

Rb₂SO₄ 水溶液结构的同步辐射反射法初步研究

秦绪峰¹, 房春晖¹, 孙巧花², 房艳¹, 刘元会¹, 林联君

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

摘要: 测定了 25 °C 时同步辐射光源下的 Rb₂SO₄ 水溶液结构, 发展了液体结构测定的新方法; 通过数据处理给出了溶液的结构参数和径向分布函数; 由几何模型的精修得到了溶液中阳离子和阴离子第一、二水合层的结构参数。

关键词: 同步辐射; Rb₂SO₄; 液体结构

中图分类号: O645

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2006)04-0040-05

在盐湖、海水、地热水及食物^[1]中, 铷离子都是以水合离子形式存在的。铷离子的水合结构的研究, 对发展海水和盐湖卤水提铷和开发高新技术的产品具有一定的科学意义。迄今为止, 国内外溶液结构的衍射实验、计算机模拟及光谱学研究大多集中在相对简单的单原子离子溶液(如卤化物阴离子和金属阳离子等)的水合结构, 复杂的多原子离子及其体系的水溶液结构研究仍然很少^[2-3]。采用我们新近开发的同步辐射光源反射法, 精确测定较大散射角范围内室温下的 Rb₂SO₄ 水溶液结构。

1 实验部分

1.1 Rb₂SO₄ 水溶液的配制与分析

由碳酸铷(A. R.)提纯制备硫酸铷晶体^[4]; 样品溶液的配制采用称重法; 在聚四氟乙烯塑料瓶中配制样品, 密闭保存备用。溶液密度 d 的计算采用公式^[5]:

$$\ln \frac{d}{d_0} = \omega_i \times \left(\frac{1}{d_0} - \frac{V^0}{M} \right) \quad (1)$$

其中 d_0 表示同一温度下纯水的密度, 取值 0.997 07 g/cm³; ω_i 表示溶液中 Rb₂SO₄ 的质量分数; M 为 Rb₂SO₄ 的相对分子质量; 在 298 K 下, Rb₂SO₄ 水溶液的惯用标准偏摩尔体积 \bar{V}^0 为 42.12 cm³/mol。

表 1 样品溶液的组成和性质

Table 1 Composition and properties of the sample solutions

样品	组成 / mol·L ⁻¹	密度 g·cm ⁻³	线吸收因子 / cm ⁻¹	计量体积 V / nm ³	水盐量比 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Rb}_2\text{SO}_4)$
A	1.57	1.30	9.29	1.055	33
B	1.07	1.22	7.23	1.554	49

收稿日期: 2006-03-23

基金项目: 国家基金项目(20373083)资助。

作者简介: 秦绪峰(1980-), 硕士研究生, 研究方向: 溶液结构, e-mail: xufeng-gin@126.com

1.2 结构测定

采用北京正负离子对撞机国家实验室(BEPC)同步辐射装置(BSRF)漫散射站4WLC束线进行结构测定。选择光子能量为13.9 keV,对应波长为0.0892 nm。在Huber五圆测角仪上,采用 $\phi-2\theta$ 扫描模式进行散射强度的精确测量。用不同固定时间,分三段进行步进交叠扫描。 2θ 角测量范围为 $3^\circ \sim 135^\circ$,对应散射向量为 $3.7 \sim 130 \text{ nm}^{-1}$ 。在相同条件下先对空样品池窗口进行测量,然后对盛有样品溶液的样品池分段进行测量。用较长的固定时间,以保证累积计数在 10^4 点以上,计数器统计误差在1%以内。

2 数据处理

根据平板样品池反射法的校正公式^[6]:

$$f_r = e^{-2\mu T \cos\theta} \quad (2)$$

进行窗口材料强度校正。式中 μ 为Be窗口线吸收因子, T 为窗口厚度。经过空气散射和液体吸收校正^[7-8]后,将三段衍射强度换算成90 mA下的衍射强度。然后进行数据平滑、极化校正^[9]和多重散射校正^[10]。用积分法计算标度因子,并将散射强度标度到电子单位。溶液结构函数 $i(s)$ 按下式计算:

$$i(s) = K \cdot I_p(s) - \sum_{i=1}^N x_i \{ f_i^2(s) + (\Delta f_i'')^2 + \text{del}(s) \cdot I_i^{\text{incoh}}(s) \} \quad (3)$$

式中 s 是散射向量, $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$; K 是标度因子; $I_p(s)$ 为极化校正后的观察强度; $I_i^{\text{incoh}}(s)$ 是原子 i 的不相干散射; x_i 是含有一个铷原子计量体积 V 内第 i 种原子的数目; $f_i(s)$ 表示原子 i 异常散射实部校正的散射因子; $\Delta f_i''$ 为原子 i 异常散射虚部校正项; $\text{del}(s)$ 是到达计数器的不相干散射的分数,本工作 $\text{del}(s)$ 一律取值为1.0。用Fourier变换,将 s 加权结构函数变换为径向分布函数 $D(r)$ 。

