

^{17}O 核磁共振研究给水中常见离子对水缔合的影响

李睿华¹, 蒋展鹏¹, 师绍琪¹, 杨宏伟¹, 袁书玉²(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 给水中通常含有少量的离子, 如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 及 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 等. 本文测量了不同温度(20 ~ 60 °C)下的水及由上述离子组成的不同浓度盐溶液(0 ~ 1 mol/L)的 ^{17}O 核磁共振(^{17}O NMR)的化学位移和半峰宽. 根据化学位移和半峰宽的变化与水缔合的关系分析了离子对水缔合的影响. 结果表明, 不同离子对水缔合的影响不同, 阳离子促进液态水形成缔合结构, 阴离子则破坏水的缔合结构; 离子电荷越大, 半径越大, 对水缔合的影响越大, 其中电荷的影响程度更大.

关键词: 给水; 缔合; ^{17}O 核磁共振; 化学位移; 半峰宽

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)03-05-0044

Effect of Common Ions in Water on Water Association by ^{17}O NMR

Li Ruihua¹, Jiang Zhanpeng¹, Shi Shaoqi¹, Yang Hongwei, Yuan Shuyu²(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: There are various kinds of trace ions in water supply, such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} etc. ^{17}O NMR chemical shift and line-width of water were measured under different temperature and different concentrations of various salts in aqueous solutions containing those ions. The relationship of ^{17}O NMR chemical shift and line-width of water to water association and the effect of ions on water association were analyzed. Cations promoted water association and anions destroyed water association. Generally, the more the ionic charge and the larger the ionic radius, the larger was the effect of those ions on water association. Besides, the effect of ionic charge on water association was more significant than that of ionic radius.

Keywords: water; association; ^{17}O NMR; chemical shift; line-width

随着人们生活水平的提高,对给水水质的要求越来越高. 相同成分的水源水,经过不同处理过程,饮用时的感受有较大差异;不同地区的水,尽管水中成分差别不大,饮用时感受却炯然不同^[1]. 这促使人们在更深入研究水中的成分对水质影响的同时,有必要在更微观的水平上即液态水的缔合上探讨水质的不同. 一个多世纪以来,物理、化学和物理化学领域内的许多学者从不同角度对液态水的结构进行了大量研究^[2~10]. 虽然至今仍然对液态水的结构模型没有形成一个统一的认识,也没有一个成熟的方法测试液态水的缔合度,但是人们对液态水的结构的认识在不断深化:液态水中水分子之间通过氢键结合成缔合水,液态水中存在类似

于冰的四面体结构. 水的缔合程度不仅受温度和压力的影响,也受溶解于水中的各种离子、有机物和无机物等因素影响等已经为大家所共识.

文献[10]通过质子核磁共振化学位移(^1H NMR)研究了超临界水中的氢键,建立了氢键程度与质子化学位移的关系式. 文献[11,12]研究了离子对 ^{17}O 和 ^1H 核磁共振化学位移的影响. 松下和弘^[13]研究了不同水的核磁共振半峰宽, Okouchi 等人^[14]利用核磁共振研究了水

基金项目:清华大学基础研究基金重点资助项目

作者简介:李睿华(1967~),男,博士生,主要研究方向为水处理理论与技术.

收稿日期:2001-05-19;修订日期:2001-06-19

质与水处理过程的关系,这些研究为利用核磁共振从水的微观结构研究水质进行了有益的尝试。

本文对水中常见的盐类如 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Na₂SO₄、MgSO₄、Na₂CO₃ 等对水¹⁷O核磁共振的化学位移和半峰宽的影响进行了研究,旨在发现其影响规律,为建立水质与水缔合的关系打下基础。

1 试验方法

NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Na₂SO₄、MgSO₄、NaCO₃ 均取自化学纯试剂。试验中所用的水是超纯水,电阻率为 18 MΩ·cm 左右。将上述的盐配制成 0 ~ 1 mol/L 范围内不同浓度的溶液,进行试验。如不特别说明,试验在 20 °C 情况下进行。

