

硫酸铵水溶液的超额拉曼光谱研究

庄欣明^{1,3}, 李申予^{2,3}, 李非^{2,3}, 袁俊生^{2,3,4}

¹河北工业大学化工学院, 天津 300130;

²河北工业大学海洋科学与工程学院, 天津 300130;

³河北工业大学海洋科学与工程学院海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心, 天津 300130;

⁴泉州师范学院化工与材料学院, 福建 泉州 362000

摘要 利用拉曼光谱与超额拉曼光谱研究室温下不同质量分数的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中氢键网络结构的变化,以及离子缔合情况;研究 $2800\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 处的 O—H 伸缩振动区间以及 $940\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ 处的 SO_4^{2-} 全对称伸缩振动区间的拉曼光谱,对拉曼数据进行分峰处理,并对超额拉曼光谱的正、负峰积分面积进行分析。结果表明:质量分数 12.00% 是溶液中氢键结构以及离子缔合情况发生较大变化的转折点;当质量分数大于 12.00% 后,溶液中 DDA 型和 DAA 型氢键结构增多,DDAA 型、DA 型氢键结构与自由 OH 型氢键结构减少,并且溶液中离子对的存在情况也发生了变化, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 形成了接触离子对。

关键词 光谱学; 超额拉曼光谱; 氢键结构; 硫酸铵水溶液; 离子对

中图分类号 O657.37

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0630002

Excess Raman Spectroscopy of Ammonium Sulfate Aqueous Solution

Zhuang Xinming^{1,3}, Li Shenyu^{2,3}, Li Fei^{2,3}, Yuan Junsheng^{2,3,4}

¹ School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

² School of Marine Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

³ Engineering Research Center of Seawater Utilization Technology of Ministry of Education, School of Marine Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

⁴ College of Chemical Engineering and Materials Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China

Abstract The changes of hydrogen bond structures and the ion association of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution with different mass fractions at room temperature are investigated by Raman spectroscopy and excess Raman spectroscopy. The stretching vibration interval of O—H at $2800\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ and holosymmetric stretching vibration interval of SO_4^{2-} at $940\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ are studied. The peak splitting of Raman data are handled, and positive and negative peaks integral areas of excess Raman spectra are analyzed. The results show that the mass fraction of 12.00% is the turning point of the hydrogen bond structures and the ion association in the solution. When the mass fraction is greater than 12.00%, the hydrogen bond structures of DDA type and DAA type increase, and the hydrogen bond structures of DDAA type and DA type as well as free OH decrease. The existence of ion pairs changes in the solution and NH_4^+ forms contact ion pairs with SO_4^{2-} .

Key words spectroscopy; excess Raman spectroscopy; hydrogen bond structure; ammonium sulfate aqueous solution; ion pair

OCIS codes 300.6450; 290.5860; 300.6360

收稿日期: 2017-12-06; 收到修改稿日期: 2018-01-07

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAB09B00)、国家重点研发计划(2016YFB0600500)、中国博士后科学基金(2017M611142)、河北省科技计划(16273602D, 17273101D)、河北省自然科学基金(B2017202246)、福建省科技计划(2017Y4014)、福建省海洋高新产业发展专项(闽海洋高新[2015]13号)、福建省产业技术联合创新项目(闽发改投资[2015]489号)

作者简介: 庄欣明(1991—),男,硕士研究生,主要从事溶液结构方面的研究。E-mail: zhuangxinm@163.com

导师简介: 袁俊生(1961—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事海水化学资源利用与保护方面的研究。

E-mail: jsyuan2012@126.com(通信联系人)

1 引 言

电解质水溶液的密度、黏度、电导率等宏观性质与其离子之间的微观相互作用有密切的联系^[1],研究其溶液的微观结构对于理解溶液的宏观性质有一定的指导意义。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是一种常用的氮肥,也是配制硫酸亚铁铵溶液的主要原料,组成它的硫酸根离子(SO_4^{2-})和铵根离子(NH_4^+)都是著名的 Hofmeister 序列中的离子^[2-3],但目前尚未有关于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液微观结构的系统研究。

