

含硼盐卤体系中碳酸根和碳酸氢根分析方法改进

陈婧^{1,2,4}, 彭姣玉^{1,2}, 边绍菊^{1,3}, 高丹丹^{1,3}, 董亚萍^{1,2*}, 李武^{1,3}

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008
3. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008
4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 利用甘露醇法测定硼、双指示剂法测定总碱度,同时借鉴血清中 HCO_3^- 的检测方法,建立了一种分光光度-滴定分析联用方法,用于准确测定含硼盐卤体系中硼及 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的准确含量。以酚红为显色剂,考察了测定波长、显色剂用量、显色反应温度、pH等测试条件的影响,并从浓度与吸光度的线性关系,检出限及加标回收率等方面进行了系统研究,结果表明:在显色剂用量为1 mL,控制pH 8.4,室温下进行显色反应;在波长558 nm处, CO_3^{2-} 在 $0\sim 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内吸光度与浓度有良好线性关系,线性相关系数 $R^2=0.9998$,检出限为 $2.53\times 10^{-3}\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。样品加标回收率范围在97.75%~101.76%间,相对误差在-1.67%~-1.95%。该方法简便易行,精密度好,准确度高,优化了共存硼体系中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 含量的测定方法,为含硼盐卤体系中体系碳酸根和碳酸氢根含量的准确测定提供了一种新的方法,对于盐湖卤水的基础研究和实际应用提供了新的思路和实验方法。

关键词 分光光度法; 滴定法; 碳酸根, 碳酸氢根

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)07-2194-06

引言

青藏高原富硼锂盐卤水中硼酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐的分析一直沿用甘露醇滴定法和双指示剂法。双指示剂法是测定混合碱的主要方法之一^[1],该方法简单实用,是实际生产和研究中经常用到的一种分析方法,广泛应用于不含硼或硼为微量元素的盐湖卤水碱度- CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的测定中。在实际应用中甘露醇滴定法能适用于各种含硼体系中硼浓度的准确分析;而双指示剂法在分析被测体系中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 准确浓度时,因硼酸盐的离解及缓冲作用,使终点不明确,分析结果准确度变差;测出的碱度中也包括硼酸盐的碱度,导致结果的准确度、精密度难以达到要求。为解决双指示剂方法存在的缺陷,分析人员做了大量的研究和改进,例如使用混合指示剂^[2]、改变滴定过程^[3];另外有气量法、色谱法^[4]、光谱分析法^[5-6]和电化学分析法^[7]等分析方法。现有方法多用于无硼体系中混合碱的组成分析,对于硼酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐共存体系只能获得以 CO_3^{2-} 或 HCO_3^-

表示的总碱度,导致目前碳酸盐型卤水中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度数据误差始终较大、同一样品分析结果重现性差、不同分析人员之间分析误差大,致使在碳酸盐卤水锂资源开发利用研究过程、对锂资源分离提取工艺技术的评价、产品质量的确定等多方面带来不确定性,严重影响了研究工作的正常进展。

鉴于含硼体系中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 含量的测定方法存在的问题,作者在文献以及含硼碳酸盐卤水中硼、碳酸根、碳酸氢根的相互转化条件的基础上,借鉴血清中 HCO_3^- 的分析方法^[8-9],建立了分光光度-滴定分析联用方法,分别采用甘露醇滴定法确定分析体系中硼的浓度、酸碱滴定法确定被测体系总碱度,分光光度法确定总碳浓度。根据 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的相互关系,计算得到 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的准确浓度。

本文对以酚红为显色剂分析总碳浓度的分光光度法进行了显色剂用量、pH、显色体系稳定性、显色反应温度等测试条件较为详细的研究,确定了分光光度法测定含硼盐卤体系中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 测试条件,并对结果的准确度、精密度进行了检验。

收稿日期: 2017-08-07, 修订日期: 2017-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472078), 柴达木化工联合基金项目(U1607103)资助

作者简介: 陈婧, 1993年生, 中国科学院青海盐湖研究所硕士研究生 e-mail: 343403540@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: dyp811@126.com

