

VAN LONDON

Est. 1961



Phoenix Co.



Fluoride Ion Selective Electrode



Toll Free (800) 522-7920

Local (713) 772-6641

氟离子选择电极

通用说明

介绍

氟离子选择电极适用于快速、简便、准确、经济地测定水溶液中溶解的氟离子成分。

设备的准备

1. 一台离子计 IC7685, IC7687.103, IC6587.103
2. 氟离子选择电极
3. 用于物理抛光杂质或去除腐蚀氟化物电极结晶体的抛光纸
4. 塑料注射器, 移液管, 容量瓶, 150ml的烧杯

溶液的准备

1. 溶液配制用的去离子水或蒸馏水;
2. 原厂氟离子标准溶液 (标液), 1000 ppm F^{-1} , Cat.# F00AS02. ;
3. 离子增强剂 (ISA) 溶液, TISAB 1, Cat.# F00IS01 ;
TISAB 1 溶液用于调节溶液的 pH 值, 复合氟化物同时提供一个恒定的背景离子强度;
4. 原厂的参比电极填充电解液, Cat.# R001013 (仅部分电极需要)。

常规准备

电极的准备

拆下电极头上的橡胶保护帽和电极杆上覆盖加注参考电极标液的橡胶套, 从加注孔往电极中添加参比电极的电解液至加注孔下面的水平面上。全密封参考电极则不需要以上准备工作; 按照仪表制造商的说明将电极连接到仪表的正确端子上, 存好黑色保护盖帽供以后使用。

电极的斜率检测 (连接离子计显示 mV 值)

1. 使用一个 150ml 的清洁、干燥的烧杯, 加入 100ml 蒸馏水和 10ml 的 TISAB 1 溶液, 在确保仪表处在 mV 测量模式, 将测量电极头插入溶液中, 适度地搅拌溶液, 通过晃动探头来去除聚集在膜头上的气泡;
2. 使用移液管, 往溶液加入 1ml 的 1000ppm 的氟离子标液, 适度地搅拌溶液 1 分钟后, 记录 mV 读数;
3. 使用移液管, 往溶液加入 10ml 的 1000ppm 的氟离子标液, 适度地搅拌溶液 1 分钟后, 记录 mV 读数;
4. 确定两个读数之间的差异, 如果溶液温度在 25°C 时, 发现 10ppm 和 100ppm 两种溶液对应的 mV 读数差值在 54-59 mV 之间时, 说明电极工作正常, 即斜率被定义为 mV 值时, 观察到的浓度变化十倍时的读数差值。

配合离子计进行测量 (测量离子浓度模式, 请参照 IC7685 操作手册 / 价位选项: -)

1. 通过对 1000 ppm 氟离子标液的一系列稀释成十倍浓度差标液, 准备两个浓度接近预期样品浓度的氟离子标液 (如: 10ppm 和 100ppm), 例如: 制备 100 ppm 的标液, 可以使用 10 毫升的 1000 ppm 标液加入 100 毫升容量瓶中, 用去离子水稀释定容至 100ml; 而制备 10 ppm 的标液, 可以使用 10 毫升的新制备的 100 ppm 的标液加入 100 毫升容量瓶中, 用去离子水稀释定容至 100ml; 有关 1 ppm 的标液制备是由进一步稀释的 10 ppm 的标液来完成; 分别各取 100 毫升的标液分别注入 150 毫升烧杯备用;
2. 确保仪表处在浓度测量及显示模式, 并进行两点标定校准;
3. 先将电极测量头插入到较低浓度的标液, 以相对恒定速率开始搅拌, 在溶液中加入 10 毫

升 ISA 并继续搅拌；

4. 1 分钟后，将仪表调整到浓度较低氟离子标液的测量模式，并根据仪表操作手册提示的方法存储测量值；

5. 拿出探头，用蒸馏水冲洗电极头并吸干水分；

6. 再将电极测量头插入较高浓度的标液中，以恒速开始搅拌，再加入 10ml 的 ISA 溶液并继续搅拌；

7. 1 分钟以后，将仪表调整到浓度较高氟离子标液的测量模式，并根据仪表操作手册提示的方法存储测量值；

8. 使用一个 150ml 烧杯，加入 100ml 样品和 10ml 的 ISA 溶液，将测量电极头插入溶液中，以恒速搅拌溶液，确保仪表处于采样测量模式；

9. 1 分钟以后，从仪表显示屏直接读取浓度；

10. 每 2-3 小时电极应重新校准一次，简单的重复以上步骤 2-7。

测量过程的几点建议

由于氟离子电极的使用或贮存较长时间后，将会出现性能变差和斜率误差增加等现象，通过使用仪表的标定校准步骤可以修正这些误差。如果电极能够完成校准并得到稳定响应，即使它不再符合“全新电极”技术规格，但仍然算是一个正常电极，可用于正常测量。

