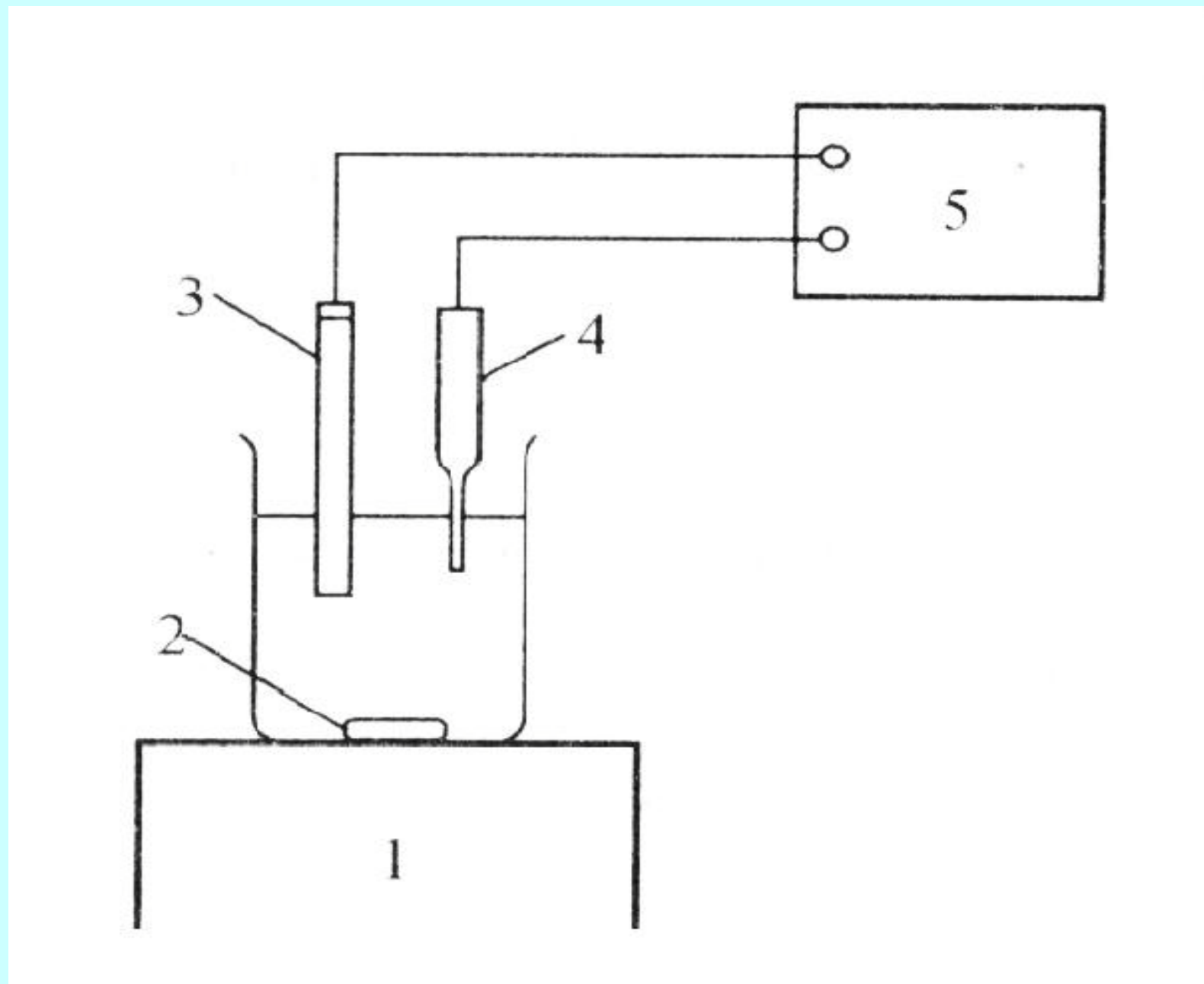


电位分析法简介

电位分析法是通过测定包括待测物溶液在内的化学电池的电动势 E ，求得溶液中待测组分活（浓）度的一种电化学分析方法。其基本装置如下：



电位法的基本装置

- 1.磁力搅拌器；
- 2.搅拌子；
- 3.工作电极；
- 4.参比电极；
- 5.测量仪表（电位计）

基本思路：

