

检测分析

氯化胆碱的掺假识别及含量测定

郭吉原¹, 杨海鹏², 刘大建¹, 刘中华¹

(1. 湖南唐人神集团, 湖南 株洲 412002; 2. 国家饲料质量监督检验中心(武汉), 湖北 武汉 430079)

摘 要:氯化胆碱是重要的饲料添加剂, 目前市场上假冒伪劣产品较多。现行的质量标准不能识别真伪。介绍了氯化胆碱掺假识别及含量测定方法, 能有效控制质量。

关键词:氯化胆碱; 掺假识别; 测定

中图分类号:S 816.7; S 816.17 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6202(2001)06-0044-02

氯化胆碱是一种常用的维生素饲料添加剂。随着饲料工业不断发展, 其需求量将不断增加。氯化胆碱有纯品、质量分数为 70% 的水剂及质量分数为 50% 的粉剂 3 种剂型, 其中质量分数为 50% 的粉剂被大多数饲料厂采用。但这种产品的质量问題最多, 掺假的很多, 用化工部标准 HG 2941-1999 检测, 并不能识别其真伪, 测定出的含量也不能真实反映内在的品质。为了识别真假氯化胆碱, 并准确测定其含量及三甲胺的残留量, 笔者做了大量的试验, 取得了良好的效果, 能有效地识别各种掺假的氯化胆碱, 并准确测定其含量及三甲胺的残留量。

1 方法原理

氯化胆碱能采用如下 4 种方法来测定:

a. 非水滴定法; b. 银量法; c. 定氮法; d. 四苯硼酸钠重量法。

若为纯的氯化胆碱, 用上述 4 种方法测定的结果应一致, 检测值的偏差在正常的方法误差之内。掺假氯化胆碱中加入的物质只能干扰上述方法中的 1~2 种, 很难同时通过 4 种方法测定。如果用 3 种以上方法同时检测某一样品, 其中一种方法测定的数值与其他方法测定的结果相差很大, 则此样品有掺假的可能。可疑样品用四氯化碳浮选法, 对其析出物质进行定性分析, 进一步确定掺假的物质为何物。

氯化胆碱是一种四级胺盐, 与氢氧化钠作用形成一个平衡体系, 不会生成三甲胺。而三甲胺盐酸盐(或铵盐)与氢氧化钠作用生成三甲胺(或氨), 水蒸汽蒸馏出三甲胺(或氨), 用硼酸吸收, 用盐酸标准溶液滴定, 求出含氮量 N_1 , 然后用凯氏定氮法求出总氮 $N_{\text{总}}$, 总氮 $N_{\text{总}}$ 减去 N_1 即为氯化胆碱的含量, 同时也可求出三甲胺盐酸盐的含量。

2 试验部分

2.1 主要试剂与仪器

硝酸银标准滴定液: 0.1 mol/L, 按 GB 601-88 标定;

高氯酸标准滴定液: 0.1 mol/L, 按 GB 601-88 标定;

盐酸标准滴定液: 0.1 mol/L, 按 GB 601-88 标定;

氢氧化钠溶液: 400 g/L; 硝酸汞溶液: 50 g/L (乙酸); 甲基红-溴甲酚绿指示剂: 按 GB 603-88 配制; 三甲胺盐酸盐; 氯化胆碱纯品; 恒温水浴锅; 全自动蛋白仪 Buchi-321 型; 消化炉 Buchi-430 型。

2.2 试验方法

2.2.1 银量法

按 HG 2941-1999 测定。

2.2.2 非水滴定法

将样品在 105 °C 烘干 2 h, 称取 1 g (称准至 0.000 2 g) 于 100 ml 干燥的容量瓶内, 加甲醇 80 ml, 振荡 15 min 后用甲醇定容, 摇匀, 经干过滤, 吸取滤液 25.00 ml 于三角瓶内, 沸水浴上蒸干, 加冰乙酸 40 ml 溶解析出物, 加 5 ml 乙酸酐, 5 ml 乙酸汞, 结晶紫指示剂 2 滴, 用高氯酸标准溶液 $c(\text{HClO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 滴定至溶液呈纯兰色; 同时做空白。

2.2.3 定氮法

称取样品 3 g (称准至 0.000 2 g) 于 250 ml 干燥的具塞三角瓶内, 加水 100.00 ml, 振荡 15 min, 干过滤, 吸取滤液 10.00 ml, 按凯氏定氮法测其总的含氮量 $N_{\text{总}}$ 。

另取 10.00 ml 滤液于消化管内, 在全自动蛋白仪 (Buchi-321 型) 上加水 20 ml, 加氢氧化钠 50 ml (400 g/L), 用 100 ml 质量浓度为 6 g/L 的硼酸溶液作吸收液, 蒸馏 7 min, 加甲基红-溴甲酚绿混合指示

剂2滴,用盐酸标准滴定溶液 $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 滴定到浅红色,求出含氮量 N_1 。

再取10.00 ml滤液于消化管内,加5 ml氢氧化钠溶液(400 g/L),电炉上煮沸至无碱性气体跑出(pH试纸呈中性),干过滤,按凯氏定氮法测其含氮量为 N 。

