



Studies on association equilibrium of Mg^{2+} and SO_4^{2-} by confocal Raman spectroscopy

Bo YAN^{1*}, Huan ZHOU², Shuixiu LI¹

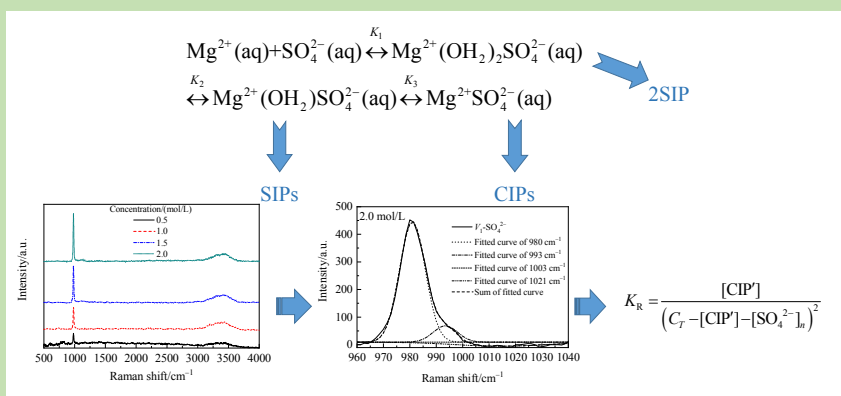
1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resource and Chemistry, Tianjin Marine Environmental Protection and Restoration Technology Engineering Center, College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China

2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resource and Chemistry, College of Chemical Engineering and Materials Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China

Abstract: Magnesium sulfate solution is an important electrolyte solution which is widely used in many fields. The characteristics and the association equilibrium of Mg^{2+} and SO_4^{2-} have been the focus of attention, which has important application values. In this work, the characteristic of ion association structure of Mg^{2+} and SO_4^{2-} in different concentration MgSO_4 solutions at different temperature were

studied by Raman spectroscopy combined with Gauss–Lorentz peak fitting program. Furthermore, the ion association equilibrium constant K_R of MgSO_4 solutions were calculated. Furthermore, the apparent thermodynamic parameters of the associated reaction of Mg^{2+} and SO_4^{2-} and the product of the total contact ion pair CIP' under standard state were inferred. The spectra experiments results showed that the peak area and peak intensity of the $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ characteristic peaks in MgSO_4 solution were linearly associated with the concentration of SO_4^{2-} . The free SO_4^{2-} ion was the main structure of $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ characteristic peaks. During the process of the temperature increasing for high concentration of 1.5 mol/L and 2.0 mol/L MgSO_4 solution, the peak area and peak intensity of the $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ characteristic peaks decreased, red shift phenomenon occurred in the peak position, and the symmetry of the peak changed. Accordingly, the content of free SO_4^{2-} ions decreased, the chance of monodentate contact ion pairs (CIP) increased, but the content of bidentate CIP and SO_4^{2-} groups structure changed irregularly. Likewise, the ion association equilibrium constant K_R of MgSO_4 solution increased which showed that the ion association equilibrium moved to the right with the temperature increasing for 1.5 mol/L and 2.0 mol/L MgSO_4 solution, thus more CIP generated. In dilute MgSO_4 solutions, there were almost no bidentate CIP and SO_4^{2-} groups structure detected, the ion association structure of $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ characteristic peaks and K_R value changed irregularly. At the same temperature, the K_R value decreased exponentially with the increasing of the concentration of MgSO_4 solution.

Key words: Mg^{2+} ; SO_4^{2-} ; Raman spectroscopy; association equilibrium



收稿: 2019-11-08, 修回: 2019-12-23, 网络发表: 2020-01-02, Received: 2019-11-08, Revised: 2019-12-23, Published online: 2020-01-02
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: U1407204); 天津市海洋资源与化学重点实验室(天津科技大学)开放基金资助项目(编号: 201602)
作者简介: 阎波(1973-), 女, 河南省安阳市人, 博士, 副教授, 环境科学专业, E-mail: yanbo@tust.edu.cn.

引用格式: 阎波, 周桓, 李水秀. 共聚焦拉曼光谱研究 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合平衡作用. 过程工程学报, 2020, 20(9): 1063–1073.

Yan B, Zhou H, Li S X, et al. Studies on association equilibrium of Mg^{2+} and SO_4^{2-} by confocal Raman spectroscopy (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(9): 1063–1073, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219349.

共聚焦拉曼光谱研究 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合平衡作用

阎波^{1*}, 周桓², 李水秀¹

1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津市海洋环境保护与修复技术工程中心, 天津 300457

2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457

摘要: 硫酸镁溶液是一种应用很广的电解质溶液, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合平衡的特征与规律一直是人们关注的热点, 具有重要的现实意义。用拉曼光谱法结合高斯-洛伦兹去卷积分峰拟合程序考察了不同浓度 MgSO_4 溶液在不同温度下 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合结构特征, 计算了其缔合平衡常数 K_R , 对标准状态下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应及其生成的总接触式离子对 CIP' 的表观热力学参数进行了推测计算。结果表明, MgSO_4 溶液中 SO_4^{2-} 浓度与 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的峰面积和峰强度之间均存在较好的线性相关关系。自由态 SO_4^{2-} 是 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的主要结构。随溶液温度升高, 1.5 和 2.0 mol/L MgSO_4 溶液 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的峰面积和峰强度有减小的趋势, 峰位发生红移, 峰的对称性发生变化, 其中自由态 SO_4^{2-} 结构比例呈下降趋势, 而单齿接触式离子对结构比例相应增加, 双齿接触式离子对和 SO_4^{2-} 离子团簇结构比例变化规律不明显。 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合平衡随温度升高向右移动, K_R 逐渐增大。在较稀 MgSO_4 溶液中, 几乎没有双齿接触式离子对和 SO_4^{2-} 离子团簇结构, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰缔合结构及 K_R 随温度变化无明显规律。相同温度条件下, K_R 随 MgSO_4 溶液浓度升高呈现指数降低的趋势。

关键词: Mg^{2+} ; SO_4^{2-} ; 拉曼光谱; 缔合平衡

中图分类号: O646.1; O657.37

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)09-1063-11

1 前言

自布耶隆 1926 年提出离子缔合的概念以来, 已有很多学者采用实验方法或热力学模型对不同电解质溶液的微观结构和性质进行研究, 相关理论也从电离说到离子水化作用, 再到离子互吸理论, 逐渐趋于成熟^[1-3]。 MgSO_4 溶液是一种应用很广的盐水溶液, 很多工业过程如卤水蒸发、化肥工业、湿法冶金均涉及 MgSO_4 , 对其缔合结构进行研究具有相当重要的实际意义, 对 Mg^{2+} 水合结构及 MgSO_4 离子缔合规律的研究一直是化学、生物化学及工业过程广泛关注的问题^[4,5]。

激光拉曼光谱法是研究物质结构的一种强有力的手段, 可用于检测分子、离子和晶格结构振动信息等多个领域, 是一种高精度的非破坏性的分子分析技术, 把激光拉曼光谱技术应用到溶液微观结构研究已有很多相关研究报道。大多数的拉曼光谱测量结果显示, MgSO_4 水溶液在 980 和 993 cm^{-1} 处有 S-O 振动峰^[6,7], 但是对 993 cm^{-1} 处峰的解释却不尽相同, Balarew 等^[8]和 Daly 等^[9]通过拉曼光谱实验测定认为 993 cm^{-1} 处应为溶剂分离离子对, Rudolph 等^[10]则认为 993 cm^{-1} 的 S-O 振动峰表示 MgSO_4 在水溶液中形成了接触离子对。房春晖等^[11,12]对硫酸盐水溶液的 X 射线衍射研究表明, 硫酸盐水溶液往往存在接触离子对, 而且接触离子对的