测定溶液电动势 $E \rightarrow$ 根据 E 和参比电极电位得工作电极电位 \rightarrow 根据能斯特方程计算物质的含量

【氟离子离子选择性电极基本结构及工作原理】

结构：敏感膜：氟化镧单晶

内参比电极：Ag-AgCl电极（管内）

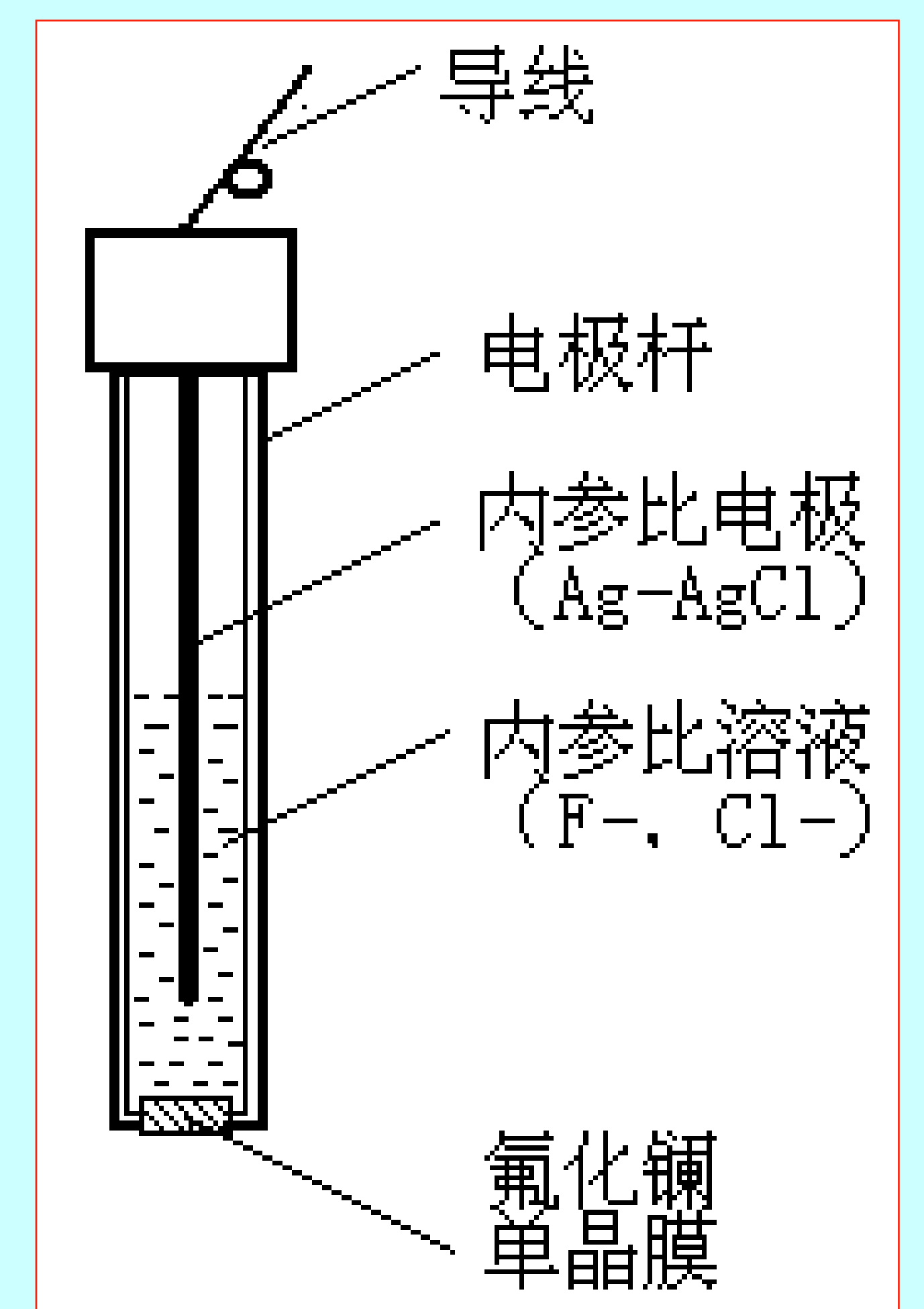
内参比溶液： $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 混合溶液

