

乙基红光度法测定酸性土壤的pH值*

丘星初

(江西省赣州地区农科所)

测定酸性土壤 pH 值的常用比色法[1]误差较大,为0.2—0.5左右。考虑到赣南绝大多数土壤其pH值在4.5—7.0之间,因此我们选用乙基红指示剂[2]进行光度法测定。实验结果表明,采用此法不仅简便快速,而且其精确度大大提高。

测定方法

一、仪器和试剂 吸收光谱测定用721型分光光度计。样品分析用72型分光光度计。0.5及1.0厘米比色皿。

乙基红溶液:0.004%的95%乙醇溶液。

磷酸二氢钾溶液:1/15M,溶解9.078克在110℃干燥过的 KH_2PO_4 于水后稀释至1升。

磷酸氢二钠溶液:1/15M,溶解11.88克 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于水后稀释至1升(市售品为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,置于氯化钙干燥器中约2周,即得 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

二、测定步骤 称取20克土壤样品于150毫升三角瓶中,加水50毫升(土:水=1:2.5),振荡1分钟,用5号砂芯漏斗滤出清液备用。

吸取10毫升清液于15毫升比色管中,加入5毫升0.004%的乙基红溶液,混匀。如颜色偏红色用0.5厘米比色皿,如颜色偏黄色则用1.0厘米比色皿。以pH9.18的磷酸氢二钠溶液作参比,于波长550毫微米处测定吸光度A。将测得的吸光度A换算成 $-\log A$ 后,从标准曲线上查出结果。

标准曲线绘制:标准pH缓冲溶液的配制列于表1。将10毫升标准溶液置于15毫升比色管中,按上述方法测定吸光度。当pH为4.49—5.91时用0.5厘米比色皿, pH为5.59—6.98时用1.0厘米比色皿。在方格纸上以 $-\log A$ 为纵坐标, pH值为横坐标作图(图1)。

表1 pH标准缓冲溶液配制

pH 值 (18℃)*	1/15M, Na_2HPO_4 (毫升)	1/15M, KH_2PO_4 (毫升)
4.49	0.00	10.00
5.29	0.25	9.75
5.59	0.50	9.50
5.91	1.00	9.00
6.24	2.00	8.00
6.47	3.00	7.00
6.64	4.00	6.00
6.81	5.00	5.00
6.98	6.00	4.00
9.18	10.00	0.00

* 其他室温,如15°—35℃,也可参用此值。

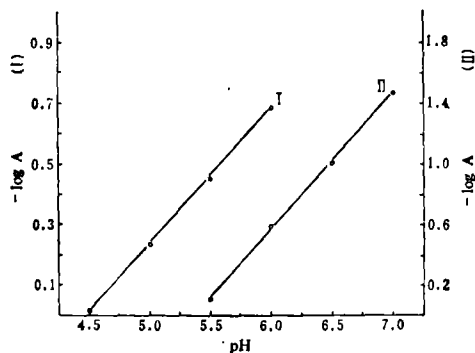


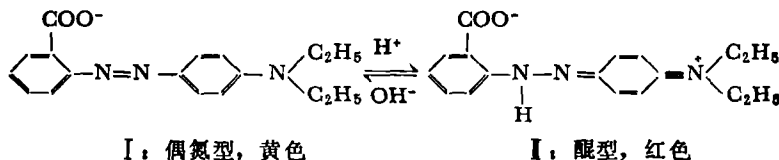
图1 标准曲线

I, pH 4.49—5.91, 0.5厘米比色皿;

II, pH 5.59—6.98, 1.0厘米比色皿。

结果和讨论

乙基红是个常用的酸碱指示剂,当溶液中氢离子浓度增减时,由于化学结构的改变[3]而呈现出两种不同的颜色:



I: 偶氮型, 黄色

II: 醌型, 红色

* 杨德华、张余生参加本项工作。

偶氮型 I 和醌型 II 的吸收光谱曲线如图 2 所示。I 的最大吸收位于 450 毫微米处；II 的吸收峰位于 520 毫微米处。反衬度 $\Delta\lambda$ 为 85 毫微米。由图 2 可见，在 550