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^{\max} s \cdot i(s) \cdot M(s) \cdot \sin(sr) ds \quad (4)$$

式中 ρ_0 为样品溶液零度角时的平均电子散射

能力(e^2/nm^3); $\rho_0 = [\sum_{i=1}^N x_i f_i(0)]^2 / V \cdot f_i(0)$ 是第 i 种原子 $s=0$ 时原子散射因子; $M(s)$ 为修饰函数,其式为:

$$M(s) = \left\{ \sum_{i=1}^N n_i [f_i^2(0) + (\Delta f_i'')^2] / \sum_{i=1}^N n_i [f_i^2(s) + (\Delta f_i'')^2] \right\} \cdot \exp(-k \cdot s^2) \quad (5)$$

式中前一部分称为锐化因子,后一项中阻尼因子 k 可任意选择,以减少强度曲线最外部分实验误差和积分截断误差的影响,同时节制第一项引起的锐化作用。由峰形计算和再次进行傅立叶变换,以除去乱真峰。

液体样品池窗口校正、吸收校正、分段交叠数据组合及衍射数据的组合等采用液体x射线衍射数据FORTRAN程序包KURVLR^[11]计算。

3 结果与讨论

3.1 液体衍射曲线

图1给出样品A(量比为33:1)标度到电子单位(e.u.)、由溶液组成计算的相干散射强度、不相干散射强度和自身散射强度(即相干散射和不相干散射之和)与 θ 的关系图。从图1可以看出:电子单位的衍射强度在独立散射强度曲线上波动,在较大散射向量范围内,电子单位的衍射强度很好地落在计算的自身散射曲线上,表明实验测量和数据校正是正确的。

在傅立叶变换前,对液体衍射曲线所透漏的结构信息进行描述是较难的,为此采用经验公式^[12]

$$r = 0.618\lambda / \sin\theta \quad (6)$$

可定性的给出一些粗略的结构信息。在样品的自身散射强度曲线上,8.6°的主峰相应原子间距0.369 nm,刚好是硫酸根离子中S原子与水分子中O原子的赤道距离。11.4°的峰对应原子间距0.28 nm,一般认为该距离处的峰是多种相互作用,如:水溶液中氢键距离(O—O)、Rb—H₂O相互作用等。20°对应原子间距为0.161 nm,为硫酸根离子内S—O_s距离。34.8°相应 r 值0.095 nm,刚

好是水分子内氢氧原子的距离。

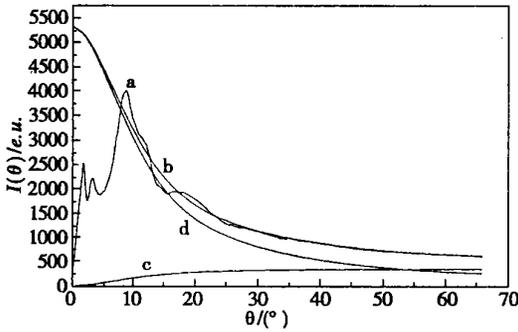


图 1 样品 A 实验散射曲线与独立散射曲线
a—实验散射; b—自身独立散射
c—不相干散射; d—相干散射

Fig. 1 Comparison of the diffraction curves for sample A: (a) Experimental scatterings; (b) Self-independent scattering; (3) Coherent scattering; (4) Incoherent scattering

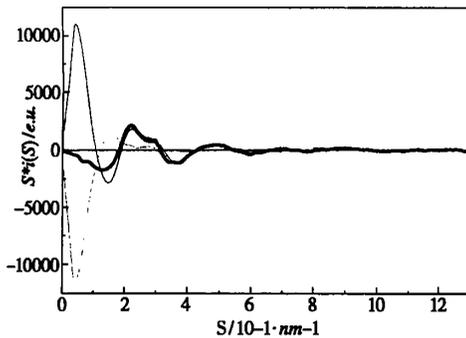


图 2 样品 A 计算(细线)和实验(粗线)加权结构函数及其差值(虚线)曲线的比较

Fig. 2 Comparison of experimental (thick line), model calculated (thin line) structural function and their difference (dotted line) for sample A

