



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106950215 B

(45)授权公告日 2019.04.26

(21)申请号 201710175749.3

(22)申请日 2017.03.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106950215 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 沈爱国 梁伟伟 麦家铭

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 马丽娜

(51)Int.Cl.

G01N 21/65(2006.01)

G01N 1/28(2006.01)

(56)对比文件

CN 102099660 A,2011.06.15,

CN 102023152 A,2011.04.20,

CN 103698314 A,2014.04.02,

许春祺 等.混合碱中氢氧化钠和碳酸钠含量测定的影响因素与方法改进.《分析仪器》.2014,88-90.

Christian Schmidt.Raman spectroscopic determination of carbon speciation and quartz solubility in H₂O+Na₂CO₃ and H₂O+NaHCO₃ fluids to 600 °C and 1.53GPa.

《Geochimica et Cosmochimica Acta》.2014, 281-296.

田陟贤 等.溶解无机碳的拉曼光谱定量分析可行性研究.《中国环境科学》.2014,第34卷(第10期),2632-2637.

审查员 黄彬

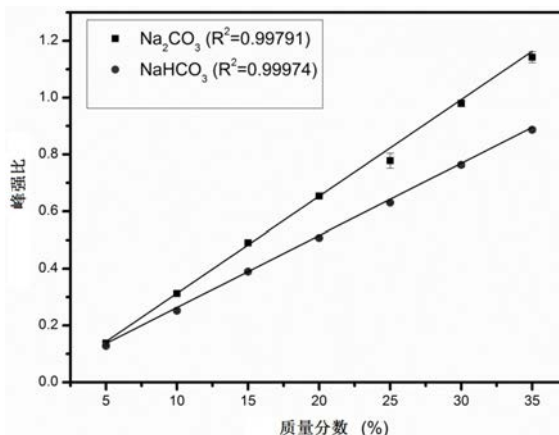
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种测定固体样品中的碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法

(57)摘要

本发明公开了一种测定固体样品中的碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法。该方法包括使用拉曼光谱提供的指纹信息对碳酸钠和碳酸氢钠进行鉴定;选用一定质量分数的内标物,通过碳酸钠1080cm⁻¹处或者碳酸氢钠1047cm⁻¹处的特征峰强度对内标物的特征峰强度作比,将峰强比与各自的质量分数制作标准曲线;然后将待测样品和相同质量分数的内标物充分混合、研磨均匀,用拉曼光谱测定碳酸钠或者碳酸氢钠特征峰与内标物特征峰强度比值,然后与制得的标准曲线比较,确定待测样品中碳酸钠或者碳酸氢钠的含量。



1. 一种测定固体样品中碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备标准品

取不同质量分数的碳酸钠、碳酸氢钠,加入内标物和填充物,混合后研磨均匀,得到7种标准品;所述7种标准品中,碳酸钠的质量分数依次为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%,碳酸氢钠的质量分数依次为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%,内标物的质量分数均为 x ;所述的内标物为硫酸钠、醋酸钠或硝酸钠,所述的填充物为无拉曼峰的物质;

(2) 建立标准曲线

校准拉曼光谱仪,对7种标准品进行测定,碳酸钠取 1080cm^{-1} 处的特征峰信号,碳酸氢钠取 1047cm^{-1} 处的特征峰信号,分别将碳酸钠或碳酸氢钠的特征峰强度与内标物的特征峰强度作比,得到峰强比,建立质量分数与峰强比对应的标准曲线;

(3) 测定样品

向不含强荧光物质的待测样品中加入内标物,混合后研磨均匀,得到待测加标样品,其中,内标物的质量分数为 x ;然后采用拉曼光谱仪测定待测加标样品中碳酸钠、碳酸氢钠、内标物的特征峰强度,将碳酸钠或碳酸氢钠的特征峰强度与内标物的特征峰强度作比,得到峰强比;将峰强比与步骤(2)建立的标准曲线进行比对,最后确定待测加标样品中碳酸钠或碳酸氢钠的质量分数。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:待测样品中碳酸钠或碳酸氢钠的质量分数为6%–42%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于: x 为20%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:样品研磨均匀后在室温干燥条件下进行压片,然后用于拉曼测定。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:拉曼光谱仪所采用的测量条件为:激光器为633nm He-Ne激光器;拉曼激光功率为7mw;拉曼激光自动对焦;拉曼激光扩束器直径为5mm;每个样品选择不同位置的6个点采集,拉曼采集时间为1s/次,重复60次,所得平均谱图。