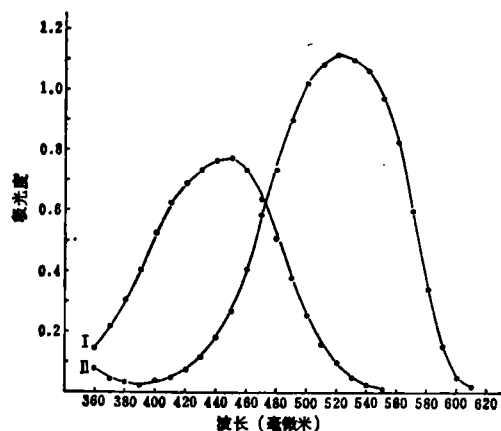


图 2 乙基红吸收曲线

I: 0.05N NaOH 溶液, 水参比, 1.0 厘米比色皿,

II: 0.05N HCl 溶液, 水参比, 1.0 厘米比色皿。

乙基红浓度 = $3.36 \times 10^{-5} M$

毫微米以上, II 的吸收已趋于零, 不影响 I 的测定, 故选用测定波长为 550 毫微米。

由于乙基红是一个弱电解质, 在水溶液中发生离解。根据质量作用定律, 得

$$\frac{[H^+][I]}{[II]} = K \dots\dots\dots (1)$$

或 $[H^+] = \frac{[II]}{[I]} \cdot K \dots\dots\dots (2)$

$$[H^+] = K_1 \cdot [II] \dots\dots\dots (3)$$

根据 Lambert-Beer 定律, 有

$$A = K_2[II] = K_3[H^+] \dots\dots\dots (4)$$

式中, K, K_1, K_2, K_3 均为常数

按定义 $pH = -\log[H^+] \dots\dots\dots (5)$

比较 (4) 与 (5) 两式, 则得

$$pH = -\log A + C \dots\dots\dots (6)$$

(6) 式表明 pH 值为 $-\log A$ 的线性函数。其实验结果如图 1 所示。

考虑到光度分析中, 仪器测量误差在吸光度读数为 0.2—0.7 时约为 1%, 超出此范围则急剧增加, 故选用两种不同长度的比色皿使其在上述适宜范围内测定, 以提高分析的灵敏度和精确度。从对赣南不同类型的酸性土壤分析结果来看 (表 2), 拟订方法的精确度是较令人满意的。只要 pH 值不小于 5 或大于 6.5, 用本法测定的相对偏差均很小。4 号样品相对偏差达 1.12% 是由于吸光度值在 0.1 以下而有较大的仪器测量误差所致。

表 2 土 样 pH 的 分 析 结 果

编 号	土壤类型	分 析 结 果 的 个 别 值 X_i					平均值 $\bar{X}$	标 准 差 S	相对偏差 $\frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$
		(pH)							
1	红壤	5.30, 5.30,	5.30, 5.30,	5.30, 5.30,	5.30, 5.30,	5.30, 5.30,	5.300	0	0
2	红壤	5.58, 5.55,	5.58, 5.55,	5.55, 5.58,	5.55, 5.58,	5.58, 5.55,	5.565	0.0158	0.284
3	紫色土	6.18, 6.15,	6.18, 6.15,	6.15, 6.14,	6.15, 6.15,	6.15, 6.14,	6.154	0.0143	0.23
4	冲积土	6.80, 6.80,	6.90, 6.92,	6.97, 6.95,	6.97, 6.80,	6.95, 6.80,	6.886	0.0769	1.12

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 第 143 页, 上海科学技术出版社, 1978。
- [2] 朱盈权等, 实用分析化学, 第 236 页, 四川人民出版社, 1981。
- [3] 董沈阳, 甲基橙在酸性溶液中的变色原理。化学通报, 第 3 期, 1980。