

使用 HYDRANAL™ NEXTGEN COULOMAT A-FA 和 C-FA 准确测定酮中的 含水量

首款市售无醇，无咪唑的卡尔费休滴定试剂

Honeywell

引言

有机化学中，羰基化合物是一种化合物的官能团，含有一个与氧原子有双键的碳原子。自然界中存在许多不同种类的羰基化合物，图 1 显示了部分羰基化合物。

虽然酰胺、酯和大多数羧酸的卡尔费休 (KF) 滴定可以毫无问题地进行，但醛和酮的滴定却具有挑战性。例如，在存在醇类的情况下，后者形成缩醛 (图 2-1) 和缩酮 (图 2-2)，同时伴随着水的形成，导致滴定终点消失或者没有终点，并给出错误的高含水量结果。此外，醛会发生额外的副反应 [亚硫酸氢盐加成反应 (图 2-3)]，该反应会消耗水并导致错误的低含水量结果。最后，碘仿反应 (图 2-4) 会干扰酮的 KF 测定，消耗碘，导致不稳定的滴定终点和不准确的高含水量结果。

Hydranal 实验室报告 L676 显示脂肪族酮的反应性随着链长的增加而降低。芳香酮的反应性低于脂肪酮。醛比酮更具反应性，因为它们的空间位阻较小，并且易于发生亚硫酸氢盐加成反应。

使用其他溶剂 (如氯仿和空间位阻醇) 代替滴定试剂中的甲醇可以抑制缩醛和缩酮的形成。通过减少 SO_2 的量可以降低亚硫酸氢盐反应，通过降低 KF 试剂中碱的量可以延迟碘仿反应。

