

灿烂甲酚蓝褪色光度法快速测定强酸的 pH 值

郭玉显 姜子涛^① 张清峰

(天津商学院食品科学与工程系 天津市 300134)

摘 要 利用灿烂甲酚蓝在强酸条件下($0 < \text{pH} < 1.0$)吸光度随溶液中 H^+ 浓度的升高而有规律的下降, 提出一种快速测定溶液酸度的分光光度法。该法具有很好的精密度, 10 次测定结果的相对标准偏差为 0.54%。与国标法(碳酸钠滴定法)相比, 相对误差在 2%—5% 之间, 具有较好的准确性。该法简单快速, 消耗试剂少, 成功用于浓盐酸和浓硫酸浓度的测定。

关键词 灿烂甲酚蓝, 分光光度法, 酸度(pH)。

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)06-1139-04

1 前言

盐酸和硫酸是工业生产和化学实验中最常用的试剂, 它们的准确测定在各种工业过程如设备腐蚀控制, 环境污染控制等具有重要作用。用碳酸钠滴定可以获得准确的浓度, 但需要配制指示剂, 且操作较为烦琐和耗时。传统的玻璃电极 pH 计可以快速的测定溶液的酸度, 但在 $\text{pH} < 1.0$ 的条件下会产生“酸误差”^[1]。

灿烂甲酚蓝(Brilliant cresol blue, BCB)是具有平面结构的氧氮蒽类阳离子染料。BCB 能够与脱氧核糖核酸(DNA)通过静电作用结合, 这种结合作用将显著影响 BCB 的光学性质并被用于 DNA 的测定^[2]。BCB 还能够与牛血清蛋白^[3]、粘多糖^[4]、抗坏血酸^[5]、亚硝酸根^[6]等作用并有其分析用途。文中发现, BCB 的吸光度在强酸条件下($\text{pH} < 1.0$)随溶液中 H^+ 浓度的升高而有规律的下降。利用这种性质, BCB 被用于光度法测定强酸溶液的酸度。该法比碳酸钠滴定简单, 比 pH 计测定准确。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

2.1.1 试剂及样品

灿烂甲酚蓝(分析纯, 上海化学试剂厂); 甲基红、溴甲酚绿、盐酸、硫酸(均为分析纯, 天津市化学试剂厂); 无水碳酸钠(优级纯, 天津市塘沽化学试剂厂)。实验用水均为蒸馏水。

2.1.2 主要仪器

FA1104N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计(U-NICO 上海仪器有限公司); pH-25 数显酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司), 用 pH 标准缓冲溶

① 联系人, 电话: (022) 26675771; 传真: (022) 26669611; E-mail: ztjiang@yahoo.com

作者简介: 郭玉显(1982—), 女, 河北省衡水市人, 硕士研究生, 研究方向为食品添加剂。

姜子涛(1956—), 男, 吉林省吉林市人, 教授, 博士, 研究方向为食品添加剂、微量成分分析。

收稿日期: 2006-07-28; 接受日期: 2006-08-10

液 pH6.86(仪器自带)校准。

2.2 实验方法

2.2.1 光度法测定步骤

准确移取 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BCB 溶液 2.00mL 于 10mL 比色管中, 分别加入 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0mL 的 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸或硫酸标准溶液, 用蒸馏水定容至刻度, 混匀静置 15min 后在 636nm 处, 以水为参比, 测定其吸光度 A 。对浓盐酸和浓硫酸浓度测定时, 样品加入体积分别为 0.5 和 0.2mL。

2.2.2 盐酸和硫酸溶液的标定

用 270—300℃ 恒重过的无水碳酸钠标定^[7]。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

图 1 为常温条件下, BCB 在盐酸浓度为 0.01—0.1mol/L 时的吸收光谱。由图 1 可以看到, 在该盐酸浓度范围内, BCB 的吸收光谱变化较小。仅当盐酸浓度大于 0.04mol/L 时, 吸光度值有微弱的下降。而图 2 表明, 在高浓度盐酸条件下(0.1—1mol/L), BCB 吸收光谱变化非常显著。随盐酸浓度的增大其吸光度有规律的下降, 而最大吸收波长不变, 始终为 636nm。在硫酸体系中, BCB 的吸收光谱也显示相似的变化。利用这一性质, 我们以 636nm 处 BCB 吸光度值的变化来反映体系的酸度。

