

◆ 研究与开发 ◆

电导法和滴定法测定2,4-滴解离常数

谭头云,李俊杰,郑欢图,刘新洋,谢佩瑾

(浙江省化工研究院有限公司 杭州 310023)

摘要:为评价2,4-滴对环境的影响,采用电导法和滴定法测定2,4-滴在水中的解离常数。在25℃条件下,电导法测得2,4-滴的 pK_a 为3.80,滴定法测得2,4-滴的 pK_a 为3.70。滴定法和电导法2种方法均适用于2,4-滴解离常数的测定。

关键词:电导法;滴定法;2,4-滴;解离常数

中图分类号:TQ 450.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.04.008

Determination of Dissociation Constant of 2,4-D by Conductometric Method and Titration Method

Tan Tou-yun, Li Jun-jie, Zheng Huan-tu, Liu Xin-yang, Xie Pei-jin

(Zhejiang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Hangzhou 310023, China)

Abstract: To provide a basis for evaluating the impact of 2,4-D on the environment, the dissociation constant of 2,4-D was detected by conductometric method and titration method at 25℃. The results showed that the pK_a value of 2,4-D was 3.80 by conductometric method, and the pK_a value was 3.70 by titration method. The conductometric method and titration method were both suitable for determination of the dissociation constant of 2,4-D.

Key words: titration method; conductometric method; 2,4-D; dissociation constant

2,4-滴(2,4-D)化学名称为2,4-二氯苯氧乙酸。其为高效、内吸、高度选择性除草剂,兼具生长调节功能。在高浓度时,2,4-滴表现出除草剂的特性,广泛用于水稻、玉米、小麦等禾本科作物田,防除一年生及多年生阔叶杂草;在低浓度时,其既能促进作物生长,也能用于水果保鲜。2,4-滴用于水果保鲜时,能有效增强果实抗病能力,延缓果实衰老,延长水果贮藏期^[1]。

化学物质在水中的解离常数对于评价其对环境的影响尤为重要。解离常数决定了物质的状态,而物质的状态又决定了该物质的行为和迁移^[2]。目前,国内尚未见2,4-滴解离常数测定方法的报道。本文采用滴定法和电导法对2,4-滴的解离常数进行测定,为2,4-滴的环境风险评估提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试农药

2,4-滴标准品(质量分数98.5%),国家标准物质

中心。

1.2 主要仪器设备

分析天平(XS205DU)、pH计(Seven Easy S20)、电导率仪(DDS-307)、纯水/超纯水一体机(ELGA Option R7+Flex2)。

1.3 电导法中2,4-滴母液及不同浓度溶液的配制

准确称取2,4-滴标准品0.021 7 g于500 mL容量瓶中,采用超纯水溶解、定容,摇匀制得2,4-滴标样母液(L1)。用刻度移液管分别移取2,4-滴标样母液25.00 mL、15.00 mL、10.00 mL、5.00 mL和1.00 mL于50 mL容量瓶中,用超纯水稀释、定容。上述2,4-滴标样溶液分别命名为L2、L3、L4、L5和L6。

1.4 2,4-滴溶液的电导率测定

将6个不同浓度的2,4-滴溶液(L1~L6)分别倒入6个干燥的100 mL烧杯中,将烧杯编号。25℃恒温,按溶液浓度从低到高的顺序分别测定其电导率,并记录数据。

收稿日期:2018-03-26

作者简介:谭头云(1983—),男,湖南省耒阳市人,高级工程师,主要从事农药、化学品检测工作。E-mail: tantouyun@sinochem.com

1.5 滴定法中2,4-滴溶液配制

准确称取2,4-滴标准品0.020 0 g于500 mL容量瓶中,用超纯水溶解、定容,摇匀制得2,4-滴标样溶液。

1.6 滴定法操作步骤

用移液管移取2,4-滴标样溶液50.00 mL于250 mL锥形瓶中,25℃恒温,逐滴加入浓度为0.009 811 mol/L的NaOH标准溶液,分别记录加入的NaOH标准溶液体积(V_n)及溶液的pH值。

1.7 计算

公式1为滴定法计算解离常数的公式。

$$pK_a = \text{pH} - \lg \frac{[X^-]}{[HX]} \quad (1)$$

式中:pH为平衡时溶液pH值;[X⁻]为平衡时阴离子浓度(mol/L);[HX]为平衡时溶液浓度(mol/L)。

公式2为电导法计算解离常数的公式。

$$pK_a = \lg \frac{cA_m^2}{A_m^\infty(A_m^\infty - A_m)} \quad (2)$$

式中: c 为溶液浓度(mol/L); A_m 为摩尔电导率($S \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$); A_m^∞ 为极限摩尔电导率($S \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)。

