

文章编号:1004-5929(2011)02-0146-08

Na₂SO₃ 溶液的拉曼光谱研究和保存

陈娟^{1,2}, 李和平¹, 高荣^{1,2}, 王燕^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 使用抗坏血酸(VC)代替甲醛作为保护剂, 通过拉曼光谱仪测试 SO₃²⁻、SO₄²⁻ 的拉曼峰的转变过程来观察 Na₂SO₃ 溶液变质情况, 测试简单, 快速。实验表明, Na₂SO₃ 溶于煮沸冷却后的蒸馏水, 以 VC 作为保护剂, 当浓度为 0.5 mol/L 时, 可以持续暴露在空气中保存 12 h 以内不变质; 当通入 N₂ 或煮沸冷却后的蒸馏水或添加 5% VC 5 mL 的蒸馏水, 分别来配制 0.5 mol/L 的 Na₂SO₃ 溶液时, 间断取出测试, 使 Na₂SO₃ 溶液的稳定性从 1 天分别提高到 3、4、5 天。

关键词: Na₂SO₃; 拉曼; 变质; 保存

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A

Raman Spectroscopy Study and Preservation of Na₂SO₃ Solution

CHEN Juan^{1,2}, LI He-ping^{1*}, GAO Rong^{1,2}, WANG Yan^{1,2}

(1. *Institute of geochemistry, Chinese academy of sciences, Guiyang 550002, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: Adding VC(ascorbic acid/vitamin C) as a protective agent instead of formaldehyde, we have used Laser Raman spectroscopy to experiment on the Raman shift transformation from SO₃²⁻ to SO₄²⁻ and then to observe the chemometamorphism of Na₂SO₃ solution, which is a simple and fast method. The result showed that: provided that continuous exposure to the air, prepared 0.5mol/L Na₂SO₃ (aq) use distilled water with boiling and cooling, whereafter adding VC as a protective agent, which can preserve not less than 12h against transformation; provided that acquirement from volumetric flask discontinuously, prepared 0.5mol/L Na₂SO₃ (aq) separately use distilled water with N₂, with boiling and cooling, with adding 5% VC 5mL, all of which can preserve from 1 day to 3/4/5 days against transformation.

Key words: Na₂SO₃; Raman; chemometamorphism; preservation

1 引言

亚硫酸钠(Na₂SO₃)粉末在密闭试剂瓶中较

稳定, 可以稳定保存 12 个月^[1]。但是其溶液还原性很强, 经常用来做化学除氧剂^[2]。SO₃²⁻ 也是硫化物与水流体反应的中间产物, 存在于海水

收稿日期: 2011-03-08; 修改稿日期: 2011-04-19

基金项目: 中国科学院大型设备研制项目(YZ200720)

作者简介: 陈娟(1984-), 女, 湖北黄石人, 博士研究生在读, 从事高温高压实验地球化学的研究。E-mail: chenjuan504@mails.gyig.ac.cn

通讯作者: 李和平。E-mail: liheping@vip.gyig.ac.cn

中会对海洋生物产生毒害^[1]。对于 Na₂SO₃ 溶液的配制和保存,一般是加甲醛为保护剂,以此降低它的变质速率,从而得以保存较长时间。然而甲醛溶液对皮肤有刺激和致敏作用,容易中毒。刘国来^[3]通过 KMnO₄ 滴定法测试表明 Na₂SO₃ 溶液保存在无色容量瓶中,放置 14h 才完全变质。本文以 VC 代替甲醛作为保护剂,使用拉曼光谱测试 SO₃²⁻、SO₄²⁻ 的拉曼峰的转变过程来观察变质情况。

