

电位分析法模块之 任务 4 饮用水中氟离子含量的测定

教学任务

- 配制系列标准溶液
- 用工作曲线法对饮用水中 F⁻ 含量进行定量分析并准确处理实验数据
- 理解离子选择性电极的性能及影响测定因素
- TISAB 的组成及作用。

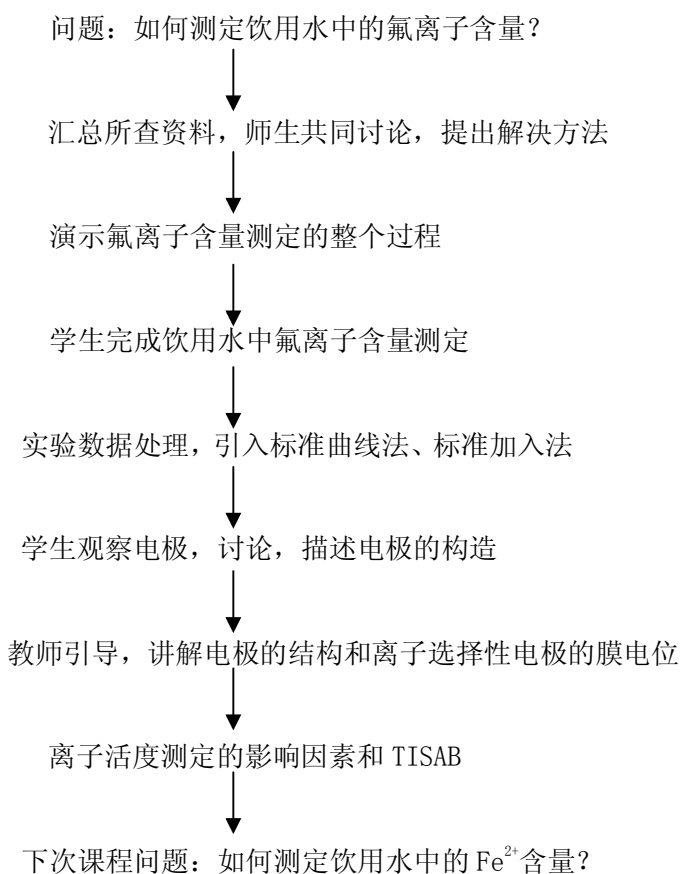
教学方法

- 引探和讲练结合

教学学时

- 每 20 人一个学习组，1 人一台 pH 计，整个任务需 6 学时。

教学设计



课程引入

- 问题：饮用水中含有适量的氟离子，是对人体有益的，但如果超过标准，则会对人体的骨骼健康产生不利因素，尤其是牙齿，会产生斑釉齿而影响美观，因此控制饮用水中的氟离子含

量是非常重要的，那么如何测定氟离子含量呢？

(上次课结束后即布置并安排学生在课后查阅资料)

- 学生根据所查资料提出解决方案并进行现场讨论以决定各解决方案的优劣。

(教师可比较两种方案，如离子色谱法与电位分析法。)

- 最后教师引出本次课程的教学内容：“采用直接电位法测定饮用水的氟离子含量”

测定过程演示

(本过程教师通过“现场演示”的方式进行教学，目的是让学生掌握整个测定过程，本演示仪器采用 PHSJ-3F 型 pH 计)

- 配制 TISAB 溶液和氟离子标准溶液 $1 \times 10^{-2} \text{mol/l} \sim 1 \times 10^{-6} \text{mol/l}$
- 仪器预热，安装电极，搭建实验装置
- 清洗电极，待仪器稳定后即可进行测定
- 首先测定空白值(以蒸馏水为空白)，然后分别测定 $1 \times 10^{-2} \text{mol/l} \sim 1 \times 10^{-6} \text{mol/l}$ 的氟离子标准溶液，在测每个浓度前，均需用蒸馏水清洗电极至电池电动势为空白值。
- 配制样品溶液(二次供水)，同法测定
- 记录数据

学生对测定过程提问、相互讨论与教师解惑

(本过程通过学生对演示实验的观察，教师积极“引导”学生对该测定过程提问)

