

甲酚红分光光度法测定黄土pH

DETERMINATION OF THE pH-VALUE IN LOESS BY MEANS OF CRESOL RED SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

曲 东 王保莉

(基础课部)

(中心实验室)

Qu Dong

Wang Baoli

(Department of Basic Course) (Centre Laboratory)

关键词: 分光光度法; 黄土pH测定; 甲酚红

Key words: spectrophotometry; pH determination; cresol red; loess

比色法测pH与电位法比较相差约0.3pH单位^[1]。离子强度的影响是比色法测定pH值的一个重要因素。本文依据西北黄土中8种主要水溶性离子浓度数据^[2], 通过计算黄土中离子强度校正系数, 以消除离子强度的影响。在分析方法上采用了甲酚红双色指示剂, 由双波长数据线性回归求pH值。

1 材料与方 法

仪器及试剂: 岛津UV-120-02分光光度计; ORION 811微处理机pH/mv计及复合pH玻璃电极; 5×10^{-4} M 20% 乙醇的甲酚红溶液; Kolthoff (KH_2PO_4 -硼砂系) pH6.8~8.4缓冲液^[3]; 0.1M 硼砂及0.1M KH_2PO_4 溶液。

样品处理及测定方法: 将土样风干过1mm筛孔。称10.00g加入25ml除去 CO_2 的二次去离子水, 不断搅拌下浸提30min^[5]。离心。吸取清液10.00ml, 加入 5×10^{-4} M甲酚红0.4ml, 摇匀。分别测定440及575nm波长的吸光度值。依据标准回归曲线求pH值。

取Kolthoff pH 6.8~8.4缓冲液各10.00ml, 加入0.4ml 5×10^{-4} M甲酚红, 摇匀。分别测440及575nm波长的吸光值。依据吸光度A与pH的关系制作标准回归曲线。

本文于1988年4月27日收到。

2 结果与讨论

2.1 甲酚红的吸收曲线

甲酚红的电离形式^[4]为



I. 红色 II. 黄色

在0.1M KH_2PO_4 溶液及0.1M硼砂溶液里的吸收曲线分别为I和II。酸色最大吸收波长为440nm, 碱色最大吸收波长为575nm。如图1所示。I与II为部分重叠型吸收曲线, 可以按照双组份分光光度测定方法处理。

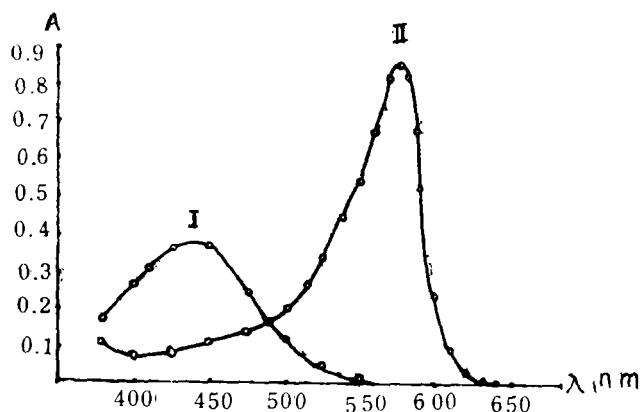


图1 甲酚红的吸收曲线

2.2 回归方程的建立

(1) 吸光度A与pH的关系: 对上述甲酚红的吸收曲线, 依Lambert-Beer定律有

$$C_I = \frac{A_{440} \cdot \varepsilon_{575} - A_{575} \cdot \varepsilon_{440}}{\varepsilon_{575} \cdot \varepsilon_{440}} \quad (1)$$

$$C_{II} = \frac{A_{575}}{\varepsilon_{575}} \quad (2)$$

甲酚红电离常数

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{II}}{a_I}$$

$$\therefore a_{H^+} = K_a \cdot \frac{a_I}{a_{II}} = K_a \cdot \frac{C_I \cdot f_I}{C_{II} \cdot f_{II}}$$

$$pH = pK_a - \log \left(\frac{C_I}{C_{II}} \right) - \log \left(\frac{f_I}{f_{II}} \right)$$

将(1)和(2)式代入上式并整理得

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{A_{440}}{A_{575}} \cdot \frac{\varepsilon_{575}^I}{\varepsilon_{440}^I} \cdot K_a - \frac{\varepsilon_{440}^I}{\varepsilon_{440}^I} \cdot K_a \right) - \log \left(\frac{f_I}{f_I} \right) \quad (3)$$

由文献数据^[4] $\varepsilon_{440}^I = 1.65 \times 10^3$, $\varepsilon_{440}^I = 1.56 \times 10^4$, $K_a (25^\circ\text{C}, \mu=0.1) = 5 \times 10^{-9}$

$$\therefore \frac{\varepsilon_{440}^I}{\varepsilon_{440}^I} \cdot K_a = 5 \times 10^{-10} \approx 0$$