SO₃²⁻ 在空气中极易被氧化形成 SO₄²⁻:
 $2\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, 这就是 SO₃²⁻ 变质的原因。对于 SO₃²⁻(aq) 的拉曼峰^[4]和 SO₄²⁻(aq) 的拉曼峰^[5,6]已有报道,SO₃²⁻(aq) 的拉曼特征峰位于 967cm⁻¹ 附近,归属于 ν_s(SO₃) 对称伸缩振动;SO₄²⁻(aq) 的拉曼特征峰位于 978~981 cm⁻¹, 归属于 ν_s(SO₄) 对称伸缩振动。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Renishaw inVia plus (英国 Renishaw 公司), 无水 Na₂SO₃ (分析纯, 天津市光复科技发展有限公司), 抗坏血酸 VC (分析纯, 天津市石英钟厂霸州市化工分厂), N₂ (99.99%, 贵阳申建公司), 蒸馏水

2.2 仪器参数

拉曼光谱仪 物镜镜头: Olympus SLMPlan 20*/0.25; 激光器: 514.5 nm; 激光功率: 160 mW 或 80 mW; 曝光时间 10 s; 光谱分辨率 1~2 cm⁻¹, 光栅 1800 gr/mm。

2.3 Na₂SO₃ 溶液的配制

称取无水 Na₂SO₃ 粉末若干份, 分别按以下方法来配制溶液:

①未做处理的蒸馏水; ②通 N₂ 15 min 未煮过的蒸馏水; ③煮沸 1 min 冷却后的蒸馏水; ④煮沸的蒸馏水冷却后溶解, 加入 5% VC 1 mL 或 2 mL 或 5 mL, 最后定容。

3 结果与讨论

按照 2.3 的 4 种方法来配制 Na₂SO₃ 溶液,

每一种方法进行两类测试。第一类: 从容量瓶中取出溶液约 2~5 mL 于表面皿中并盖上盖子(小表面皿), 测试暴露在空气中的表面皿溶液的拉曼峰随着时间的变化, 即不更换表面皿溶液(同一溶液的不同时间测试); 第二类: 从容量瓶中取出溶液约 2~5 mL 于表面皿中并盖上盖子, 测试密封在容量瓶溶液的拉曼峰随着时间的变化, 即每一次测试都更换表面皿内的溶液(间断取出容量瓶溶液的不同时间测试)。为了在以下图中描述方便, 称前者为表面皿溶液(watch glass solution), 后者为容量瓶溶液(volumetric flask solutions)。其中表面皿溶液实验以 15 min 或 20 min 时间间隔来测试, 拉曼峰没有变化的谱图已略去; 容量瓶溶液以 1 天为时间间隔, 同样也略去没有变化的拉曼谱图。

3.1 未做处理的蒸馏水对配制 0.5 M Na₂SO₃ 溶液的稳定性影响

由图 1 和图 2 可知, 使用未处理过的蒸馏水配制的 Na₂SO₃ 溶液: 表面皿中, 15 min 就开始分峰(双峰 962 cm⁻¹, 978 cm⁻¹), 60 min 基本氧化成 SO₄²⁻(980 cm⁻¹), 氧化反应很迅速; 而容量瓶中, 第 1 天开始变质, 第 4 天分峰(964 cm⁻¹, 978 cm⁻¹), 第 13 天仍然含有少量 SO₃²⁻, 存在拖尾。这表明不做任何处理的蒸馏水来配制 Na₂SO₃ 溶液, 不论是暴露在空气中还是密封在容量瓶中, 都只能现配马上用, 而且动作要迅速。

3.2 通 N₂ 的蒸馏水对配制 0.5 M Na₂SO₃ 溶液的稳定性影响

由图 3 可知, 通 N₂ 的蒸馏水配置的 Na₂SO₃ 溶液: 表面皿中, 45 min 才开始分峰(双峰 963 cm⁻¹, 980 cm⁻¹), 107~145 min 基本氧化成 SO₄²⁻(980 cm⁻¹); 图 4 容量瓶中, 第 3 天才开始分峰(965 cm⁻¹, 979 cm⁻¹), 第 10 天基本转化成 SO₄²⁻。由 3.1 和 3.2 系列比较可知, N₂ 进入溶液溶解了一部分, 占据了一部分分压, 具有一定的密封作用, 减缓了氧化反应速率。