研究溶液结构信息的常用方法有 X 射线衍射法^[4-5]、拉曼光谱技术^[6-7]、中子衍射法^[8]、红外光谱技术^[9-10]、核磁共振技术^[11],以及分子模拟^[12-13]。其中,拉曼光谱技术具有无损、非接触、原位的优势,近年来受到国内外学者越来越多的重视^[14]。Maeda 等^[15]利用拉曼光谱技术研究了不同聚合物对水溶液中氢键结构的影响;田锋等^[16]利用拉曼光谱技术研究了高温高压条件下硫酸根在拉曼光谱中的特征峰及峰形变化;李非^[17]利用超额拉曼光谱技术研究了 25 °C 时 KCl 以及 K_2SO_4 水溶液体系的谱图信息;余小春等^[18]、王陈琛等^[19]利用超额拉曼光谱研

究了盐对甲醇微观结构的影响以及 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的离子缔合情况。

本文采用拉曼光谱及超额拉曼光谱技术对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中的氢键网络结构以及离子缔合情况进行初步分析。通过分析 O—H 伸缩振动区间超额拉曼光谱中正峰面积以及分峰数据,得到溶液中大量存在直接接触离子对时的溶液质量分数。通过分析 SO_4^{2-} 全对称伸缩振动区间的拉曼谱图,得到其积分面积与质量分数之间的关系,由相应的超额拉曼光谱同样可以得到溶液中大量存在直接接触离子对的质量分数,并将该结论与 O—H 伸缩振动区间的分析结果进行比较。

2 实 验

2.1 溶液样品的制备

以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为基准试剂配制溶液, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量分数不小于 99.99%,由上海麦克林生化科技有限公司生产。配制溶液用水由四川优普超纯科技有限公司的 UPHW-I-90T 型超纯水机制得,所得超纯水在室温条件下的电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。采用质量法分别配制不同质量分数的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液,溶液配制信息如表 1 所示。

表 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液的质量分数和物质的量比

Table 1 Mass fraction and mole ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution

Sample number	$w[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] / \%$	Density / ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Concentration / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$n[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:n(\text{H}_2\text{O})$
1	1.00	1.0041	0.0755	1:726.0
2	2.00	1.0101	0.1527	1:359.5
3	4.00	1.0220	0.3077	1:176.0
4	6.00	1.0326	0.4681	1:115.0
5	8.00	1.0456	0.6223	1:84.5
6	12.00	1.0619	0.9595	1:53.8
7	15.00	1.0843	1.2314	1:41.2
8	20.00	1.1154	1.6777	1:29.3
9	30.00	1.1704	2.6226	1:17.1
10	40.00	1.2277	3.6646	1:11.0

2.2 测试条件

采用 inVia 型共聚焦显微拉曼光谱仪测量拉曼光谱数据,激光的激发波长为 532 nm,操作功率为 20 mW,每个拉曼光谱采集时间为 10 s,显微镜采用 50 倍物镜。光谱的扫描范围为 500~4000 cm^{-1} 。所有水溶液样品的拉曼光谱均在 25 °C 下测得。采用 Peakfit 软件处理测试得到的数据,并利用超额拉曼光谱理论对数据进行分析。

3 结果与讨论

3.1 O—H 伸缩振动区间的拉曼光谱和超额拉曼光谱

盐溶解于水中会对水溶液的微观结构产生影响,图 1(a)所示为纯水和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在不同质量分数时 O—H 伸缩振动区间的拉曼光谱。由图 1(a)可知:随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液质量分数增加,拉曼位移为 3200 cm^{-1} 处的谱峰强度增大;当质

量分数大于 12.00% 后, 谱峰强度减小; 3650 cm^{-1} 处的拉曼谱峰强度逐渐减小, 但减小的幅度不大; 2900 cm^{-1} 与 3050 cm^{-1} 处的拉曼谱峰强度逐渐增大。