故(3)式可化简为

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{A_{440}}{A_{575}} \cdot \frac{f_I}{f_I} \right) - \log \left(\frac{\varepsilon_{575}^I}{\varepsilon_{440}^I} \cdot K_a \right)$$

相同条件下 $-\log \left(\frac{\varepsilon_{575}^I}{\varepsilon_{440}^I} \cdot K_a \right)$ 与 $\frac{f_I}{f_I}$ 项为常数, 故可表示成

$$\text{pH} = -\log \left(\alpha \cdot \frac{A_{440}}{A_{575}} \right) - \beta \quad (4)$$

即pH与 $-\log \left(\frac{A_{440}}{A_{575}} \right)$ 呈直线关系。

(2) 标准回归曲线: 按Kolthoff pH6.8~8.4缓冲液系列制得的标准工作曲线的回归方程式为

$$\text{pH} = 7.6986 - 1.0485 \log \left(\frac{A_{440}}{A_{575}} \right) \quad (5)$$

线性相关系数 $r = 0.9996$ 。

表1 Kolthoff pH 6.8~8.4缓冲液系列的吸收值

Kolthoff pH系列	6.8	7.2	7.6	8.0	8.4
A_{440}	0.381	0.355	0.339	0.244	0.156
A_{575}	0.052	0.119	0.275	0.503	0.691
$-\log \left(\frac{A_{440}}{A_{575}} \right)$	-0.8649	-0.4747	-0.0909	0.3142	0.6464

(3) 离子强度的影响及校正: 离子强度对活度系数的影响由Deby-Hückel公式给出。不同离子强度下的活度系数值使得方程(4)的斜率不同。对Kolthoff pH6.8~8.4缓冲液系列及西北黄土其离子强度平均值分别为0.1238和0.0216(按文[2]中水溶性盐含量计算)。其 f_I/f_I 值分别为2.4572和1.5568, 代入方程(4)中可分别表示为 $\text{pH} = -\log(2.4572 A_{440}/A_{575}) - \beta$ 及 $\text{pH} = -\log(1.5568 A_{440}/A_{575}) - \beta$ 。若采用 $\text{pH} \sim -\log(A_{440}/A_{575})$ 作标准回归方程, 那么对黄土溶液的 (A_{440}/A_{575}) 项就要加以校正。即用 $\frac{1.5568}{2.4572} (A_{440}/A_{575})$ 土

项代替(5)式中 (A_{440}/A_{575}) 项,从而得出黄土溶液的pH值。将 $\frac{1.5568}{2.4572}=0.6336$ 作为黄土的离子强度影响校正系数。

2.3 分光光度法与电位法比较

按同样的处理方法用ORION811pH/mv计及pH玻璃电极测定同一黄土样品的pH值,并与分光光度法比较。

表2 分光光度法与电位法测pH结果比较

	电极法	分光光度法校正	分光光度法未校正
1	7.62	7.63	7.43
2	7.99	7.98	7.79
3	7.99	7.98	7.78
4	7.97	7.96	7.76
5	7.95	7.98	7.79
$\bar{X}$	7.90	7.91	7.71
S	0.160	0.155	0.157
CV%	2.02	1.95	2.04

表2表明,通过校正的分光光度法可与电极法测定pH值取得一致的结果。

2.4 黄土pH值的测定

不同地区的黄土用甲酚红分光光度法测定pH值结果见表3。

表3 黄土pH值测定结果

地区	$\bar{X}$	S	Cv (%)	地区	$\bar{X}$	S	Cv (%)
榆林	7.95 (n=8)	0.031	0.38	彬县	7.90 (n=4)	0.051	0.64
华家岭	7.92 (n=2)	0.028	0.36	洛川	7.96 (n=8)	0.025	0.32
西峰	7.90 (n=8)	0.049	0.62	杨陵	7.88 (n=5)	0.023	0.29

pH值是土壤中最重要化学指标也是最难测准的化学指示之一。虽然从40年代以来电极法已广泛应用,但仍存在一些设备条件和技术上的问题。本文推荐的这种测定方法适用于西北黄土的pH值测定,可作为与电极法测定并行的参考方法。

致谢: 本文在曲尔复教授指导下完成,经吴守仁教授审阅并提出宝贵意见。安战士教授、肖玲讲师赠送土壤样品。谨此致谢。

参 考 文 献

- 1 Kolthoff I M, Elving P J, Mosstti V C. Treatise on Analytical Chemistry, pt. 1 : Theory and Practice, V. 4. 2nd ed. New York: Wiley, 1984: 509
- 2 西北水科所. 西北黄土的性质. 陕西人民出版社, 1959: 61
- 3 朱盈权等. 实用分析化学. 四川人民出版社, 1981: 538~539
- 4 Edmund Bishop. Indicators. Oxford: Pergamon, 1972: 114
- 5 于天仁等. 土壤的电化学性质及其研究法, 科学出版社, 1965: 279~357