^{17}O-NMR与拉曼光谱法研究 $CuCl_2$和 $CuSO_4$对水结构的影响*

阎 波 赵 林** 王文华 谭 欣

(天津大学环境科学与工程学院, 天津, 300072)

摘 要 利用^{17}O-NMR化学位移、半峰宽和核磁共振系数 (B)与水团簇结构和水分子缔合的关系, 分析了$CuCl_2$和 $CuSO_4$对水结构的影响. 同时比较了纯水和不同浓度 $CuCl_2$和 $CuSO_4$溶液的羟基伸缩振动拉曼光谱. 研究表明, $CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合, 使水团簇加大的作用, 且 $CuSO_4$对水的缔合作用大于 $CuCl_2$, Cl^-对水缔合的破坏作用大于 SO_4^{2-}. Cu^{2+}作为顺磁离子, 在核磁共振弛豫过程中, 对缩短水中质子的自旋-晶格弛豫时间, 使谱线变宽作用明显. 拉曼光谱主要反映阴离子对水结构的影响, 而^{17}O-NMR方法能够全面反映阴、阳离子和化合物对水缔合程度的影响.

关键词 $CuCl_2$, $CuSO_4$, ^{17}O-核磁共振, 拉曼光谱, 水结构.

核磁共振法和拉曼光谱法是目前研究水结构的重要手段, 其中核磁共振法可以定性地表征离子、无机物和有机物对水缔合程度的影响, 甚至可以作出相对定量化的表征. 拉曼光谱法则是通过了解水中羟基的变化, 从而间接给出水结构变化的信息.

本文利用核磁共振法研究 $CuCl_2$和 $CuSO_4$对^{17}O-NMR化学位移、半峰宽和自旋-晶格弛豫时间 (T_1)的影响, 并用拉曼光谱法比较纯水和不同浓度 $CuCl_2$、$CuSO_4$溶液的羟基伸缩振动拉曼光谱的异同, 从微观结构上认识水中常见重金属离子 Cu^{2+}和常见阴离子 Cl^-, SO_4^{2-}对水结构的影响.

1 分析方法

分别将 $CuCl_2$和 $CuSO_4$(分析纯)配成 0—50mmol·L^{-1}范围内不同浓度的溶液进行实验, 实验用水为三蒸水, 实验温度 298K. 使用 Bruker Av-400型核磁共振波谱仪, 测试水(电导率为 1.2μS·cm^{-1})和 $CuCl_2$、$CuSO_4$溶液中自然丰度的^{17}O同位素, 共振频率为 54.243MHz. 用封闭于毛细管中的重水锁磁场, 并以它为外标, 以同温度下重水的^{17}O-NMR峰的位置为坐标原点(向左为正), 测定化学位移, 设定分辨率 1.06Hz, 采集时间 0.16s, 重复延迟 0.3s, 测量次数 1536次.

T_1值采用 180°-τ-90°脉冲程序测定, 90°脉冲宽度为 13.95μs, 脉冲延迟时间 τ值分别取 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.6, 1, 2, 4, 6, 8, 11, 15, 20和 100ms. T_1值由仪器自带的拟合程序, 按照信号强度的指数关系式:

$$S\tau = S_0\ (1 - e^{-\tau/T_1}) \qquad (1)$$

采用最小二乘法拟合得到, 误差约为 ±5%.

拉曼光谱实验采用 Bruker RFS 100/S型拉曼光谱仪, 采用 Nd: YAG激光器, 激光波长为 1064nm, 激光功率为 400mW, 光谱测试范围 2500—4000cm^{-1}, 分辨率为 2cm^{-1}.

2 $CuCl_2$和 $CuSO_4$对^{17}O-NMR化学位移的影响

由图 1(a)可见, 在测定的浓度范围内, 随着水中 $CuCl_2$和 $CuSO_4$浓度的增加, 水的^{17}O-NMR化学位移均增加, 而且水的^{17}O-NMR化学位移与溶液浓度的变化关系为线性关系, 关系式分别为:

$$\delta(^{17}OH_2)_{CuCl_2} = 3.1817 + 0.86C \qquad R^2 = 0.9977$$

$$\delta(^{17}OH_2)_{CuSO_4} = 3.2086 + 0.8712C \qquad R^2 = 0.9983$$

2008年 5月 26日收稿.

