

# NIRS 法测定盐酸溶液中 HCL 含量的方法研究

魏 钠

(万华化学(宁波)有限公司, 浙江 宁波, 315812)

**摘要:** 国标法采取滴定法分析盐酸溶液中 HCL 含量, 分析时间较长, 不能满足工艺调整的及时性。基于 NIRS (近红外) 可测定物质的化学性质, 建立校正模型, 采用 NIRS 测定盐酸溶液中 HCL 含量, NIRS 具有分析速度快、无需前处理、不使用化学试剂的优点。采用 MSA 和 T 检验验证了测量系统和对比数据的可靠性。

**关键词:** NIRS; 盐酸含量; 电位滴定; 模型

## Study on determination of HCL in hydrochloric acid solution by Near Infrared Spectrometer

Wei Na

(WAN HUA Chemical (Ningbo) Co., Ltd., Zhejiang, Ningbo, 315812, China)

**Abstract:** The national standard method adopts titration method to analyze HCL content in hydrochloric acid solution, and the analysis time is long, which can not meet the timeliness of process adjustment. Based on the chemical properties of substances that can be measured by NIRS (near infrared), a correction model is established, and the content of HCL in hydrochloric acid solution is determined by NIRS. NIRS has the advantages of fast analysis speed, no pretreatment and no chemical reagent. MSA and T test were used to verify the reliability of the measurement system and the comparison data.

**Keywords:** NIRS; Hydrochloric acid content; Potentiometric titration; model

我司使用的盐酸是重要的生产中间品物料, 盐酸的加入量过多会提高生产成本和产生副产物, 过低会影响生产反应物, 所以盐酸的浓度是工艺控制的重要参数。目前实验室一般采

用手工滴定和电位滴定法来分析盐酸溶液,前者分析耗时比较长,对分析人员技能要求比较高;后者对电极的要求会比较高,需要经常对电极进行校正,日常分析过程中强酸强碱使用同一台仪器进行分析,会影响电极的响应,此外电极本身存在差异,会使得测定结果偏高或偏低。基于以上原因,日常分析中经常出现测量结果偏高或平行性差,需要复检,造成人员返工重复次数多,工作效率降低。相比较近红外光谱技术的优势<sup>[1]</sup>:(1) XDS NIR 技术确保使用简单和定标的无缝转移;(2) 采用标准石英比色皿和一次性样品瓶;(3) 能对几乎所有液体或悬浮物进行控温分析;(4) 无需样品制备,无需试剂,无任何废弃物;(5) 面向集中数据库管理的网络分析仪;(6) 热插拔模块——几分钟内即可完成更换,不会影响性能。分析速度快、无需前处理、不使用化学试剂和基本不产生固废等优点。

## 1 国标法测定盐酸溶液中 HCL 含量的介绍

### 1.1 测试原理

盐酸样品与氢氧化钠反应生成氯化钠和水,利用电位滴定仪测定滴定过程中的 pH 变化和判定滴定终点,或用酚酞作指示剂进行手动滴定来判断终点<sup>[2]</sup>。

### 1.2 操作步骤

称取 1.0g (精确至 0.0001g) 样品,溶于 50ml 蒸馏水中,用 1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至终点<sup>[3]</sup>。

## 2 NIRS 法测定硝酸溶液中硝酸含量探讨

(1) 近红外光谱是一种既快速(十到二十秒钟)又简便(不需作样品前处理)的测试手段,这种方法的特点是对样品作一步式组份分析而不需破坏样品<sup>[4]</sup>。近红外光谱主要体现分子合频与倍频的振动信息,所以样品中每一种有机组分在近红外谱区的多个波段都有信息,主要记录的是基频 2000cm<sup>-1</sup> 以上的基团信息,其中以含氢基团为主,这些基团是有机物的重要组成元素,而近红外谱区的丰富信息决定了近红外即可测定化学成分也能分析物理性质<sup>[5]</sup>。相同的近红外谱图(样品的指纹图)一定是从相同的物质得到<sup>[6]</sup>。不同物质在近红外区域有丰富的吸收光谱,每种成分都有特定的吸收特征,因此 NIS 能反映物质的组成和结构信息。