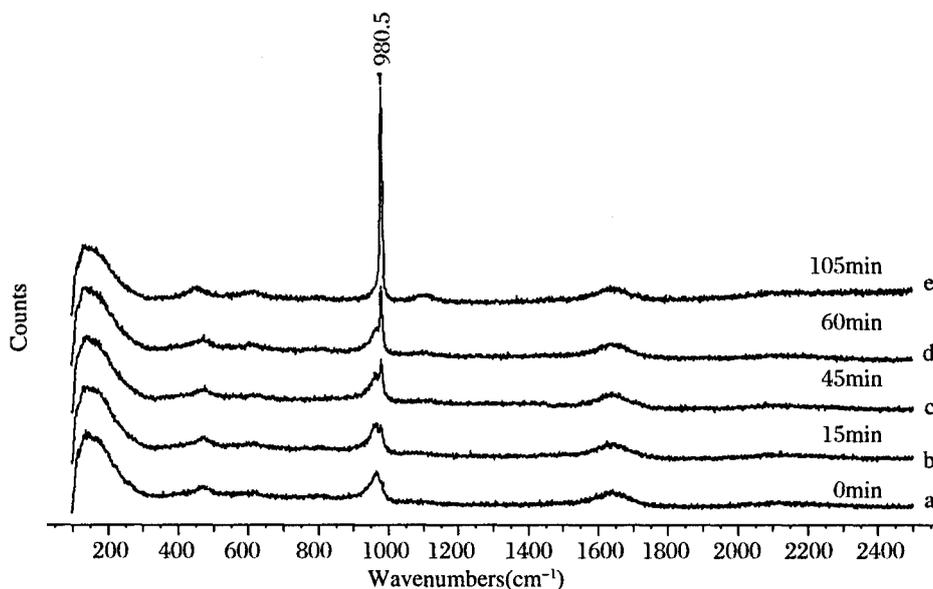


Fig. 1 Watch glass solution; 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water without N_2 and boiling (where it represents Raman spectra in standing time; a. 0 min; b. 15 min; c. 45 min; d. 60 min; e. 105 min)

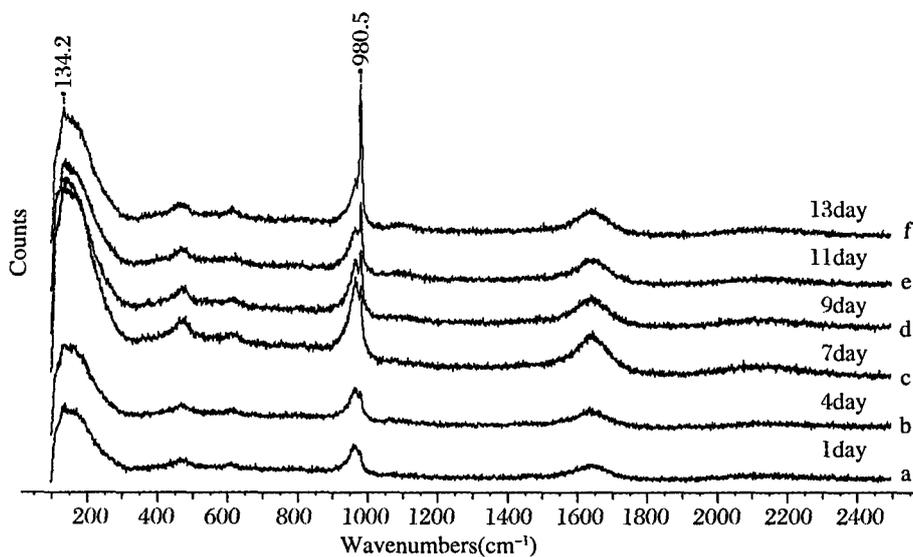


Fig. 2 Volumetric flask solutions; 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water without N_2 and boiling (where it represents Raman spectra in standing time; a. 1 day; b. 4 day; c. 7 day; d. 9 day; e. 11 day; f. 13 day)

