

F<sup>-</sup>

9409, 9609

# 氟离子电极

## 操作手册



# 目录

概要.....	3
介绍.....	3
所需设备.....	3
所需溶液.....	3
使用电极.....	4
电极的准备.....	4
电极斜率的检查.....	5
测量前注意事项.....	5
测量单位.....	5
分析方法.....	7
直接测量法.....	8
低浓度测量.....	10
已知加量法.....	11
滴定.....	15
酸性溶液中氟离子的测定.....	16
电极的储存.....	18
故障排除.....	20
故障排除检查清单.....	20
故障排除指南.....	21
电极特性.....	23
电极响应.....	23
重现性.....	23
检测限.....	23
温度影响.....	24
干扰.....	24
pH 值的影响.....	24
络合.....	26
电极寿命.....	26
订货信息.....	27
技术参数.....	27

# 概要

## 介绍

9409 氟离子半电池电极和 9609 ionplus® Sure-Flow®复合氟离子电极能快速、简单、准确、经济的测量水溶液中的氟离子。此操作手册中还将包括分析步骤、所需溶液、电极特性等内容。仪表的操作请参阅相关的仪表操作手册。

饮用水中氟离子的测定为 ASTM 授权方法：授权号 ASTM D 1179。

## 所需设备

**仪表**——推荐使用具有浓度测量功能的离子计，如 EA940,920A,920A+,720A,720A+来进行测量。除此之外，凡是 mV 分辨率高于 0.1mV 的 pH/mV 计也可以使用。

**参比电极**—— 9409：使用 9001 单液接界参比电极。  
9609：无需参比电极。

**磁力搅拌器，搅拌浆**——实验室中的测量建议使用。

**坐标纸**——使用半对数坐标纸绘制校正曲线（适用于 pH/mV 计）。

**塑料烧杯**——用于氟离子的测量。

## 所需溶液

**蒸馏水或去离子水**——用来制备其他溶液。

<u>标准液</u>	<u>型号</u>
0.1M NaF 标准液	940906
100ppm F <sup>-</sup> 标准液	940907
1ppm F <sup>-</sup> 标准液(含 TISAB)	040906
2ppm F <sup>-</sup> 标准液(含 TISAB)	040907
10ppm F <sup>-</sup> 标准液(含 TISAB)	040908

<u>电极填充液</u>	<u>型号</u>
内腔填充液 (9001 单液接参比电极)	900001

Optimum Results™ A  
(9609 复合电极)

900061

### 离子强度调节剂 (TISAB)

提供恒定的离子强度背景，分解氟化物，调节溶液 pH 值。

TISAB II: (50ml 样品或标准液中添加 50ml TISAB II)

940909

TISAB III: (50ml 样品或标准液中添加 5ml TISAB III)

940911

## 使用电极

### 电极的准备

9409:

- 1、轻轻拔下电极保护帽。

9001:

- 1、轻轻拔下电极保护帽。
- 2、添加 900001 填充液。

9609:

- 1、轻轻拔下电极保护帽。
- 2、向外腔添加 900061 填充液。

**注意：**在 9609 电极包装中配有 Optimum Result™ A(900061) 填充液，能减小电极的液接界电势及对样品的污染，适用于所有的氟离子测量。由于使用其他填充液导致的质量问题，不属于质保范围

### 填充步骤

电极在运输过程中未添加填充液，请照以下说明添加填充液：

1. 将填充液尖嘴瓶的瓶嘴掰直。
2. 将填充液尖嘴瓶的瓶嘴对准电极外管的填液孔，添加少量填充液。倒转电极让填充液润湿顶部的 O 型圈。
3. 握住电极，轻轻按压电极末端，放出电极内的填充液，润湿内腔。
4. 松开电极套。如果电极套无法恢复原位，检查 O 型圈是否足够湿润，并重复 2-4 步直到电极套能恢复原位。补充填充液至填液孔。

**注意：**每天使用电极前添加填充液。为确保合适的填充液流速，填充液的液面应该高于烧杯中样品液面至少 1 英寸 (2.5cm)。如果填充液液面与样品液面的高度差不到 1 英寸，可能会产生错误的读数。**测量时请打开电极填液孔。**

## 电极斜率的检查

大多数的仪表均可以按照此说明完成斜率的检查，请参照仪表的操作手册获取更详细的信息。

本操作测量电极的斜率。浓度差为 10 倍的两个溶液的电位差被定义为电极斜率。该值是检查电极性能的最佳途径。

1. 如果电极经过了干放，重新使用时请按**电极的准备**处理电极。
2. 将电极连接到仪表。  
US 标准接头电极：将参比电极和测量电极连接到仪表。  
BNC 接头电极：将电极连接到仪表。  
**注意：**非热电公司的仪表可能需要使用适配器，请参照相关的仪表说明。
3. 取 50mL 蒸馏水加 50mL TISAB II，或 90mL 蒸馏水加 10mL TISAB III 到 150mL 的烧杯中。
4. 用蒸馏水润洗电极，甩干并放入步骤 3 所配制的溶液中。
5. 取 1mL 0.1M(940906)或 100ppm(940907)的氟离子标准液加入烧杯，搅拌均匀。等待读数稳定,记录 mV1 值。
6. 取 10mL 的相同标准液加入同一烧杯，搅拌均匀。等待读数稳定,记录 mV2 值。
7. mV1 与第 mV2 之差被定义为电极的斜率，当溶液温度在 25℃时，浓度差为 10 倍的两个溶液的电位差应在 -54 到 -60mV，如果斜率不在此范围，请参阅故障排除。

## 测量前注意事项

### 测量单位

样品中氟离子的浓度单位可为 mol/L, ppb, ppm, g/L 或其他任何方便使用的单位。不同浓度单位间的转换见表 1。

表 1  
不同浓度单位间的转换

摩尔/升	ppm F <sup>-</sup>
0.1	1900
0.01	190
0.001	19
0.0001	1.9

### 样品要求：

该电极为环氧树脂壳体，可在无机溶液中使用，并可短时间使用于甲醇、苯或乙醇溶液。如果确需在有机溶剂中使用请咨询热电水质分析部的技术人员。

样品的标准液必须保持相同的温度，并且温度必须低于 100℃。

## 测量注意事项

- 1、50ml 样品或标准液中添加 50ml TISAB II 或 50ml 样品或标准液中添加 5ml TISAB III。
- 2、测量时以相同的速度匀速搅拌所有的样品和标准液。磁力搅拌器会产生一定的热量，可在烧杯和磁力搅拌器之间垫上一块绝热材料，如软木块，硬纸板或海绵。
- 3、每两小时将电极置于第一点校正标准液中读数，确认校正参数。如果读数与标准液实际浓度不符，须重新校正电极。
- 4、校正时请用新鲜的标准液；
- 5、在测量前后应用蒸馏水冲洗电极，冲洗后甩干电极以免溶液的交叉污染，**请勿擦拭或摩擦电极敏感膜。**
- 6、为获得精确的测量结果务必使标准液和样品保持相同的温度。
- 7、当电极浸入溶液后请观察电极敏感膜附近是否有气泡，如果有，请轻轻敲击电极以去除气泡。
- 8、对高离子强度的样品请准备与样品背景相似的标准液。
- 9、强酸或强碱溶液在添加 TISAB 前需调节 pH 值至 5—6。

