

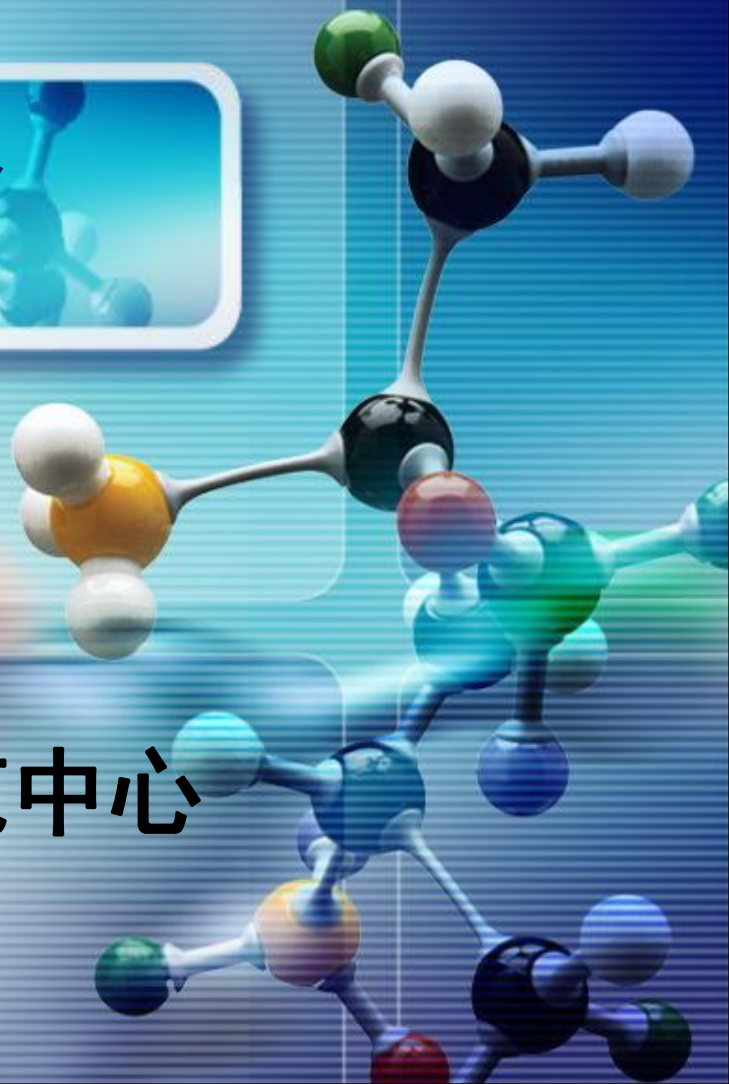


青島科技大學  
Qingdao University of Science & Technology

# 基础化学实验

基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心





# 分析化学实验

## 离子选择性电极 测定水中微量的氟

# 一 实验目的



**了解用氟离子选择电极测定水中微量氟的原理和方法。**



**了解总离子强度调节缓冲溶液的组成和作用。**



**掌握用标准曲线法测定水中微量氟的方法。**



# 实验原理

## 1. 氟离子选择性电极的构造

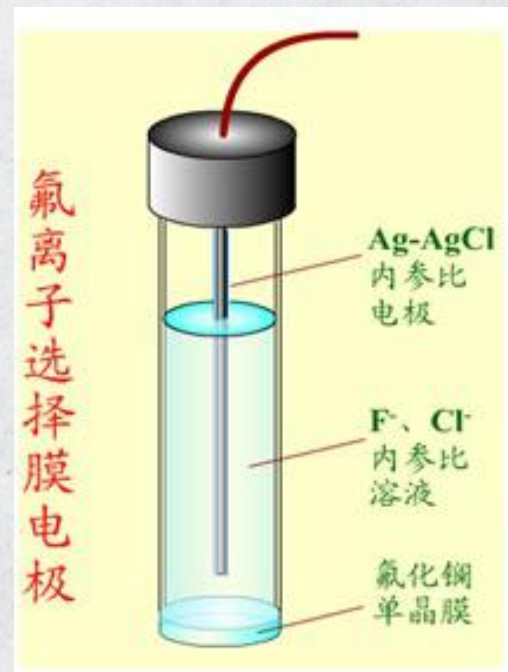
一种**电化学传感器**，将溶液中待测离子的**活度转换成电信号**。

※ **敏感膜**:  $\text{LaF}_3$  单晶膜 (1~2mm)

