ICS 83.080.01
G 31

中华人民共和国国家标准

GB/T 38287—2019

塑料材料中六价铬含量的测定

Determination of hexavalent chromium in plastic materials

2019-12-10 发布　　2020-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　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。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准起草单位:北京市理化分析测试中心、中华人民共和国青岛大港海关、广州特种承压设备检测研究院、青岛市产品质量监督检验研究院、青岛中新华美塑料有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、海南出入境检验检疫局检验检疫技术中心。

本标准主要起草人:高峡、高建国、李茂东、杨立华、曹沛、刘力荣、庞道标、胡光辉、徐聪、宋晓云、黄国家、王晓滨、王越。

塑料材料中六价铬含量的测定

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了二苯碳酰二肼分光光度法和液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定塑料材料中六价铬[Cr(VI)]含量的方法。

本标准适用于各类塑料原料及制品中六价铬含量的测定。

注：二苯碳酰二肼分光光度法：铁元素含量约50倍于六价铬时产生黄色干扰测定；钒元素含量约10倍于六价铬时产生颜色干扰，但钒与试剂所显色于10 min后全部消失；含量200 mg/L以上的钼和汞干扰六价铬的测定。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 方法

3.1 方法A：二苯碳酰二肼分光光度法

3.1.1 原理

将样品粉碎，称取一定量样品粉末，采用搅拌浸提或微波萃取法，使用碱性浸提液将试样中六价铬化合物浸提出来，浸出液中的六价铬在酸性溶液中与二苯碳酰二肼反应生成紫红色络合物，在波长540 nm处进行吸光度测定，吸收值在一定浓度范围内与六价铬含量成正比，与标准系列比较定量。

3.1.2 试剂

除非另有说明，所用水应符合GB/T 6682规定的一级水的要求。

3.1.2.1 硫酸(H_2SO_4)：优级纯。

3.1.2.2 氢氧化钠(NaOH)：分析纯。

3.1.2.3 无水碳酸钠(Na_2CO_3)：分析纯。

3.1.2.4 无水氯化镁($MgCl_2$)：分析纯。

3.1.2.5 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)：分析纯。

3.1.2.6 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)：分析纯。

3.1.2.7 聚乙二醇辛基苯基醚($C_{34}H_{62}O_{11}$)：分析纯。

3.1.2.8 二苯碳酰二肼($C_{13}H_{14}N_4O$)：分析纯。

3.1.2.9 丙酮(C_3H_6O)：分析纯。

3.1.2.10 硫酸溶液(1+7):量取 10 mL 硫酸,缓慢加入 70 mL 水中,摇匀,并冷却至室温。

3.1.2.11 浸提液:称取 20.0 g 氢氧化钠和 30.0 g 无水碳酸钠,用水溶解后移至 1 000 mL 容量瓶中并定容至刻度,摇匀,转移至聚乙烯塑料瓶中,可保存 1 个月。

3.1.2.12 缓冲液:称取 87.09 g 磷酸氢二钾和 68.04 g 磷酸二氢钾,用水溶解后移至 1 000 mL 容量瓶中并定容至刻度,此缓冲液 pH=7。

3.1.2.13 二苯碳酰二肼丙酮溶液(显色剂):称取 0.5 g 二苯碳酰二肼溶于 100 mL 丙酮中,保存在棕色瓶中,在 4 ℃冰箱中可保存半月,溶液变深时不能再用。

3.1.2.14 六价铬标准储备液(100 mg/L 或其他浓度):采用经国家认证并授予标准物质证书的一定浓度的单元素或多元素标准储备液。也可按照 GB/T 602 制备所需标准溶液。准确称取于 120 ℃下烘干 2 h 后的重铬酸钾 0.141 4 g,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液六价铬浓度为 100 mg/L。

3.1.3 仪器和设备

3.1.3.1 紫外-可见外分光光度计。

3.1.3.2 恒温震荡水浴锅:控温精度±1 ℃。

3.1.3.3 微波萃取仪:配有聚四氟乙烯萃取罐或其他合适的萃取罐。

3.1.3.4 pH 计:分辨率为 0.01 pH。

3.1.3.5 分析天平:精度为 0.000 1 g。

3.1.3.6 不锈钢底筛的粗磨机或切割机。

3.1.3.7 离心研磨器或球磨仪。

3.1.3.8 比色管或烧杯。

3.1.3.9 所有器皿及萃取罐不能用铬酸洗涤液浸泡。必要时,所用玻璃器皿及萃取罐可在稀硝酸中浸泡 12 h 以上,再用水冲洗干净后使用。

3.1.4 分析步骤

3.1.4.1 样品粉碎

样品经粉碎处理,获得粒径小于 250 μm 的塑料样品粉末。塑料材质的差异将导致最终可获得的最小粉末粒径不同,尽可能减小塑料材料的粒径可加速样品浸提或萃取。粉碎后粒径仍然较大的样品也可通过延长浸提或萃取时间等方式促使目标物提取完全。可根据实验室条件选用以下样品粉碎方法:

a) 手工剪切:

手工剪切适用于粗剪和制备需要进一步粉碎的样品。

b) 粗磨/碾碎:

采用粗磨机或切割机等。粗磨/碾碎适用于将样品的直径减小至大约 0.1 mm。

c) 细磨/碾碎:

采用离心研磨器或球磨仪等。细磨/碾碎适用于制备粒径小于 250 μm 的塑料样品粉末。

3.1.4.2 试样的浸提和显色

3.1.4.2.1 碱液搅拌浸提

准确称量 2.5 g(精确到 0.000 1 g)样品,置于锥形瓶中,加入 50 mL 浸提液、0.5 mL 缓冲液、2 滴聚乙二醇辛基苯基醚、约 400 mg 的无水氯化镁,充分摇匀,塑料膜覆盖。在搅拌情况下升温至 90 ℃～95 ℃,保持搅拌 1 h,使六价铬提取完全。在搅拌的情况下冷却至室温,用滤纸或微孔滤膜过滤提取液,再用

水洗涤锥形瓶和样品滤渣，滤液和洗涤液收集到烧杯中。滴加硫酸溶液(1+7)至 pH 值到 7.5±0.5。如果此时出现絮状沉淀，再次用滤纸或微孔滤膜过滤，留取滤液。提取液转移至 100 mL 容量瓶中，用蒸馏水定容混匀后待测。

3.1.4.2.2 微波萃取

精确称量 2.5 g(精确到 0.000 1 g)样品，置于萃取管中，加入 50 mL 提取液、0.5 mL 缓冲液、2 滴聚乙二醇辛基苯基醚、约 400 mg 的无水氯化镁，充分摇匀。将萃取管封闭并按照微波萃取程序(参见表 1)进行萃取。

表 1 微波萃取参考温度控制程序

步骤	时间 min	温度 ℃
升温 1	4	95
恒温 2	45	95
降温 3	—	—

针对颗粒较大萃取困难的特殊塑料材料，可重复微波萃取程序或延长萃取时间，直至目标物萃取完全。

萃取罐冷却至室温后，打开萃取罐，用滤纸或微孔滤膜过滤提取液，再用水洗涤内罐、内盖和样品滤渣 3 次，滤液和洗涤液收集到烧杯中。滴加硫酸溶液(1+7)至 pH 值到 7.5±0.5。如果此时出现絮状沉淀，再次用滤纸或微孔滤膜过滤，留取滤液。提取液转移至 100 mL 容量瓶中，用蒸馏水定容混匀后待测。

3.1.4.2.3 显色反应

定量吸取滤液到比色管或烧杯中，加 2 mL 显色剂，加入一定量的水使溶液体积接近 15 mL，混匀，滴加硫酸溶液(1+7)至 pH 值到 2±0.5，将滤液全部转移至 25 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。静置 5 min 使显色反应完全。

注：酸度、温度和时间对显色反应都有影响。在溶液温度约 15 ℃时颜色最稳定，显色 2 min～3 min 颜色可达最深，且于 5 min～15 min 颜色保持稳定。

3.1.4.3 测定

3.1.4.3.1 标准溶液的制备

六价铬标准中间液(1.00 mg/L)：吸取六价铬标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀。

六价铬标准系列溶液：分别吸取六价铬标准中间液(1.0 mg/L)0.0 mL、0.25 mL、1.25 mL、2.5 mL、5.0 mL、6.25 mL 于烧杯中，加 2 mL 显色剂，加入一定量的水使溶液体积接近 15 mL，混匀，滴加硫酸溶液(1+9)至 pH 值到 2±0.5，用水稀释并定容至 25 mL，摇匀。此六价铬标准系列溶液的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.01 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.25 mg/L。静置 5 min 使显色反应完全。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中六价铬实际含量确定标准使用溶液的浓度和范围，通常情况下至少使用 5 个浓度点(除空白外)。标准溶液应贮存在无铬元素的塑料容器中。六价铬标准使用溶液应现配现用。