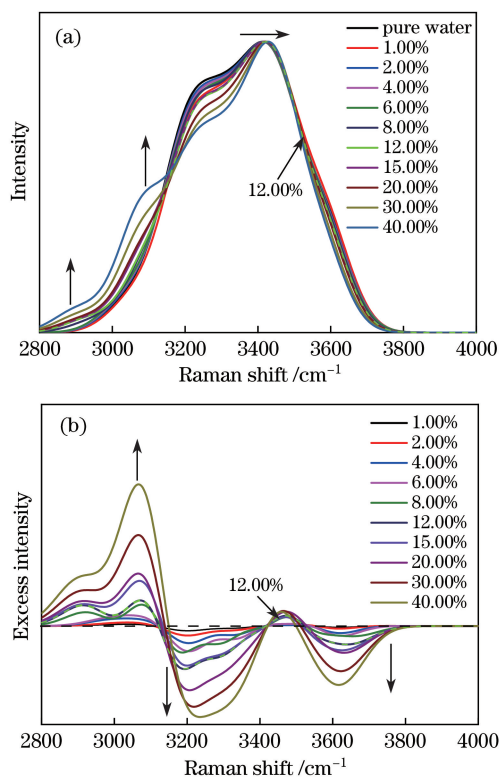


图 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在不同质量分数时 O—H 伸缩振动区间的 (a) 拉曼光谱和 (b) 超额拉曼光谱
Fig. 1 (a) Raman spectra and (b) excess Raman spectra in O—H stretching vibration interval of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution with different mass fractions

为了更进一步分析溶液中结构的具体变化, 对谱图进行分峰处理。图 2 所示为质量分数为 8.00% 与 12.00% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在 O—H 伸缩振动区间的分峰图。当质量分数不大于 8.00% 时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在 O—H 伸缩振动区间的谱图可以分为 5 个峰, 分别代表水溶液中 DAA 型、DDAA 型、DA 型、DDA 型氢键结构以及自由 OH 型氢键结构^[20], 结构信息如图 3 所示 (D 为质子给体, A 为质子受体), 其相对积分面积的变化表明了 5 种结构在水溶液结构中所占比例的变化。当质量分数为 12.00% 时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在 O—H 伸缩振动区间的谱图可以分为 6 个峰, 新峰出现在 2900 cm^{-1} 处, 且峰面积随着溶液质量分数的增大而增大, 推测此峰是因 NH_4^+ 中的 N—H 伸缩振动信号被检测到而产生的^[21]。

水溶液中 5 种氢键结构所占比例随质量分数的变化如图 4 所示。由图 4 可知: 随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶

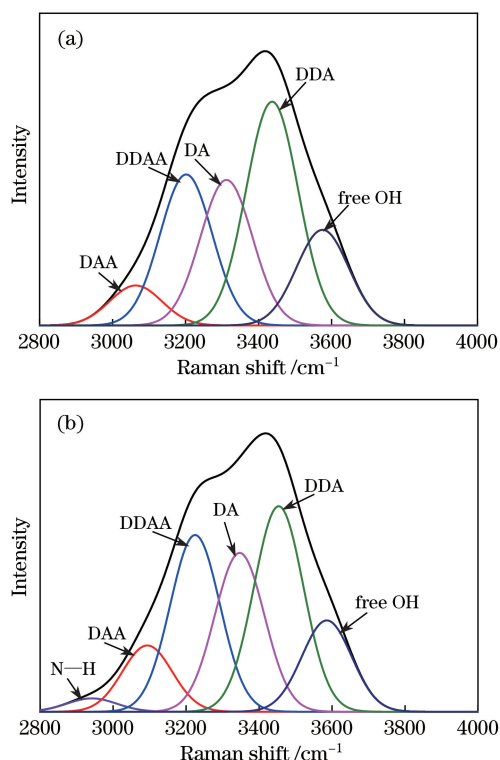


图 2 质量分数分别为 (a) 8.00% 与 (b) 12.00% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在 O—H 伸缩振动区间的分峰数据
Fig. 2 Peak splitting data in O—H stretching vibration interval of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution with mass fractions of (a) 8.00% and (b) 12.00%