# 分析方法

## 分析技术

很多种分析方法可以运用到氟离子的测量中。

### 直接校正测量法

该法用于测量样品浓度跨度较大的一系列样品。先用一系列标准液对电极进行校正，再通过样品与标准液中电极电位的比较测出样品中的离子浓度。所有溶液中均需添加ISA，保证样品和标准液具有相同的离子强度。

### 加量法

使用此法时无需进行电极的校正。与直接测量法相同，所有方便计算的测量单位均可以使用。该法可用于测量溶液中存在大量络合剂(50~100倍)的样品。

**已知加量法**可用于测量 浓度较小的样品，并检验直接测量法的测量结果是否准确（当无络合物存在时），或测量某种离子的总浓度（当存在复杂络合物时）。先将电极浸没在样品溶液中，再向其中添加一定量的标准液。从添加前后电极电位的改变可以计算出样品中离子的初始浓度。

**已知减量法**可在快速滴定或待测样品无稳定的标准液的情况下使用。须知道标准液与样品之间的反应系数。该法使用对待测离子有响应的电极，还须使用能与待测离子按比例完全反应的稳定的标准液。对于已知减量法，标准液应完全反应。

**样品加量法**通常用于测量固体溶解样品、高粘度样品、小体积或高浓度样品，可减小样品因为背景复杂或温度变化对测量造成的影响。该法不适合测量稀释的或低浓度的样品。当存在复杂络合物时，可测量某种离子的总浓度。先将电极浸没在含被测离子的标准液中，再向标准液中添加样品溶液。从添加前后电极电位的改变可以计算出样品中离子的初始浓度。

**样品减量法**用于测量无离子选择电极可用的离子的浓度。将电极浸入能与样品反应的标准液中，且标准液中含有电极能响应的离子。该法适合测量小体积的样品、稳定标准液不易获得的样品、粘稠或高浓度样品。该法不适合测量稀释低浓度的样品，同时必须知道标准液与样品之间的反应系数。

已知加量法、已知减量法、样品加量法、样品减量法的具体操作方法可参见相应的仪表操作手册。

## 滴定

滴定法是一种定量分析技术，是在测量过程中不断加入滴定剂，滴定剂与样品中待测离子进行反应，通过离子选择性电极确定滴定终点。由于此法不受浊度或色度的影响，所以测量结果比直接测量的结果精度高 10 倍，但这种方法较耗时。

## 直接测量法

### 电极的准备

- 1、取下电极保护帽，收好以备用。
- 2、如果使用 9409 半电池电极和 9001 参比电极，向参比电极添加 900001 填充液。如果使用 9609 复合电极，则需添加 900061 填充液。
- 3、将电极与主机连接。
- 4、准备两个标准液，其浓度相差 10 倍，且样品浓度在这两个标准液之间，标准液的单位可以依照需求使用任何常用单位，所有标准液与样品应在相同温度下测量。温度对电极的影响详见**温度影响**。

### 直接测量步骤（使用 ISE 计）

请参阅仪表操作手册进行校正。

1. 取 50mL 低浓度的标准液倒入 150mL 的烧杯中，并向其中添加 50mLTISAB II 或 5mL TISABIII，充分搅拌。
2. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，然后参照**仪表操作手册**输入当前校正标准液的浓度值。
3. 取 50mL 高浓度的标准液倒入 150mL 的烧杯中，并向其中添加 50mLTISAB II 或 5mL TISABIII，充分搅拌。
4. 用蒸馏水冲洗电极，甩干放入高浓度的标准液中。等待读数稳定，然后参照**仪表操作手册**输入当前校正标准液的浓度值。
5. 取 50mL 样品溶液倒入 150mL 的烧杯中，并向其中添加 50mLTISAB II 或 5mL TISABIII，充分搅拌。
6. 用蒸馏水冲洗电极，甩干放入到待测样品中。等待读数稳定，仪表所显示的数值即为样品的浓度。



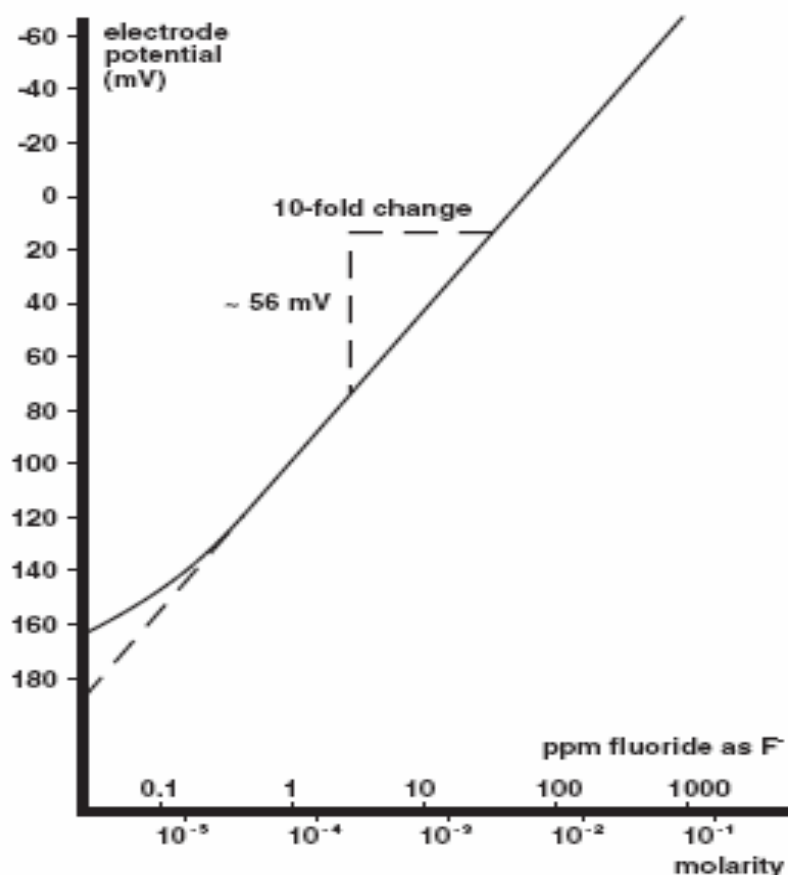


图 1——典型的氟离子电极校正曲线

在直接测量过程中，可在半对数图纸上绘制校正曲线。以测量所得标准液的电位为纵轴，浓度为横轴作图，在曲线的线性部份仅需三个标准液点就能建立校正曲线，而在非线性区域需要更多的点。当电极的响应呈现非线性时，可使用直接测量法；对于非线性区域请参照低浓度测量法。