水合数和阳离子的本性和浓度有关。Richard^[13]和 Rudolph 等^[10]则分别采用介电弛豫法(DRS)和拉曼光谱法对 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数进行了研究。针对 993 cm^{-1} 处的肩峰, 到底应为溶剂分离型离子对还是接触离子对, Zhang 等^[14-17]给出了明确分析, 他们观测了硫酸镁气溶胶液滴在过饱和状态的拉曼光谱, 发现当水与硫酸镁的摩尔比小于 6 时, Mg^{2+} 无法保证形成 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, 硫酸根的氧原子与 Mg^{2+} 形成单齿的接触离子对 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}\text{O-SO}_3^{2-}$, 其特征峰出现在 993 cm^{-1} 。近几年对于 MgSO_4 水溶液的拉曼光谱研究^[5,14,15,18]表明, MgSO_4 溶液除了在 980 和 993 cm^{-1} 处有 S-O 振动峰以外, 在 1003 和 1021 cm^{-1} 处也存在缔合的子结构峰, 归结为更复杂的双齿离子对结构^[17], 因此有必要对 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合结构及其缔合平衡常数进行更深一步地研究。

本工作采用拉曼光谱法对不同浓度的 MgSO_4 溶液在不同温度下 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合结构进行研究, 对 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数计算公式进行了修订, 并对标准状态下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应及其生成的总接触式离子对 CIP' 的表观热力学参数进行了推测计算, 以便深入地了解 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合平衡及热力学特征。

2 实验

2.1 实验试剂与实验仪器

2.1.1 实验试剂

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 溶液配制和化学分析使用的水均为超纯水。EDTA 滴定法准确测定 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 试剂中 Mg^{2+} 含量为 9.846%, 重量法测定 SO_4^{2-} 含量为 39.19%, 实际测定值与理论值在误差范围内, 试剂纯度可满足实验需要。

2.1.2 实验仪器

温度控制装置为 K6s-cc-NR 恒温槽(德国 Huber 公司), 温度误差小于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$, 使用 JB-3 磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司)搅拌溶液, 使其受热均匀。采用 HR800 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪(法国 Jobin-Yvon 公司)进行拉曼光谱测定。

2.2 MgSO_4 溶液的配制

分别称取一定量的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体, 用超纯水配制成浓度分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol/L 的 MgSO_4 溶液。

2.3 拉曼光谱测定与数据处理

分别测定了 4 个不同浓度的 MgSO_4 溶液在 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 $^\circ\text{C}$ 时的拉曼光谱图, 用恒温槽控制溶液温度, 并采用磁力搅拌器使其受热均匀, 测定时直接将拉曼光谱仪的测试探头插入溶液中进行测定, 且需要在暗箱环境中进行。测定超纯水的拉曼光谱图作为空白对照。

拉曼光谱测定条件: 采用 200 mW 的 He-Ne 激光器, 选择激光波长为 532.157 nm, 设定测试时间为 5 s, 叠加 2 次记录, 通过 600 r/mm 的光栅, 常压下, 由电荷耦合装置(CCD)检测器检测反向散射信号, 测定拉曼波数范围为 100~4000 cm^{-1} 。测定前在 520.7 cm^{-1} 处用硅片进行谱线校正。

采用 Labspec5 软件中的高斯-洛伦兹去卷积拟合程序对 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征离子峰进行分峰处理^[19], 在拟合过程中, 确定峰位置和半峰宽 W 不变(各组分 W 经多次拟合渐进确定)进行分峰拟合, 确保拟合峰和实测峰的残差最小。

3 结果与讨论

3.1 MgSO_4 溶液中 SO_4^{2-} 特征拉曼谱图

测定得到的 MgSO_4 溶液中 SO_4^{2-} 的主要拉曼光谱特征离子峰 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 位于约 980 cm^{-1} 左右(图 1)。通常 SO_4^{2-} 的拉曼特征峰信息包括 448 和 616 cm^{-1} 对应的

O-S-O 键弯曲振动、980 cm^{-1} 对应的 S-O 键对称伸缩振动和 1104 cm^{-1} 对应的 S-O 键反对称伸缩振动^[20]。其中 980 cm^{-1} 处对应的 S-O 键对称伸缩振动能引起较大的极化率变化, 拉曼散射强度最强, 活性也最强^[16,17,21]。且由于 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 的峰位置和峰宽对盐浓度的改变十分敏感, 因此常用于分析不同浓度下阳离子和 SO_4^{2-} 之间的相互作用^[5,14,15,18]。

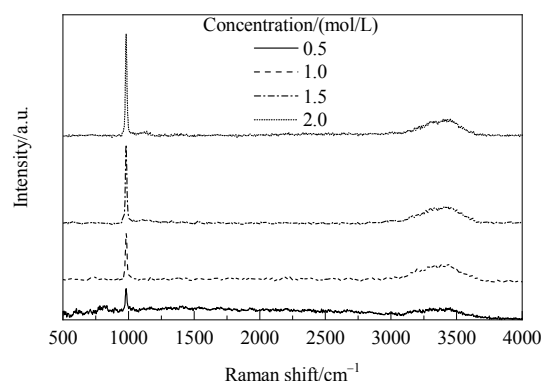


图 1 20 $^\circ\text{C}$ 下不同浓度的 MgSO_4 溶液的拉曼光谱
Fig.1 Raman spectra of different concentration MgSO_4 solutions at 20 $^\circ\text{C}$

3.1.1 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰随 MgSO_4 溶液浓度的变化

分别测定了 4 个不同浓度的 MgSO_4 溶液在 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 $^\circ\text{C}$ 时的拉曼谱图。相同温度下, 分别将 MgSO_4 溶液中 SO_4^{2-} 浓度(C)与 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰面积(A)和峰强度(I)进行线性拟合, 线性拟合方程及相关系数见表 1, 可看出 SO_4^{2-} 浓度与 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰面积和峰强度均为正相关关系, 随着 SO_4^{2-} 浓度增加, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰面积和峰强度相应增加, R^2 最小值大于 0.8, 最大值为 0.9999, 说明 MgSO_4 溶液中 SO_4^{2-} 浓度与 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 的峰面积和峰强度之间均存在较好的线性相关关系。可根据 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰面积和峰强度比较溶液中 SO_4^{2-} 含量, 利用拉曼光谱可以对常见酸根离子的水溶液浓度进行半定量和定量分析^[22]。

3.1.2 MgSO_4 溶液 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰随温度的变化

由 4 个不同浓度的 MgSO_4 溶液在 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 $^\circ\text{C}$ 时的拉曼谱图(图 2)可知, 1.5 和 2.0 mol/L 的 MgSO_4 溶液, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的峰强度和峰面积随温度升高而相应减小, 980 cm^{-1} 处的峰位置略微红移, 向低波数端移动, 峰宽显著增加, 峰的对称性逐渐变弱, 在高波数端逐渐呈现不对称形状, 2.0 mol/L 的 MgSO_4 溶液在 990~1000 cm^{-1} 之间出现 1 个明显肩峰, 且肩峰强度随温度升高逐渐增强。而 0.5 和 1.0 mol/L 的