¹⁷O核磁共振化学位移和半峰宽在 Bruker Amr-500 核磁共振波谱仪上得到,测试上述水或溶液中自然丰度的¹⁷O同位素。用封闭于毛细管中的重水锁磁场,以同温度下重水的¹⁷O-NMR峰的位置为坐标原点,向左为正。化学位移和半峰宽的数据单位均为 Hz,在这里 70 Hz 的位移相当于 1 ppm。图 1 是典型的¹⁷O核磁共振谱图,左边为水峰,右边为重水峰。

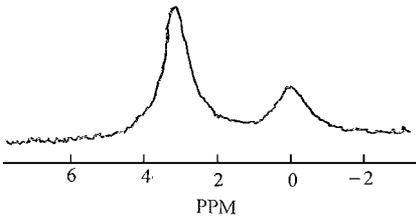


图 1 典型的水¹⁷O NMR 波谱图

Fig.1 Typical ¹⁷O NMR spectrum of water

2 试验结果与分析

2.1 温度对¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

图 2 是温度在 293 K 到 333 K 范围内变化时水或重水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的变化情况。在这里以重水 293 K 时 ¹⁷O-NMR 峰的位置为基准,向左为坐标方向。

从图 2 可知温度升高,水和重水的

¹⁷O-NMR化学位移减小且它们减小的幅度基本一致,水的¹⁷O-NMR峰的半峰宽也随温度的增加而变小。这是因为温度升高,水分子的热运动加剧,使水分子之间的氢键减弱,水的缔合程度下降。由此可推知,水的¹⁷O-NMR化学位移向低场移动时,表明了水的缔合程度下降。同样¹⁷O-NMR半峰宽变窄表明水分子的活动性增加,缔合程度下降。因此可以用化学位移或半峰宽来表征水的缔合程度。

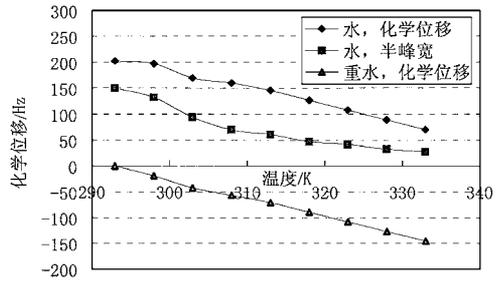


图 2 温度对¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig.2 Dependence of ¹⁷O NMR chemical shift and line-width of water on temperature

2.2 NaCl、KCl 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Na⁺、K⁺和 Cl⁻ 是给水中常见的离子。图 3 和 4 分别是 NaCl、KCl 浓度对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响。

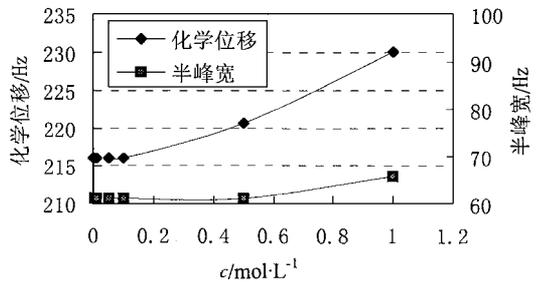


图 3 NaCl 对¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig.3 Effect of NaCl on ¹⁷O NMR chemical shift and line-width of water

从图 3 和 4 可知,随着 NaCl、KCl 浓度的增大,水¹⁷O NMR 化学位移增大,半峰宽也有一定程度的增加但是幅度较小。根据前面温度实验中得到的化学位移和半峰宽与水缔合的关系

