



## 一、实验目的

- (1). 了解电位分析法的原理.
- (2). 学习氟离子选择电极的构造和响应机理.
- (3). 使用标准曲线法和标准加入法测定茶叶中氟离子含量.

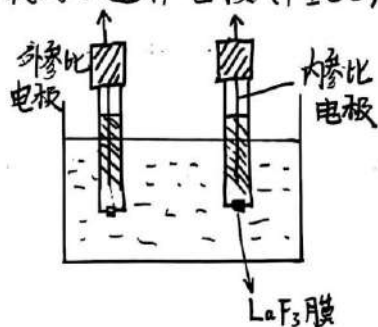
## 二、实验原理

· 茶叶中的氟化物是氟摄入的重要来源。为尽量减少茶叶中氟化物中毒风险, 建议饮用嫩叶茶: 白茶(含高水平抗氧化剂和低水平氟化物)。

· 电位测定法是一种电分析化学方法, 用于测量两个电极之间的电位差以确定溶液中溶质的浓度。结构: 指示电极(通常为离子选择电极ISE)、参比电极和电位计。离子选择电极的电位随分析物活度改变)

ISE 由内参比电极和敏感膜组成。通过测定半透膜两侧离子活度之差测定膜电位。

· 氟离子选择电极(FISE)。



$$E = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg a_{F^-}$$
$$= K - 0.0592 \lg a_{F^-}$$

$$R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ / (mol} \cdot \text{K)}$$

$$F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad a: \text{离子活度}$$

$n$  为离子电荷数. eg  $n = -1$

活度  $a = C \cdot \gamma$ ,  $\gamma$  为活度系数。因此  $E = K - 0.0592 \lg \gamma - 0.0592 \lg C_{F^-}$

· 标准曲线法: 表示两个量之间的关系, 从而可以测定未知物质的浓度。假设离子总强度恒定, 电位与  $\lg C_{F^-}$  线性相关

$$E = K' - 0.0592 \lg C_{F^-} = K' + 0.0592 \text{pF}$$



- 标准加入法: 当样品中含有未知或复杂成分时, 首选标准加入法。  
在待测试液中加入定量的标准溶液, 测定加入前后的电位变化 ( $\Delta E$ )

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x} (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}$$

$S$  为 ISE 的斜率, 可由标准曲线的斜率得到.  $C_x$  与  $V_x$  为前量,  $C_s$  与  $V_s$  为加入后的量.  $\Delta E$  为加入前后电位差.

Ps. 使测量误差最小化  $C_s$  应当大,  $V_s$  应当小,  $\Delta E$  应大于 20 mV.

- 总离子强度调节缓冲剂 (TISAB): 为了准确测量  $F^-$  浓度, 加入 TISAB 控制样品溶液酸度和离子强度. (含柠檬酸、乙酸缓冲液, NaCl)
- 比色法: 在 pH 为 4.1 时,  $F^-$  可与茜素氟蓝和  $La(NO_3)_3$  形成蓝色配合物在 610 nm 处有  $\lambda_{max}$ . 可用比色法测  $F^-$

### 三、 课前思考题

(1). 简述电位分析和 ISE 原理。

答: ①. 电位分析: 基于原电池的电动势来确定被测物质含量. 指示电极会响应被测离子浓度变化, 参比电极提供了电位基准. 再使用能斯特方程:  $\varphi = \varphi^\ominus + \frac{z^3 \cdot 3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$   $\alpha O_x + ne^- \rightleftharpoons \beta Red$  代入电位差可算出离子活度, 从活度再分析得离子浓度.

②. ISE 原理: 膜电位产生: 离子选择性电极对特定离子有选择性响应. 其中离子选择性膜实现了这一点. 离子选择性电极与参比电极组成电池, 由此根据电位变化而测出离子活度与浓度.