1 实验部分

1.1 基本原理

通过对比不同分析方法所得到的结果发现：化学滴定是根据酸碱反应的原理，所得结果可以准确得出含硼碳酸盐卤水中的总碱浓度 A_T [如式(1)]；由甘露醇法可以准确分析出样品中 $c(\text{B}_2\text{O}_3)$ (总硼浓度)；酚红分光光度法所测得结果为总碳浓度 c_T [如式(2)]，基于 A_T 和 c_T 的差异，即可求出 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 的准确含量 [如式(3)和式(4)]。总碱浓度 A_T 和 $c(\text{B}_2\text{O}_3)$ 的分析方法依据《卤水和盐的分析方法》^[10] 测定。

$$A_T = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{B}_2\text{O}_3) \quad (1)$$

$$c_T = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (2)$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = A_T - c_T - c(\text{B}_2\text{O}_3) \quad (3)$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = A_T - 2c_T - c(\text{B}_2\text{O}_3) \quad (4)$$

分光光度法中所用的显色剂酚红是一种弱有机酸，其酸型(HIn)呈黄色，碱型(In⁻)呈红色，通过实验发现，碱型(In⁻)吸收峰吸光度值与 HCO_3^- 浓度具有线性关系。在一定 pH、温度条件下，溶液的吸光度值取决于碱型离子与酸型离子浓度比值^[11]，据此可测得溶液中 c_T 。

1.2 试剂与仪器

TU-1910 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)；BSA2245s-CW 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限责任公司)；数显恒温水浴锅(上海双舜实业有限公司)；S975 Seven Excellence pH 测量仪(梅特勒-托利多公司)。

基准 Na_2CO_3 溶液：将基准 Na_2CO_3 在 300°C 下烧至恒重后，置于硅胶干燥器中冷却，准确称取 15.990 0 g，用水溶解并转入 100 mL 容量瓶中定容、摇匀，得到浓度为 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 储备液，用时稀释至所需浓度。

酚红溶液：称取 0.209 4 g 酚红，用热水溶解并转入 100 mL 容量瓶中，待冷却后定容、摇匀，得到浓度为 $5.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.2%) 的显色剂。

磷酸氢二钠-磷酸二氢钾缓冲溶液(PB 缓冲溶液)：称取 9.08 g 磷酸二氢钾，加水溶解，稀释到 1 000 mL，混匀；称取 9.47 g 无水磷酸氢二钠，加水溶解，稀释至 1 000 mL，混匀；按比例混合磷酸二氢钾溶液和磷酸氢二钠溶液，至 pH 为 8.4 左右。

Tris 缓冲溶液：在注入约 500 mL 水的 1 000 mL 容量瓶，溶入 6.057 g 三羟甲基氨基甲烷和 0.5 g 苯酚，再用蒸馏水稀释至刻度，用盐酸(6M)调节 pH 至 8.4 左右。

硼砂-盐酸缓冲溶液：称取 76.2 g 硼砂，加水溶解。稀释至 1 000 mL，混匀即得 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼砂溶液；吸取 8.3 mL 浓盐酸与预先盛有适量水的 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀；按比例混合硼砂溶液和盐酸溶液至 pH 为 8.4 左右。

盐酸标准溶液($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)：准确移取 22.5 mL 浓盐酸($12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)于 5 L 广口瓶中，加水，摇匀备用，其浓度用 $0.039 7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 基准 Na_2CO_3 溶液进行标定。

氢氧化钠标准溶液($0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)：准确吸取 5.4 mL 饱和 NaOH 溶液，用无 CO_2 的水稀释至 5 L，摇匀备用，其浓度用 $0.030 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾基准溶液进行标定。

实验中所用试剂均为分析纯(除 Na_2CO_3 为基准试剂)。实验用水均为除过 CO_2 的二次水，电阻率大于 $17 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.3 方法

采用试剂空白为参比溶液，用 1 cm 石英比色皿进行所有实验，对 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液进行光谱扫描以确定最大吸收波长。以 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 基准 Na_2CO_3 溶液为样品，分别研究被测溶液体系的吸光度值随显色剂的用量、缓冲溶液种类的变化，同时考察了温度、酸度及共存离子对本方法的影响。

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的选择

对 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液进行光谱扫描，其吸收光谱如图 1 所示。由图可知，以酚红为显色剂时，最大吸收波长与溶液中无机碳的存在形式无关，均在 558 nm 处；随着波长增加至 700 nm 处时，吸光度趋于零，因此在实验过程中，选择主波长为 558 nm，基线波长为 700 nm。

