

强磁场下 NH_4Cl 水溶液结构的拉曼光谱研究

陈 帅¹, 王旭阳¹, 李 非^{1,2}, 袁俊生^{1,2*}

1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130

2. 河北工业大学海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心, 天津 300130

摘 要 迄今为止, 国内外存在很多关于强磁场处理对水溶液结构影响的争议, 并且关于强磁场对无机盐水溶液结构的研究也相对较少。运用拉曼光谱法, 测定了在外加强磁场 1.8 T 强度下, 高纯水与质量分数分别为 1%, 5%, 10%, 20% 和 28% 的 NH_4Cl 水溶液在不同磁化时间下的拉曼散射数据, 为拉曼光谱法探究强磁场对水溶液结构的影响提供了一个新的可行方式, 丰富了拉曼光谱的研究领域。由实验结果可知, 随着磁化时间的增加, 水分子中氢键的伸缩振动峰值逐渐升高, 经过一定的磁化时间后可以达到饱和。高纯水与不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液的饱和效应时间均不同。高纯水与质量分数为 1%, 5%, 10%, 20% 和 28% 的 NH_4Cl 水溶液峰值饱和时间分别为 150, 120, 120, 100, 80 和 80 min。随着 NH_4Cl 水溶液质量分数的增加, 达到磁效应饱和的时间呈现减少的趋势。磁场移除后, 测定高纯水与不同质量分数 NH_4Cl 水溶液的去磁记忆时间。高纯水与质量分数为 1%, 5%, 10%, 20% 和 28% 的 NH_4Cl 水溶液的去磁记忆时间分别为 30, 40, 50, 60, 80 和 80 min。随着 NH_4Cl 水溶液质量分数的增加, 去磁记忆时间呈现增加的趋势。利用去卷积拟合的方法对磁化 2 h 后不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液进行处理。由去卷积拟合结果可知, 质量分数为 20% 的 NH_4Cl 水溶液比质量分数为 10% 的 NH_4Cl 水溶液增加了一个 N—H 峰, 该信号峰随着 NH_4Cl 水溶液质量分数的增大逐渐增强。DDAA 型氢键结构整体上随磁化时间增加而减少, 磁化时间的增加对四面体水结构具有破坏作用。当达到饱和磁化时间后, DDAA 型氢键不再发生变化。实验结果表明, 通过拉曼光谱法可以得到 1.8 T 强磁场对 NH_4Cl 水溶液结构的影响规律, 为外加强磁场条件下其他无机盐水溶液的研究提供了一定的理论基础。

关键词 强磁场; NH_4Cl 水溶液; 拉曼光谱; 去卷积

中图分类号: O657.37 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0116-06

引 言

铵盐是一种常用的化工原料和中间产品。铵盐参与了氯化钾和硫酸铵反应得到硫酸钾的过程。此外, 铵离子和氯离子都属于著名的霍夫米斯特序列^[1]。氯化铵还可以作为海水卤水提钾的洗脱剂, 实用性广泛。对溶液中离子水合结构的研究主要有 X 射线散射法^[2], 核磁共振光谱法^[3], 拉曼光谱法^[4-5]等。拉曼光谱是研究离子对形态的有效方法^[6], 可快速便捷的测量气态, 液态和固态等多种状态的样品, 获得精细的分子结构和物质成分信息。

物质的磁效应具有基础研究的意义, 它提供了物质结构、物质内部各种相互作用以及由此引起的各种物理性能相互联系的丰富信息。磁场可以在某种程度上改变水及其溶液的部分物理化学性质, 如电导率、表面张力、胶体颗粒的 Z 电位、pH 值等。在水处理方面可以用来减少和抑制水垢形成^[7]、延缓膜的衰减速率^[8]等。现有研究的磁场一般是几千高斯的弱磁场^[9]。蔡然等^[10]选取 CaCl_2 溶液作为研究对象, 从分子有序度以及氢键生成-破坏的热力学平衡角度判断循环磁化后 CaCl_2 溶液中水分子团簇结构的变化, 为磁场用于阻垢研究提供一定的理论基础。

