

氯化胆碱含量测定及掺假判别

桂林市万康生物化工有限公司 唐执文 周永红

目前市场上粉剂氯化胆碱产品质量良莠不齐,部分饲料厂家检测设备不全,加之检测方法中存在的一些不足,使得在粉剂氯化胆碱中掺假现象比较突出。本文通过对几种氯化胆碱测定方法介绍、探讨,加深饲料企业对氯化胆碱的认识,深入了解并测定,更好地控制产品质量。

胆碱是生物体磷脂、乙酰胆碱等物质的重要组成部分。生物体内缺乏胆碱会使肝脂肪失常,导致脂肪肝。畜禽胆碱不足时会产生胫骨短粗症、关节畸形、生长缓慢、行动不协调、死亡率高等症状。饲料添加剂中常用的胆碱形式为氯化胆碱(Choline Chloride),分子式为: $C_5H_{14}ClNO$, 相对分子质量为 139.63, 具有季铵盐类的结构,其结构式如下。 $[HOCH_2CH_2 - N^+ - (CH_3)_3]Cl^-$, 商品剂型有 50%、60% 粉剂, 70% 水剂氯化胆碱。在我国饲料添加剂市场普遍推广使用的是 50% 氯化胆碱粉剂, 其外观因载体不同而有所差异, 氯化胆碱属营养性饲料添加剂中维生素类添加量最大的品种。

据了解目前国内合成生产氯化胆碱的方法主要有两种: 氯乙醇法和环氧乙烷法。由于两种方法工艺要求不是很高, 设备投资也不大, 因此国内生产厂家较多, 据统计全国已达年产 10 万吨(50% 粉剂), 市场竞争相当激烈, 一些不法分子在产品中掺入石粉、食盐等降价销售以此占领市场, 获取高额利润。由于有的饲料厂家没有建立完整的检测系统(或根本就没有检测), 加上某些检测方法因掺假后不能检测出氯化胆碱的实际含量, 这样对饲料厂家及养殖业将造成严重后果。我们曾帮助客户检测一些标示有 50% 胆碱含量的样品, 其真正的含量不到 30%, 而用另一种方法又可检测含量达 50%。下面笔者就几种检测方法分别进行介绍和探讨。

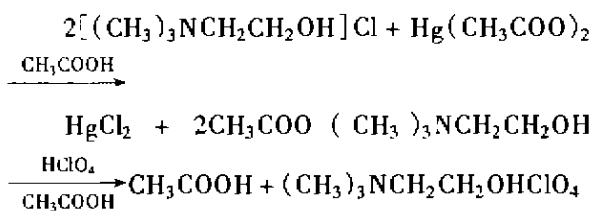
一、国际 GB10818 - 89 及化工行标 HG2941

30

- 1999 中的非水滴定法(具体操作见标准)。

1. 方法原理。用乙酸汞将氯化胆碱转化为乙酸酯和难电离的氯化汞。在乙酸介质中以高氯酸对生成的乙酸酯进行滴定。

反应方程式如下:

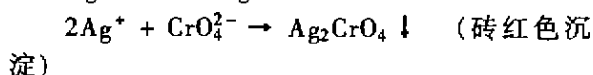


2. 分析。该方法依据的是国家标准及化工行业标准, 检测的准确度、重现性均比较好, 但在实际操作过程中我们发现, 样品中加入水溶性氯化物如 Na 以后, 经甲醇苯酸、水溶蒸干, 用冰醋酸溶解残渣, 明显发现有白色沉淀(NaCl)后, 用高氯酸进行滴定至终点后又很快返回紫色溶液, 继续滴至终点后又可以返回。仔细观察发现沉淀物(NaCl)在缓慢进行反应。在冰醋酸介质中, 由于酸的区分效应, $HClO_4$ 的 $K_a = 2.0 \times 10^7$, HCl 的 $K_a = 1.3 \times 10^3$, 高氯酸的酸性强度大于盐酸。这样 NaCl 与高氯酸是可以进行反应的, 可以被高氯酸滴定至一定终点, 这样将使得测定结果偏高。当样品中掺入可溶性氯化物(如 NaCl 或三甲胺盐酸盐)就不能测出氯化胆碱的实际含量。具体测定见表。

二、GB10818 - 89 或 HG2941 - 1999 中的沉淀滴定法——银量法(具体操作见标准)。

1. 方法原理。该方法是通过测定试样中的氯含量来确定氯化胆碱的含量。测定氯离子时以铬酸钾为指示剂, 根据分级沉淀氯化银和铬酸银溶解度的差别(氯化银溶解度小于铬酸盐), 用硝酸银滴定氯离子, 当开始析出砖红色铬酸银沉淀时即为终点。

反应方程式如下:

