

水的饱和辛醇溶液水分标准物质的研制

王海峰, 马康, 张伟, 李占元

中国计量科学研究院, 北京 100013

摘要: 生物燃料的国家标准规定了产品的技术指标和相应的检测方法。水的饱和辛醇溶液的水分标准物质, 用于生物燃料水分测量时仪器的校准和方法的验证, 能够保障测量结果的准确可靠和等效一致。该标准物质采用卡尔·费休库仑法、卡尔·费休容量法和定量核磁共振等三种不同原理的方法定值。通过方法研究和改进, 实现了库仑法和容量法的一致; 通过引入新的核磁共振方法, 提高了结果的准确性。最终标准物质的水分含量为 4.76%, 扩展不确定度为 0.09%。

关键词: 水分, 标准物质, 不确定度, 卡尔·费休库仑法, 卡尔·费休·容量法, 核磁共振

The water content reference material of water saturated octanol

Haifeng Wang, Kang Ma, Wei Zhang, and Zhanyuan Li

National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

Abstract: The national standards of biofuels specify the technique specification and analytical methods. A water content certified reference material based on the water saturated octanol was developed in order to satisfy the needs of the instrument calibration and the methods validation, assure the accuracy and consistency of results in water content measurements of biofuels. Three analytical methods based on different theories were employed to certify the water content of the reference material, including Karl Fischer coulometric titration, Karl Fischer volumetric titration and quantitative nuclear magnetic resonance. The consistency of coulometric and volumetric titration was achieved through the improvement of methods. The accuracy of the certified result was improved by the introduction of the new method of quantitative nuclear magnetic resonance. Finally, the certified value of reference material is 4.76% with an expanded uncertainty of 0.09%.

Keywords: water content, reference materials, uncertainty, Karl Fischer coulometry, Karl Fischer volumetry, quantitative nuclear magnetic resonance

随着国内生物能源的快速发展, 我国参考国际标准制定了生物乙醇、乙醇汽油和生物柴油的国家标准^[1-3], 具体规定了燃料产品的技术指标和检测方法。这些检测方法大多数基于相对法原理, 需要使

Received: October 8, 2010; **Accepted:** December 16, 2010

Supported by: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (GAQSIQ) Public Benefit Research Foundation (No. 21-AHY-0915), National Institute of Metrology Basic Scientific Research and Operation Foundation (No. 21-AKY-1020).

Corresponding author: Haifeng Wang. Tel/Fax: +86-10-64225042; E-mail: wanghf@nim.ac.cn

国家质检总局公益性行业科研专项 (No. 21-AHY-0915), 中国计量科学研究院基本科研业务费 (No. 21-AKY-1020) 资助。

用标准物质校准测量仪器。例如, 生物燃料中水分含量通常用卡尔·费休容量法和库仑法测量。容量法是一种相对测量方法, 仪器需要用标准物质测定卡尔·费休试剂的滴定度, 即校准仪器, 才能测量实际样品^[1]。库仑法虽然是一种绝对测量方法, 水分结果可以从电解电量计算得到; 但是库仑法仍然需要标准物质对测量方法进行检验, 以确认其准确性^[4]。标准物质通常由具有最高准确度等级的权威方法定值, 其结果能够溯源到国际单位上; 若是没有公认的权威方法, 则由多种不同原理的方法共同定值, 如果多种方法的结果一致, 那么定值结果与真值接近的可能性就更大, 亦即结果具有更好的准确性^[5]。由此可见, 标准物质是量值溯源的载体, 合理使用标准物质有助于实现测量结果的准确可靠和等效一致。

用于校准卡尔·费休滴定仪的标准物质, 最早采用含有结晶水的无机盐, 如二水合酒石酸钠 (水分含量 15.66%), 主要是利用了无机盐良好的稳定性^[6-7]。但是固体物质进样时需要打开滴定池, 对于库仑法来说, 容易造成较高的漂移, 因此影响测量结果。以甲醇为基体的液体水分标准物质, 虽然便于进样, 配制也简单, 但是由于甲醇的高挥发性, 量值稳定性较差^[8]。美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standard and Technology, NIST) 研制了以水的饱和辛醇溶液为基体的水分标准物质 (SRM 2890), 水分含量 4.73%, 扩展不确定度为 0.10%^[9-10]。其定值方法采用了卡尔·费休库仑法和容量法, 以及基于库仑法的多家实验室联合定值, 量值准确可靠, 稳定性和均匀性良好, 得到了广泛认可^[11]。大多数商品化的水分标准样品都溯源到 SRM 2890, 因此该标准物质对国际范围水分测量的量值溯源都产生了重要影响。

