

0613.51

二氧化硫溶于水及酸性溶液的化学状态研究

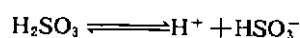
李维华* 段玉然[✓] 李淑玲

(地矿部岩矿测试技术研究所, 北京 100037)

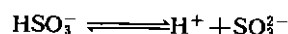
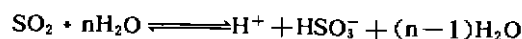
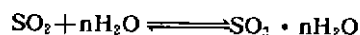
采用拉曼光谱技术, 对 SO_2 溶于水及酸性溶液的化学状态进行了研究。测定出 SO_2 的特征拉曼光谱 (1147 cm^{-1}), 表明 SO_2 是以 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式存在于水和酸性溶液里。

关键词: 二氧化硫 拉曼光谱 化学状态 水溶液

二氧化硫溶于水, 溶液呈酸性。一般认为生成亚硫酸^[1~4], 按下式离解:



有人指出^[5,6], SO_2 的水溶液中并不存在或只存在极少量的亚硫酸, SO_2 在水溶液中的状态基本上是 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。因此, SO_2 在水溶液中离解可表示如下:



我们用拉曼光谱技术研究 SO_2 的水溶液, 检测出 SO_2 的特征拉曼光谱, 证明其确实呈 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。又测定了 SO_2 溶于盐酸溶液的状态, 也得到 SO_2 的特征拉曼光谱, 说明 SO_2 在酸性溶液中也以 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。

1 实验部分

1.1 SO_2 水溶液及酸性溶液的制备

根据反应: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$

制取 SO_2 。

在石英毛细管里加入 6 mol/L (浓度的) HCl 和固体 Na_2SO_3 。熔融封口前, 两者不接触。封口后, 使 HCl 与 Na_2SO_3 混合, 发生反应, 生成 SO_2 。

1.1.1 按照反应式, 1 mol 的 Na_2SO_3 与 2 mol 的 HCl 反应, 生成 1 mol 的 SO_2 。加入摩尔比为 1:2 的 Na_2SO_3 和 HCl , 反应完全, 溶液呈中性。测定水溶液的拉曼光谱。

1.1.2 加入过量 20% 的 HCl , 反应完全后, 剩下的溶液呈酸性。测定酸性溶液的拉曼光谱。

收稿日期: 1996-11-19, 收修改稿日期: 1997-04-01。

* 通讯联系人。

第一作者: 李维华, 男, 55 岁, 研究员; 研究方向: 拉曼光谱技术在地学领域的应用研究。

1.2 仪器及测定条件

采用 RFS-100 型傅里叶变换拉曼光谱仪,布鲁克公司制造。激光器为二极管泵浦 Nd:YAG 激光器,激光波长 1.064 μm ,最大输出功率 1500 mW,测定时采用 300 mW。光谱范围 30-3500 cm^{-1} 。分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 100 次,约 2 分钟。

2 结果与讨论

2.1 测定拉曼位移的准确度和重复性

用环己烷和甲苯检验 RFS-100 型 FT-拉曼光谱仪测定样品拉曼位移的准确度。测得结果与文献^[9]值比较列于表 1。结果表明,用本仪器测得拉曼位移数值准确。

为检验仪器的稳定性和测定拉曼位移的重复性,采用 CO_2 气体标准,在半年内陆续地测定 12 次,测得 CO_2 拉曼位移 1388 cm^{-1} 的最大偏差为 $\pm 0.9 \text{ cm}^{-1}$ 。

表 1 环己烷和甲苯拉曼位移测定结果

Table 1 Determination Results of Raman Shift of Cyclohexane and Toluene

Substance		Raman shift/ cm^{-1}				
cyclohexane	determination value	802.4	1028.9	1267.1	1444.4	
	reference value	802	1029	1267	1445	
toluene	determination value	217.9	522.0	623.1	786.9	1003.8
			1030.8	1156.5	1210.8	1605.3
	reference value	217	521	623	786	1004
			1031	1156	1211	1605