3.2 液体结构函数曲线

尽管结构函数 $i(s)$ 包含了大量的短程有序结构信息, 而不包含与液体结构无关的散射部分, 然而文献中未对结构函数进行任何阐述。采用经验公式:

$$r = 0.618 \cdot 4\pi / s \quad (7)$$

对结构函数进行描述。

对样品 A 溶液, 放大实验加权结构函数曲线, 可使所有的峰都清晰可辨。位于 21.8 nm^{-1} 的

主峰, 对应 $r = 0.37 \text{ nm}$ 处, 相应 S—H₂O 相互作用; 48.5 nm^{-1} 的相互作用, 相应 $r = 0.16 \text{ nm}$, 归属于 S—O_s 作用; 由于氢原子散射能力很低, 水分子内 O—H 相互作用又弱又宽, 出现在 81 nm^{-1} 左右。

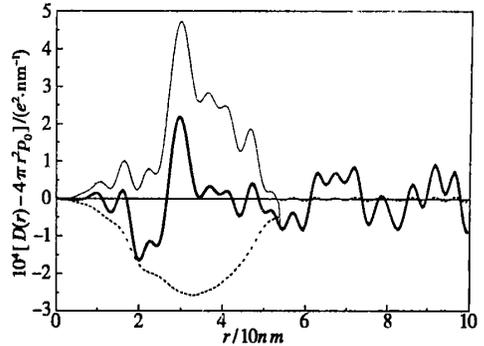


图 3 样品 A 实验(粗线)和模型计算(细线) $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ 及其差值曲线(点线)的比较

Fig. 3 Comparison of experimental (thick line), model calculated (thin line) $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ and their difference (dotted line) for sample A

3.3 径向分布函数曲线定性分析

由图 3, 0.095 nm 处的小峰, 认为是水分子中 H—O 原子间的相互作用。四面体的硫酸根离子内 S—O 距离被精修为 0.161 nm , 配位数为 4; 0.225 nm 处的峰形可认为是硫酸根离子内 O_s—O_s 的相互作用。对 0.29 nm 处的宽峰解释比较复杂。一般认为该距离处的峰是多种相互作用叠加的结果。如位于峰顶的 Rb^+ 离子第一配位层与水分子的相互作用, 左肩 0.278 nm 处溶液中水分子氢键作用 (O—O) 及相应于右肩 0.326 nm 处的 $\text{Rb}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ 接触离子对 Rb—S 相互作用等。位于 0.37 nm 处的峰, 可归属于 S—H₂O 相互作用。根据模型计算结果, Rb—W(1) 第一配位层最近距离为 0.29 nm , 配位数为 6, 表明其基本结构单元为八面体。由几何知识, 可很容易的求出八面体顶点间的 Cis—W(I)—W(I) 配位数为 12, 距离为 0.41 nm ; 随着短程有序作用的逐渐减弱, 长程无序作用的加强, 位于 0.58 nm 八面体对角线顶点间的 Trans—W(I)—W(I) 已经相当微弱。大部分文献报道铷离子第二配位层不确定^[13], 本研究表明, 位于 0.47 nm

处的峰很有可能就是 $\text{Rb}-\text{W}(\text{II})$ 的相互作用引起的。

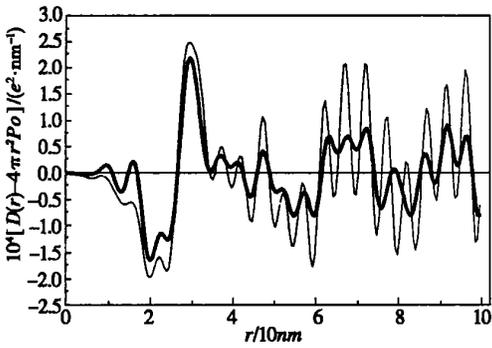


图 4 样品 A(粗线)和样品 B(细线)的实验 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ 曲线的比较

Fig. 4 Comparison between experimental $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ curves for sample A (thick line) and sample B (thin line)

3. 4 浓度对水合结构的影响

图 4 给出样品 A 和样品 B 的实验径向分布函数的比较。由图可以看出: 浓度增大, 0. 15 nm 的硫酸根离子内 $\text{S}-\text{O}_s$ 峰面积变化较大, 表明随溶液中接触离子对的数量增多, 硫酸根离子的四面体结构发生变形。0. 25 nm 处的 O_s-O_s 峰随溶液浓度的增大而显著变高。对于 0. 29 nm 的主峰, 从样品 A 到 B, 由于溶剂水浓度的增大, 溶液中氢键作用增强, 导致 0. 326 nm 处的接触离子对 $\text{Rb}-\text{S}$ 峰不好分辨; 同样随着溶液中水浓度的增大, 0. 369 nm、0. 41 nm 的 $\text{S}-\text{W}$ 和 $\text{cis}-\text{W}-\text{W}$ 峰都变得较强。位于 0. 47 nm 的 $\text{Rb}-\text{W}(\text{II})$ 随浓度的增大相互作用变弱, 表明溶液中可能形成其它不对称水合的水分子共享离子对和接触离子对等。0. 5 nm 之后, 长程无序作用增强, 理论上, 径向分布函数的定性描述变得较为困难。