一种测定固体样品中的碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种测定固体样品中碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法,尤其是关于一种使用拉曼光谱法测定固体样品中碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法。

背景技术

[0002] 混合碱主要是指碳酸钠和碳酸氢钠、碳酸钠和氢氧化钠的混合物,后者在实际生产中很少遇到,而前者却经常遇到。其主要应用在纯碱工业、食品饮料、化工及饲料生产等行业。在这些行业中,要经常分析混合碱中的碳酸钠和碳酸氢钠的含量,进而来确定原料和产品质量的好坏、工艺设备运行的是否正常等技术指标。

[0003] 目前,国内外报道对于碳酸钠和碳酸氢钠混合碱中的组分分析主要有下面几种:用双指示剂方法;混合指示剂法;利用碳酸钠和碳酸氢钠在氯化钠水溶液中溶解度不同的分离法;碳酸钡沉淀分离法;电位滴定法;带有气态二氧化碳发生技术的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法;红外光谱法。

[0004] 对于碳酸钠和碳酸氢钠混合碱中的组分分析,几乎都使用双指示剂方法,然而由于碳酸钠 K_{b1}/K_{b2} 不足够大,终点时形成 CO_3^{2-}/HCO_3^- 缓冲体系,致使第一计量点的pH值突跃平缓,滴定终点时指示剂颜色变化不敏锐,结果误差很大,在滴定第二个终点时,由于溶液中有缓冲体系 HCO_3^-/CO_2 形成,甲基橙变为橙色也很缓慢,终点误差也很大;使用混合指示剂法、利用碳酸钠和碳酸氢钠在氯化钠水溶液中溶解度不同的分离法、碳酸钡沉淀分离法、电位滴定法等,但这些方法均比较耗时,且操作者不易掌握;带有气态二氧化碳发生技术的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法,测定固体碳酸钠和碳酸氢钠的方法,通过在线连续混合稀盐酸和含无机碳的样品溶液,使样品溶液中的无机碳形成气态二氧化碳被测定,样品前处理很复杂;使用红外光谱法定量时,需要复杂的需要用到通过恒定比率和吸光度校正方法,相对平均误差只小于7%。

发明内容

[0005] 本发明为了克服现有技术存在的缺点和不足,提供一种简便、快速、易懂,无损可靠地测定固体样品中碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法。

[0006] 本发明提供的技术方案具体如下:

[0007] 一种测定固体样品中碳酸钠或碳酸氢钠含量的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 制备标准品

[0009] 取不同质量分数的碳酸钠、碳酸氢钠,加入内标物和填充物,混合后研磨均匀,得到7种标准品;所述7种标准品中,碳酸钠的质量分数依次为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%,碳酸氢钠的质量分数依次为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%,内标物的质量分数均为x;所述的内标物为硫酸钠、醋酸钠或硝酸钠,所述的填充物为无拉曼峰的物质;

[0010] (2) 建立标准曲线

[0011] 校准拉曼光谱仪,对7种标准品进行测定,碳酸钠取 1080cm^{-1} 处的特征峰信号,碳酸氢钠取 1047cm^{-1} 处的特征峰信号,分别将碳酸钠或碳酸氢钠的特征峰强度与内标物的特征峰强度作比,得到峰强比,建立质量分数与峰强比对应的标准曲线;

[0012] (3) 测定样品

[0013] 向不含强荧光物质的待测样品中加入内标物,混合后研磨均匀,得到待测加标样品,其中,内标物的质量分数为 x ;然后采用拉曼光谱仪测定待测加标样品中碳酸钠、碳酸氢钠、内标物的特征峰强度,将碳酸钠或碳酸氢钠的特征峰强度与内标物的特征峰强度作比,得到峰强比;将峰强比与步骤(2)建立的标准曲线进行比对,最后确定待测加标样品中碳酸钠或碳酸氢钠的质量分数。

