

标准物质与标准品

系列水分活度标准物质的研制

郑涵,王海峰*,张艾蕊,李佳
(中国计量科学研究院,北京 100029)

摘要:水分活度的准确测定对食品安全具有重要意义。水分活度仪急需水分活度标准物质进行校准。研制了氯化钠(NaCl)溶液和氯化锂(LiCl)溶液水分活度标准物质。采用质量平衡法和电位滴定法测定 LiCl 的纯度。采用重量法制备 LiCl 溶液,利用 LiCl 和水的质量以及 LiCl 纯度计算 LiCl 的质量摩尔浓度(m)。将 m 代入德拜-休克尔方程,计算得到渗透系数(ϕ)。根据物理化学基本原理,由 m 和 ϕ 计算得到水分活度的标准值。另外,还采用 NaCl 纯度标准物质制备了 NaCl 溶液水分活度标准物质,并计算出其水分活度标准值。7 种标准物质的标准值分别为 0.250、0.500、0.762、0.797、0.850、0.900 和 0.950,它们的扩展不确定度($U, k=2$)不超过 0.007。以德拜-休克尔方程表示的 ϕ 的标准数据,由美国标准局(NBS)统计并发布。该系列水分活度标准物质可用于水分活度仪的校准和水分活度测量方法的验证。

关键词:水分活度;标准物质;渗透系数;氯化钠;氯化锂;不确定度

中图分类号: O657.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)03-0105-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0675

Development of a Series of Certified Reference Materials of Water Activity ZHENG Han, WANG Hai-feng*, ZHANG Ai-ruì, LI Jia (National Institute of Metrology of China, Beijing 100029, China)

Abstract: Accurate determination of water activity is essential for food safety. The water activity meter needs the certified reference materials (CRMs) for water activity calibration. The CRMs of sodium chloride (NaCl) solution and lithium chloride (LiCl) solution for water activity were developed. The purity of LiCl was determined using the mass balance method and the potentiometric titration. The LiCl solution was prepared using the gravimetric method and its molarity (m) was calculated using the mass of LiCl and water, and the purity of LiCl. m was introduced into the Debye-Hückel equation, and then the corresponding osmotic coefficient (ϕ) was calculated. The certified value of a was calculated using ϕ and m according to physical chemistry basic theory. Furthermore, the CRMs of NaCl solution for water activity calibration were prepared using the CRM of NaCl for purity, and then their water activities were calculated. The certified values of seven CRMs were 0.250, 0.500, 0.762, 0.797, 0.850, 0.900, and 0.950, respectively. The reference value of ϕ expressed in the Debye-Hückel equation was published by the National Bureau of Standards (NBS) of the USA after the statistics and analysis. Their uncertainty ($U, k=2$) was less than 0.007. This series of CRMs can be used in the calibration of instruments and validation of analytical methods.

Key words: water activity; certified reference material; osmotic coefficient; sodium chloride; lithium chloride; uncertainty

水分活度(a)定义为样品中水的逸度(f)与相同温度下纯水的逸度(f°)之比。常温下水的蒸汽压很低,近似等于逸度,因此水分活度等于与被测样品平衡的空气中水的蒸汽压(P)与纯水的蒸汽压(P°)之比。食品中微生物的生物活性、化学反应和酶促反应活性都受到水分活度的影响。因此,水分活度是评价食品中微生物稳定性,从而评价食品保质期和安全性的一个重要参数之一。美国食品和药物管理局规定货架稳定食品的水分活度不得超过 0.85^[1],因此准确测定水分活度对于食品安全具有重要意义。

测量水分活度的方法有很多种。重量法通过

测定吸附剂的质量变化来测定样品的水分活度。例如蛋白质和微晶纤维素可以作为吸附剂,在真空干燥器中与样品平衡,样品的水分活度由吸附剂的质量变化和已知的吸湿等温曲线来计算^[2]。

收稿日期:2023-10-21;网络首发日期:2023-12-18

基金项目:国家市场监督管理总局能力提升项目(31-ANL1814)。

作者简介:郑涵(2000-),女,黑龙江佳木斯人,硕士生,主要研究方向为水分计量。

通讯作者:王海峰, E-mail: wanghf@nim.ac.cn。

引用本文:郑涵,王海峰,张艾蕊,等.系列水分活度标准物质的研制[J].化学试剂,2024,46(3):105-111。

水分活度也可以通过与样品达到水分平衡的干燥滤纸的质量变化来确定。还可以将样品和盐的饱和溶液一起放在康卫氏皿中,测量平衡前后样品质量的变化;以盐的饱和溶液的水分活度为横坐标,以样品质量变化量为纵坐标作图,数据的拟合直线与 x 轴的交点等于样品的水分活度。重量法适用于水分活度较高的样品(如 0.40~0.98),简单方便,但是耗时且重复性较差^[3]。