### 直接测量步骤（使用 mV 计）

1. 将电极与主机连接，并调到 mV 模式。
2. 取 50mL 低浓度的标准液倒入 150mL 的烧杯中，并向其中添加 50mL TISAB II 或 5mL TISAB III，充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中。等待读数稳定，记录当前标准液的浓度和显示的 mV 值。
4. 用蒸馏水冲洗电极，甩干放入下一个浓度的标准液中。等待读数稳定，记录当前标准液的浓度和显示的 mV 值。
5. 用蒸馏水冲洗电极，甩干放入高浓度的标准液中。等待读数稳定，记录当前标准液的浓度和显示的 mV 值。
6. 在半对数坐标纸上，以测量所得标准液的电位为纵轴，标准液浓度为横轴作图。见图 1。
7. 取 50mL 样品溶液倒入 150mL 的烧杯中，并向其中添加 50mL TISAB II 或 5mL TISAB III，充分搅拌。

8. 用蒸馏水冲洗电极，甩干放入到待测样品中。等待读数稳定，记录显示的 mV 值。
9. 参照步骤 6 中绘制的校正曲线，通过所记录的 mV 值即可得出相对应的样品浓度。

## 低浓度测量

适用于离子强度低并且氟离子浓度低于  $2 \times 10^{-5} \text{M}$  (0.38ppm) 的溶液。对于氟离子浓度低但具高离子强度的溶液同样可使用相同的程序，但标准液的背景成份需与样品相似。精确测量须注意下列事项：

- 电极的稳定需要充份的时间，低浓度测量时需要更长的稳定时间。
- 样品和标准液的搅拌速度须一致。
- 标准液和样品均使用低浓度的离子强度调节剂

如果为 mV 表，且无特定的低浓度测量程序或空白校正，请参照下述步骤绘制校正曲线。

### 电极的准备

1. 取下电极保护帽，收好以备用。
2. 如果使用 9409 半电池电极和 9001 参比电极，向参比电极添加 900001 填充液。如果使用 9609 复合电极，则需添加 900061 填充液。
3. 将电极与主机连接。将仪表调倒 mV 档。
4. 制备 100mL 标准液。稀释 100ppm NaF (940907) 至 10ppm 或稀释 0.1 M NaF (940906) 至  $10^{-3} \text{M}$ 。再向 100mL 标准液中加入 100mL 低浓度 TISAB。
5. 制备低浓度 TISAB。在测量低浓度氟离子时，请使用低浓度 TISAB。

### 测量

1. 取 50mL 蒸馏水倒入 150mL 的烧杯中，并向其中添加 50mL 低浓度 TISAB。
2. 用蒸馏水冲洗电极，甩干并放入烧杯中，充分搅拌。
3. 参照表 2 中的步骤向烧杯中添加 19ppm 或  $10^{-3} \text{M}$  的氟离子标准液（已添加过低浓度 TISAB）。记录每次添加标液后的的 mV 值。在半对数坐标纸上以浓度为横轴（对数轴），毫伏值为纵轴作图。每天用新鲜的标准液绘制新的校正曲线。
4. 量取 50mL 样品，并向其中添加 50mL 低浓度 TISAB。用蒸馏水冲洗电极，甩干放入样品溶液中。
5. 充分搅拌，等待读数稳定，记录当前标准液的 mV 值。
6. 参照绘制的校正曲线，通过所记录的 mV 值即可得出相应的样品浓度。

### 表 2

#### 低浓度测量中校正曲线的绘制

向 50mL 蒸馏水中添加氟离子标准液（已添加过低浓度 TISAB），再添加 50mL

## 低浓度 TISAB

步骤	移液管体积	添加体积	浓度/ppm	M
1	1mL	0.1mL	0.01	$1.0 \times 10^{-5}$
2	1mL	0.1mL	0.02	$2.0 \times 10^{-5}$
3	1mL	0.2mL	0.04	$4.0 \times 10^{-6}$
4	1mL	0.2mL	0.06	$6.0 \times 10^{-5}$
5	1mL	0.4mL	0.10	$1 \times 10^{-5}$
6	2mL	2.0mL	0.29	$2.9 \times 10^{-5}$
7	2mL	2.0mL	0.48	$4.8 \times 10^{-5}$

## 已知加量法

已知加量法是一种快速方便的测量方法，无需绘制校正曲线。可用来验证直接测量的结果或测量存在大量络合剂的样品中的总离子浓度。从添加前后电极电位的变化可以计算出样品的初始浓度。测量注意事项如下：

1. 添加后样品溶液的总浓度应该加倍。
2. 应该预先知道样品溶液的浓度范围。
3. 通常，溶液中应该不存在络合剂或存在过量络合剂。
4. 在标准液添加前后未络合离子与络合离子的比率不变。
5. 所有样品和标准液均在同一温度下测量。

### 电极的准备

1. 取下电极保护帽，收好以备用。
2. 如果使用 9409 半电池电极和 9001 参比电极，向参比电极添加 900001 填充液。如果使用 9609 复合电极，则需添加 900061 填充液。
3. 将电极与主机连接。
4. 准备标准液，应使添加后样品溶液的总浓度加倍，参照表 3。
5. 参照**电极斜率的检查**确定电极的斜率。
6. 测量前后用蒸馏水冲洗电极。

