

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



离子选择性电极测定水中微量的氟





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意义和作用。



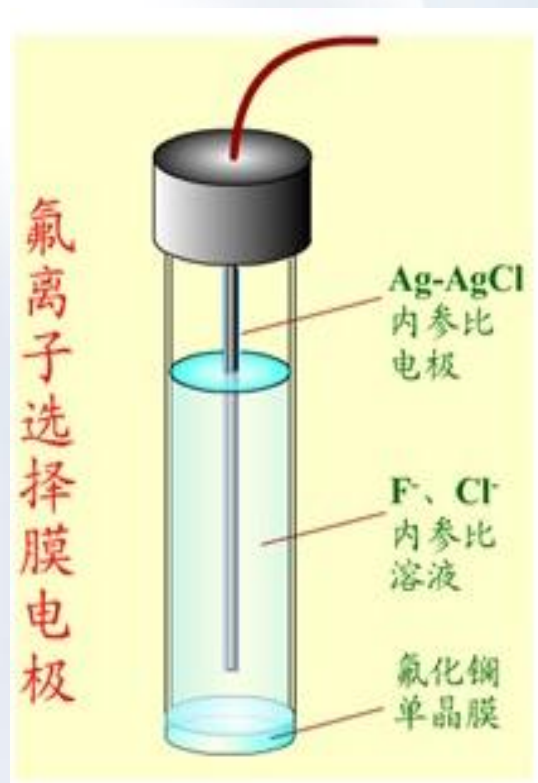
掌握用标准曲线法测定水中微量氟离子的方法。

氟离子选择性电极是一种**电化学传感器**，将溶液中待测离子的活度转换成电位信号。

※ **敏感膜: LaF_3 单晶膜 (1~2mm)**

※ **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** (F⁻用来控制膜内表面的电位, Cl⁻用以固定内参比电极的电位)

※ **内参比电极: Ag-AgCl 电极**





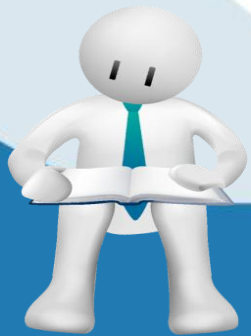
当氟电极插入溶液时，其敏感膜对F⁻离子产生响应，在膜和溶液间产生一定的膜电位。

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

※ F⁻浓度：1~10⁻⁶ mol·L⁻¹

※ 优点：响应快，线性范围宽，选择性好，干扰少

测定F⁻浓度的方法与测定pH的方法相似。



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：



| ←———— 甘汞电极 —————> | 待测溶液 | ←———— 氟离子电极 —————> |

25℃时电池电动势为

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





电池的电动势 E 在一定条件下与 F^- 离子活度的对数值成直线关系：

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

K' ——包括内外参比电极的电位、液接电位等的常数。

通过测量电池电动势可以测定 F^- 离子的活度。

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

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

当 F^- 离子浓度在 $1 \sim 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 范围内时， E 与 pF （ F^- 离子浓度的负对数）成直线关系，可用**标准曲线法**或**标准加入法**进行测定。

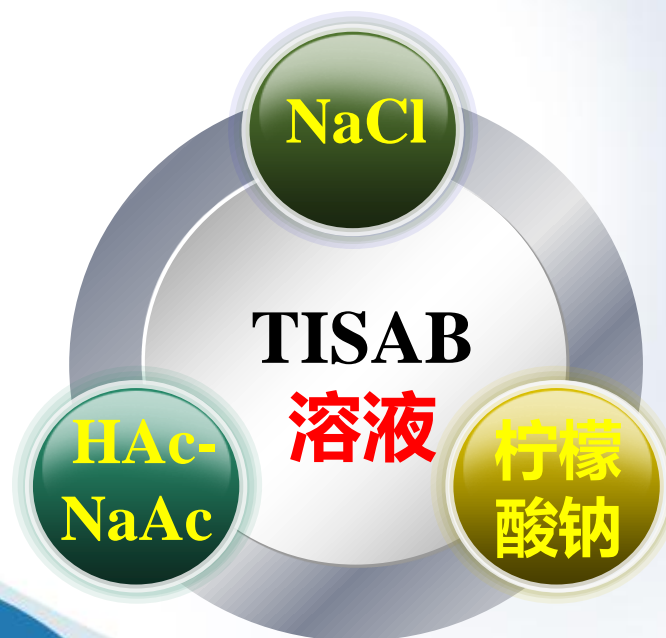


为测定氟离子的浓度，在标准溶液与试样溶液中同时加入相等的足够量的惰性电解质溶液

——总离子强度调节缓冲溶液

TISAB溶液

(Total Ionic Strength Adjustment Buffer)