MgSO₄ 溶液, 其 ν_1 -SO₄²⁻ 特征峰的峰强度和峰面积随温度变化无明显规律, 说明 MgSO₄ 溶液在较稀浓度时, ν_1 -SO₄²⁻ 特征峰的峰强度和峰面积随温度变化小, 直接观察谱图不易得出规律, 而对于较高浓度的 MgSO₄ 溶液, ν_1 -SO₄²⁻ 特征峰的峰强度和峰面积随温度变化规律较明显, 易直接观察得到(图 2)。出现这种情况的原因可能是由于热涨落^[23], 一定能级上的电子可能部分被热激发到邻近的能级, 可以理解成电子的分布展宽, 拉曼散射可能宽化, 峰的中心强度较低。这和光谱展宽机制有

关, 在只改变温度而其他条件不变的情况下, 相比于高温, 低温下周围环境对被测系统的热扰动少得多, 被激发粒子大多处于能量的本征态, 反映到光谱上为某一频率的信号强度增加。所以, 高温比低温时的谱峰强度明显降低。随温度升高, 峰的对称性逐渐变弱, 且在 990~1000 cm⁻¹ 之间出现肩峰, 表明 ν_1 -SO₄²⁻ 特征峰的子结构, 即 SO₄²⁻ 的缔合结构发生了变化, 需通过对 ν_1 -SO₄²⁻ 特征峰进行高斯-洛伦兹去卷积积分峰拟合后进行进一步定量分析。

表 1 SO₄²⁻ 浓度(C)与 ν_1 -SO₄²⁻ 峰面积(A)和峰强度(I)的相关关系

Table 1 Linear relationship between SO₄²⁻ concentration (C) of MgSO₄ solutions and ν_1 -SO₄²⁻ peak area (A) and peak intensity(I)

Temperature, T/°C	Peak area, A		Peak intensity, I	
	Regression equation	R ²	Regression equation	R ²
5	A=2398.4C+254.48	0.9798	I=281.99C-32.939	0.9961
10	A=2067.9C+477.48	0.9244	I=245.68C+1.4148	0.9521
20	A=2701.5C-207.83	0.9999	I=291.29C-46.042	0.9967
25	A=3360.1C-513.57	0.9882	I=288.02C-40.682	0.9966
30	A=2413.8C+344.63	0.9647	I=274.07C-13.301	0.9927
40	A=2451.5C+2.7371	0.9947	I=263.47C-12.655	0.9960
50	A=2331.1C+321.99	0.9410	I=244.82C+13.571	0.9638
60	A=2093.8C+209.29	0.9178	I=226.74C+7.0902	0.9377
70	A=2163.5C+3.2845	0.9939	I=233.86C-23.62	0.9989
80	A=2106.8C+277.51	0.8279	I=212.91C+9.0878	0.8110
90	A=1708.0C+637.53	0.8924	I=213.81C+5.8576	0.9217

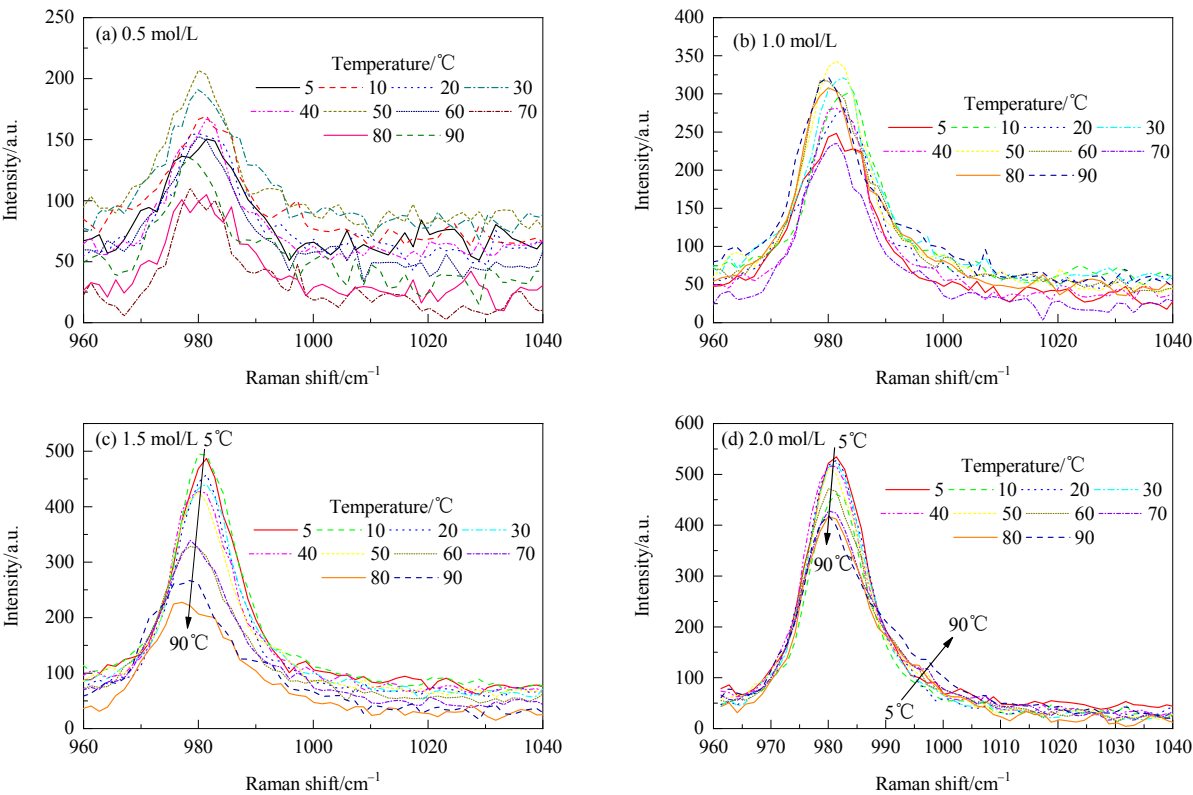


图 2 MgSO₄ 溶液拉曼光谱 ν_1 -SO₄²⁻ 特征峰的峰强度和峰面积随温度的变化

Fig.2 Changes of the peak intensity and peak area about ν_1 -SO₄²⁻ Raman spectra of MgSO₄ solution with temperature

3.2 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 缔合结构特征分析

由文献[5,14,15,18]可知, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 拉曼特征峰通常可认为包含了4种不同的 SO_4^{2-} 离子缔合结构。980 cm^{-1} 处代表自由态的 SO_4^{2-} 离子, 993 cm^{-1} 处代表单齿接触式离子对 $\text{Mg}^{2+}\text{-H}_2\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$, 1003 cm^{-1} 处代表双齿接触式离子对 $\text{Mg}^{2+}\text{-OSO}_3^{2-}$, 1021 cm^{-1} 处代表复杂的 SO_4^{2-} 离子团簇结构。

对上述4种不同的 SO_4^{2-} 离子缔合结构的确定, 可采用高斯-洛伦兹去卷积分峰拟合程序进行分峰处理。截取 MgSO_4 溶液拉曼谱图中 960~1040 cm^{-1} 范围表征 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的部分, 选定分峰位置分别为 980, 993,

