

固体废物 六价铬的测定

硫酸亚铁铵滴定法

Solid Waste-Determination Of Chromium(VI)-
Titrimetric Method

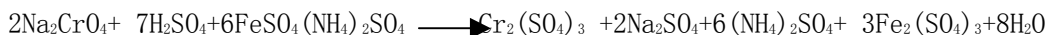
1 主题内容与适用范围

- 1.1 本标准规定了测定固体废物浸出液中六价铬的硫酸亚铁铵滴定法。
- 1.2 本标准适用于固体废物浸出液中六价铬的测定。方法也可用于测定水和废水中的六价铬。
- 1.2.1 方法的定量下限；1mg / L。
- 1.2.2 干扰

钒对测定有干扰，除钒渣浸出液外一般浸出液中钒的含量不会影响测定。三价铁干扰测定，当三价铁的浓度(mg/L)为六价铬的 175 倍时，可引入 2.8%的相对误差。

2 原理

在硫酸和磷酸介质中消除三价铁的干扰，以 N-一苯基代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵滴定，使六价铬还原成三价铬；过量的硫酸亚铁铵与指示剂反应，溶液呈黄绿色为终点。根据硫酸亚铁铵标准溶液的用量计算出固体废物浸出液中的六价铬含量。反应方程式如下：



3 试剂

除非另有说明，均使用符合国家标准或专业标准的试剂，去离子水或同等纯度的水。

- 3.1 硫酸 1 + 3。
- 3.2 硫酸 1 + 9。
- 3.3 磷酸 1 + 1。
- 3.4 N-一苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(简称铬指示剂 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$) 0.2%：称取铬指示剂 0.2 g，溶于 100 ml 0.2%碳酸钠溶液中，摇匀，贮于棕色瓶中，在低温下保存。
- 3.5 六价铬标准溶液(0.4mg/ml)：称取于 120℃干燥 2h 的重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，优级) 1.1316g，用蒸馏水溶解后转移到 1000 ml 容量瓶中；用蒸馏水稀释至标线；摇匀。
- 3.6 硫酸亚铁铵标准溶液：称取分析纯硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 25 g 溶于 1000 ml 硫酸(3.2)溶液中，过滤，用下述方法进行标定。

吸取 10.00 ml 六价铬的标准溶液(3.5)，置于 150 ml 三角瓶中，加入 50 ml 水，加入硫酸溶液(3.1) 5ml 及 5 滴 N-一苯基代邻氨基苯甲酸(3.4)，用硫酸亚铁铵溶液(3.6)滴定至溶液由紫红色变为黄绿色即为终点。硫酸亚铁铵溶液对六价铬的滴定度计算如下：

$$T = \frac{10.00 \times 0.40}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中： T ——1.00 毫升硫酸亚铁铵溶液相当于六价铬的毫克数；
V ——硫酸亚铁铵溶液的消耗量，ml；

0.40——每毫升重铬酸钾溶液(3.5)含六价铬的毫克数。

注：硫酸亚铁铵溶液不稳定，使用前需要重新进行标定。

4 仪器

- 4.1 移液管：5 ml，10 ml。
- 4.2 三角瓶：150 ml，250 ml。
- 4.3 滴定管(分刻度 0.1 ml)：25 ml。

5 样品的保存

浸出液应置于内表面光洁的聚乙烯或者硬质玻璃瓶中，加入氢氧化钠调节 pH7~9，并尽快分析。如果样品在 24 h 内不能进行分析，就应取等份样品，并加入已知量的 Cr(VI)，均在 4℃下贮存。并在分析浸出液的同时，也要分析曾加入已知量的 Cr(VI)浸出液样品，以便确定样品在贮存期间 Cr(VI)是否有变化。如果其浓度没有变化，贮存的浸出液才可以用于分析 Cr(VI)的含量。

6 测定

- 6.1 取适量浸出液于 150 ml 三角瓶中，用稀的硫酸或者碱调至中性，加水至 50 ml。
- 6.2 另取 1 支 150 ml 三角瓶，加入 50 ml 水供空白试验用。
- 6.3 向上述三角瓶中各加入硫酸(3.1)5 ml，磷酸(3.3) 1 ml 及 5 滴 N-苯基代邻氨基苯甲酸指示剂(3.4)，用硫酸亚铁铵标准溶液(3.6)滴定至溶液由紫红色变为黄绿色即为终点。记录下标准溶液的用量。并从试液的标准滴定溶液的用量中扣除空白试验的用量。

7 结果的表示

浸出液中六价铬浓度 C 按下式计算：

$$C(\text{mg/L}) = \frac{T \times V_1}{V \times 1000} \dots\dots\dots(2)$$

式中：T —— 硫酸亚铁铵的滴定度, mg/ml；
V₁ —— 滴定消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的量, ml
V —— 试验吸取的浸出液体积, ml。

8 精密度和准确度

室内对六价铬浓度为 185.6 mg / L 的铬渣浸出液，6 次平行测定的相对标准偏差为 0.3 %；铬的含量为 1855.7 μg 的浸出液样品，加入 1000 μg 铬，6 次加标的回收率为 99.0%—100.8%。

附 录 A 注 意 事 项 (参考件)

- A1 不能用含 Cr₂O₇²⁻的溶液洗涤器皿。
- A2 铬指示剂具有还原性不宜多加，宜配成较稀的溶液使用，并在大部分六价铬被滴定后(溶液变为淡黄色)再加，而且每份的用量大致一样。

A3 钒干扰测定，当样品含钒，则测定结果为铬钒总量。换算系数 1%钒相当于 0.34%铬，应从测定结果中扣除钒的含量。

注：浸出液的制备方法，参见 GB / T15555. 1 — 1995《固体废物 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》中的附录 B。

附加说明：

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人王素芳、芮葵生、苏华青、邢书才。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。