(2) NIRS 分析技术的测量过程如下:选择校正样品集,接着对校正样品集分别测得器光谱数据和理化数据,然后将光谱数据和基础数据用适当的化学统计计量方法建立校正模型,

最后采集未知样品的光谱数据，与校正模型相对应，计算出样品的组分。

(3) 近红外的精度主要依赖于传统的化学方法，近红外仪器本身可以通过波长标准品和吸光度标准品进行校正，确保测量系统的稳定，所以收集大于 40 组以上数据，建立好模型，在生产工艺条件不变更的情况下，模型不会发生大的偏差。

### 3 实验部分

#### 3.1 实验仪器及试剂

XDS-RLA 近红外光谱仪，瑞士万通；

905 Titrand，瑞士万通；一次性烧杯，三角瓶。

氢氧化钠，分析纯，国药集团；酚酞，分析纯，国药集团。

#### 3.2 试验方法

测定样品的近红外光谱和化学分析值，通过化学计量学方法建立二者之间的数学关系，评估和验证模型后，扫描样品即可测得样品的浓度。参照国标 GB 320-2006 工业用合成盐酸含量的测定规定的方法测定盐酸溶液中的 HCL 含量。同时结合我们样品性质、方法和仪器的实际使用情况，探索了样品测试光谱条件：光谱扫描频率为 30，恒温温度 35°C，恒温时间 30s，扫描时间为 8 秒，波段选择范围为按照厂家工程师推荐的近红外光谱扫描范围是 1100nm-1370nm。

