

卡尔·费休法测定进口液态蛋氨酸羟基类似物中的水分

曹文忠 乙小娟 蔡燕斌

(张家港出入境检验检疫局,张家港 215633)

液态蛋氨酸羟基类似物是一种褐色粘稠液体,有硫基的特殊气味,溶于水,主要作为饲料添加剂于动物饲料中,以增加饲料中的营养成分^[1]。国家标准中对该产品水分未作要求,但该产品的进口合同对水分作出了明确规定,要求水含量不得大于12%。目前测定水分的常用方法有烘箱法、减压干燥法^[2]、红外干燥法、卡尔费休法等。烘箱法测定水分含量适用于固体样品,若要测定液体样品则需加海砂以增大表面积,且检测时间比较长,一般检测时间为6~8 h;减压干燥法测定水分含量需使用真空烘箱及控制真空度以及监测温度的变化,使用比较烦琐,耗费人力和时间,检测时间与烘箱法相当;红外干燥法属于快速方法,但平行性较差,检测数据不稳定。

液态蛋氨酸羟基类似物中水分的日常检测采取真空减压干燥法,为寻找一种简单、快速、准确的方法,笔者采用卡尔费休法多次尝试测定进口液态蛋氨酸羟基类似物中的水分,测定结果准确,平行性好,整个检测过程仅需15~20 min,大大提高了检测效率。目前该法是笔者实验室正在采用的非标方法。该法测定结果与GB/T 5009.3-2003中的减压干燥法测定结果无显著性差异。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

真空干燥箱:DZF-6050型,上海新苗医疗器械制造有限公司;

真空泵:MZ 2C型,德国Vaccubrand公司;

卡尔·费休水分测定仪:DL38型,瑞士梅特勒-托利多公司;

天平:感量为0.01 g,瑞士梅特勒-托利多公司;

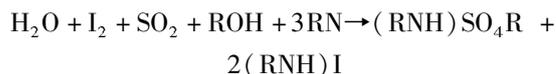
一次性针筒:5 mL;

卡尔·费休滴定剂:三氯甲烷-无水甲醇溶液(体积比为2:1);

1.2 卡尔·费休法的实验原理^[3]

卡尔·费休试剂由碘、二氧化硫、有机碱及溶剂等组成,溶剂一般为醇类,如甲醇、乙二醇、2-甲氧基

乙醇或它们的混合物等。只要卡尔·费休滴定仪的滴定杯中有游离水存在,卡尔·费休试剂中的游离碘就会参与反应:



其中RN指有机碱,如吡啶、咪唑等;ROH指醇类。

当所有的水与碘发生了反应,滴定杯中的混和液中就会有游离态的碘,此游离碘将促使离子导电并降低电压,以使极化电流稳定,当电压降至某一设定值时,滴定终止。

1.3 实验步骤

(1) 卡尔·费休法

在滴定杯中加入适量三氯甲烷溶剂,用卡尔·费休试剂进行预滴定及漂移值的测定,然后进行卡尔·费休试剂的标定,在滴定杯中加入样品,用卡尔·费休试剂滴定水分含量。

(2) 减压干燥法

称取5~10 g试样,放入真空干燥箱内,将真空干燥箱的压力抽到40~53 kPa之间,温度控制在(60±5)℃,经4 h后,取出,冷却0.5 h后称量,并重复至恒重。由公式(1)计算得水分含量。

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中:X——试样中的水分含量,%;

m_1 ——称样瓶和试样质量,g;

m_2 ——称样瓶和试样干燥后的质量,g;

m ——试样质量,g。

2 结果与讨论

2.1 卡尔·费休法实验条件选择

2.1.1 环境湿度

环境水分是导致卡尔·费休法滴定出现误差的最常见的因素之一。水分可能进入到样品、滴定剂和卡尔·费休滴定仪中,在实验室内可使用空调降低室内温度来降低环境水分(但应注意,卡尔·费

休滴定仪不能安装在空调前)。笔者发现在空气湿度较大的情况下,即使使用空调最终测得的结果还是偏高且不稳定,在实验室配置了除湿机,湿度控制在80%以下不影响检测结果。