蒸汽压法对盛有样品的容器抽真空,用油压力计或电容压力计测量平衡后水蒸汽压力,然后计算水分活度^[4]。蒸汽压法的测量重复性极好。目前,采用电容式、电阻式或冷镜露点式湿度传感器的水分活度仪,广泛用于水分活度的测量。最近, Meter 公司开发了一种基于激光可调吸收光谱法(TDLAS)湿度传感器的水分活度仪,可以在 3~5 min 内快速测定水分活度,并且不受样品中挥发性物质的影响^[5]。

水分活度仪应使用水分活度标准物质进行校准,以保障量值溯源。另外,采用电容式传感器的水分活度仪漂移较为明显,因此需要周期性校准^[6]。盐的饱和溶液由于其水分活度极为稳定,因此被广泛用作标准样品。然而,水分活度仪测量盐的饱和溶液,需要较长的平衡时间;相比之下,盐的不饱和溶液只需几分钟就能达到稳定值,更适合作为标准物质。

虽然蒸汽压法测定盐的不饱和溶液的水分活度结果重复性和准确度都很高,但缺乏商业仪器,测量和计算也很复杂。相比之下,盐的不饱和溶液的水分活度可以根据物理化学基本原理,利用水分活度和电解质的摩尔渗透系数(ϕ)的函数关系(式(1))来计算(式(2))^[7]。

$$\phi = [-1000/(\nu m M)] \ln a \quad (1)$$

$$a = e^{(1/1000)\phi \nu m M} \quad (2)$$

式中, ϕ 是盐的渗透系数; ν 是 1 mol 盐电离出的离子的摩尔数; m 是盐的质量摩尔浓度(mol/kg),即 1 kg 溶剂溶解的溶质的物质的量; M 是水的分子质量,18.015 g/mol; a 是溶液的水分活度; e 是常数,约等于 2.718 3。

例如, m 为 1.00 mol/kg 的氯化钠(NaCl)水溶液, ϕ 为 0.936,水分活度为 0.967,根据式(2)可以计算出不同浓度的 NaCl 溶液的水分活度的标准值,其范围为 0.76~1.00^[8]。另外,NaCl 纯度标准物质容易获得,因此研制 NaCl 溶液水分活度标准物质,较为方便。但是,研制低量值的水分活度标准物质难度较大。Meter 公司提供了两种氯化锂(LiCl)标准溶液,水分活度分别为 0.250

和 0.500。然而,LiCl 具有高度的吸湿性,这使得溶液的制备较为困难。由于 LiCl 杂质的准确测定较为复杂,国内外都没有 LiCl 纯度标准物质。另外,不同研究人员使用不同方法测定的 LiCl 溶液的渗透系数略有不同。没有国际或国家标准规定 LiCl 溶液渗透系数或水分活度的标准值。此外,ISO 导则 35 规定,标准物质的定值应使用权威方法定值,或者使用两种具有独立溯源链的测量方法来联合定值^[9]。所以,开发低水分活度的标准物质目前仍是一个挑战。

本文采用重量法制备了两种 LiCl 溶液和 5 种 NaCl 溶液水分活度标准物质,根据渗透系数的标准数据,计算水分活度的标准值,量值覆盖 0.250~0.950 范围。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

LP6200S 型分析天平(分辨率为 0.01 g,德国赛多利斯公司);MX5 型分析天平(分辨率为 0.001 mg)、XP 205 型分析天平(分辨率为 0.01 mg)(瑞士梅特勒-托利多公司);899 型卡尔·费休库仑法水分测定仪、930 型离子色谱仪(IC)(瑞士万通公司);Ultra E1 型手套箱(箱内气体露点 <-65 °C,北京阿尔克气体净化设备有限公司);iCAP7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国赛默飞公司);7700 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国安捷伦公司);5E-MF6000 型马弗炉(长沙开元仪器股份有限公司);Aqualab 4TEV DUO 型水分活度仪(美国 Meter 公司);622 型温度湿度大气压计(美国德图公司)。

LiCl(超干,美国 Alfa 公司);卡尔·费休试剂(Coulomat AG,美国霍尼韦尔公司);铝箔(厚度 0.014 mm,成都洪昌塑料工业有限公司);无灰滤纸(Whatman 40 号,过滤颗粒尺寸大于 8 μm ,灰分含量不超过 70 mg/kg,美国通用电气医疗保健公司);NaCl 纯度标准物质(GBW 06103,纯度标准值为 999.92 mg/g,扩展不确定度($U, k=2$)为 0.08 mg/g)、29 种金属元素含量标准物质(GBW(E) 082429,元素浓度标准值为 10.0 mg/L,相对不确定度($U_r, k=2$)为 3%)、硫酸根浓度标准物质(GBW(E) 080267,标准值为 100 mg/L, $U_r(k=2)$ 为 1%)、钨酸钠(Na_2WO_4)溶液标准物质(NIM RM3142,浓度为 100 mg/L, $U_r(k=2)$ 为 2%)(中

