

液态水团簇结构的核磁共振分析

李福志 张锡辉 吕木坚^a 张晓健^b 王占生^b

(清华大学深圳研究生院环境工程和管理研究中心 深圳 518057)

(^a北京大学化学学院分析中心 北京 100871 ^b清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

摘 要 由于水的团簇结构可能对人体健康具有重要的影响, 因此, 关于水的团簇结构的研究已经成为水处理领域中一个前沿的研究课题。本文阐述了利用核磁共振半高宽表征液态水团簇结构平均相对大小的原理, 通过试验确定了以 ^{17}O 核非去耦谱的核磁共振半高宽作为衡量液态水团簇结构平均相对大小的指标。利用 ^{17}O NMR 半高宽研究了离子浓度对液态水团簇结构的影响, 所得到的结果对于指导饮水的团簇结构与人体健康关系的研究具有重要的意义。

关键词 核磁共振 半高宽 水团簇 健康

NMR Measurement of Liquid Water Cluster

Li Fuzhi, Zhang Xihui, Lu Mujian^a, Zhang Xiaojian^b, Wang Zhansheng^b

(Research Center for Environmental Engineering and Management, Graduate School at shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518057,

^a Analysis Center of Chemistry College, Peking University, Beijing 100871,

^b Department of Environmental Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Research on liquid water cluster structure has been an important field of water treatment since it may have great health benefits to human being. In this research the principle of measuring liquid water relative cluster size by NMR was expatiated. Through a series of experiments the undecoupled ^{17}O -NMR FWHM was selected to scale the average cluster size in liquid water. The method was used to study the effect of ion contents on the liquid water cluster and the results had great importance on the study of health benefits of liquid water.

Key words NMR, FWHM(Full-Width Half-Maximum), Water cluster, Health

在液态水中, 水除以单分子形式存在外, 还可以由氢键连起来的水分子团簇(water cluster)的结构形式存在。水的这种团簇结构是引起它的粘度、表面张力、熔点和沸点的温度以及热容量等数值都很高的原因, 更为重要的是, 水的团簇结构可能对人体健康具有重要的影响。

在日本清酒的研究过程中首先发现了水的团簇结构影响水的功能的情况。研究发现, 陈年酒的风味比未经酿成的酒要醇美而不会宿醉。化学分析的结果表明, 二者之间在酒精度、糖度以及其它组分方面都没有什么差异, 只是陈年酒的水团簇中所含的水分子数目变少, 也就是水的物理性质有所不同^[1]。

在奥地利, 自然学家约翰·格兰特(John Grander)经过十多年苦心研究, 发明了一种称之为

李福志 男, 31 岁, 博士, 从事水的团簇结构及其控制机理研究。

国家自然科学基金资助项目(50078026)

2003-01-14 收稿, 2004-03-26 接受

“活水系统”的水质处理系统,它利用物理学原理彻底解决水的团簇结构问题。据称“活水系统”所生产出的水具有增强人体健康,促进植物生长以及抑制细菌繁殖等神奇功能^[2]。日本的 π -water 则宣称,将金鱼放在 π -water 中予以密封,金鱼仍能生存 5 个月之久^[1]。近年来,国内的一些瓶装饮用水也都宣称对水的团簇结构进行了改变,具有许多促进人体健康的功能。

1 液态水团簇结构的核磁共振分析方法

1.1 利用核磁共振半高宽表征液态水团簇结构平均相对大小的原理

任何一种光谱的吸收或者发射并不是出现在某一确定的频率,而是呈现了具有一定宽度的分布。光谱线的宽度用极大半宽(Full-Width Half-Maximum,简称 FWHM)来度量,它是极大值处强度降到一半的谱线宽度^[3]。核磁共振半高宽指的就是核磁共振谱线峰高一半处的谱线宽度。

分子在任何一个能级上都具有一定的寿命,否则不会产生光谱。不确定关系指出,具有有限寿命的状态,其能量并不具有唯一的恒定值,而是按照一定的规律分布。能量的不确定性和状态的寿命之间按照测不准原理存在如下关系:

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h \quad (1)$$

而 $\Delta E=h\Delta\nu$,因此 $\Delta\nu\approx 1/\Delta t$,即谱线的宽度与样品在该状态的寿命成反比。

对于核磁共振而言,由于核自旋在各能级上的寿命主要受到核的弛豫过程的影响,因此核磁共振半高宽与样品的弛豫时间成反比。

弛豫时间虽有纵向弛豫时间(T_1)和横向弛豫时间(T_2)之分,但对于每个核来说,它在某一高能级停留的平均时间(寿命)只取决于两者中最小者。对于液体来说, $T_1\geq T_2$ 。因此液态水的核磁共振半高宽主要受到横向弛豫过程的影响。

由于横向弛豫过程是邻近核之间自旋状态的交换,而水的团簇结构越大,氧核或氢核与邻近核之间自旋状态的交换就越快,样品恢复到平衡态所需要的时间就越短,谱线就越宽,因此,利用核磁共振谱线的宽度可以反应水团簇结构的相对大小,谱线越宽,团簇越大;谱线越窄,团簇越小。

1.2 利用核磁共振去耦技术对液态水团簇结构的分析

在高分辨 NMR 中,最常见的是在一对邻近的自旋之间由于相互耦合作用引起的自旋多重态。例如 ^{13}C 核可能有一个邻近的质子,质子自旋可能向上或向下的取向反映在稍为不同的共振频率上,这使 ^{13}C NMR 信号产生双峰。对具有大量这类核的相互作用的复杂分子,常常要求抑制这些多重态,以简化谱图。为实现这个目的,比较实用也是用得最多的一种方法,是用一个适当强度的射频场照射某个核使它共振并饱和,则与它耦合而分裂成多重峰的核就产生一条单峰。这就是被称为去耦的双共振技术。

对于液态水而言,共振谱线的宽度主要取决于样品内的自旋自旋耦合。自旋系统除了受外磁场作用以外,还受邻近电子的或核的磁矩所产生的局部磁场的耦合,这种耦合使自旋系统内部各个自旋之间产生能量交换,从而使能级上粒子的寿命发生变化,影响到共振谱线的宽度。

在液态水中, ^{17}O 核附近有多质子,由于这些质子在两个能态之间的跃迁发生得很快,从而使 ^{17}O 核只感受到来自质子的平均场。因此, ^{17}O 核附近的质子只会对 ^{17}O NMR 谱线的宽度产生影响,而不会使 NMR 信号分裂为多重峰。

用去耦和不去耦两种模式同时测定水样的 ^{17}O NMR 谱, 比较在去耦和不去耦的情况下样品的 ^{17}O NMR 半高宽的差别。自来水、纯水和矿物质溶液的去耦和不去耦的测量结果见图 1。从图中可以看出, 在去耦的情况下, 不同水样的 ^{17}O NMR 半高宽基本一致。但在不去耦的情况下, 不同水样的 ^{17}O NMR 半高宽差别很大。这说明, 在不去耦的情况下, 不同水样 ^{17}O NMR 半高宽的差别主要来自于周围质子对 ^{17}O 核的能量耦合。

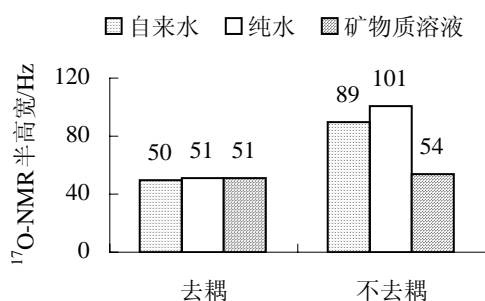


图 1 去耦和不去耦时不同水样的 ^{17}O NMR 半高宽

Fig.1 Decoupled and undecoupled ^{17}O NMR FWHM of different water samples

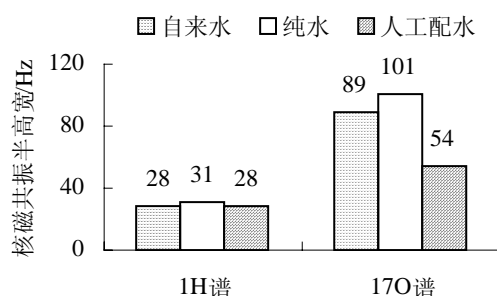


图 2 不同水样的 ^1H 谱和 ^{17}O 谱核磁共振半高宽

Fig.2 ^1H and ^{17}O NMR FWHM of different water samples

在研究小水团簇的稳态结构的过程中研究者发现, 水团簇越大, 氧核周围形成的平均氢键数目就越多, 质子对氧核的耦合就越强烈, 能级上粒子的寿命就越短, 谱线就越宽。因此核磁共振半高宽可以反映液态水团簇结构的相对大小。