- ◆ 为确保精确测量，应保证所有的样品和标液处于相同的温度，温度的差异 1℃ 将导致大约 2% 的测量偏差；
- ◆ 每次测量之间须使用蒸馏水冲洗电极，并使用干净、干燥的纸巾吸干电极避免交叉污染；
- ◆ 为确保精确测量，必须保持持续且不要粗暴地搅拌；
- ◆ 检查浸入溶液后是否有气泡附着于电极的膜表面，轻轻搅动电极以除去气泡；
- ◆ 杂质的干扰可能会引起电极响应变慢，为了恢复良好的性能，可以使用牙刷和牙膏轻轻擦洗膜表面，然后在去离子水中浸泡五分钟，以恢复其适当的性能；杂质的干扰可能会引起电极响应变慢，然后在去离子水中浸泡五分钟，可以恢复其适当的性能；
- ◆ 测量前请稀释浓缩的样品（样品浓度大于 5000 ppm 时）；
- ◆ 每次请使用新鲜的标液，实验室测量时每间隔几个小时的常规测量也须重新校准；

在线测量时，建议每间隔一周或者更高频率进行重新标定，部分环境可以每个月标定一次；

- ◆ 所有样品必须是水溶液，不含可以溶解环氧电极体的有机物和/或将结晶粘结到电极体的类水泥物质，无机溶液对电极的测量不产生影响，本电极允许在含有含甲醇、丙酮和二氧化杂环乙烷的溶液中进行测量，在样品中不应包含高极性溶剂，如 CHCl_3 或是 DMF。

往样品和标液中加入 TISAB 1，可以调节 pH 值到 5-5.5pH，样品必须是 pH 为 5 以上，避免形成氢离子的络合物，同时 pH 值要低于 7，以避免氢氧根离子的干扰

TISAB 1的使用，会优先形成铝和铁的络合物，防止这些离子形成氟络合物。含1 ppm的氟化物，就能形成高达3-5 ppm铝或铁络合物。

电极的特性

● 重现性

如果每小时校准电极一次，电极的测量重现性可以达到 $\pm 2\%$ ，温度波动、漂移和噪声等因素也会影响重现性。

● 干扰

氢离子， OH^{-1} 离子是一个电极干扰，阴离子会使样品更加偏碱性，如 CO_3^{-2} 或 PO_4^{-3} 会增加 OH^{-1} 的干扰，但不干扰电极的正确测量，其他与氟化物有关的阴离子，如 Cl^{-1} ， Br^{-1} ， I^{-1} ， SO_4^{-2} ， HCO_3^{-1} ， NO_3^{-1} 和醋酸，不会干扰电极的正确测量，大多数阳离子不干扰氟化物电极对氟离子的响应。

电极漂移和响应变慢都表明可能存在高干扰，使用牙刷和牙膏轻轻擦洗电极头部膜表面，然后用去离子水浸泡五分钟，能恢复正常的性能。

● 络合

氢离子，以及其他多价阳离子，铝，硅，3价铁，将形成氟离子的络合物，溶液的总离子强度、溶液的pH值、总氟浓度和络合剂的浓度都有助于络合的程度。TISAB 1和TISAB 2溶液是加入约5 ppm的铝或铁离子到1 ppm的氟离子溶液，TISAB 3溶液的加入了更高浓度的铁和铝。

● 温度的影响

电极测量会随着温度的变化而改变斜率，因此标液和样品应在同一温度下测量；一个10 ppm溶液因温度每变化 1°C 会产生2%的误差。

电极适用于 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 温度范围使用，推荐在室温测量，因为从被测温度到室温的温差原因，可能需要长达一小时的平衡时间来获得稳定的测量结果。