国计量科学研究院)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准物质的制备

以水分活度为 0.500 的 LiCl 溶液标物为例,介绍制备方法。将 LiCl 原料包装瓶、LP6200S 型分析天平和一个 500 mL 容积的容量瓶,放入手套箱内,以避免大气中水蒸汽的干扰。将颗粒状 LiCl 转移到容量瓶中,直到质量示数接近目标质量(153.3 g),然后逐个加入 LiCl 颗粒,最终加入的 LiCl 质量为 153.31 g。然后,将容量瓶和分析天平移出手套箱。在大气环境下,向容量瓶中加入去离子水,直至水的质量接近目标值(423.3 g),然后一滴一滴地加入水,最终加入的水的质量为 423.36 g。将 LiCl 溶液连续分装至 5 mL 安瓿瓶中,每瓶 2.1 mL,总计 220 瓶;然后用火焰封装安瓿瓶。

LiCl 的称量受到氮气(N₂)浮力的影响。根据式(3)计算真空中 LiCl 的质量。

$$W_0 = W' \times [(1 - \rho_{N_2}/\rho_{weight}) / (1 - \rho_{N_2}/\rho_{LiCl})] \quad (3)$$

式中, W_0 是真空中 LiCl 质量,g; W' 是 N₂ 中 LiCl 的质量测量结果,g; ρ_{N_2} 是 N₂ 的密度(mg/cm³),根据手套箱内的温度和压力计算^[10]; ρ_{weight} 是砝码的密度,8 000 mg/cm³; ρ_{LiCl} 是 LiCl 的密度,2 070 mg/cm³。

类似的,根据式(4)计算真空中水的质量。其中,空气密度根据空气的温度、湿度和压力计算^[11]。

$$W_0 = W' \times [(1 - \rho_{air}/\rho_{weight}) / (1 - \rho_{air}/\rho_{H_2O})] \quad (4)$$

式中, W_0 是真空中水的质量,g; W' 是空气中水的质量测量结果,g; ρ_{air} 是空气的密度,mg/cm³; ρ_{H_2O} 是水的密度,1 000 mg/cm³。

按照类似的方法,配制其他水分活度标准物质。配制 NaCl 溶液标准物质之前,在 500 °C 下干燥 6 h,蒸发去掉可能的水分。

1.2.2 LiCl 纯度定值策略

根据中国有色金属行业标准(YS/T 744—2010)^[12],纯 LiCl 通常含有以下杂质:金属元素(如钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、铁(Fe)、钡(Ba)和铜(Cu))、阴离子(硫酸盐(SO₄²⁻))、不溶物质和水,如图 1 所示^[11]。有两种方法来确定 LiCl 的纯度:电位滴定法和质量平衡法。电位滴定法用电位滴定法测定 LiCl 中氯离子的质量分数,然后根据 Li⁺与 Cl⁻的化学计量比(1:1)计算 LiCl 的纯度(图 1)。质量平衡法对所有杂质进行识别和定量,通过从 1 g/g(1 000 mg/g)中减去杂质的总含量,得到 LiCl 的纯度(图 1)。最后,用

这两种方法的结果的平均值作为 LiCl 的纯度的标准值。

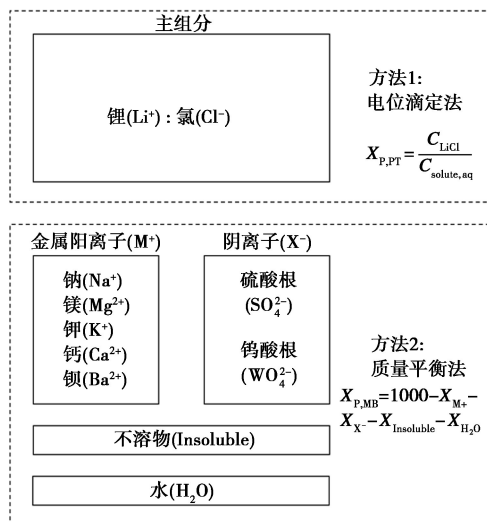


图 1 LiCl 纯度定值策略

Fig.1 Strategy of certification of purity of LiCl

1.2.3 LiCl 水分的测定

采用卡尔·费休库仑法测定 LiCl 中的水分。将库仑法水分仪和分析天平放入手套箱。在手套箱内称取约 0.40 g LiCl 样品,然后打开水分仪滴定池的盖子,直接进样。根据法拉第定律,根据电解电量计算样品水分。