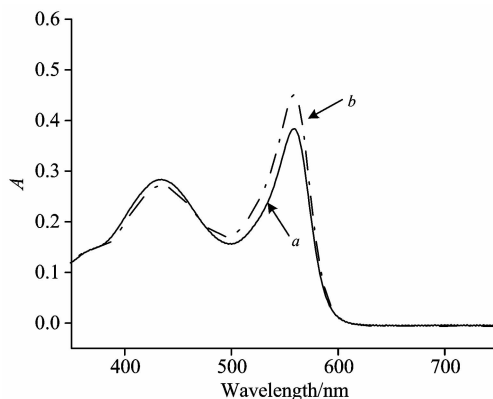


图 1 酚红- c_T 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of phenol red- c_T

a: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ; b: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3

2.2 显色剂用量的选择

当显色剂酚红用量过少时，体系作用不完全，吸光度值过低；随着酚红用量增加，吸光度逐渐增大，1 mL 以内吸光度值与酚红用量呈线性增加(如图 2)；酚红用量过大，空白值增大，误差增加。综合仪器稳定性、实验误差，本实验选择 $5.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.2%) 酚红溶液用量 1 mL。

2.3 缓冲溶液的选择

从图 1 可看出在最大吸收波长处，浓度相同的 Na_2CO_3 溶液吸光度值大于 NaHCO_3 溶液吸光度值，为确定这种差异原因，测定了不同 pH 条件下酚红水溶液吸光度值，结果如表 1 所示。从表 1 数据可知：558 nm 处酚红水溶液吸光度值随 pH 增大而增大，当 $\text{pH} \leq 7$ 时，酚红在 558 nm 处无吸

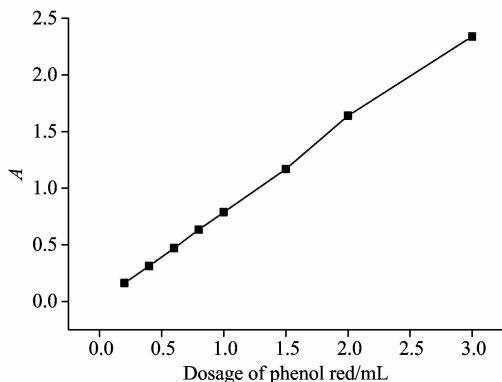


图 2 酚红用量的影响

Fig. 2 Effect of phenol red concentration on absorbance

收, 此时吸光度基本为 0; 当 $\text{pH} \geq 10$ 时, 吸光度受 pH 影响很小; pH 在 $6 \sim 10$ 范围内酚红水溶液吸光度值受 pH 影响较大。随后测定了一系列浓度的 Na_2CO_3 溶液在不同 pH 下吸光度值的变化, 结果如图 3 所示。由图 3 可知: 随着 pH 值增加, 吸光度值变化随 c_T 变化越来越小; 当 pH 大于 10 时, 溶液中的碳酸盐均以 CO_3^{2-} 形式存在, 此时溶液吸光度值基本不随 c_T 变化而变化。实验通过缓冲溶液控制样品溶液的 pH , 使溶液中的碳酸盐均以 HCO_3^- 的形式存在。根据溶液 pH 与 CO_3^{2-} , HCO_3^- 分布关系, 选择了 tris 缓冲溶液、硼砂盐酸缓冲溶液和磷酸盐缓冲溶液。通过对比缓冲溶液稳定性 (图 4), 综合考虑盐卤体系背景, 最终选定硼砂-盐酸缓冲溶液。随后测定在硼砂-盐酸缓冲溶液中, 酚红- c_T 体系 pH 在 $7.0 \sim 10.5$ 范围内的吸光度与 pH 的变化关系 (如图 5), 在 pH 范围 $8.3 \sim 8.5$ 内, 吸光度值变化较小, 据此选择适宜

表 1 pH 对酚红吸光度的影响

Table 1 Effect of pH on absorbance of phenol red

pH	吸光度	pH	吸光度
2.15	-0.004 6	8.95	1.085 2
3.61	-0.065 5	10.00	1.131 4
7.61	0.025 3	11.91	1.131 9
8.12	0.146 7		

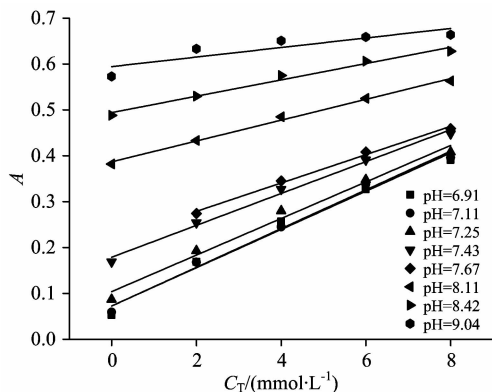


图 3 pH 对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of pH on absorbance at serial