TISAB溶液

测定氟离子时，能与氟离子生成络合物或沉淀的离子（Al、Fe、Ca、Mg和稀土等）干扰测定，必须加掩蔽剂（柠檬酸钠，磺基水杨酸，EDTA等）。

柠檬酸钠

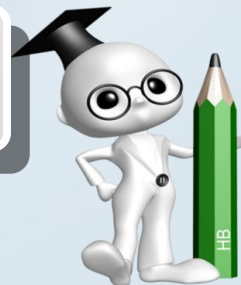
溶液pH对测定有较大影响：

- ✓ 酸性溶液中， H^+ 离子与部分 F^- 离子形成HF或，会降低氟离子的浓度；
- ✓ 在碱性溶液中， LaF_3 薄膜与 OH^- 离子发生交换作用而使溶液中 F^- 离子浓度增加。
- ✓ 因此氟电极适宜测定的pH范围为5~8，通常用HAc-NaAc缓冲溶液来控制。

HAc-NaAc

NaCl

保持相同离子强度





实验方法——标准曲线法

1. 氟电极的准备

氟电极在使用前，应在去离子水浸泡数小时或在 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ NaF溶液中浸泡1~2 h。将浸泡活化的氟电极和甘汞电极浸入去离子水中，加入搅拌磁子，开动电磁搅拌器，将电极洗至空白值+300 mV（或-300 mV）左右。若洗不到空白值，更换去离子水，反复几次，直至达到要求。





2. 标准曲线法测定 F^-

(1) 标准曲线的绘制：

准确移取10.00 mL $0.1000 \text{ mol L}^{-1}$ 氟标准溶液于100 mL容量瓶中，加入10 mL TISAB（总离子强度调节缓冲溶液），用去离子水稀释至刻度，摇匀。此溶液为 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 氟标准溶液。用**逐级稀释法**配成浓度为 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 及 $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 氟离子的标准系列。逐级稀释时，只需加入9.0 mL TISAB 溶液。

将标准系列溶液由低浓度到高浓度依次转入塑料烧杯中，插入氟电极和甘汞电极，用电磁搅拌器搅拌1~2 min后，停止搅拌0.5 min，开始读取平衡电位E，然后每隔0.5 min读一次数，直至3 min内不变为止，数据填入表1。在坐标纸上作E-pF或E-lgF图。

表1 溶液电动势的测定

pF	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	水样
E/mV						

(2) 水样的配制及E测定：

准确移取自来水样50.00 mL于100 mL容量瓶中，加入10 mL TISAB溶液，用去离子水稀释至刻度，摇匀。在与测量标准曲线相同的条件下测定水样的电动势（测定前应先洗至空白值后再测试液），数据填入表1。从标准曲线上查出水样F⁻离子浓度，再计算出自来水中含氟量。





❖ 标准曲线法

表1 溶液电动势的测定

pF	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	水样
E/mV						

- (1) 绘制工作曲线。以 E 为纵坐标，pF 为横坐标绘制标准曲线。
- (2) 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 mg L^{-1} 表示。



$$[\text{F}^-]_{\text{测}} * 2 = [\text{F}^-]_{\text{实}}$$



注意事项：

- ◆ 1.测定时应按溶液从稀到浓的次序进行。
- ◆ 2.由稀溶液到浓溶液时，可直接用滤纸吸干电极上的水分。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后，再测定稀溶液，电极不宜在浓溶液中长时间浸泡，以免影响检出下限。
- ◆ 3.电极使用后，应将它清洗至其电位为空白电位值，排除留在氟电极感应膜上干扰离子的影响，证明氟电极的电位已平衡。
- ◆ 4.移液管是一一对应的，勿需进行清洗。



Thank You !

山东省省级实验教学示范中心