由于大多数显示的副反应以平衡状态存在，因此不可能完全避免所有不希望发生的副反应。然而，通过选择正确的试剂成分，可以尽可能地抑制副反应并达到 KF 滴定终点。

随着样品量的增加，试剂的准确性会降低。对于库仑式 KF 法尤其如此，因此，需要在“接受误差”，或根本无法通过库仑式 KF 法滴定酮样品之间折衷选择。

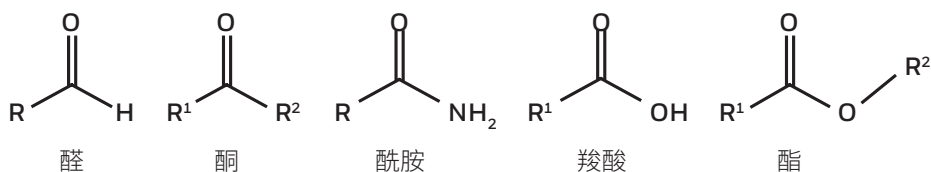


图 1. 常见的羰基化合物

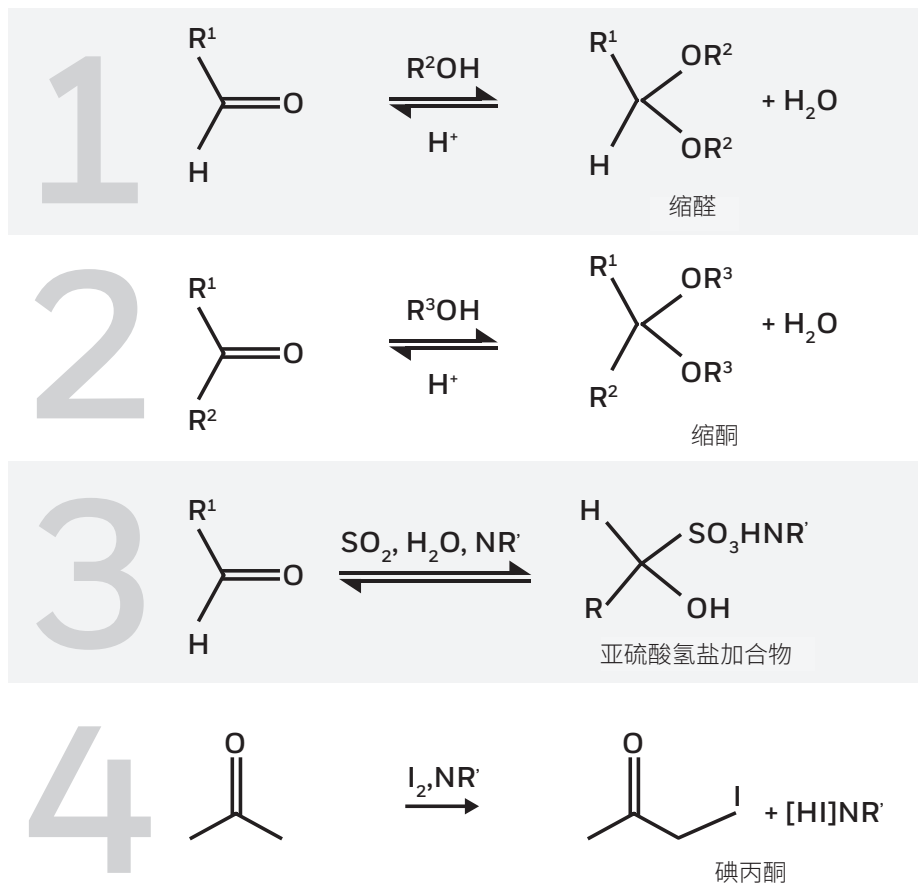


图2. KF 滴定介质中不同类型的副反应

使用新型 HYDRANAL FA 试剂 完成酮样品中的 库仑式含水量测定

目前, Hydranal 提供 Coulomat-AK 试剂作为阳极液以及 Coulomat CG-K 试剂作为阴极液用于酮的库仑滴定。AK/CG-K 是不含甲醇的试剂, 可用于分析大约 20 mL 的酮样品 (例如 40 x 0.5 mL)。测定精确度随着起始漂移值的增加而降低。通常, 当起始漂移率低于 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 时, 精确度最高。将一定量的酮样品引入滴定器后, 自动漂移值开始增加, 并会在一天两天后破坏滴定反应的性能。为了克服这个问题, 霍尼韦尔研发了 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 和 Coulomat C-FA 产品, 它们是世界上首款无醇的 KF 滴定试剂。这些 FA 试剂 (FA 意为“无醇”) 的优点是不会发生与醇类相关的副反应, 例如形成缩酮。因此, Coulomat A-FA/C-FA 试剂能够以更低的起始漂移值, 和更高的准确度, 分析更多的酮样品。此外, 一管注满 FA 试剂的容器可以使用更长时间。

图 3 显示了与 Hydranal Coulomat AK/CG-K 试剂相比, 新型 Hydranal NEXTGEN Coulomat FA 试剂在滴定“纯”¹ 丙酮方面的卓越性能。使用 Coulomat AK/CG-K 时, 在滴定约 8 mL “纯” 丙酮之后, 起始漂移率增加至 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 以上。但是, 当使用 Hydranal NEXTGEN Coulomat FA 试剂时, 即使在滴定 40 mL “纯” 丙酮后, 起始漂移率仍保持在 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 以下。并且, 1000 ppm 水的回收率保持在 98%, 而 Coulomat AK/CG-K 的回收率在滴定 18 mL “纯” 丙酮后已降至 93%。

通过这个实验, 我们还能显示“纯” 丙酮相对于“不纯” 丙酮的不同的滴定行为。¹ 对于“不纯” 丙酮样品, 其漂移值比“纯” 丙酮样品的漂移值增加得更多。此外, “不纯” 丙酮样品的水回收率会下降得更快。

图 4 显示了这样一个事实: 使用 Hydranal Coulomat AK/CG-K 时, 在滴定约 3 mL “不纯” 丙酮后, 起始漂移率增加至 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 以上; 而当使用 Hydranal NEXTGEN Coulomat FA 试剂时, 即使在滴定 20 mL “不纯” 丙酮之后, 起始漂移率仍保持在 20 $\mu\text{g}/\text{min}$ 以下。

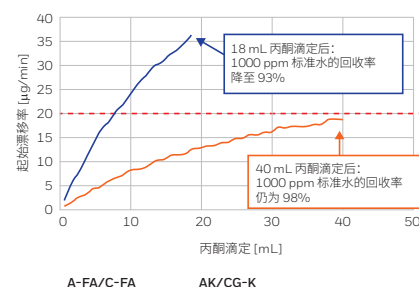


图3. 分别用 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA/C-FA 和 Coulomat AK/CG-K 滴定“纯” 丙酮 (1 mL 量)。

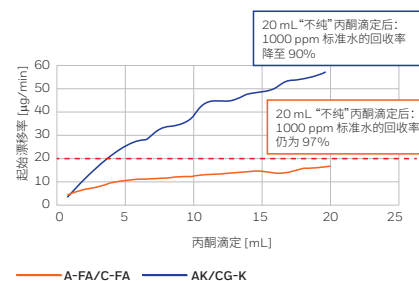


图4. 分别用 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA/C-FA 和 Coulomat AK/CG-K 滴定“不纯” 丙酮 (1 mL 量)。