pH 为 8.4。

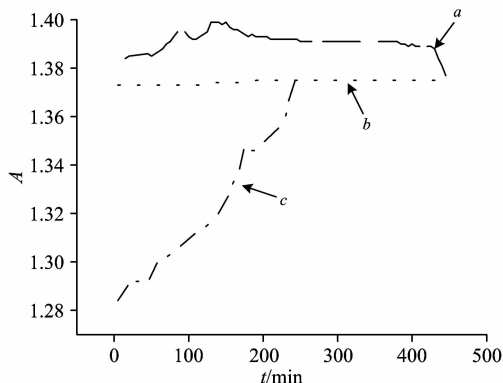


图 4 缓冲溶液的稳定性

a : Tris 缓冲: $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 混合溶液; b : 硼砂-盐酸缓冲: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 HCl 混合溶液; c : PB 缓冲: Na_2HPO_4 和 KH_2PO_4 混合溶液

Fig. 4 Effect of time on buffer

a : Tris buffer: mixed solution of $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; b : Borax-hydrochloric acid buffer: mixed solution of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and HCl ; c : PB buffer: mixed solution of Na_2HPO_4 and KH_2PO_4

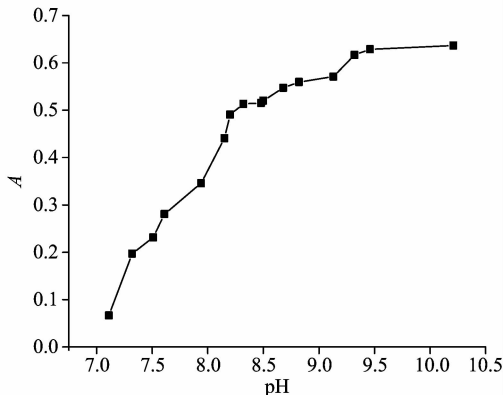


图 5 pH 对同一浓度吸光度的影响

Fig. 5 Effect of pH on the absorbance at same

2.4 温度的影响

在硼砂-盐酸缓冲体系下测定不同温度下 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 基准 Na_2CO_3 溶液在 558 nm 处吸光度值, 结果如图 6 所示。在 $0 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 吸光度随温度升高会有所降低, 但其影响并不大, 因此选择室温即可。

2.5 线性范围及检出限

在硼砂-盐酸缓冲体系下测定 $0 \sim 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的一系列基准 Na_2CO_3 溶液的吸光度, 并绘制曲线 (图 7)。实验表明 c_T 含量在 $0 \sim 10 \text{ mmol}$ 范围内溶液吸光度与浓度呈良好线性关系, 线性拟合方程为 $A = 4.85c_T + 0.2713$, $R^2 = 0.9998$, 平均摩尔吸光系数 $\epsilon = 144 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

为确定检出限, 连续 20 次测定空白溶液的吸光度, 得出吸光度的标准偏差 $d = 4.1 \times 10^{-4}$, 根据 iupac 推荐的检出限公式 $DL = 3d/k$ (k 为标准曲线的斜率), 计算出该方法检出限为 $2.53 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.6 共存离子的影响