LaF_3 的晶格中有空穴，在晶格上的 F^- 可以移入晶格邻近的空穴而导电。对于一定的晶体膜，离子的大小、形状和电荷决定其是否能够进入晶体膜内，故膜电极一般都具有较高的离子选择性。

特点：高选择性，需要在 $\text{pH} 5 \sim 6$ 之间使用；

pH 高时：溶液中的 OH^- 会产生干扰；

pH 较低时：溶液中的 F^- 生成 HF 或 HF_2^- ，而无法进入晶格中。



以 F^- 离子选择性电极为工作电极，甘汞电极作为参比电极，与待测溶液一起组成一个测量电池，测量其电动势 E 以确定离子活度：

$$E = K - \frac{2.303RT}{F} \lg a_F \quad \text{当 } T=298\text{K}, 2.303RT/F=0.0592\text{V}$$

实验条件：除溶液的酸度外，还需控制溶液的离子强度，掩蔽可能存在的干扰离子。测定时加入总离子强度调节缓冲剂（total ion strength adjustment buffer, TISAB），TISAB组成为NaCl、柠檬酸钠、HAc-NaAc。



电位分析法测定茶叶中的氟含量

- 【实验目的】
1. 理解离子选择性电极及电势法测定原理；
 2. 掌握氟离子选择性电极的原理及使用；
 3. 掌握标准曲线法和标准加入法的原理及数据处理方法；
 4. 掌握实际样品的处理。