目前, 对单一溶液和复杂溶液的拉曼散射实验得到了广

收稿日期: 2019-11-28, **修订日期:** 2020-03-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0600504), 教育部创新团队发展计划项目(IRT14R14), 泉州市科技计划项目(2019C109), 河北省现代海洋化工技术协同创新中心(冀教科[2013] 37 号), 河北省自然科学基金项目(B2017202246), 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2019048)资助

作者简介: 陈 帅, 1994 年生, 河北工业大学化工学院硕士研究生 e-mail: chenshuai8062@163.com

* 通讯作者 e-mail: jsyuan@hebut.edu.cn

泛的研究,为了解溶液的微观信息提供了理论指导。对溶液外加磁场条件下进行的拉曼散射实验的研究还相对较少。磁场强度较低时(0.1~1 T),磁场对化学反应的影响几乎可以忽略,磁场对物质体系能量的影响随着磁场强度的平方呈正比增加。超强磁场(5 T 以上)的体积特别庞大,且对于精密仪器的使用有很大的影响,不利于实际的应用。本实验选取 1.8 T 的磁场对 NH_4Cl 水溶液进行磁化,通过拉曼光谱法,直观的表现微观结构的变化,丰富了拉曼光谱在此领域的研究方法。揭示了强磁场对 NH_4Cl 水溶液结构影响的本质及变化规律,为外加磁场的其他无机盐水溶液的研究提供了一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

本实验中,所用药品为上海麦克林(Macklin)公司生产的 NH_4Cl 基准试剂,纯度 $\geq 99.99\%$ 。采用称重法配制 NH_4Cl 水溶液,实验用水由优普超纯水机(ULUPURE, UP-HW-I-90T)提供,超纯水在室温 25 °C 条件下的电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。所配 NH_4Cl 水溶液的基本性质如表 1 所示。

表 1 NH_4Cl 水溶液的物理参数

Table 1 Physical parameters of NH_4Cl aqueous solution

Composition (mass fraction)	Concentration /(mol · L ⁻¹)	Density /(g · cm ⁻³)	Molar ratio (H ₂ O : NH ₄ Cl)
1%	0.184 3	0.985 9	2 : 587
5%	0.945 5	1.011 5	10 : 563
10%	1.920 0	1.027 0	20 : 534
20%	3.949 6	1.056 3	50 : 593
28%	5.607 9	1.071 3	70 : 534

1.2 NH_4Cl 磁化装置

本实验设计了可以调节磁场强度的恒定磁场永久磁铁发生装置,这种永久磁铁的磁场源特点是:无需电源供电,节能;体积小,重量轻;造价便宜;气隙固定刚性好;磁场稳定,可作标准磁场使用。如图 1 所示,该装置是由两块特殊永磁体、减速器、手柄、样品池组成,磁场强度为 1~2 T。中心磁场强度为 2 T,永磁体的极面直径为 100 mm × 100 mm,可调气隙为 10~30 mm。通过调节减速器,永磁体可以在上下滑动,从而得到不同的磁场强度。使用 HT20 数字特斯拉计(上海亨通电磁科技有限公司制造)测定不同位置的磁场强度,将样品放置在磁场进行磁化处理。磁化时样品均为密封,温度为 25 °C,压力为 101.325 kPa。

1.3 拉曼散射实验

本实验所用 inVia 共聚焦显微拉曼光谱仪由雷尼绍贸易有限公司制造。将磁化好的溶液用一次性滴管滴在奥氏体面板上,采用 50 倍物镜聚焦到溶液上,基线调零。激发波长为 532 nm,光谱采集时间为 20 s,光谱的扫描范围为 100~4 500 cm^{-1} ,操作功率为 10 mW。实验在恒定温度(25 ± 1) °C 下进行。