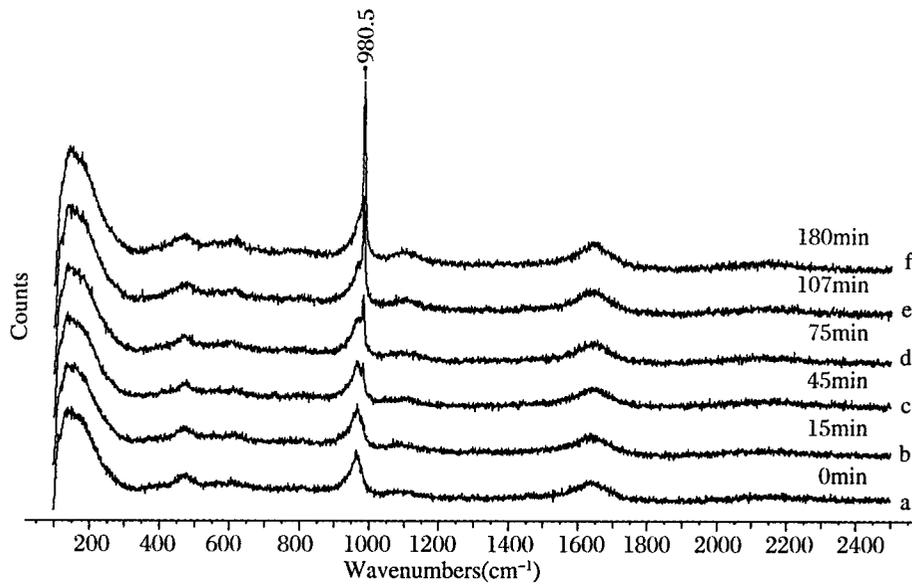


Fig. 3 Watch glass solution: 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water with N_2 (where it represents Raman spectra in standing time: a. 0 min; b. 15 min; c. 45 min; d. 75 min; e. 107 min; f. 180 min)

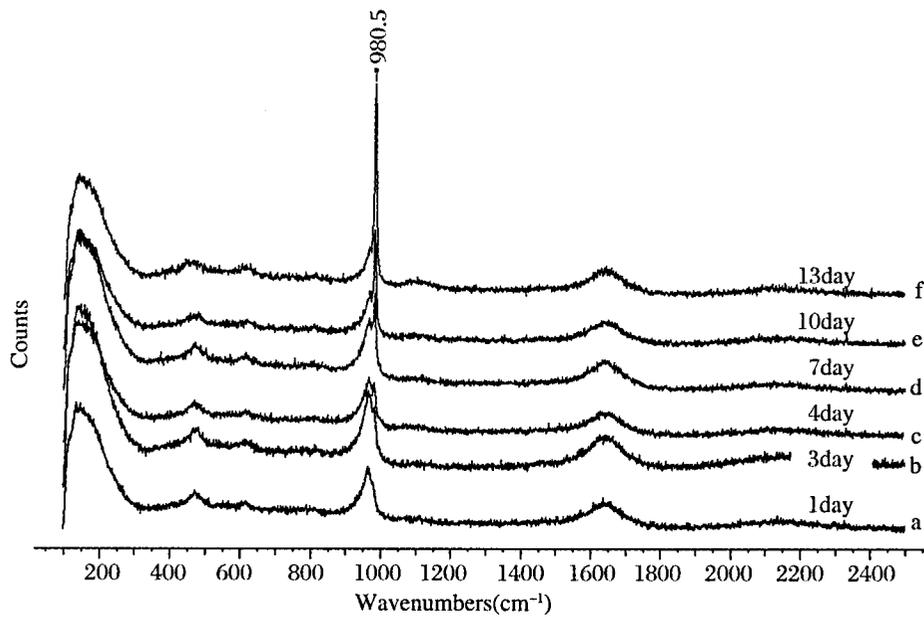


Fig. 4 Volumetric flask solutions: 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water with N_2 (where it represents Raman spectra in standing time: a. 1 day; b. 3 day; c. 4 day; d. 7 day; e. 10 day; f. 13 day)