※ (只允许  $\text{F}^-$  迁移进出晶格空穴)

※ **内参比溶液**:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$  溶液 (  $\text{F}^-$  用来控制膜内表面的电位,  $\text{Cl}^-$  用以固定内参比电极的电位 )

※ **内参比电极**:  $\text{Ag}-\text{AgCl}$  电极



# 实验原理

## 2. 氟离子选择性电极工作原理

测定 $F^-$ 浓度的方法与玻璃电极测定pH的方法相似。

当氟电极插入待测溶液时，其敏感膜对 $F^-$ 产生响应，在膜和溶液间产生一定的膜电位。

$$\varphi_{\text{膜}} = K - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{F^-}$$

在待测溶液中插入氟电极（**指示电极**）和饱和甘汞电极（**参比电极**），组成工作电池：





# 实验原理

## 2. 氟离子选择性电极工作原理



25°C时电池电动势  $E$  为

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{F电极}} - \varphi_{\text{甘汞}} + \Delta\varphi_L = \varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{内参比}} - \varphi_{\text{甘汞}} + \Delta\varphi_L \\ &= K - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{F}^-} + \varphi_{\text{内参比}} - \varphi_{\text{甘汞}} + \Delta\varphi_L \\ &= K' - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{F}^-} = K' - 0.0592 \lg a_{\text{F}^-} \end{aligned}$$

$E \longleftrightarrow \lg a_{\text{F}^-}$

# 实验原理

## 2. 氟离子选择性电极工作原理

在一定条件下， $E$  与  $F^-$  活度的对数值成直线关系：

$$E = K' - 0.0592 \lg a_{F^-}$$

通过测量  $E$  可以测定  $F^-$  的活度。

$K'$ ——包括内外参比电极的电位、液接电位等的常数。

实验中一般测定的是**浓度**，根据

$$a_{F^-} = \gamma \cdot c_{F^-}$$

当溶液的总离子强度不变时，离子的活度系数为一定值，

$$E = K'' - 0.0592 \lg c_{F^-}$$

## 3.总离子强度调节缓冲溶液（TISAB）的组成及作用

TISAB组成： $\text{NaCl} + (\text{HAc-NaAc}) + \text{柠檬酸钠}$

■  $\text{NaCl}$ ：保持相同离子强度；

■  $\text{HAc-NaAc}$ ：控制溶液pH值为5 ~ 8；

酸度过高： $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF} \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$ ；

酸度过低： $\text{LaF}_3$ 薄膜与 $\text{OH}^-$ 离子发生交换作用，



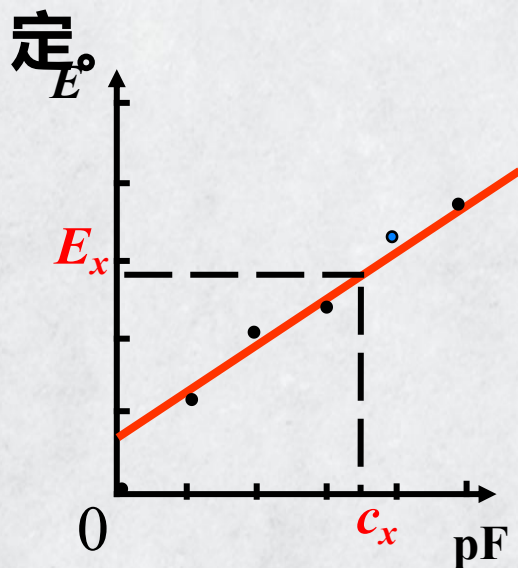
■ **柠檬酸钠**：掩蔽剂，去除能与 $\text{F}^-$ 生成络合物或沉淀的离子（ $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和稀土金属离子等）。