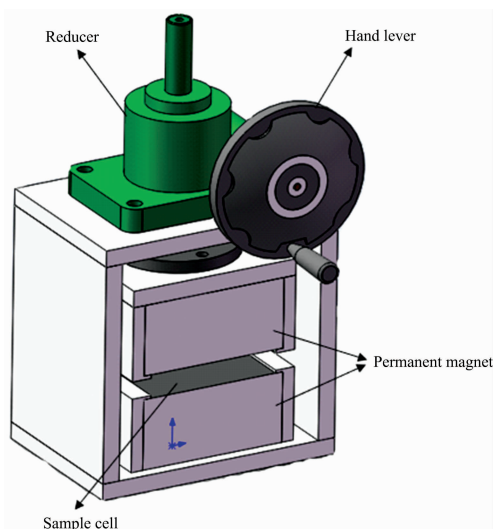


图 1 磁场装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the magnetic field device

2 结果与讨论

2.1 磁化时间对 NH_4Cl 水溶液结构的影响

图 2(a), (b) 和 (c) 分别为高纯水、5% NH_4Cl 水溶液、28% NH_4Cl 水溶液经磁化后不同时间的拉曼光谱图。从图中可以看出,高纯水、5% NH_4Cl 水溶液、28% NH_4Cl 水溶液经磁场强度为 1.8 T 磁场磁化后,其变化趋势是相同的。随着磁化时间的增加,峰值逐渐增加,即 O—H 的伸缩振动逐渐增强。当达到一定的磁化时间后,呈现最高的峰值。继续磁化 60 min,峰强度不再随着磁化时间的增加而发生变化。这是由于氢键是分子间一种作用力,磁场产生的洛伦兹力主要是破坏了该作用力。当达到磁化饱和时间后,氢键破坏程度几乎相同。

图 2(d) 是不同质量分数 NH_4Cl 水溶液的磁化饱和时间图,通过图 2(d) 可以看出:在磁场强度为 1.8 T 的不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液中,随着磁化时间的增加, NH_4Cl 水溶液中水分子氢键的伸缩振动峰值都可达到饱和。不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液磁化饱和时间不同,随着质量分数的增加,磁化饱和时间呈现逐渐减少的趋势。低质量分数的 NH_4Cl 水溶液磁化饱和时间相同,接近饱和的 NH_4Cl 水溶液磁化饱和时间相同。在低质量分数的 NH_4Cl 水溶液中,磁场对溶液中水分子的影响占主导地位。当施加磁场时,磁场产生的洛伦兹力使水分子的结构变得更加稳定, O—H 伸缩振动缓慢。高质量分数的 NH_4Cl 水溶液中发生的结构变化主要由离子的响应所决定。在磁场的作用下,随着 NH_4^+ 和 Cl^- 的不断增加,两种离子的迁移速率逐渐提高,扰乱了相邻水分子的氢键网络。 NH_4^+ 和 Cl^- 的水合层中的 O—H 的伸缩振动增强,达到磁化饱和和所需的时间减小。这与 Chang 等^[11]应用分子动力学模拟方法研究磁场对不同浓度 NaCl 水溶液产生的影响结果相吻合。磁场对不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液影响程度不同,对低质量分数的 NH_4Cl 水溶液影响程度相似,对接近饱和的 NH_4Cl 水溶液影响程度相似。