(2). 本实验中的 TISAB 溶液有几个组成部分, 写出名称及其功能

答: ①. 柠檬酸: 作为掩蔽剂可掩蔽  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  等离子 (形成配合物) 可提高测量选择性; 一定程度上辅助稳定 pH ②. 乙酸缓冲液: 缓冲作用, 稳定 pH 在一个范围内 ③. NaCl: 维持离子强度; 消除液接电位提高测量精度.



(3)、简述标准曲线法与标准加入法的区别,给出优缺点.

答: ①标准曲线法: 通过一系列已知浓度的标准溶液, 测量响应值绘得电位与浓度的关系曲线. 再在相同条件下测未知浓度的电位, 代入曲线后即可计算出浓度. 优: 操作简便、快速, 可用于大量样本分析, 由曲线分析效率高. 缺: 对标准溶液要求高, 当标准溶液不准确时易产生误差.

②标准加入法: 将一定量已知的标准液加入到已知体积的样品溶液中, 测量加入前后电位变化从而计算待测物质浓度.

优: 加入前后系统基本一致, 适用于未知、复杂的样品

缺: 操作繁琐, 测量多次电位且涉及更加复杂的计算.

#### 四、实验步骤

##### 1. 制备茶溶液

100mL烧杯  $\xrightarrow[2.00g]{\text{茶样}}$   $\xrightarrow[4.0mL]{\text{沸水}}$  冲泡10 min  $\rightarrow$  冷至室温  $\rightarrow$  过滤  
 $\rightarrow$  收集滤液到100mL容量瓶  $\xrightarrow[10.0mL]{\text{TISAB}}$   $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  定容.

ps. 可加几滴乙醇消除滤液的泡沫.

##### 2. 制备标准 $\text{F}^-$ 溶液.

50mL 比色管  $\xrightarrow[5.00mL]{1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L } \text{F}^-}$   $\xrightarrow[5.00mL]{\text{TISAB}}$  定容  $\rightarrow 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L } \text{F}^-$

50mL 比色管  $\xrightarrow[5.00mL]{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L } \text{F}^-}$   $\xrightarrow[4.50mL]{\text{TISAB}}$  定容  $\rightarrow 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L } \text{F}^-$

$\rightarrow 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L } \text{F}^- \rightarrow 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L } \text{F}^- \rightarrow 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L } \text{F}^-$

ps. 从第二份起只用加 4.50 mL TISAB.

##### 3. 准备 $\text{F}^-$ 选择电极 (FISE).

连PH计, 将模式设为 mV, 250mL烧杯中加入 100mL 去离子水和搅拌子. 将烧杯放于磁力搅拌器上, 反复更换去离子水直到用水洗涤空白电位大于 360mV.



## 4. 用标准曲线确定浓度.

所有 $F^-$ 标准液倒入5个干净且干燥的50mL烧杯,去离子水洗涤FISE并用吸水纸擦干.首先将最稀 $F^-$ 标准液放在磁力搅拌器下,将组合FISE浸入溶液,以恒定速率搅拌并1min后读数稳定后记录.茶原液倒入100mL烧杯不再测定电位.

ps. ①.从低到高测量且每次均应用去离子水洗+干燥电极处理.

②.越稀达稳定时间越长.

## 5. 用标准加入法测定:

向样品中加入1.00 mL  $1.00 \times 10^{-1}$  mol/L 标准 $F^-$ 溶液,测量电位并计算

ps. 加入前后电位变化应大于20 mV.

## 6. 用比色法测定:

10.00 mL 茶原液加入到25 mL 比色管中,加入10 mL 混合显色剂充分混合并反应30 min.定容后与标准溶液比色.测定浓度范围.