除 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 外, 卤水中一般含有较高浓度的

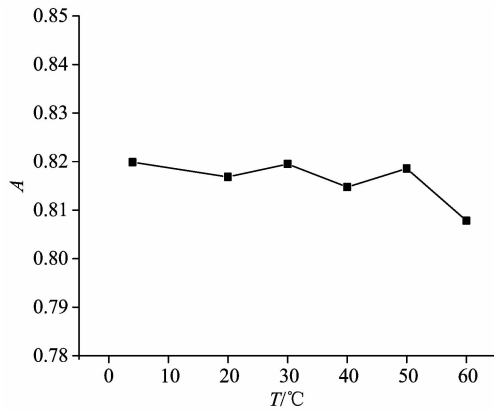


图 6 温度对吸光度的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the absorbance

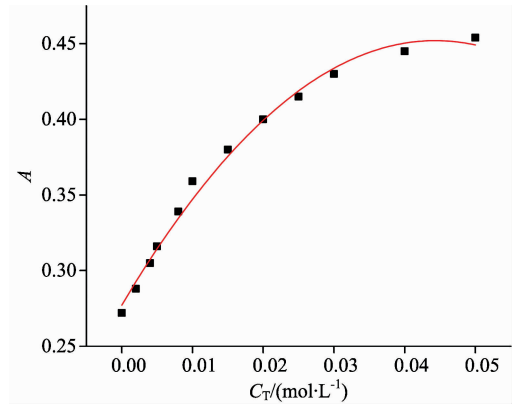


图 7 线性范围

Fig. 7 Linear range

Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , B_2O_3 和 Cl^- 等。由于 $MgCO_3$, $CaCO_3$ 溶解度很小 ($K_{sp} \leq 4 \times 10^{-8}$), 故不考虑其影响, 按照实验方法测定其余物质对分光光度法测定 Na_2CO_3 的影响(结果如表 1 所示)。当相对误差 $\leq 10\%$ 时, 允许以下物质存在的最大浓度为(单位 $mmol \cdot L^{-1}$): $NaCl(180)$, $Na_2SO_4(120)$, $KCl(45)$, $Na_2B_4O_7(7)$ 。

2.7 样品测定及回收试验

将 Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ 和 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 按不同比例

混合, 混样编号为 Y1—Y3, 通过分光光度法测定总碳浓度 c_T , 盐酸滴定测定总碱浓度 A_T , 甘露醇法测定总硼浓度 $c(B_2O_3)$, 并按照式(3)计算出 CO_3^{2-} 含量, 将所得结果与理论值对比(如表 3 所示)。其相对误差分别为 -1.67% , -1.85% , -1.95% , 小于文献[7, 12]报道; 同时以 Y1 的稀释样(稀释倍数为 15)进行了加标回收率实验(如表 4 所示), 回收率在 $97.15\% \sim 103.96\%$ 间。

表 2 卤水中常见共存离子的影响

Table 2 Effect of common ions in brine

共存离子	加入形式	加入量 $/(mmol \cdot L^{-1})$	CO_3^{2-} 加入量 $/(mmol \cdot L^{-1})$	CO_3^{2-} 测定量 $/(mmol \cdot L^{-1})$	相对误差 $\%$
Cl^-	NaCl	180	4.0	3.8	4.88
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	120	4.0	4.2	7.09
B_2O_3	$Na_2B_4O_7$	7	6.0	6.3	6.06
K^+	KCl	45	6.0	5.6	-6.76

表 3 混合样品测定结果

Table 3 Analytical results of synthetic samples

样品编号	c_T 测定值 $/(mol \cdot L^{-1})$	A_T 测定值 $/(mol \cdot L^{-1})$	$c(B_2O_3)$ 测定值 $/(mol \cdot L^{-1})$	CO_3^{2-} 计算值 $/(mol \cdot L^{-1})$	CO_3^{2-} 实际值 $/(mol \cdot L^{-1})$	相对误差/ $\%$
Y1	0.040 6	0.160 6	0.100 8	0.019 3	0.020 2	-1.67
Y2	0.014 8	0.183 2	0.158 3	0.010 1	0.010 2	-1.85
Y3	0.032 9	0.400 8	0.309 0	0.058 8	0.060 1	-1.95

表 4 加标回收率测定结果

Table 4 The recovery of standard addition

样品编号	c_T $/(mmol \cdot L^{-1})$	加标量 $/(mmol \cdot L^{-1})$	加标回收率/ $\%$
Y1-1	2.42	1.50	103.96
		3.00	97.15
		6.01	99.03

2.8 显著性检验

取浓度为 $0.01996 mol \cdot L^{-1}$ 基准 Na_2CO_3 溶液分别采

用紫外可见分光光度法分别测定其中 CO_3^{2-} 含量, 为检查分析数据是否存在较大系统误差, 因此对试样进行了 t 检验和 F 检验(如表 5 所示)。当置信度为 99% , 测定次数为 4 次, $t_{0.01, 4} = 4.60$, 根据实验结果计算得 $t = 3.59 < t_{0.01, 4}$, 即采用新方法后没有引起明显的系统误差。将本实验的方法与滴定分析法相对比, 进行 F 检验, $f_{大} = f_{小} = 3$, $F_{标} = 9.28$, $F = 2.408 < F_{标}$, 有 95% 把握认为分光光度法与滴定法的精密度不存在统计学上的显著差异。

表 5 显著性检验结果
Table 5 Results of significance testing

真值	分光光度 法测定值 /(mol · L ⁻¹)	S _{分光光度}	滴定法 测定值 /(mol · L ⁻¹)	S _{滴定}
0.019 96	0.020 54	0.000 39	0.019 96	0.000 06
	0.020 54		0.019 96	
	0.020 51		0.020 04	
	0.020 47		0.019 88	