1003 和 1021 cm^{-1} , 经分峰拟合即得到 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰包含的4种缔合结构的子峰, 见图3。图中指定峰位置处对应的子峰代表相应的缔合结构的特征峰, 各缔合结构特征峰加合即构成拟合的 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰总峰, 拟合结果应保证拟合峰和实测峰的残差最小, 进而得到各子峰的峰面积。因 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 中各子峰的拉曼活性一致[5,24-27], 可用各子峰峰面积与 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 总峰面积的比例代表4种不同缔合结构在 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰中所占的结构比例。4个不同浓度的 MgSO_4 溶液中 SO_4^{2-} 特征离子峰各缔合结构比例随温度的变化见图4。

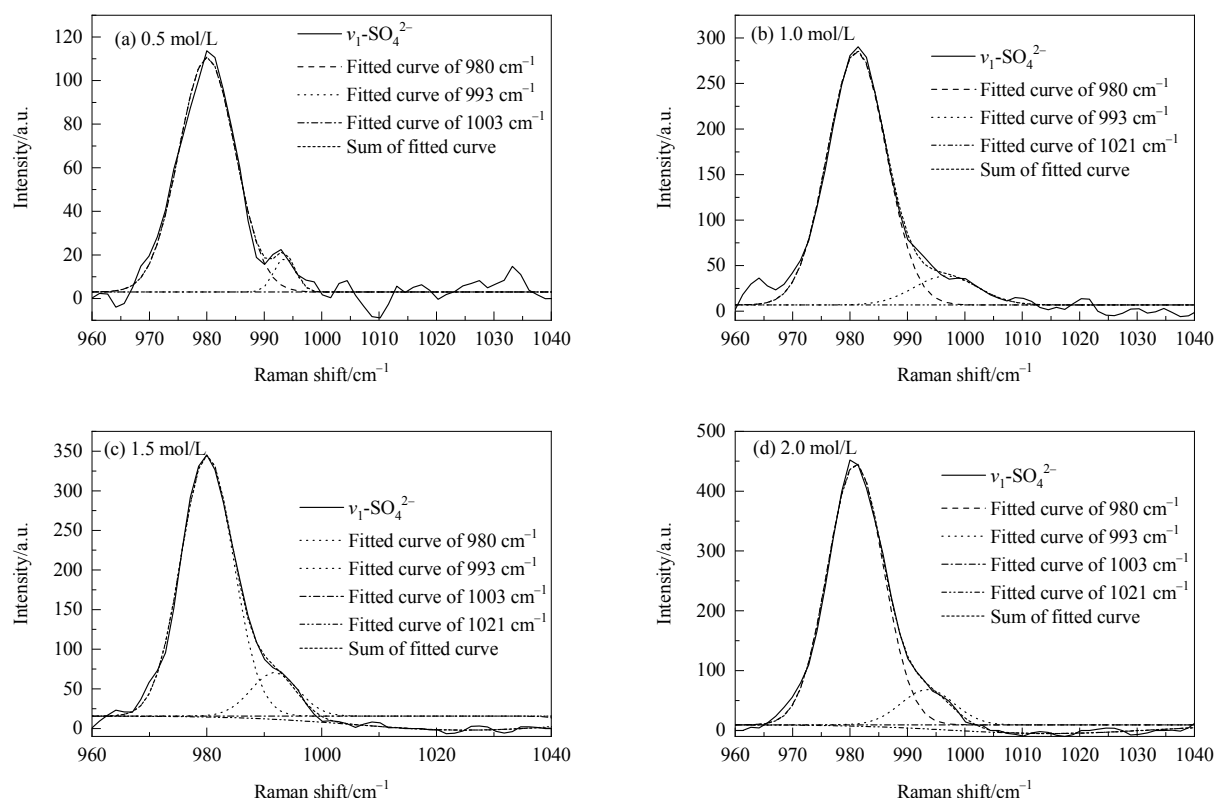


图3 浓度为0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol/L的 MgSO_4 溶液在 50 °C 下 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰的分峰

Fig.3 Band components of the $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ Raman spectra band of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mol/L MgSO_4 solutions at 50 °C

对 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 峰的分峰结果表明, 无论 MgSO_4 溶液处于何种浓度和温度下, 自由态 SO_4^{2-} 结构均占据较大比例, 均大于 50%, 排在第二位的是单齿接触式离子对结构, 而双齿接触式离子对结构和 SO_4^{2-} 离子团簇结构所占比例相对较少, 尤其在 0.5 mol/L 的较稀浓度 MgSO_4 溶液中, 双齿接触式离子对结构和 SO_4^{2-} 离子团簇结构几乎未检出。

对于浓度为 1.5 和 2.0 mol/L 的较高浓度 MgSO_4 溶液, 由 SO_4^{2-} 特征离子峰各缔合结构比例随温度的变化

可见, 自由态 SO_4^{2-} 结构所占比例随溶液温度升高而呈下降趋势, 单齿接触式离子对结构比例则随温度升高相应增加, 双齿接触式离子对和 SO_4^{2-} 离子团簇结构比例随温度改变无明显变化趋势。Rudolph 等[10]认为 MgSO_4 溶液温度升高, 会使离子周围的水合层弱化, 从而增加了接触式离子对的结构比例, 与本研究的结果一致。对于浓度为 0.5 和 1.0 mol/L 的较稀 MgSO_4 溶液, 因双齿接触式离子对结构和 SO_4^{2-} 离子团簇结构所占比例非常少, SO_4^{2-} 特征离子峰中 4 种缔合结构比例随温度无明显

变化趋势。

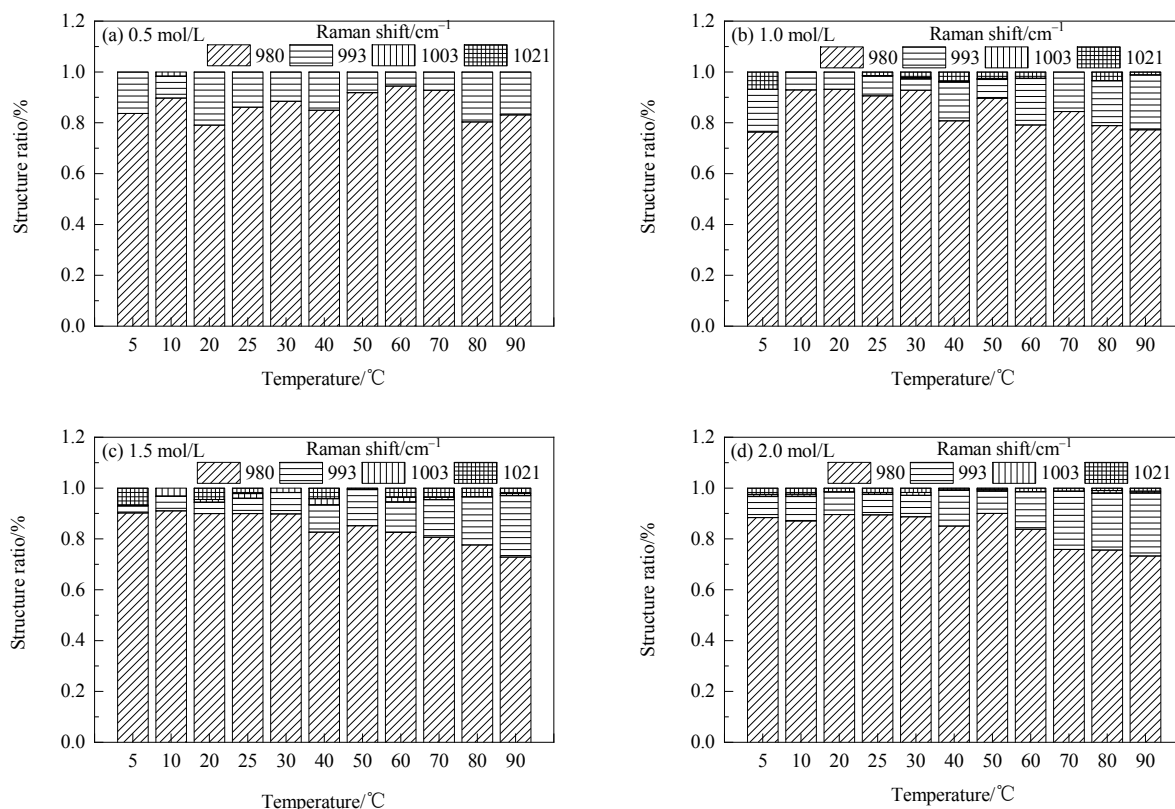
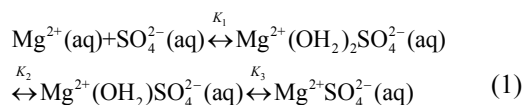