## 五、数据记录表

(1) 标准曲线法: 标准 $F^-$ 溶液与茶原液的电势

Trial	1	2	3	4	5	茶样液
pF	2	3	4	5	6	
E/mV	143	201	259	272 316	276 325	268

## (2) 标准加入法:

$V_x = 100$  mL  $C_s = 1.000 \times 10^{-1}$  mol/L  $V_s = 1.00$  mL  $\Delta E = 62$  mV

## (3) 比色法: 浓度范围:

曹



## 六、 关键步骤及注意事项

1. 过滤茶叶浸泡液以后要润洗茶叶和玻璃棒数次，确保充分转移溶液中离子。
2. 使用容量瓶时注意加去离子水不要超过刻度线，同时茶原液中要加入TISAB后再定容。
3. 配制系列标准氟离子溶液时注意移液要尽量准确，以使得标准曲线线性相关度更好。
4. 制备系列标准氟离子溶液时注意每根移液管对应的氟离子浓度，避免混用导致浓度不准。
5. 使用电极时不要将电极底部接触到烧杯底部和搅拌子。
6. 使用氟离子选择电极前必需先用去离子水洗涤电极使得电压大于360mV。
7. 进行标准加入法时应尽量使加入的体积小，溶液浓度大，使得电位变化明显，且大于20mV。
8. 拟合线性方程是为保证拟合度更好，可以检验并舍去离群值进行分析。

## 七、 分析、讨论和总结

### 1. 数据处理

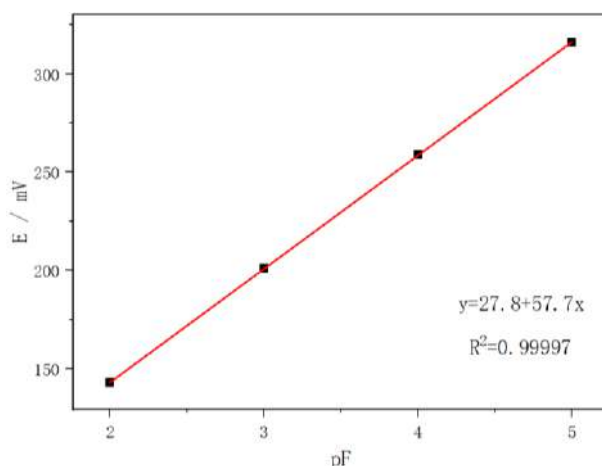
(1) 标准曲线法：根据数据记录完善表格（表一）

Trial	1	2	3	4	5	茶样液
pF	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	4.16
E / mV	143	201	259	316	325	268

表一 标准氟离子溶液与茶样液电势

对5组标准氟离子溶液进行显著性检验，计算5组数据平均值 $\bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^5 E_i}{5} = 248.8$ ，标准差 $s =$

$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (E_i - \bar{E})^2}{4}} = 77.3$ 。第5组数据观察可知其与整组数据的线性关系差，误差较大。因此可以舍去第5组数据而将前四组数据进行线性拟合得图一。



图一 氟离子溶液电势标准曲线



## 2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称：氟离子选择电极法测定茶叶中氟离子含量 姓名/同组同学：\_\_\_\_\_

实验时间：2025年4月8日 指导老师/助教：/ 第6页

根据拟合直线 $R^2 = 0.99997$ 可知拟合度高，线性相关度强。理论直线方程有 $E = K' + 0.0592pF$ 。相同量纲下，拟合直线斜率为0.0577，误差范围内可近似相等。因此可将茶样液所测得的电势268mV代入拟合直线得 $pF' = \frac{268-27.8}{57.7} = 4.16$ ， $c(F^-) = 6.92 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，绿茶叶含氟量约为 $65.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，完善上表记录数据。

(2) 标准加入法：实验中有 $V_x = 100\text{ml}$ ， $C_s = 1.000 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ ， $V_s = 1.00\text{ml}$ ， $\Delta E = 62\text{mV}$