3.1.4.3.2 标准曲线的建立

以六价铬标准系列溶液零点作参比，按浓度由低到高的顺序测量标准系列溶液在 540 nm 的吸光度值。以浓度为横坐标，吸光度值为纵坐标，制作标准曲线，相关系数(R^2)不小于 0.998。

3.1.4.3.3 样品的测定

每个样品进行两次平行实验，同时做样品空白实验。

提取液和六价铬标准系列溶液的显色反应要同时进行，显色后的溶液应在添加显色剂后的 15 min 内测定完毕。从标准曲线上计算出提取液中六价铬元素的含量。若测定结果超出标准曲线范围，应稀释后再进行测定或重新建立适合的标准曲线。

3.1.5 结果计算

试样中六价铬含量以 X 表示，按式(1)计算：

$$X=\frac{(\rho_1-\rho_0)\times V\times F}{m} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

X ——被测样品中六价铬的含量，单位为毫克每千克(mg/kg)；

ρ_1 ——待测试液中六价铬的含量，单位为微克每升(μg/L)；

ρ_0 ——空白溶液中六价铬的含量，单位为微克每升(μg/L)；

V ——定容体积，单位为升(L)；

F ——试液的稀释倍数；

m ——取样量，单位为克(g)。

按 GB/T 8170 给出的规则进行数值修约，取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。计算结果保留三位有效数字。

本方法检出限：2.0 mg/kg。

3.2 方法 B：液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

3.2.1 原理

将样品粉碎，称取一定量样品粉末，采用搅拌浸提或微波萃取法，使用碱性浸提液将试样中六价铬化合物浸提出来，浸出液经中和过滤，用液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪进行测定，根据被测元素质荷比进行分离和定性，对于一定的质荷比，其信号强度与试液中待测元素的浓度成正比，用外标法定量。

3.2.2 试剂

3.2.2.1 硝酸(HNO_3)，优级纯。

3.2.2.2 硝酸溶液(1+4)：量取 10 mL 硝酸，加入 40 mL 水中，混匀。

3.2.2.3 四丁基硫酸氢铵：分析纯。

3.2.2.4 甲醇：色谱纯。

3.2.2.5 氨水：分析纯。

3.2.2.6 流动相(2 mmol/L 四丁基硫酸氢铵溶液，含 5 %甲醇，pH=7.0)：称取 0.68 g 四丁基硫酸氢铵，用水溶解，加入 50 mL 甲醇，加入水至近 1 000 mL，用氨水调节 pH 至 7.0，加水定容至 1 000 mL。使用前过 0.45 μm 滤膜并超声处理 10 min。

3.2.2.7 其他试剂见 3.1.2。

3.2.3 仪器和设备

3.2.3.1 液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(LC-ICP-MS),配碰撞反应池。

3.2.3.2 其他仪器和设备见 3.1.3。

3.2.4 分析步骤

3.2.4.1 样品粉碎

同 3.1.4.1。

3.2.4.2 试样的浸提

同 3.1.4.2.1,并滴加硝酸溶液(1+4)至 pH 值到 7.5±0.5。

或同 3.1.4.2.2,并滴加硝酸溶液(1+4)至 pH 值到 7.5±0.5。

3.2.4.3 测定

3.2.4.3.1 仪器工作条件

液相色谱条件:

色谱柱:反相 C18 柱(150 mm×4.6 mm,5 μm),或性能相当者;

进样量:100 μL;

流速:1.5 mL/min;

洗脱模式:等度洗脱。

采用仪器调谐使用液,优化 ICP-MS 仪器工作条件(参见表 2)。

表 2 ICP-MS 仪器参考工作条件

仪器参数	数值	仪器参数	数值
射频功率	1 500 W	雾化器	同心圆或高盐型
等离子体气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍锥或铂锥
载气流量	0.80 L/min	采集模式	跳峰(Spectrum)
辅助气流量	0.40 L/min	测定点数	1～3
氦气流量	4 mL/min	检测方式	自动
雾化室温度	2 ℃	重复次数	2～3

六价铬元素质量数:52,53;分析模式:碰撞反应池。

注:上述仪器参数和工作条件仅供参考,不同型号的仪器可根据厂家推荐值进行优化和设定,选用厂家推荐的调谐液进行调谐。

3.2.4.3.2 校准溶液的制备

六价铬标准中间液(1.00 mg/L):吸取六价铬标准储备液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。