图4 ν_1 - SO_4^{2-} 峰各缔合结构比例随温度的变化

Fig.4 Changes of the ratio of each associated structure in ν_1 - SO_4^{2-} with temperature

3.3 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应参数

Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 在 MgSO_4 溶液中会发生离子缔合过程, 通常认为这个离子缔合过程分3步进行, 即最初强烈的溶剂化离子结合形成1个溶剂分离型离子对(2SIP), 然后介于中间的2个水分子会相继消失, 先形成溶剂共享型离子对(SIP), 最后生成接触式离子对(CIP)。缔合过程见如下反应式^[28]:



式中, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ 与 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 为自由水合离子, $\text{Mg}^{2+}(\text{OH}_2)_2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 为被2个水分子分离的离子对, 即2SIP, $\text{Mg}^{2+}(\text{OH}_2)\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 为被1个水分子分离的离子对, 即SIP, $\text{Mg}^{2+}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 为CIP, $K_i(i=1, 2, 3)$ 为缔合平衡常数。

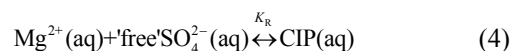
按照上述3步反应, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子的缔合平衡常数可表示如下:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[2\text{SIP}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} \\ K_2 &= \frac{[\text{SIP}]}{[2\text{SIP}]} \\ K_3 &= \frac{[\text{CIP}]}{[\text{SIP}]} \end{aligned} \quad (2)$$

整个缔合平衡常数:

$$K_A = K_1 + K_1K_2 + K_1K_2K_3 \quad (3)$$

用拉曼光谱法计算 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数不同于 K_A 和 K_i 。Rudolph等^[10]采用拉曼光谱法计算了 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的离子缔合平衡常数, 他们认为 MgSO_4 溶液的 ν_1 - SO_4^{2-} 特征峰中只包含2种组分: 980 cm^{-1} 处的自由态 SO_4^{2-} 与 993 cm^{-1} 处的接触式离子对(CIP), 2SIP和SIP包含在自由态 SO_4^{2-} 中, 由此得出 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R :



$$K_R = \frac{[\text{CIP}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]_R} \quad (5)$$

式中, $[\text{SO}_4^{2-}]_R$ 为 $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[2\text{SIP}]$, $[\text{SIP}]$ 之和, $[\text{CIP}]$ 为 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰中 993 cm^{-1} 处的 CIP 单齿接触式离子对结构浓度, 因此,

$$\alpha = \frac{I_{993}}{I_{980} + I_{993}} = \frac{[\text{CIP}]}{C_T} \quad (6)$$

式中, I 为对应谱峰强度, C_T 是 MgSO_4 溶液的浓度。

由此可推导出:

$$K_R = \frac{[\text{CIP}]}{(C_T - [\text{CIP}])^2} \quad (7)$$

$$K_R = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)^2 C_T} \quad (8)$$

但之后关于 MgSO_4 溶液的拉曼光谱研究中, 及实际测出的 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰中, 除了包含 980 cm^{-1} 处的自由态 SO_4^{2-} 和 993 cm^{-1} 处的单齿接触式离子对, 还包括 1003 cm^{-1} 处的双齿接触式离子对, 1021 cm^{-1} 处的 SO_4^{2-} 离子团簇。因此可把 993 和 1003 cm^{-1} 处的结构统称为总接触式离子对 CIP', 对式(6)~(8)进行拓展:

$$\alpha_1 = \frac{I_{993} + I_{1003}}{I_{980} + I_{993} + I_{1003} + I_{1021}} = \frac{[\text{CIP}']}{C_T} \quad (9)$$

$$\alpha_2 = \frac{I_{1021}}{I_{980} + I_{993} + I_{1003} + I_{1021}} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_n}{C_T} \quad (10)$$

式中, α_1 为接触式离子对结构所占浓度比例, α_2 为 SO_4^{2-} 离子团簇结构所占浓度比例。

$$K_R = \frac{[\text{CIP}']}{(C_T - [\text{CIP}'] - [\text{SO}_4^{2-}]_n)^2} = \frac{\alpha_1}{C_T(1 - \alpha_1 - \alpha_2)^2} \quad (11)$$

根据此缔合平衡常数 K_R , 可对标准状态下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合产物 CIP' 的热力学参数进行估算。

在参考温度 $T_r=298.15\text{ K}$ 和标准压力下, 反应的平衡常数 K_{sp} 与吉布斯自由能变化 ΔG 的关系^[29]为

$$\ln K_{sp}(T_r) = -\frac{\Delta G(T_r)}{RT_r} \quad (12)$$

式中, R 为气体常数 $8.314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。

反应平衡常数 K_{sp} 对温度 $T(\text{K})$ 的关系符合 Gibbs-Helmholtz 方程^[29]:

$$\ln K_{sp}(T) = \ln K_{sp}(T_r) - \frac{\Delta H(T_r)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + \frac{\Delta C_p(T_r)}{R} \left(\ln \frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1 \right) \quad (13)$$

$\Delta G(T_r)$ 为反应生成物与反应物标准生成吉布斯自

由能的差:

$$\Delta G(T_r) = \Delta_f G_{\text{CIPs}} - \Delta_f G_{\text{Mg}^{2+}} - \Delta_f G_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (14)$$

$\Delta H(T_r)$ 为缔合反应标准生成焓 (kJ/mol), 可以由各物种的标准生成焓计算:

$$\Delta H(T_r) = \Delta_f H_{\text{CIPs}} - \Delta_f H_{\text{Mg}^{2+}} - \Delta_f H_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (15)$$

$\Delta C_p(T_r)$ 为缔合反应标准比热容 [$\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$], 可由各物种的标准比热容计算得到:

$$\Delta C_p(T_r) = C_{p,\text{CIPs}} - C_{p,\text{Mg}^{2+}} - C_{p,\text{SO}_4^{2-}} \quad (16)$$