2.2 测定 SO_2 水溶液的拉曼光谱,得到 SO_2 的特征光谱(1147 cm^{-1}),没有检测出 SO_3^{2-} 的拉曼光谱(496, 634, 947, 985 cm^{-1}),如图 1 所示。说明 SO_2 溶于水是以 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。

气相 SO_2 的拉曼位移为 1151 cm^{-1} ,测得水溶液里 SO_2 的拉曼位移为 1147 cm^{-1} ,而采用本仪器测定拉曼位移的最大误差小于 1 cm^{-1} ,说明由于生成水合物 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,使 SO_2 的拉曼位移向低波数移动。

2.3 测定 SO_2 溶于酸性溶液的拉曼光谱,也得到 SO_2 的特征光谱(1147 cm^{-1}),表明加压密封使 SO_2 溶于酸性溶液时, SO_2 也以水合物 $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 状态存在于酸性溶液中。

2.4 分别加入 10、20、40、60、80 mmol 的 Na_2SO_3 ,根据反应,得到相应 mmol 的 SO_2 ,计算出溶液中 SO_2 的 mol 浓度。测定出各溶液的 SO_2 拉曼光谱。以 SO_2 拉曼峰强度(峰面积)为纵坐标,以 SO_2 mol 浓度(mol/L)为横坐标作图,得一直线,表明溶液中 SO_2 的拉曼峰强度与其浓度成正比。

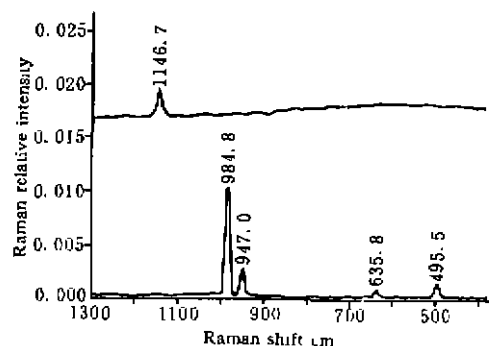


图 1 SO_2 (A) 和 Na_2SO_3 水溶液 (B) 的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra of sulfur dioxide (A) and sodium sulfite in water (B)

参 考 文 献

- [1] 孟庆珍、胡鼎文、程泉寿、孔繁荣编著,无机化学(下册),北京:北京师范大学出版社,1988,第 873 页.
- [2] 华东师范大学无机化学教研室、南京师范大学无机化学教研室编著,无机化学,上海:华东师范大学出版社,1992,第 225 页.
- [3] 武汉大学、吉林大学等校编,曹锡章、王杏乔、宋天佑修订,无机化学,第三版(下册),北京:高等教育出版社,1995,第 613 页.
- [4] 天津大学无机化学教研室编,无机化学,第三版,(下册),北京:高等教育出版社,1993,第 385 页.
- [5] [美]F. A. 科顿、[英]G. 威尔森著,北京师范大学、兰州大学、吉林大学、辽宁大学译,关实之、傅孝愿、赵继周校,高等无机化学,(上册),北京:人民教育出版社,1980,第 612 页.
- [6] 姚凤仪、郭德威、杨明德,无机化学丛书,第五卷,北京:科学出版社,1990,第 193 页.
- [7] [日]长岛弘三、佐野博敏、富田功合著,郑录、徐殿樑、邬晓初译,无机化学,北京:人民教育出版社,1981,第 171 页.
- [8] 大连理工大学无机化学教研室编,无机化学,第三版,(下册),北京:高等教育出版社,1990,第 657 页.
- [9] 郑顺旋编著,激光拉曼光谱学,上海:上海科技出版社,1985,第 59-60 页.

STUDY ON CHEMICAL STATE OF SULFUR DIOXIDE IN WATER AND ACID SOLUTION

Li Weihua* Duan Yuran Li Shuling

(*Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing 100037*)

This paper reports the study on chemical state of sulfur dioxide in water and acid solution by Raman spectroscopy. The characteristic Raman spectra (at 1147 cm^{-1}) of sulfur dioxide in the solutions have been measured. The experimental results showed that the chemical state of SO_2 existed as $\text{SO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ in water and acid solution.

Keywords: sulfur dioxide Raman spectroscopy chemical state water solution