

分析测试

卡尔费休法测定有机胺中水分含量的改进研究

王芳^{1,2}, 罗敏³, 郭涛³, 徐斌¹, 钟爱民¹, 徐林^{3*}

(1.扬州工业职业技术学院, 江苏扬州 225127; 2.扬州大学化学化工学院, 江苏扬州 225002;
3.江苏扬农化工集团有限公司, 江苏扬州 225009)

摘要:在现有方法的基础上进行改进,建立了新的卡尔费休法测定有机胺中水分含量的方法。向滴定容器中加入甲醇,平衡水分检测装置;加入稳定剂硫酸锌,调节pH,再次平衡水分检测装置;最后加入试样,利用卡尔费休试剂进行滴定,测定己二胺样品中的水分含量。利用此方法测定有机胺中的水分含量,样品的加标回收率达到95.51%~102.41%,相对标准偏差(RSD)在8%以内,且避免了现有酸类试剂与胺反应产生水导致测试结果不准确的问题。结果表明,该方法操作简单方便,准确度高,重复性好,适用于有机胺中水分含量的测定。

关键词:有机胺;卡尔费休法;水分含量;硫酸锌

中图分类号:O661.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)05-0249-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.049

Improvement of Karl Fischer method for determination of water content in organic amines

WANG Fang^{1,2}, LUO Min³, GUO Tao³, XU Bin¹, ZHONG Ai-min¹, XU Lin^{3*}

(1. Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China;

3. Jiangsu Yangnong Chemical Group Co., Ltd., Yangzhou 225009, China)

Abstract: A Karl Fischer method for the determination of water content in organic amines is established based on the improvement of the existing method. Methanol is added into the titration vessel to balance the moisture detection device; Then, zinc sulfate, the stabilizer, is added to adjust the pH value and balance the moisture detection device again; Finally, the sample is added and titrated with Karl Fischer reagent to determine the moisture content in organic amine sample. When using this method to determine the moisture content in organic amines, the recoveries of the samples are 95.51%~102.41%, and the relative standard deviation (RSD) is less than 8%. The inaccurate test results problem that is caused by the reaction between existing acid reagents and amines to produce water is avoided. Results indicate that the method is simple, accurate and reproducible, and suitable for the determination of water content in organic amines.

Key words: organic amine; Karl Fischer method; water content; zinc sulfate

水分测定是工业生产中重要的分析指标^[1], 1935年卡尔·费休(Karl·Fischer)^[2-5]提出测定水分的卡尔费休法,可应用于大部分无机化合物和有机化合物中水分含量的测定。卡尔费休容量法因稳定、准确的特点常被用来测定水分,原理主要是水与滴定剂中的碘,以及二氧化硫反应形成甲基硫酸盐,反应持续进行,不断消耗水,生成碘离子,一直到反应滴定终点,水分消耗完毕,当所有的水分都与碘发生完全反应,反应液中就产生多余的碘,双铂针周围的碘产生“传导”,此时要维持设定的极化电流只需要较小的电压(大约100 mV),当电压下降到设定

值时,滴定结束。卡尔费休法测定水分含量对于pH有一定要求^[6],最佳的pH在5~7,当测定酸性较强的样品或者强碱性样品时需要调节pH保证测定结果准确。当检测一些酸性物质的水分含量时,可以加入咪唑起到缓冲pH的作用。当测定一些强碱性有机胺时,加入样品后pH会变大,导致结果不准确且不稳定,可以考虑加入一些酸性物质调节pH。

己二胺^[7]有较强碱性,文献[8]指出测定己二胺样品前,在滴定池中加入冰乙酸,并将滴定池放入冰水浴中,再加入样品测定水分含量。通过实验发现,该实验操作步骤烦琐,且水分测定对环境水分要

收稿日期:2021-06-02;修回日期:2022-03-02

作者简介:王芳(1981-),女,博士生,讲师,研究方向为工业分析,wangfangyz@126.com;徐林(1978-),男,博士,教授级高级工程师,研究方向为工业催化,通讯联系人,18262446012@126.com。

求较高^[9-10],冰水浴会影响平衡时间且影响测定结果,同时,己二胺易吸潮,不适合使用冰水浴。有方法^[11]指出用卡尔费休滴定法测定低级伯胺中水分前,先用过量的冰醋酸、苯甲酸或水杨酸进行中和,并用非水冷冻溶液转移中和反应的热量,反应结束后再测定混合溶液的水分,该操作步骤同样烦琐并且反应可能会产生水影响结果。

本文中在现有方法的基础上进行改进,建立了卡尔费休法测定有机胺中水分含量,利用阳离子能够提供空轨道给有机胺中的孤对电子并与之形成配合物^[12],从而能够降低有机胺的碱性的优势,以及考虑与卡尔费休试剂的协同作用,选择硫酸锌与有机胺配位,测定有机胺中的水分,操作简便且具有良好的测试重复性和准确性。