表 3

标准液添加体积

添加体积	标准液浓度
1mL	样品浓度的 100 倍
5mL	样品浓度的 20 倍
10mL*	样品浓度的 10 倍

\*最方便使用

### 已知加量法测量步骤（使用具有已知加量法程序的离子计）

1. 设定仪表为已知添加模式。
2. 取 50mL 样品到烧杯中，添加 50mL TISAB II 或 5mL TISAB III，充分搅拌。用蒸馏水冲洗电极，甩干，浸入样品中。
3. 待读数稳定，按仪表操作手册操作仪表。
4. 取适量标准液添加到烧杯中，充分搅拌。
5. 待读数稳定后，记录下样品浓度。

### 使用 mV 计进行已知添加法的测量

1. 将仪表转换至 mV 模式。
2. 取 50mL 样品到 150mL 烧杯中，添加 50mLTISAB II 或 5mL TISABIII，充分搅拌。
3. 用蒸馏水冲洗电极，甩干，浸入样品中。待读数稳定后，记录下当前 mV 值，记为  $E_1$ 。
4. 按表 3，取适当量标准液加入样品中，充分搅拌。
5. 待读数稳定后，记录下当前的 mV 值，记为  $E_2$ ， $E_2$  与  $E_1$  之差为  $\Delta E$ 。
6. 按表 4 查出对应电位值变化  $\Delta E$  的 Q 值，所添加标准液的浓度乘以 Q 值即得样品浓度：

$$C_{sam}=QC_{std}$$

$C_{std}$  =标准液浓度

$C_{sam}$  =样品液浓度

Q =从表中查得

表中的 Q 值是在电极斜率为-57.2、-58.2、-59.2 和-60.1mV/10 倍浓度的情况下计算出来的。

不同斜率及体积改变下 Q 值的计算式如下：

$$Q = \frac{P}{[(1 + p)10^{\Delta E/S}] - 1}$$

$\Delta E = E_2 - E_1$ 、

S=电极斜率；

P=标准液的体积/样品的体积；

表 4 已知加量法中不同的  $\Delta E$  对应的 Q 值 (25℃)，添加体积为样品体积的十分之一，斜率(在第一行)的单位为 mV / 10 倍浓度。

$\Delta E$ Monovalent	Q, Concentration Ratio			
	(-57.2)	(-58.2)	(-59.2)	(-60.1)
5.0	0.2894	0.2933	0.2972	0.3011
5.2	0.2806	0.2844	0.2883	0.2921
5.4	0.2722	0.2760	0.2798	0.2835
5.6	0.2642	0.2680	0.2717	0.2754
5.8	0.2567	0.2604	0.2640	0.2677
6.0	0.2495	0.2531	0.2567	0.2603
6.2	0.2436	0.2462	0.2498	0.2533
6.4	0.2361	0.2396	0.2431	0.2466
6.6	0.2298	0.2333	0.2368	0.2402
6.8	0.2239	0.2273	0.2307	0.2341
7.0	0.2181	0.2215	0.2249	0.2282
7.2	0.2127	0.2160	0.2193	0.2226
7.4	0.2074	0.2107	0.2140	0.2172
7.6	0.2024	0.2056	0.2088	0.2120
7.8	0.1975	0.2007	0.2039	0.2023
8.0	0.1929	0.1961	0.1992	0.2023
8.2	0.1884	0.1915	0.1946	0.1977
8.4	0.1841	0.1872	0.1902	0.1933
8.6	0.1800	0.1830	0.1860	0.1890
8.8	0.1760	0.1790	0.1820	0.1849
9.0	0.1722	0.1751	0.1780	0.1809
9.2	0.1685	0.1714	0.1742	0.1771
9.4	0.1649	0.1677	0.1706	0.1734
9.6	0.1614	0.1642	0.1671	0.1698
9.8	0.1581	0.1609	0.1636	0.1664
10.0	0.1548	0.1576	0.1603	0.1631
10.2	0.1517	0.1544	0.1571	0.1598
10.4	0.1487	0.1514	0.1540	0.1567
10.6	0.1458	0.1484	0.1510	0.1537
10.8	0.1429	0.1455	0.1481	0.1507
11.0	0.1402	0.1427	0.1453	0.1479
11.2	0.1375	0.1400	0.1426	0.1451
11.4	0.1349	0.1374	0.1399	0.1424
11.6	0.1324	0.1349	0.1373	0.1398
11.8	0.1299	0.1324	0.1348	0.1373
12.0	0.1276	0.1300	0.1324	0.1348
12.2	0.1253	0.1277	0.1301	0.1324
12.4	0.1230	0.1254	0.1278	0.1301
12.6	0.1208	0.1232	0.1255	0.1278
12.8	0.1187	0.1210	0.1233	0.1256
13.0	0.1167	0.1189	0.1212	0.1235
13.2	0.1146	0.1169	0.1192	0.1214
13.4	0.1127	0.1149	0.1172	0.1194
13.6	0.1108	0.1130	0.1152	0.1174
13.8	0.1089	0.1111	0.1133	0.1155
14.0	0.1071	0.1093	0.1114	0.1136
14.2	0.1053	0.1075	0.1096	0.1118
14.4	0.1036	0.1057	0.1079	0.1100
14.6	0.1019	0.1040	0.1061	0.1082
14.8	0.1003	0.1024	0.1045	0.1065
15.0	0.0987	0.1008	0.1028	0.1048
15.5	0.0949	0.0969	0.0989	0.1009
16.0	0.0913	0.0932	0.0951	0.0971
16.5	0.0878	0.0897	0.0916	0.0935
17.0	0.0846	0.0865	0.0883	0.0901

