

氟离子选择性电极测定自来水中微量氟

Determination of Trace Fluorine in Tap Water by Fluorine-Ion-Selective Electrode

实验类型：综合性

- 1、在测定 pH 值和相对电极电势的基础上，拓展酸度计的使用功能来设计电分析法测定微量氟实验。
- 2、从整体的实验设计来看，体现了电化学方法的系统性和综合性；采用“一法多样”的办法，即实验前让学生收集各种茶叶样品，课堂采集自来水样，来比较化学和生物样品的测定结果。
- 3、酸度计的使用；氟离子选择性电极的清洗；茶样的处理；刻度吸管、容量瓶的使用；干扰离子的掩蔽；半对数坐标纸绘图等多种手段的采用体现了实验方法的综合性。

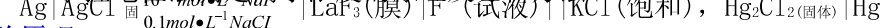
实验学时：3 学时

教学对象：临床医学（五年制）、预防医学、麻醉医学、精神卫生、护理学、医学情报、生物学专业

一. 实验目的

1. 了解氟离子选择性电极的结构、作用原理及特点。

2. 掌握电位法测定离子浓度的原理及分析方法



二. 实验原理

以氟化镧单晶片为敏感膜的氟化镧电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，对溶液中的氟离子有良好的选择性电位响应 $E_{\text{膜}}$ 。

测量的工作电池的图解如下：

电池电动势(E)为：

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{氟}} + \varphi_{\text{液接}} = \varphi_{\text{甘汞}} - (\varphi_{\text{Ag} \cdot \text{AgCl}} + E_{\text{膜}}) + \varphi_{\text{液接}}$$

$$\text{在 } 25^\circ\text{C} \text{ 时, } E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}} = 0.0591 \lg a_{\text{F}^-}(\text{外}) - 0.0591 \lg a_{\text{F}^-}(\text{内}) = K + 0.0591 \lg a_{\text{F}^-}(\text{外}),$$

而 $\varphi_{\text{甘汞}}$ 、 $\varphi_{\text{Ag} \cdot \text{AgCl}}$ 、 $E_{\text{内}}$ 为常数， $\varphi_{\text{液接}}$ 也可视为常数，则得：

$$E = \text{常数} - 0.0591 \lg a_{\text{F}^-}(\text{外}) \quad \text{即电池的电动势与试液中 F}^- \text{离子活度的负对数呈线性关系。}$$

这就是离子选择性电极测定 F⁻ 离子的理论依据。

用氟电极测定 F⁻ 离子时，最适宜的 pH 范围为 5.5~6.5。pH 值过低，易形成 HF₂⁻，影响 F⁻ 离子活度；pH 值过高，易引起单晶膜中 La³⁺ 的水解，形成 La(OH)₃ 沉淀，影响电极的响应。故通常用 pH ≈ 6 的柠檬酸钠缓冲溶液来控制溶液的 pH 值，并同时达到控制溶液总离子强度的目的，柠檬酸盐还可消除 Al³⁺、Fe³⁺、Si⁴⁺ 离子对测定的严重干扰，其它常见离子无影响。故柠檬酸钠溶液 (pH ≈ 6) 又称为总离子强度缓冲溶液 (TISB)。

具体测量时采用标准曲线法。操作时配制一系列浓度不同的标准溶液，在标准系列和待测试液中加入相同量的总离子强度调节缓冲溶液，以控制离子强度，使 pH 为定值并掩蔽干

扰离子，来保证活度系数与 pH 不变。测定标准系列和待测试液的 E 值，绘制标准系列浓度对 E (mV) 的工作曲线，根据样品的 E 值，可在工作曲线上查出 F 的浓度。

三. 实验准备

1. 仪器:

- (1)、数字式 pH—mV 计
- (2)、氟化镧单晶膜电极
- (3)、饱和甘汞电极
- (4)、电磁搅拌器
- (5)、塑料烧杯(50ml)
- (6)、容量瓶(50ml)
- (7)、刻度吸管(1ml, 5ml, 10ml)

2. 药品:

- (1)、氟标准溶液: 100.0 微克/毫升
- (2)、总离子强度缓冲液: 0.2mol · L⁻¹ 柠檬酸钠——1.0mol · L⁻¹ 硝酸钠

四. 仪器使用

【插入录像】(pH—mV 计的使用方法和电极的使用、维护及注意事项)

五. 操作要点 (各实验步骤中的操作关键点)

- 1、电极的清洗要合乎要求。
- 2、加入标准溶液的体积要准确。
- 3、标准系列和待测试液中要加入相同量的总离子强度调节缓冲溶液。
- 4、在每一次测量之前，都要用水冲洗电极，并用滤纸吸干。
- 5、测量时应从低浓度开始，到高浓度为止。

六. 本实验的成败关键

- 1、正确使用 pH—mV 计;
- 2、严格按照实验指导书控制试剂用量。

七. 思考题及解答

1、测量时，控制溶液的离子强度是因为**离子选择电极测量的是溶液中离子的活度，而实际分析中要测量离子的浓度。**

- 2、酸度过高时，易形成 HF₂⁻，影响 F⁻ 的活度。
- 3、酸度过低时，易引起单晶膜中 La³⁺ 水解，形成沉淀 La(OH)₃，影响电极的响应。
- 4、测定时溶液可以放在玻璃烧杯中。
- 5、塑料烧杯未烘干，将使测定结果偏低。

答案: 1 2 (对) 3 (对) 4 (错) 5 (对)

八. 参考文献

- 1、大学基础化学 高等教育出版社 北京大学《大学基础化学》编写组 2003 年 6 月
- 2、现代分析化学实验 中南大学出版社 邓珍灵主编 2002 年 8 月
- 3、北京大学化学系分析化学教学组 基础分析化学实验(第二版) 北京大学出版社 1998

年

执笔人： 何跃武