3 结 论

在原有理论和实验基础上,建立了分光光度-滴定分析

联用方法,分别采用甘露醇滴定法测定分析体系中总硼浓度 $c(\text{B}_2\text{O}_3)$ 、酸碱滴定法确定被测体系总碱度浓度 A_T 、分光光度法测定被测体系中总碳浓度 c_T ;再通过计算分别得到 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的准确浓度。本方法以酚红为显色剂,通过优化测定波长、缓冲溶液、pH、温度等测试条件建立了分光光度法测定含硼盐卤体系 c_T 的方法。将分光光度法与化学滴定法对比,两种方法间不存在显著性差异;含硼样品中 CO_3^{2-} 的浓度用分光光度-滴定分析联用方法测定结果与理论值对比,二者相对误差在 $-1.67\% \sim 1.95\%$ 间。本方法简便易行,能够分别准确测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 含量,测定结果精密密度好、准确度高,为含硼盐卤体系中体系 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 含量的准确测定提供了一种新的方法,对于盐湖卤水的基础研究和实际应用具有重要意义。

References

- [1] Liat Birnhack, Sara Sabach, Ori Lahav. *Talanta*, 2012, 100: 12.
- [2] Sun Hao, Wu Shubiao, Dong Renjie. *Chemical Engineering & Technology*, 2016, 39(4): 599.
- [3] Chen Yimin, Zhang Liang, Xu Changgan. *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 1282.
- [4] Hansen T, Gardeler B. Mattheissen. *Biogeosciences*, 2013, 10(10): 6601.
- [5] Muhammad Saleem, Nam Gyu, ChoiKi Hwan Lee. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 95(7): 592.
- [6] LI Xiao-li, AN Shu-qing, XU Tie-min, et al(李小莉, 安树清, 徐铁民, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(6): 1741.
- [7] ZHAN Nan, HUANG Yi, RAO Zhu, et al(战楠, 黄毅, 饶竹, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2016, 44(3): 355.
- [8] ZHANG Jun(张俊). *Inner Mongoliamedicine(内蒙古中医药)*, 2010, (5): 17.
- [9] YU Ling-yun, LU Yan-qing, AN Sheng-bo(俞凌云, 卢艳青, 安胜波). *West Leather(西部皮革)*, 2010, 32(19): 48.
- [10] Analysis Room of Qinghai Salt Lake institute, Chinese Academy of Science(中国科学院青海盐湖研究所分析室). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1988.
- [11] Mike D DeGrandpre, Reggie S Spaulding, Jenny O Newton. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(12): 830.
- [12] Sun Nana, Yan Bing. *Dyes and Pigments*, 2017, 142: 1.

Optimization of Determination of CO_3^{2-} and HCO_3^- in Boron-Containing Brine

CHEN Jing^{1,2,4}, PENG Jiao-yu^{1,2}, BIAN Shao-ju^{1,3}, GAO Dan-dan^{1,3}, DONG Ya-ping^{1,2*}, LI Wu^{1,3}

1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China
2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining 810008, China
3. Key Laboratory of Salt Lake Geology and Environment of Qinghai Province, Xining 810008, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Basing the titration to analyze the total boron, total alkalinity and made references to the determination of serum bicarbonate, we have developed a new method by combining UV spectrophotometry and titration to determine CO_3^{2-} and HCO_3^- values accurately in boron-containing brine. The effects of spectrophotometric reaction were studied by analyzing the wavelength, the dosage of chromogenic reagent, temperature and pH, choosing phenol red as chromogenic reagent. The further research was studied by analyzing the linearity between the absorbance and the concentration, the detection limitation, the recovery rate and so on. The results showed that the maximum absorbance peak is at 558 nm. There was a good linear relationship in the ranges of 0

$\sim 10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, correlation coefficient $R^2 = 0.9998$. The detection limitation is $2.53 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. The recoveries ranges from 97.75% to 101.76%. The relative standard deviation (RSD) is in the range of $-1.67\% \sim -1.95\%$. The dosage of chromogenic reagent was 1.0 mL. The room temperature was suitable and pH is 8.4. The proposed method is of high accuracy and precision. This method optimized the determination of CO_3^{2-} and HCO_3^- in boron-containing brine. The new method provides a new idea and experimental method for the basic research and practical application of brine, has potential to be applied in fundamental research and process development of brine.

Keywords Spectrophotometry; Titration; Carbonate; Bicarbonate

(Received Aug. 7, 2017; accepted Dec. 24, 2017)

* Corresponding author