- 【知识点】
1. 离子选择性电极；
 2. 标准曲线法；
 3. 标准加入法；
 4. TISAB的作用；
 5. 电位计；
 6. 做图及数据处理。

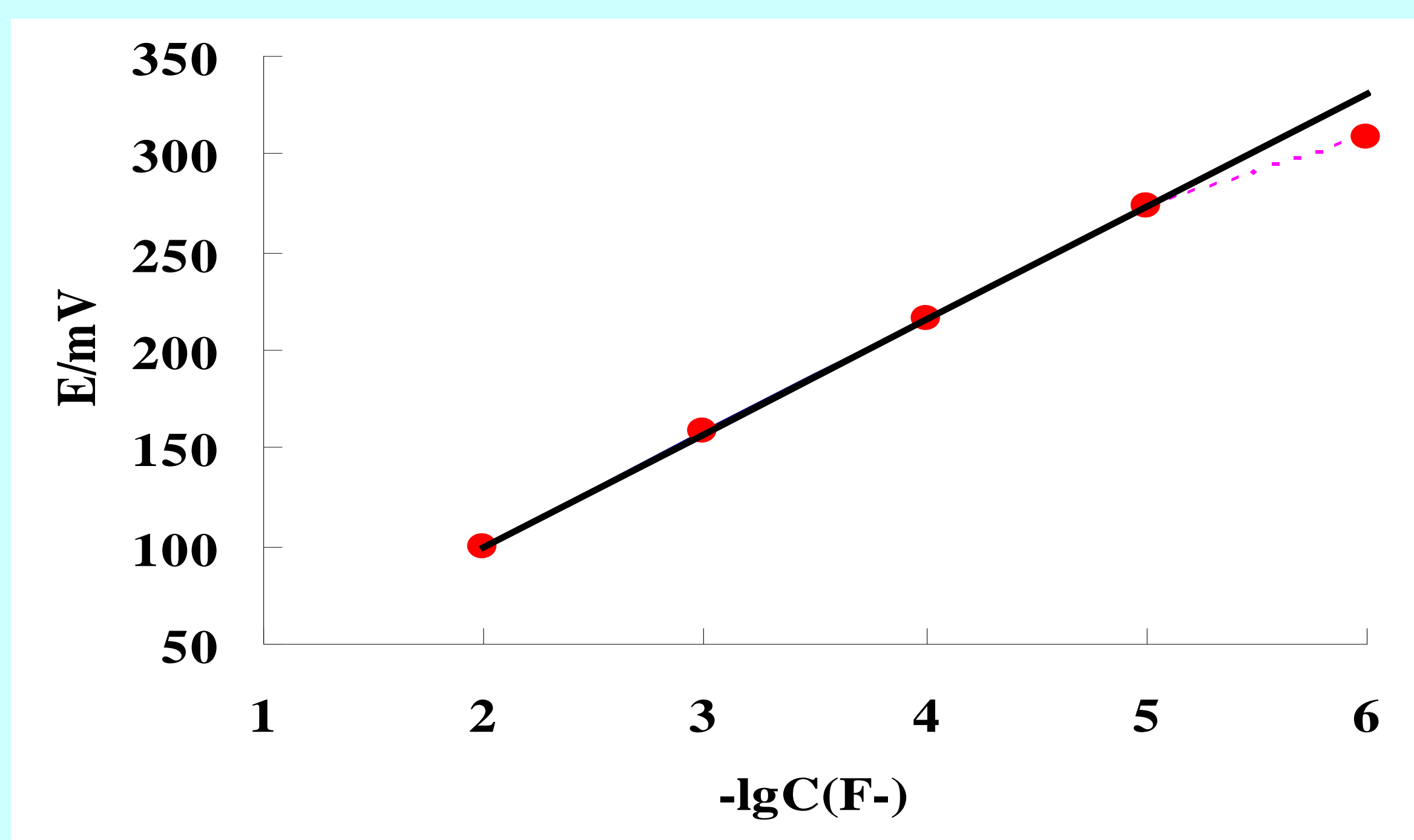
【实验原理】

氟电极为工作电极，甘汞电极为参比电极，与待测溶液组成测定原电池：

$$E = b - S \cdot \lg a_{F^-} = b - S \cdot \lg(c_{F^-} \cdot \gamma_{F^-}),$$

注：S在溶液温度298K时理论值为0.0592V

当溶液总离子强度不变时，离子活度系数为定值，则E与 $\lg c_{F^-}$ 成线性关系。



$$E = K - S \cdot \lg c_{F^-}$$

加入浓度为 c_s 标准溶液 V_s ，得出 ΔE

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x + 1} (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1}$$

标准曲线法适用于组成较为简单的大批量试样的测定，操作比较简便。

标准加入法能有效消除基体不同造成的误差，提高分析结果准确性和稳定性；但工作量大。

- 【实验步骤】
1. 茶叶的处理；
 2. 氟离子选择电极的准备（反复水洗至 $\geq 300\text{mV}$ ）；
 3. 标准系列溶液配制；
 4. 标准系列溶液的测定；
 5. 茶叶中氟含量的测定（标准曲线法和标准加入法）。

【数据处理】

1. 绘制标准曲线，给出直线方程式和 R^2 ；
2. 报告出两种方法得到的茶叶中氟离子含量，比较并讨论。

【注意事项】

1. 测定时严格按照浓度由稀到浓的顺序，避免电极的迟滞效应对测定带来影响；
2. 标准加入法前后两次的 ΔE 应控制在 $30 \sim 40\text{mV}$ （建议加 $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $0.50\text{-}1.00\text{mL}$ ）；计算过程中的S值应采用标准曲线法求得的实际值；
3. 由于电极老化，可能会出现标准曲线线性范围变窄的现象，测量时应注意被测样品的电动势落在直线部分。