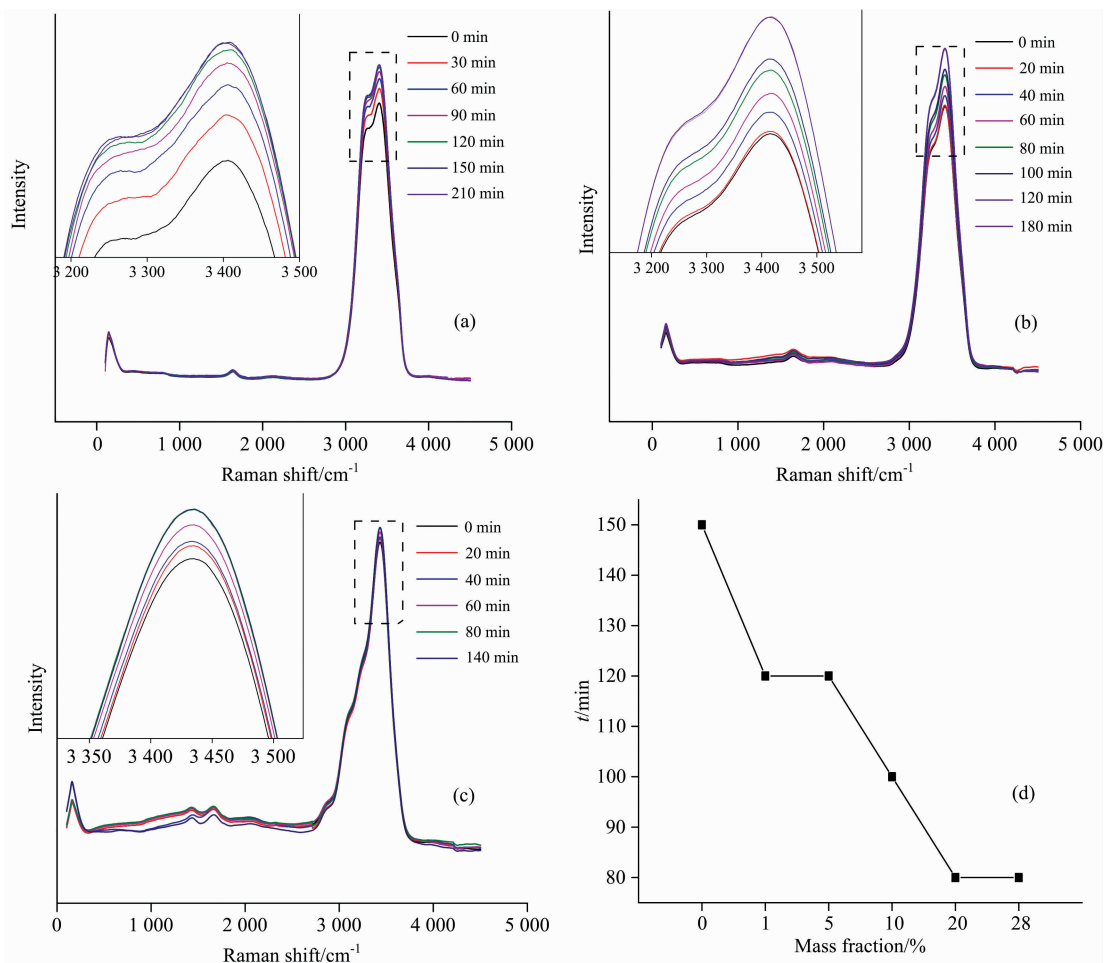


图 2 (a) 高纯水磁化后不同时间的拉曼光谱图; (b) 5% NH₄Cl 水溶液磁化后不同时间的拉曼光谱图; (c) 28% NH₄Cl 水溶液磁化后不同时间的拉曼光谱图; (d) 不同质量分数的 NH₄Cl 水溶液磁化饱和时间

Fig. 2 (a) Raman spectra of high-purity water magnetized at different time; (b) Raman spectra of 5% NH₄Cl aqueous solution magnetized at different time; (c) Raman spectra of 28% NH₄Cl aqueous solution magnetized at different time; (d) magnetization saturation time of NH₄Cl aqueous solution with different mass percentages

2.2 去磁时间对 NH₄Cl 水溶液结构的影响

图 3(a), (b) 和 (c) 分别是高纯水、5% NH₄Cl 水溶液、28% NH₄Cl 水溶液在磁场移除后不同时间的拉曼光谱图。从图中可以看出, 高纯水、5% NH₄Cl 水溶液、28% NH₄Cl 水溶液在磁场移除后不同时间的变化趋势是相同的。随着去磁时间的增加, 峰值逐渐降低, 即水分子中 O—H 的伸缩振动逐渐减弱。当达到一定的去磁时间时, 呈现最低的峰值。继续去磁 60 min, 峰强度不再随着去磁时间的增加而发生变化, 此时, 可认为磁化效应几乎消失, 达到了它的记忆时间。