然而, SRM 2890 尚有一些不足: 首先, 对于水分含量低的样品, 如柴油 (小于 0.05%), 使用该标准物质校准并不方便, 需要其他水分含量不同的系列标准物质^[3]; 其次, 该标准物质的两种定值方法

的原理并不完全独立, 并且两种方法间差距较大 (相对误差达 1.3%), 准确性尚待提高^[9]; 最后, 基于库仑法的多家实验室联合定值, 不考虑测量方法和条件引入的系统误差, 由测量结果分散性引入的量值不确定度较大^[9]。本文报道一种基于水的饱和辛醇溶液的水分含量标准物质。通过改进库仑法, 引入新的定值方法 (定量核磁共振, quantitative magnetic resonance, QNMR), 提高了定值的准确性, 减小了标准物质的水分量值不确定度。

1 材料与方法

1.1 材料

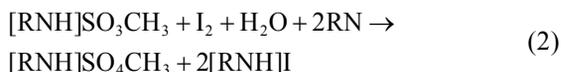
1-辛醇为分析纯, 购自国药化学试剂公司; 水为自制去离子水; 卡尔·费休试剂购自 Fluka 公司。氘代氯仿购自英国剑桥同位素公司; 尼泊金乙酯标准物质 GBW(E)100064, 来自中国计量科学研究院。

1.2 方法

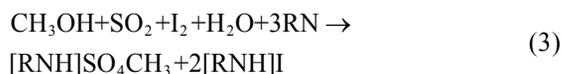
水的饱和辛醇溶液标准物质的制备: 在 5 L 的容量瓶中加入 3.5 L 辛醇和 0.5 L 水, 搅拌 24 h 后静置 48 h, 移出上层水的饱和辛醇溶液, 分装到 10 mL 安瓿瓶, 每支 5 mL, 共 500 支。

水分标准样品的制备 (仅用于实验方法研究): 将 2 个 20 mL 带橡胶盖的玻璃瓶在 95 °C 下烘干 24 h, 置于盛有五氧化二磷的干燥器中冷却至室温。在空白瓶中加入 10 mL 辛醇后, 迅速用封口器封口; 在样品瓶中加入 10 mL 辛醇后称重, 再加入约 0.16 g 水, 称重后用封口器封口, 混匀后备用。用库仑法测出空白溶剂水分。根据空白溶剂水分和添加水分计算出标样的水分含量。该水分标样的水分含量约为 2%, 配制值的不确定度约为 0.006%; 配制 10 h 内使用。

卡尔·费休法测量水分的基本原理是基于在非水溶剂体系下, 碘、二氧化硫和水按照 1:1:1 的化学计量比反应 (式 1、2 和 3)^[12]。



总反应式:



库仑法是通过电解反应生成碘分子参与卡尔·费休反应, 根据法拉第定律通过电量计算总碘量, 从而得到水分含量。DL39 型库仑滴定仪, 瑞士梅特勒—托利多公司。使用有隔膜电极时, 阳极液用 Coulomat A 和 AG; 使用无隔膜电极时, 阳极液用 Coulomat AG 和 AG-H; 阴极液均用 Coulomat CG。单次测量水分进样量 200~300 μg 。

容量法是滴加已知浓度的碘溶液参与卡尔·费休反应。含有碘的滴定剂采用上述水分标样标定。V30 型容量法滴定仪为瑞士梅特勒—托利多公司生产。使用双组分试剂, 滴定剂为 Titrant 2 型, 滴定度约为 2 mg/mL, 溶剂为 Solvent 型。单次测量水分进样量为 2 000 μg 。

NMR: 不同分子的不同位置上的氢原子, 如果数量相同, 其核磁共振峰强度则相同。基于该原理, 可以通过比较样品中水分子的氢原子与内标物指定位置的氢原子的核磁共振峰强度来测定样品水分含量^[13]。

$$P_x = \frac{I_x}{I_{\text{Std}}} \cdot \frac{N_{\text{Std}}}{N_x} \cdot \frac{M_x}{M_{\text{Std}}} \cdot \frac{m_{\text{Std}}}{m} \cdot P_{\text{Std}} \quad (4)$$