3.3.1 缔合平衡常数 K_R 值随温度的变化规律

按照式(11)计算 4 个不同浓度的 MgSO_4 溶液在 $5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R , 结果见表 2~5。由表可知, 随温度升高, 0.5 和 1.0 mol/L 的 MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 波动较大, 尤其是浓度最低的 0.5 mol/L MgSO_4 稀溶液, K_R 随温度变化无明显变化规律。 1.0 mol/L 的 MgSO_4 溶液的 K_R 随温度升高有总体上升趋势, 但数据波动较大。分析其主要原因, 一方面因为对于低浓度 MgSO_4 溶液, $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的峰强度极低(图 2), 谱峰与杂质峰容易混淆, 造成拟合误差比高浓度溶液相对较高; 另一方面由于对于 0.5 和 1.0 mol/L 的较稀 MgSO_4 溶液, 接触式离子对结构和 SO_4^{2-} 离子团簇结构所占比例较少, SO_4^{2-} 特征离子峰中 4 种缔合结构比例随温度无明显变化趋势, K_R 随温度变化趋势不明显, MgSO_4 溶液浓度越低, 这种变化趋势越不明显。

MgSO_4 溶液浓度为 1.5 和 2.0 mol/L 时, Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 随温度升高有逐渐增大趋势, 说明随着溶液温度升高, SO_4^{2-} 的缔合结构中有更多的接触式离子对生成, 促进平衡往右边移动, K_R 随之增大。这与缔合结构比例的分析结论一致, 从缔合平衡常数方面进一步定量分析了 MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡随温度的变化规律。

3.3.2 缔合平衡常数 K_R 值随溶液浓度的变化规律

典型温度下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 随 MgSO_4 溶液浓度的变化趋势如图 5 所示。可见在不同温度条件下, 随 MgSO_4 溶液浓度升高, K_R 均呈现指数降低的趋势, MgSO_4 溶液浓度高于 1 mol/L 时, K_R 随浓度下降速率变缓, 趋于稳定。以往研究^[5]发现在 MgSO_4 二元体系中, 随 SO_4^{2-} 离子浓度增加, 自由态 SO_4^{2-} 的结构比例显著增加, 而总接触式离子对结构 CIP' 的结构比例则显著减少, 本研究结果进一步定量地从缔合平衡常数

角度证实了以往的研究结论。本研究得到的 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 随 MgSO_4 溶液浓度的变化趋势与 Rudolph 等^[10]用拉曼光谱测定得到的结果及 Richard^[13]用 DRS 方法测定得到的结果一致。Richard^[13]更通过实验证实随 MgSO_4 溶液浓度增加, 溶液离子强度相应增加, 缔合平衡常数降低。

表 2 0.5 mol/L MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数
Table 2 Association equilibrium constant of Mg^{2+} and SO_4^{2-} in 0.5 mol/L MgSO_4 solution

$T/^{\circ}\text{C}$	$I/\text{a.u.}$	$I_{\text{CIP}}/\text{a.u.}$	$I_{1021}/\text{a.u.}$	α_1	α_2	$C_T/(\text{mol/L})$	K_R
5	108.2644	15.4029	0	0.1423	0	0.5	0.3868
10	110.0927	15.4029	0	0.1399	0	0.5	0.3783
20	109.7905	16.8771	0	0.1537	0	0.5	0.4293
25	113.6369	12.7814	0	0.1119	0	0.5	0.2837
30	116.8395	10.9245	0	0.0935	0	0.5	0.2276
40	110.4496	11.7181	0	0.1061	0	0.5	0.2655
50	113.9077	8.6887	0	0.0763	0	0.5	0.1788
60	95.6876	9.6659	0	0.1010	0	0.5	0.2500
70	97.1567	8.9337	0	0.0920	0	0.5	0.2230
80	99.2624	10.5182	0	0.1060	0	0.5	0.2651
90	98.078	14.2906	0	0.1457	0	0.5	0.3993

表 3 1.0 mol/L MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数
Table 3 Association equilibrium constant of Mg^{2+} and SO_4^{2-} in 1.0 mol/L MgSO_4 solution

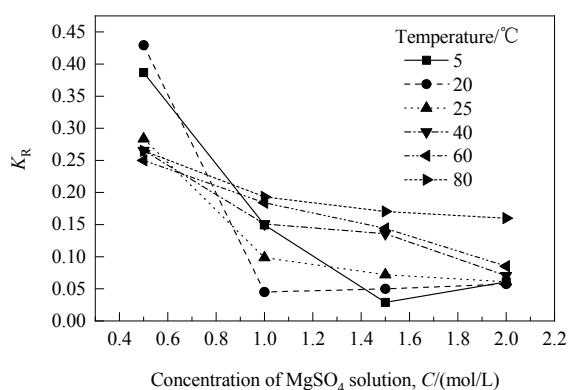
$T/^{\circ}\text{C}$	$I/\text{a.u.}$	$I_{\text{CIP}}/\text{a.u.}$	$I_{1021}/\text{a.u.}$	α_1	α_2	$C_T/(\text{mol/L})$	K_R
5	240.7406	25.2703	13.7453	0.1050	0.0571	1.0	0.1495
10	243.1407	10.4717	0	0.0431	0	1.0	0.0470
20	230.4031	9.56011	0	0.0415	0	1.0	0.0451
25	233.3458	18.8263	3.4769	0.0807	0.0149	1.0	0.0986
30	279.3593	15.9803	5.2390	0.0572	0.0188	1.0	0.0669
40	258.2795	28.7846	7.6139	0.1114	0.0295	1.0	0.1510
50	301.9313	20.6266	6.2607	0.0683	0.0207	1.0	0.0823
60	286.1117	37.7588	6.0809	0.1319	0.0212	1.0	0.1840
70	203.0111	17.8651	0	0.0880	0	1.0	0.1058
80	289.0207	39.1130	8.0287	0.1353	0.0278	1.0	0.1932
90	265.5147	37.5564	2.5874	0.1414	0.0097	1.0	0.1963

表 4 1.5 mol/L MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数
Table 4 Association equilibrium constant of Mg^{2+} and SO_4^{2-} in 1.5 mol/L MgSO_4 solution

$T/^{\circ}\text{C}$	$I/\text{a.u.}$	$I_{\text{CIP}}/\text{a.u.}$	$I_{1021}/\text{a.u.}$	α_1	α_2	$C_T/(\text{mol/L})$	K_R
5	406.0211	14.8917	18.1454	0.0366	0.0446	1.5	0.0289
10	420.3211	44.6371	0	0.1061	0	1.5	0.0886
20	390.0126	24.1352	11.3534	0.0618	0.0291	1.5	0.0499
25	388.3953	33.1783	9.9041	0.0854	0.0255	1.5	0.0720
30	381.3141	34.4211	0	0.0902	0	1.5	0.0727
40	393.5342	55.6247	10.2035	0.1413	0.0259	1.5	0.1358
50	359.9537	42.3146	1.5610	0.1175	0.0043	1.5	0.1016
60	316.9678	46.9893	7.5014	0.1482	0.0236	1.5	0.1441
70	330.0986	56.0728	7.6058	0.1698	0.0230	1.5	0.1738
80	243.2534	40.6342	6.0652	0.1670	0.0249	1.5	0.1705
90	278.9556	61.2246	4.1220	0.2194	0.0147	1.5	0.2495

表5 2.0 mol/L MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数Table 5 Association equilibrium constant of Mg^{2+} and SO_4^{2-} in 2.0 mol/L MgSO_4 solution

