

电位法基体效应在氟离子选择性电极分析中的影响

赵玲丽*, 张嘉捷, 徐孝菲, 习玲玲, 委育秀, 唐云湖, 林旭锋

浙江大学化学系, 杭州 310012

摘要: 为了在化学实验课程中拓展学生的理论知识视野并深化学生对电位法基体效应的理解, 开展了针对基于氟离子选择性电极的电位法基体效应的实验探究。以梯度方式向标准溶液中掺杂乙醇或乙酸模拟不同程度的复杂基体, 对基于氟离子选择性电极的电位法基体效应的影响展开了深入系统的实验验证与理论探讨, 在不同基体中对测定氟离子含量的标准曲线法和标准加入法进行了研究比较。实验结果阐明了电位法基体效应的影响以及不同定量分析方法的特点, 有助于学生深刻理解实验原理, 启发学生科研思维, 提升实验教学效果。

关键词: 基体效应; 电位法; 离子选择性电极; 标准曲线法; 标准加入法

中图分类号: G64; O652

Matrix Effects in Potentiometric Method on Fluoride Selective Electrode Analysis

Lingli Zhao *, Jiajie Zhang, Xiaofei Xu, Lingling Xi, Yuxiu Wei, Yunhu Tang, Xufeng Lin

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310012, China.

Abstract: Experiments on matrix effects in the fluoride selective-electrode-based potentiometric methods were performed to expand students' theoretical knowledge and deepen their understanding of matrix effects in the potentiometric method in the chemistry laboratory course. Complex matrices were simulated by doping ethanol or acetic acid gradiently into a standard solution. Comprehensive and systematic empirical verification and theoretical analysis of the matrix effects were conducted. Moreover, the standard curve and addition methods determining fluoride in different matrices were investigated and compared. The experimental results showed the matrix effects and the characteristics of the different quantitative analysis methods. This study provides students with an enhanced sense of experimental principles and expands their scientific thinking, which eventually helps achieve improved teaching and learning.

Key Words: Matrix effect; Potentiometric method; Ion selective electrode; Standard curve method; Standard addition method

电位分析法是本科生实验教学课程中一项不可或缺的教学内容, 具有非常成熟的理论, 并经过了长期的基础研究和实际应用^[1-4]。氟离子选择电极是应用最广泛的离子选择电极之一^[5,6], 因此氟离子选择性电极测定食品中的氟含量是众多高校本科生实验教学中的一个经典实验^[7-9]。该实验一方面让学生掌握有关电位法和离子选择性电极的基础知识和操作, 另一方面让学生掌握标准曲线法和标准加入法等分析方法以及实际样品的处理操作。

氟离子选择性电极法具有选择性好、快捷、灵敏、可靠等优点, 仪器设备也简单易用。该方法

收稿: 2022-09-22; 录用: 2022-11-02; 网络发表: 2023-01-03

*通讯作者, Email: ll.zhao@zju.edu.cn

基金资助: 浙江大学一流本科专业综合改革项目; 浙江大学化学系第十七期教改项目

测定氟含量具有很高的实用价值,被用于多个国家标准方法中对水质(GB/T 7484-1987)、土壤(GB/T 22104-2008)及肥料(GB/T 32954-2016)等的氟含量进行测定。同时,利用氟离子选择性电极对氟离子进行检测的报道近几年仍然层出不穷,包括对饮用水^[10]、蔬菜^[11]和漱口水^[12]等中的氟离子含量进行检测。

在实际样品的测量过程中,样本分析不可避免地会出现基体干扰,导致分析结果的偏差。在电位法测定氟离子浓度的实验中,不同样品中基体的干扰程度并不一致,可以选择采用标准曲线法或标准加入法对氟含量进行测定。在实验教学中,授课教师通常会强调基体效应对测定所带来的影响,突出强调标准曲线法用于对样品中的氟进行定量,具有操作简单、分析快速的特点,但在复杂组分分析中不能消除基体干扰。为此,引入了标准加入法,该方法能有效地消除基体干扰,但操作较为复杂。然而,这一部分的理论知识在讲授过程中缺乏实质性的验证和理论上的探讨,简单地陈述结论往往让多数学生对基体效应的影响以及两种定量分析方法仍然一知半解,实验后讨论与思考也多述而不作。基于以上背景,本工作对基于氟离子选择性电极的电位法基体效应的影响展开了深入的实验探究,创新性地以梯度的方式掺杂乙醇或乙酸改变基体复杂程度,系统地探究其对检测结果和工作曲线的影响。进一步在不同基体中对定量方法包括标准曲线法和标准加入法(一次标准加入法和连续标准加入法)进行了研究比较。该探究实验是对实验课程内容的拓展和延伸,系统深入地解析基体效应对测定的影响,将大大帮助学生理解和巩固课堂知识,培养学生观察、分析和解决问题的能力。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