上式中 P_x 是样品水分含量; I_x 和 I_{Std} 是样品和内标的共振峰面积; N_{Std} 和 N_x 是内标和样品的自旋数; M_x 和 M_{Std} 是水和内标的分子量; m_{Std} 和 m 是内标和样品的质量; P_{Std} 是内标的纯度。Bruker 公司 AVANCE DRX-600 型核磁共振仪。称量一定量的尼泊金乙酯加入一定量的氘代氯仿中, 混合均匀后测量空白水分; 称量一定量的水的辛醇饱和溶液, 加入尼泊金乙酯内标溶液中, 混合均匀后测量总水分。总水分扣除空白水分后即样品水分。

2 结果与分析

2.1 卡尔·费休库仑法

使用实验室配制的水分标样, 研究了影响库仑法准确性的相关因素, 包括卡氏试剂的种类、电极结构和进样量。图 1 是使用有隔膜电极或无隔膜电

极与不同卡氏试剂的组合, 得到的水分测量结果。结果表明, 使用有隔膜电极时, 采用 Coulomat A 和 AG 阳极液, 水分测量结果分别为配制值的 98.57% 和 98.15%。使用无隔膜电极时, 采用 Coulomat AG 和 AG-H 阳极液, 水分测量结果分别为配制值的 99.93% 和 106.56%。可见, 无隔膜电极测量结果高于有隔膜电极; 另一方面, 同是无隔膜电极, Coulomat A 阳极液的结果高于 AG, 同是有隔膜电极, Coulomat AG-H 阳极液的结果高于 AG。综合来看, 采用无隔膜电极和 Coulomat AG 阳极液的组合, 能够获得与配制值一致的结果。

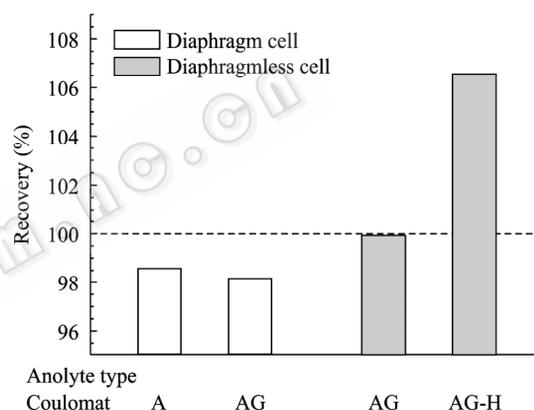


图 1 不同电极结构和卡氏试剂种类的水分测量结果

Fig. 1 Recovery results with different cell and Karl Fischer reagents.

图 2 是不同进样量对应的水分测量值结果 (无隔膜电极和 Coulomat AG 阳极液)。结果表明, 水进样量在 (50~450) μg 范围内, 测量值与配制值的比值在 (99.65%~100.47%) 范围内, 说明库仑法测量结果在较宽的范围内具有较高的准确性。在通常的进样量范围内 (200~450) μg , 测量值与配制值的平均偏差为 0.15%。

图 3 是不同水分含量的水分标样的测量结果。水分含量在 (0.5%~4.0%) 范围内, 水分测量值与配制值的比值在 (99.78%~99.93%) 范围内, 说明对于不同水分含量的样品, 库仑法测量结果具有较高的准确性。水分含量为 0.37% 时, 该比值为 99.12%, 其较大的偏差可能来自低水分含量的标样配制过程中的水分蒸发。

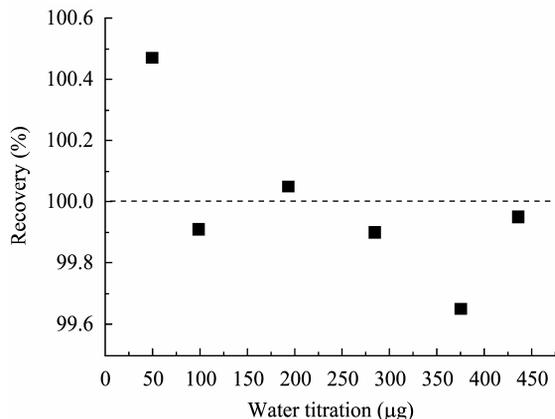


图2 不同进样量下的水分测量结果

Fig. 2 Recovery results of varied water titration.

