

# 过碳酸钠中活性氧含量与红外光谱 特征相关性分析

陈 维<sup>1</sup>, 姚 杰<sup>2</sup>

(1. 南京师范大学 化学与环境科学学院; 2 南京师范大学 分析测试中心, 江苏 南京 210097)

[摘要] 探讨了过碳酸钠的合成工艺和其红外光谱特性与活性氧含量的相关性. 优化的工艺条件为: 碳酸钠与过氧化氢的物质的量之比  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:1.44$ ; 合成温度  $10\sim 15^\circ\text{C}$ ; 合成与结晶时间 10 min; 干燥温度小于等于  $80^\circ\text{C}$ . 在过碳酸钠的红外光谱中,  $2\,054\,1\,879\,1\,560\,952\,856\,714\,695\,\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属为  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加成时的特征峰. 用红外光谱法可快速地跟踪过碳酸钠中过氧化氢的分解反应, 可从  $954$  和  $1\,560\,\text{cm}^{-1}$  峰的变化以及  $881\,\text{cm}^{-1}$  吸收峰的出现快速判定过碳酸钠中过氧化氢是否大量分解. 利用  $856$  和  $714\,\text{cm}^{-1}$  处的峰高之比  $P = H_{856\,\text{cm}^{-1}}/H_{704\,\text{cm}^{-1}}$  可估计过碳酸钠中活性氧含量的高低, 当比值  $P > 1.25$  时, 活性氧含量大于  $13.00\%$ .

[关键词] 过碳酸钠, 合成, 活性氧含量, 红外光谱法

[中图分类号] C657.33 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2006)04-0038-03

## Sodium Percarbonate Analysis on IR Characteristic Spectra Correlation to Active Oxygen Content

CHEN Wei<sup>1</sup>, YAO Jie<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China

2. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** Studies were performed on the process parameters for sodium percarbonate synthesis and the correlation between characteristic IR Spectra and the active oxygen content. The optimum conditions for the process are as follows:  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:1.44$ ; reaction temperature of  $10\sim 15^\circ\text{C}$ ; reaction and crystallizing time of 10~15 min; baking temperature below or equal to  $80^\circ\text{C}$ . Also the characteristic IR spectra ( $2\,054\,1\,879\,1\,560\,952\,856\,714\,695\,\text{cm}^{-1}$ ) could be used to estimate the active oxygen content in the title percarbonate. According to the changes of peaks at  $954$  and  $1\,560\,\text{cm}^{-1}$  and the appearance of the peak at  $881\,\text{cm}^{-1}$ , the degree of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition in sodium percarbonate can be evaluated. When the ratio of  $856$  to  $714\,\text{cm}^{-1}$  is  $> 1.25$ , the active oxygen content in the title compound is above  $13.00\%$ .

**Key words** sodium percarbonate; synthesis; active oxygen content; infrared spectra

过碳酸钠 ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ) 是碳酸钠与过氧化氢的加成化合物, 俗称固体双氧水. 由于过碳酸钠无味、无毒, 易溶于水, 可在水中释放出活性氧而使其具有漂白和杀菌性能, 因此已作为一种绿色氧化剂广泛应用于洗涤剂、医药、纺织、食品、造纸等行业.

过碳酸钠中活性氧的理论含量为  $15.3\%$ . 一般市售的产品其活性氧含量往往低于该含量约两个百分点, 主要是由于过碳酸钠化学性质不稳定, 遇水、金属离子等易分解所致. 目前对过碳酸钠的研究主要集中在提高活性氧含量和增加稳定性方面<sup>[1, 2]</sup>. 本文主要探讨如何在合成过程中提高过碳酸钠中活性氧的含量, 以及用红外光谱法研究其红外光谱特征随活性氧含量的变化规律, 从而找到一种快速判定活性氧含量是否达标的方法.

收稿日期: 2006-03-20

作者简介: 陈维 (1964-), 实验师, 主要从事分析化学方面的教学与研究. E-mail: chenwei@njnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: FT-R NEXUS-670型傅立叶变换红外光谱仪 (NICOLET 美国). 扫描范围: 4 000~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ; 扫描次数: 32次; 分辨率: 4  $\text{cm}^{-1}$ .

样品采用 KBr压片法. 样品与 KBr质量比为 1: 20.

试剂: 过氧化氢、无水碳酸钠、硅酸钠、硫酸镁、高锰酸钾、草酸钠、硫酸, 以上均为分析纯.

1.2 过碳酸钠的合成

物料配比: 碳酸钠与过氧化氢的物质的量之比为  $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} : n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 : 1.44$ ; 合成温度 10~ 15℃; 合成与结晶时间 10m in 具体操作如下:

- (1)称取 65 g无水碳酸钠于 400mL烧杯中, 加入 185mL水溶解, 加热并不断搅拌使其全部溶解.
- (2)量取 115mL 30% 双氧水溶液于另一只烧杯, 再加入 2mL20% 硫酸镁溶液.
- (3)待 (1)冷却至 10~ 15℃, 向 (2)中加入硅酸钠溶液 6 mL
- (4)逐渐将 (2)加入 (1)中, 边加边搅拌, 瞬间出现大量晶体, 反应放热, 静置 6m in 使之结晶完全.
- (5)减压抽滤.
- (6)将产品分成 5份, 分别置于 11Q 10Q 8Q 40℃的烘箱中烘 1.5 h 得白色粉末状固体.