1.2.4 LiCl 金属杂质含量的测定

将含有 29 种金属元素的标准物质(GBW(E) 082429)稀释,校准 ICP-MS 和 ICP-OES,然后用这两台仪器测量浓度为 1.00 g/L 的 LiCl 溶液,测定溶液中 Na、K、Ca、Ba 和 Mg 的浓度,进而计算 LiCl 中 Na、K、Ca、Ba 和 Mg 的含量。

1.2.5 LiCl 阴离子杂质的测定

采用离子色谱测量 LiCl 阴离子杂质的含量。LiCl 溶液的浓度约为 200 mg/L。用 Metrosep A Supp 5 型色谱柱分离阴离子。进样量为 200 μL。

1.2.6 LiCl 不溶物的测定

将长方形铝箔折叠成 3×2×2 cm 的舟状。铝箔坩埚在马弗炉中以 500 °C 加热 12 h。当炉中温度下降到 200 °C 时,坩埚转移到环境气氛中。当坩埚冷却到室温时,称重。随后,将 5 g LiCl 溶解在 100 g 去离子水中, LiCl 溶液通过无灰滤纸过滤。滤纸用 100 mL 去离子水洗涤,重复洗涤 7 次。然后,将滤纸折叠起来,放入退火后的铝箔坩埚中。将坩埚转移到铝盒中,然后将铝盒在马弗炉中以 500 °C 加热 2 h。在炉温下降到 200 °C 后,将铝盒移入干燥器,15 min 后,铝箔坩埚被移

出并称重。对空白滤纸进行同样的操作,并称量铝箔坩埚和空白滤纸灰分的总质量。 LiCl 中不溶性物质的含量按式(5)计算。

$$X_{\text{Insoluble}} = [W_4 - W_3 - (W_2 - W_1)]/W_0 \quad (5)$$

式中, $X_{\text{Insoluble}}$ 为 LiCl 中不溶性物质的含量, g/g ; W_0 是 LiCl 样品的质量, g ; W_1 是空白铝箔坩埚的质量, g ; W_2 是含有空白铝箔坩埚和空白滤纸灰分的总质量, g ; W_3 是样品测定时铝箔坩埚的质量, g ; W_4 是滤纸灰分、 LiCl 不溶物质和铝箔坩埚的总质量, g 。

1.2.7 电位滴定法测定 LiCl 纯度

采用 NaCl 纯度标物(GBW 06103),使用重量法制备了 NaCl 标准溶液。然后用硝酸银(AgNO_3)溶液滴定,从而计算 AgNO_3 溶液的摩尔浓度。然后用 AgNO_3 溶液滴定溶质质量分数约为 4.35 mg/g 的 LiCl 溶液,进样量约为 10 mL 。根据式(6)计算溶液中 LiCl 的质量分数,根据式(7)计算氯化锂的纯度。

$$C_{\text{LiCl}} = (C_{\text{AgNO}_3} V_{\text{AgNO}_3} M_{\text{LiCl}})/M_{\text{LiCl, aq}} \quad (6)$$

$$X_{\text{P, PT}} = C_{\text{LiCl}}/C_{\text{Solute, aq}} \quad (7)$$

式中, C_{LiCl} 是 LiCl 溶液中的 LiCl 的质量分数, g/g ; C_{AgNO_3} 是 AgNO_3 溶液的摩尔浓度, mol/L ; V_{AgNO_3} 是消耗 AgNO_3 溶液的体积, L ; M_{LiCl} 是 LiCl 的分子质量, 42.93 g/mol ; W_{LiCl} 是 LiCl 溶液的质量, g ; $X_{\text{P, PT}}$ 是通过电位滴定法测定的 LiCl 的纯度, g/g ; $C_{\text{Solute, aq}}$ 是 LiCl 溶液中溶质的质量分数的配制值, g/g 。

1.2.8 水分活度的测定

使用带有冷镜露点传感器的水分活度仪来测

表 1 水分活度标准物质配制的数据和计算结果

Tab.1 Data of preparation and calculated results of CRM of water activity

溶质	溶质质量/ g	N_2 /空气密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	溶质质量 修正值/g	水质量/ g	空气密度/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	水质量 修正值/g	溶质纯度/ %	质量分数/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	质量摩尔浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	渗透 系数	水分 活度
LiCl	222.64	1.175	222.73	389.17	1.239	389.59	99.954	0.363 58	13.48	2.851	0.250
LiCl	153.31	1.175	153.37	423.36	1.239	423.82	99.954	0.265 60	8.533	2.251	0.500
NaCl	154.34	1.228	154.40	443.29	1.228	443.77	99.992	0.258 11	5.953	1.267	0.762
NaCl	135.05	1.228	135.11	443.32	1.228	443.80	99.992	0.233 36	5.209	1.208	0.797
NaCl	108.50	1.228	108.54	460.46	1.228	460.96	99.992	0.190 58	4.029	1.118	0.850
NaCl	78.10	1.226	78.13	472.68	1.226	473.19	99.992	0.141 71	2.825	1.034	0.900
NaCl	42.58	1.215	42.60	489.67	1.215	490.19	99.992	0.079 95	1.487	0.957	0.950