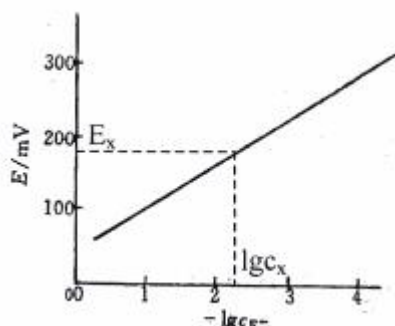
学生完成饮用水中氟离子含量测定的实验操作

- 要求每位学生独立完成进样，独立处理数据，合理安排时间。
- 测量时浓度应由稀至浓，每次测定前要用被测试液清洗电极、烧杯及搅拌子
- 测定过程中搅拌溶液的速度应恒定
- 读数时应停止搅拌
- 电磁搅拌器必须保持干燥，否则容易断路。

定量方法

- 标准曲线法

以所测得电动势 E 为纵坐标，浓度 c 的负对数 $-\lg c$ 为横坐标，绘制标准曲线。



□ 标准加入法

在一定实验条件下，先测定体积为 V_x ，浓度为 C_x 的试液电池的电动势 E_x ，然后在其中加入浓度为 c_s ，体积为 V_s 的含待测离子的标准溶液（要求： V_s 约为试液体积的，而 c_s 则为 c_x 的100倍左右）在同一实验条件下再测其电池的电动势 E_{x+s} ，则25℃时。

$$c_x = \Delta c (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \quad \text{其中:} \quad \Delta c = \frac{c_s V_s}{V_x}$$

斜率（S）需要在相同实验条件下测量求得

离子选择性电极和膜电位

（学生观察所用电极，分组讨论，最后由一人讲解电极的构造及其使用注意事项，教师总结）

□ 氟离子选择性电极

- 构造：氟离子选择性电极的电极膜为 LaF_3 单晶，为了改善导电性，晶体中还掺入少量的 EuF_2 和 CaF_2 。单晶膜封在硬塑料管的一端，管内装有 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$ - $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液作内参比溶液，以 Ag-AgCl 电极作内参比电极，

- 膜电位：（25℃）

$$\phi_{\text{膜}} = K + 0.0592\text{pF}$$

- 适用酸度范围

氟离子选择性电极使用的酸度范围为 $\text{pH}5.0 \sim 5.5$ 。

- 使用注意事项

使用前，宜在 10^{-3}mol/L 的 NaF 溶液中浸泡 1~2 小时。

- 性能

- ◇ 离子选择性电极的选择性
- ◇ 响应时间
- ◇ 温度和 pH 值范围
- ◇ 线性范围及检测下限
- ◇ 电极的斜率
- ◇ 电极的稳定性

影响离子活度测定的因素

（教师提问：在测定氟离子含量的过程中，为什么需要加入 TISAB？学生可以讨论，可以看书，教师总结）

□ 影响因素

温度、电动势的测量、溶液酸度、干扰离子、溶液的浓度和迟滞效应

□ 总离子强度调节剂 (TISAB)

➤ 作用

- ◇ 维持试液和标准溶液恒定的离子强度
- ◇ 保持试液在离子选择性电极适合的pH范围内
- ◇ 使被测离子释放成为可检测的游离离子

➤ 配制方法

- ◇ 1mol/L的NaCl, 使溶液保持基本稳定的离子强度;
- ◇ 0.25mol/L的HAc和0.75mol/L的NaAc, 使溶液pH保持在5左右;
- ◇ 0.001mol/L的柠檬酸钠, 掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子

实例讲解

1. 用氟离子电极测定试样中的 F^- 时, 取水样 100.00mL, 加入总离子强度缓冲调节剂, 测得化学电池电动势为-125mV, 加入 1.00mL 0.0100mol/L NaF 标准溶液后, 测得电动势为-102mV, 已知氟离子选择性电极的电极系数 S 为 58.6mV, 计算水样中 F^- 的浓度?

3、以 Pb^{2+} 选择性电极测定 Pb^{2+} 标准溶液时, 测得如下数据:

$C(\text{Pb}^{2+})/(\text{mol/L})$	1.00×10^{-5}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-2}
E/mV	-208	-181.6	-158.0	-132.2

求: (1) 绘制标准曲线; (2) 若对未知试液测得 $E = -148.0\text{mV}$, 求未知试液中 Pb^{2+} 的浓度。

下次课程问题:

- 饮用水中如果含有大量的 Fe^{2+} , 那么在一定的条件下, 它会被氧化成高价铁离子, 高价铁离子的产生, 不仅使饮用水有铁锈味, 而且会在衣服上留下锈斑, 因此除了高价铁离子含量, 亚铁离子的含量也应该严格控制, 你是如何测定饮用水中的 Fe^{2+} 含量呢?