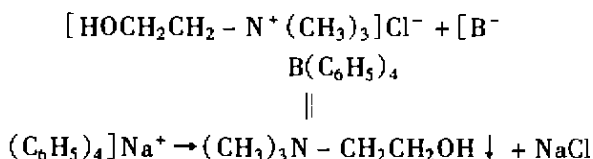


2. 分析。用此方法测定,如果在粉剂氯化胆碱中掺入水溶性氯化物(加 NaCl 或三甲胺盐酸盐),将很容易使测定结果偏高,这样就不能准确测出氯化胆碱的实际含量。

三、四苯硼钠重量法

1. 方法原理。使氯化胆碱在水溶液中以离子形式存在,用四苯硼钠使之生成缔合物乳白色沉淀,以沉淀物质量计算氯化胆碱含量。

反应方程式如下:



2. 试剂与材料。* 5% 三氯化铝溶液; * 2% 四苯硼钠溶液:称取 2g 四苯硼钠溶于 100ml 水中(因四苯硼钠在水溶液中逐渐分解而变浑浊,需现用现配,或将溶液 PH 调至 5 时贮于棕色瓶中,可在室温下保存五天)。3. 操作步骤。精确称取在 105℃ 干燥至恒重的氯化胆碱试样 1g(精确至 0.0002g)于 100ml 容量瓶中,用蒸馏水溶解定容,摇动 8~10min,使其充分溶解,准确移取 10ml 待测液(含氯化胆碱约 50mg)于 100ml 烧杯中,加入 20ml 水和 2 滴 5% 三氯化铝溶液,在不断搅拌下缓慢加入 15ml 2% 四苯硼钠溶液,静置 30min 用已在 110℃ 恒重的 G₄ 铂锅或滤纸过滤,以蒸馏水洗涤 8~10 次,将沉淀置于 110℃ 恒温干燥箱中烘恒重,冷却、称重。

4. 测定结果计算。以质量百分数表示的氯化胆碱含量 X 按下式计算。

$$X = \frac{M1 \times 0.3298 \times 100}{M \times 10} \times 100$$

式中: M1—沉淀物质量, g;

0.3298—沉淀物换算为氯化胆碱因数;

M—试样质量, g。

5. 分析。该方法测定准确度高,重现性好,操作简单,方便,但钾盐、铵盐、有机胺、生物碱,其他季胺盐类化合物有可能与四苯硼钠生成沉淀,干扰测定,使结果偏高。

四、凯氏定氮

1. 方法原理。热浓硫酸,特别是在有硫酸铜等为催化剂存在下,具有很强的氧化能力,有机含氮化合物经氧化分解,其中的碳、氢分别生成二氧化碳和水,氮则转变成氨,被硫酸吸收生成硫酸铵。消化分解完成后,加入过量碱,进行蒸馏,释放出的氨用硼酸溶液吸收,然后用盐酸标准液滴定,由盐酸消耗量计算含氮量再换算成氯化胆碱含量。

2. 仪器与试剂。凯氏烧瓶,凯氏蒸馏装置;浓硫酸;40% 氢氧化钠溶液;饱和硼酸溶液;混合催化剂:硫酸铜、硫酸钾、硒粉按 1:10:0.1 研细混匀。混合指示剂:1 份体积 0.2% 甲基红的乙醇溶液和 3 份体积 0.1% 溴甲酚绿的乙醇溶液混合。盐酸标准溶液:0.1mol/L。

3. 操作步骤:

精确称取于 105℃ 干燥至恒重的氯化胆碱试样 0.6g(精确至 0.0002g)于凯氏烧瓶中(注意样品不能粘附在瓶颈内壁上)。小心加入混合催化剂 3.5g、3 粒玻璃珠、15ml 浓硫酸,将凯氏烧瓶置于通用橱中,缓慢加热至沸腾,反应物开始碳化变黑,继变草绿色,最后变为蓝绿色或近于无色,继续加热 40min,冷却至室温,小心加水 100~120ml,消化分解完成。氨的蒸馏。将凯氏烧瓶置于蒸馏装置中,冷凝管末端浸入装有 20ml 饱和硼酸吸收液和 2 滴混合指示剂的锥形瓶中,然后通过分液漏斗向已装有消分解样品的凯氏瓶中加入 50ml 氢氧化钠溶液,加热蒸馏直至流出液体积约为 150ml,用水冲洗冷凝管及末端,洗液入锥形瓶中,停止蒸馏。

滴定。蒸馏后的吸收液加 3~4 滴混合指示剂,立即用 0.1mol/L 盐酸溶液滴定至溶液由绿色变为淡红色为终点。

空白测定(载体、稳定剂等)。称取试样 0.6g(准确至 0.0002g)于烧杯中,加水 50ml,加热煮沸,冷却过滤,再用水洗涤过滤 10 次(检测无氯化胆碱)滤纸及残渣物烘干;按上述消化、蒸馏操作同法进行。

4. 计算:

$$\text{氯化胆碱含量} \% = \frac{C \times V \times 139.63}{M \times 1000} \times 100 - X_0 \%$$