图 3(d) 是不同质量分数的 NH₄Cl 水溶液去磁记忆时间图。通过图 3(d) 可以看出, 随着质量分数的增加, 记忆时间呈现逐渐增加的趋势。在外加强磁场移除后, 磁场虽然消失, 但是磁化效应并不会立刻消失, 恢复到之前的状态, 而是会弛豫一段时间^[12]。随着质量分数的增加, 弛豫时间更加持久。水溶液中有一些小单元由于洛伦兹力的作用相互吸引, 随着质量分数的增加, 这些小单元的相互影响更强, 记忆时间更长。接近饱和的 NH₄Cl 水溶液的记忆时间是相同

的, 说明小单元的影响作用程度相似。

2.3 磁场下 NH₄Cl 水溶液拉曼光谱的去卷积拟合结果

图 4(a) 和 (b) 分别为磁化 2 h 后质量分数为 10% 和 20% 的 NH₄Cl 水溶液的拉曼分峰图。Sun 等^[13] 将水分子形成的局部氢键分为以下五种类型: DDAA (double donor-double acceptor), DDA (double donor-single acceptor), DAA (single donor-double acceptor), DA (single donor-single acceptor) 和自由 O—H 伸缩振动。其中 D 是指 donor, 即提供 H 和其他水分子形成氢键, A 是指 acceptor, 即利用氧上的孤对电子和其他水分子成键。通过图 4 可知, 质量分数为 10% 的 NH₄Cl 水溶液也可以分成五个峰, 分别为 DAA 型、DDAA 型、DA 型、DDA 型、自由水。质量分数为 20% 的 NH₄Cl 水溶液在波数为 2 900 cm⁻¹ 处出现了一个新峰, 这一信号随着 NH₄Cl 水溶液质量分数的增加而增大, 可以推测此峰为溶液中 NH₄⁺ 中的 N—H 伸缩振动信号。

