



中华人民共和国国家标准

GB/T 3914—2008
代替 GB/T 3914—1983

化学试剂 阳极溶出伏安法通则

Chemical reagent—The general rules of anodic stripping voltammetry

2008-05-15 发布

2008-11-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

本标准代替 GB/T 3914—1983《化学试剂——阳极溶出伏安法通则》，与 GB/T 3914—1983 相比主要变化如下：

- 修改了范围(1983 年版的第 1 章,本版的第 1 章)；
- 增加了规范性引用文件(本版的第 2 章)；
- 增加了术语和定义一章的内容(1983 年版的第 2 章,本版的第 3 章)；
- 增加了工作电极的种类及使用方法(1983 年版的 4.2,本版的 6.2、附录 A)；
- 修改了测定条件的选择一章的内容(1983 年版的 6.3,本版的 7.1)；
- 修改了测定方法一章的内容(1983 年版的第 6 章,本版的 7.2)；
- 修改了附录 A 的内容(1983 年版的附录 A,本版的附录 A)；
- 取消了附录 B、附录 C(1983 年版的附录 B、附录 C)。

本标准的附录 A 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化学试剂分会(SAC/TC 63/SC 3)归口。

本标准起草单位：北京化学试剂研究所。

本标准主要起草人：韩宝英、强京林、王玉华。

本标准于 1983 年首次发布。

化学试剂

阳极溶出伏安法通则

1 范围

本标准规定了用阳极溶出伏安法测定化学试剂产品中杂质铅、铜、锌、镉、硒等时,对仪器的要求和测定方法。

本标准适用于化学试剂产品中杂质铅、铜、锌、镉、硒等的测定。

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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(GB/T 602—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002,ISO 6353-1:1982,NEQ)

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

工作电极的基体和膜 working electrode of support and film

工作电极的基体是用具有良好导电性能的惰性材料制成的具有一定形状和一定表面积固体物质,可以把作为工作电极使用的金属以薄膜的形态固定在其一定的表面积上。固定的方法有涂、预电解电镀和同位镀膜等方法。

3.2

同位镀膜法 electro film on equivalent potential

在欲测定的样品溶液中加入一定浓度的作为膜的金属化合物,在测定的预电解时,在基体上形成很薄的膜,此膜作为工作电极把欲测物预电解富集在其上,解脱时从基体上完全回到溶液中。

3.3

支持电解质溶液 supporting electrolyte solution

溶解样品以进行阳极溶出伏安法测定的溶剂。

3.4

预电解 pre-electrolysis

在确定的电位和搅拌条件下,规定一定时间,把部分欲测物电解富集到膜电极上。

3.5

溶出扫描测定 determination of stripping and sweep

在预电解后,停搅拌一定时间,采用电位由负向正,按一定的扫描速率作线性改变电位的测定。此测定是把预电解富集到膜电极上的欲测物溶出,记录其溶出伏安曲线。

3.6

解脱 rest

溶出扫描测定后,为除去残存在膜电极上的欲测物,须加一定电压,在一定时间进行溶出,使膜电极净化,为下一次测定作准备的操作。

同位镀膜法时,解脱是从电极基体上把膜除去。

3.7

非化学计量法 method of non-chemical measurement

前述“3.4”和“3.5”都不是把欲测物质通过定量的电化学反应全部“电解”和“溶出”。只是作了欲测物的“一部分”,通过把此部分与同样操作的标准作比较,计算出欲测物的含量,这类方法称为非化学计量法。

3.8

金属互化物 intermetallic compound

预电解还原到汞膜电极上的两种金属,当其浓度乘积超过其在汞中的溶度积时,即会脱离汞沉出,这种金属间的化合物称为金属互化物。

4 方法原理

化学试剂产品中所含杂质锌、镉、铅、铜、硒等可以在适当的支持电解质溶液中,用膜电极作工作电极,以银-氯化银电极作参比电极,加以适当的预电解电位,经过一定时间的预电解富集,还原到膜电极上。然后,在较短的时间(与预电解富集时间比较)内作反向(指电位向正方向)溶出扫描测定,记录其溶出伏安曲线。根据其溶出峰电位和峰高,用标准加入法定量计算被测物的含量。

5 试剂和材料

本标准除另有规定外,所用标准溶液、制剂及制品,均按 GB/T 602、GB/T 603 的规定制备,实验用水应符合 GB/T 6682 中二级水规格。

用于配制支持电解质溶液和镀膜的试剂宜使用高纯级试剂。氮气应使用高纯氮气。

6 仪器

6.1 仪器性能

电压幅度: $+2\text{ V} \sim -2\text{ V}$;

扫描速率:在速率为 $10\text{ mV/s} \sim 100\text{ mV/s}$ 范围内有四档以上;

灵敏度:在 $10\text{ }\mu\text{A/mV} \sim 0.25\text{ }\mu\text{A/mV}$ 范围内有五档以上;

斜率补偿: $\geq 10\text{ mV}$ (在 1 V 测定);