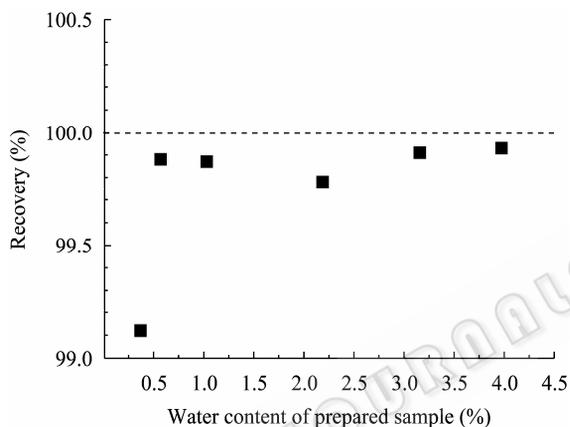


图3 不同水分配制值的测量结果

Fig. 3 Recovery results of prepared sample with varied water content.

综上所述, 采用优化的库仑法为水的饱和辛醇溶液标准物质定值。随机取 15 瓶样品, 每瓶测量 3 次, 共计 45 次, 测量平均值为 4.756%, 相对标准偏差 (Standard deviation, s) 为 0.38% (表 1)。

表 1 标准物质的库仑法、容量法和 NMR 法定值结果
Table 1 Results of reference material by coulometry, volumetry and NMR

Method	Measurement times	\bar{x} (%)	Relative s (%)	Relative uncertainty (%)
Coulometry	45	4.756	0.38	0.51
Volumetry	30	4.770	0.41	0.57
NMR	6	4.746	0.50	0.52
Certified value	/	4.760	/	0.92

2.2 卡尔·费休容量法

在容量法同一天系列测试中, 滴定度有逐渐降低的趋势, 多次 (约 8 次) 测试后, 滴定度逐渐稳定。采用以下措施保证测量具有良好重复性: 首先, 每天开机时移出约 1/2 原溶剂, 再加入适量新溶剂; 其次, 进行 8 次预测试后, 再正式测量样品; 最后, 交叉测定水分标样和待测样品, 以临近的 2 个水分标样作为外标, 对待测样品测量值进行修正。最后, 采用优化的容量法为水的饱和辛醇溶液标准物质定值。随机取 10 瓶样品, 每瓶测量 2 次, 共计 20 次, 测量平均值为 4.770%, 相对标准偏差为 0.41% (表 1)。容量法与库仑法结果的相对偏差仅为 0.29%, 而 NIST 的 SRM 2890 的该偏差为 1.3%。

2.3 定量核磁共振法

尼泊金乙酯标准物质, 纯度为 99.7%, 扩展不确定度为 0.3%^[11]。在 NMR 测量中, 以尼泊金乙酯的亚甲基峰为内标 (δ 4.33, 2H), 测量水分含量 (δ 2.22, 图 4)。在测空白水分时, 不仅包括了溶剂中的微量水分, 还包括了尼泊金乙酯中的水分, 以及操作过程中可能吸收的空气中水分。根据公式 3, 测量得到空白水分平均值为 0.0336%。在测量样品水分时, 调节样品进样量, 使得水的氢原子和内标指定位置氢原子的数量尽量一致 (图 4)。扣除空白水分后, 6 次测量结果的平均值为 4.746%, 相对标准偏差为 0.50%。NMR 的结果与库仑法的相对偏差为 0.21%。

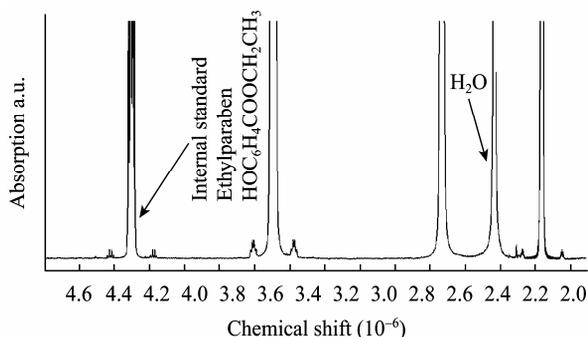


图4 含有内标的样品核磁共振谱

Fig. 4 NMR spectrum of sample with internal standard.