将 $m(5.953 \text{ mol/kg})$ 代入渗透系数的拟合方程(德拜-休克尔方程,即式(9))中^[13],得到该浓度下 NaCl 溶液的渗透系数(ϕ),为 1.267。将 NaCl 溶液的 m 、 ϕ 和水的分子量($M_{\text{H}_2\text{O}}$)代入式(2),计算其水分活度(a),结果为 0.762(表 1)。

$$\phi = 1 - 2.30585$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[A/((B^*)^3 m) \right] \left[(1 + B^* \sqrt{m}) - 4.60517 \log(1 + \right. \\ & \left. B^* \sqrt{m}) - 1/(1 + B^* \sqrt{m}) \right] \\ & - 1/2\beta m - 2/3Cm^2 - 3/4Dm^3 - 4/5Em^4 - \\ & \left. 5/6Fm^5 - 6/7Gm^6 \right] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中, A 、 B^* 、 β 、 C 、 D 、 E 、 F 和 G 分别为 0.510 8、1.449 5、0.020 442、 5.7927×10^{-3} 、 -2.8860×10^{-4} 、0.0 和 0^[13]。

量标准物质候选物。当读数在 3 min 范围内的变化量小于 0.001 时,记录读数。测量时间通常为 7~8 min。水分活度仪用 LiCl 、氯化镁、 NaCl 和溴化钾的饱和溶液进行校准,它们的水分活度标准值分别为 0.113、0.328、0.753 和 0.809。

2 结果与讨论

2.1 NaCl 水分活度标准物质

参考 1.2.1 所述的制备方法,制备了 5 种不同浓度的 NaCl 溶液水分活度标准物质,配制的原始数据和计算结果详见表 1。以目标值为 0.762 的水分活度标物为例,空气中 NaCl 的质量为 154.34 g。称量时,空气的温度为 17.3°C ,湿度为 13.1% rh,大气压为 102.39 kPa,计算得到空气密度为 1.228 kg/m^3 ^[11]。参考式(3)对空气浮力进行修正, NaCl 真空中的质量为 154.40 g。类似的,空气中水的质量为 443.29 g,经过浮力修正后,真空中水的质量为 443.77 g;已知氯化钠的纯度为 99.92 mg/g,按照式(8)计算得到溶液中 NaCl 的质量摩尔浓度(m)为 5.953 mol/kg。

$$m = (W_{0, \text{NaCl}}/X_{\text{P, NaCl}})/(M_{\text{NaCl}} W_{0, \text{H}_2\text{O}}) \quad (8)$$

式中, m 是 NaCl 质量摩尔浓度, mol/kg ; $W_{0, \text{NaCl}}$ 是真空中 NaCl 的质量, g ; $X_{\text{P, NaCl}}$ 是 NaCl 的纯度, g/g ; M_{NaCl} 是 NaCl 的分子量, g/mol ; $W_{0, \text{H}_2\text{O}}$ 是真空中水的质量, g 。

类似的,按照上述方法,分别计算了其他 4 种 NaCl 溶液标准物质,其水分活度分别为 0.797、0.850、0.900 和 0.950(表 2)。

不饱和盐溶液水分活度标准物质的定值,基于渗透系数(ϕ)的标准数据。电解质溶液的 ϕ 可以由电池的电动势测定^[13],因此可溯源至电压的 SI 单位。电解质溶液的 ϕ 也可以用蒸汽压法测定,因此可溯源至压力的 SI 单位。美国标准局(National Bureau of Standards, NBS)的 Hamer 等^[13]总结了 1919 年至 1972 年期间数十家实验室使用不同方法测定的典型电解质溶液的渗透系

数的实验结果,汇总得到了以德拜-休克尔方程表示的 ϕ 的标准数据(即式(9))。针对每种电解质,给出德拜-休克尔公式的各个常数的拟合值,并给出 ϕ 的标准偏差^[13]。例如,NaCl 的 ϕ 的标准偏差仅为 6.4×10^{-4} ,说明多家实验室的数据高度一致;LiCl 的 ϕ 的标准偏差为 0.010 7,说明多家实验室的数据有一定的分散性^[13]。该标准数据,是目前国际范围内最完整的科学数据,由权威单位发布,并提供标准数据的标准偏差,因此,基于该标准数据为水分活度标准物质定值,能够使标物特性量值溯源至电压和压力等 SI 单位,并实现等效一致。