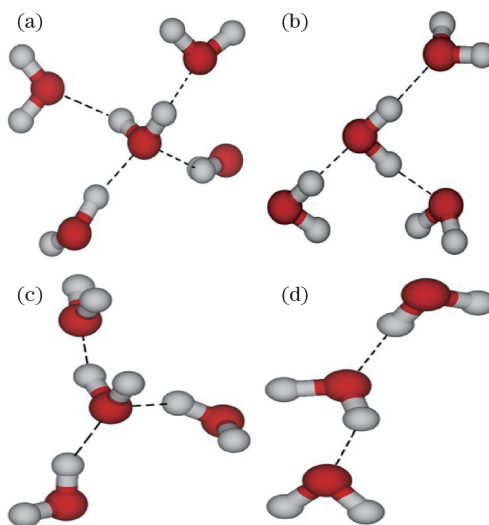


图 3 水溶液中的氢键网络结构。(a) DDAA 型; (b) DDA 型; (c) DAA 型; (d) DA 型
Fig. 3 Hydrogen bond structures in aqueous solution. (a) DDAA type; (b) DDA type; (c) DAA type; (d) DA type
液质量分数增大, DAA 型氢键结构在整体结构中所占比例逐渐增大, 但增大的趋势在质量分数达到 12.00% 时变缓; DDAA 型和 DA 型氢键结构所占比例先缓慢增大, 当质量分数大于 12.00% 后再逐渐减

小,总体趋势变化不大;DDA 型氢键结构所占比例随着质量分数增大而先减小后增大,拐点同样出现在质量分数为 12.00% 时;自由 OH 型氢键结构所占比例随着质量分数增大而缓慢减小。

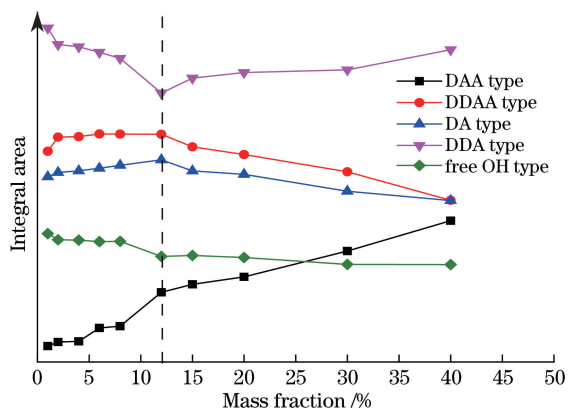


图 4 不同质量分数的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中氢键的结构
Fig. 4 Hydrogen bond structures in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution with different mass fractions

不同质量分数 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中 O—H 伸缩振动区间的超额拉曼光谱为水溶液的光谱数据扣除相同温度下的纯水数据所得,如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知,超额拉曼光谱中出现了正峰和负峰,负峰表示受到破坏的水溶液结构,其峰面积随着质量分数增大而增大,说明 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的加入破坏了原本存在于水溶液中的氢键结构,与图 4 中各种氢键结构的变化相符。超额拉曼光谱中的正峰表示受阴离子影响的溶剂分子,即 SO_4^{2-} 第一水合层的水分子,其积分面积随质量分数增大而增大,如图 5 所示。当质量分数达到 12.00% 时,其积分面积增大的趋势变缓,脱离了线性关系,说明此时溶液中直接接触离子对的数量大幅增加。

3.2 SO_4^{2-} 全对称伸缩振动拉曼光谱和超额拉曼光谱

图 6(a) 所示为不同质量分数的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中 SO_4^{2-} 全对称伸缩振动区间的拉曼谱图。由图 6(a) 可知,随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液质量分数的增大, SO_4^{2-} 特征峰的谱峰强度增大。质量分数与谱图积分面积的关系如图 6(a) 中小图所示 (R 为相关系数),可以看出, SO_4^{2-} 全对称伸缩振动峰的积分面积 Y 与水溶液的质量分数 X 成正比,其线性关系为

$$Y = 0.5903 + 18.0278X. \quad (1)$$

将 SO_4^{2-} 全对称伸缩振动区间的谱图数据进行归一化处理,结果如图 6(b) 所示。由图 6(b) 可知,随着质量分数增大,谱峰的位置发生红移,说明溶液中 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相互作用使 S—O 键缩短,这