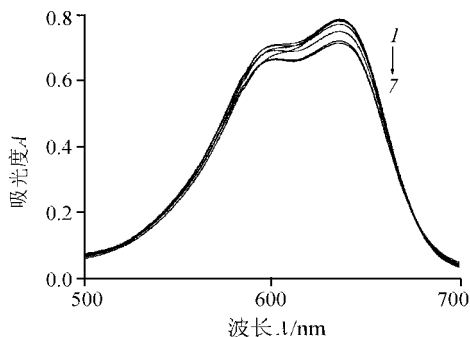


图 1 BCB 在较低浓度盐酸溶液中的吸收光谱图

盐酸浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1—0; 2—0.01; 3—0.02; 4—0.04; 5—0.06; 6—0.08; 7—0.1。

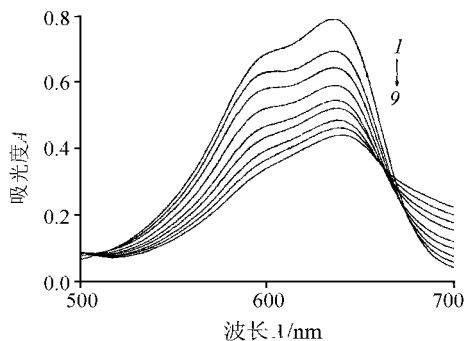


图 2 BCB 在高浓度盐酸溶液中的吸收光谱图

盐酸浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 1—0; 2—0.125; 3—0.25; 4—0.375; 5—0.5; 6—0.625; 7—0.75; 8—0.875; 9—1。

3.2 体系的稳定性和精密度

BCB 在不同浓度盐酸(0.1, 0.5, 1mol/L) 体系中吸光度的稳定性见图 3。稳定性实验表明, BCB 在盐酸体系的吸光度有很好的稳定性, 在开始的 15min 钟内, 吸光度有微小的变化, 但 15min 后, 随着时间的增长, 体系的吸光度不再变化。因此, 选择在体系混匀静置 15min 后再测定其吸光度。硫酸体系的稳定性与此相似。而在硝酸体系中, BCB 在 636nm 处的吸光度值同样随着硝酸浓度的增大而降低。然而其吸光度很不稳定, 随着时间的延长而缓慢的降低, 在高浓度硝酸时尤甚。有报道表明亚硝酸根能与 BCB 发生重氮化反应而使其吸光度值下降^[6], 本实验结果说明硝酸根也可能与 BCB 发生了类似的反应。鉴于稳定性, 该光度法只能用于测定盐酸和硫酸体系的酸度。

按实验方法进行平行实验 10 次, 每次加入 1mL $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸。计算得到吸光度值的标准偏差为 0.54%, 表明方法具有很好的精密度。

3.3 校准曲线

图 4-a 表明,BCB 溶液随着盐酸和硫酸浓度的增加,体系在 636nm 处吸光度逐渐减小。而硫酸体系的吸光度下降值小于盐酸体系,说明酸根离子对体系有一定的影响。以 ΔA 为纵坐标, $[H^+]$ 为横坐标, 可以看到线性关系分为两段(图 4-b)。测定盐酸浓度的回归方程为: ① $y = 0.0689 + 0.40944x$, 相关系数为 0.994, 其中 y 为 ΔA (0.102—0.267), x 为 $[H^+]$ (0.1—0.5 mol · L⁻¹); ② $y = 0.17076 + 0.19867x$, 相关系数为 0.997, ΔA 在 0.267—0.369 范围内, $[H^+]$ 在 0.5—1 mol · L⁻¹ 范围内。测定硫酸浓度的回归方程为: $y = 0.08894 + 0.26479x$, 相关系数为 0.9973, ΔA 在 0.162—0.345 范围内, $[H^+]$ 在 0.3—1.0 mol · L⁻¹ 范围内。