$\Delta E$ Monovalent	Q, Concentration Ratio			
	(-57.2)	(-58.2)	(-59.2)	(-60.1)
17.5	0.0815	0.0833	0.0852	0.0870
18.0	0.0786	0.0804	0.0822	0.0839
18.5	0.0759	0.0776	0.0793	0.0810
19.0	0.0733	0.0749	0.0766	0.0783
19.5	0.0708	0.0724	0.0740	0.0757
20.0	0.0684	0.0700	0.0716	0.0732
20.5	0.0661	0.0677	0.0693	0.0708
21.0	0.0640	0.0655	0.0670	0.0686
21.5	0.0619	0.0634	0.0649	0.0664
22.0	0.0599	0.0614	0.0629	0.0643
22.5	0.0580	0.0595	0.0609	0.0624
23.0	0.0562	0.0576	0.0590	0.0605
23.5	0.0545	0.0559	0.0573	0.0586
24.0	0.0528	0.0542	0.0555	0.0569
24.5	0.0512	0.0526	0.0539	0.055
25.0	0.0497	0.0510	0.0523	0.0536
25.5	0.0482	0.0495	0.0508	0.0521
26.0	0.0468	0.0481	0.0493	0.0506
26.5	0.0455	0.0467	0.0479	0.0491
27.0	0.0442	0.0454	0.0466	0.0478
27.5	0.0429	0.0441	0.0453	0.0464
28.0	0.0417	0.0428	0.0440	0.0452
28.5	0.0405	0.0417	0.0428	0.0439
29.0	0.0394	0.0405	0.0416	0.0427
29.5	0.0383	0.0394	0.0405	0.0416
30.0	0.0373	0.0383	0.0394	0.0405
31.0	0.0353	0.0363	0.0373	0.0384
32.0	0.0334	0.0344	0.0354	0.0364
33.0	0.0317	0.0326	0.0336	0.0346
34.0	0.0300	0.0310	0.0319	0.0328
35.0	0.0285	0.0294	0.0303	0.0312
36.0	0.0271	0.0280	0.0288	0.0297
37.0	0.0257	0.0266	0.0274	0.0283
38.0	0.0245	0.0253	0.0261	0.0269
39.0	0.0233	0.0241	0.0249	0.0257
40.0	0.0222	0.0229	0.0237	0.0245
41.0	0.0211	0.0218	0.0226	0.0233
42.0	0.0201	0.0208	0.0215	0.0223
43.0	0.0192	0.0199	0.0205	0.0212
44.0	0.0183	0.0189	0.0196	0.0203
45.0	0.0174	0.0181	0.0187	0.0194
46.0	0.0166	0.0172	0.0179	0.0185
47.0	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
48.0	0.0151	0.0157	0.0163	0.0169
49.0	0.0145	0.0150	0.0156	0.0162
50.0	0.0138	0.0144	0.0149	0.0155
51.0	0.0132	0.0137	0.0143	0.0148
52.0	0.0126	0.0131	0.0136	0.0142
53.0	0.0120	0.0125	0.0131	0.0136
54.0	0.0115	0.0120	0.0125	0.0130
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0124
56.0	0.0105	0.0110	0.0115	0.0119
57.0	0.0101	0.0105	0.0110	0.0114
58.0	0.0096	0.0101	0.0105	0.0109
59.0	0.0092	0.0096	0.0101	0.0105
60.0	0.0088	0.0092	0.0096	0.0101

## 滴定

以硝酸镧为滴定剂，滴定含氟样品时氟离子电极能灵敏指示终点。滴定法比直接测量法耗时，但测量结果更精确，重复性更好。滴定精确度可达到样品中总的氟离子含量的 $\pm 0.2\%$ 。样品中氟离子含量至少需达到  $10^{-3}$  M 才能有良好的终点突跃。当样品中存在 1% 或更多（取决于总的氟离子含量）的铝离子、铁离子或三价铬离子时，滴定结果将偏低。

当样品中存在铝、锂、镧、钍等可与氟离子反应的离子时，可使用氟离子电极进行滴定终点的判断。

以下为使用硝酸镧滴定含氟离子样品的方法：

1. 制备 0.1M 硝酸镧溶液：取 43.3g 的试剂级  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 1L 容量瓶中，全部溶解后加水至刻度线。
2. 用 0.1M 的氟离子标定制备好的硝酸镧溶液。取 25mL 的氟离子标准液至 250mL 的塑料烧杯中，再加 50mL 蒸馏水。将电极浸入样品中。测量过程中请使用磁力搅拌器。
3. 用 10mL 的滴管向样品中逐滴加入硝酸镧溶液，并以电极电位对加入的硝酸镧溶液体积 mL 作图。斜率最大点即为滴定终点。参见图 2。记录终点的电位  $V_{t0}$ ，冲洗电极，晾干。
4. 未知样品的滴定。取 25mL 样品至 250mL 的烧杯中并加 50mL 的蒸馏水。将电极浸入样品，测量过程中请使用磁力搅拌器。
5. 用 10mL 的滴管向样品中逐滴加入硝酸镧溶液，并以电极电位对加入的硝酸镧溶液体积 mL 作图。参照上述步骤确定滴定终点  $V_{tx}$ 。
6. 计算样品浓度， $C_{sx}$ ：

$$C_{sx} = \frac{V_t \times V_{f0}}{V_f \times V_{t0}} (C_{s0})$$

$C_{sx}$ ：样品浓度；

$C_{s0}$ ：氟离子标准液浓度（0.1M）；

$V_{tx}$ ：滴定未知样品到达终点时的滴定剂体积；

$V_{t0}$ ：滴定标准液（硝酸镧溶液）到达终点时的滴定剂体积；

$V_{fx}$ ：样品体积(25 mL)；

$V_{f0}$ ：标准液（硝酸镧溶液）体积（25mL）；

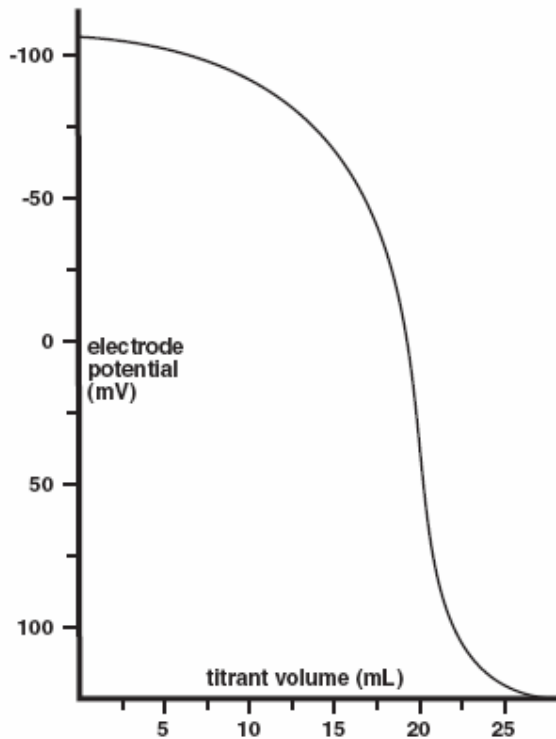


图 2：用 0.1M 硝酸镧溶液滴定 0.114M 氟离子溶液的滴定曲线图。

## 酸性溶液中氟离子的测定

当溶液的 pH 值小于 5 时，氢离子会与部分氟离子结合生成 HF 或  $\text{HF}_2^-$ 。氟离子电极对这两种物质没有响应。因此测量前须将溶液的 pH 值调节到弱酸至弱碱范围。不能用强碱性物质（如氢氧化钠）来调节 pH 值。因为样品和标准液的总离子强度会随溶液的 pH 值变化，并且不同样品加入的量也不同。（总离子强度的变化会影响测量结果的精确度）。用过量的乙酸钠稀释样品和标准液，将 pH 值调到 5 以上，并将样品和标准液的离子强度背景调节一致。