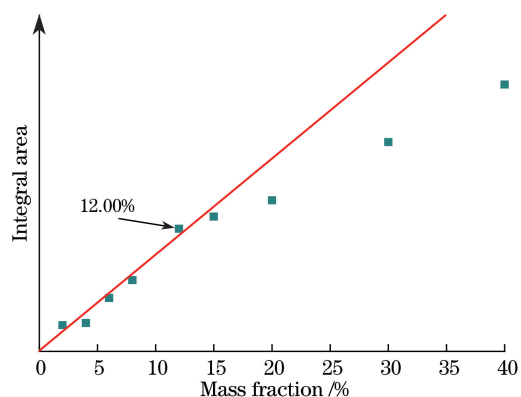


图 5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中 O—H 伸缩振动区间超额拉曼光谱的正峰积分面积随质量分数的变化
Fig. 5 Integral area of positive peak of excess Raman spectra in O—H stretching vibration interval of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution versus mass fraction

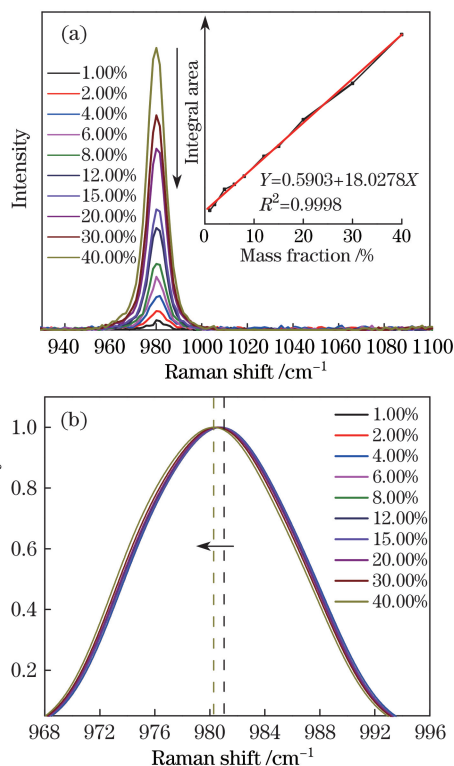


图 6 不同质量分数 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中 SO_4^{2-} 的
(a) 特征峰谱图及其 (b) 归一化图
Fig. 6 (a) Characteristic peak spectra and (b) normalized data of SO_4^{2-} in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution with different mass fractions

与已有的研究结果^[21] 相似,且可通过分子模拟的方法进行验证。当质量分数为 1.00%、2.00% 和 4.00% 时,其归一化的谱图重合,可将这 3 种质量分数的溶液看作理想溶液。取质量分数为 4.00% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液为理想溶液,将其他质量分数的 SO_4^{2-} 特征拉曼谱图扣除理想溶液的拉曼谱图,得

到相应质量分数时的超额拉曼光谱,如图 7 所示。超额拉曼谱图中的正峰表示溶液中增加的离子对的含量,负峰表示溶液中减少的自由 SO_4^{2-} 的含量。由图 7 可知,正峰与负峰的面积都随着质量分数的增大而增大,且谱峰位置都发生了明显的变化,说明溶液中间接触离子对与直接接触离子对的相对含量发生了变化。

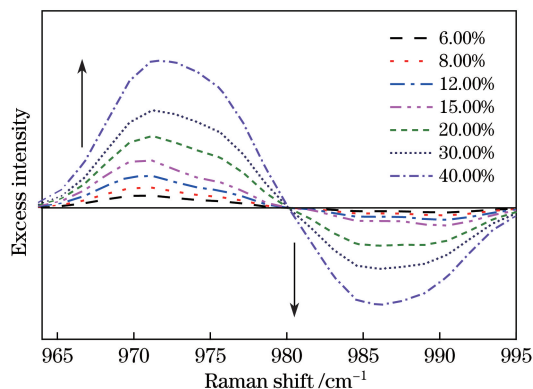


图 7 不同质量分数 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中 SO_4^{2-} 全对称伸缩振动区间的超额拉曼光谱

Fig. 7 Excess Raman spectra of SO_4^{2-} holosymmetric stretching vibration interval in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aqueous solution with different mass fractions