**注意：标准溶液与试样溶液中都需要加入相等的足量的TISAB溶液！**



## 4.标准曲线法

当F<sup>-</sup>离子浓度在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内时， $E$ 与pF（F<sup>-</sup>浓度的负对数）成直线关系，可用标准曲线法进行测定。



在标准曲线上找出  $E_x$  值相应的pF，  
换算出试样中氟离子的总含量。

氟电极测定氟含量的标准曲线

## 实验步骤

### 1. 氟电极的准备

- 用去离子水将电极洗至**空白值 +300 mV** ( 或-300 mV ) 以上。
- 若洗不到空白值, 更换去离子水, 反复几次, 直至达到要求。
- 测定前, 检查饱和甘汞电极内的**饱和KCl溶液是否足够**。

### 2. 系列氟标准溶液配制及 $E$ 的测定

- 逐级稀释法
- TISAB的加入量有区别 ( ? )
- 测定 $E$ 时, 从低浓度到高浓度依次测定 ( ? )
- 使用塑料烧杯 ( ? )

### 3. 水样的配制及 $E$ 的测定:

- 加入等量TISAB
- 先洗至空白值后再测水样 ( ? )

## 四 数据记录与处理

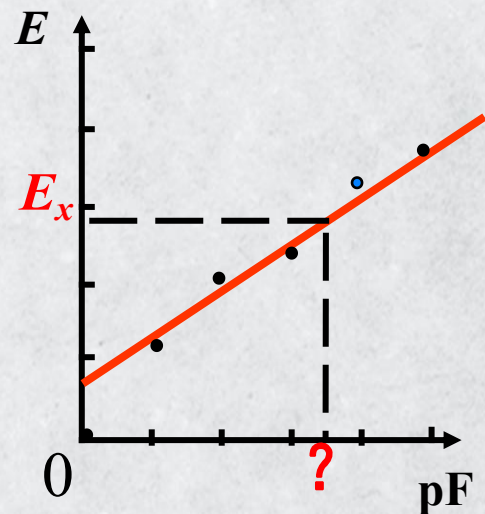
(1) 将测得的电动势数据填入表1。

表1 溶液电动势的测定

pF	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	水样
$E/\text{mV}$						

(2) 以  $E$  为纵坐标，pF 为横坐标绘制标准曲线。

(3) 在标准曲线上找出  $E_x$  值相应的pF，  
换算出试样中氟离子的总含量，以  
 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示。



氟电极测定氟含量的标准曲线

思考：从曲线上找到的pF是水样中的氟含量吗？



## 五 注意事项

- ◆ 测定时应按溶液**从稀到浓**的次序进行，烧杯和电极直接用待测液润洗即可；
- ◆ 在浓溶液中测定后，应立即用去离子水将电极清洗到**空白电位值**，再测定稀溶液；
- ◆ 实验结束后，应将电极清洗至**空白电位值**，并将氟电极**浸泡在去离子水中**；
- ◆ 移液管——对应，勿需清洗；
- ◆ 容量瓶——对应，看清标签，使用完毕摆放在台面上，请勿收进小橱中。

# 六

## 思考题

- 总离子强度调节缓冲溶液TISAB的组成及作用是什么？
- 为什么要把氟电极洗至空白值为值  $+300\text{ mV}$  ( 或  $-300\text{ mV}$  ) 以上？
- 离子选择性电极法可测定哪些阴离子？
- 本实验方法适用于测定任意氟含量的试样吗？

谢谢观看!