● 电极的响应

通过对氟离子浓度的测量来绘制mV电位直线，在 25°C 时在10ppm到100ppm之间斜率为 $56 \pm 2\text{mV}$ 。

对于氟离子浓度超过10 ppm F⁻，电极会表现出更快的时间响应（在30秒或以内时间达到测量值的95% mV值），响应时间低于此值。

电位读数的漂移或电极斜率减小说明电极膜头需要抛光。

氟离子电极膜头的抛光：

1. 如果使用抛光纸，剪下1-2块，把它面朝上放在实验台上，
2. 在纸的中心位置滴几滴蒸馏水或去离子水；
3. 用一只手按住抛光纸（棉花），将电极的膜头垂直于抛光纸，进行轻微的旋转运动，轻轻地将电极头部在抛光纸（棉）的表面上打磨几秒钟；
4. 用蒸馏水或去离子水冲洗电极表面，在使用前将电极头浸泡在标准溶液中约五分钟。
5. 也可以使用红色氧化铁研磨粉，先用烧杯底部把棉花球在桌上压平成棉花垫，
6. 在棉花垫的中央滴几滴蒸馏水或去离子水；
7. 添加少量红色氧化铁研磨粉到湿棉花垫，
8. 继续上述步骤3和4。

● 测量极限

在中性溶液中氟离子浓度可测量范围低至 0.02 ppm，由于样品受污染可能是会影响到低浓度氟离子测量的下限，因此谨慎用于测量低于 0.2 ppm 浓度范围，检测上限可测量饱和氟溶液。

● pH 值的影响

氢与溶液中的部分氟离子结合，形成游离态的氢氟酸，pH 值低于 5 时，会形成酸性溶液的离子 HF_2^{-1} 的一部分。

当氢氧化物的浓度大于当前氟离子浓度的十分之一时，氢氧根离子会干扰氟离子电极的测量响应，例如，在 pH 为 7 时，氢氧化物不会对氟离子测量有任何干扰，随着 pH 值的增加，氢氧化物干扰会变得明显。在 pH 为 10 时，200 ppm 浓度的氟离子测量结果没有误差，但在 pH 值为 10 时，氟离子浓度为 2 ppm 时，大约就会出现 10% 的测量误差；在氟离子浓度为 0.2 ppm，pH 值为 10 的溶液时，则存在相当大的测量误差。

将 TISAB 1 溶液加入 pH 值在 5.0-5.5 的全氟样品和标准缓冲液，能帮助避免氢氧化物干扰或氟氢络合物的形成。

● 电极的寿命

用于实验室测量时，氟离子电极能正常使用一年时间，在线测量的使用寿命更可能会缩短一些。使用一段时间以后，电极的响应时间会增加，标定时斜率将减少以至于标定困难，就需要更换电极了。

由于每只氟离子电极都只有有限期限，因此保证有一个能处于工作状态的备份电极就显得很重要。

● 电极的储存

氟离子电极可以浸在含有 ISA 溶液的 10 ppm 氟离子溶液中短时间保存；更长时间的储存（超过两周），须冲洗和擦干电极头并盖上随电极发货的膜头保护帽。对于可加液的电极（或参考电极的外腔体），应倒掉的填充电解液；包括再次加注前后，都要注意使用橡胶套管封闭填充孔。

故障排除的提示

（*针对可加液电极：请将电极根部黑色保护套管移开，露出电极套管下面的填充孔，用随电极发货的参考电极填充溶液加注到电极内且低于填充孔的水平。）

| 故障现象 | 可能的原因 | 解决步骤 |
|--------|-----------|-------------|
| 读数超出范围 | 仪表故障 | 输入短路法检查仪表 |
| | 电极有故障 | 检查电极操作 |
| | 电极插接不正确 | 从仪表上拔下电极并复位 |
| | 电极未填充标液 | 正确加注电解液 |
| | 测量膜上附着有气泡 | 用反复浸入电极去除气泡 |
| | 电极未接触到溶液中 | 将电极插入溶液中 |