采用水分活度仪检验 NaCl 溶液物质候选物的均匀性。结果表明标准物质候选物是均匀的^[9]。还采用水分活度仪检验 NaCl 溶液物质候选物的长期稳定性和短期稳定性。结果表明,5 种 NaCl 溶液标准物质候选物的量值是稳定的^[9]。

按照 ISO 导则 35 的规定,评定标准物质认定值的不确定度。将式(8)代入式(2),得到水分活度的计算公式(式(10)),以此作为特性量值的数学模型,评定定值结果的不确定度(u_{char})^[9]。

$$a = e^{(\phi v W_{0, \text{LiCl}} M_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{XP}}) / (W_{0, \text{H}_2\text{O}} M_{\text{LiCl}})} \quad (10)$$

评定每一个变量的不确定度。然后根据不确定度传播定律,采用方差合成的方法,计算得到 u_{char} 。以德拜-休克尔公式表示的 ϕ 的标准数据的不确定度,由两部分构成,一部分是测量方法的不确定度,以蒸汽压法作为代表,对水分活度的不确定度贡献不超过 0.002 5;另一部分是多家实验室 ϕ 数据的分散性,由标准数据的标准偏差表示,对水分活度的不确定度贡献约为 0.000 1 (NaCl) 和 0.001 (LiCl)。可见,标准数据引入的水分活度的不确定度非常小。

然后分别评定均匀性、长期稳定性和短期稳定性引入的不确定度(u_{H} 、 u_{ls} 和 u_{sts}),将这些不确定度分量方差合成,得到特性量值的标准不确定度(u_{CRM}),进而得到扩展不确定度($U, k=2$)^[9]。

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{char}}^2 + u_{\text{H}}^2 + u_{\text{ls}}^2 + u_{\text{sts}}^2} \quad (11)$$

按照上述方法评定 5 种 NaCl 溶液标准物质的不确定度(U),均为 0.006(表 2)。由于篇幅有限,具体过程略。

2.2 LiCl 水分活度标准物质

由于国内外缺乏 LiCl 纯度标准物质,所以先用两种不同原理的方法测定 LiCl 原料的纯度。

表 2 水分活度标准物质的定值结果及不确定度

Tab.2 Certified value and its uncertainty of CRMs of water activity

标准物质编号	水分活度认定值	不确定度($U, k=2$)
GBW(E) 130843	0.250	0.006
GBW(E) 130844	0.500	0.007
GBW(E) 130845	0.762	0.006
GBW(E) 130846	0.797	0.006
GBW(E) 130847	0.850	0.006
GBW(E) 130848	0.900	0.006
GBW(E) 130849	0.950	0.006

用卡尔·费休库仑法测定 LiCl 原料 10 次,水分的平均值为 366 mg/kg,标准偏差为 27 mg/kg,表明水分测量结果重复性良好。YS/T 744—2010 规定,LiCl 的水分应采用干燥失重法进行测定^[12]。但是,初步实验结果表明,由于 LiCl 在称重和冷却过程中从环境中吸收水分,干燥失重法的灵敏度较差,对水分小于 5 000 mg/kg 的 LiCl 测量结果不准确。相比之下,由于库仑滴定法的重复性好,卡尔·费休库仑法可以准确地测定极低水分的样品。如果在空气环境中打开滴定池直接进样,漂移突然增加,然后非常缓慢地下降,滴定无法正常终止,测量结果的重复性和准确度较差。这是由于大气中的水分随样品进入滴定池,然后缓慢地被碘消耗。为了消除大气中水分的干扰,将水分仪放置在水手套箱内容,打开滴定池后,漂移极低($1 \sim 2 \mu\text{g}/\text{min}$),并且保持稳定,因此保证了测量结果的准确可靠。

LiCl 中不溶物沉积在滤纸上,然后随滤纸在高温下灼烧。重复测量空白滤纸的灰分 6 次,灰分($W_2 - W_1$)的平均值和标准差分别为 85 和 1.7 μg 。重复测定 LiCl 不溶物的质量分数 10 次,质量分数平均值和标准偏差分别为 26.5 和 7.0 mg/kg。YS/T 744—2010 规定,LiCl 中不溶物的质量分数采用重量法测定,即采用预称重玻璃滤坩过滤不溶物,然后在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,然后再次称重,增重部分即为不溶物质量^[12]。初步实验结果表明,采用玻璃滤坩的重量法测量结果重复性差,主要是由于玻璃滤坩质量大(100 g),体积大,冷却过程从环境吸收水分,使得质量测定结果不重复。相比之下,铝箔坩埚在高温退火过程中形成了结晶的 γ 型三氧化二铝薄膜,在空气环境中不吸湿^[14,15],因此,可以采用灼烧残渣法准确测定 LiCl 中不溶物的质量分数。