图 8 所示为 SO_4^{2-} 超额拉曼谱图中正峰与负峰的积分面积。由图 8 可知,无论正峰积分面积还是负峰积分面积都在质量分数为 12.00% 时增加,原因是溶液中直接接触离子对的增多使自由 SO_4^{2-} 的数量减少。这表明当质量分数大于 12.00% 时,溶液中离子之间的相互作用情况发生了变化。

4 结 论

利用拉曼光谱以及超额拉曼光谱技术研究了不同质量分数 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液的氢键结构与离子间相互作用的变化。由 O—H 伸缩振动区间的谱图可知,随着质量分数增大,溶液中 DDAA 型氢键结构减少, DAA、DDA 型氢键结构增多,且当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的质量分数大于 12.00% 时, 2900 cm^{-1} 处有新峰出现,此时 NH_4^+ 中的 N—H 伸缩振动信号开始被检测到。由该区间的超额拉曼光谱可知,溶液质量分数大于 12.00% 后,溶液中开始存在大量直接接触离子对。 SO_4^{2-} 拉曼特征峰的积分面积与质量分数呈线性关系,且该区间的超额拉曼光谱的正、负峰面积变化规律同样在质量分数为 12.00% 时发生变化。总体而言,通过拉曼光谱与超额拉曼光谱的研究可知,质量分数为 12.00% 时直接接触离子

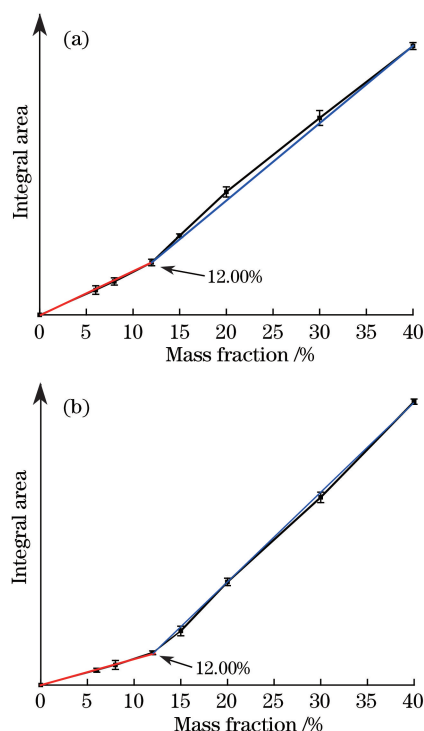


图 8 SO_4^{2-} 超额拉曼光谱的 (a) 正峰积分面积与 (b) 负峰积分面积随质量分数的变化

Fig. 8 Variations of (a) positive peak integral area and (b) negative integral area of SO_4^{2-} excess Raman spectra with mass fraction

对的产生会使 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的氢键结构和离子之间的相互作用情况发生变化。下一步的研究可将由拉曼光谱技术得到的信息与 X 射线衍射 (XRD) 以及分子模拟等分析方法相结合,探索溶液结构变化的机理。

参 考 文 献

- [1] Fang C H. Prospect and research progress in structure of aqueous electrolyte solutions[J]. Progress in Chemistry, 1996, 8(4): 318-329.
房春晖. 电解质水溶液结构研究进展及前景[J]. 化学进展, 1996, 8(4): 318-329.
- [2] Zhang Y J, Cremer P S. Chemistry of Hofmeister anions and osmolytes[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2010, 61: 63-83.
- [3] Ferreira L A, Uversky V N, Zaslavsky B Y. Effects of the Hofmeister series of sodium salts on the solvent properties of water[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(7): 5254-5261.
- [4] Li F, Han Z, Li D C, et al. Preliminary study on the microstructure of aqueous solution by laboratory θ - 2θ X-ray diffractometer[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(9): 1072-1076.
李非, 韩镇, 李栋婵, 等. θ - 2θ 型 X 射线衍射仪测定