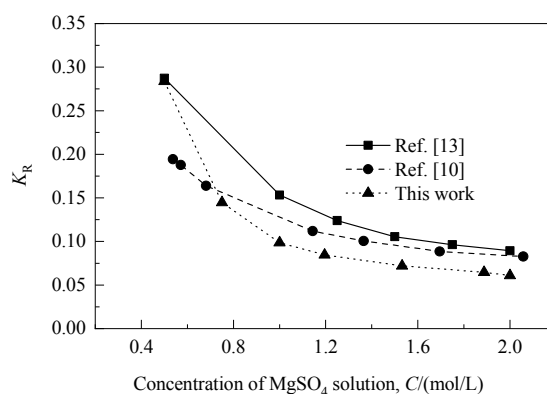
$T/^\circ\text{C}$	$I/\text{a.u.}$	$I_{\text{CIP}}/\text{a.u.}$	$I_{1021}/\text{a.u.}$	α_1	α_2	$C_T/(\text{mol/L})$	K_R
5	523.1466	49.6980	11.2926	0.0949	0.0215	2.0	0.0608
10	460.4966	50.0233	9.7362	0.1086	0.0211	2.0	0.0717
20	542.0679	49.8265	7.3224	0.0919	0.0135	2.0	0.0574
25	541.9829	52.1550	8.3466	0.0962	0.0154	2.0	0.0610
30	539.6400	54.4488	8.2533	0.1008	0.0152	2.0	0.0645
40	504.4890	55.5047	3.5113	0.1100	0.0069	2.0	0.0705
50	502.6040	50.9898	2.9412	0.1014	0.0058	2.0	0.0636
60	463.3066	58.6325	5.6721	0.1265	0.0122	2.0	0.0853
70	444.5642	81.8248	4.9004	0.1840	0.0110	2.0	0.1420
80	469.3699	94.0080	4.1079	0.2002	0.0087	2.0	0.1600
90	449.9556	112.6658	4.6808	0.2503	0.0104	2.0	0.2291

图5 K_R 随 MgSO_4 溶液浓度的变化Fig.5 Changes of the K_R with the concentration of MgSO_4 solutions

为验证缔合平衡常数计算方法的合理性,将按此方法计算得到的 25 $^\circ\text{C}$ 时不同浓度的 MgSO_4 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 与文献[10,13]的结果进行了比较,如图 6 所示。由图可知,拉曼光谱测定得到的 K_R 普遍低于 DRS 方法的测定结果,DRS 方法得到的 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数更接近于 $K_A^{[13]}$,而采用拉曼光谱法研究缔合平衡常数,因 2SIP 和 SIP 无法通过拉曼光谱的方法准确测定,在计算 K_R 值时,把 2SIP 和 SIP 都包含在自由态 SO_4^{2-} 中,因此通过此方法计算得到的缔合平衡常数 K_R 是一种特殊技术处理的产物,不同于传统热力学意义上的反应平衡常数^[10]。

因 Rudolph 等^[10]和 Richard^[13]均认为 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的接触式离子对 CIP 只包含 993 cm^{-1} 处的缔合结构,因此这两种方法计算得到的 K_R 较接近,且一方面受温度的影响,另一方面由于拉曼光谱测定值普遍低于 DRS 方法测定值,因此 Rudolph 等^[10]23 $^\circ\text{C}$ 下的拉曼光谱测定值略低于 Richard^[13]25 $^\circ\text{C}$ 下的 DRS 测定值。本研究既考虑

了 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 缔合在 993 cm^{-1} 处的单齿接触式离子对结构,又综合考虑了 1003 cm^{-1} 处的双齿接触式离子对结构和 1021 cm^{-1} 处的 SO_4^{2-} 离子团簇结构,得到的 K_R 略低于文献值,但更接近 $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ 特征峰的实际情况,更合理。

图6 K_R 计算值与文献值的比较Fig.6 Comparison of the calculated K_R with the literature value

3.3.3 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合表观热力学参数推测

有学者认为,采用拉曼光谱法计算得到的缔合平衡常数 K_R 不同于传统热力学意义上的反应平衡常数^[10],但可参照热力学计算方法,对 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应及其生成的总接触式离子对 CIP' 的表观热力学参数进行推测。将不同浓度 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合平衡常数 K_R 取平均值,把此平均值与溶液温度之间的关系按照公式(13)进行拟合(图 7),可得到标准状态下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应的 $\Delta G(T_r)$, $\Delta H(T_r)$ 和 $C_p(T_r)$ 等表观热力学参数,参考 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的热力学参数^[30],再利用式(14)~(16),可计算得到标准状态下生成的总接触式离子对 CIP' 的 $\Delta_f G$, $\Delta_f H$ 和 C_p 等表观热力学参数,见表 6。这

种计算方法可以作为根据拉曼光谱数据对离子缔合反应的热力学参数进行研究的一种方法探索。

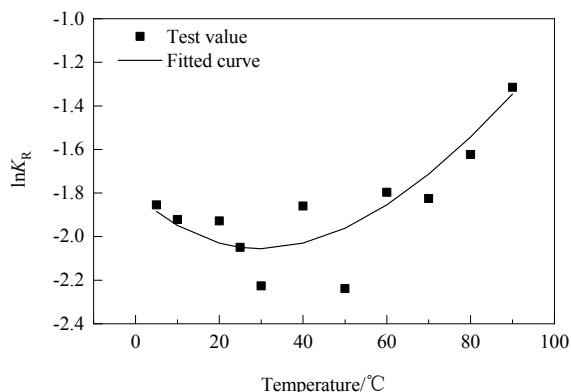


图7 $\ln K_R$ 与溶液温度关系的拟合

Fig.7 Fitting of $\ln K_R$ with the temperature of solution

表6 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应及其生成CIP'的表观热力学参数

Table 6 Apparent thermodynamic parameters of the associated reaction of Mg^{2+} and SO_4^{2-} and the product CIP'

Species	$\Delta_f G/(kJ/mol)$	$\Delta_f H/(kJ/mol)$	$C_p/[J/(mol \cdot K)]$
Mg^{2+}	-454.80	-466.85	-113.76
SO_4^{2-}	-744.53	-909.27	-293.00
CIP'	-1194.25	-1377.92	-26.76
The associated reaction (T_f)	5.08	-1.80	380.00

Note: $\Delta_f G$, $\Delta_f H$ and C_p of Mg^{2+} and SO_4^{2-} come from the reference [30].