可知, NaCl、KCl 2 种盐都会使水的缔合程度增加。

移减小,减小幅度也不大。可见, Na₂CO₃ 有使水缔合程度增大的作用, Na₂SO₄ 有使水缔合程度减小的作用,但作用强度都不大。

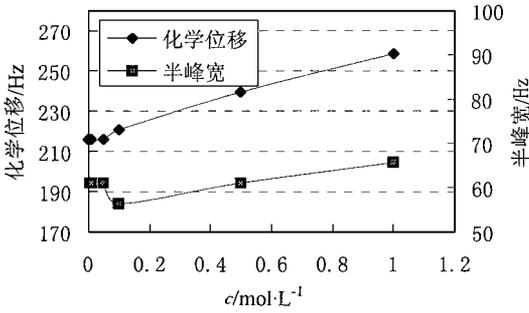


图 4 KCl 对¹⁷O NMR 化学位移及半峰宽的影响

Fig. 4 Effect of KCl on ¹⁷O-NMR chemical shift and line-width of water

比较图 3 和图 4,同是 1 mol/L 时, KCl 的化学位移为 258 Hz, NaCl 的化学位移为 230 Hz,可见 KCl 产生的化学位移变化幅度比 NaCl 大。Leberman^[15] 利用中子衍射和 Vahur Mäe mets^[12]等人利用核磁共振的研究都表明离子对水结构的影响是特定的,由于此 2 种盐的阴离子都是 Cl⁻,因此可以推断 K⁺对水缔合的促进作用要比 Na⁺大。

2.3 Na₂CO₃、Na₂SO₄ 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

阴离子对水的缔合程度也会有影响,但较少受到关注。图 5 和 6 分别是 Na₂SO₄、Na₂CO₃ 浓度对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响。

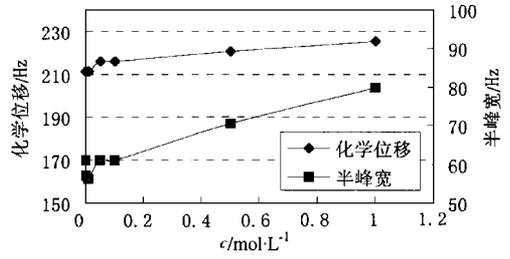


图 6 Na₂CO₃ 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig. 6 Effect of Na₂CO₃ on ¹⁷O-NMR chemical shift and line-width of water

从前面的试验知道 Na⁺有促进水缔合的作用,而同为 1 mol 的 Na₂CO₃、Na₂SO₄ 所含有的 Na⁺的数是 NaCl 的 2 倍,但是它们对水缔合的促进作用或是不及 NaCl 对水缔合的促进作用,或是对水缔合有破坏作用。这说明阴离子对水的缔合作用不容忽视。从上述试验结果可知阴离子对水的缔合起破坏作用,CO₃²⁻对水缔合作用的破坏作用不及 SO₄²⁻大,但比 Cl⁻大。

它们对水¹⁷O NMR 半峰宽的影响规律大致相同。在浓度很低时 (< 0.05 mol/L) 对水的半峰宽有降低作用,随着浓度的增加,半峰宽呈上升的趋势,但是 Na₂SO₄ 使水¹⁷O NMR 半峰宽上升的趋势要略大于 Na₂CO₃。

在这里,随着 Na₂SO₄ 浓度的增加化学位移减小,可推断出水缔合程度降低,而半峰宽大幅度上升后趋于平稳则可认为水缔合增大,彼此相互矛盾,值得进一步研究。

2.4 CaCl₂、MgCl₂ 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

硬度是给水水质的一个重要指标,它表示水中 Ca²⁺、Mg²⁺等二价阳离子的多少。图 7 和 8 分别是 CaCl₂、MgCl₂ 浓度对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响。

从图 7 和 8 可知,CaCl₂、MgCl₂ 浓度升高,使水¹⁷O NMR 化学位移增大,表明它们都会促

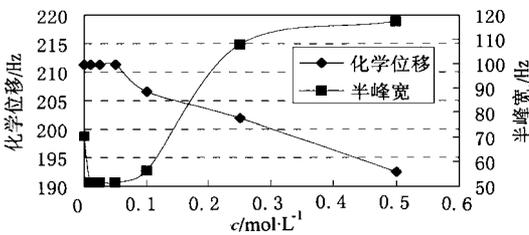


图 5 Na₂SO₄ 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig. 5 Effect of Na₂SO₄ on ¹⁷O-NMR chemical shift and line-width of water

从图 5 和 6 可知,Na₂CO₃ 的浓度升高使水¹⁷O NMR 化学位移增大,但是变化的幅度很小;Na₂SO₄ 的浓度增大,使水¹⁷O NMR 化学位

使水缔合程度的增加。CaCl₂ 的影响幅度要大于 MgCl₂,说明 Ca²⁺ 对水缔合的促进作用大于 Mg²⁺。

K⁺ 对水缔合的促进作用要比 Na⁺ 大, Ca²⁺ 对水缔合的促进作用大于 Mg²⁺, 而 K⁺ 的离子半径比 Na⁺ 大; Ca²⁺ 的离子半径比 Mg²⁺ 大, 这可以说明对于阳离子, 离子半径越大, 对水缔合的促进作用越大。