(1) 按照选定的光谱条件，先对空白进行扫描，再将样品放置于样品管中，放置在近红外样品架上，扫描得到谱图 1。

(2) 先测量样品的化学值，再扫描近红外得到谱图，收集大于 40 组数据时，建立校正模型图 2，模型稳定性评估通过后，定期的修正和验证模型。

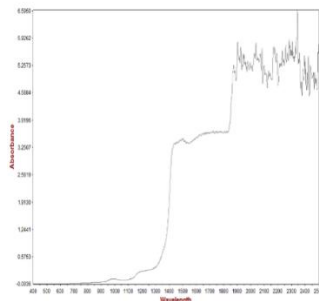


图1 近红外光谱图

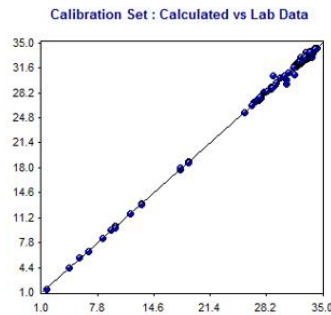


图2 近红外模型曲线光谱图



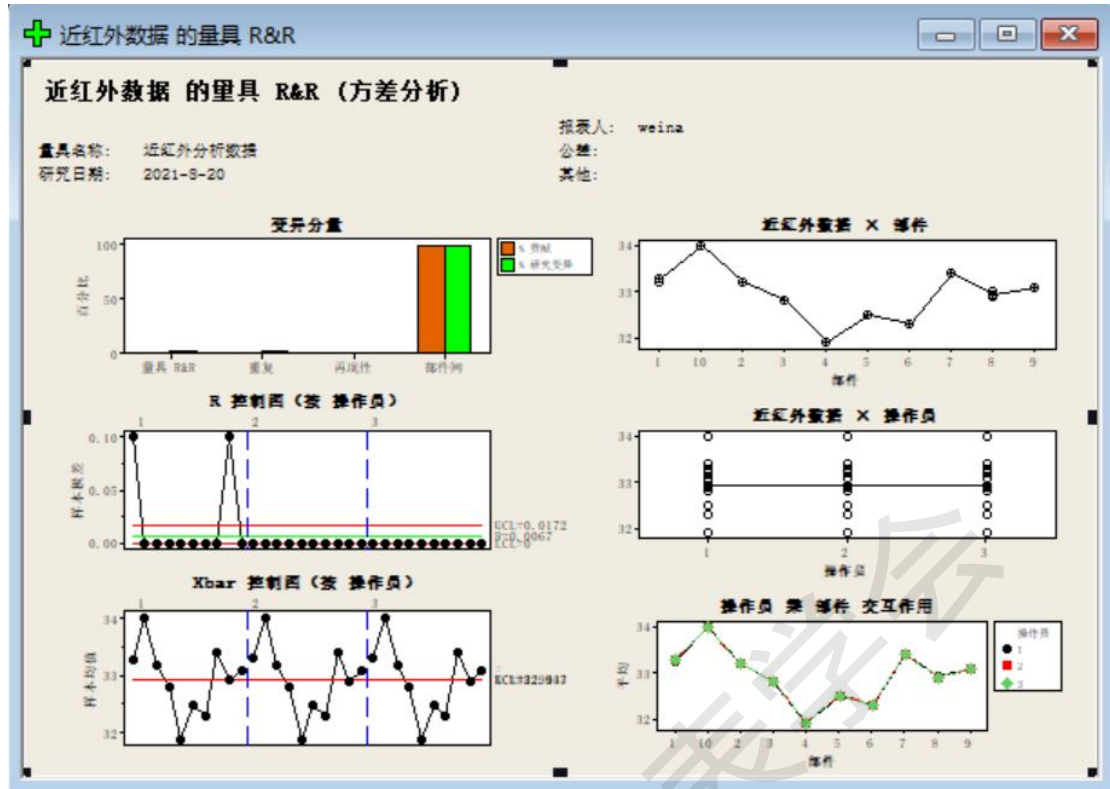


图3 近红外量具分析图

从表 1、表 2、表 3 可以看，量具 R&R 中，合计量具 R&R 的方差分量贡献率为  $0.06\% < 1\%$ ，%研究变异 (%SV) 为  $2.51\% < 10\%$ ，可区分的类别数为  $56 > 10$ 。综合来看，近红外测量系统稳定性很好，能够满足实验室对数据的高精密度高准确度要求。

表2 NIRS 法测量结果

样品名称	电位滴定值%	近红外测量值%	极差
盐酸 1	31.96	31.7	0.26
盐酸 2	32.06	31.88	0.18
盐酸 3	31.8	31.87	-0.07
盐酸 4	32.58	32.54	0.04
盐酸 5	32.55	32.6	-0.05
盐酸 6	32.97	33.19	-0.22
盐酸 7	29.91	30.04	-0.13

盐酸 8	33.46	33.41	0.05
盐酸 9	32.93	33.18	-0.25
盐酸 10	32.72	32.77	-0.05
盐酸 11	30.41	30.53	-0.12
盐酸 12	31.5	31.69	-0.19
盐酸 13	31.55	31.6	-0.05
盐酸 14	31.57	31.41	0.16
盐酸 15	27.52	27.53	-0.01
盐酸 16	28.84	28.95	-0.11
盐酸 17	29.08	29.02	0.06
盐酸 18	30.64	30.66	-0.02
盐酸 19	30.36	30.23	0.13
盐酸 20	31.57	31.32	0.25
盐酸 21	27.26	27.09	0.17
盐酸 22	28.29	28.48	-0.19
盐酸 23	29.3	29.42	-0.12
盐酸 24	25.52	25.53	-0.01
盐酸 25	26.94	27.04	-0.1
盐酸 26	28.09	28.23	-0.14
盐酸 27	27.93	27.85	0.08
盐酸 28	33.41	33.54	-0.13
盐酸 29	33.35	33.4	-0.05
盐酸 30	33.52	33.46	0.06

---

表 3 MSA 分析数据结果

	方差分量	方差分量贡献率	标准差 (SD)	研究变异 (6*SD)	% 研究变异 (%SV)
合计量具 R&R	0.000228	0.06	0.015097	0.09058	2.51
重复性	0.000228	0.06	0.015097	0.09058	2.51
再现性	0.000000	0.00	0.000000	0.00000	0.00
部件间	0.361681	99.94	0.601399	3.6084	99.97
合计变异	0.361681	99.94	0.601399	3.6084	99.97