表 2 由模型精修的结构参数

Table 2 Structural parameters refined from the geometrical model

相互作用	距离/ nm	温度因子/ $10^2 \cdot \text{nm}^2$	配位数
H-O	0.095	0.001	2
S-O _s	0.161	0.00011	4
O _s -O _s	0.25	0.013	6
W-W	0.278	0.4	2.5
Rb-W(I)	0.29	0.01	6
Rb-S	0.326	0.002	1
S-W	0.369	0.001	8
Cis-W(I)-W(I)	0.41	0.0016	12
Rb-W(II)	0.47	0.012	12
Trans-W(I)-W(I)	0.58	0.001	3

4 结 论

在理论模型设计中参考晶体中的值给出溶液中各相互作用的距离。根据模型计算结果, 溶液中接触离子对占较大优势。 $\text{Rb}-\text{W}(\text{I})$ 第一配位层最近距离为 0. 29 nm, 配位数为 6, 表明其基本结构单元为八面体; 而四面体结构的硫酸根离子的每个氧原子又分别与两个水分子相连, 形成 $\text{S}-\text{W}$ 配位数为 8 的水合硫酸根离子, 致使溶液中存在的主要结构单元为八面体的水

合铷离子和八水合硫酸根离子, 这些基本结构单元中的氧原子再通过氢键相互作用互相配位形成第二配位层的更为微弱的 $\text{W}-\text{W}$ 相互作用。

参考文献:

[1] 秦俊法. 铷的生物必需性及人体健康效应[J]. 广东微量元素科学, 2000, 7(8): 15- 16.
 [2] Hitoshi Ohtaki, Tanas Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions[J]. Chem. Rev., 1993, 93: 1157.
 [3] 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.
- [4] 李明华, 高世扬, 夏树屏, 等. $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度研究[J]. CHINESE JOURNAL OF RARE METALS, 2003, 27(2): 237-241.
- [5] 房春晖, 房艳, 郭亚梅, 等. 过饱和 MgSO_4 溶液结构的 X 射线衍射研究[J]. 化学学报, 2004, 62(3): 268-273.
- [6] 房春晖. 溶液结构的 X 射线衍射— III. 粉末衍射仪液体样品池窗口强度校正的相对透明因子[J]. 盐湖研究, 1997, 5(3-4): 24.
- [7] M. E. Milberg. Transparency Factor for weakly Absorbing Samples in X-ray Diffractometry[J]. J. Appl. Phys., 1958, 29(1): 64.
- [8] H. A. Levy, P. A. Agron, M. S. Danford. X-ray Diffractometry with Slightly Absorbing Samples[J]. J. Appl. Phys., 1959, 30: 2012.
- [9] Koji Yamanaka, Toshio Yamaguchi, Hisanobu Wakita. Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid X-ray diffractometry using an imaging plate detector[J]. Chem. Phys., 1994, 101(1): 9830-6.
- [10] B. E. Warren, R. L. Mozzi. Multiple scattering of X-rays by amorphous samples[J]. Acta Crystallogr., 1996, 21, 459.
- [11] 房春晖, 等. 溶液结构 X 射线数据处理程序包 KURLVR 和结构参数精细化程序包 PUTISQ 使用手册[R]. 西宁: 中科院盐湖研究所, 1997. 186-231.
- [12] 房春晖, 房艳, 王鲁英, 等. 用 $\theta - 2\theta$ 型粉末衍射仪精确测定溶液结构的新尝试[J]. 化学学报, 1999, 57, 80-86.
- [13] S. Ramos, A. C. Bames, G. W. Neilson, M. J. Capitan. Anomalous X-ray diffraction studies of hydration effects in concentrated aqueous electrolyte solutions[J]. Chemical Physics, 2000, 258, 171-180.

A Synchrotron Radiation Reflection Study of the Structure of Rb_2SO_4 Solutions

QIN Xu-feng¹, FANG Chun-hui¹, SUN Qiao-hua², FANG Yan¹, LIU Yuan-hui¹, LIN Lian-jun¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008 China;

2. College of Chemical Engineering Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The structure of Rb_2SO_4 solutions under synchrotron radiation light source were determined at 25 °C. A new method for determining the structures of electrolyte solutions has been developed. The structural function and the radial distribution function of the solutions were obtained on the basis of data processing. The structural parameters of the first and the second coordination shell in the hydrated rubidium and sulfate ions have been obtained by refining the geometric model.

Key words: Synchrotron radiation; Rb_2SO_4 ; Solution structure