

拉曼光谱研究 CaCl_2 和 MgCl_2 对水结构的影响*

李睿华 蒋展鹏 师绍琪 杨宏伟

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 测试了 CaCl_2 、 MgCl_2 溶液 (浓度小于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 OH 伸缩振动区域的拉曼光谱. 对所得到的拉曼光谱进行了计算机去卷积处理, 并由此计算了不同溶液中水的四面体结构的百分数. 研究表明, CaCl_2 、 MgCl_2 对水中四面体结构有破坏作用, 且 CaCl_2 的破坏作用比 MgCl_2 大. 与 ^{17}O 核磁共振结果对比与分析, 认为 CaCl_2 、 MgCl_2 虽然破坏水中的四面体结构, 但通过促进含氢键数少的水分子形成氢键, 故从总体上促进水的缔合结构.

关键词: 水, 拉曼光谱, CaCl_2 , MgCl_2 , 氢键

中图分类号: O641

水具有许多独特的性质, 这些性质都与水的微观结构有关. 水分子之间通过氢键形成大小不同的缔合水分子, 如类似于冰的四面体结构、二聚体、多聚体等等. 有关水结构的理论模型很多, 一般分为两大类, 即连续模型和混合模型. 它们虽然能解释许多水的特性, 但是都不能完全解释水的特性^[1-3].

水的缔合度除受温度的影响外, 也受溶解于水中的其它物质如各种离子等因素的影响, 它们的影响与温度对水结构的影响相似^[4].

拉曼光谱是研究水及水溶液非常有效的手段^[4]. 但是由于各种拉曼振动模式存在重叠, 对用拉曼光谱分析水的结构的变化造成了许多困难. 高斯去卷积技术对所得到的拉曼光谱进行分峰处理可以有效解决这一问题, 许多学者在这方面作了大量的工作^[5-7], 加深了人们对水及电解质溶液结构的认识. 本文利用拉曼光谱并借助分峰技术研究 CaCl_2 、 MgCl_2 对水结构的影响, 旨在从水的微观结构上认识天然水中常见的离子, 如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 等与水的结构的关系.

1 试验方法

试验所用仪器为 RM2000 显微共聚焦拉曼光谱仪. 激光的波长为 514 nm, 激光功率 100 mW, 光谱测试范围 $2\,500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 1 cm^{-1} . 样品密封在毛细管中.

所用水的电阻率为 $17.9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 溶解氧小于

5×10^{-9} ; 总有机碳小于 1×10^{-9} . CaCl_2 、 MgCl_2 为分析纯. 配制成不同浓度的溶液进行测试.

2 试验结果与分析

2.1 CaCl_2 溶液的拉曼光谱

图 1 从上到下分别是纯水和 0.001 、 0.01 、 0.1 、 0.5 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液的 O-H ($2\,500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$) 拉曼伸缩振动谱 (为了便于比较, 所有谱图均转化为同样的高度). 从中可以看出在所研究的浓度范围内, 随着 CaCl_2 浓度的升高, 波数高于 $3\,433 \text{ cm}^{-1}$ 的 O-H 伸缩振动峰基本上没有变化,

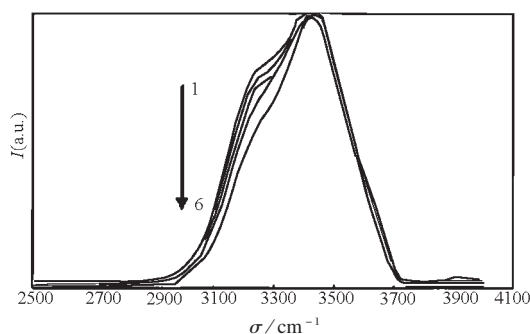


图 1 不同浓度的 CaCl_2 溶液的拉曼光谱 (转化为同样高度)

Fig. 1 Raman spectra of CaCl_2 solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)

$c(\text{CaCl}_2)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 1)0; 2)0.001; 3)0.01; 4)0.1; 5)0.5; 6)1.0. 1 and 2 overlapped