FE28 pH计(梅特勒-托利多仪器有限公司), PF-1C复合氟离子选择性电极(上海越磁电子科技有限公司), 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), 电热板。

红茶茶叶, 绿茶茶叶, 氟化钠(西陇化工股份有限公司), 无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司), 冰醋酸(国药集团化学试剂有限公司), 氯化钠(国药集团化学试剂有限公司), 柠檬酸钠(国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司)。除特殊说明外, 实验所用试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

1.2 溶液的配制

$1.000 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟标准溶液: 精密称取干燥至恒重的氟化钠 4.199 g, 加水溶解后移入 100 mL 容量瓶中, 残液用水多次冲洗转移, 用水定容至刻度, 混匀, 冷藏备用。

总离子强度调节缓冲溶液(Total ionic strength adjustment buffer, TISAB): 称取 58 g 氯化钠和 10 g 柠檬酸钠溶于 800 mL 去离子水中, 再加乙酸 57 mL, 用氢氧化钠调节至 pH 为 5.5, 冷却至室温, 转入 1000 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摇匀。

标准系列溶液: 在一只 50 mL 容量瓶中用移液管准确移入 $1.000 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟离子标准溶液 5.00 mL, 加入 TISAB 5.00 mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即得 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟标准溶液; 另取一只 50 mL 容量瓶, 用移液管移入 5.00 mL 已配好的 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液, 加入 TISAB 4.50 mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即得 $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 用类似方法可得到 $1.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.000 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.000 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟标准溶液。

复杂基体(乙醇/乙酸)样品溶液。不同乙醇比例的氟离子溶液: 在 50 mL 容量瓶中用移液管准确移取氟离子标准溶液、TISAB 和无水乙醇, 用蒸馏水定容, 配制含 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟离子、10% TISAB 和不同比例乙醇(0%、5%、10%、20%和30%)的溶液。用类似的方法配制含 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟离子、10% TISAB 和不同比例乙酸(0%、5%、10%、20%和30%)的溶液。

复杂基体(乙醇/乙酸)标准系列溶液。含 5% 乙醇的氟离子标准系列溶液: 在一只 50 mL 容量瓶中用移液管准确移入 $1.000 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟离子标准溶液 5.00 mL, 加入 TISAB 5.00 mL 和无水乙醇 2.50 mL,

用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即得含5%乙醇的 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟标准溶液; 另取一只50 mL容量瓶, 用移液管移入5.00 mL已配好的上述溶液, 加入TISAB 4.50 mL和无水乙醇2.25 mL, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即得含5%乙醇的 $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 用类似方法可得到含5%乙醇的 $1.000 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.000 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.000 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟标准溶液。用类似的方法配制含10%、20%和30%乙醇的氟离子标准系列溶液, 以及含0%、10%、20%和30%乙酸的氟离子标准系列溶液。

茶叶样品溶液: 取一只100 mL聚四氟乙烯烧杯, 电子天平上称取1.5 g茶叶, 加入50 mL热去离子水, 于电热板上加热45 min, 冷却至室温, 常压过滤。将茶叶滤液收集于50 mL容量瓶中, 用少量去离子水洗涤茶叶, 洗涤液收集于50 mL容量瓶内, 加入5.0 mL TISAB, 用去离子水定容, 摇匀, 得到1X (一倍浓度) 的茶叶样品(茶叶提取液加水稀释接近刻度线时, 如泡沫太多, 滴加几滴乙醇消泡)。用同样方法收集1.5 g茶叶泡得茶叶滤液于50 mL容量瓶内, 用去离子水定容, 摇匀。分别移取上述茶滤液25.00 mL和12.5 mL于50 mL容量瓶中, 加入5.0 mL TISAB, 用水稀释、定容, 摇匀, 得到0.5X (稀释一倍浓度) 和0.25X (稀释两倍浓度) 的茶叶样品。含10%乙醇的1X、0.5X及0.25X的茶叶样品获得时, 在50 mL容量瓶中额外加入5 mL乙醇, 再加水定容, 其余处理方法同上。

1.3 实验方法

氟离子选择性电极的准备: 将氟离子选择性电极放在含 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟离子溶液中浸泡30 min左右, 然后再用水清洗至电位值在360 mV以上, 并保证测量值稳定不变。