1 试验部分

1.1 材料与试剂

卡尔费休试剂(Honeywell);冰乙酸,乙酸锌,硫酸锌,硫酸铝,甲醇(分析纯,上海国药集团有限公司);己二胺,戊二胺,对苯二胺,1,4-环己二胺,邻苯二胺,苯胺,对甲苯胺均为外购样品。

1.2 设备与仪器

卡尔费休水分测定仪(梅特勒 V30S),分析天平(普利赛斯 XJ220A SCS,精度 0.1 mg)。

1.3 仪器条件

滴定台:KF stand;最大的起始漂移:25 $\mu\text{g}/\text{min}$;混合时间:60 s;滴定剂:卡尔费休试剂;滴定剂浓度 5.0 mg/mL;电极型号:极化电极;极化电流:24.0 μA ;转速:40%;终点:100.0 mV;加液速率(最大):5 mL/min;加液速率(最小):80 $\mu\text{L}/\text{min}$;漂移值:15.0 $\mu\text{g}/\text{min}$ 。

1.4 测定方法

将 20 mL 甲醇加入到滴定杯中,开始平衡水分测定仪;加入稳定剂 0.5~1.0 g(精确至 0.000 1 g),等待水分仪再次平衡;加入有机胺样品 0.5~1.0 g(精确至 0.000 1 g),搅拌 60 s 后,开始滴定;滴定结束,仪器自动计算样品中水分含量,并以百分比的形式在屏幕上显示,记录实验结果并重复实验。

2 结果与讨论

2.1 稳定剂的选择

文献^[8]指出,对己二胺样品进行水分测定时,加入过量的冰醋酸可以克服滴定终点难以到达的缺点,但是通过实验发现,该实验操作步骤烦琐,且水

分测定对环境水分要求较高,冰水浴会影响平衡时间且影响测定结果,同时,己二胺易吸潮,不适合使用冰水浴。为了克服现有方法的缺点,提出先加入金属盐与有机胺络合,然后再用卡尔费休试剂滴定来测定水分含量。

考虑冰水浴带来的复杂操作和潮湿环境,选择常温测量。考虑可能会生成水影响结果,改为加入乙酸锌,向滴定杯中加入乙酸锌后,底液略浑浊,平衡后加入样品己二胺,底液开始变浑浊,滴定结束后底液变澄清。卡尔费休滴定剂中含有二氧化硫,考虑与卡尔费休试剂协同作用,加入硫酸锌,己二胺与之络合,再测定水分含量。向滴定杯中加入硫酸锌后,底液颜色变深,平衡后加入样品己二胺,颜色变淡,滴定结束后,底液变深。同时考虑不同阳离子的盐,加入硫酸铝,己二胺与之络合,再测定水分含量。向滴定杯中加入硫酸铝,颜色变深且浑浊,平衡后加入样品己二胺,测定水分含量。

通过实验发现(表 1),在不加冰水浴的条件下,加入醋酸锌或硫酸铝底液都有或深或浅的浑浊,平衡时间较长,且测定结果偏差较大。加入硫酸锌后,测定结果稳定,偏差较小。所以,选择硫酸锌,己二胺与之络合后,测定水分含量。

表 1 加入不同稳定剂后己二胺水分含量测定结果 %

平行	乙酸锌	硫酸锌	硫酸铝
1	2.56	0.072	1.16
2	5.35	0.065	1.53
3	3.90	0.065	1.95
4	3.24	0.067	2.89
5	4.01	0.073	1.91
6	4.32	0.070	2.27
平均值	3.90	0.069	1.95
RSD	24.40	5.10	30.64

2.2 重复性实验

按照以上方法,选择硫酸锌作为稳定剂,对 7 种有机胺样品进行重复性实验,重复测定 6 次,7 种有机胺样品的相对标准偏差低于 8%,结果见表 2。

表 2 7 种有机胺水分测定结果 %

平行	己二胺	戊二胺	对苯二胺	1,4-环己二胺	邻苯二胺	苯胺	对甲苯胺
1	0.072	0.094	0.12	0.83	0.15	0.090	0.100
2	0.065	0.110	0.12	0.93	0.17	0.079	0.090
3	0.065	0.100	0.13	0.89	0.16	0.083	0.094
4	0.067	0.096	0.11	0.86	0.17	0.092	0.110
5	0.073	0.110	0.11	0.91	0.15	0.085	0.094