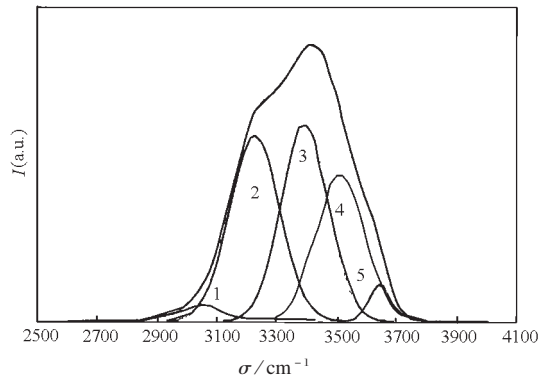


图2 高斯去卷积纯水拉曼光谱

Fig. 2 Gaussian deconvolution of Raman spectra of pure water

Peak centers of Gaussian components (cm^{-1})
1)3051; 2)3233; 3)3393; 4)3511; 5)3628

而波数低于 $3\,433\text{ cm}^{-1}$ 的 O-H 伸缩振动峰逐渐下降. 一般来说, 带氢键的 O-H 伸缩振动峰处于低波数位置, 而不带氢键的 O-H 伸缩振动峰处于高波数位置^[8]. 因此, CaCl_2 的加入对水中带氢键的结构产生了很大的影响.

为了深入了解 CaCl_2 的加入对水结构的影响, 对所得的拉曼光谱进行了计算机去卷积分峰处理. 由于水结构的复杂性和研究角度的差异, 不同的研究对组成水的伸缩振动拉曼光谱的组分及其峰中心的位置的指认各不相同^[5-6,9].

文献[6]认为可以将 O-H 伸缩振动分为 5 个组分, 其中心频率分别为 $3\,051$ 、 $3\,233$ 、 $3\,393$ 、 $3\,511$ 、 $3\,628\text{ cm}^{-1}$. 不同的组分由含不同氢键数的水的 O-H 伸缩振动引起, 它们的强度随温度升高而发生变化. 并进一步确认前三个低频组分是由带 4 个氢键的水的 O-H 引起的^[6].

图 2 是对纯水的拉曼光谱进行分峰处理的结

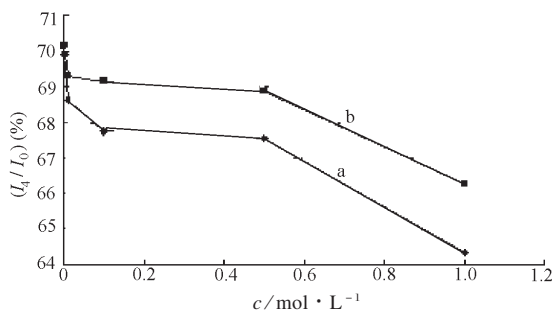
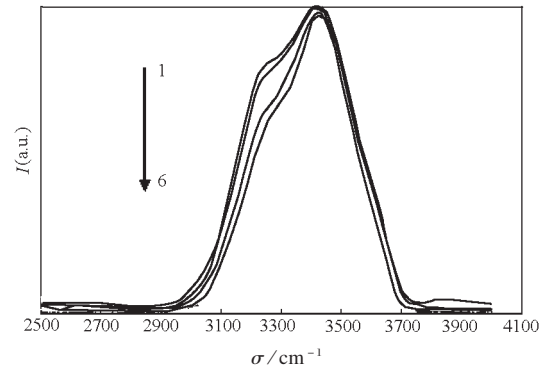


图3 I_4/I_0 与 CaCl_2 (a) 和 MgCl_2 (b) 溶液浓度的关系
Fig. 3 Relation between I_4/I_0 and concentrations of CaCl_2 (a) and MgCl_2 (b)

图4 不同浓度的 MgCl_2 溶液的拉曼光谱(转化为同样高度)Fig. 4 Raman spectra of MgCl_2 solutions with various concentrations (normalized to the same peak height)

$c(\text{MgCl}_2)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 1)0; 2)0.001; 3)0.01; 4)0.1; 5)0.5; 6)1.0; 1 and 2 overlapped

果. $3\,051$ 、 $3\,233$ 、 $3\,393\text{ cm}^{-1}$ 三个组分的峰积分之和 (I_4) 占拉曼光谱峰总积分 (I_0) 的百分数与水中带 4 个氢键的水的浓度有关.