[0014] 待测样品中碳酸钠或碳酸氢钠的质量分数为 $6\%-42\%$ 。

[0015] x 为 20% 。

[0016] 样品研磨均匀后在室温干燥条件下进行压片,然后用于拉曼测定。

[0017] 拉曼光谱仪所采用的测量条件为:激光器为 633nm He-Ne激光器;拉曼激光功率为 7mw ;拉曼激光自动对焦;拉曼激光扩束器直径为 5mm ;每个样品选择不同位置的6个点采集,拉曼采集时间为 $1\text{s}/\text{次}$,重复 60 次,所得平均谱图。

[0018] 本发明在干燥的体系中,以硫酸钠作为内标物,对碳酸钠和/或者碳酸氢钠定量分析。首先建立标准曲线,在内标物硫酸钠质量为 0.2g 体系中,加入不同质量的碳酸钠和碳酸氢钠,最后加入相对应质量的无拉曼峰的氯化钠,使得最终总质量为 1g ;将所称得的混合物混合均匀,研磨压片,直接用拉曼测量;分别根据碳酸钠、碳酸氢钠相对于内标物的特征峰强度之比,建立标准曲线;然后将 0.2g 硫酸钠和 0.8g 实际样品充分混合均匀,压片,用拉曼测量,根据所建立的标准曲线,进行定量分析。

[0019] 相对于现有技术,本发明具有以下优点和技术效果:

[0020] (1) 本发明的样品无需前处理,可以直接检测,操作简便、快速。

[0021] (2) 本发明所检测的各物质间无干扰,灵敏度高,误差小。

附图说明

[0022] 图1为碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠三种纯物质的标准物质拉曼谱图。

[0023] 图2为碳酸钠、碳酸氢钠、硝酸钠三种纯物质的标准物质拉曼谱图。

[0024] 图3为碳酸钠、碳酸氢钠、乙酸钠三种纯物质的标准物质拉曼谱图。

[0025] 图4为碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、氯化钠四种物质组成的体系组成不同时的拉曼谱图。

[0026] 图5为碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、氯化钠四种物质组成的体系的标准曲线图。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,并以实施例证明本方法的优势,但本方法的实施方式不限于此。

[0028] 以下实施例中所采用的拉曼测量条件包括:激光器为 633nm He-Ne激光器;拉曼激光功率为 7mw ;拉曼激光自动对焦;拉曼激光扩束器直径为 5mm ;每个样品选择不同位置的6个点采集,拉曼采集时间为 $1\text{s}/\text{次}$,重复 60 次,所得平均谱图。

[0029] 实施例1

[0030] 分别称取纯物质碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠各1g,研磨、压片,用于拉曼测量,得到以下标准物质谱图。碳酸钠的光谱在 1080cm^{-1} 和 700cm^{-1} 处显示出特征峰,碳酸氢钠的光谱在 1460 、 1435 、 1266 、 1047 和 685cm^{-1} 处显示出特征峰,硫酸钠的光谱特征峰在 1152 、 1130 、 1100 、 994 、 648 、 633 、 620 、 465 和 450cm^{-1} ,碳酸钠的 1080cm^{-1} ,碳酸氢钠的 1047cm^{-1} 和硫酸钠的 994cm^{-1} 较其他特征峰强度较大,为减少实验误差,选择这三个特征峰用以定量计算。

[0031] 实施例2

[0032] 分别称取纯物质碳酸钠、碳酸氢钠、硝酸钠各1g,研磨、压片,用于拉曼测量,得到图2所示的标准物质拉曼谱图。碳酸钠的光谱在 1080cm^{-1} 和 700cm^{-1} 处显示出特征峰,碳酸氢钠的光谱在 1460 、 1435 、 1266 、 1047 和 685cm^{-1} 处显示出特征峰,硝酸钠在 1384 、 1067 、 723cm^{-1} 处显示特征峰,碳酸钠的 1080cm^{-1} ,碳酸氢钠的 1047cm^{-1} 和硝酸钠的 1067cm^{-1} 较其他特征峰强较大,为减少实验误差,选择这三个特征峰可以定量计算。