3.3 蒸馏水煮沸 1 min 冷却后对配制 0.5 M Na_2SO_3 溶液的稳定性影响

由图 5 可知,煮沸 1 min 冷却后的蒸馏水来配制 Na_2SO_3 溶液:表面皿中,60 min 后 SO_3^{2-} 才明显转化(双峰 963 cm^{-1} , 980 cm^{-1}),120~

160 min 完全氧化成 SO_4^{2-} (980 cm^{-1}),这说明煮沸的蒸馏水赶走了大部分的氧气,起到了减缓氧化反应的作用;由图 6 可知,间隔时间取出容量瓶的溶液,第 4 天开始变化,第 7 天开始清晰分峰(964 cm^{-1} , 978 cm^{-1}),第 13 天基本转化成 SO_4^{2-} 离子,存在拖尾。

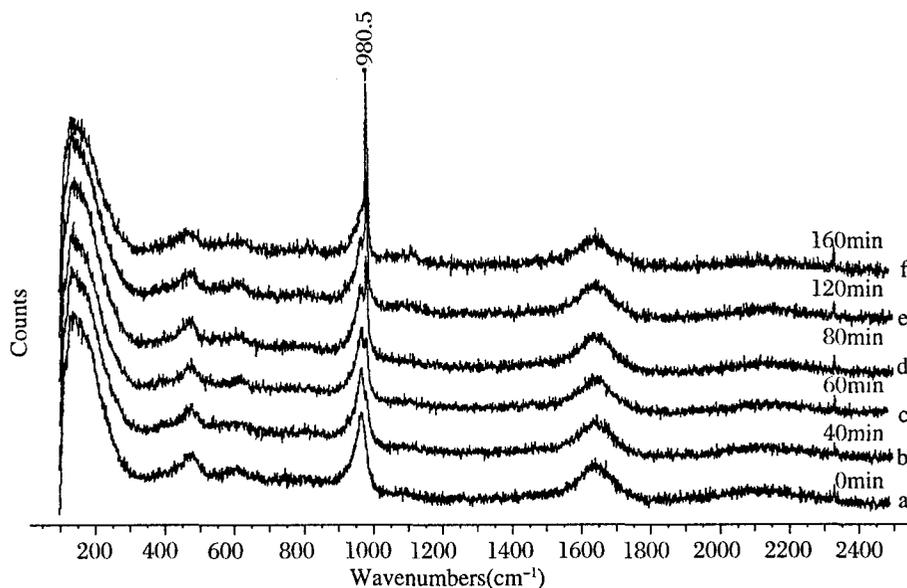


Fig. 5 Watch glass solution: 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water with boiling 1 min (where it represents Raman spectra in standing time: a. 0 min; b. 40 min; c. 60 min; d. 80 min; e. 120 min; f. 160 min)

3.4 煮沸 1 min 冷却后的蒸馏水添加 5% VC 1 mL 或 5 mL 对配制 0.5 M Na_2SO_3 溶液的稳定性影响

由图 7 可知,煮沸 1 min 冷却后的蒸馏水、添加 5% VC 1 mL 来配置 Na_2SO_3 溶液,持续暴露在空气中,12 h 以内都没有变质(单峰 963.9 cm^{-1}),36 h 才清晰辨别双峰;图 8 中,放置在容量瓶中的溶液,第 5 天才有变化,第 8 天才明显分峰。由此说明,添加还原剂 5% VC 1 mL,不会干扰拉曼信号,同时夺走了溶液和溶液上方空气中全部的 O_2 ,大大削弱了 SO_3^{2-} 的还原能力。

3.5 在现有激光拉曼条件下, Na_2SO_3 溶液的拉曼信号检测限

实验条件:80 mW, 2 mL 5% VC 作为保护剂,配制 0.5 M,依次稀释成 0.1 M, 0.05 M, 0.02 M 的 Na_2SO_3 溶液。

图 9 表明:拉曼的检测限很低,0.05 M 是 Na_2SO_3 溶液的检测限,不适合微量检测,这和陈勇^[5]等测试的 Na_2SO_4 结果类似。要提高该溶液的检测限,可以考虑其他手段^[7]如加入内标、FT - Raman、表面增强拉曼等,这有待于进一步研究。

