

六价铬的测定方法

铬广泛存在于自然环境中,化妆品中铬的污染源主要是原材料及水,但水中铬主要是电镀、冶炼、制革,印染、制药等工业废水污染。铬主要以六价和三价两种价态存在。微量的三价铬对人体是必需的,过多时也和六价铬一样对人体有害。一般六价的毒性比三价铬强 100 倍,更易被人体吸收。化妆品卫生标准规定铬为禁用物质。

铬的测定方法有二苯碳酰二肼比色法及原子吸收分光光度法。含量高时还可用容量法测定。

(一)二苯碳酰二肼分光光度法

1 应用范围

本法适用于各类化妆品中铬的测定,最低检测量为 $0.2 \mu\text{g}$ 。若取 1.0g 样品检测,最低检出浓度为 0.2mg/kg 。

2 原理

化妆品中的三价铬用高锰酸钾氧化为六价铬。过量高锰酸钾用亚硝酸钠分解,剩余的亚硝酸钠被尿素分解。澄清溶液在酸性条件下加二苯碳酰二肼显色,测定铬的含量。

3 试剂

3.1 铬标准贮备液

准确称取 2.828g 在 $105^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h 的重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (优级纯)溶于 200ml 纯水中,加 1.5ml 浓硝酸,用纯水定容至 1000ml,此溶液 1.00ml 相当于 $1.00 \mu\text{g}$ 铬。

3.2 铬标准溶液

取 1.00ml 铬标准贮备液于容量瓶中用纯水稀释至 1000ml 此溶液 1.00ml 相当于 $1.00 \mu\text{g}$ 铬。

3.3 1%二苯碳酰二肼溶液[Diphenylcarbazide, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{CO}$]

取二苯碳酰二肼 1.0g,加丙酮 50ml 使溶解。加水使成 100ml。

3.4 1+1 磷酸溶液。

3.5 20%尿素溶液。

3.6 1+1 硫酸溶液。

3.7 2%亚硝酸钠溶液。

3.8 6%高锰酸钾溶液。

3.9 硝酸:优级纯。

3.10 硝酸:优级纯。

3.11 辛醇。

3.12 过氧酸:优级纯。

3.13 饱和草酸铵。

3.14 1+7 硫酸溶液。

4 仪器

4.1 硬质玻璃消解瓶(管)。

4.2 50ml 比色管。

4.3 瓷坩埚。

4.4 箱形电炉。

4.5 分光光度计。

5 分析步骤

5.1 样品预处理

5.1.1 湿式消解法:准确称取 1.0~2.0g 样品,置于消解瓶中,同时做试剂空白。如为干燥固

体样品，可酌加适量的水，使含水约 75% 以上，加硝酸 10~15ml，混合放置，然后徐徐加热。待激烈反应停止并冷却后，加硫酸 5~7.5ml，再徐徐加热。如消解过程中有大量气泡可加辛醇 2~3 滴。溶液如变为暗色时，再加 2~3ml 硝酸继续加热，至产生三氧化硫白烟而溶液呈现淡黄色或无色时消解完成。若消解不完全可再加少量硝酸及高氯酸 1ml，加热以加速消解，消解液冷却后加 5ml 水及 5ml 草酸铵溶液，加热至生成三氧化硫白烟为止，冷后加水使成 50ml 作为待测溶液，同时做试剂空白。

5.1.2 干湿消解法：准确称取样品 1.0g 置于瓷坩埚中在小火上缓缓加热直至碳化。移入箱形电炉中于 450~500℃ 下灰化 6h 左右，冷却取出。灰化不完全可加硝酸溶液 2~5ml 反复消解直至样液为微黄色或无色，微火浓缩至近干，然后定量转移至 50ml 具塞比色管中，用水定容至刻度，必要时离心沉淀。同时做试剂空白。

5.2 标准曲线

5.2.1 吸取铬标准溶液(3.2)0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00ml，分别置于 150ml 三角瓶中，加纯水至 50ml。

5.2.2 向标准系列中加 0.5ml 1+1 硫酸, 0.5ml 1+1 磷酸及 2~3 滴 6% 高锰酸钾溶液。如紫红色消退则应再加高锰酸钾溶液。各加几粒玻璃珠，加热煮沸，如紫红色消退，需补加高锰酸钾至煮沸后仍需保持紫红色。

5.2.3 冷却后向各瓶中加入 1ml 20% 尿素溶液(1)，然后滴加 2% 亚硝酸钠溶液，每加 1 滴需充分振摇，直到紫红色刚褪去为止。待瓶中不冒气泡后再将溶液转移到 50ml 比色管中，用纯水稀释至刻度。

5.2.4 向比色管各加入 2.5ml 1+7 硫酸, 0.5ml 1% 二苯碳酰二肼, 立即摇匀放置 10min(2) 在波长 540nm 下用 3cm 比色皿以纯水作参比测定吸光度值。绘制标准曲线。

5.3 测定

分别取待测溶液及试剂空白溶液 50ml 于 150ml 三角瓶中，调 pH 为 7.0，按 5.2.2~5.2.4 操作。从标准曲线读取铬的浓度。

6 计算

$$c = (A - A_0) V / m V_1$$

式中：c——化妆品中铬的浓度， $\mu\text{g/g}$ ；

A——从标准曲线上查得样品管中铬的含量， μg ；

A₀——试剂空白管中铬的含量， μg ；

m——样品质量，g；

V——样品总体积，ml；

V₁——测定时所取样液量，ml。

注解

(1) 还原过量的高锰酸钾溶液时，应先加尿素溶液，然后再加亚硝酸钠溶液。

(2) 二苯碳酰二肼与铬反应时温度和放置时间对显色都有影响。15℃ 时颜色最稳定，显色后 2~3min 颜色可达最深，15min 显色稳定，1 小时后有明显褪色。