样品的测定: 将配好的溶液转入洁净干燥的塑料小烧杯中, 对于同系列的溶液, 用氟离子选择性电极从低浓度到高浓度依次测定电位值; 对于不同系列的溶液, 两次测定之间对氟离子选择性电极进行清洗, 清洗至电位值在360 mV以上。

对于采用标准加入法测定的样品, 测得电位值后, 加入高浓度、小体积的氟离子标准溶液, 混合均匀, 再次测定电位值。其中, 标准溶液浓度约为样品溶液的50–100倍, 标准溶液体积约为样品溶液的1/50–1/100。

2 结果与讨论

2.1 标准样品的测定

用氟离子选择性电极测定标准系列溶液的电位值, 以电位值 E 为纵坐标, 氟离子浓度的负对数值 $-\lg c_{\text{F}^-}$ 为横坐标绘制标准曲线。舍去了明显偏离的最低浓度 $1.00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对应的点, 以4个点拟合直线, 得出标准曲线法的线性回归方程为 $E = -5.61 \times 10^{-2} \lg c_{\text{F}^-} + 1.94 \times 10^{-2}$ (相关系数 $R^2 = 0.999$)。

为了对比标准曲线法和标准加入法在样品测定中的差异, 分别用几种方法测试了三个已知浓度的标准样品。其中, 标准加入法分为一次标准加入法和连续标准加入法, 一次标准加入法, 即向被测溶液中只加一次标准溶液; 连续标准加入法是在测量过程中连续多次向测量溶液中加入标准溶液。实验结果如表1所示。对于不同浓度的标准样品, 三种方法检测的相对误差均在10%以内, 其中标准曲线法的相对误差最小, 在 $\pm 2\%$ 以内; 一次标准加入法的相对误差在6%–9%之间, 连续标准加入法的相对误差在 -1% – -10% 之间。一次标准加入法的相对误差较标准曲线法的相对误差更大, 有一部分原因是标准加入法计算过程中忽略了所加入的高浓度标准溶液对样品体积的影响从而造成了误差。以上实验结果表明, 连续标准加入法较一次标准加入法在测定准确度上的优势不明显, 考虑到工作量, 后续实验均采用一次标准加入法。除此之外, 对于组成简单的标准样品, 采用标准曲线法定量无论是准确度还是操作简便度较标准加入法均表现更佳。

2.2 复杂基体样品的测定

为了对比标准曲线法和标准加入法在复杂基体样品测定中的表现, 分别用两种方法测定了掺杂不同比例的乙醇和乙酸的复杂基体样品。

表1 氟离子标准样品的检测结果

标样浓度/ (mol·L ⁻¹)	标准曲线法			一次标准加入法			连续标准加入法		
	测定浓度/ (mol·L ⁻¹)	绝对误差/ (mol·L ⁻¹)	相对 误差/%	测定浓度/ (mol·L ⁻¹)	绝对误差/ (mol·L ⁻¹)	相对 误差/%	测定浓度/ (mol·L ⁻¹)	绝对误差/ (mol·L ⁻¹)	相对 误差/%
1.20×10^{-5}	1.19×10^{-5}	-9.71×10^{-8}	-0.809	1.30×10^{-5}	9.72×10^{-7}	8.10	1.08×10^{-5}	-1.08×10^{-6}	-9.64
1.20×10^{-4}	1.20×10^{-4}	4.88×10^{-7}	0.407	1.30×10^{-4}	9.44×10^{-6}	7.87	1.15×10^{-4}	-4.82×10^{-6}	-4.02
1.20×10^{-3}	1.22×10^{-3}	1.97×10^{-5}	1.64	1.27×10^{-3}	7.79×10^{-5}	6.49	1.18×10^{-4}	-1.96×10^{-5}	-1.63

按照1.2中的复杂基体样品溶液的配制方法,向 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子标准样品中加入不同比例(0%、5%、10%、20%和30%)的乙醇以模拟复杂基体对测定的影响,实验结果如表2所示。掺入乙醇会使标准曲线法的测定结果偏大。仅掺入5%的乙醇就能使标准曲线法的测定结果相对误差达到32.0%。随着乙醇比例逐渐增加,标准曲线法的测定结果相对误差逐渐变大,最高在掺入30%的乙醇时达到357%。对比标准曲线法的测定结果,随着乙醇比例逐渐增加,标准加入法的相对误差始终保持稳定,在-8%~6%以内。这一结果与2.1中标准氟离子样品测定结果的准确度没有明显差异。