1. “纯” 丙酮不含分解产物, 而“不纯” 丙酮大多被甲基乙基酮、甲基异丁基酮和高级丙酮缩合产物 (丙酮自分解) 污染。

滴定结果 示例

新型 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 和 C-FA 试剂的主要优势之一是可以使用同一管容器的试剂成功测定大量不同的酮样品。为了检验所得结果的准确性，在测定相同样品的每个系列之前都对水标准样品进行了水回收率测试。此外，在每次滴定之前均监测漂移值。此类测量系列的结果如表 1 和表 2 所示。对于所有样品，获得的水结果都提供了很高的准确性，1002 ppm 水标准的水回收率在 97-99% 的范围内。²

序号	样品类型	样品大小 [mL]	水结果 [ppm]	水结果 [µg]	滴定时间 [s]	起始漂移率 [µg/min]	水回收百分比 [%]
1	水标准 1002 ppm	1	993.2	978.3	103	2.2	99
2	乙酰丙酸甲酯	1	72	70.9	60	1.4	
3	乙酰丙酸甲酯	1	72.5	76.1	58	1.7	
4	乙酰丙酸甲酯	1	72.3	75.1	60	2.1	
5	乙酰丙酸甲酯	1	72.4	75.7	62	2.1	
6	乙酰丙酸甲酯	1	71.6	75.3	60	2.6	
7	乙酰丙酸甲酯	1	72.2	75.9	61	2.1	
8	乙酰丙酸甲酯	1	71.5	73.4	62	2.7	
9	乙酰丙酸甲酯	1	70.9	76.6	60	3.3	
10	乙酰丙酸甲酯	1	71.4	70.6	61	3	
11	乙酰丙酸甲酯	1	70.9	68.7	62	3.4	
12	水标准 1002 ppm	1	989.8	1003.8	120	2.9	99
13	乙酰乙酸甲酯	1	27.2	30	48	2.7	
14	乙酰乙酸甲酯	1	27.6	29.9	54	3.4	
15	乙酰乙酸甲酯	1	26.8	29.7	49	4.5	
16	乙酰乙酸甲酯	1	27.7	29.7	45	3.9	
17	乙酰乙酸甲酯	1	27.2	29.6	45	4.5	
18	乙酰乙酸甲酯	1	27	28.6	47	5.1	
19	乙酰乙酸甲酯	1	27.6	29.6	46	4.5	
20	乙酰乙酸甲酯	1	27.4	29.7	47	4.7	
21	乙酰乙酸甲酯	1	28.6	29.4	44	4.8	
22	乙酰乙酸甲酯	1	28	28.1	45	5.3	
23	水标准 1002 ppm	1	979.7	992.1	110	5.8	98
24	2-丁酮	1	4.4	3.7	40	5.2	
25	2-丁酮	1	3.6	2.9	34	5.8	
26	2-丁酮	1	5.5	4.4	37	5.8	
27	2-丁酮	1	3.6	3.5	39	6.1	
28	2-丁酮	1	3.3	2.1	32	7.2	
29	2-丁酮	1	3.6	2.7	33	7.4	
30	2-丁酮	1	2.5	2.1	34	8.1	
31	2-丁酮	1	3.2	2.6	33	8.2	
32	2-丁酮	1	3	2.3	33	8.8	
33	2-丁酮	1	3.3	2.5	28	8.6	
34	水标准 1002 ppm	1	975.7	965.1	128	8.9	97

表 1. 在同一管容器中使用 100 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 和 5 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA 连续滴定反应性酮样品。

² 为获得最佳结果，1000 ppm 水标准的水回收率应在 97-103% 范围内。

序号	样品类型	样品大小 [mL]	水结果 [ppm]	水结果 [µg]	滴定时间 [s]	起始漂移率 [µg/min]	水回收百分比 [%]
1	水标准 1002 ppm	1	995.3	938.4	97	1.9	99
2	4-甲基-2-戊酮	1	197.3	157	93	2.8	
3	4-甲基-2-戊酮	1	200.5	160	92	1.4	
4	4-甲基-2-戊酮	1	188.8	150.6	92	2	
5	4-甲基-2-戊酮	1	189.1	150.6	93	1.9	
6	4-甲基-2-戊酮	1	189.2	144.2	92	2.1	
7	4-甲基-2-戊酮	1	188.8	153	95	1.8	
8	4-甲基-2-戊酮	1	188.7	151.1	97	2	
9	水标准 1002 ppm	1	992.6	1054.6	103	3.9	99
10	乙酰丙酮	1	563.8	568.1	85	4.2	
11	乙酰丙酮	1	562	541.9	82	6.5	
12	乙酰丙酮	1	561.7	552.7	79	8.6	
13	乙酰丙酮	1	561	552.2	75	10.2	
14	乙酰丙酮	1	561.2	521.3	75	11.8	
15	水标准 1002 ppm	1	991.5	996.3	89	13.3	99
16	环己酮	0.5	93.9	46.7	61	12.6	
17	环己酮	0.5	93.3	44.8	59	15.4	
18	环己酮	1	92.3	88.1	73	17.2	
19	环己酮	0.5	95	44.5	58	22.4	
20	环己酮	0.5	94.6	44.7	61	24.6	
21	水标准 1002 ppm	1	980.5	1000.5	94	26.9	98

