

课程名称: 普化实验(2) 指导老师: 陈晨 成绩: 97
实验名称: 茶叶中氟含量测定 实验类型: 定量分析 同组学生姓名: |

- 一、实验目的和要求 (必填)
- 二、实验内容和原理 (必填)
- 三、主要仪器设备 (必填)
- 四、操作方法与实验步骤
- 五、实验数据记录和处理
- 六、实验结果与分析 (必填)
- 七、讨论、心得

一、实验目的

1. 掌握电位分析法测定的原理
2. 了解氟离子选择电极的基本结构和工作原理
3. 学会标准曲线法和标准加入法两种定量分析方法
4. 掌握酸度计的使用方法

二、实验原理

1. 氟含量测定的重要性

氟骨病: 长期摄入高氟含量的水或食物, 引起慢性骨骼氟中毒

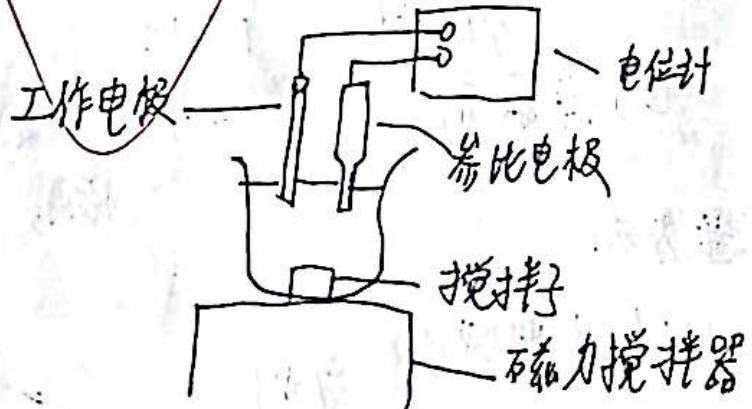
龋齿: 含氟的珐琅质对酸有抗腐蚀能力

国标规定茶叶中氟含量 $\leq 200 \text{ mg/kg}$

推荐饮用水中氟含量 $1.0 - 1.5 \text{ mg/L}$

2. 电位法:

示意图:



电位计测得: $E = \varphi_{\text{F电极}} - \varphi_{\text{参比}}$

其中 $\varphi_{F\text{电极}} = k - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{F^-}$

$\varphi_{\text{参比}}$ 在一定温度下是常数

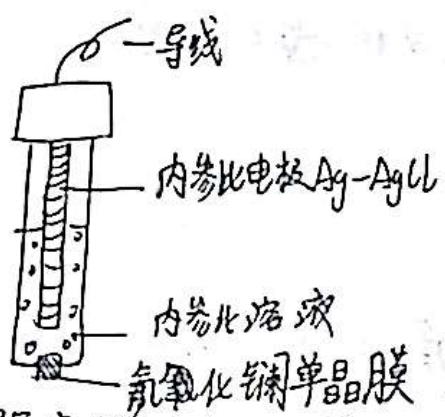
$\therefore E \propto \lg a_{F^-} = \lg \gamma C_{F^-} \propto \lg C_{F^-}$

活度 a : 溶液有效浓度 $a = \gamma C$

γ : 活度系数 C : 实际浓度 (γ 通常 < 1)

离子强度越大, γ 越小 $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$

3. 氟电极



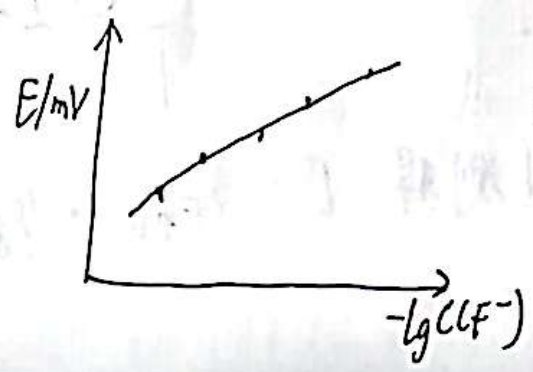
LaF_3 的晶格中有空穴, 在晶格上 F^- 可以移入附近的空穴而导电
 对于一定的晶体膜, 离子的大小, 形状和电荷决定其是否能够进入膜内
 故有较高的离子选择性
 对 OH^- 没有选择