3 讨论

卡尔·费休库仑法通过法拉第定律计算水分含量,是水分测量的绝对方法。事实上,该法假设电解效率 (f_1) 为 100%,并且水和碘分子化学计量比为 1:1 ($f_2=1$) (公式 5)。

$$x = \frac{W}{m} = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot \frac{1}{m} = \frac{i \cdot t \cdot 18.015}{96485 \times 2m} \quad (4)$$

$$x = \frac{i \cdot t \cdot 18.015}{96485 \times 2m} \cdot f_1 \cdot f_2 \quad (5)$$

上式中, x 为水分含量; W 为水的质量; m 为样品质量; Q 为电解电量; M 为水的分子量; F 为法拉第常数; n 为电极反应电子转移数; i 是电解电流; t 是电解时间。

商业化库仑滴定仪通过较高的电解电流和脉冲电解方式,使得电解效率接近 100%^[14]。卡尔·费休反应的主要副反应是 Busen 反应,即水和碘分子按照化学计量比 2:1 反应,使得测量结果低于真值 (公式 6)^[12]。相同的电极结构,采用不同卡氏试剂测量结果不同,原因是不同试剂中卡尔·费休反应和 Busen 反应的反应速率不同^[15]。卡尔·费休库仑法的副反应还包括阴极电解产物在阳极的再氧化以及碘被阴极直接还原,导致了电量的过多消耗,使得测量结果偏高^[15]。有隔膜电极将阳极区和阴极区分开,避免了该副反应;无隔膜电极阴极和阳极同在一个电解池中,该副反应明显 (图 1)。使用无隔膜电极和 Coulomat AG 阳极液的组合,同时存在 2 个副反应,相互抵销使得测量值接近配制值 (99.93%)。因此,库仑法和容量法结果偏差较小 (0.29%);而 NIST 的 SRM2890 的库仑法和容量法结果有较大偏差 (1.3%),原因主要是库仑法存在系统误差^[9]。



库仑法的电解效率和副反应比例目前尚无法准确定量,因此库仑法不是水分测量的权威方法,定值还需要其他独立原理的方法。

容量法通过配制的水分标样校准滴定度后实现准确测量。水分标样的配制值溯源到库仑法和重量

法上,因此容量法和库仑法从严格意义上说并不是原理完全独立的两种方法。容量法的优势在于校准和测量在相同条件下进行,被测对象基体相同,有效地消除了系统误差。仅用库仑法和容量法为水分标准物质定值有一定局限,原因在于:库仑法和容量法原理并不完全独立,不符合标准物质定值的技术要求^[5];两种方法都依赖实验室内配制的水分标样,库仑法需要其评价方法准确性,容量法需要其校准滴定度,水分标样配制、定值和稳定性评价过程中产生的系统误差将影响两种方法的准确性。因此,需要一个不同原理的,量值溯源可靠和准确性良好的方法参与定值。

核磁共振方法通过内标的纯品标准物质使水分量值溯源到有机物纯度上,形成了一个新的量值溯源链^[13]。而内标尼泊金乙酯的纯度由凝固点下降装置测定;该装置根据凝固点下降原理,即纯物质含有微量杂质,导致其熔点(凝固点)降低,降低的程度与杂质的含量成正比^[16]。该法将纯度结果溯源到国际单位上(温度和质量),是纯物质纯度定值的一种绝对测量方法,准确性高,被认为是有机物纯度定值潜在的权威方法。

综上所述,定值在缺乏权威测量方法的情况下,选用了库仑法、容量法和 NMR 三种方法,水分定值结果取三种方法的平均值,为 4.76%;定值结果的不确定度由三种方法不确定度合成,最终扩展不确定度为 0.09% (扩展因子 $k=2$)。相比于 NIST 的同种标准物质 SRM 2890,此标准物质引入了原理独立、量值溯源可靠的 NMR 方法,三种方法测量结果一致性更好,因此具有更高的准确性。

在上述工作的基础上,为了满足测量对不同水分含量标准物质的需求,我们还研制了其他三种水分含量在 1%, 0.2% 和 0.04% 的水的饱和有机溶液水分标准物质。这一系列标准物质的研制,将为液体和固体样品(特别是液体燃料样品)的水分测量,提供量值溯源的保障。容量法和库仑法都可以使用该标准物质进行校准,使得不同实验室、不同品牌