可区分的类别数=56

#### 4.2 NIRS 法和国标法的极差正态性检验和双样本 T 检验

从图 4 可以看出,近红外法和国标法测量盐酸溶液中 HCL 含量的极差控制在 0.30% 以内。对两种测量方法的极差做正态性检验和双 T 检验,从图 3 可以看出, P 值大于 0.05,说明数据呈正态分布,数据是可靠的,从表 4 可以看出, P 值为 0.079,大于 0.05,说明两种测量方法没有显著差异,近红外法是可用的。

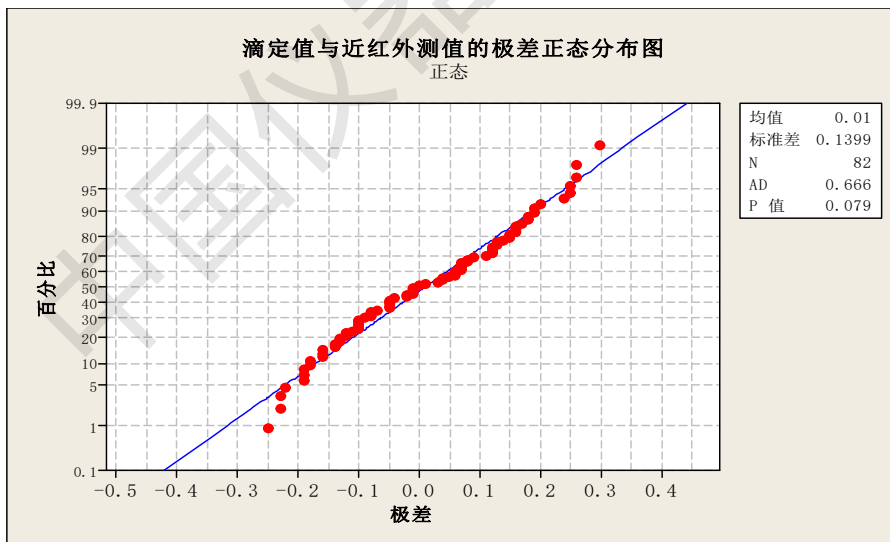


图 4 近红外法和国标法之间的极差正态检验

表 4 近红外法测值和国标法测值的 T 检验

	双样本 T 检验和置信区间		
	均值	标准差	均值标准误差
近红外测定	30.653	2.279	0.416
企标法测定	30.672	2.281	0.417
平均差的 95%置信区间 (-0.0701, 0.0321)			
平均差=0 (与≠) 的 T 检验: T 值=-0.76 P 值=0.453			

## 5 实验结论

本实验建立了近红外分析方法,采用国标滴定法检测盐酸溶液中 HCL 含量来收集数据,再扫描近红外谱图,最后建立近红外校正模型。由不同的分析员对不同的样品来扫描近红外,对测量结果进行 MSA 分析,结果表明测量系统稳定性很好。随机选择 N 个样品,分别采用近红外法和国标法分析,对分析结果进行正态性检验和 T 检验,结果表明两种方法之间没有显著差异,近红外法是可用的。

综上所述,近红外具有分析速度快,分析时间由 35min 缩短至 8min,成本低,不消耗化学试剂和无需前处理等优点。当生产工艺没有大的变化或者样品的近红外测量值没有偏离指标时,是可以采用近红外法分析盐酸溶液中 HCL 含量。同时专业人员需定期对近红外模型进行维护和验证。

### 参考文献:

- [1] 褚小立,王艳斌,陆婉珍.近红外光谱仪国内外现状与展望[J].《分析仪器》,2007,78(4):1-4.
- [2] 国家技术监督局.GBT 337.2-2014.工业硝酸[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [3] 魏钠,陈安梅,马伟,王明,朱凤萍,周洪润,张琳,隋微.NIRS 法测定甲醛溶液中甲醛含量的方法研究[J].《清洗世界》,2020,09(6):31-33.
- [4] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.近红外光谱仪器概况与进展[J].《现代科学仪器》,1997,34(3):9-11.
- [5] 吉海彦.近红外光谱仪器技术[J].《现代科学仪器》,2001,3(6):25-28.



- [6] 占细雄, 林君, 周志恒. 近红外光谱仪中的微弱信号检测技术[J]. 《仪器仪表学报》, 2002, 23(76):29-31.

中国仪器仪表学会