表2 掺杂乙醇的复杂基体样品的检测结果

乙醇含量/%	标准曲线法		标准加入法	
	测定浓度/(mol·L ⁻¹)	相对误差/%	测定浓度/(mol·L ⁻¹)	相对误差/%
0	1.02×10^{-3}	1.64	1.05×10^{-3}	5.34
5	1.32×10^{-3}	32.0	9.88×10^{-4}	-1.22
10	1.69×10^{-3}	69.2	9.59×10^{-4}	-4.09
20	2.67×10^{-3}	167	9.24×10^{-4}	-7.60
30	4.57×10^{-3}	357	1.03×10^{-3}	3.49

同时,还向 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子标准样品中加入不同比例(0%、5%、10%、20%和30%)的乙酸以模拟复杂基体对测定的影响,实验结果如表3所示。掺入乙酸会使标准曲线法的测定结果偏小。仅掺入5%的乙酸就能使标准曲线法的测定结果相对误差达到-22.8%。随着乙酸比例逐渐增加,标准曲线法的测定结果相对误差逐渐变大,最大在掺入30%的乙酸时达到-73.4%。对比标准曲线法的测定结果,随着乙酸比例逐渐增加,相对误差始终保持稳定,在-1%~3%以内。这一结果与标准氟离子样品测定结果的准确度没有明显差异。

除此之外,还测定了含不同比例乙酸的样品的pH,结果见表3。不含乙酸的样品pH为5.54;掺入不同比例乙酸后,样品的pH逐渐降低,掺入5%~30%的乙酸样品的pH在2.5~3.5的范围内。根据文献报道^[13],为了获得准确的定量结果,氟离子测定体系的pH应保持在5~6之间。掺入5%及更高比例乙酸样品的pH远低于该pH范围,此时标准曲线法测定氟离子含量的准确性较差,但是采用标准加入法仍能对氟离子含量进行较准确的测定。这一结果表明标准加入法可以大大拓宽氟离子选择性电极使用的pH范围。

综合以上实验结果可知,当基体差异变大时,标准曲线法测定的相对误差逐渐变大,在复杂组分分析中不能消除基体干扰;标准加入法仍然保持较好的准确度,能有效消除基体干扰。当掺入乙醇时,标准曲线法的测定结果偏大,且随着乙醇浓度的增大而误差增大,原因是乙醇的加入引起样品溶液组成的变化,会在氟化镧单晶膜中引起不对称电位以及在参比电极中引起液接电位,从而产生更多负电位,进一步通过氟离子选择性电极使氟含量的测定结果偏大^[14,15]。当掺入乙酸时,标准曲线法的测定结果偏小,且随着乙酸浓度的增大而误差增大,这一现象可解释为当pH过小时,F⁻易和H⁺结合形成HF和HF₂⁺,在该体系中HF和HF₂⁺的分布系数随着溶液pH降低而逐渐升高^[16],使溶液中的游离态F⁻浓度降低引起检测结果偏小^[17]。

表3 掺杂乙酸的复杂基体样品的pH及检测结果

乙酸含量/%	pH	标准曲线法		标准加入法	
		测定浓度/(mol·L ⁻¹)	相对误差/%	测定浓度/(mol·L ⁻¹)	相对误差/%
0	5.54	1.03 × 10 ⁻³	2.64	1.01 × 10 ⁻³	0.630
5	3.38	7.72 × 10 ⁻⁴	-22.8	1.02 × 10 ⁻³	2.34
10	2.99	5.79 × 10 ⁻⁴	-42.1	1.03 × 10 ⁻³	2.80
20	2.63	3.69 × 10 ⁻⁴	-63.1	1.01 × 10 ⁻³	0.586
30	2.36	2.66 × 10 ⁻⁴	-73.4	9.93 × 10 ⁻⁴	-0.733

2.3 复杂基体样品标准曲线的测定

为了进一步评估基体效应在电位法测定中的影响,展开了基体复杂程度对标准曲线影响的探究。按照1.2中复杂基体标准系列溶液的配制方法,首先配制了含0%、10%、20%和30%乙醇的氟离子标准系列溶液,用氟离子选择性电极测定每个标准系列溶液的电位值,结果如图1A所示。以电位值*E*为纵坐标,氟离子浓度的负对数值-*lgc_F⁻*为横坐标绘制标准曲线。舍去了明显偏离的最低浓度1.00 × 10⁻⁶ mol·L⁻¹对应的点,以4个点拟合直线(图1B),得出每个系列的线性回归方程(表4)。由以上结果可得出结论:1) 含不同比例乙醇的5条标准曲线的相关系数均为0.999,呈现良好的线性关系;2) 相邻标准曲线的斜率(除5%和10%间)均没有显著性差异(*P* > 0.05),相邻标准曲线的斜截距(除5%和10%间)均有显著性差异(*P* < 0.05)。