2.1.2 环境温度

温度对卡尔·费休滴定速度有明显的影响。在低温下可以降低反应速度,减少影响滴定结果的副反应发生;在高温下可加快样品的溶解及水分的萃取,使滴定时间缩短。

卡尔·费休试剂中含90%以上的甲醇或乙醇,其体积随温度的升高而增加,浓度则相应降低,根据ISO 760-1978,温度每升高1℃,浓度则降低0.1%,而且滴定剂可能会随温度的升高而放出气体,这将导致滴定剂馈送管内有气泡从而影响馈液速度。说明书上一般要求温度控制在5~40℃范围内就可进行操作,通过实验发现,将室温控制在25℃左右测定结果准确且稳定。

2.1.3 样品制备

液态蛋氨酸羟基类似物为一种褐色粘稠液体,容易吸潮,不易混匀,取样前应充分搅拌待测样品,以使样品具有代表性。样品称取和处理时应迅速,防止样品与周围环境进行水分的交换。滴定所取的样品量与最终结果的准确程度有很大关系。对于滴定而言,每份样品的含水量最好与标定时用水量相一致。加大样品量,会使准确性提高,因为取样和加样时吸入的环境水分对测定结果的影响相对减弱,但样品量过多会导致样品与滴定杯中的空白溶剂混溶或分散不均匀,而影响结果的准确性。所以经过多次的试验得出,测定进口液态蛋氨酸羟基类似物中的水分时,样品量为0.10~0.15 g时,检测结果准确且平行性较好。

2.1.4 样品溶剂

要测定进口液态蛋氨酸羟基类似物中的水分含量,样品必须溶解或分散在溶剂中,其水分必须呈游离态,才能与卡尔·费休试剂反应。溶剂的一部分必须是醇类,由于甲醇与水有很好的相溶性,因此采用甲醇为溶剂,以确保卡尔·费休反应按化学计量进行。溶剂的溶解或萃取能力是影响卡尔·费休容量法滴定的最主要的误差来源。由于测定进口液态

蛋氨酸羟基类似物中的水分特殊性,当溶剂只是甲醇时,溶解效果往往不是很好,经过大量的试验,发现甲醇-三氯甲烷混合溶剂对于测定进口液态蛋氨酸羟基类似物中水分的测定很有效。但甲醇的含量至少应为25%,否则滴定反应不能按化学计量进行;同时需要注意,如果待萃取的水量超过了所用溶剂的水容量,萃取可能不完全,试验发现,1 mL的甲醇最多能萃取1 mg的水。甲醇的含水量应尽可能的少,以缩短滴定时间,且节省卡尔·费休试剂。

2.2 精密度试验

用卡尔·费休法对进口液态蛋氨酸羟基类似物样品进行重复测定,测定结果及精密度计算结果列于表1。

表1 精密度试验结果 %

测定结果					平均值	RSD
9.50	9.52	9.53	9.49	9.51	9.52	0.18
9.51	9.52	9.54	9.53			

2.3 比对试验

利用卡尔·费休法和国标减压干燥法对同一个进口液态蛋氨酸羟基类似物样品进行检测,检测结果列于表2。

表2 比对试验结果 %

测定方法	测定结果					平均值	RSD
减压干燥法	9.42	9.49	9.50	9.43	9.51	9.46	0.42
	9.51	9.45	9.49	9.41			
卡尔·费法	9.50	9.52	9.53	9.49	9.51	9.52	0.18
	9.51	9.52	9.54	9.53			

对两种方法的分析结果进行 t 检验,检验值 $t = 0.288$,查表得 $t_{0.05} = 1.895$, $t < t_{0.05}$,故认为两种方法无显著性差异。

3 结论

采用卡尔·费休法和国标法GB/T 500.3-2003减压干燥法分别对进口液态蛋氨酸羟基类似物中的水分进行了测定,结果表明卡尔·费休法准确、快速,两种方法的检测结果无显著性差异。

参考文献

- [1] GB/T 5009.3-2003 食品中水分的测定[S].
- [2] GB/T 19371.1-2003 饲料添加剂液态蛋氨酸羟基类似物[S].
- [3] 季军宏,张永刚,彭菊芳.卡尔·费休容量法测定水性涂料中水分含量的影响因素[J].涂料工业,2004(6):36-38.