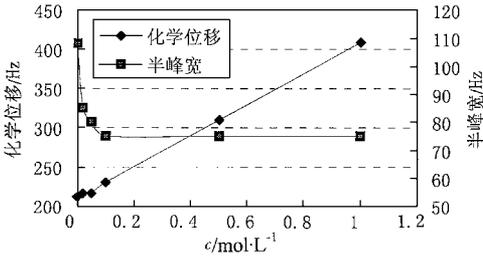


图 7 CaCl₂ 对水¹⁷O NMR 化学位移与半峰宽的影响

Fig. 7 Effect of CaCl₂ on ¹⁷O NMR chemical shift and line-width of water

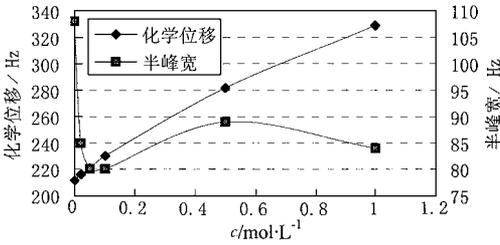


图 8 MgCl₂ 对¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig. 8 Effect of MgCl₂ on ¹⁷O NMR chemical shift and line-width of water

CaCl₂ 和 MgCl₂ 对水¹⁷O NMR 半峰宽变化规律也大致相同, 浓度很小 (< 0.05 mol/L) 的 CaCl₂、MgCl₂ 就会使半峰宽较大的水大幅度降低, 随后基本趋于平稳。

对比图 4 和图 8, 发现 KCl 对水¹⁷O NMR 化学位移的影响幅度比 MgCl₂ 的小得多。由于阴离子对水缔合起破坏作用, 因此可以推断 K⁺ 对水缔合的促进作用比 Mg²⁺ 的小。尽管 K⁺ 的半径比 Mg²⁺ 大, 但电荷数少, 因此可以进一步推断对于阳离子, 离子电荷数对水缔合的影

响大于离子半径对水缔合的影响。

2.5 MgSO₄ 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

图 9 是 MgSO₄ 浓度对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响。可知随着 MgSO₄ 浓度的增加, 水¹⁷O NMR 化学位移增加, 说明 MgSO₄ 具有促进水缔合的作用。MgSO₄ 浓度较低 (< 0.05 mol/L) 时使水¹⁷O NMR 半峰宽大幅减小, 随后水¹⁷O NMR 半峰宽变化不大。

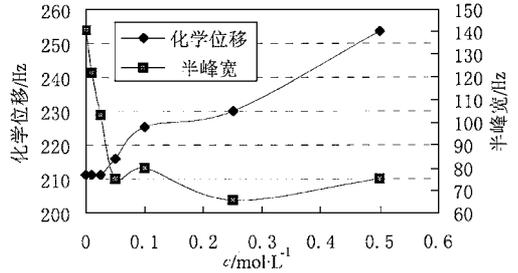


图 9 MgSO₄ 对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig. 9 Effect of MgSO₄ on ¹⁷O NMR chemical shift and line-width of water

对比图 5 和图 9 可知, Na₂SO₄ 使水¹⁷O NMR 化学位移减小, MgSO₄ 使水¹⁷O NMR 化学位移增大。这说明即使 Na⁺ 数是 Mg²⁺ 的 2 倍时, 其对水缔合的促进作用也不及 Mg²⁺。可见阳离子电荷数对水缔合的影响远大于离子的数量。

对比图 8 与图 9 发现 MgCl₂ 和 MgSO₄ 都使水¹⁷O NMR 化学位移增大, 但是 MgCl₂ 的影响幅度比 MgSO₄ 大。说明 Cl⁻ 浓度是 SO₄²⁻ 的 2 倍时, 其对水缔合的破坏作用也不及 SO₄²⁻。对于阴离子同样说明离子的电荷数对水缔合的影响远大于离子的数量。