1.3 过碳酸钠活性氧含量的测定

1.3.1 高锰酸钾法测定过碳酸钠活性氧含量

称取约 0. 15~ 0. 25 g的固体试样置于干燥的 250mL锥形瓶中, 加入 40 mL体积分数为 6%的硫酸溶液, 用高锰酸钾标准溶液滴定, 至溶液呈粉红色并在 30 s内不消失即为终点, 记录消耗的高锰酸钾的体积, 计算活性氧含量. 计算公式为: 活性氧含量 % =  $[4CV/Q] \times 100\%$ . 式中,  $C$  为标定过的高锰酸钾溶液的浓度, 0. 025 30 mol/L;  $V$  为滴定高锰酸钾溶液的用量 /mL;  $Q$  为过碳酸钠的称重质量 /g

1.3.2 红外光谱法研究过碳酸钠活性氧含量与其光谱特征的相关性

过碳酸钠的红外光谱测量采用 KBr压片法. 用仪器自带的软件 (OMNIC 5. 1)计算 856和 714  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰高, 研究 856与 714  $\text{cm}^{-1}$ 峰高的比值与过碳酸钠活性氧含量的相关性.

2 结果与讨论

2.1 过碳酸钠最佳合成工艺的选择

合成过碳酸钠的化学反应式为:  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

副反应:  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 1.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

过碳酸钠的合成路线有湿法工艺和干法工艺. 干法生产由于产品稳定性差, 活性氧含量低, 生产技术苛刻, 操作困难, 工业上很少使用. 湿法生产是用饱和碳酸钠溶液和一定浓度的双氧水在添加适量的稳定剂及一定的温度条件下进行反应, 然后经结晶、过滤、干燥得到产品. 在合成过程中, 反应的温度、稳定剂的加入量、结晶的时间、干燥温度均影响过碳酸钠中活性氧的含量. 经过摸索, 优化的工艺条件为: 物料配比: 碳酸钠与过氧化氢的物质的量之比为 1: 1. 44; 合成温度为 10~ 15℃; 合成与结晶时间为 10 m in 合成中原料配比是影响产品收率和活性氧含量的一个重要因素. 过氧化氢比例太高, 不利于提高产品质量, 且会由于过氧化氢分解而提高成本. 过氧化氢比例太低, 则会造成收率下降, 产品不合格. 反应与结晶时间也不宜过长, 10m in较 30 m in效果好. 添加适当的稳定剂硅酸钠和硫酸镁, 可保持产物中的有效氧的含量, 提高收率.

表 1 是不同干燥温度下用高锰酸钾法测定过碳酸钠活性氧含量的结果. 可见, 40℃时过碳酸钠中活性氧含量最高, 随着温度的升高, 活性氧含量不断降低,

80℃以后活性氧含量下降加剧, 到了 110℃时活性氧含量达到最低. 这一结论与过碳酸钠热分解动力学研究结果相符<sup>[3]</sup>. 因此, 干燥温度应小于等于 80℃.

表 1 过碳酸钠活性氧含量的分析数据及结果

温度 /℃	40	80	100	120
活性氧含量 %	14. 97	14. 85	13. 38	4. 12

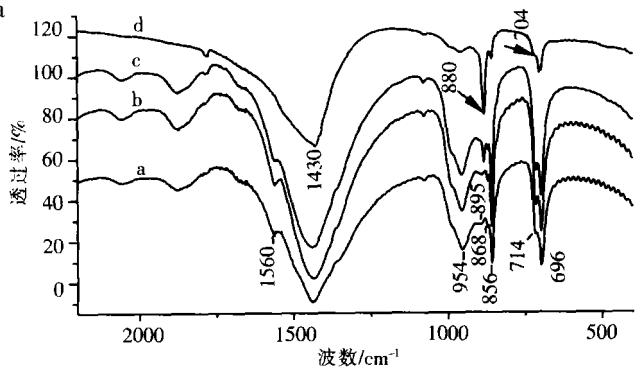
## 2.2 红外光谱法研究过碳酸钠活性氧含量与其光谱特征的相关性

过碳酸钠的红外光谱图如图 1 所示. 曲线 a 中  $2\,054$   $1\,879$   $1\,560$   $952$   $856$   $714$   $695\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加成时的特征峰. 曲线 d 中  $1\,430$   $880$  和  $704\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{NaCO}_3$  的特征峰<sup>[4-5]</sup>.