表 2. 在同一管容器中使用 100 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 和 5 mL Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA 连续滴定高反应性酮样品。

试验方法

试剂

使用 100 mL 34471 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 作为阳极液和 5 mL 34470 Hydranal NEXTGEN Coulomat C-FA 作为阴极液进行测试。

在每个滴定系列的开始、中间和之后，滴定 1 mL 的 34828 Hydranal- 水标准 1.0，以确认回收率和结果的可靠性。

滴定测试使用了 0.5-1 mL 范围内的样本。

所有计算均基于分析天平上的差重称量。

滴定装置

滴定装置是带有发电电极的带隔膜的 Metrohm 852 Titrando 滴定仪。测试前，将所有滴定器部件，包括发电电极、搅拌棒和玻璃塞，在 50°C 的烘箱中干燥 2 小时。将新鲜滴定容器预调节一小时，确保漂移率稳定且低于 10 µg/min。之后，在每次滴定之间漂移稳定 70-100 秒。打开漂移校正。最短滴定时间为 25 秒。

表 3 列出了相关测试的滴定参数。

滴定参数	
极化电流	10 µA
发电电流	自动
终点	50 mV
电动力	70 mV
最大漂移率	max. µg/min
最小漂移率	15 µg/min
提取时间 (最短滴定时间)	25 s
相对停止漂移	5 µg/min
搅拌速度	8
起始漂移率	30 µg/min
漂移校正	自动
停止时间	off
稳定时间	70 s
暂停	0 s

表 3. 滴定参数

结论

新型 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 和 C-FA 试剂支持以高精度和低起始漂移率准确测量多种不同类型的酮样品中的含水量。

到目前为止，在标准醇类 KF 试剂中，酮样品会产生明显的副作用，导致漂移增加和测量准确度降低。

新型无醇 Hydranal NEXTGEN Coulomat A-FA 和 C-FA 试剂可抑制与醇类相关的副作用，准确测定这些挑战性样品的含水量。此外，新配方不含 CMR（致癌、致突变和生殖毒性）物质或卤代烃，对用户更安全。



HYDRANAL 的优势： 专属技术支持

凭借 40 年的经验，Hydranal 在卡尔费休滴定领域提供无与伦比的全球技术支持。我们的专家团队将竭诚帮助您解决问题。您可以通过电子邮件 hydranal@honeywell.com 或我们的现场研讨会和网络研讨会直接与他们联系。



全球市场

Thomas Wendt

HYDRANAL 卓越中心

德国塞尔策

电话：

+49 5137 999 353



全球市场

Roman Neufeld 博士

HYDRANAL 卓越中心

德国塞尔策

电话：

+49 5137 999 451



亚太地区

Charlie Zhang

HYDRANAL 应用实验室

中国上海

电话：

+86 21 2894 4715

霍尼韦尔在此提供的所有陈述、信息和数据均力求准确且可靠，但对这些信息不承担任何形式的担保或责任，也不提供任何明示或暗示的声明或保证。和用户材料一起使用时，产品性能会受到多方面因素影响，比如其他原材料、应用、配方、环境因素和生产条件等，因此用户在生产或制造时应综合考虑所有这些因素。用户不应认为文件中包含正确评估产品的所有必要数据。而且文件提供的信息并不免除用户自行进行测试和实验的责任，用户须自行承担使用文件中相关信息和结论所产生的全部风险和责任（包括但不限于与结果、专利侵权、合规，以及健康、安全和环境相关的风险）。

更多信息，敬请访问：

要了解有关霍尼韦尔研究化学品产品组合的更多信息，请访问

lab.honeywell.com

或发送电子邮件至

RCC@honeywell.com.



Hydranal 卓越中心

电话：+49 5137 999 353

传真：+49 5137 999 698

<https://lab.honeywell.com/en/hydranal>

318059_AM | 11/21
© 2022 Honeywell International Inc.

Honeywell