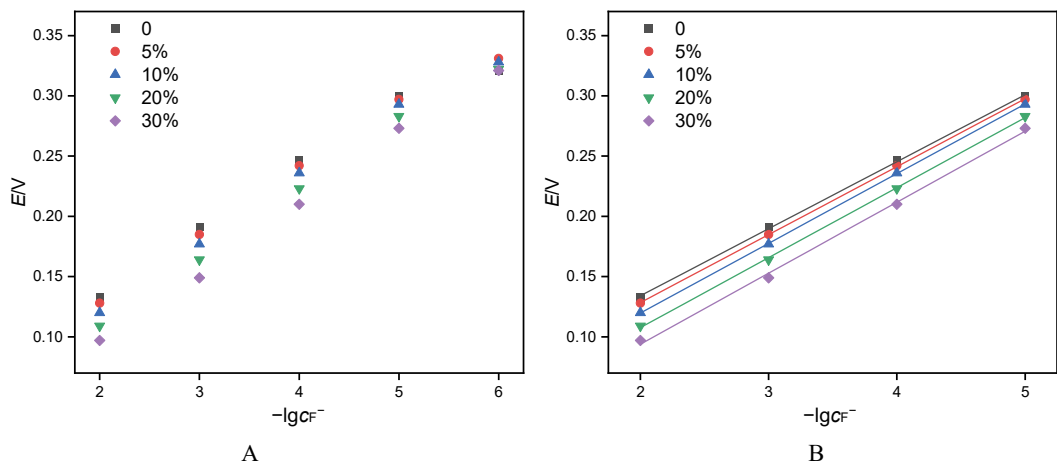


图1 (A) 掺杂不同比例乙醇的氟离子标准系列溶液测定电位值;
(B) 电位值与氟离子浓度的负对数的标准曲线

表4 掺杂乙醇的复杂基体样品的标准曲线

乙醇含量/%	回归方程	浓度区间/(mol·L ⁻¹)	<i>R</i> ²
0	$E = -5.56 \times 10^{-2} \lg c_{F^-} + 2.29 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
5	$E = -5.64 \times 10^{-2} \lg c_{F^-} + 1.56 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
10	$E = -5.78 \times 10^{-2} \lg c_{F^-} + 4.20 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
20	$E = -5.81 \times 10^{-2} \lg c_{F^-} - 8.60 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
30	$E = -5.89 \times 10^{-2} \lg c_{F^-} - 2.39 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999

根据标准曲线的斜率、截距及其对应的标准差,统计学显著性采用*t*检验(*P* < 0.05),表中相邻标准曲线的斜率(除5%和10%间)均没有显著性差异,相邻标准曲线的斜截距(除5%和10%间)均有显著性差异

同样地, 对含0%、10%、20%和30%乙酸的氟离子标准系列溶液也进行了测定, 结果如图2和表5所示。由该结果得出如下结论: 1) 含不同比例乙酸的5条标准曲线的相关系数均为0.999, 呈现良好的线性关系; 2) 相邻标准曲线的斜率(除5%和10%间)均没有显著性差异($P > 0.05$), 相邻标准曲线的斜截距(除5%和10%间)均有显著性差异($P < 0.05$)。