1.3 利用核磁共振测量液态水团簇结构时同位素的选择

水是由 H 和 O 两种元素组成的, 这两种元素分别具有三种同位素: ^1H 、 $^2\text{H}(\text{D})$ 、 $^3\text{H}(\text{T})$ 以及 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 。这些同位素核的参数见表 1。可用于液态水核磁共振分析的只有 ^1H 核和 ^{17}O 核。为了对这两种核的核磁共振结果进行比较, 用核磁共振测定了自来水、纯水和矿物质溶液的 ^1H 谱核磁共振半高宽和 ^{17}O 谱核磁共振半高宽, 结果如图 2 所示。

表 1 H_2O 中同位素核的天然丰度和自旋量子数

Tabl.1 Natural abundance and spin quantum number of various isotopes in H_2O

同位素核	天然丰度/%	核的自旋量子数
^1H	99.985 ^[27]	1/2
$^2\text{H}(\text{D})$	0.015 ^[29]	1
$^3\text{H}(\text{T})$	—	1/2
^{16}O	99.757	0
^{17}O	0.039	5/2
^{18}O	0.204 ^[30]	0

从图 2 中可以看出, 在用 ^1H 核和 ^{17}O 核分别对不同的水样进行核磁共振测量时得到了不同的结果。自来水、纯水和矿物质溶液的 ^{17}O NMR 半高宽具有明显的差别; 而不同水样的 ^1H NMR 半高宽与 ^{17}O NMR 半高宽相比较, 结果偏小而且相对差别不大, 不利于对不同水样进行比较。因此在利用核磁共振对液态水进行研究时应选用 ^{17}O 核进行测量。

由于 ^{17}O 核的天然丰度相对较低, 因此在进行核磁共振测量时必须使用 400MHz 以上的核磁共振波谱仪。

当用核磁共振对液态水进行研究时,从水中的六种同位素中选择 ^{17}O 作为核磁共振测量时所使用的同位素核。实验在 Bruker 公司出品的 ARX 400 型 400MHz 核磁共振波谱仪上进行, ^{17}O 核的共振频率为 54.243MHz。

2 离子浓度对液态水团簇结构的影响

饮水中主要包含水和无机离子两个主要因素。饮水中的无机离子不仅自身具有一定的生理功能,还能够对液态水的团簇结构产生影响。

2.1 水样的选择

用矿物质浓缩液模拟饮水中矿物质的情况,矿物质浓缩液中主要的阳离子浓度见表 2。溶液中的阴离子主要是 SO_4^{2-} 和 Cl^- 。原液中阳离子的总的物质的量浓度约为 0.56mol/L。以高纯水稀释矿物质浓缩液得到不同浓度的稀释液系列作为试验水样。