电压表刻度: $\leq 0.1\text{ V}$;

稳定性:仪器连续使用 4 h ,电压表读数改变不大于 0.03 V 。

6.2 电极

6.2.1 工作电极

工作电极包括银基汞膜电极和玻碳基电极,电极的处理参见附录 A。

6.2.2 参比电极

参比电极为银-氯化银电极,用氯化钾溶液 [$c(\text{KCl}) = 1\text{ mol/L}$] 作盐桥。

6.2.3 对电极

对电极用铂电极或玻碳电极。

6.3 电解池

电解池宜使用石英或聚苯乙烯、聚乙烯材料制作。

6.4 记录仪

用函数记录仪或长图记录仪,其记录笔全行程的时间为 0.5 s 或 1 s。

7 测定

7.1 测定条件的选择

7.1.1 支持电解质溶液

在支持电解质溶液中应有不干扰测定的强电解质,其浓度为 0.1 mol/L;支持电解质溶液的 pH 值应保持恒定,既具有一定的缓冲能力。使用玻碳基电极时应有镀膜用的试剂。

必要时在支持电解质溶液中加入配位试剂,以克服干扰;加入能克服金属互化物干扰的试剂。

7.1.2 采用的电极

在测定产品中的铅、铜、锌、镉杂质时采用汞膜电极作工作电极,测定硒时采用玻碳基金膜电极作工作电极。采用银-氯化银电极作参比电极。

7.1.3 预电解电位及时间

7.1.3.1 预电解电位

7.1.3.1.1 用汞膜电极

所选用的预电解电位不能使支持电解质溶液及样品等发生电解反应。例如用盐酸溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$] 作支持电解质溶液时,其预电解电位应正于 -1.3 V ;用氨-乙酸铵的弱碱性溶液作支持电解质溶液时,预电解电位应正于 -1.7 V 。

所选定的预电解电位应比欲测杂质在该测定条件下的溶出峰电位负 0.2 V 以上。

7.1.3.1.2 用金膜电极

所选定的预电解电位,样品本身不能有电化学反应。测硒时一般用 -0.1 V 。

7.1.3.2 预电解富集时间

预电解富集时间不少于 1 min,不多于 10 min,在测定过程中此值应保持恒定。

7.1.4 扫描电位范围及扫描速率

7.1.4.1 扫描电位范围

扫描电位范围应包括所有欲测物的溶出峰。

使用汞膜电极时的扫描电位范围下限为 -0.05 V 。

使用金膜电极测硒时的扫描电位范围下限为 $+1.3 \text{ V}$ 。

7.1.4.2 扫描速率

扫描速率可选择 $20 \text{ mV/s} \sim 60 \text{ mV/s}$ 间,在测定过程中此值应保持不变。

7.1.5 解脱电位

用银基汞膜和金膜电极时,同 7.1.4.1 的扫描电位范围下限。用玻碳基汞膜电极时为 $+0.5 \text{ V}$ 。

7.1.6 峰高的要求

每次加入标准溶液后形成的峰高比前一次增长 8 mm 以上。

7.2 测定方法

量取规定量的电解质溶液,置于电解池中,通氮气除氧 10 min,在溶液上保持氮气气氛。插入电极,接通电极电源,按规定的预电解电位和搅拌速度,作预电解富集规定的时间。停止搅拌 60 s,按规定的扫描电位范围和扫描速率进行溶出扫描,记录溶出伏安曲线。在规定的电位和搅拌速度下解脱,此记录峰高值为空白值。在此电解液中,按产品标准的规定,分别加入样品及标准溶液(可分三等份三次加入),从“接通电极电源”开始重复上述操作分别测定。必要时做空白试验。

以加入标准溶液的累计量(μg)为横坐标,以相应的峰高减空白峰高(mm)为纵坐标,绘制标准加入法工作曲线图,外推与横坐标的交点 m_x 即为样品中杂质含量,见图 1。

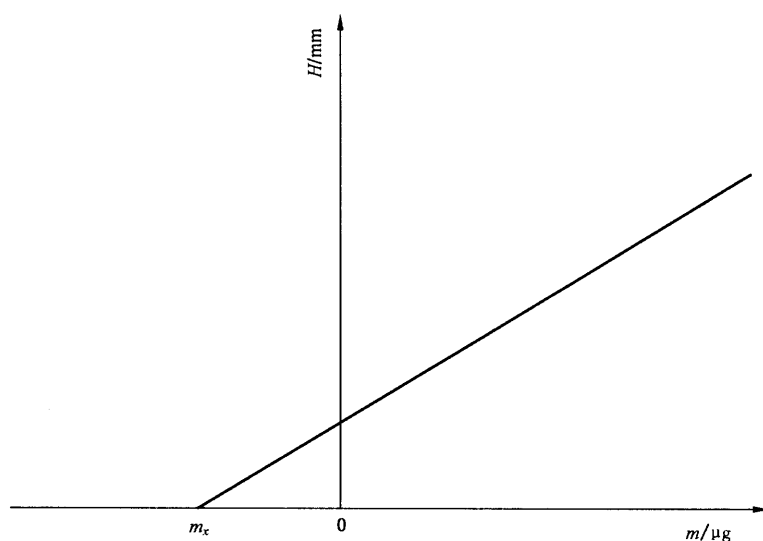


图1 标准加入法工作曲线

7.3 计算

样品中被测杂质的质量分数 w , 数值以%表示, 按式(1)计算:

$$w = \frac{m_x \times 10^{-6}}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_x ——从图中外推得被测杂质质量的数值, 单位为微克(μg);

m_1 ——样品质量的数值, 单位为克(g)。

因加入标准溶液使电解液体积增加, 故应对溶出峰高进行校正。校正后溶出峰的峰高 $H_{\text{校}}$ 以毫米(mm)计, 按式(2)计算:

$$H_{\text{校}} = H \times \frac{V_0 + V_x}{V_0} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

H ——实测溶出峰的峰高, 单位为毫米(mm);

V_0 ——电解液原体积的数值, 单位为毫升(mL);

V_x ——加入标准溶液体积的数值, 单位为毫升(mL)。

8 精密度

8.1 方法的精密度

一般在测定次数不少于 11 次的情况下, 相对标准偏差应不大于 20%。在制定产品标准时, 应符合精密度的要求。

8.2 方法的回收率

要求方法测定的回收率在 80%~120% 范围内。

9 安全事项

9.1 汞膜电极在涂汞、使用和溶解汞的操作中, 注意不要把汞遗漏到实验室。不连续使用汞膜电极时, 应把电极上的汞溶解除净后保存。

实验室要有排风设备。

实验室应定期检测汞在空气中的含量, 要应符合国家规定的标准。

对长期从事此项工作的人员要定期进行体格检验。

9.2 使用高压氮气钢瓶应按高压钢瓶安全操作规定操作。

附 录 A
(资料性附录)
工作电极的处理

A.1 银基汞膜电极

A.1.1 银基

电极的基体为长 10 mm~16 mm,直径为 2 mm 的银圆柱状,采用高纯银经过镀银、渗氢、封闭、净化等处理成灰色的银柱。

A.1.2 涂汞

把银基的底部沾 3 mg~5 mg 的汞,汞自然上升,涂成汞膜。涂好后把电极悬放在水中,备用。

若银基不清洁,汞不能自然上升,这样的电极不能用,需要用硝酸溶液(1+1)把电极上的汞溶解,用水洗涤银基,晾干后再涂。

A.1.3 除去汞膜

把银基汞膜电极放到硝酸溶液(1+1)中浸泡约 30 s,取出,用水洗,晾干。

应注意在稀硝酸中浸泡时间不能长,以免造成银基的溶解。

A.1.4 银基变形

银基使用一段时间后,会因反复除去汞膜而导致银基溶解,使其变细。若已明显变细,应弃之。

A.2 玻碳基汞膜电极

玻碳基电极的基体为长 5 mm,直径为 3 mm 玻碳材质的圆柱状,把其一端抛光成镜面状,作为镀膜的基体。镀膜时要求此镜面状表面的光洁性。

A.2.1 玻碳基的净化

净化已抛光的表面。一般用洁净的滤纸沾水擦,再用水洗,晾干。若效果不理想(指测定时不出溶出峰)可以用下述方法进一步处理。

A.2.1.1 用化学试剂净化

先用氨水溶液(10%)洗,再用乙醇洗,最后用水洗,晾干。

A.2.1.2 电化学处理

在测定条件规定的支持电解质溶液中,用规定的解脱电位,通电 2 min~5 min,取出,用水洗,晾干。

A.2.2 同位镀汞和解脱

将浓度为 1 mg/mL 的氯化汞溶液加到支持电解质溶液中,使其浓度范围为 10 mg/L~40 mg/L。按标准规定的条件作预处理富集镀汞,解脱电位用 +0.5 V。

A.3 玻碳基金膜电极

本标准只规定用同位镀金法。

A.3.1 玻碳基的净化

同 A.2.1。

A.3.2 同位镀金和解脱

将质量浓度为 0.1 mg/mL(以 Au^{3+} 计)的氯化金溶液加到支持电解质溶液中,使其质量浓度为 2 mg/L~8 mg/L。按规定的预电解富集条件镀金;按规定的解脱条件作金的解脱。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化 学 试 剂

阳极溶出伏安法通则

GB/T 3914—2008

*

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 11 千字

2008年8月第一版 2008年8月第一次印刷

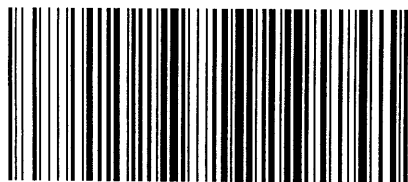
*

书号:155066·1-32759 定价 14.00 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 3914—2008

打印日期:2009年4月14日