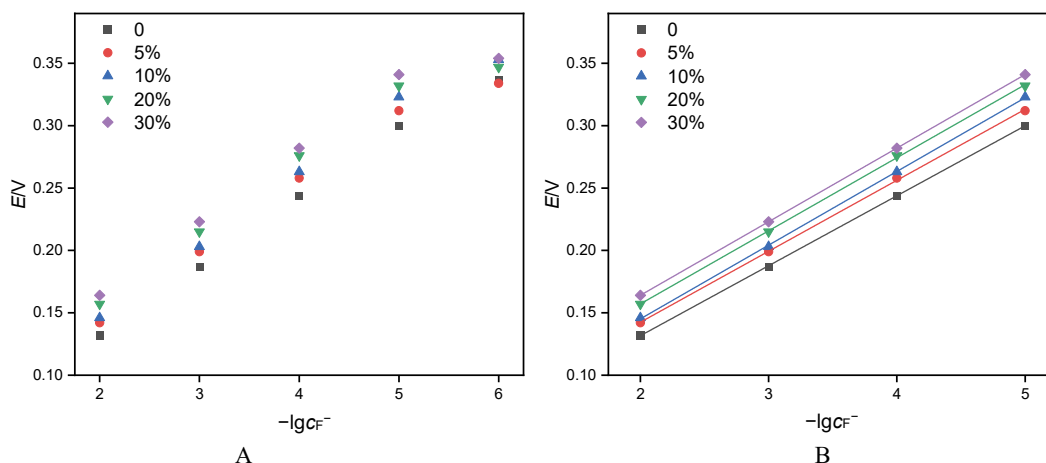


图2 (A) 掺杂不同比例乙酸的氟离子标准系列溶液测定电位值;
(B) 电位值与氟离子浓度的负对数的标准曲线

表5 掺杂乙酸的复杂基体样品的标准曲线

乙酸含量/%	回归方程	浓度区间/(mol·L ⁻¹)	R^2
0	$E = -5.61 \times 10^{-2} \lg CF^- + 1.94 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
5	$E = -5.69 \times 10^{-2} \lg CF^- + 2.86 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
10	$E = -5.91 \times 10^{-2} \lg CF^- + 2.69 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
20	$E = -5.86 \times 10^{-2} \lg CF^- + 3.99 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999
30	$E = -5.90 \times 10^{-2} \lg CF^- + 4.60 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-2}$	0.999

根据标准曲线的斜率、截距及其对应的标准差, 统计学显著性采用 t 检验($P < 0.05$), 表中相邻标准曲线的

斜率(除5%和10%间)均没有显著性差异, 相邻标准曲线的斜截距(除5%和10%间)均有显著性差异

综合本小节的实验结果, 可以看出掺杂不同比例乙醇或者乙酸的样品测得的标准曲线线性良好, 因不同掺杂比例导致的不同基体复杂程度总体上对标准曲线的斜率没有带来显著性差异, 但是在标准曲线的截距上引起了显著性差异。推测原因是在电位分析法中斜率项仅受温度影响, 截距项受溶液组成包括离子强度、络合效应、水解效应和pH等条件影响。因此, 基体复杂程度的变化对标准曲线的斜率没有明显影响, 而对截距有显著影响。

2.4 实际样品的测定

为了对比标准曲线法和标准加入法在实际样品测定中的表现, 分别用两种方法对红茶和绿茶样品中氟离子含量进行了测定, 结果如表6所示。按照1.2中溶液配制方法分别配制1X (不稀释)、0.5X (稀释一倍)及0.25X (稀释两倍)的红茶和绿茶样品, 并分别采用标准曲线法和标准加入法测试茶叶提取液中的氟离子平均浓度, 并对三次数据的相对标准偏差(RSD)进行计算。采用标准曲线法对不同稀释倍数(0.25X、0.5X及1X)的红茶样品测定浓度分别为 5.37×10^{-5} 、 1.15×10^{-4} 和 $2.15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度对稀释倍数拟合直线方程为 $y = 3.13 \times 10^{-4}x + 3.70 \times 10^{-6}$, $R^2 = 0.995$ 。采用标准加入法对不同稀释倍数(0.25X、0.5X及1X)的红茶样品测定浓度分别为 4.88×10^{-5} 、 1.11×10^{-4} 和 $2.32 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

浓度对稀释倍数拟合直线方程为 $y = 2.44 \times 10^{-4}x - 1.17 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0.999$ 。采用标准曲线法对不同稀释倍数(0.25X、0.5X及1X)的绿茶样品测定浓度分别为 2.10×10^{-5} 、 4.84×10^{-5} 和 $9.07 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度对稀释倍数拟合直线方程为 $y = 9.17 \times 10^{-5}x - 1.50 \times 10^{-7}$, $R^2 = 0.991$ 。采用标准加入法对不同稀释倍数(0.25X、0.5X及1X)的绿茶样品测定浓度分别为 2.08×10^{-5} 、 4.53×10^{-5} 和 $8.80 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓度对稀释倍数拟合直线方程为 $y = 8.90 \times 10^{-5}x - 5.50 \times 10^{-7}$, $R^2 = 0.998$ 。根据拟合直线相关系数可以看出, 无论是红茶还是绿茶样品, 标准加入法测定结果相比标准曲线法都更符合氟离子浓度与稀释倍数的正相关关系, 可能的原因是茶叶实际样品是一个含有多种物质的复杂体系, 基体干扰会导致分析结果的偏差, 而标准加入法一定程度上能消除这种基体的干扰。对茶叶样品进行一定倍数的稀释再进行测定也能减轻复杂基体的干扰。综合考虑基体干扰和操作简便度, 在本课程开设时, 学生均对茶叶样品稀释一倍再进行测定。