4 结论

采用拉曼光谱法研究了不同浓度的 $MgSO_4$ 溶液在不同温度下 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合结构变化规律,计算了缔合平衡常数,得到如下结论:

(1) $MgSO_4$ 溶液中 SO_4^{2-} 浓度与 ν_1 - SO_4^{2-} 特征峰的峰面积和峰强度之间均存在较好的线性相关关系。

(2) 1.5 和 2.0 mol/L 的 $MgSO_4$ 溶液 ν_1 - SO_4^{2-} 特征峰的峰强度和峰面积随温度升高而减小,峰位置向低波数端移动,峰的对称性逐渐变弱,在 990~1000 cm^{-1} 出现一个肩峰,且肩峰强度随温度升高逐渐增强。而 0.5 和 1.0 mol/L 的 $MgSO_4$ 溶液 ν_1 - SO_4^{2-} 特征峰随温度变化无明显规律。

(3) 自由态 SO_4^{2-} 结构是 $MgSO_4$ 溶液 ν_1 - SO_4^{2-} 特征峰的主要缔合结构。浓度为 1.5 和 2.0 mol/L 的较高浓度 $MgSO_4$ 溶液,自由态 SO_4^{2-} 结构比例随溶液温度升高呈下降趋势,单齿接触式离子对结构比例则随着温度的升高相应增加,双齿接触式离子对结构和 SO_4^{2-} 离子团簇结构比例随温度的改变无明显变化趋势。0.5 mol/L 的较

稀浓度 $MgSO_4$ 溶液中,双齿接触式离子对结构和 SO_4^{2-} 离子团簇结构几乎未检出,且 SO_4^{2-} 特征离子峰中 4 种缔合结构比例随温度无明显变化趋势。

(4) 拓展了 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 计算公式。浓度为 1.5 和 2.0 mol/L 的 $MgSO_4$ 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 随温度升高有逐渐增大趋势,0.5 和 1.0 mol/L 的 $MgSO_4$ 溶液中 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 波动较大,无明显变化规律。相同温度条件下, K_R 随 $MgSO_4$ 溶液浓度的升高呈现指数降低的趋势,计算得到的 25 $^{\circ}C$ 条件下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 与文献值略有差别。

(5) 在 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的缔合平衡常数 K_R 的基础上,对标准状态下 Mg^{2+} 与 SO_4^{2-} 离子缔合反应及其生成的总接触式离子对 CIP'的表观热力学参数进行了推测计算。

参考文献

- [1] 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): 318-330.
Fang C H. Prospect and research progress in structure of aqueous electrolyte solutions [J]. Progress in Chemistry, 1996, 8(4): 318-330.
- [2] Ohtaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions [J]. Chemical Reviews, 1993, 93(3): 1157-1204.
- [3] Bakker H. Structural dynamics of aqueous salt solution [J]. Chemical Reviews, 2008, 108(4): 1456-1473.
- [4] Chaban G M, Huo W M, Lee T J. Theoretical study of infrared and Raman spectra of hydrated magnesium sulfate salts [J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(6): 2532-2537.
- [5] 阎波, 周桓, 李文轩. 拉曼光谱法研究 Na^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O 四元体系中 SO_4^{2-} 离子缔合结构特征及其变化规律 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(2): 405-414.
Yan B, Zhou H, Li W X. Studies on the characteristics and behaviors of the ion association structures of SO_4^{2-} in Na^+ , Mg^{2+}/SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O system by Raman spectroscopy [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(2): 405-414.
- [6] Hayes A C, Kruus P, Adams W A. Raman spectroscopic study of aqueous $(NH_4)_2SO_4$ and $ZnSO_4$ solutions [J]. Journal of Solution Chemistry, 1984, 13(1): 61-75.
- [7] Kruus P, Hayes A C, Adams W A. Determination of ratios of sulfate to bisulfate ions in aqueous solutions by Raman spectroscopy [J]. Journal of Solution Chemistry, 1985, 14(2): 117-128.
- [8] Balarew F R C, Alvarez J L, Sobron F. Raman spectroscopic study of ion association in aqueous magnesium sulphate solutions [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1994, 25: 933-941.
- [9] Daly F P, Brown C W, Kester D R. Sodium and magnesium sulfate ion pairing: evidence from Raman spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1972, 76(24): 3664-3668.
- [10] Rudolph W W, Irmer G, Hefter G T. Raman spectroscopic investigation of speciation in $MgSO_4$ (aq) [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5: 5253-5261.
- [11] 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.
Fang C H, Fang Y, Guo Y M, et al. An X-ray diffraction study on

- the structure of the supersaturated MgSO_4 solutions [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(3): 268–273.
- [12] Cao L D, Fang Y, Fang C H. Structures of MgSO_4 in concentrated aqueous solutions by X-ray diffraction [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2011, 27(3): 490–495.
- [13] Richard B. Complexity in "simple" electrolyte solutions: ion pairing in MgSO_4 (aq) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 2365–2375.
- [14] Zhang Y H, Chan C K. Study of contact ion pairs of supersaturated magnesium sulfate solutions using Raman scattering of levitated single droplets [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(40): 9191–9196.
- [15] Dong J L, Xiao H S, Zhao L J, et al. Spatially resolved Raman investigation on phase separations of mixed $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ droplets [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(3): 338–343.
- [16] Zhang Y H, Chan C K. Understanding the hygroscopic properties of supersaturated droplets of metal and ammonium sulfate solutions using Raman spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(2): 285–292.
- [17] Wang F, Zhang Y H, Li S H, et al. A Strategy for single supersaturated droplet analysis: confocal Raman investigations on the complicated hygroscopic properties of individual MgSO_4 droplets on the quartz substrate [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(22): 7148–7155.
- [18] Tepavitcharova S, Balarew C, Rull F. Raman spectroscopic studies of ion association in the Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ system [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36: 891–897.
- [19] Guo X, Chen S H, Shang Z J, et al. Confocal Raman spectroscopy studies on the interactions between NH_4^+ , NO_3^- and H_2O in supersaturated NH_4NO_3 droplets [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28 (4): 766–772.
- [20] 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): 1–5.
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): 1–5.
- [21] Dong J L, Li X H, Zhao L J, et al. Raman observation of the interactions between NH_4^+ , SO_4^{2-} , and H_2O in supersaturated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ droplets [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(10): 12170–12176.
- [22] 邹晓艳, 吕新彪, 何谋春. 常见酸根离子浓度的激光拉曼光谱定量分析 [J]. *岩矿测试*, 2007, 26(1): 26–28.
Zhou X Y, Lü X B, He M C. Quantitative analysis of common acid radical ions by laser Raman spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(1): 26–28.
- [23] Schmidt C. Raman spectroscopic study of a $\text{H}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{SO}_4$ solution at $21^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ and 0.1 MPa to 1.1 GPa: relative differential $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ Raman scattering cross sections and evidence of the liquid–liquid transition [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(2): 425–437.
- [24] Li X H, Zhao L J, Dong J L, et al. Confocal Raman studies of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ aerosol particles deposited on a quartz substrate: supersaturated structures and complicated phase transitions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(16): 5032–5038.
- [25] Zhang H, Zhang Y H, Wang F. Theoretical understanding on the $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ band perturbed by the formation of magnesium sulfate ion pairs [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(3): 493–503.
- [26] Guo X, Shou J J, Zhang Y H, et al. Micro-Raman analysis of association equilibria in supersaturated NaClO_4 droplets [J]. *Analyst*, 2010, 135(3): 495–502.
- [27] Syed K A, Pang S F, Zhang Y, et al. Micro-Raman observation on the H_2PO_4^- association structures in a supersaturated droplet of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(2): 024901-6.
- [28] Atkinson G, Pstruucci S. Ion association of magnesium sulfate in water at 25° [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1966, 70(10): 3122–3128.
- [29] 约翰·M.普劳尼茨, 吕迪格·N.利希滕特勒, 埃德蒙多·戈梅斯·德阿泽维多. 流体相平衡的分子热力学 [M]. 陆小华, 刘洪来, 译. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 338–339.
John M P, Rüdiger N L, Edmundo G A. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria [M]. Lu X H, Liu H L, trans. 3rd Ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 338–339.
- [30] Donald D W, William H E, Vivian B P, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [M]. Washington: National Bureau of Standards, 1982: 56–260.