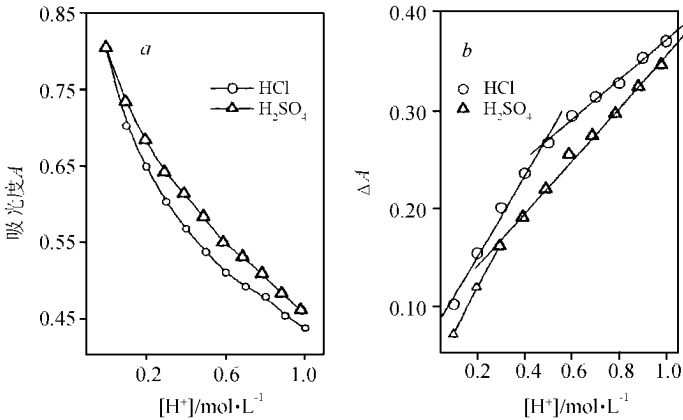


图 4 a——BCB 在不同 H⁺ 浓度下的吸光度; b——校准曲线。

3.4 样品测定

比较了光度法、碳酸钠滴定法和 pH 计测定法 3 种方法对同一盐酸和硫酸样品的测定结果。由于样品浓度较大,碳酸钠滴定和 pH 计测定时样品被稀释 10 倍后测定,比较结果见表 1。可以看到,与碳酸钠滴定法结果相比,由于在 pH < 1.0 条件下的“酸误”,pH 计的测定结果有非常大的误差。而光度法则显示了较好的准确性,误差在 2%—5% 之间,且 pH 值越低误差越小。碳酸钠滴定法虽然可以获得准确的结果,但需要配置大量的溶液,采用本法简单快捷,只需配置 BCB 溶液,在冰箱里可以长期存放。我们用本法测定了浓盐酸和浓硫酸的浓度,其值分别为 14.22 ± 0.31 和 24.67 ± 0.19 mol · L⁻¹ (n = 5)。

表 1 不同方法测定未知样中 $[H^+]$ (mol · L⁻¹)

样品	测定方法	测定值			平均值	相对标准偏差 (%)
盐酸	分光光度法	5.952	6.354	6.153	6.153	2.01
	Na ₂ CO ₃ 滴定法	6.240	6.331	6.382	6.318	0.719
	pH 计测定法	3.236	3.311	3.311	3.286	0.433
	分光光度法	5.214	5.403	5.303	5.307	0.946
硫酸	Na ₂ CO ₃ 滴定法	5.558	5.608	5.547	5.571	0.325
	pH 计测定法	1.995	2.042	1.995	2.011	0.271

参考文献

- [1] 赵永红, 陈天禄, 刘志宏等. 动力学分光光度法快速测定高 pH 值[J]. 分析测试学报, 2006, **25**(2): 103—105.
- [2] Wang Y T, Zhao F L, Li K A, Tong S Y. Molecular Spectroscopy Study of the Reaction of Nucleic Acids with Brilliant Cresol Blue [J]. *Spectrochim. Acta A*. 2000, **56**: 1827—1833.
- [3] 高峰, 朱昌青, 汪乐余, 王伦. 灿烂甲酚蓝与表面活性剂的作用及其在蛋白质测定中的应用[J]. 分析化学, 2002, **30**(3): 324—326.
- [4] Zhang S Z, Li N, Zhao F L, Li K A, Tong S Y. Molecular Spectroscopic Studies on the Interaction of Glycosaminoglycans with Brilliant Cresol Blue and its Analytical Application[J]. *Spectrochim. Acta A*. 2002, **58**: 273—280.
- [5] 董存智, 明方永. 煌焦油蓝分光光度法测定微量亚硝酸根[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, **19**(2): 238—240.
- [6] 高峰, 朱英贵, 王伦. 灿烂甲酚蓝褪色光度法测定抗坏血酸[J]. 分析试验室, 2003, **22**(2): 36—38.
- [7] 华东理工大学分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学[M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 103.

Spectrophotometric Determination of Low pH Value of Strong Acids with Brilliant Cresol Blue

GUO Yu-Xian JIANG Zi-Tao ZHANG Qing-Feng

(Department of Food Science and Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, P. R. China)

Abstract A simple spectrophotometric method for determining low pH value was developed based on the absorption decline of brilliant cresol blue in strong acid solution ($0 < \text{pH} < 1.0$). The relative standard deviation (RSD) of ten determinations is 0.54%. Compared with the sodium carbonate titration method, the errors of this method are between 2%—5%. This method is simple, rapid and accurate, and was successfully applied in the determination of sulfuric acid and hydrochloric acid.

Key words Brilliant Cresol Blue, Spectrophotometry, Acidity(pH).

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从 2006 年第 1 期起, 本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本样刊, 用普通印刷品邮寄给作者联系人, 遗失不补(因系赠品)。若遗失或作者另有需要, 请在发表之日起 2 个月之内汇款购买(25 元/本, 免收挂号邮寄费), 逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 请预交特快专递费(30 元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领, 被邮局退回, 本刊不再补发。

特此通知

光谱实验室编辑部

汇款购买地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095