* 国家自然科学基金资助项目(20776096). ** 通讯作者, zhaolin@tju.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

理论研究认为，水分子的缔合程度受温度、离子的影响是相似的[1]. 随着温度的升高，水分子的热运动加剧，使水分子之间的氢键减弱，每个水分子平均所含的氢键数相应减少，从而使水的缔合程度下降[2]. 在^{17}O-NMR的化学位移和半峰宽上，表现为随着温度的升高，^{17}O-NMR 的化学位移和半峰宽持续降低[3]，由此可推知，^{17}O-NMR化学位移减小，表明水的缔合程度降低，水分子团簇相应变小；同样，^{17}O-NMR 半峰宽变窄表明水分子的活动性增加，缔合程度降低，水团簇变小. 水中离子对水结构的影响与温度对水结构的影响相似，能够使水的^{17}O-NMR化学位移和半峰宽增加的离子即为促进水分子缔合，使水分子簇增大的离子，相反则为破坏水分子缔合，使水分子簇减小的离子. 由此可以推断，$CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合，使水团簇加大的作用.

同时，由上述两关系式的斜率可以看出，$CuSO_4$对水的缔合作用大于 $CuCl_2$，由于阳离子对水缔合有促进作用，阴离子对水缔合有破坏作用[4]，而离子对水结构的破坏是特定的[5]，此两种盐的阳离子都是 Cu^{2+}，因此，可以推断 Cl^-对水缔合的破坏作用大于 SO_4^{2-}.

3　$CuCl_2$和 $CuSO_4$对^{17}O-NMR半峰宽的影响

由图 1(b)可见，在测定的浓度范围内，随着水中 $CuCl_2$和 $CuSO_4$浓度的增加，水的^{17}O-NMR 半峰宽均变宽，在溶液浓度小于 1mmol·l^{-1}时，水的^{17}O-NMR 半峰宽变化有较大波动，浓度大于 1mmol·l^{-1}后，与溶液浓度的变化关系呈线性关系. 由此可以推断，$CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合，使水团簇加大的作用.

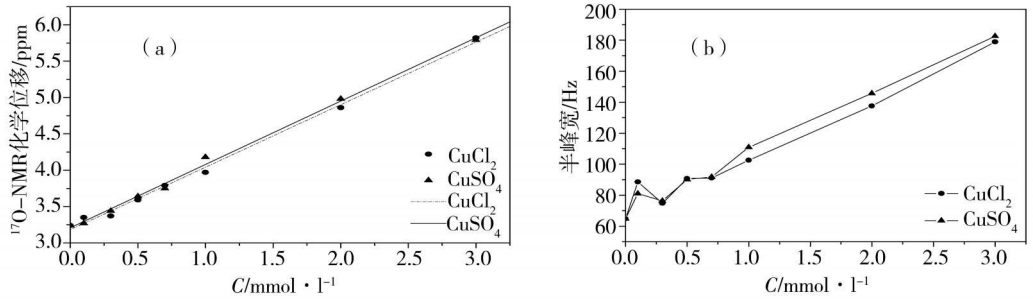

图 1　$CuCl_2$和 $CuSO_4$对水^{17}O-NMR化学位移和半峰宽的影响

Fig. 1　Effect of $CuCl_2$ and $CuSO_4$ on water ^{17}O-NMR chemical shifts and half-height widths of peaks

4　$CuCl_2$和 $CuSO_4$对^{17}O-NMR自旋-晶格弛豫时间(T_1)和核磁共振系数(B)的影响

核磁共振系数(B)定义如下[6]:

$$T_1^0/T_1 = 1 + BC + DC^2 + \cdots \qquad (2)$$

式中，T_1^0为三蒸水的^{17}O-NMR自旋-晶格弛豫时间，T_1为不同浓度下 $CuCl_2$和 $CuSO_4$溶液中水的^{17}O-NMR自旋-晶格弛豫时间，C为溶液浓度. 在浓度较低范围($C < 0.1$mol·l^{-1})时，D值可以忽略不计.