续表

平行	己二胺	戊二胺	对苯二胺	1,4-环己二胺	邻苯二胺	苯胺	对甲苯胺
6	0.070	0.096	0.13	0.84	0.16	0.077	0.100
平均值	0.069	0.10	0.12	0.88	0.16	0.084	0.098
RSD	5.10	7.16	7.45	4.54	5.59	7.02	7.18

2.3 加标回收率实验

为了检测方法加标回收率,向7种有机胺样品中添加不同水平的去离子水,按照上述方法对其水分含量进行测定,每个水平进行6次重复测定,获得测定方法的回收率,结果见表3。

表3 加标回收实验结果($n=6$) %

有机胺样品	本底值	添加水平	实测值	回收率
己二胺	0.069	0.04	0.11	96.53
		0.08	0.14	96.81
		0.12	0.18	95.94
戊二胺	0.100	0.04	0.13	95.82
		0.08	0.17	95.51
		0.12	0.21	96.77
对苯二胺	0.120	0.04	0.15	96.62
		0.08	0.19	97.23
		0.12	0.23	96.34
1,4-环己二胺	0.880	0.04	0.88	98.75
		0.08	0.89	98.12
		0.12	0.89	97.59
邻苯二胺	0.16	0.04	0.16	98.32
		0.08	0.17	102.41
		0.12	0.17	97.81
苯胺	0.084	0.04	0.088	97.69
		0.08	0.092	99.19
		0.12	0.096	98.22
对甲苯胺	0.095	0.04	0.099	98.68
		0.08	0.18	98.09
		0.12	0.22	102.25

从表3可以看出,有机胺中水分含量的测定方法的加标实验回收率均在95%以上,该方法检测准确度有保障。

2.4 对比实验

由于文献[8]和专利^[11]的实验中并未记载加标回收实验,根据2种有机胺中水分含量的测定方法对己二胺、戊二胺和对苯二胺进行加标回收实验,即分别在3种已知含量的有机胺中加入3个不同水平的去离子水,按照前述方法测定其水分含量,分别计算出水分含量的加标回收率,结果如表4所示。

表4 对比加标回收实验结果($n=6$) %

有机胺样品	本底值	添加水平	对比例1		对比例2	
			实测值	回收率	实测值	回收率
己二胺	0.069	0.04	0.11	105.5	0.11	105.0
			0.15	105.7	0.15	104.8
			0.20	105.6	0.19	104.2
戊二胺	0.10	0.04	0.14	104.6	0.14	104.0
			0.18	102.6	0.18	104.2
			0.23	104.8	0.22	103.5
对苯二胺	0.12	0.04	0.16	105.1	0.16	104.4
			0.20	104.8	0.20	103.5
			0.25	104.4	0.24	103.6

从实验结果可以看出,加标回收率均大于100%,而且加入水后再加入酸类作为稳定剂,多产生的水量与加入的酸含量有关,同时与酸和胺反应的平衡点有关,导致最终测出的数据均偏高。

3 结论

建立了一种有机胺中水分含量的测定方法,该方法避免了现有酸类试剂与胺反应产生水导致测试结果不准确的问题,无需水浴等步骤,平衡时间更短,测定方法操作简便,其中硫酸锌作为稳定剂,针对有机胺重复多次的RSD在8%以内,加标回收率达到95.51%~102.41%,测试准确性高、重复性好。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 6283—2008.化工产品中水分含量的测定,卡尔费休法(通用方法)[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [2] ASTM E203—2008.Standard test method for water using volumetric Karl Fischer titration[S].
- [3] Scholz E.Karl Fiseher titration[M].Heidelberg:Springer,1984:15.
- [4] 孟荣,尚汝田.卡尔费休法测定水分的发展及其在某些领域中的应用[J].化学试剂,2001,23(1):39.
- [5] Steven K, Mac L. Moisture determination using Karl Fischer titrations[J].Anal Chem,1991,63(10):557A-566A.
- [6] 王爱萍,龚维,刘新,等.卡尔费休法测定水分的样品处理方法[J].理化检验:化学分册,2016,52(3):369-372.
- [7] 李晶晶.己二胺的生产工艺和应用[J].山西化工,2018,38(3):43-45.
- [8] 邓亚丽.利用卡尔费休法测定己二胺水分的探讨[J].中国石油和化工标准与质量,2009,29(3):16-17.
- [9] 井文杰,张航,王洋,等.空气湿度对卡尔费休法测定化工产品水分的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2016,14(2):83-86.
- [10] 夏文前,王晓玉,魏云慧.卡尔费休滴定法测水含量时的影响因素探讨[J].绿色科技,2011,(9):199-200.
- [11] 艾玉玲,张海兵,张亚丽.C1~C8低级伯胺中水份的测定方法:CN100335898C[P].2007-07-05.
- [12] 高健,有机胺及其配合物[M].北京:化学工业出版社,2010:67-69.■