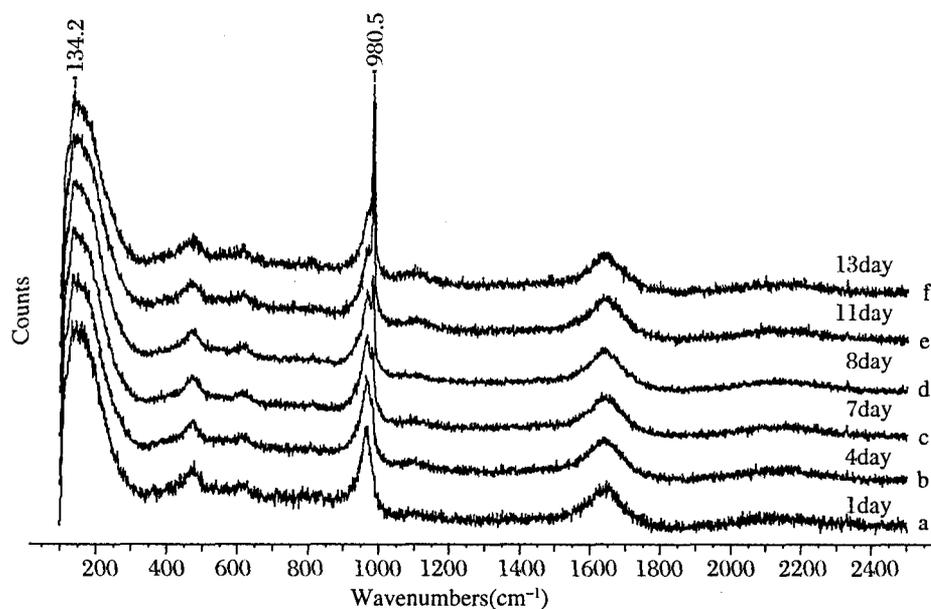


Fig. 6 Volumetric flask solutions: 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water with boiling and then cooling (where it represents Raman spectra in standing time: a. 1 day; b. 4 day; c. 7 day; d. 8 day; e. 11 day; f. 13 day)

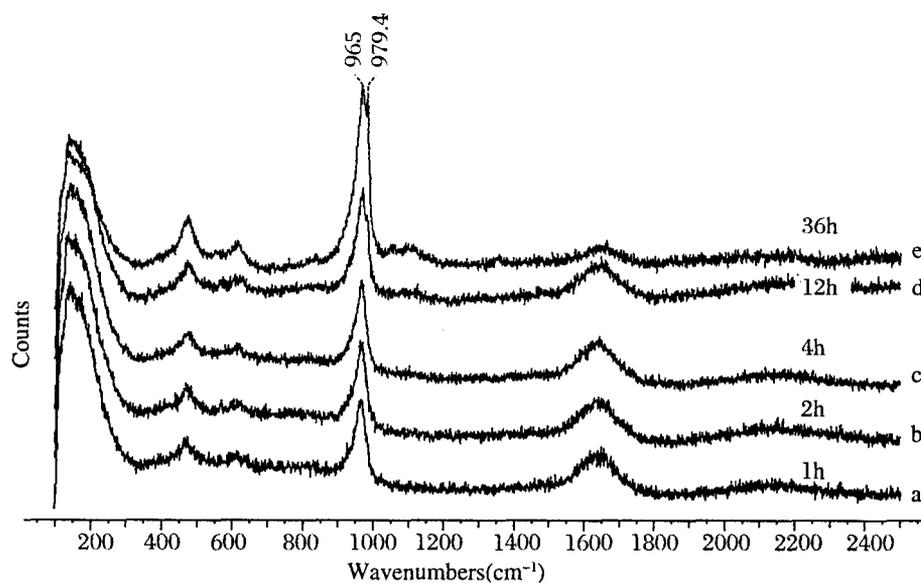


Fig. 7 Watch glass solution: 0.5M prepared Na_2SO_3 (aq) use distilled water with boiling 1 min and 5% VC 1 mL (where it represents: Raman spectra in standing time: a. 1 h; b. 2 h; c. 4 h; d. 12 h; e. 36 h)