2 结果与讨论

2.1 电导法测定2,4-滴的解离常数

通过测得2,4-滴不同浓度溶液的电导率及溶液浓度,计算出摩尔电导率(A_m)、 $1/A_m$ 和 cA_m ,以 $1/A_m$ 为横坐标, cA_m 为纵坐标作图,绘制标准曲线,见图1。通过标准曲线计算得到2,4-滴极限摩尔电导率(A_m^∞)为4 480 $S \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ 。

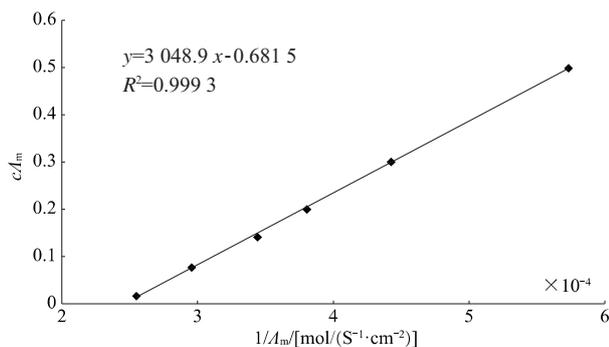


图1 电导法测定2,4-滴解离常数的标准曲线

通过公式2计算电导法中2,4-滴在25℃时的解离常数,见表1。

表1 电导法测定2,4-滴解离常数结果(25℃)

编号	浓度/ (mol·L ⁻¹)	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	摩尔电导率/ (S·cm ² ·mol ⁻¹)	pK_a	平均值	RSD/ %
L1	1.93×10^{-4}	50.0	2 586.5	3.82	3.80	1.34
L2	9.67×10^{-5}	30.1	3 114.2	3.81		
L3	5.80×10^{-5}	20.0	3 448.7	3.83		
L4	3.87×10^{-5}	14.2	3 672.9	3.84		
L5	1.93×10^{-5}	7.8	4 035.0	3.80		
L6	3.87×10^{-5}	1.7	4 397.1	3.70		

2.2 滴定法测定2,4-滴的解离常数

通过测定溶液pH值及NaOH标准溶液的消耗体积,计算得到2,4-滴的解离常数,结果见表2。

表2 滴定法测定2,4-滴解离常数结果(25℃)

序号	pH值	$V_n(\text{NaOH})/$ mL	$c(\text{H}^+)/$ (mol·L ⁻¹)	$c(\text{HX})/$ (mol·L ⁻¹)	pK_a	平均值	RSD/ %
1	4.02	0.15	9.55×10^{-5}	1.48×10^{-4}	3.76	3.70	2.43
2	4.04	0.18	9.12×10^{-5}	1.42×10^{-4}	3.79		
3	4.05	0.22	8.91×10^{-5}	1.34×10^{-4}	3.76		
4	4.10	0.34	7.94×10^{-5}	1.11×10^{-4}	3.70		
5	4.15	0.41	7.08×10^{-5}	9.70×10^{-5}	3.72		
6	4.20	0.46	6.31×10^{-5}	8.72×10^{-5}	3.78		
7	4.24	0.51	5.75×10^{-5}	7.74×10^{-5}	3.78		
8	4.25	0.56	5.62×10^{-5}	6.76×10^{-5}	3.56		
9	4.35	0.61	4.47×10^{-5}	5.78×10^{-5}	3.82		
10	4.41	0.67	3.89×10^{-5}	4.62×10^{-5}	3.68		
11	4.50	0.72	3.16×10^{-5}	3.64×10^{-5}	3.68		
12	4.56	0.75	2.75×10^{-5}	3.06×10^{-5}	3.61		
13	4.64	0.78	2.29×10^{-5}	2.48×10^{-5}	3.56		
14	4.71	0.80	1.95×10^{-5}	2.09×10^{-5}	3.58		

3 结论

采用电导法和滴定法对2,4-滴解离常数进行了测定。实验结果表明,2种测定方法结果一致,且RSD值较小。电导法和滴定法均可有效测定2,4-滴解离常数。

参考文献

- [1] 耿志明,陈明,王冉,等.高效液相色谱法测定柑橘中2,4-二氯苯氧乙酸残留[J].江苏农业学报,2007,23(1):67-70.
- [2] 环境保护部化学品登记中心.化学品测试方法 理化特性和物理危险性卷[M].2版.北京:中国环境出版社,2013.

(责任编辑:顾林玲)

欢迎订阅《现代农药》(双月刊) 定价:120元/年

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎广告惠顾

编辑部电话:025-86581148 传真:025-86581147 联系人:柏亚罗 顾林玲 靳红华