- 水溶液的结构[J]. 分析实验室, 2014, 33(9): 1072-1076.
- [5] Yuan J S, Liu Z Y, Li F, *et al.* Study of the hydrated structure of KCl and NaCl mixed solutions using X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(5): 1143-1150. 袁俊生, 刘子禹, 李非, 等. 利用 X 射线衍射和拉曼光谱法对 KCl 和 NaCl 混合溶液微观结构的研究[J]. 物理化学学报, 2016, 32(5): 1143-1150.
- [6] Sun S, Cai T D, Liu Y, *et al.* Research on Raman spectral characteristics and mechanism of ammonium sulfate solution[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(3): 0330004. 孙松, 蔡廷栋, 刘莹, 等. 硫酸铵溶液的拉曼光谱特征及其产生机理研究[J]. 光学学报, 2014, 34(3): 0330004.
- [7] Fang X Q, Peng Y K, Li Y Y, *et al.* Rapid and quantitative detection method of sodium benzoate in carbonated beverage based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0930001. 房晓倩, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱快速定量检测碳酸饮料中苯甲酸钠的方法[J]. 光学学报, 2017, 37(9): 0930001.
- [8] Harsányi I, Temleitner L, Beuneu B, *et al.* Neutron and X-ray diffraction measurements on highly concentrated aqueous LiCl solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2012, 165: 94-100.
- [9] Bush M F, Saykally R J, Williams E R. Evidence for water rings in the hexahydrated sulfate dianion from IR spectroscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(8): 2220-2221.
- [10] Fu B, Hu Y X, Liu R, *et al.* Near-infrared measurement with medium concentration sample as reference[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(2): 0230003. 傅博, 胡永翔, 刘蓉, 等. 基于中等浓度样品参考测量的近红外光谱检测方法[J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230003.
- [11] Gabuda S P, Kozlova S G, Kompankov N B, *et al.* Molecular distribution at the interface in an aqueous triethylamine solution: ^1H NMR[J]. Journal of Structural Chemistry, 2017, 58(5): 926-929.
- [12] Gupta R, Chandra A. An ab initio molecular dynamics study of diffusion, orientational relaxation and hydrogen bond dynamics in acetone-water mixtures[J]. Journal of Molecular Liquids, 2012, 165(1): 1-6.
- [13] Rasaiah J C, Lynden-Bell R M. Computer simulation studies of the structure and dynamics of ions and non-polar solutes in water[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2001, 359(1785): 1545-1574.
- [14] Wang Q Q, Sun Q. The quantitative analysis of Raman spectroscopy to sulfate ion in aqueous solution[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(2): 430-435. 王乾乾, 孙楠. 水溶液中硫酸根离子的拉曼光谱定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(2): 430-435.
- [15] Maeda Y, Tsukida N, Kitano H, *et al.* Raman spectroscopic study of water in aqueous polymer solutions[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(51): 13903-13906.
- [16] Tian F, Zheng H F, Sun Q. Raman spectroscopic study on the determination of SO_4^{2-} concentration in aqueous solution under high temperature and pressure[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4): 924-928. 田锋, 郑海飞, 孙楠. 高温高压下水溶液中硫酸根离子浓度的拉曼光谱定量测定研究[J]. 光谱学与光学分析, 2015, 35(4): 924-928.
- [17] Li F. Study on the structure of potassium salt aqueous solutions[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015. 李非. 钾盐水溶液结构研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- [18] Yu X C, Lin K, Hu N Y, *et al.* Effects of salts on the microstructure of methanol[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(9): 2473-2480. 余小春, 林珂, 胡乃银, 等. 盐对甲醇微观结构的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2473-2480.
- [19] Wang C C, Lin K, Hu N Y, *et al.* Ion pairs in aqueous magnesium nitrate solution by excess Raman spectroscopy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(8): 1823-1829. 王陈琛, 林珂, 胡乃银, 等. 利用超额拉曼光谱研究硝酸镁水溶液中的离子对[J]. 物理化学学报, 2012, 28(8): 1823-1829.
- [20] Sun Q. Local statistical interpretation for water structure[J]. Chemical Physics Letters, 2013, 568/569(5): 90-94.
- [21] Li S Y, Yuan J S, Li F, *et al.* Local structures and the dissolving behavior of aqueous ammonia and its KCl and NH_4Cl solutions: a Raman spectroscopy and X-ray scattering study[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2016, 162: 27-35.