对 0.001 、 0.01 、 0.1 、 0.5 和 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液的拉曼光谱也进行同样的分峰处理, 并计算 I_4/I_0 值. 不同 CaCl_2 浓度与其 I_4/I_0 值的关系表示在图 3 中. 从中可以看出随着 CaCl_2 浓度的升高, 水中带 4 个氢键的水减少, 水的四面体结构受到破坏. 因此更确切地说, CaCl_2 使水中四面体结构受到破坏.

2.2 MgCl_2 溶液的拉曼光谱

图 4 从上到下分别为纯水和 0.001 、 0.01 、 0.1 、 0.5 、 $1.0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液的 O-H 拉曼伸缩振动谱 ($2\,500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$), 它们都转化为同样的高度以便于比较. 同样可以发现随着 MgCl_2 浓度的增加, 拉曼伸缩振动光谱的高波数部分没有大的变化, 低波数部分逐次减弱. 即 MgCl_2 的加入对水中氢键结构有很大影响.

对 0.001 、 0.01 、 0.1 、 0.5 、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液和纯水的 O-H 拉曼伸缩振动谱 ($2\,500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$) 进行同样的分峰处理. 不同 MgCl_2 浓度下 I_4 与总的积分强度 (I_0) 的关系见图 3. 可见 MgCl_2 同样使水中的带 4 个氢键的水分子浓度减少, 水的四面体结构受到破坏.

从图 3 可以发现 MgCl_2 对水四面体结构的破坏程度不及 CaCl_2 . 这说明 Ca^{2+} 对水中四面体结构的影响比 Mg^{2+} 大.

3 讨论

文献[10]通过 ^{17}O 核磁共振对 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的研究发现 MgCl_2 和 CaCl_2 对水的缔合结构起促进作用, 而且 Ca^{2+} 对水结构的促进作用大于 Mg^{2+} .

拉曼光谱对 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的测试结果表明 MgCl_2 和 CaCl_2 对水中的四面体结构有破坏作用, 且 Ca^{2+} 对水中四面体结构的破坏作用大于 Mg^{2+} . 这与 ^{17}O -NMR 所得出结论存在一定的差异, 但是两者都表明 Ca^{2+} 对水结构的影响大于 Mg^{2+} .

事实上, MgCl_2 和 CaCl_2 进入水中后, 一方面与水分子形成水合离子, 另一方面通过离子的电荷影响水分子之间的氢键, 改变水的结构. ^{17}O -NMR 化学位移研究的是氧原子外化学环境在 10^{-8} s 左右的时间尺度上的平均情况, 反映的是溶液中各种氧原子外(如带不同氢键的水分子中的氧原子、水合离子中水的氧原子等等)化学环境影响的平均情况, 通过它反映的是水结构的整体变化. 拉曼光谱是在 10^{-12} s 左右的时间尺度上测试 O-H 振动情况^[1,3]. 因此, 水中不同 O-H 的振动无论是水合离子中的 O-H, 还是形成不同氢键的水中的 O-H, 都在拉曼光谱中有反映, 这也是水的拉曼光谱很宽, 指认困难的原因.

按照液态水的混合模型, 水中存在缔合度不同的缔合水分子, 如不带氢键的自由水分子、带一个到四个氢键的水分子, 它们构成某种分布. 改变水的理化条件会改变这个分布^[1-2]. MgCl_2 和 CaCl_2 等进入水中后, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等会与水分子相互作用形成水合离子, 改变水中水分子间原有的结构. 可能有两种相反的作用: 一方面使水中水分子之间的四面体结构受到破坏, 带四个氢键的水分子减少; 另一方面使水中原有不带氢键的水分子或者带氢键数少的水分子形成更多的氢键. 后者的作用强于前者, 因而 MgCl_2 和 CaCl_2 等进入水中后总体上体现出促进水的缔合结构, ^{17}O -NMR 反映的正是这种结果. 而本研究中对拉曼光谱进行分峰处理所反映的只是前者, 因而体现出水的四面体结构受到破坏.