### 步骤

- 1、制备 15% 乙酸钠溶液。将试剂级的乙酸钠溶解在蒸馏水中。准备足够量以便可稀释所有的样品和标准液。
- 2、准备与样品具有相同背景（但不含氟离子）的溶液，使用该溶液准备标准液。
- 3、向上述准备的溶液中滴加氟离子溶液以制备标准液，标准液的浓度应覆盖未知浓度的样品。按乙酸钠:样品=9:1 比例稀释标准液。如果标准液中氟离子的浓度小于 10ppm，须每 2 周准备新鲜的标准液。如果使用离子计，至少准备 2 份标准液。如果使用 pH/mV 计，至少须进行 3 点校正，并作图。
- 4、参阅**电极斜率检查**校正电极斜率。
- 5、未知浓度样品的测量：按乙酸钠:样品=9:1 的比例稀释样品。

**注意：**多数情况下，不必用和样品背景相同的溶液来制备标准溶液。如果使用和样品背景相同的溶液（醋酸钠稀释后）制备的标准液其测量结果与单纯氟化钠标



准液的测量结果相同，则没有必要使用和样品背景相同的溶液来制备标准液。

## 碱性溶液中氟离子的测量

当溶液中氟离子浓度较低（溶液 pH 值大于 9.5 或氟离子含量低于  $10^{-4}\text{M}$ ）时，电极不仅对氟离子有响应，对氢氧根离子也有响应。当溶液中同时存在这两种离子时电极电势比正常情况（不含氢氧根离子）时偏低。请参阅**干扰**。

用 4.0M 的醋酸钾缓冲液调节 pH 值至 5~6，从而消除氢氧根带来的干扰并使样品及标准液的总离子强度一致。将样品及标准液与缓冲液按 10:1 的比例稀释后，溶液中的氟离子浓度可以用常规方法测量。

### 步骤

- 1、4.0M 的醋酸钾缓冲液的制备：将 6.0M 的醋酸与 1 蒸馏水按 2:1 比例混合，在水浴上反应。缓慢加入 50%氢氧化钾溶液，匀速搅拌，直到 pH 值达到 5。准备足够量以稀释所有的样品及标准液（缓冲液:样品或标准液=9:1 的比例混合）。
- 2、制备标准液，校正电极，参照**酸性溶液中氟离子的测量**步骤进行未知样品的测量。

# 电极的储存

## 9001 单液接参比电极

该参比电极在测量期间可储存在填充液中。(达 2 小时)。

### 短期储存(1 周以内):

将参比电极储存在填充液或蒸馏水中，请勿让内部填充液蒸发或结晶。

### 长期储存(超过 1 周):

将电极内填充液放空，用蒸馏水彻底冲洗，干燥储存。

## 9409 氟离子半电池电极

冲洗干净后浸泡在去离子水中，或放置在空气中。长期不使用，请套上电极保护帽，干燥储存。

## 9609 氟离子复合电极

请勿让电极内的溶液蒸发，致使结晶。

### 短期储存(1 周内)

将电极浸泡在最低浓度氟离子标准液中。

### 长期储存(超过 1 周)

将电极填充液放空，并用蒸馏水将电极内部冲洗干净，再套上电极保护帽，干燥储存。

## 电极的拆卸及清洁

对于 9001 参比电极和 9609 复合氟离子电极：

一般情况下不推荐拆卸电极，当电极内填充液浑浊时，可放出填充液冲洗电极腔。

- 1、握住电极，用拇指轻轻按压电极末端。
- 2、放出填充液。
- 3、如果电极内腔未清洗干净，重复以上步骤。
- 4、重新添加电极填充液，9001 参比电极添加 900001 填充液；9609 复合电极添加 900061 填充液。

如果上述方法仍无彻底清洁电极，请参照下述步骤分解电极：

1. 倒转电极使顶部 O 型圈湿润。握住电极，用拇指轻轻按压电极末端，放出填充液。
2. 旋转电极末端，让电极末端和弹簧松动并滑出电极线。
3. 向外推内电极体使其超出外电极体，露出电极感应头
4. 用蒸馏水冲洗内外电极体，在空气中晾干，并装回外电极体。请勿接触电极杆上的 AgCl 小球。

### 电极的的组装

1. 用填充液润湿电极 O 型圈，将与电缆线连接的内电极一端向外电极体内推进。
2. 将内电极慢慢旋转推入外电极体直到完全进入外电极体。
3. 套上弹簧及电极末端并旋紧，添加填充液后电极即可使用。

# 故障排除

## 故障排除检查清单

现象	可能原因	解决
不在读数范围或读数越界	仪表故障。	执行仪器自检程序。
	电极未正确插入。	请参阅故障排除指南。
	参比电极液接界干燥。	按压电极末端排出几滴填充液。
	无参比电极。	选用 <b>900100</b> 参比电极与 <b>9409</b> 连用。
	参比电极未加填充液。	确保参比电极填充液填充正确 ( <b>900001</b> )。
噪声或读数不稳定 (读数连续或快速改变)	电极膜内部有气泡。	轻拍感应头或向下摆动，由此除去气泡。
	电极未浸在溶液中。	将电极浸入溶液中。
	电流噪音	用清洁剂擦拭电极塑料壳体。
	仪表故障。	执行仪器自检程序。
	仪表或搅拌器未正确接地。	检查仪表及搅拌器的接地。
漂移 (读数朝单一方向慢慢改变)	电极膜上存在气泡。	轻拍感应头或向下摆动，由此除去气泡。
	参比电极错误。	使用 <b>9001</b> 接参比电极，请勿使用甘汞或 <b>Ag/AgCl</b> 参比电极。
	未添加 <b>TISAB</b> 。	使用推荐的 <b>TISAB</b> 。
低斜率式无斜率	样品与标准液标准液不在同一温度。	全部溶液在室温下测量。
	电极膜可能附着污物	抛光电极感应头（见电极的维护）。
“错误答案” (但校正曲线正常)	不正确的参比填充液	使用推荐的填充液。
	标准液受污染或配制不正确。	准备新鲜的标准液
	未使用 <b>TISAB</b> 。	使用推荐的 <b>TISAB</b> 。
“错误答案” (但校正曲线正常)	电极受到干扰。	请参阅 <b>故障排除指南</b> 。
	使用玻璃烧杯。	使用塑料烧杯。
	半对数坐标比例不正确。	以 <b>mV</b> 值为纵轴，以浓度为横轴。
	讯号不正确。	请确定 <b>mV</b> 讯号是否正确。
	标准液不正确。	准备新的标准液。
“错误答案” (但校正曲线正常)	使用错误单位。	使用正确的换算系数： $10^{-3}\text{M}=19\text{ppm F}^{-}$
	样品中有络合剂。	使用已知添加法
	<b>TISAB</b> 添加比例错误	<b>50mL</b> 样品中 添加 <b>50mL</b> <b>TISAB II</b> 、 <b>IV</b> 或 <b>5mL</b> <b>TISAB III</b>