4. 总离子强度缓冲液的作用

- (1) 调节离子强度 $NaCl$ 保持活度系数一致
- (2) 控制 pH 5-6 $HAC-NaAc$
 - pH 较高: OH^- 干扰
 - pH 较低: F^- 生成 HF, HF_2^- 而无法进入晶格
- (3) 掩蔽剂: $CaF_2^{4-} + Y \rightleftharpoons CaY + 6F^-$
 \downarrow 柠檬酸

5. 定量方法:

(1) 标准曲线法:



$E = k + S \cdot \lg C_i$
 S 理论值为 $-\frac{2.303RT}{F}$

实验名称: _____ 姓名: _____ 学号: _____

(2) 标准加入法 (基体不同造成的误差主要集中在线性方程截距上)

$$(a) E_x = k + S \times \lg C_x$$

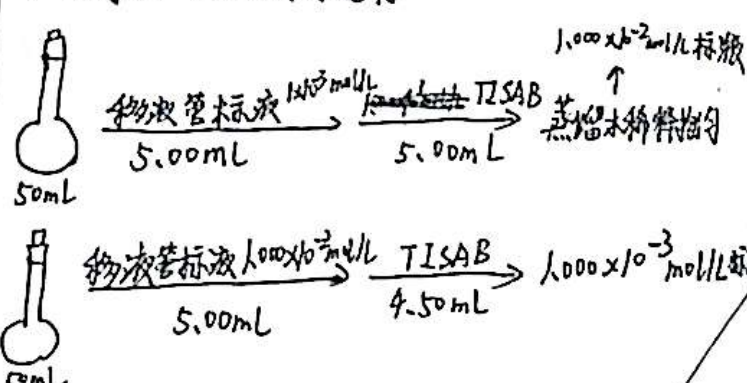
$$(b) E_x' = k + S \times \lg C_x' = k + S \times \lg (C_x + \Delta C)$$

$$(b) - (a) \text{ 得: } \Delta E = S \times \lg \frac{C_x + \Delta C}{C_x}$$

$$\text{整理得: } C_x = \frac{\Delta C}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1} \times f \text{ (稀释倍率)}$$

其中 ΔC 为浓度增加, 即 $\Delta C = \frac{C_s V_s}{V_s + V_x} \approx \frac{C_s V_s}{V_x}$

三、实验步骤及注意事项

实验步骤	注意事项
<p>1. 系列标准溶液的配制</p>  <p>同理, 依次配制 $1.000 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $1.000 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $1.000 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 标液</p>	<p>(1) 第一瓶 TISAB 5.00ml, 其余 4.50ml (前面已有 0.50ml)</p> <p>(2) 润洗后再转移到小烧杯</p>
<p>2. 标准曲线制作</p> <p>5个浓度的标液转入5个洁净干燥塑料烧杯中, 从低浓度到高浓度依次插入氟电极和参比电极, 开启搅拌 1min 后关闭搅拌, 待数字稳定后读数, 以 $-\lg(CF^-)$ 为横坐标, $E(\text{mV})$ 为纵坐标绘图</p>	<p>(1) 测量从稀到浓</p> <p>(2) 电极用去离子水洗净擦干待测</p> <p>(3) 开始测定时电位洗至 350ml 左右</p> <p>(4) 标准系列测完后需洗至 300ml 左右, 再测茶叶。</p>
<p>3. 茶叶溶液配制与氟含量测定</p> <p>称取 25.00ml 茶水于 50ml 容量瓶中, 加 5ml TISAB, 稀释摇匀</p> <p>↓</p> <p>转移至塑料小烧杯中, 插入电极测 E_x</p> <p>↓</p> <p>加入 1.00ml $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 标液, 测 E_x'</p>	<p>(1) 稀释一倍, 稀释倍率为 2</p> <p>(2) 稀释后溶液需全部转移到小烧杯中</p> <p>(3) 测完 E_x 不要将电极拿出, 加完标液直接测</p>