利用 ICP-MS 半定量地测定了 LiCl 中从 Li

到铷的 72 种元素的质量分数。结果表明, LiCl 的主要金属杂质为 Na、Mg、K、Ca、Ba 和 W, 质量分数分别为 7.68、2.63、1.34、3.01、2.48 和 21.8 mg/kg。校准后, 用 ICP-MS 定量测定 LiCl 溶液中 Na、Mg、K、Ca、Ba 和 W 的浓度, 然后计算其在 LiCl 中的质量分数。结果表明, LiCl 中 Na、K、Mg、Ca、Ba 和 W 的质量分数平均值(标准偏差)分别为 3.99(0.40)、4.00(0.10)、2.19(0.20)、3.43(0.36)、2.64(0.09)和 28.4(0.2) mg/kg, 说明 W 是 LiCl 的主要金属杂质。还用 ICP-OES 法测定了 LiCl 中上述金属元素的含量, 其中 Ca 的质量分数平均值为 3.43 mg/kg, 标准偏差为 0.36 mg/kg。对于大多数元素, ICP-MS 的检测限(LOD)都低于 ICP-OES, 因此以 ICP-MS 的测量结果为准。但是, 用 ICP-MS 测量 Ca, 存在同量异位素的干扰, 因此 ICP-MS 的 LOD(0.1 mg/kg)高于 ICP-OES(0.02 mg/kg)。因此, 以 ICP-OES 的结果作为 LiCl 中 Ca 的质量分数的测量结果。

和去离子水的空白离子色谱图相比, LiCl 溶液的色谱图上除了 Cl^- 离子之外, 发现两个杂质峰, 保留时间分别为 15.5 和 21.5 min, 前者是 SO_4^{2-} , 后者与常见阴离子的保留时间都不一致。考虑到 ICP-MS 结果表明, LiCl 中存在较高含量的钨, 因此使用离子色谱分析了 Na_2WO_4 的标准溶液。 WO_4^{2-} 离子色谱峰的保留时间(21.5 min)和 LiCl 中未知阴离子的一致, 表明在 21.5 min 处的阴离子为 WO_4^{2-} 。离子色谱测定的 LiCl 中 SO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的质量分数(标准偏差)分别为 53.6(3.0)和 41.1(5.3) mg/kg。对应的 LiCl 中 W 的质量分数为 30.5 mg/kg, 与 ICP-MS 的结果(28.4 mg/kg)一致。离子色谱和 ICP-MS 结果的一致证实了杂质 W 来源于钨酸盐。

如上所述, LiCl 中水($X_{\text{H}_2\text{O}}$)和不溶物($X_{\text{insoluble}}$)的质量分数分别为 366 和 27.0 mg/kg。此外, LiCl 的阴离子总量(SO_4^{2-} 和 WO_4^{2-})为 94.7 mg/kg, 阳离子总量(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Ca^{2+})为 16.3 mg/kg。用 ICP-MS 测定的其他阳离子的含量极低, 可以忽略不计。因此, 阴离子杂质电荷数大于阳离子杂质电荷的含量。所以, LiCl 中 Li 的物质的量略多于 Cl 的物质的量, 多出部分的质量分数是 4.62 mg/kg, 应当认为是 LiCl 的杂质, 在计算 LiCl 纯度时应从总质量分数(1 g/g)中扣除。

$$X_{\text{P,MB}} = 1\,000 - X_{\text{M}^+} - X_{\text{X}^-} - X_{\text{insoluble}} - X_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12)$$

如式(12)所示, 根据质量平衡原理, 从 1 g/g 中扣除阳离子杂质(X_{M^+})、阴离子杂质(X_{X^-})、 $X_{\text{insoluble}}$ 和 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 后, 即得到 LiCl 的纯度($X_{\text{P,MB}}$), 结果为 999.49 mg/g。

另一方面, 用电位滴定法测定的 LiCl 的纯度。采用 NaCl 标准溶液标定 AgNO_3 溶液, 得知 AgNO_3 溶液浓度为 0.097 20 mol/L。根据式(6)和(7)计算得到 LiCl 的纯度($X_{\text{P,PT}}$)。 $X_{\text{P,PT}}$ 结果的平均值为 999.57 mg/g, 标准偏差为 0.17 mg/g。

两种方法测定的纯度结果分别为 999.49 和 999.57 mg/g, 偏差仅为 0.08 mg/g, 说明了两种方法准确可靠。以两种方法的平均值(999.53 mg/g)作为 LiCl 的纯度(X_{P}) (表 2)。 X_{P} 通过两条独立的量值溯源链溯源至 SI 质量单位, 因此符合 ISO 导则 35 对标准物质定值的要求^[9]。