[0033] 实施例3

[0034] 分别称取纯物质碳酸钠、碳酸氢钠、乙酸钠各1g,研磨、压片,用于拉曼测量,得到图3所示的标准物质拉曼谱图。碳酸钠的光谱在 1080cm^{-1} 和 700cm^{-1} 处显示出特征峰,碳酸氢钠的光谱在 1460 、 1435 、 1266 、 1047 和 685cm^{-1} 处显示出特征峰,乙酸钠在 2928 、 1450 、 1415 、 1339 、 924 、 653 、 623cm^{-1} 处显示出特征峰,碳酸钠的 1080cm^{-1} ,碳酸氢钠的 1047cm^{-1} 和乙酸钠的 924cm^{-1} 较其他特征峰强较大,为减少实验误差,选择这三个特征峰可以定量计算。

[0035] 实施例4

[0036] 标准曲线的建立:为了便于称量计算,总质量为 1.0g ,内标物硫酸钠质量为 0.2g ,选取没有拉曼峰的氯化钠填充,所制备的7种标准品压片中,碳酸钠的质量分数依次为 5% 、 10% 、 15% 、 20% 、 25% 、 30% 、 35% ,碳酸氢钠的质量分数依次为 5% 、 10% 、 15% 、 20% 、 25% 、 30% 、 35% ,具体标准样品的组分见以下表格;将所称得的混合物混合均匀,研磨压片;直接用拉曼测量。每一种样品测试6个不同的位点,每个位点测试1次。对7种标准品压片进行测定,碳酸钠取 1080cm^{-1} 处的特征峰信号,碳酸氢钠取 1047cm^{-1} 处的特征峰信号,硫酸钠取 994cm^{-1} 处的特征峰信号,分别将碳酸钠或碳酸氢钠的特征峰强度与硫酸钠的特征峰强度作比,得到峰强比,建立质量分数与峰强比对应的标准曲线;

[0037] 如图5所示,碳酸钠标准曲线 $y=0.03399x-0.02628$, $R^2=0.99929$;碳酸氢钠标准曲线: $y=0.02528x+0.01015$, $R^2=0.999831$ 。

[0038]

	Na_2CO_3 (g)	NaHCO_3 (g)	Na_2SO_4 (g)	NaCl (g)
1	0.05	0.05	0.20	0.70
2	0.10	0.10	0.20	0.60
3	0.15	0.15	0.20	0.50
4	0.20	0.20	0.20	0.40
5	0.25	0.25	0.20	0.30
6	0.30	0.30	0.20	0.20
7	0.35	0.35	0.20	0.10

[0039] 实施例5

[0040] 实际样品1的测定:分别称取0.18g碳酸钠、0.22g碳酸氢钠、0.2g硫酸钠、0.2g三聚磷酸钠、0.20g柠檬酸钠,混合均匀、研磨、压片,用拉曼测量六个不同的位置,得到 1080cm^{-1} (碳酸钠)、 1047cm^{-1} (碳酸氢钠) 峰强相对于 994cm^{-1} (硫酸钠) 峰强度分别为0.582、0.575,分别代入碳酸钠、碳酸氢钠的标准曲线中,确定碳酸钠、碳酸氢钠百分含量分别为17.90wt%、22.34wt%,则碳酸钠、碳酸氢钠标准偏差分别为0.06%、1.54%。

[0041] 实施例6

[0042] 实际样品2的测定:分别称取0.14g碳酸钠、0.32g碳酸氢钠、0.2g硫酸钠、0.2g氯化钠、0.14g硝酸钠,混合均匀、研磨、压片,用拉曼测量六个不同的位置,得到 1080cm^{-1} (碳酸钠)、 1047cm^{-1} (碳酸氢钠) 峰强相对于 994cm^{-1} (硫酸钠) 峰强度分别为0.459、0.821,分别代入碳酸钠、碳酸氢钠的标准曲线中,确定碳酸钠、碳酸氢钠百分含量分别为14.28wt%、32.07wt%,则碳酸钠、碳酸氢钠标准偏差分别为2.00%、0.22%。