除此之外, 为了探究复杂基体如乙醇的掺杂对茶叶实际样品测定的干扰, 我们还分别用两种方法对掺杂10%乙醇的红茶和绿茶样品中的氟离子含量进行了测定, 结果如表6所示。掺入乙醇会使标准曲线法的测定结果偏大。掺入10%的乙醇使标准曲线法的测定不同稀释倍数红茶和绿茶样品的结果与不掺杂的样品相对误差在42%–61%之间。标准加入法测定含10%乙醇的不同稀释倍数红茶和绿茶样品的结果相对误差与不掺杂的样品对比始终保持稳定, 大都在10%以内。这一结果与2.1中标准氟离子样品测定结果及2.2中掺杂乙醇的复杂基体样品的检测结果的准确度也是一致的。

表6 红茶和绿茶实际样品的检测结果

样品	稀释倍数	标准曲线法		标准加入法	
		测定浓度/(mol·L ⁻¹)	RSD/%	测定浓度/(mol·L ⁻¹)	RSD/%
红茶样品	0.25X	5.37×10^{-5}	2.25	4.88×10^{-5}	2.25
	0.5X	1.15×10^{-4}	0	1.11×10^{-4}	2.25
	1X	2.15×10^{-4}	0	2.32×10^{-4}	0
绿茶样品	0.25X	2.10×10^{-5}	2.25	2.08×10^{-5}	2.25
	0.5X	4.84×10^{-5}	0	4.53×10^{-5}	0
	1X	9.07×10^{-5}	0	8.80×10^{-5}	0
红茶样品 (10%乙醇)	0.25X	8.61×10^{-5}	2.25	5.60×10^{-5}	2.25
	0.5X	1.77×10^{-4}	0	1.16×10^{-4}	0
	1X	3.40×10^{-4}	2.25	2.40×10^{-4}	2.25
绿茶样品 (10%乙醇)	0.25X	3.27×10^{-5}	0	2.23×10^{-5}	2.25
	0.5X	6.89×10^{-5}	0	4.53×10^{-5}	0
	1X	1.33×10^{-4}	2.25	9.18×10^{-5}	0

3 实验开展情况

3.1 实验教学内容设计与安排

“氟离子选择性电极测定不同茶叶中氟离子的含量”实验^[10]是我系针对全校学生开设的普通化学实验类课程中经典的实验内容之一, 在该实验多年的教学经验及前述实验探究的基础上, 对该实验的设计方案作进一步改进和优化, 即增加用标准曲线法和标准加入法分析复杂基体样品的实验内容以加深学生对电位法基体效应的理解和认识。

在普通化学实验的教学过程中, 可以根据课程的差异进行不同层次的实验探究。具体的教学安排如下: 对于课时数较少的课程, 可以通过多配一瓶溶液(含5%乙醇或乙酸基体的 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子标准溶液), 分别采用标准曲线法和标准加入法测定该溶液, 对比两个方法的测定结果, 充

分了解基体效应对测定的影响。对于课时数较多的课程,每个班级自主选择乙醇或者乙酸中的一种进行实验,根据班级人数分为6–8人的4个小组,每个小组实验条件一致。向 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟离子标准样品中加入不同比例(0%、5%、10%、20%和30%)的乙醇或乙酸以模拟复杂基体对测定的影响。4个小组配制的样品比例分别为5%、10%、20%和30%,而不含乙醇或乙酸的样品即比例为0%的样品均会配制。各小组分别采用标准曲线法和标准加入法分析两份不同比例的样品,对比两份不同比例样品测定结果的差异,并在全班进行数据共享进行组间对比和分析,深入讨论基体效应对测定的影响。

3.2 教学效果

“氟离子选择性电极测定不同茶叶中氟离子的含量”实验的“基体效应探究”补充实验已在本系普通化学实验类课程多个学期和多位老师的班级中进行实践,均取得了良好的教学效果。

学生代表反馈“茶水实际样品的基体组成较为简单,采用标准曲线法和标准加入法测试结果差异不大,不利于我们理解两种分析方法的优缺点。但是人为地掺入乙醇样品模拟复杂基体,测试结果立刻有了明显区别,标准加入法虽然操作复杂一些,但确实能有效地消除基体干扰。”教师代表反馈“该补充实验合理的设计让学生通过实验验证对基体效应的影响以及两种定量分析方法的特点有了清晰直观的认识,从实验报告中的讨论与思考也可以看出学生相比开展补充实验前更融会贯通地理解了这部分知识。”