LiCl 溶液标准物质配制的详细数据详见表 1。以水分活度目标值为 0.500 的标物为例, 溶液中 LiCl 的质量分数的配制值为 0.265 60 g/g, 换算成质量摩尔浓度为 8.533 mol/kg。

LiCl 溶液的渗透系数拟合如式(9)所示。公式中的 A 、 B^* 、 β 、 C 、 D 、 E 、 F 和 G 分别为 0.510 8、1.305、0.116 03、 $-7.772\,6 \times 10^{-3}$ 、 $2.927\,9 \times 10^{-3}$ 、 $-3.195\,3 \times 10^{-4}$ 、 $1.406\,8 \times 10^{-5}$ 和 $-2.249\,8 \times 10^{-7}$ ^[13]。将 LiCl 的 m (8.533 mol/kg) 代入式(9), 得到 LiCl 溶液的 ϕ 为 2.251; 将 m 和 ϕ 代入式(2), 得到溶液的水分活度为 0.500。类似的, 另一个 LiCl 溶液标准物质的水分活度为 0.250。

采用本文所述的方法研制水分活度标准物质或标准样品, 简便易行。标准物质生产者可以据此生产任意水分活度的标准物质; 有经验的分析工作者可以在实验室自制水分活度标准样品, 用于日常仪器校准、方法验证或能力验证。

3 结论

本文报道了 NaCl 溶液和 LiCl 溶液水分活度标准物质的研制。采用质量平衡法和电位滴定法测定 LiCl 的纯度。采用重量法制备 LiCl 溶液, 利用 LiCl 和水的质量以及 LiCl 纯度计算 LiCl 的质量摩尔浓度(m)。根据物理化学基本原理, 由 m 和 ϕ 计算得到水分活度的标准值。7 种标准物质(GBW(E) 130843-130849)的标准值分别为 0.250、0.500、0.762、0.797、0.850、0.900 和 0.950, 它们的扩展不确定度(U , $k=2$)不超过 0.007。以德拜-休克尔方程表示的 ϕ 的标准数

据,由美国标准局(NBS)统计并发布。该系列水分活度标准物质可用于水分活度仪的校准和水分活度测量方法的验证。

参考文献:

- [1] FDA(2003). Water Activity (aw) in Foods[Z]. Food and Drug Administration.
- [2] LABUZA T P, KREISMAN L N, HEINZ C, et al. Evaluation of the abbeon cup analyzer compared to the vpm and fett-vos methods for water activity measurement[J]. *J. Food Process Pres.*, 1977, **1**: 31-41.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. 食品水分活度的测定: GB/T 23490—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009-04-27.
- [4] RAHMAN M S, SABLANI S S, GUIZANI N, et al. Direct manometric determination of vapor pressure[J]. *Curr. Protocols Food Anal. Chem.*, 2001, **1**: A2.4.1-A2.4.6.
- [5] ALLAN M, MAUER L J. Dataset of water activity measurements of alcohol: Water solutions using a Tunable Diode Laser[J]. *Data Brief.*, 2017, **12**: 364-369.
- [6] STEKELENBURG F K, LABOTS H. Measurement of water activity with an electric hygrometer[J]. *Inter. J. Food Sci. Tech.*, 2007, **26**: 111-116.
- [7] LANG A R G. Osmotic coefficients and water potentials of sodium chloride solutions from 0 to 40 °C [J]. *Aust. J. Chem.*, 1967, **20**: 2 017-2 023.
- [8] International standard organization. microbiology of food and animal feeding stuffs-determination of water activity: ISO 21807[S]. Geneva: International standard organization, 2004-09-29.
- [9] International standard organization. reference materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability: ISO Guide 35[S]. Geneva: International standard organization, 2017-10-31.
- [10] NIST Chemistry WebBook. Isothermal properties for nitrogen[M]. Colorado: NIST, 2023.
- [11] DAVIS R S. Equation for the determination of the density of moist air (1981/91) [J]. *Metrologia*, 1992, **29**: 67-70.
- [12] 中华人民共和国工业和信息化部. 中国有色金属行业标准: YS/T 744—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010-11-22.
- [13] HAMER W J, WU Y C. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C [J]. *J. Phys. Chem. Refer. Data*, 1972, **1**: 1 047-1 100.
- [14] CHEN C, WANG H F, LI J, et al. Improved residue on ignition method for the mass fraction of inorganic impurities of pure organic substances [J]. *Accredit. Qual. Assur.*, 2022, **27**: 243-248.
- [15] 王海峰, 李佳, 孙国华. 乙酰苯胺元素含量标准物质的研制[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(5): 767-772.