[0043] 实施例7

[0044] 实际样品3的测定:称取0.28g碳酸钠、0.08g碳酸氢钠、0.2g硫酸钠、0.35g氯化钠,混合均匀、研磨、压片,用拉曼测量六个不同的位置,得到 1080cm^{-1} (碳酸钠)、 1047cm^{-1} (碳酸氢钠) 峰强相对于 994cm^{-1} (硫酸钠) 峰强度分别为0.927、0.220,分别代入碳酸钠、碳酸氢钠的标准曲线中,确定碳酸钠、碳酸氢钠百分含量分别为28.05wt%、8.30wt%,则碳酸钠、碳酸氢钠标准偏差分别为0.18%、3.75%。

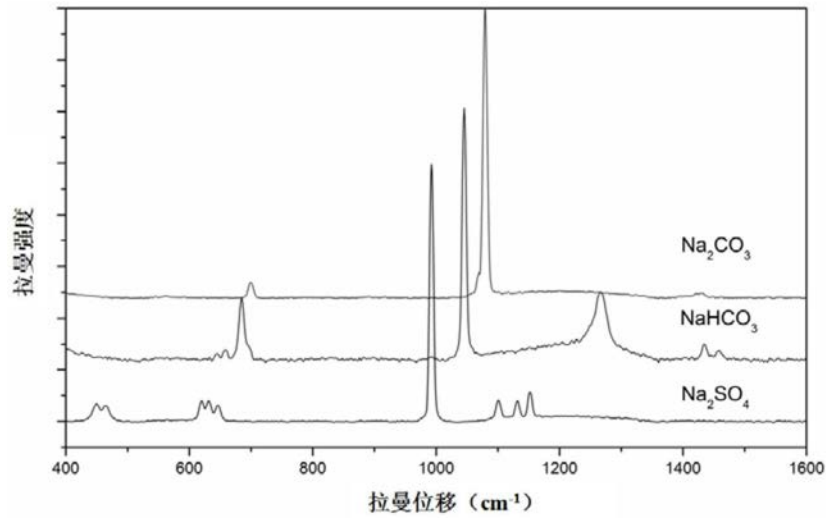


图1

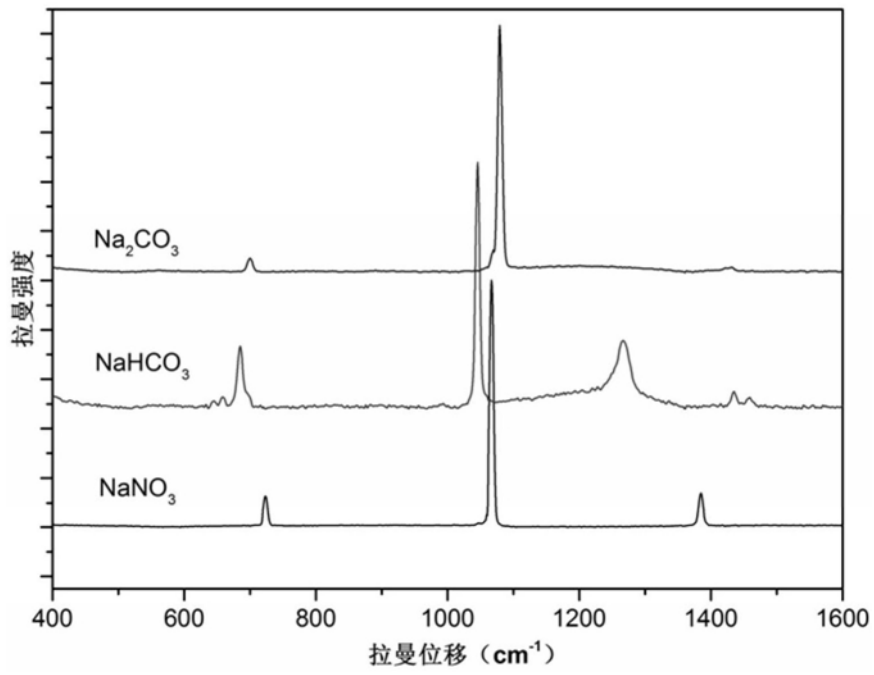