根据标准加入法公式： $C_x = \frac{C_s V_s}{V_x} (10^{\frac{\Delta E}{57.7}} - 1)^{-1} = \frac{1.000 \times 10^{-1} \times 1.00}{100} \times (10^{\frac{62}{57.7}} - 1)^{-1} = 9.20 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。  
绿茶叶含氟量约为 $87.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 比色法：将待测溶液进行比色法处理，待反应完全后与标准样液的颜色进行比较（如图二），可知待测样液中氟离子浓度范围为 $5.000 \times 10^{-5} \sim 1.000 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$



图二 比色法判断离子浓度范围

### 2. 误差分析

根据上述实验数据和计算所得的茶叶中氟离子浓度，现对误差来源分析如下：

- 1) 拟合所得的线性方程斜率比理想情况率为偏小，导致代入计算所得的氟离子浓度偏小。
- 2) 在制备茶样液时过滤速度较慢，而导致洗涤也不太充分，氟离子未完全收集到溶液中。
- 3) 使用的比色管容积较大，通过刻度线定容时对加液终点的判断不清晰，也导致溶液浓度误差。
- 4) 制备氟离子标准溶液时随着溶液的逐渐稀释，对移液的准确性要求也更高。实验过程中使用移液管时微小的移液误差导致了较大的电势读数误差。
- 5) 使用的氟离子电极可能在测量后并未完全洗涤干净，导致残余的离子造成干扰。



## 2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称：氟离子选择电极法测定茶叶中氟离子含量 姓名/同组同学：\_\_\_\_\_

实验时间：2025 年 4 月 8 日 指导老师/助教： / 第 7 页

- 6) 磁力搅拌器每次搅拌子的旋转中心位置不同导致转速也不同；电极每次插入溶液中的深度也不同，这些都会对电势测量也存在一定误差。
- 7) 观察到搅拌子搅拌过程中可能产生微小气泡附着在氟离子电极的敏感膜上，这也会导致电位测量误差。
- 8) 标准加入法的公式推导过程本身就忽略了加入标准溶液的体积影响，而两种方法所得的浓度误差都是在 $10^{-5}$ 数量级，因此被忽略的这一部分体积也对浓度计算有影响。

### 3. 讨论与总结

根据两种方法所得到的离子浓度可见都在 $10^{-5}$ 数量级，实验中很微小的误差都会导致浓度计算中的误差，因此实验过程中可以尝试进行如下几点改进来提高测量精密度：

- 1) 采用更加优良，掩蔽剂更高效，pH缓冲溶液能力更强的总离子强度调节缓冲剂。
- 2) 在有条件的情况下改进使用移液枪对标准氟离子浓度进行移液，减小移液管操作过程中人为的误差。
- 3) 可以改用氟离子浓度更大的标准溶液进行标准加入法，使得加入体积带来的误差更小。

思考：通过公式推导过程，对于标准加入法我尝试使用不忽略加入的标准液体积进行计算。推导有

$$\text{公式} \Delta E = S \cdot \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)}, \quad \text{代入数据并计算可得 } c_x = \frac{c_s V_s}{\frac{\Delta E}{(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)} V_x + V_s \cdot 10^{\frac{\Delta E}{S}}} = 9.10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}。 \text{确实}$$

要比忽略后计算结果小一些，能够使结果更加精确。

## 八、 课后思考题

分析两种检测方法的结果，并解释一下。

答：根据上述实验数据的处理和计算可以看出：标准曲线法通过拟合系列标准溶液电位关系图代入计算未知溶液的浓度。但在逐步稀释标准溶液的过程中步骤比较繁琐，同时随着浓度的稀释，对实验操作的准确度越高，少量的移液误差都会导致电位较大的偏差，精密度相对较低。而标准加入法则适用于成分更为复杂的分析，虽然忽略了标准加入的溶液体积，但通过上述计算可见溶液体积带来的误差远小于标准加入法移液不准带来的误差，因此该方法准确度相对较高。

评分项目	学术规范	书写工整	写作表达	数据结果和分析讨论	课前和课后思考题	总分
分值	30分	10分	10分	30分	20分	100分
得分/分						
评语						