2.2.4 四氯化碳浮选法

称取样品约30 g于250 ml分液漏斗内,加四氯化碳170 ml,充分振荡10 min,静置30 min后,将其下层析出物小心放出到干燥的小烧杯内,沸水浴蒸干溶剂,对析出物作必要的定性分析。

3 结果与讨论

3.1 测定结果,见表1。

表1 定氮法、银量法、非水滴定法测氯化胆碱的质量分数

测定方法	样品中氯化胆碱的质量分数/%		
	A	B	C
定氮法	55.7	14.1	50.1
银量法	55.2	56.3	52.1
非水滴定法	36.6	60.9	49.6

四氯化碳浮选:

A样品析出物最多,定性实验证实为氯化铵与三甲胺盐酸盐的混合物;B样品析出物中等,析出物无吸湿性,含氮量低于0.1%,并含有大量的 Na^+ 与 Cl^- ,为食盐(NaCl);C样品析出物最少,析出物吸湿性强,定性为氯化胆碱及少量的残留的三甲胺酸盐。

因此,样品A与B均为掺假的氯化胆碱,样品C基本正常。

3.2 质量分数为50%粉剂中氯化胆碱含量及三甲胺盐酸盐残留量的测定

把 NaCl 、 KCl 等物质分别加入到氯化胆碱中,用非水滴定法测定,结果明显提高;而把 NH_4Cl 等铵盐加入到样品中,同样用非水滴定法测定,结果是含量明显下降。

把三甲胺盐酸盐加入到氯化胆碱中,用非水滴定法测定,结果明显升高。通过实验证实,三甲胺盐酸盐每增加1%,可得氯化胆碱含量升高1.4%,在HG 2941-1999中并未规定质量分数为50%粉剂中三甲胺盐酸盐的残留量,但目前市场上氯化胆碱中的三甲胺盐酸盐的残留量很高,如用非水滴定测其含量,将产生较大的偏差,采用定氮的方法更能真实地反映氯化胆碱的含量,并能同时测定出三甲胺盐酸盐的残留量,方法简单,还能有效地识别假货,其计算公式如下:

$$\text{氯化胆碱的质量分数} = (N_{\text{总}} - N_1) \times 139.6 / 14.0 \times 100\% = (N_{\text{总}} - N_1) \times 9.97 \times 100\%;$$

$$\text{三甲胺盐酸盐的质量分数} = N_1 \times 95.6 / 14.0 \times 100\% = N_1 \times 6.83 \times 100\%;$$

式中:139.6——氯化胆碱相对分子质量;

14.0——氮原子相对原子质量;

95.6——三甲胺盐酸盐相对分子质量;

$N_{\text{总}}$ ——凯氏定氮测定总氮的质量分数;

N_1 ——加碱直接蒸馏测得的氮的质量分数。

3.3 氯化胆碱与氢氧化钠混合在水蒸汽蒸馏条件下能否分解

三级胺盐与碱反应生成三级胺,四级胺盐与碱不反应。氯化胆碱是一种四级胺盐,其与氢氧化钠溶液混合后,在水蒸汽蒸馏的加热条件下能否分解也生成三甲胺?做以下实验来证实:称0.5 g氯化胆碱样品放在消化管内,在Buchi-321自动蛋白仪上不消化,直接加氢氧化钠溶液蒸馏,测含氮量的变化,数据见表2。

表2 直接加氢氧化钠溶液蒸馏测定氮的质量分数

时间	7 min	15 min	30 min
样品C/%	0.71	0.71	0.70
纯品/%	0.01	0.01	0

氯化胆碱的总氮量 $N_{\text{总}}$,加碱煮沸后再消化的含氮量 N ,直接加碱蒸馏的含氮量 N_1 的实验结果见表3。

表3 不同情况下测定氯化胆碱的氮的质量分数

样品	总氮 $N_{\text{总}}$ %	加碱煮沸后再消化的含氮量 N %	直接加碱蒸馏的含氮量 N_1 %
A	5.54	3.87	1.65
B	1.4	1.4	0
C	4.94	4.23	0.72

因此,氯化胆碱在碱性(NaOH)条件下水蒸汽蒸馏并不能分解;与碱(NaOH)反应分解的是三甲胺盐酸盐(或铵盐),采用定氮法测的氯化胆碱含量真实可靠。

例如样品C:

$$\text{定氮法:氯化胆碱的质量分数} = (N_{\text{总}} - N_1) \times 9.97 \times 100\% = 42.2\%;$$

$$\text{三甲胺盐酸盐的质量分数} = N_1 \times 6.83 = 4.92\%;$$

$$\text{非水滴定法:氯化胆碱的质量分数} = 49.6\%;$$

$$\text{三甲胺盐酸盐的质量分数} = 4.92\%; 4.92\% \times 1.4 = 6.9\% \text{也即三甲胺盐酸盐的残留量将影响氯化胆碱(上升)6.9\%。}$$

3.4 结论

(1)对氯化胆碱是否掺假的判断,应采用几种测定方法联合测定,如果不同方法测定值差异大,则样品有掺假的可能。再结合浮选技术,对其析出物做进一步的定性分析确认掺假物。

(2)氯化胆碱及三甲胺的残留量可采用定氮的方法准确的测定。但掺入硝酸盐、亚硝酸盐及尿素的氯化胆碱不能用此法测定。