## 故障排除指南

用下述系统的步骤来分析问题的所在。在离子测量系统中可以分为五个部分来进行故障的排除：仪表、电极、标准液、样品、测量方法。

### 仪表

仪表是最容易进行故障排除的一部分。仪表提供了用短路盖进行自检的方法以排除仪表的故障。参阅仪表的操作手册对仪表进行自检。

### 电极

1. 用蒸馏水彻底冲洗电极。
2. 检查电极操作斜率。
3. 如果电极斜率不在正常范围，参照**测量注意事项**。
4. 重复步骤 2，检查电极斜率。
5. 如果电极仍无法正常操作，确定是否为氟离子电极或参比电极有问题，为此，请使用一支正常的电极重复斜率的检查。
6. 如果稳定性及斜率检查都正常，但测量仍然存在问题，样品可能含有干扰物质或络合剂，或测量方法错误，请参阅以下章节。
7. 在更换“故障”电极之前或无另一支电极可供测试时，请参阅操作手册，确保完成以下步骤：
  - 彻底清洗电极。
  - 正确准备电极。
  - 使用正确填充液，TISAB 及标准液。
  - 使用正确的测量方法。
  - 参阅**故障排除检查清单**。

### 标准液

测量结果的好坏与标准液质量有很大关系，当测量有问题时请重配新的标准液，它可节省故障排除的时间。很多错误结果都是因标准液受污染、稀释、蒸馏水、或浓度计算错误引起。

配制标准液的最佳方法是逐级稀释法，先配制一个高浓度的标准液再用容量瓶逐级稀释，得到一系列所需的标准液。

### 样品

如果电极在标准液中校正和测量正常，但在样品中不正常，则样品中可能含有干扰物质、络合剂或其它物质影响测量或损坏电极的感应头。

如果可能，请确定样品组成以查出问题所在，请参阅**所需样品、干扰以及 pH 要求**。

## 测量方法

检查分析方法是否适合样品。直接测量并非总是适用。如果样品中存在大量络合物，则已知加量法为优越方法；如果测量粘稠的样品，请使用样品加量方法。如果有问题存在，请参阅相关方法说明和手册，确保测试方法无误。

欲了解最新信息，请点击 [www.thermo.com](http://www.thermo.com)。

# 电极特性

## 电极响应

以电极电位对浓度在半对数表上做图，得到的直线斜率大约-54mV 到-60mV/每10 倍浓度（见图 1）。

当氟离子浓度较高时，电极具有较快的响应速度（几秒钟内达到稳定电位的99%）；当氟离子浓度低至检测限时，电极响应较慢（几分钟才能达到稳定电位的99%）。见图 3。

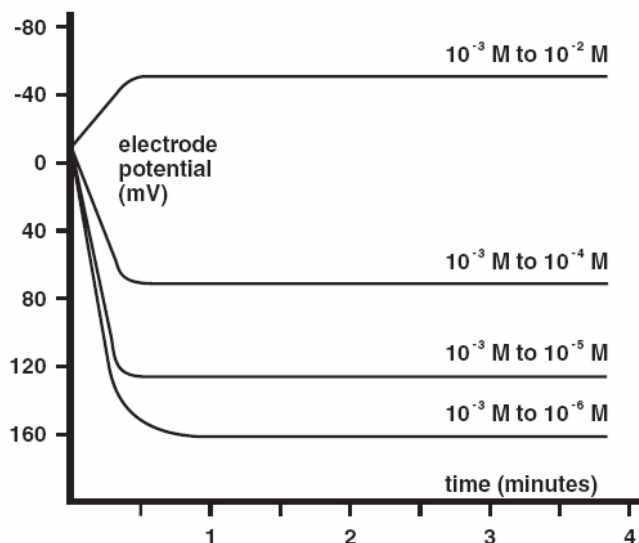


图 3 不同浓度 NaF 电极响应速度

## 重现性

重现性受温度波动、漂移及噪声等因素的影响。在电极的工作范围内，重现性与浓度无关。若每小时校正一次，直接测量法的水重现性可达 $\pm 2\%$ 。

## 检测限

中性溶液中，氟离子电极的最低检测限为  $10^{-6} \text{ M}$  (0.02 ppm)。在测量浓度低于  $10^{-5} \text{ M}$  的溶液时须注意避免样品被污染。氟离子电极的最高检测限为饱和氟化钠溶液。

## 温度影响

温度的变化会影响电极的电位，故测量时样品与标准液的温度差应不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{F}$ )。在  $10^{-3}\text{ M}$  浓度时，温度每改变  $1^{\circ}\text{C}$  将造成 2% 的误差。由于参比电极的溶度积随温度缓慢变化，因此参比电极的绝对电位随温度也缓慢变化。电极的斜率会随温度的改变而变化，如 Nernst 方程式中的因子“S”。电极的斜率随温度的不同而变化见表 5。如果有温度改变，仪表和电极均须重新校正。只要电极达到了温度平衡，便可在 0 到  $100^{\circ}\text{C}$  的温度下使用。如果电极在与室温差别较大的温度下使用，平衡时间约为 1 小时。电极仅可在短时间内测量温度超过  $80^{\circ}\text{C}$  的样品。

表 5 电极斜率随温度变化表

Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Slope (mV)
0	- 54.2
10	- 56.2
20	- 58.2
25	- 59.2
30	- 60.1
40	- 62.1
50	- 64.1

## 干扰

大多数的阳离子和阴离子不会对氟离子的测量造成干扰，如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  及醋酸盐不会对电极造成干扰，仅  $\text{OH}^-$  离子会对电极造成干扰，请参阅 pH 值的影响。有些阴离子如  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{PO}_4^{3-}$ ，会使样品碱性增加，从而增加  $\text{OH}^-$  干扰，但并不会直接干扰电极的测量。