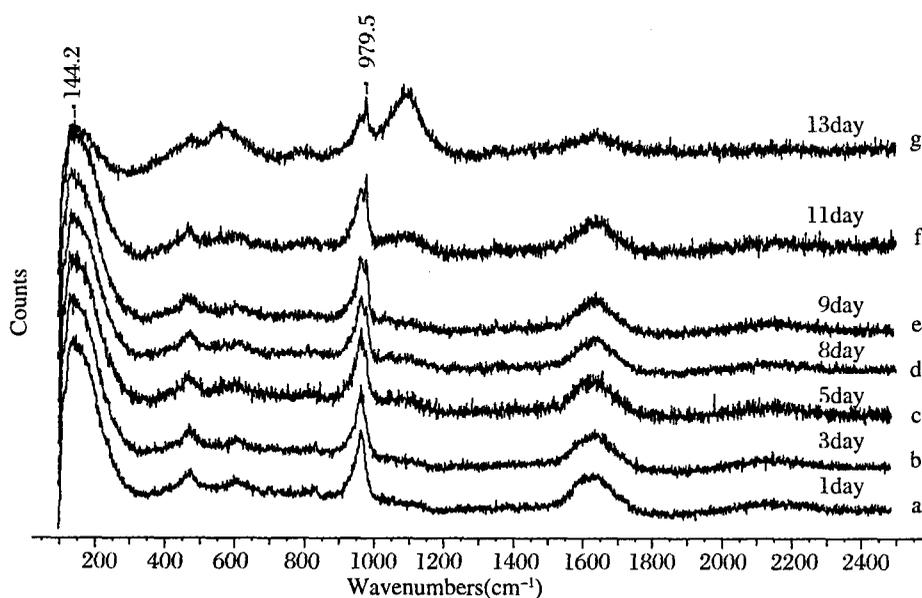


Fig. 8 Volumetric flask solutions: 0.5 M prepared $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ use distilled water with boiling 1 min and 5% VC 5 mL (where it represents Raman spectra in standing time: a. 1 day; b. 3 day; c. 5 day; d. 8 day; e. 9 day; f. 11 day; g. 13 day)

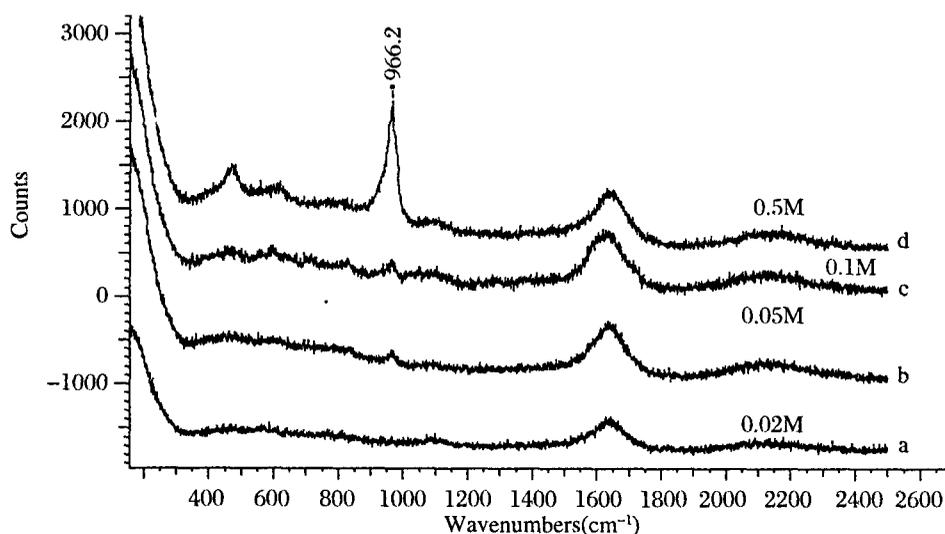


Fig. 9 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ from down to top: a. 0.02 M; b. 0.05 M; c. 0.1 M; d. 0.5 M