用红外光谱法分别测定了过碳酸钠在  $40$   $80$   $100$   $110^\circ\text{C}$  干燥  $1.5\text{ h}$  后的固体试样. 从图 1 中可见, 过碳酸钠活性氧含量与其光谱特征有如下的相关性: (1) 当干燥温度在  $100^\circ\text{C}$  以下, 活性氧含量在  $13.38\%$  以上时, 在  $954\text{ cm}^{-1}$  处都有一个较强较宽的吸收峰, 且在  $1\,560\text{ cm}^{-1}$  也有一个吸收峰.

而当干燥温度为  $110^\circ\text{C}$ , 活性氧含量为  $4.12\%$  时,

$954\text{ cm}^{-1}$  的峰则明显减小,  $1\,560\text{ cm}^{-1}$  的峰消失. 因此, 可用  $954$  和  $1\,560\text{ cm}^{-1}$  变化快速地判定过碳酸钠中过氧化氢是否大量分解. (2) 从  $856$   $868$   $895\text{ cm}^{-1}$  峰的变化可以看出, 随着过碳酸盐钠中活性氧含量的减小,  $856\text{ cm}^{-1}$  逐渐减少. 当干燥为  $100^\circ\text{C}$  时, 活性氧的含量为  $13.38\%$  时,  $895\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰消失,  $881\text{ cm}^{-1}$  吸收峰出现 (该峰为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的吸收峰, 说明过碳酸钠分解为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 且该峰随干燥温度的增加, 活性氧含量的减少, 其吸收峰明显增加. 由此可见, 从  $895\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的消失,  $881\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的出现, 也可以看出活性氧含量在逐渐减少. (3)  $856$  和  $714\text{ cm}^{-1}$  的峰高之比  $P$ , 当活性氧含量为  $14.97\%$ ,  $P = 1.38$  活性氧含量  $14.85\%$ ,  $P = 1.29$  活性氧含量  $13.38\%$ ,  $P = 1.25$  因此, 可以利用  $P = H_{856\text{ cm}^{-1}}/H_{704\text{ cm}^{-1}}$  来估计过碳酸钠中活性氧含量的高低. 当  $P > 1.25$  时, 活性氧含量大于  $13.00\%$ .



a.  $40^\circ\text{C}$  干燥 b.  $80^\circ\text{C}$  干燥 c.  $100^\circ\text{C}$  干燥 d.  $110^\circ\text{C}$  干燥

图 1 不同干燥温度下  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  的红外光谱

## 3 结论

(1) 在过碳酸钠的合成过程中, 最优化的工艺条件为: 碳酸钠与过氧化氢的物质的量之比为  $1:1.44$  合成温度  $10\sim 15^\circ\text{C}$ ; 合成与结晶时间  $10\text{ min}$  干燥温度小于或等于  $80^\circ\text{C}$ . 添加适量的稳定剂硅酸钠和硫酸镁, 可保持产物中的有效氧的含量, 提高收率.

(2) 在过碳酸钠的红外光谱中,  $2\,054$   $1\,879$   $1\,560$   $952$   $856$   $714$   $695\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属为  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加成时的特征峰. 用红外光谱法可快速地跟踪过碳酸钠中过氧化氢的分解反应, 可从  $954$  和  $1\,560\text{ cm}^{-1}$  峰的变化以及  $881\text{ cm}^{-1}$  吸收峰的出现快速地判定过碳酸钠中过氧化氢是否大量分解. 利用  $856$  和  $714\text{ cm}^{-1}$  处的峰高之比  $P$  可估计过碳酸钠中活性氧含量的高低, 当  $P > 1.25$  时, 活性氧含量大于  $13.00\%$ .

## [参考文献] (References)

- [1] 胡长城. 国内外过碳酸钠近年来发展综述 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(6): 1-4  
HU Changcheng Review of the recent progress of study on sodium percarbonate in home and abroad [J]. Journal of Chemical Propellant and Polymer Materials, 2005, 3(6): 1-4 (in Chinese)
- [2] 李明. 过碳酸钠的应用及生产技术 [J]. 精细化工原料与中间体, 2005(11): 22-26  
LIMing Technology and application of sodium percarbonate [J]. Journal of Fine Chemical Raw and Intermediate, 2005(11): 22-26 (in Chinese)
- [3] 王鸿显, 赵红坤, 杜美菊, 等. 过碳酸钠热分解动力学研究 ( ) 模型参数的优化 [J]. 商丘师范学院学报, 2003, 19(2): 94-97.  
WANG Hongxian, ZHAO Hongkun, DU Meiju et al. Research on the thermal decomposition kinetics of sodium percarbonate [J]. Journal of Shangqiu Teachers College, 2003, 19(2): 94-97. (in Chinese)
- [4] RICHARD A NYGUIS, RONALD O KAGAL. Infrared Spectra of Inorganic Compounds [M]. New York: Academic Press, 1977: 77.
- [5] KAZUO NAVA SOTA. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1977: 129.

[责任编辑: 严海琳]