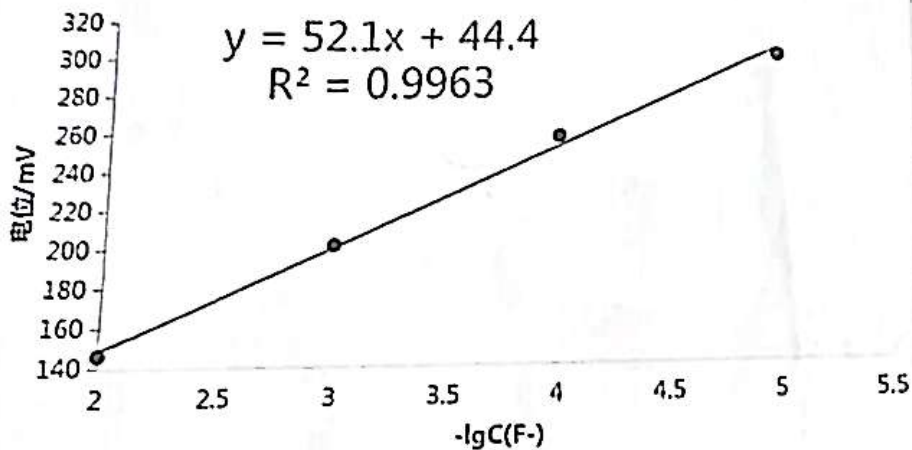
装订线

四、实验数据及分析

表格 1 标准曲线数据表

编号	1	2	3	4	5
F 浓度 /mol·L ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁶
-lgc(F)	2	3	4	5	5.3
电位/mV	146	202	258	301	367 (舍)

图1 标准曲线



$E_x = 260\text{mV}$

$E_x' = 228\text{mV}$

样品质量 $m_s = 1.519$

① 将 $E_x = 260\text{mV}$ 代入标准曲线方程：得 $-\lg c(F^-) = 4.14$

$\therefore c(F^-) = 7.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

$1.519 \text{ 中含氟含量 } m_x = 7.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{50 \times 10^{-3} \text{ mL}}{10 \times 10^{-3} \text{ mL}} \times \frac{19 \text{ g/mol}}{19 \text{ g/mol}} = 3.439 \times 10^{-4} \text{ g}$
 $= 6.878 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0688 \text{ mg}$

$\frac{m_x}{m_s} = \frac{0.0688 \text{ mg}}{1.519} \times 1000 = 45.5 \text{ mg/kg}$

即每千克样品中含氟 45.5 mg

实验名称: _____ 姓名: _____ 学号: _____

② 标准加入法计算

$$\Delta C = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}} = 2.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\frac{0.02}{0.01}} - 1} \times f = \frac{2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}{10^{\frac{0.02}{0.01}} - 1} \times 2 = 9.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$1.519 \text{ 样品中氮含量 } m_x = 9.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ mL} \times 19.0 \text{ g/mol} \\ = 8.712 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0871 \text{ mg}$$

$$\frac{m_x}{m_s} = \frac{0.0871 \text{ mg}}{1.519} \times 1000 = 57.7 \text{ mg/kg}$$

即每千克样品中含有 57.7 mg 氮

误差分析:

- (1) 标准曲线中, 第5组数据出现较大偏差, 故舍弃, 作图得拟合直线 $R^2 = 0.9963$, 可认为误差较小
- (2) 标准曲线法即使随机误差小, 但系统误差难以避免。因为它认为标准系列溶液和茶叶提取液体系本一致, 但实际上茶叶提取液中还含有其他物质
- (3) 在标准加入法测定前, 电极头没有清洗干净。测定时可能没有完全稳定就读数
- (4) 个人操作失误, 配制标准液时存在误差

五、实验心得

这次实验新学习了标准曲线分析数据的方法，巩固了容量瓶操作和配制溶液的方法。同时测定了茶叶中的氟含量，了解了氟对人类健康影响，十分有意义。

六、思考题

1. 利用 F^- 电极上的 LaF_3 单晶膜对溶液中 F^- 有选择性的穿透性，可移动的 F^- 是电流载体， F^- 通过扩散移入电极可传导电流，而且 ~~它不会被~~ 选择性膜滤去的离子不能传导电流

2. 标准曲线法：优点——对大批量样品测定方便

缺点——不适宜用于试样组成复杂，对分析结果要求较高的情况

标准加入法：优点——可最大限度消除基体影响，对成分复杂少量样品测定和低含量成分分析，准确度高

缺点——手续繁琐

3. 使溶液中离子活度系数不变

4. ① $NaCl$ ：离子强度调节剂，保持活度系数一致

② $HAc-NaAc$ 控制 pH 在 5-6，防止 pH 过高 OH^- 干扰， pH 过低 F^- 生成 HF 、 HF_2^- 而无法进晶格

③ 柠檬酸钠：掩蔽 Ca^{2+} 干扰离子

④ 去离子水