从上面的分析来看拉曼光谱和核磁共振对

MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的研究所得出的结论并不矛盾. 由于自由 O-H 拉曼峰的指认困难, 直接考察 MgCl_2 和 CaCl_2 对自由 O-H 拉曼峰的影响存在困难, 因而对后一种作用的直接证明还有待进一步研究.

4 结论

本文测试了纯水及 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液的拉曼光谱, 并对所得的拉曼光谱进行了分峰处理, 拉曼光谱的研究表明在所研究的浓度范围内, MgCl_2 和 CaCl_2 对水中存在的四面体结构有破坏作用, Ca^{2+} 对水中四面体结构的影响比 Mg^{2+} 大. 拉曼光谱和核磁共振是从不同的角度考察 MgCl_2 和 CaCl_2 对水结构的影响, 两者结果的比较和分析深化了 MgCl_2 和 CaCl_2 对水结构影响的认识.

为了更进一步了解 MgCl_2 和 CaCl_2 对水结构影响的认识, 有必要寻找考察水中自由 O-H 的途径, 研究 MgCl_2 和 CaCl_2 对水中自由 O-H 的影响, 完善 MgCl_2 和 CaCl_2 对水结构影响的认识.

References

- 1 Eisenberg, D.; Kauzmann, W. *The Structure and Properties of Water*, New York: Oxford University Press, 1969
- 2 Franks, F. *Water: A Comprehensive Treatise*. Vol. 3. New York: Plenum Press, 1973: 212 ~ 250
- 3 George, A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. New York: Oxford University Press, 1997: 135 ~ 152
- 4 Leberman, R.; Soper, A. K. *Nature*, **1995**, **378**(23): 364
- 5 Yu, J. Y.; Zhou, Q. *Chinese Journal of Light Scattering*, **1994**, **6**(2): 81 [郁鉴源, 周群, 光散射学报 (*Guangsanshe Xuebo*), **1994**, **6**(2): 81]
- 6 Carey, D. M. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 2669
- 7 Chumaevskii, N. A.; Rodnikova, M. N.; Sirotkin, D. A. *J. of Molecular liquids*, **2001**, **91**: 81
- 8 Hare, D. E.; Sorensen, C. M. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 25
- 9 Chumaevskii, N. A.; Rodnikova, M. N.; Sirotkin, D. A. *J. Molecular Liquids*, **1999**, **82**: 39
- 10 Li, R. H.; Jiang, Z. P.; Shi, S. Q.; Yang, H. W.; Yuan, S. Y. *Environmental Science*, **2002**, **23**(3): 44 [李睿华, 蒋展鹏, 师绍琪, 杨宏伟, 袁书玉, 环境科学 (*Huanjing Kexue*), **2002**, **23**(3): 44]

Raman Spectroscopic Study of Effect of CaCl_2 and MgCl_2 on Structure of Water*

Li Rui-Hua Jiang Zhan-Peng Shi Shao-Qi Yang Hong-Wei

(*Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Raman spectra of aqueous solutions of CaCl_2 and MgCl_2 in the OH stretching region ($2\ 500$ to $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$) with various concentrations below $1.0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ were measured. Computer deconvolutions of the Raman spectra allow the percent of tetrahedral hydrogen bonded structure of water to be determined. It is shown that CaCl_2 and MgCl_2 break tetrahedral hydrogen bonded structure of water and the breaking effect of Ca^{2+} is stronger than that of Mg^{2+} . By comparison with results of ^{17}O NMR, it is deduced that CaCl_2 and MgCl_2 promote structure of water as a whole by forming hydrogen bondings among water molecules with fewer hydrogen bondings even though they break tetrahedral hydrogen bonded structure of water.

Keywords: Water, Raman spectrum, CaCl_2 , MgCl_2 , Hydrogen bonding