仪器、不同卡氏试剂和测量条件, 都能获得准确和等效一致的测量结果。

从上述工作中, 可以看到目前水分测量尚缺乏权威测量方法, 而作为绝对方法的库仑法可能最有潜力成为权威方法。我们将在电解效率、卡尔·费休副反应机制和卡氏试剂组成等方面开展深入研究, 目标是尽量减少副反应, 精确定量各项系统误差以提高准确性, 使其接近权威方法。

4 结论

为了保障固体和液体样品水分测量的量值溯源, 我们研制了水的饱和辛醇溶液水分标准物质。通过研究卡尔·费休库仑法和容量法反应机理, 改进实验条件, 获得了一致的测量结果; 通过引入新的水分测量方法——定量核磁共振法, 实现了原理完全独立的不同方法定值。结合不确定度评定, 最后给出该标准物质的水分含量为 4.76%, 扩展不确定度为 0.09% ($k=2$)。以该标准物质为代表的系列水分标准物质, 在仪器校准、方法验证和方法研究领域有广泛的应用前景, 对保证量值溯源有较大的意义。

REFERENCES

- [1] National standards of People's Republic of China, GB 18350-2001, Denatured fuel ethanol. Beijing: Standards Press of China, 2001.
中华人民共和国国家标准, GB 18350-2001, 变性燃料乙醇. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [2] National standards of People's Republic of China, GB 18351-2001, Ethanol gasoline for motor vehicles. Beijing: Standards Press of China, 2001.
中华人民共和国国家标准, GB 18351-2001, 车用乙醇汽油. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [3] National standards of People's Republic of China, GB-T 20828-2007, Biodiesel blend stock (BD100) for diesel engine fuels. Beijing: Standards Press of China, 2007.
中华人民共和国国家标准, GB-T 20828-2007, 柴油机燃料调和用生物柴油 (BD100). 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] Standards of Petroleum and Chemical Trade of People's Republic of China, SH/T 0246-92, Method for water content of light petroleum products (coulometry). Beijing: China Petrochemical Press, 1992.
中华人民共和国石油化工行业标准, SH/T 0246-92, 轻质石油产品中水含量测定法 (电量法). 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [5] ISO, Guide 35, Reference materials-General and statistical principles for certification.
- [6] Bryan WP, Rao PB. Comparison of standards in the Karl Fischer method for water determination. *Anal Chim Acta*, 1976, 84(1): 149-155.
- [7] Silke G, Stefanie B. Stable water standard: US, 7416894, 2004-07-14.
- [8] National verification regulation of People's Republic of China, JJG 1044-2008, Instrument for KF coulometry titration. Beijing: China Metrology Publishing House, 2008.
中华人民共和国国家检定规程, JJG 1044-2008, 卡尔·费休库仑法微量水分测定仪. 北京: 中国计量出版社, 2008.
- [9] Margolis SA, Levenson M. Certification by the Karl Fischer method of the water content in SRM 2890, water saturated 1-Octanol, and the analysis of associated interlaboratory bias in the measurement process. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 367(1): 1-7.
- [10] Margolis SA. Sources of systematic bias in the measurement of water by the coulometric and volumetric Karl Fischer methods. *Anal Chem*, 1997, 69(23): 4864-4871.
- [11] Jalbert J, Gilbert R, Tétreault P. Determination of the analytical performance of a headspace capillary gas chromatographic technique and Karl Fischer coulometric titration by system calibration using oil samples containing known amounts of moisture. *Anal Chem*, 1999, 71(15): 3283-3291.
- [12] Scholz E. Karl Fischer Titration. Heidelberg: Springer, 1984: 1.
- [13] Malz F, Jancke H. Validation of quantitative NMR. *J. Pharm Biomed Anal*, 2005, 38(5): 813-823.
- [14] Lanz M, De Caro CA, Rüegg K, et al. Coulometric Karl Fischer titration with a diaphragm-free cell: cell design and application. *Food Chem*, 2006, 96(3): 431-435.
- [15] Cedergren A, Jonsson S. Diaphragm-Free cell for trace determination of water based on the Karl Fischer reaction using continuous coulometric titration. *Anal Chem*, 1997, 69(15): 3100-3108.
- [16] Shimizu Y, Ohte Y, Bao XN, et al. Development of certified reference materials of high-purity volatile organic compounds: purity assay by the freezing-point depression method. *Accred Qual Assur*, 2008, 13(7): 389-396.