式中: C——盐酸标准液浓度, mol/L;

V——滴定试样消耗盐酸溶液体积, ml;

M——样品质量, g;

X₀——空白测定换算为氯化胆碱的含量。

5. 分析。正常的 50% 氯化胆碱粉剂其氮的含量应为 5.2% 左右, 而铵盐及三甲胺盐酸盐中的氮以氨态氮形式存在。因此通过测定样品中总氮及氨态氮的含量可确定氯化胆碱的真实含量, 即将总氮减去氨态氮来换算氯化胆碱的真实含量, 此方法可排除铵盐、氯化物及三甲胺盐酸盐对测定结果的影响。该方法仪器设备测定过程简单, 易于操作, 无需特殊条件控制, 检测准确度较高, 但不适用于掺有硝酸盐或尿素样品的测定。

五、GB/T17481—1998 分光光度法

该标准主要是针对复合预混料中氯化胆碱含

量的测定, 方法原理是用甲醇—三氯甲烷混合溶剂提取试样中的氯化胆碱, 将溶剂蒸干后用水溶解残渣, 再在低温下加入雷氏盐生成氯化胆碱雷氏盐的结晶, 过滤出晶体, 用丙酮溶解, 定容。将丙酮溶液在波长 525nm 下进行分光光度测定。该方法也可扩展用于 50% 氯化胆碱粉剂含量测定, 即在生成氯化胆碱雷氏盐沉淀后直接用重量法(105℃恒温干燥)进行测定。此法可排除氯化物及铵盐对测定结果的影响, 但合成氯化胆碱的中间产物三甲胺盐酸盐也易与雷氏盐反应生成沉淀, 使结果偏高。

六、几种方法不同样品的分析测定结果

氯化胆碱样品含量测定数据比较

检测方法	样品含量(%)						
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #
非水滴定法	100.30	49.52	33.17	48.43	52.05	49.30	34.10
银量法	100.38	50.13	34.25	50.42	49.48	51.48	34.80
四苯硼钠重量法	100.44	49.58	33.10	31.08	26.42	37.40	33.06
凯氏定氮法	100.40	49.62	33.15	31.00	54.30	37.52	53.15
雷氏盐重量法	100.35	49.38	33.02	31.22	49.05	50.13	34.09

1 #: 分析纯氯化胆碱。

2 #: 用 1 # 配制, 载体为玉米芯粉。

3 #: 用 1 # 样配制加入石粉

4 #: 用 1 # 样配制加入 NaCl

5 #: 市场收集样品, 明显有白色粉末颗粒, 载体为玉米芯粉, 加入 NaOH 溶液有明显氨味。

6 #: 市场收集样品, 外观未见明显白色物, 载体为米糠。

7 #: 标示为进口产品, 载体为玉米芯粉, 有明显白色颗粒料物。

注: 1. 非水滴定法和银量法为 GB10818-89 和 HG2941-1999 所定方法。

2. 测定结果为多次重复测定平均值。

七、结论及建议

1. 从分析结果看出, 用四苯硼钠重量法和凯氏定氮法测定, 样品中加入石粉或食盐基本上没有影响, 但如果产品加入了有氯化铵盐, 两种测定方法将同时受到影响, 使结果偏高。

2. 在实际操作过程中发现, 当加入有 NaCl 时, 用非水滴定法分析, 在水浴蒸干后, 明显发现有白色结晶物, 加入冰醋酸后, 白色沉淀物不溶解。用高氯酸滴至终点后又会返回原紫色溶液状

态, 使分析结果偏高, 从以上数据可以看出, 用定氮法和重量法测定只有 30% 左右含量的样品, 用非水滴定法可达 50% 左右。

3. 当掺入有石粉时, 用水溶解试样, 慢慢去掉上层载体物质, 下层有白色沉淀物, 加入稀盐酸溶液很快溶解完全(沸石、硅灰石类不溶), 并有气泡产生, 明显会使含量偏低。

4. 掺入有石粉或 NaCl 会使样品灰分偏高, 当测定有灰分明显偏高时, 应考虑有掺假的可能。

5. 50% 氯化胆碱粉剂很容易吸潮, 如样品不吸潮或吸潮很慢也可以判断胆碱含量不足。另外将样品与 20% NaOH 1:1 在烧杯中混合, 用湿润的广泛 PH 试纸在杯口测试, 如 PH 试纸颜色迅速变深、有氨味, 说明可能掺有铵盐或三甲胺盐酸盐。

6. 使用单位一旦怀疑或发现某批产品质量有问题, 应用以上几种方法进行综合分析测定, 测定结果应基本一致。如出现较大偏差, 可以确定产品有掺假情况。

7. 选择国内知名度好, 信誉高, 具有一定生产能力和规模的供应商供货, 以杜绝一些不法经销商掺杂使假现象。

(541212 广西桂林市灵川定江 3 号经济开发区)