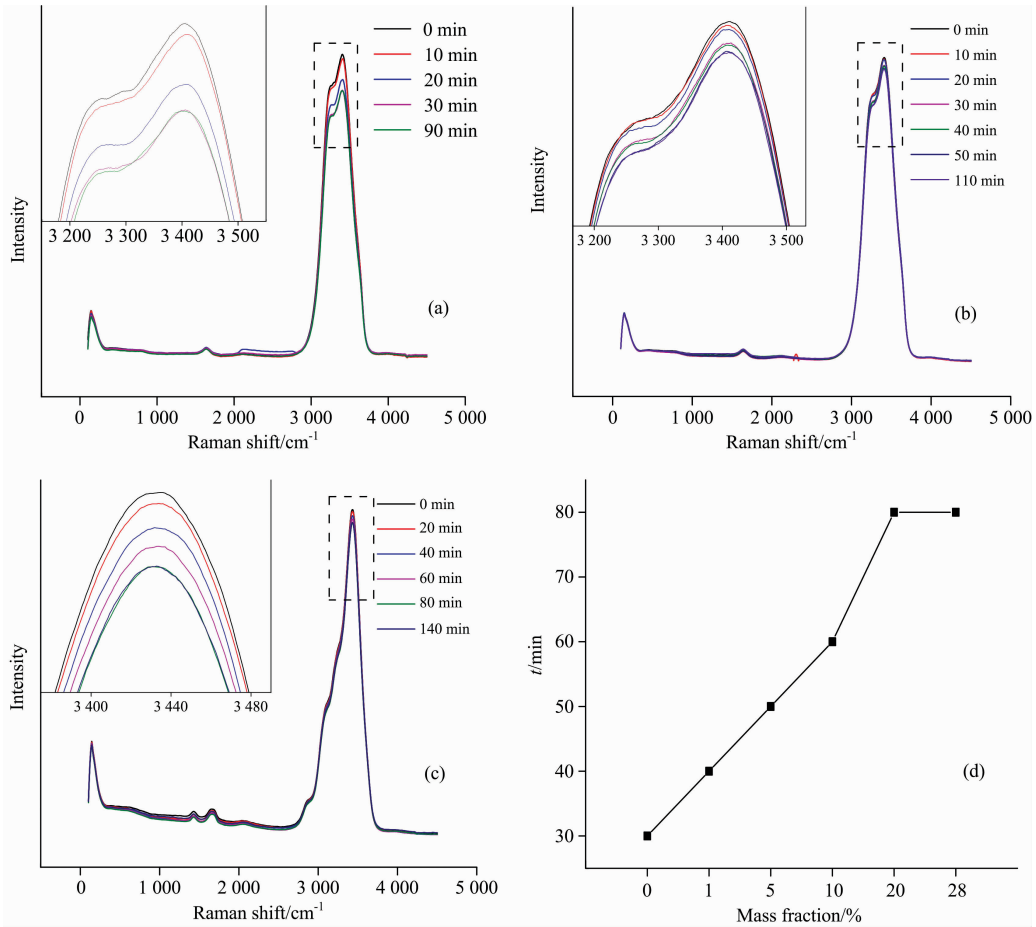


图 3 (a) 高纯水在磁场移除后不同时间的拉曼光谱图; (b) 5% NH₄Cl 水溶液在磁场移除后不同时间的拉曼光谱图; (c) 28% NH₄Cl 水溶液在磁场移除后不同时间的拉曼光谱图; (d) 不同质量分数的 NH₄Cl 水溶液去磁记忆时间

Fig. 3 (a) Raman spectra of high-purity water at different time after the magnetic field is removed; (b) Raman spectra of 5% NH₄Cl aqueous solution at different time after the magnetic field is removed; (c) Raman spectra of 28% NH₄Cl aqueous solution at different times after the magnetic field is removed; (d) demagnetization memory time of NH₄Cl aqueous solution with different mass percentages

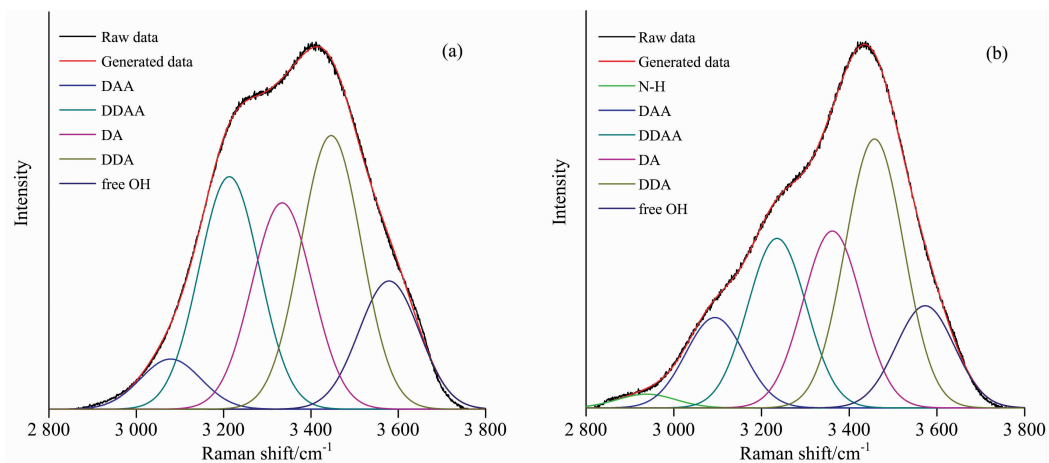


图 4 (a) 磁化 2 h 后 10% NH₄Cl 水溶液拉曼光谱的去卷积拟合结果; (b) 磁化 2 h 后 20% NH₄Cl 水溶液拉曼光谱的去卷积拟合结果

Fig. 4 (a) deconvolution fitting result of Raman spectra of 10% NH₄Cl aqueous solution after 2 h magnetization; (b) deconvolution fitting result of Raman spectra of 20% NH₄Cl aqueous solution after 2 h magnetization