综上所述:当溶液持续暴露在空气中,通过通入 N_2 或者煮沸冷却后的蒸馏水来配制 Na_2SO_3 溶液,氧化反应均得到了不同程度的抑制(从 15 min 延迟到 30~45 min),而添加 5% VC 1 mL 极大的提高了 Na_2SO_3 溶液的稳定性(12 h);当间断取出密封在容量瓶的溶液,通入 N_2 或者煮沸冷却后的蒸馏水或者添加 5% VC 5 mL,分别把 Na_2SO_3 溶液的稳定性从 1 day 提高到 3/4/5

day。因此,添加 VC 作为保护剂,对于提高 Na_2SO_3 溶液的使用寿命,是一种行之有效的方法。

4 结论

本文建立了 Na_2SO_3 溶液的配制和保存的一种新方法:即使用煮沸冷却后的蒸馏水,添加 1 mL 5% VC(抗坏血酸)作为保护剂,不仅无信

号干扰,而且使 Na₂SO₃ 溶液的使用寿命从 15 min 延续至 12 h,极大提高了持续暴露在空气中 Na₂SO₃ 溶液的稳定性,这对于日后使用 Na₂SO₃ 溶液具有一定的指导意义。本文的不足之处在于,拉曼信号的检测限低,难以检测浓度低于 0.05M 的溶液,需要结合或使用其他手段。另外,对于复杂的体系,比如 pH 值、盐度等的影响有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 尹丽倩. 离子色谱法测定烟气脱硫海水中的亚硫酸根离子[J]. 色谱, 2009, 27(06): 825-828 (YIN Liqian. Determination of sulfite in flue gas desulfurization with seawater by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2009, 27(06): 825-828)
- [2] 邵忠宝, 赵敬棋. 催化 Na₂SO₃ 除氧的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(1): 49-51 (SHAO Zhongbao, ZHAO Jingqi. Influence of catalysts on deoxidation of Na₂SO₃[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(1): 49-51)
- [3] 刘国来. 亚硫酸钠溶液的保存[J]. 天津轻工业学院学报, 1997, (01)(LIU Guolai. The preservation of sodium sulfite solution[J]. Journal of Tianjin College of Light Industry, 1997, (01))
- [4] Emiliania Damian Risberg. Sulfur X-ray absorption and vibrational spectroscopic study of sulfur dioxide, sulfite, and sulfonate solutions and of the substituted sulfonate ions X₃CSO₃ - (X = H, Cl, F) [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(20): 8332-8348.
- [5] 陈勇, 周瑶琪, 章大港. 几种盐水溶液拉曼工作曲线的绘制[J]. 光散射学报, 2003, 14(4): 216-223 (CHEN Yong, ZHOU Yaoqi, ZHANG Dagan. Trying to determine the salinity of Hydrous liquid by laser Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2003, 14(4): 216-223)
- [6] 叶美芳, 王志海, 唐南安. 盐水溶液中常见阴离子团的激光拉曼光谱定量分析研究[J]. 西北地质, 2009, 42(3): 120-126 (YE Meifang, WANG Zhihai, TANG Nan'an. Quantitative analysis of several common anions in salt solutions using laser Raman spectrometer[J]. Northwestern Geology, 2009, 42(3): 120-126)
- [7] 胡继明, 胡军. 拉曼光谱在分析化学中的某些应用进展[J]. 光散射学报, 1998, 10(3-4): 141-144 (Hu Jiming, Hu Jun. Advances on analytical applications of Raman spectroscopy[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 1998, 10(3-4): 141-144)