按照脉冲延迟时间 τ值最小略长于仪器设定的死时间，最大大于 5T_1的设定原则[7]，取 14个不同的 τ值，以反转回复法，根据式(1)，由仪器自带的拟合程序采用最小二乘法进行拟合，分别测定三蒸水和 $CuCl_2$，$CuSO_4$溶液中水的^{17}O-NMR自旋-晶格弛豫时间值(见表 1)，得到的T_1^0/T_1与溶液浓度的关系如图 2所示. 在测定的浓度范围内，随着水中 $CuCl_2$和 $CuSO_4$浓度的增加，T_1^0/T_1线性增加，关系式分别为:

$$T_1^0/T_{1CuCl_2} = 0.9988 + 0.0238C \qquad R^2 = 0.9892$$

$$T_1^0/T_{1CuSO_4} = 1.0009 + 0.0468C \qquad R^2 = 0.9981$$

对照式(2)，可推知 $B_{CuCl_2} = 0.0238$，$B_{CuSO_4} = 0.0468$. 由于 $CuCl_2$和 $CuSO_4$的 B值均为正值，可以判断，$CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合，使水团簇加大的作用[6]. 且 $B_{CuSO_4} > B_{CuCl_2}$，$CuSO_4$对水的缔合作用大于 $CuCl_2$，与水的^{17}O-NMR化学位移测定结果一致.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 纯水和 $CuCl_2$, $CuSO_4$溶液中水的^{17}O-NMR自旋-晶格弛豫时间 T_1(ms)

Table 1 ^{17}O-NMR spin-lattice relaxation times of pure water and water in $CuCl_2$, $CuSO_4$ solutions

浓度 /mmol·l^{-1}	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0
$CuCl_2$	7.310	7.278	7.267	7.244	7.234	7.149	6.973
$CuSO_4$	7.310	7.259	7.209	7.138	7.049	6.995	6.675

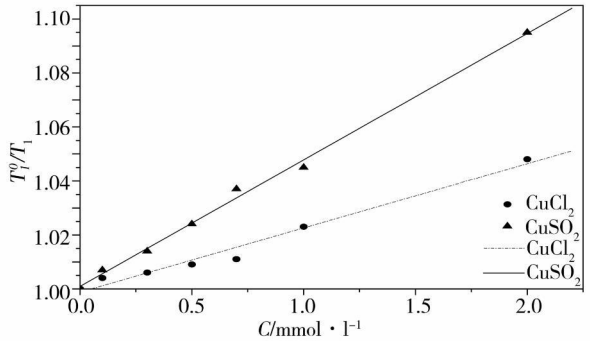

图 2 $CuCl_2$和 $CuSO_4$溶液 T_1^0/T_1与溶液浓度的关系

Fig. 2 Concentration dependence on T_1^0/T_1 of $CuCl_2$ and $CuSO_4$

5 Cu^{2+}的顺磁效应对弛豫过程的影响

因为 Cu^{2+}的外层电子层结构具有未成对电子, 因此, 是一种常见的顺磁离子, 由于顺磁离子在核磁共振弛豫过程中, 与相邻水分子质子之间发生自旋交换作用[8], 从而缩短了水中质子的自旋-晶格弛豫时间, 并使谱线变宽. 当 $CuCl_2$和 $CuSO_4$的溶液浓度超过 4mmol·l^{-1}时, 因谱线信噪比较高, ^{17}O-NMR的化学位移便捕捉不到, 浓度超过 3mmol·l^{-1}时, ^{17}O-NMR的半峰宽便无法测定, 而对^{17}O-NMR自旋-晶格弛豫时间则影响更大, 因此, 核磁共振实验只能在较低浓度范围进行.

6 $CuCl_2$和 $CuSO_4$溶液的拉曼光谱

图 3(a)和(b)分别是三蒸水和 $CuCl_2$, $CuSO_4$溶液的羟基伸缩振动拉曼光谱, 为了使离子的影响明显, 使用的溶液浓度高于核磁共振实验的溶液浓度, 同时为了便于比较, 所有的拉曼峰都转化为同样的高度. 对图中各峰进行指认, 3242—3300cm^{-1}为带氢键的 O—H 伸缩振动峰, 3372—3405 cm^{-1}为不带氢键的 O—H 伸缩振动峰[9], 其中 3300cm^{-1}左右的强肩峰是水结构的代表性指数, 峰强度愈大, 代表水的结构化程度愈大[10]. 由图 3(a)和(b)可看出, $CuCl_2$和 $CuSO_4$的加入, 均对水中带氢键的结构产生了很大的影响, 随着溶液浓度的增加, 强肩峰峰强度降低, 表明水结构化程度降低.

由图 3(c)可见, 对于相同浓度的 $CuCl_2$和 $CuSO_4$ (50mmol·l^{-1}), $CuSO_4$溶液在 3300cm^{-1}左右的强肩峰峰强度大于 $CuCl_2$, 表明 $CuCl_2$对水的氢键结构影响较大, $CuCl_2$对水结构化程度的降低作用大于 $CuSO_4$, 进而推断 Cl^-对水结构的破坏作用大于 SO_4^{2-}.