六价铬标准系列溶液:分别吸取六价铬标准中间液(1.0 mg/L)0.0 mL、1.25 mL、2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL、12.5 mL 于 25 mL 容量瓶中,用水稀释并定容至刻度,摇匀。此六价铬标准系列溶液的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L。

可根据仪器的灵敏度、线性范围以及样液中六价铬实际含量确定标准使用溶液的浓度和范围，通常情况下至少使用5个浓度点(除空白外)。标准溶液应贮存在无铬元素的塑料容器中。六价铬标准使用溶液应现配现用。

仪器调谐使用液：依据仪器操作说明要求，取适量仪器调谐储备液，用硝酸溶液(5+95)配制成合适浓度的调谐溶液。

3.2.4.3.3 定性测定

依据峰的保留时间与标准(参见附录A)比较定性，并且利用质量数53的结果协助定性。铬的自然丰度比为$^{52}Cr/^{53}Cr=8.8$，样品中^{52}Cr和^{53}Cr峰面积的比值在7.2～9.7之间，即可判断样品中含有六价铬。

3.2.4.3.4 定量测定

每个样品进行两次平行实验，同时做样品空白实验。

测定试剂空白的质谱信号强度后，按顺序由低浓度到高浓度分别测定混合标准溶液系列中六价铬元素质量数52的峰面积，根据峰面积和对应的元素浓度绘制标准曲线。

分别测定样品空白溶液和试样溶液中六价铬元素质量数52的峰面积(参见附录A)，从标准曲线上计算出六价铬元素的含量。若测定结果超出标准曲线范围，应稀释后再进行测定或重新建立适合的标准曲线。

3.2.5 结果计算

按式(1)计算。

按GB/T 8170给出的规则进行数值修约，取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。当六价铬含量≥1.00 mg/kg时，计算结果保留三位有效数字；当六价铬含量<1.00 mg/kg时，计算结果保留两位有效数字。

本方法检出限：0.10 mg/kg。

4 精密度

在重复性条件下，方法A和方法B获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的20%。

附 录 A
（资料性附录）
参 考 谱 图

A.1 采用反相 C18 柱分析的典型谱图

质量数 52、质量数 53 的六价铬标准溶液谱图分别见图 A.1、图 A.2。

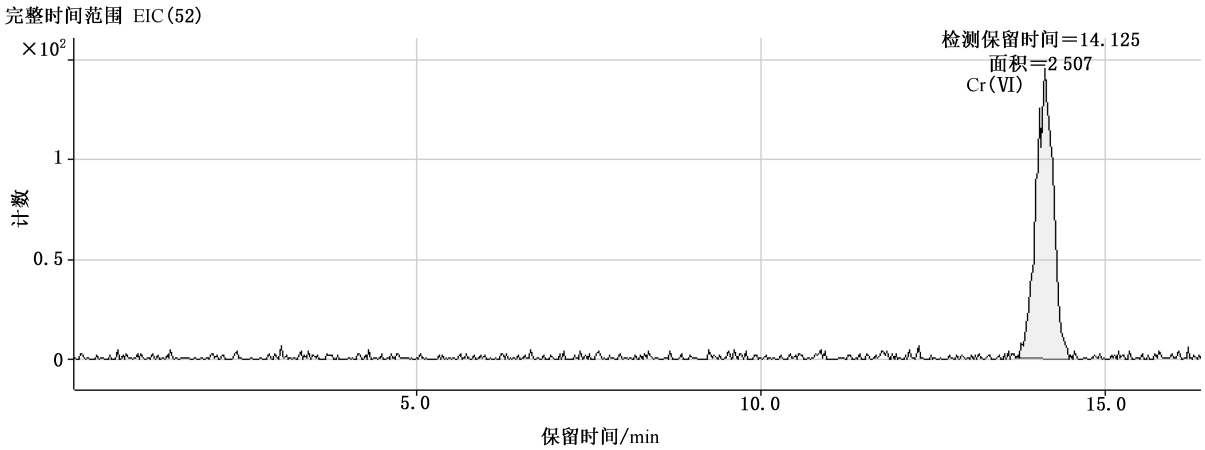

图 A.1 六价铬标准溶液谱图(质量数 52)

