

HPLC法测定有机一元酸、碱的酸常数*

徐良基 王连生 郁建珍

(南京大学环境科学系, 南京, 210008)

摘 要

本文用HPLC法测定了37种有机一元酸、碱的酸常数, 其测定值和文献值吻合较好。

关键词: 有机一元酸, 有机一元碱, 容量因子, 酸常数

有机污染物的理化常数与其在环境中的迁移转化有着密切的关系^[1]。对于易解离的化合物, 水中的pH值强烈地影响着它们的环境化学行为, 因此, 有必要了解其酸常数 K_a ^[2]。目前, 测定 K_a 的方法主要有紫外分光光度法、电位滴定法和电导法。采用上述方法, 样品必须提纯, 水溶性要好, 用量也较大。而最近发展起来的HPLC法, 对样品的纯度要求不高, 且用量很少, 特别对水溶性很低的样品, 也能测定其酸常数^[3]。本文用HPLC法测定了37种有机酸、碱的酸常数。

1. 测定方法

HPLC容量因子:

$$k = (t_r - t_0) / t_0 \quad (1)$$

式中, t_r 为被测样品的保留时间; t_0 为死时间(本文用 NaNO_2 测定)。

对于有机一元酸而言^[3]:

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \lg \frac{(k - k_{-1})}{(k_0 - k)} \quad (2)$$

式中, k_0 , k_{-1} 分别为被测样品全部是中性分子和解离态时的容量因子; k 为某pH值时, 测得的容量因子; K_a 为酸常数。

对于有机一元碱:

$$\text{p}K_b = \text{pH} + \lg \frac{(k_0 - k)}{(k - k_{-1})} \quad (3)$$

式中, K_b 为有机一元碱的酸常数。

2. 试剂和仪器

乙腈, NaNO_2 , HCl , NaOH , 磷酸, KCl 均为上海试剂一厂的A.R试剂。

Varian 5000型高效液相色谱仪(美国), 由北京分析仪器厂组装生产。

pHS-29A型酸度计为上海分析仪器厂生产。

3. 缓冲溶液的配制

用磷酸及磷酸盐配制pH为2—10的缓冲液; pH < 2和pH > 11的缓冲液则用 HCl 和

NaOH配制。缓冲液的浓度一般为0.01mol/l,使用时加入一定量的KCl,使其离子强度保持为0.1。

4. 色谱条件

紫外检测器波长为254nm。色谱柱为长15cm、内径3mm装填 XAD-2 树脂(平均粒度30 μ m)的不锈钢柱,柱温25 $^{\circ}$ C,流速1ml/min,流动相为水:乙腈=90:10(水相为缓冲溶液)。

按上述色谱条件,测定样品的 k 值。其中, k_0 采用pH=1的流动相, k_{-1} 采用pH=12.5的流动相。

5. 测定结果

将不同pH缓冲液测得的 k 值分别代入公式(2),(3),计算值经离子强度校正,结果列于表1。从表1可以看出,测定值和文献值吻合较好,这表明用HPLC法测定有机一元酸、碱化合物的酸常数是可行的。

表 1 酸常数的测定值

Table 1 pK_a Values

序号	化 合 物	pK_a 值		序号	化 合 物	pK_a 值	
		测定物	文献值 ^[4]			测定值	文献值 ^[4]
1	间溴苯甲酸	3.85	3.81	20	间 溴 苯 酚	9.24	9.26
2	对溴苯甲酸	3.94	3.97	21	对 溴 苯 酚	9.28	9.26
3	间氯苯甲酸	3.85	3.83	22	对 氰 基 苯 酚	8.04	7.95
4	对氯苯甲酸	4.67	4.00	23	间 甲 氧 基 苯 酚	9.69	9.65
5	间氟苯甲酸	3.81	3.86	24	间 甲 基 苯 酚	10.12	10.08
6	对氟苯甲酸	4.20	4.14	25	对 甲 基 苯 酚	10.30	10.26
7	间碘苯甲酸	3.81	3.85	26	间 硝 基 苯 酚	8.44	8.39
8	对碘苯甲酸	4.10	4.00	27	对 硝 基 苯 酚	7.23	7.15
9	间氰基苯甲酸	3.51	3.64	28	苯 胺	9.96	10.00
10	对氰基苯甲酸	3.56	3.55	29	苯 胺	4.61	4.58
11	间甲基苯甲酸	4.30	4.27	30	对 溴 苯 胺	3.92	3.85
12	对甲基苯甲酸	4.31	4.35	31	间 氯 苯 胺	3.47	3.46
13	苯 甲 酸	4.21	4.20	32	对 氯 苯 胺	3.98	4.00
14	间 氯 苯 酚	9.10	9.02	33	对 氟 苯 胺	4.60	4.63
15	对 氯 苯 酚	9.47	9.38	34	对 碘 苯 胺	3.87	3.78
16	间 氟 苯 酚	9.33	9.28	35	对 甲 氧 基 苯 胺	4.33	4.29
17	对 氟 苯 酚	9.82	9.81	36	对 甲 基 苯 胺	5.07	5.08
18	间 碘 苯 酚	9.02	8.88	37	对 甲 氧 基 苯 酚	10.30	10.21
19	对 碘 苯 酚	9.24	9.20				

用HPLC测定酸常数时,应注意以下几个问题:

(1) 在测定 k_0 和 k_{-1} 时,保留时间太长,导致峰形变宽,测量误差太大。可采用增加流动相中乙腈的比例来解决,但需要做乙腈对缓冲溶液pH值影响的校正实验。

(2) 酸常数的测定范围一般在3—11之间,太大或太小, k_0 或 k_{-1} 的测定就很困难,而且容易损坏柱子和仪器。

(3) 酸常数是在离子强度0.1的溶液中测定的, 因此, 需进行离子强度影响的校正。其校正公式详见文献[2]。

参 考 文 献

- [1] 王连生, 徐良基等, 1988. 苯乙酸有机污染物分配系数和酸常数同时测定方法的研究. 环境化学, 7(5):1
- [2] 王连生, 徐良基等, 1989. 有机二元酸、二元碱污染物分配系数和酸常数同时测定方法的研究. 环境化学, 8(2):33
- [3] John H B, 1980. Determination of Ionization Constants by Chromatography. *Anal. Chem.*, 52(5):624
- [4] Clifford W H, 1986. Acid Base Chemistry. MacMillan Publ. Co., New York, p246

1991年10月30日收到。

DETERMINATION OF ACID CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS AND BASES BY HPLC METHOD

Xu Liangji Wang Liansheng Yu Jianzhen

(Department of Environmental Science, Nanjing University, Nanjing, 210008)

ABSTRACT

Determination of acid constants of organic acids and bases by using HPLC method was made. The experimental values were found to be in accordance with those data in the literature.

Keywords: organic acid, organic base, capacity factor, acid constant