综上所述,将“基体效应探究”实验内容引入到本科生的实验教学课程,大大帮助学生理解和巩固理论知识,更好地实现了实验教学目标,促进学生提高协作能力,锻炼思辨思维,成长为具备综合素质的人才。

4 结语

本文阐述了基体效应在实验教学中的授课难度和研究的必要性,验证了在乙酸、乙醇等基体下茶叶样品中氟含量检测面临的基体效应,对比了不同定量分析方法对基体效应的消除效果。本文对比了标准曲线法、一次标准加入法和连续标准加入法几种检测方法测定标准溶液中氟含量,以上方法均具有较高的准确度,标准曲线法较标准加入法具有更高的操作简便度。此外,通过向试样中梯度地掺杂乙醇和乙酸,对复杂基体样品中的氟含量进行测定,分别计算了复杂基体样品与标准样品所得到的数据的平均值和相对误差等统计学参数,对比两种定量分析方法测定不同基体样品的差异,探究基体效应在不同定量方法间的影响程度。结果表明,标准曲线法测定产生了较大误差,并且误差随着掺杂物质含量增加而逐渐变大,在复杂组分分析中不能消除基体干扰;标准加入法仍然保持较好的准确度,能有效消除基体干扰,实验误差较小,稳定性更高。通过对复杂基体样品标准曲线的测定,进一步探究了基体效应在电位法测定中的影响:基体效应对标准曲线的斜率没有显著影响,而对标准曲线的截距有显著影响。最后,对比和评估了标准曲线法和标准加入法在实际茶叶样品测定氟含量的表现。

本文的工作是实验课程内容的拓展和延伸,让学生对电位法基体效应和不同分析方法的知识有了更深刻的认识,在教学中进行实践,让学生自主选择模拟不同的复杂基体(分组掺入不同浓度的乙醇或乙酸),进行结果比较和讨论,成功使得学生融会贯通地理解专业知识,调动了学生自觉钻研实验的积极性,激发了学生开展创新实验的想象力。在化学实验教学中,拓展实验设计的方案可以开发为学生探究性实验的思路,尤其是这类多层次的拓展实验。学生的问题来自实际,实验验证理论,这种创造性的拓展探究加强了学生的实验理论研究和移植应用的整合能力,也可以拓展到学生对选择性电极相关理论的学习和分析方面。前期实践后计划在“浙江大学普通化学实验课程”中进行全面推广,该课程是化学系面向全校开设的人时数最大的通识课,由国家级教学团队、长江学者、国家杰青、优青等教师领衔开设,入选了浙江大学一流本科课程建设项目和校级思政示范课程。

参 考 文 献

- [1] Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (8), 3083.
- [2] Rum, G.; Lee, W.-Y.; Gardea-Torresdey, J. J. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77* (12), 1604.
- [3] Gao, R. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (3), 444.
- [4] Cuartero, M.; Crespo, G. A. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (12), 2172.
- [5] Frenzel, W.; Brätter, P. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *185*, 127.
- [6] Konieczka, P.; Zygmunt, B.; Namiesnik, J. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2000**, *64* (6), 794.
- [7] 北京大学化学与分子工程学院分析化学教学组. 基础分析化学实验. 北京: 北京大学出版社, 2010: 239–241.
- [8] 唐意红, 张素霞. 分析化学实验. 上海: 上海交通大学出版社, 2022: 136–139.
- [9] 何巧红, 张嘉捷, 雷群芳. 大学化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2012: 154–158.
- [10] Ahmed, R.; Hussain, M.; Tanwir, R.; Qureshi, S. *Nucleus* **2020**, *41* (1–4), 51.
- [11] Štepec, D.; Tavčar, G.; Ponikvar-Svet, M. *J. Fluorine Chem.* **2019**, *217*, 22.
- [12] Reshetnyak, V. Y.; Nesterova, O. V.; Admakin, O. I.; Dobrokhotov, D. A.; Avertseva, I. N.; Dostdar, S. A.; Khakimova, D. F. *BMC Oral. Health* **2019**, *19* (1), 1.
- [13] Frant, M. S.; Ross, J. W. *Science* **1966**, *154* (3756), 1553.
- [14] Lingane, J. J. *Anal. Chem.* **1967**, *39* (8), 881.
- [15] Carvalho, S. M. S.; Polizello, A. C. M.; Caldeira, T. H.; Spadaro, A. C. C. *Anal. Lett.* **1997**, *30* (4), 673.
- [16] Prkić, A.; Giljanović, J.; Bralić, M.; Boban, K. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 1170.
- [17] Thomas, J.; Gluskoter, H. J. *Anal. Chem.* **1974**, *46* (9), 1321.