2.4 磁场下 NH_4Cl 水溶液 DDAA+DA 峰面积比变化图

图 5 是磁化 2 h 后质量分数不同的 NH_4Cl 水溶液 DDAA+DA 峰面积比变化图, 由图 5 可知, 各个质量分数的 NH_4Cl 水溶液 DDAA+DA 型氢键峰面积比都随着磁化时间的增加而降低, 当达到饱和磁化时间后, 峰面积比值趋于平缓, 不再发生变化。这说明当达到饱和磁化时间后, 氢键不再发生变化。林珂等^[14]将 DA 型氢键归属为 DDAA 型氢键, 由此可以认为 DDAA 型氢键结构整体上是随磁化时间增加而减少的, 证明磁化时间的增加对四面体水结构具有破坏作用。

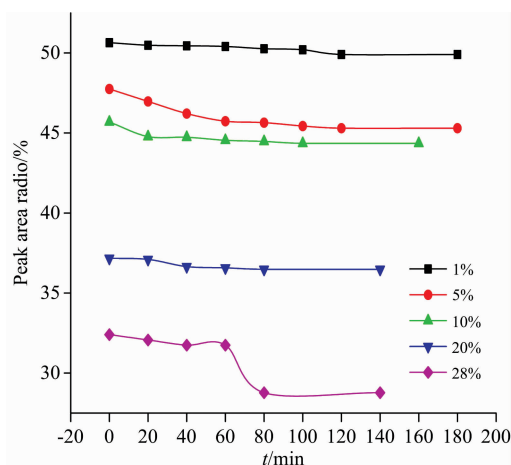


图 5 磁化 2 h 后不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液 DDAA+DA 峰面积比变化图

Fig. 5 DDAA+DA area ratio variation diagram of NH_4Cl aqueous solution with different mass percentages after 2 h magnetization

3 结 论

拉曼光谱适用于飞秒级微观振动现象研究, 同时显微共聚焦拉曼光谱仪具有高空间分辨能力的优点。本实验应用拉曼光谱法对磁化前后不同质量分数的 NH_4Cl 水溶液进行测定。通过光谱信息的变化推断溶液微观结构的变化规律, 从而得到强磁场对 NH_4Cl 水溶液的影响规律。

(1) 高纯水存在饱和时间与去磁后的记忆时间, 高纯水的饱和磁化时间为 150 min, 去磁后记忆时间为 30 min。

(2) 各个质量分数的 NH_4Cl 水溶液随着磁化时间的增加, 水分子中氢键的伸缩振动峰值都可以达到饱和, 但达到饱和的时间不同。质量分数为 1%, 5%, 10%, 20%, 28% 的 NH_4Cl 水溶液峰值饱和时间分别为 120, 120, 100, 80 和 80 min。随着 NH_4Cl 水溶液质量分数的增加, 磁化饱和时间呈现减少的趋势。

(3) 各个质量分数的 NH_4Cl 水溶液去磁后都存在记忆时间, 质量分数为 1%, 5%, 10%, 20% 和 28% 的 NH_4Cl 水溶液去磁记忆时间分别为 40, 50, 60, 80 和 80 min。随着 NH_4Cl 水溶液质量分数的增加, 去磁后存在的记忆时间呈现增加的趋势。

(4) 经 1.8 T 强磁场磁化 2 h 后, 质量分数为 20% 的 NH_4Cl 水溶液在波数为 2900 cm^{-1} 处出现了一个 N—H 伸缩振动信号, 这一信号随着 NH_4Cl 水溶液质量分数的增加而增大。

(5) 随着磁化时间的增加, DDAA 型氢键逐渐降低, 磁化时间的增加对四面体水结构具有破坏作用。当达到磁化饱和和时间后, 氢键数目不再发生变化, 这同时印证了 NH_4Cl 水溶液存在磁化饱和时间。