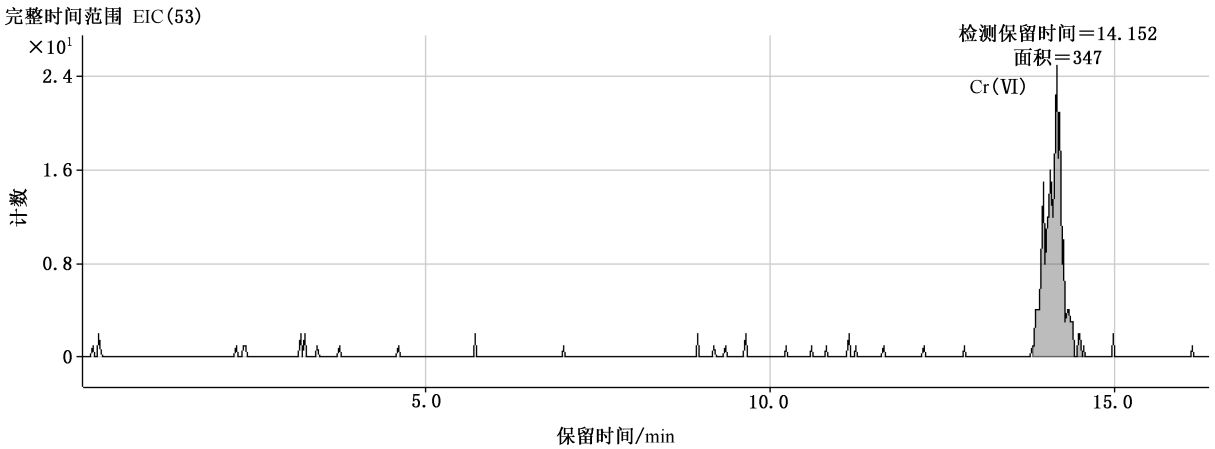

图 A.2 六价铬标准溶液谱图(质量数 53)

A.2 采用离子交换柱分析的典型谱图

质量数 52 的三价铬和六价铬标准溶液谱图分别见图 A.3、图 A.4。

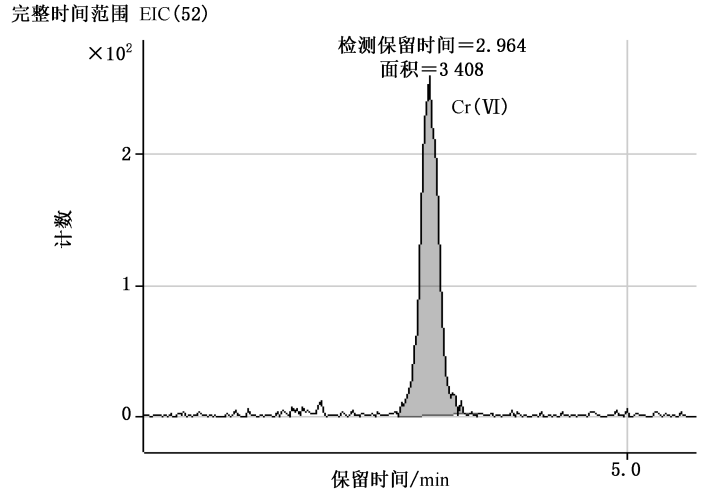

图 A.3　六价铬标准溶液谱图

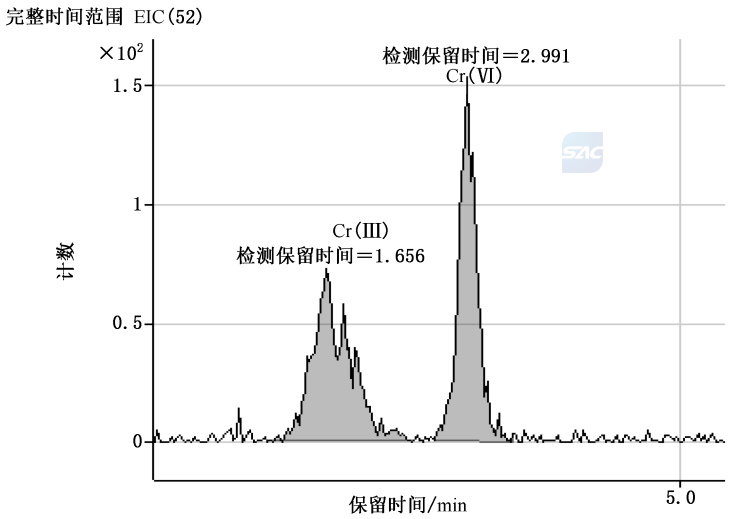

图 A.4　三价铬和六价铬混合标准溶液谱图