溶液在近沸状态下蒸发至约 5 mL。冷却, 加入 2 mL 水和 3 mL 过氧化氢 (30 %), 盖上表面皿, 加热直至无大量气泡产生, 继续加热使溶液蒸发至

约 5 mL。向该溶液中加入 10 mL 盐酸，盖上表面皿，保持近沸状态 15 min（如有棕色烟，重复此步骤至不再有棕色烟产生）。冷却，过滤，洗涤（洗涤次数不少于 3 次），滤液及洗涤液收集于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（A.1.1.8）稀释至刻度，摇匀。

注：此消解法不适用于硅酸盐基体和复杂基体的样品消解。

#### A.1.3.1.3 常压碱消解法

称取有代表性的烘干后试样 0.5 g，精确至 0.000 2 g。置于坩埚中（可选刚玉坩埚），用过氧化钠（干粉）作熔剂，在高温炉中缓慢加热升温至 700 °C，保持加热 20 min 左右。然后将样品取出，冷却 5 min，放入 250 mL 烧杯中，加入 50 mL 盐酸溶液，在电炉上加热溶解。再用水清洗坩埚 3 次以上，并将清洗液并入烧杯中。将溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

#### A.1.3.1.4 微波消解法

称取有代表性的烘干后试样 0.2 g，精确至 0.000 2 g。置于微波消解罐中，用少量水润湿，加入 6 mL 硝酸，反应 30 min。加入 2 mL 氢氟酸，在罐口放一片安全膜，盖上罐盖，放入微波消解仪中，按照选定的工作条件进行消解（程序升温至 180 °C，保持此温度 10 min）。消解完毕后，让罐冷却 5 min。取出罐体，将溶液全部转移至 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 2 mL 高氯酸，置于电热板上，加热至白烟冒尽、内容物呈黏稠状。加入 3 mL 盐酸溶液，温热溶解。用水分次洗涤，全部转移至 100 mL 容量瓶中，冷却后定容至标线，摇匀。

注：微波消解的程序设置可根据具体样品情况和仪器条件选择。

#### A.1.3.2 液体样品

准确移取一定量的液体试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸，盖上表面皿，加热至剩 5 mL 左右。再加入 5 mL 硝酸，继续加热至近干。加入 5.5 mL 高氯酸，加热至白烟冒尽。冷却，加水溶解。过滤，用水分次冲洗烧杯壁及表面皿（洗涤次数不少于 3 次），滤液及洗涤液收集于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（A.1.1.8）稀释至刻度，摇匀。

### A.2 废弃化学品中 6 价铬测定的样品处理

#### A.2.1 仪器、设备

A.2.1.1 混合容器：容积为 2 L 的带密封塞的高密度聚乙烯瓶。

A.2.1.2 振荡器：往复式水平振荡器。

A.2.1.3 玻璃砂坩埚：孔径 5 μm~10 μm。

#### A.2.2 样品处理

##### A.2.2.1 固体样品

称取一定量有代表性的烘干后试样，精确至 0.000 2 g。置于混合容器中，加入 500 mL 水。将混合容器垂直固定在振荡器上，调节振荡频率为 110 次/min±10 次/min，振幅为 40 mm，在室温下振荡 8 h，然后静置 16 h。用玻璃砂坩埚过滤至 1 L 容量瓶中，充分洗涤，用水稀释至刻度，摇匀。

##### A.2.2.2 液体样品

准确移取一定量的液体试样，置于 500 mL 烧杯中，加入适量水，混匀。用玻璃砂坩埚过滤至 1 L 容量瓶中，充分洗涤，用水稀释至刻度，摇匀。

附 录 B  
(资料性附录)  
仪器参考工作条件

B.1 火焰原子吸收分光光度法仪器参数

仪器参考的工作条件见表 B.1。

表 B.1 仪器参考工作条件

元素	测定波长/nm	狭缝宽度/nm	火焰类型	次灵敏线/nm	燃烧器高度/nm
Cr	357.9	0.7	空气-乙炔	359.0; 360.5	10 (使空心阴极灯光斑通过亮蓝色部分)

B.2 石墨炉原子吸收光谱法仪器参数

仪器参考的工作参数见表 B.2。

表 B.2 仪器参考工作参数

波长/nm	357.9	狭缝/nm	0.4
进样量/ $\mu$ L	20	氩气流速/(mL/min)	300
干燥温度/ $^{\circ}$ C	80~120	灰化温度/ $^{\circ}$ C	1 100 (保持 20 s)
原子化温度/ $^{\circ}$ C	2 500 (保持 4 s)	消除温度/ $^{\circ}$ C	2 700 (保持 30 s)

B.3 电感耦合等离子体发射光谱仪仪器参数

B.3.1 仪器参考工作条件

功率：0.8 kW~1.6 kW；冷却气流量：12 L/min~18 L/min；载气流量：0.6 L/min~1 L/min；辅助气流量：0 L/min~1 L/min；进样速率：0.6 mL/min~2 mL/min；观测高度：14 mm~18 mm。

B.3.2 参考分析波长及检出下限

用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铬元素时的分析波长及检出下限参见表 B.3（不同型号的仪器工作条件可根据实际使用情况而定）。

表 B.3 元素参考分析波长及检出下限

元素	可选用分析波长/nm	检出下限/( $\mu$ g/L)
Cr	267.716	4.0