将拉曼光谱实验结果与^{17}O-NMR结果比较, 都可得到 Cl^-对水结构的破坏作用大于 SO_4^{2-} 的一致结论, 但^{17}O-NMR的实验结果推断 $CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合的作用, 拉曼光谱则显示 $CuCl_2$和 $CuSO_4$的加入使水的结构化程度降低, 两种结论看似存在差异. 事实上, 以往对不同阳离子体系水分子的拉曼光谱研究表明, 阳离子对水分子的拉曼光谱影响很小[11], 在纯水中加入电解质后, 水分子立即与离子发生溶剂化作用, 水分子的氢端与阴离子作用, 而氧端与阳离子作用. 与阴离子作用的氢原子不可能再与其它水分子保持氢键作用, 使得水分子间氢键被完全破坏[12], $CuCl_2$和 $CuSO_4$溶液的拉曼光谱表现的正是这种作用, 因此, 用拉曼光谱研究 $CuCl_2$和 $CuSO_4$对水分子结构的影响, 主要反映的是阴离子对水结构的破坏作用, 而阳离子 Cu^{2+}对水分子的拉曼光谱影响很小, 反映在整体上则表现为 $CuCl_2$和 $CuSO_4$的加入使水的结构化程度降低. 事实上阳离子对水分子结构的促进作用是不可忽视的, 用^{17}O-NMR法研究 $CuCl_2$和 $CuSO_4$对水分子结构的作用, 则综合考虑了阴、阳离子的

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分别作用和共同作用, Cu^{2+} 对水分子缔合有促进作用, 而 Cl^- 和 SO_4^{2-} 则对水分子缔合有破坏作用, Cu^{2+} 的促进作用大于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的破坏作用, 因此, 综合表现为 $CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合的作用. 由此可见, 拉曼光谱与 ^{17}O-NMR 的实验结果并不矛盾, 拉曼光谱着重反映了阴离子的破坏作用, 而 ^{17}O-NMR 方法则更能全面地反映阴、阳离子和化合物对水缔合程度的影响, 甚至可以作出相对定量化的表征.

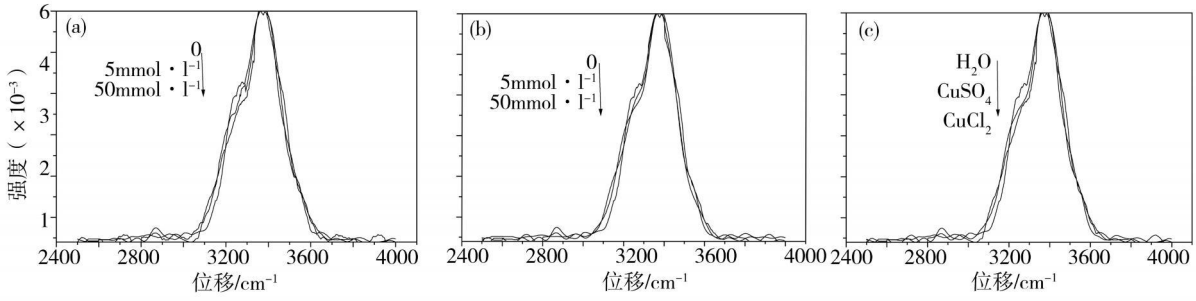

图 3　不同浓度的 $CuCl_2$, $CuSO_4$溶液和纯水拉曼光谱的比较

(a) $CuCl_2$, (b) $CuSO_4$, (c) $CuCl_2$, $CuSO_4$和纯水

Fig. 3　Comparison of Raman spectra of $CuCl_2$, $CuSO_4$ solutions and water

综上所述, 根据水的 ^{17}O-NMR 化学位移、半峰宽和自旋-晶格弛豫时间比率 (T_1^0/T_1) 随 $CuCl_2$和 $CuSO_4$浓度的增加而增加的趋势, 可以推断 $CuCl_2$和 $CuSO_4$均具有促进水分子缔合, 使水团簇加大的作用. 且根据水的 ^{17}O-NMR 化学位移与 $CuCl_2$, $CuSO_4$浓度的线性关系斜率以及核磁共振系数 B 的大小可以推断 $CuSO_4$对水的缔合作用大于 $CuCl_2$, Cl^- 对水缔合的破坏作用大于 SO_4^{2-}.