References

- [1] Parsons D F, Bostrom M, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352.
- [2] Zhou Y Q, Soga Y S, Yamaguchi T S, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(5): 483.
- [3] Gabuda S P, Kozlova S G, Kompankov N B, et al. *Journal of Structural Chemistry*, 2017, 58(5): 926.
- [4] ZHUANG Xin-ming, LI Shen-yu, LI Fei, et al(庄欣明, 李申予, 李非, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2018, 38(6): 0630002.
- [5] XU Bing-bing, JIN Shang-zhong, JIANG Li, et al(徐冰冰, 金尚忠, 姜丽, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(7): 2119.
- [6] Wang C C, Lin K, Hu N Y, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(8): 1823.
- [7] Gryta M. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(2): 293.
- [8] Zin G, Penha F M, Rezza Dorik, et al. *Journal of Food Engineering*, 2016, 168: 154.
- [9] Lipus L C, Ačko B, Hamler A. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011, 50(9): 952.
- [10] CAI Ran, YANG Hong-wei, HE Jin-song, et al(蔡然, 杨宏伟, 和劲松, 等). *Journal of Tsinghua University · Science and Technology(清华大学学报 · 自然科学版)*, 2010, 50(9): 1404.
- [11] Chang K T, Weng C I. *Computational Materials Science*, 2008, 43(4): 1048.
- [12] NIE Bai-sheng, DING Cui, LI Xiang-chun, et al(聂百胜, 丁翠, 李祥春, 等). *Journal of China University of Mining & Technology(中国矿业大学学报)*, 2013, 42(1): 19.
- [13] Sun Q. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 51(2): 213.
- [14] LIN Ke(林珂). *Doctoral Dissertation(博士论文)*. University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2010.

Study of Raman Spectroscopy on the Structure of NH_4Cl Aqueous Solution Under Strong Magnetic Field

CHEN Shuai¹, WANG Xu-yang¹, LI Fei^{1,2}, YUAN Jun-sheng^{1,2*}

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

2. Engineering Research Center of Seawater Efficient Utilization of Ministry of Education, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

Abstract Numerous controversies are existed at domestic and abroad up to now about the effect of strong magnetic field treatment on the structure of the aqueous solution. However, few pieces of literature have studied the structure of salt solution with the same treatment. Raman spectroscopy was used in this paper to determine the scattering data of high-purity water and NH_4Cl aqueous solution with mass fractions of 1%, 5%, 10%, 20% and 28% at a different time under the external strengthened magnetic field of 1.8 T. It provided a feasible method for Raman spectroscopy to investigate the effect of strong magnetic fields on the structure of the aqueous solution, enriching the Raman spectroscopy research field. According to the experimental results, the value of stretching vibrations of hydrogen bonds in water molecules gradually increased with the increased magnetization time. It could reach saturation after a certain magnetization time. The saturation time of high-purity water and NH_4Cl aqueous solution with different mass fractions was different. The time of high-purity water and NH_4Cl aqueous solution with mass percentages of 1%, 5%, 10%, 20% and 28% was 150, 120, 120, 100, 80 and 80 min. The time to reach the saturation of magnetic effect showed a decreasing trend with the increased mass fraction of NH_4Cl aqueous solution. The demagnetization memory time of high-purity water and different mass fractions of NH_4Cl aqueous solution was measured after the magnetic field was removed. The demagnetization memory time of high-purity water and NH_4Cl aqueous solutions with mass fractions of 1%, 5%, 10%, 20%, and 28% was 30, 40, 50, 60, 80 and 80 min, respectively. The demagnetization memory time presents an increasing trend with the increased mass fraction of NH_4Cl aqueous solution. NH_4Cl aqueous solutions with different mass fractions after 2 h of magnetization was processed by deconvolution fitting. According to the deconvolution fitting result, NH_4Cl aqueous solution with the mass fraction of 20% increased a peak of N—H compared to NH_4Cl aqueous solution with the mass fraction of 10%. The signal peak gradually increased with the increased mass fraction of NH_4Cl aqueous solution. The structure of the hydrogen bond of DDAA-type decreased with the increased magnetization time, which had a destructive effect on the tetrahedral structure of water. The hydrogen bond of DDAA-type did not change any more when it reached the saturation magnetization time. The influence of 1.8 T magnetic field on the structure of NH_4Cl aqueous solution could be obtained through Raman spectroscopy, which provided a certain theoretical basis for the study of another inorganic salt aqueous solution under the condition of external strengthening magnetic field.

Keywords Strong magnetic field; NH_4Cl aqueous solution; Raman spectroscopy; Deconvolution

(Received Nov. 28, 2019; accepted Mar. 21, 2020)

* Corresponding author