图2

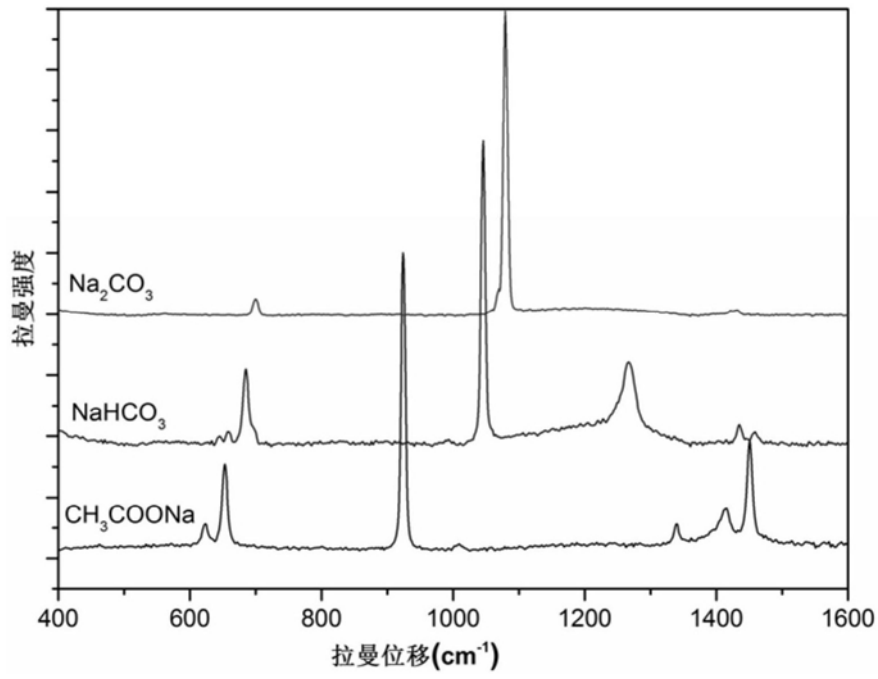


图3

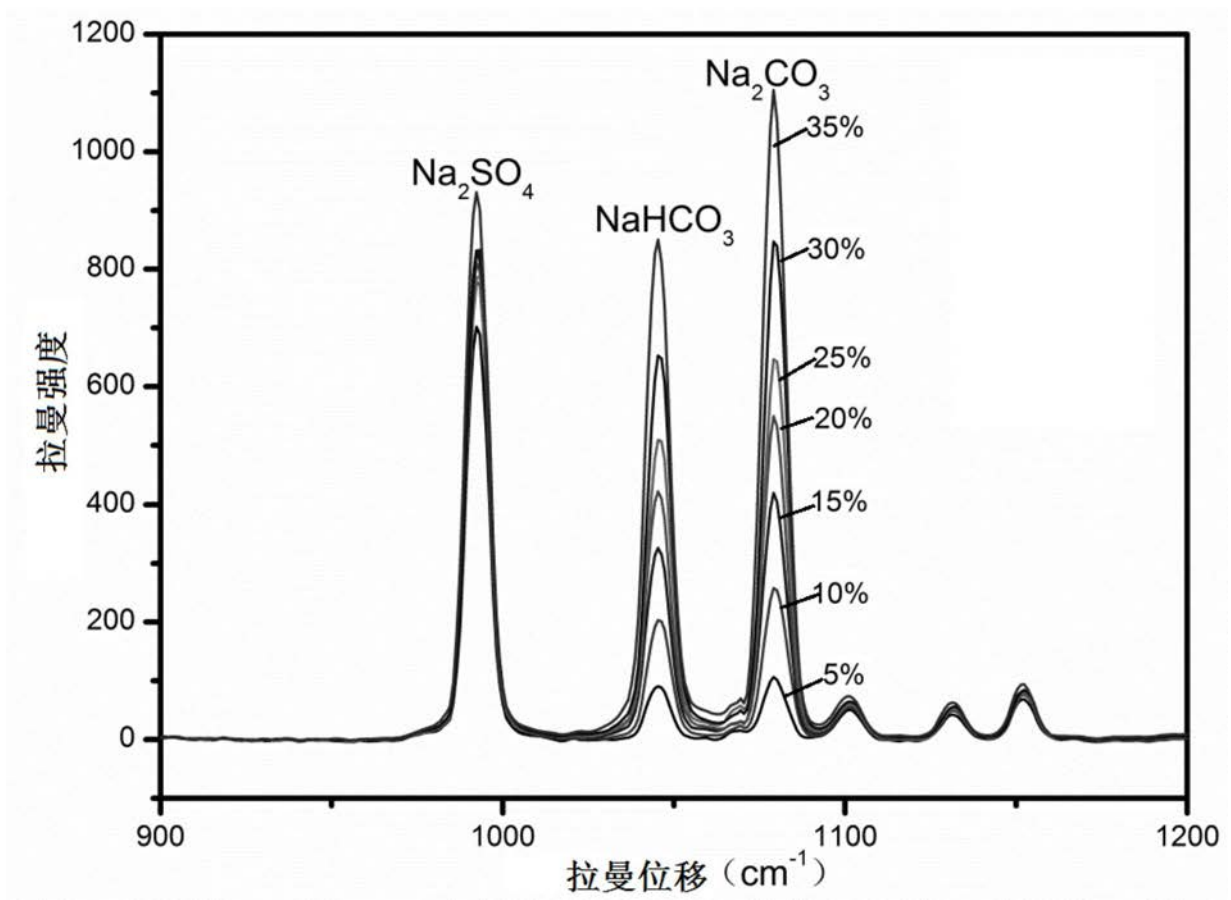


图4

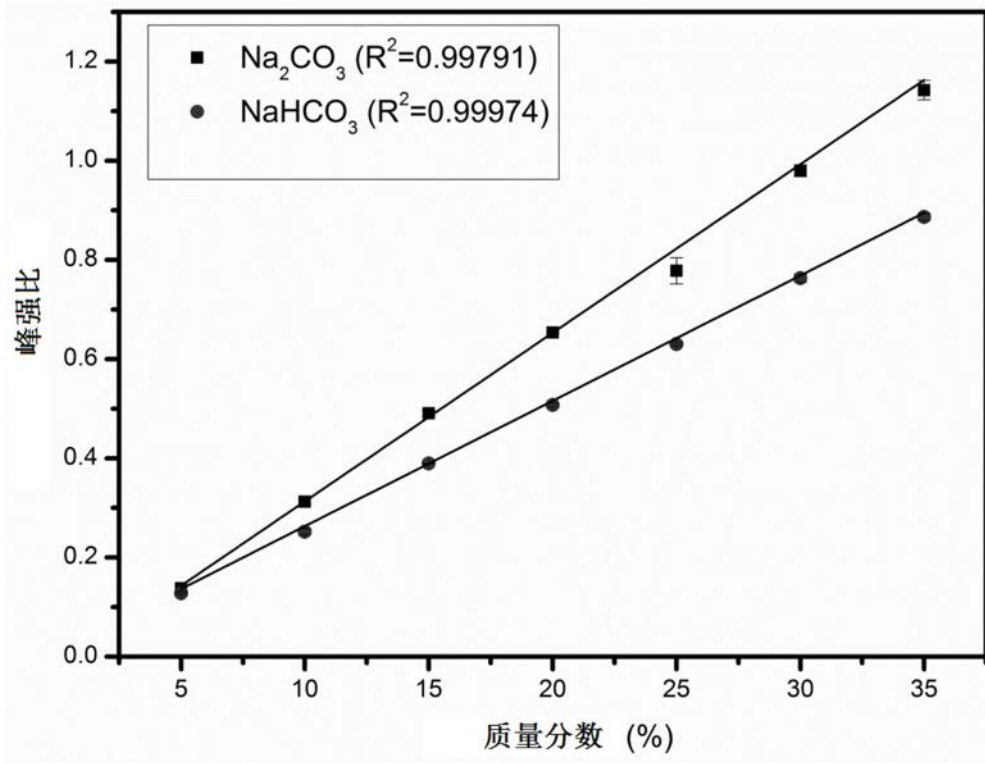


图5