## pH 值的影响

当溶液的 pH 值小于 5 时，氢离子会与部分氟离子结合生成 HF 或  $\text{HF}_2^-$ 。图 4 表示酸性溶液中游离氟离子的比例。当溶液中的  $\text{OH}^-$  离子浓度高于溶液中氟离子浓度的 1/10 时将 对电极的响应产生干扰。例如在 pH7 时，当  $\text{OH}^-$  浓度为  $10^{-7}\text{ M}$  或更低时， $\text{OH}^-$  不会对氟离子的测量产生干扰。在 pH10 时，当  $\text{OH}^-$  浓度为  $10^{-4}\text{ M}$ ，氟离子浓度为  $10^{-2}\text{ M}$  时  $\text{OH}^-$  不会对氟离子的测量造成干扰；当氟离子浓度为  $10^{-4}\text{ M}$  时， $\text{OH}^-$  对氟离子测量的干扰约造成 10% 的误差；当氟离子浓度在  $10^{-5}\text{ M}$  时， $\text{OH}^-$  对氟离子的测量造成显著干扰，见图 5。向氟离子标准液和样品中添加



TISAB II 或 TISAB III 可调节其 pH 值在 5.0 到 5.5 之间，从而避免  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}^+$  的干扰。TISAB IV 可将溶液 pH 调节到约 8.5，不建议在低浓度测量时使用。

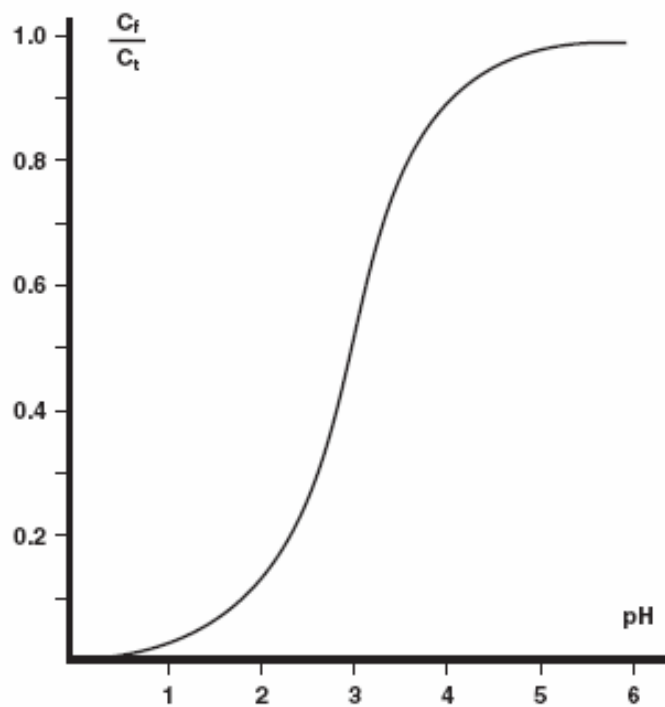


图 4 游离氟的比例 (pH 值对氢离子络合反应的影响)

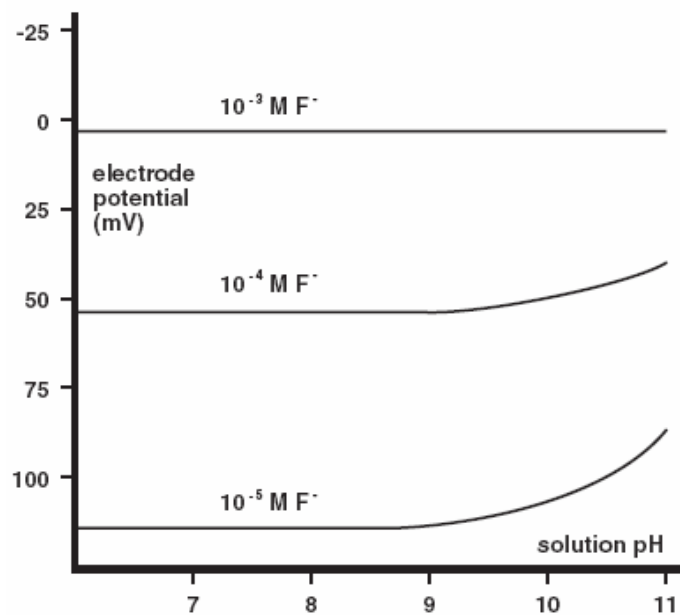


图 5 碱性溶液中氟离子电极的响应曲线

## 络合

铝、硅、铁 (+3) 及其它多价阳离子及氢离子能与氟离子形成络合物，络合物的稳定性由络合剂浓度，总氟离子浓度，溶液 pH 值以及溶液的总离子强度决定。

TISAB II 及 III 中存在 CDTA，它能与样品中的铝或铁络合。在 1ppm 的氟溶液中，TISAB II 或 III 能络合约 5ppm 的铝或铁。高浓度的铝或铁可使用 TISAB IV 来络合。

## 电极寿命

常规的实验室测量，电极的使用寿命至少为一年。当电极的斜率表现下降，读数出现漂移时说明电极需要更换。更换电极前请参照**故障排除**部分确认确实是电极的原因造成的故障。

# 订货信息

型号	描述
900100	9001 单液接参比电极
900001	9001 单液接参比电极填充液
900061	9609 复合氟离子电极填充液
940906	0.1M 氟化钠标准液,475mL
940907	100ppm 氟离子标准液,475mL
940909	TISAB II,1 加仑
940999	TISAB II,1 加仑, 4 瓶
940911	TISABIII, 475mL
940916	氟离子标准液套件: 含 4 瓶 1ppm 氟离子标准液 (含 TISAB) 040906, 4 瓶 10ppm 氟离子标准液 (含 TISAB) 040908
040906	1ppm 氟离子标准液,含 TISAB II,475mL
040907	2ppm 氟离子标准液,含 TISAB II,475mL
040908	10ppm 氟离子标准液,含 TISAB II,475mL

# 技术参数

## 测量范围

饱和溶液—— $10^{-6}$ M (0.02ppm)

## 温度范围

0-80℃可连续测量, 80-100℃间歇测量

## 电极阻抗

150-200 KΩ

## 重现性

±2%

## 最小样品体积

3mL 样品 (50mL 烧杯)

## 电极尺寸

	9609	9409
电极直径	13mm	12mm
电极帽直径	16mm	16mm
电缆线长度	1m	1m