3 结论

(1) 在本坐标体系内, 通过温度对水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽的影响研究可知化学位移越大, 水缔合程度越高; 半峰宽越大, 缔合程度越大。因此可以根据水¹⁷O NMR 化学位移和半峰宽来判断水缔合程度的大小。

(2) 给水中常见离子 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺

及 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 对水 ^{17}O -NMR 化学位移影响各异,表明离子对水的缔合程度有不同程度的影响;阳离子对水缔合有促进作用,阴离子对水缔合有破坏作用。无论是阳离子还是阴离子,电荷数越大,半径越大,对水缔合的影响程度越大;电荷对水缔合的影响大于半径的影响。由于只在离子浓度较大(大于 0.1 mol/L)时,化学位移才能测到变化,而给水中有时离子浓度较小,这就造成将化学位移与水质联系起来的难度。

(3) 在浓度较小(0.05 mol/L)时,半峰宽有较大幅度的减小;随后虽浓度增加,但半峰宽只是小幅度的增加。可见离子对水 ^{17}O -NMR 半峰宽的影响较为复杂,有必要进一步深入研究。但是给水中离子浓度很低时,半峰宽就体现出有较大的变化,这一现象有可能将半峰宽与水质联系起来,从而有助于利用它们探讨水质与缔合的关系。

(4) 由于水中氢键的生成与破坏是在 10^{-13} s 的水平上进行,而核磁共振是在 10^{-8} s 的水平上测试。因此,水 ^{17}O -NMR 化学位移和半峰宽反映的是水中各种因素对水中氧原子所处化学环境影响的平均情况。通过水 ^{17}O -NMR 化学位移和半峰宽的变化所得出的水缔合变化综合了各种影响水缔合因素对水缔合的影响,有一定的合理性。

参考文献:

1 赵军,王维民. 利用核磁共振对水的研究. 山东轻工业学院学报,1996,10:25~28.

- 2 Nemethy G, H A Scheraga. A model for The Thermodynamic Properties of Liquid Water. J. Chem. Phys., 1962, 36:3382~3400.
- 3 Hagler A T, H A Scheraga, C Nemethy. Structure of Liquid Water, Statistical Thermodynamic Theory. J. Phys. Chem., 1972, 76:3229~3243.
- 4 顾健德,田安民,鄢国森. 液态水的分子动力模拟. 化学学报,1996,54:331~337.
- 5 Rahman A, F H Stillinger. Hydrogen-bond Patterns in Liquid Water. J. Am. Chem. Soc., 1973, 95:7943~7948.
- 6 Linau F O, J Toft, A A Christy, O M K Valheim. Structure of Liquid Water Determined from Infrared Temperature Profiling and Evolutionary Curve Resolution. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116:8311~8316.
- 7 David M Carey. Measurement of Raman spectrum of liquid water. J. Chem. Phys., 1998, 38:2669~2675.
- 8 Eisenberg D, W Kauzmann. The Structure and Properties of Water. New York: Oxford University Press, 1969.
- 9 Dore J C. Structural Studies of Water and Other Hydrogen-bonded Liquids by Neutron Diffraction. J. Mol. Struct., 1991, 250:193~211.
- 10 Markus M Hoffmann, Mark S Conradi. Are there hydrogen bonds in supercritical water? J. Am. Chem. Soc., 1997, 119:3811~3817.
- 11 Arulmozhi V, A Srinivasa Rao. Proton Magnetic Resonance Relaxation Studies in Aqueous Solutions of Alkali Halides and Sugars. Phys. Chem. Liq., 1993, 26:201~207.
- 12 Vahur Mäemets, Ilmar Koppel. Effect of ions on the ^{17}O and ^1H NMR chemical shifts of water. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1998, 94:3261~3269.
- 13 松下和弘. NMR 分光法からみた水の态. 食品工业, 1992, 35(4):762.
- 14 Okouchi S, K. Yamanaka et al. Relationship between water qualities and treatments in the ultra pure water production system. Wat. Sci. Tech., 1994, 30(10):237~241.
- 15 Leberman R, A K Soper. Effect of high salt concentrations on water structure. Nature, 1995, 378(23):364~366.