Cu^{2+} 作为顺磁离子, 在核磁共振弛豫过程中, 与相邻水分子质子之间发生自旋交换作用, 从而缩短了水中质子的自旋-晶格弛豫时间, 并使谱线变宽. 因此, $CuCl_2$和 $CuSO_4$对水的 ^{17}O-NMR 化学位移、半峰宽和自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 的影响测定只能在浓度小于 4mmol·l^{-1}的范围内进行测定.

另外, 根据纯水和 $CuCl_2$, $CuSO_4$溶液拉曼光谱 3300cm^{-1}左右的强肩峰峰强度的变化, 可以推断 Cl^- 对水缔合的破坏作用大于 SO_4^{2-}, 与 ^{17}O-NMR 的结果一致, 拉曼光谱主要反映阴离子对水结构的影响, 而 ^{17}O-NMR 方法能够全面反映阴、阳离子和化合物对水缔合程度的影响.

参 考 文 献

[1] Leberman R, Soper A K. Effect of High Salt Concentrations on Water Structure [J]. *Nature*, 1995, **378**: 364—366

[2] George A Jeffrey. An Introduction to Hydrogen Bonding [M]. New York: Oxford University Press, 1997, 135—152

[3] 李睿华, 蒋展鹏, 师绍琪等, ^{17}O-NMR研究 Al(Ⅲ), Fe(Ⅲ)盐对水缔合的影响 [J]. 环境化学, 2003, **22** (2): 189—192

[4] Ruihua L, Zhanpeng J, Hongwei Y et al. Effects of Ions in Natural Water on the ^{17}O NMR Chemical Shift of Water and Their Relationship to Water Cluster [J]. *Journal of Moleacular Liquids*, 2006, **126**: 14—18

[5] Vahur Maemets, Ilmar Koppel. Effects of Ions on the ^{17}O and ^1H Chemical Shifts of Water [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, **94**: 3261—3269

[6] Engel G, Hertz H G. On the Negative Hydration. A Nuclear Magnetic Relaxation Study [J]. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1968, **72**: 808—834

[7] 毛希安, 现代核磁共振实用技术及应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2000, 79—91

[8] Bloembergen N. Proton Relaxation Times in Paramagetic Solutions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, **27** (2): 572—573

[9] 郁鉴源, 周群, 水和重水的拉曼光谱研究 [J]. 光散射学报, 1994, **6** (2): 81—85

[10] Nickolov Z S, Goutev N, Matsuura H. Hydrogen Bonding in Concentrated Aqueous Solutions of 1, 2-Dimethoxyethane: Formation of Water Clusters [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105** (48): 10884—10889

[11] Walrafen G E. Raman Spectral Studies of the Effects of Solutes and Pressure on Water Structure [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, **55** (2): 768

[12] 邹受忠, 陈燕霞, 田中群等, 不同电解质体系水的拉曼谱的研究 [J]. 物理化学学报, 1996, **12** (2): 130—135

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

THE INFLUENCE OF $CuCl_2$, $CuSO_4$ UPON THE WATER STRUCTURE WITH ^{17}O-NMR AND RAMAN SPECTRA

YAN Bo ZHAO Lin WANG Wen-hua TAN Xin
(School of Environment Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

ABSTRACT

The influences of $CuCl_2$ and $CuSO_4$ upon the water structure were studied with ^{17}O-NMR and Raman spectra. The effects of $CuCl_2$ and $CuSO_4$ on ^{17}O-NMR chemical shift, half-height widths of peaks and spin-lattice relaxation times (T_1) of water were tested at low concentrations. With the relationship between ^{17}O-NMR chemical shift, half-height widths of peaks, NMR $B-$ coefficients and water cluster structure, water association, the effect of $CuCl_2$ and $CuSO_4$ on water structure were analyzed. Raman spectra in the OH stretch region of water and various concentrations of $CuCl_2$ and $CuSO_4$ were compared. It was proved that they all increased water association and the size of water clusters; the effect of $CuSO_4$ on promotion water association was stronger than that of $CuCl_2$; at the same time, the effect of Cl^- on break water association was stronger than that of SO_4^{2-}. As paramagnetic ion, Cu^{2+} had obvious effect on shorten protons spin-lattice relaxation times in water and broaden the line width of NMR spectroscope during NMR relaxation process. ^{17}O-NMR could bring more information on the influences of cations, anions, and compounds on water structure than Raman spectra, which only indicated the influence of anions.

Keywords $CuCl_2$, $CuSO_4$, ^{17}O-NMR, Raman spectra, water structure

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net