| | | |
|--------------------------------|--------------------------------|---|
| 干扰或不稳定的读数 (连续或是随机的读数 变化) | 内部填充电解液过少 | 正确加注内部填充电解液 |
| | 仪表故障 | 输入短路法检查仪表 |
| | 测量膜上附着有气泡 | 用反复浸入电极去除气泡 |
| | 电极有故障 | 检查电极操作 |
| | 仪表或搅拌器不正确接地 | 检查仪表和搅拌器的接地 |
| 飘移(读数向单个 方向慢慢的改变) | 电极受到干扰 | 使用氯化物标液浸泡电极 |
| | 加注的电解液不正确 | 使用原包装的填充电解液 |
| | 样品总浓度大于1M | 稀释样品 |
| | 膜失效 (潮湿, 破洞, 变色) | 换膜 |
| | 样品和标液处于不同的温度 | 样品拿到房间后, 待温度恢复 至室温后再测量 |
| 低斜率或是无斜率 | 标液被污染或是标液错误 未使用 TISAB 1 溶液 | 准备新鲜的标液 使用推荐的 TISAB 1 溶液 |
| | 膜失效 (潮湿, 破洞, 变色) | 换膜 |
| | 标液不正确 | 准备新鲜的标液 |
| "读数不正确" (但是校准曲线是 正常的) | 单位使用错误 | 应用正确的转换比例 (相当于) : $10^{-3}\text{M} = 19 \text{ ppm as F}^{-1}$ |
| | 标液中加入 TISAB 1 溶液, 但是样品中没有添加 | 往标液和样品添加相同比例的 TISAB 1 溶液 |
| | 电极上残留前一种样品 | 切换样品时须彻底清洗电极 |
| | | |

技术规格

| | |
|--------|--------------------------------------|
| 浓度范围: | 0.02 ppm 到饱和 |
| pH 范围: | 5 到 8pH |
| 斜率: | 25°C 时 10ppm ~ 100ppm 浓度之间 52~ 59 mV |
| 温度范围: | 0° 到 80°C |
| 干扰: | OH^{-1} |
| 重现性: | $\pm 2\%$ |
| 外形: | 长度 110 mm, 直径 12 mm, 电缆长度 1m |
| 存储: | 存储在含有 TISAB 溶液的氟离子标液中 |

电极测量原理

Electrode Operation

The Fluoride Ion Electrodes consist of a single crystal of lanthanum fluoride as the membrane, bonded into a glass or an epoxy body. Only fluoride ions are mobile in the ionic conductor crystal. When the membrane comes in contact with a solution containing fluoride ions, a potential develops across the membrane. This potential is measured against an external (or internal) constant reference potential with a standard pH/mV meter or an ion meter and depends on the level of free fluoride ions in the solution. The Nernst equation describes the level of fluoride ions in the solution corresponding to the measured potential:

$$E = E_o - S \log X$$

where: E = measured electrode potential
E_o = reference potential (a constant)
S = electrode slope (.57 mV/decade)
X = level of fluoride ions in solution

The activity, X, represents the effective concentration of free fluoride ions in the solution. Total fluoride concentration, C_t, may include some bound as well as free fluoride ions. Since the electrode only responds to free ions, the concentration of the free ions, C_f, is found by:

$$C_f = C_t - C_b$$

where C_b represents the concentration of all bound or complexed fluoride ions.

The activity is related to the free ion concentration, C_f, by the activity coefficient, \tilde{a} by:

$$X = \tilde{a}C_f$$

Activity coefficients vary, depending on total ionic strength, I, defined as:

$$I = 1/2 \sum C_x Z_x^2$$

where: C_x = concentration of ion X
Z_x = charge of ion X
 \sum = sum of all of the types of ions in the solution

In the case of high and constant ionic strength relative to the sensed ion concentration, the activity coefficient, \tilde{a} is constant and the activity, X, is directly proportional to the concentration.

标准溶液的建议配置方法 (仅供常考)

1. 氟离子标液, 0.1M NaF, 原厂订货号: No.FOOAS01.
0.1M NaF 溶液的制备: 往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水, 加入 4.2 克试剂级 NaF, 摇晃溶解固体, 再加入蒸馏水充满至定量瓶刻度位置, 将容量瓶盖好, 倒置几次摇晃搅拌溶液。
2. 氟离子标液, 1000 ppm F⁻¹, 原厂订货号: FOOAS02.
1000 ppm 溶液的制备: 往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水, 加入 2.21 克试剂级 NaF, 摇晃溶解固体, 再加入蒸馏水充满至定量瓶刻度位置, 将容量瓶盖好, 倒置几次摇晃搅拌溶液。
3. 氟离子标液, 100 ppm F⁻¹, 原厂订货号: FOOAS03.
100ppm 溶液的制备: 往一个 1000 mL 容量瓶中加入一半蒸馏水, 加入 0.22 克试剂级 NaF, 摇晃溶解固体, 再加入蒸馏水充满至定量瓶刻度位置, 将容量瓶盖好, 倒置几次摇晃搅拌溶液。