表 2 矿物质浓缩液中主要的阳离子浓度

Tab.2 Main cation contents in original concentrated mineral solution

成分	Ca^{2+}	K^+	Na^+	Fe^{2+}	Mg^{2+}
浓度/(mmol/L)	121.4	13.9	348.2	27.3	55.4

2.2 离子浓度对液态水团簇结构的影响

利用 ^{17}O NMR 测量不同浓度的稀释液的半高宽,结果如图 3 所示。

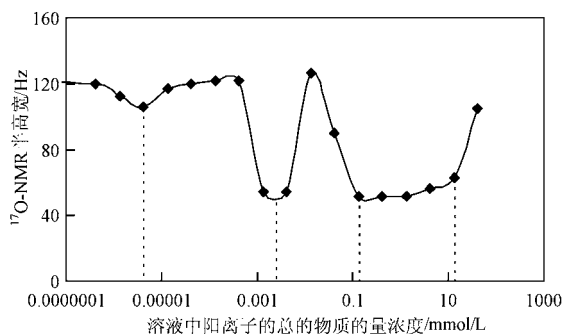


图 3 不同浓度的矿物质溶液的 ^{17}O NMR 半高宽

Fig.3 ^{17}O NMR FWHM of mineral solution series

从图中可以看出,当溶液中阳离子的总的物质的量浓度高于 13mmol/L 时,溶液的 ^{17}O NMR 半高宽随溶液中离子浓度的升高迅速变宽;当溶液中阳离子的总的物质的量浓度在 0.13 工~13mmol/L 之间变化时,溶液的 ^{17}O NMR 半高宽在 51~63Hz 之间随溶液中离子浓度的升高单调递增,但变化的幅度不大;当溶液中阳离子的总的物质的量浓度低于 0.13mmol/L 时,溶液的 ^{17}O NMR 半高宽逐渐趋向于高纯水的 ^{17}O NMR 半高宽,但当溶液中阳离子的总的物质的量浓度在 0.0025mmol/L(对应曲线上的 B 点)和 0.000042mmol/L(对应曲线上的 A 点)附近时,溶液的 ^{17}O NMR 半高宽出现了两次波动,其中当溶液中阳离子的总的物质的量浓度在 0.0025mmol/L 附近时,溶液的 ^{17}O NMR 半高宽较窄,波动较为剧烈,但这一波动的浓度范围不大,当溶液中阳离子的总的物质的量浓度在 0.000042mmol/L 附近时,溶液的 ^{17}O NMR 半高宽波动幅度较小。

一般天然饮水中阳离子的质量浓度在几十到几百 mg/L 之间变化。根据溶液中阳离子的浓度将图 3 中的曲线分为三段: 在 CD 段, 溶液中阳离子的总的物质的量浓度在 $0.13 \sim 13 \text{mmol/L}$ 之间(对应溶液中阳离子总的质量浓度在 $3.7 \sim 370 \text{mg/L}$ 间), 此时溶液中的阳离子浓度与一般天然饮水中的阳离子浓度水平相当, 故将该段称为中浓度段; 曲线上溶液中阳离子的总的物质的量浓度低于 C 点对应浓度(0.13mmol/L , 对应溶液中阳离子的总的质量浓度低于 3.7mg/L)的部分称为低浓度段, 此时溶液中的阳离子浓度低于一般天然饮水中的阳离子浓度水平; 曲线上溶液中阳离子的总的物质的量浓度高于 D 点对应浓度(13mmol/L , 对应溶液中阳离子的总的质量浓度高于 370mg/L)的部分称为高浓度段, 此时溶液中的阳离子浓度高于一般天然饮水中的阳离子浓度水平。

图 3 中的曲线对于研究饮水的团簇结构与健康的关系具有重要的指导意义。由于高浓度段的离子浓度超出了一般饮水的范围, 因此, 对于饮水的研究主要集中在中浓度段和低浓度段。中浓度段对应的是一般天然饮水的离子浓度范围。在这一段, 当溶液中的离子浓度发生较大的变化时, 溶液团簇结构的变化不明显。而低浓度段对应的是现在某些瓶装饮水(如瓶装饮用纯净水)的离子浓度范围。在这一段, 溶液中的离子浓度的微小变化就可能导致团簇结构的剧烈变化。

根据这一规律, 当重点研究饮水的团簇结构与人体健康的关系时, 应在低浓度段进行研究。因为在这一段, 溶液中的离子浓度较低, 离子对人体健康的影响不明显, 而团簇结构的变化却相对比较剧烈, 有可能对人体健康产生一定的影响; 当重点研究饮水的化学组分与人体健康的关系时, 则应在中浓度段进行。因为在这一段, 溶液中的离子浓度对应于一般天然饮水的离子浓度范围, 可能对人体健康具有重要的影响, 而团簇结构的变化则不明显, 其对人体健康影响的差别在这一段可以被忽略。

3 结论

利用 ^{17}O 核非去耦谱的核磁共振半高宽可以表征液态水团簇结构的平均相对大小。用 ^{17}O NMR 半高宽研究离子浓度对液态水团簇结构的影响得到了有意义的结果, 对于指导饮水的团簇结构与人体健康关系的研究具有重要的意义。

参考文献

- [1] [日]牧野伸治 著, 蔡平里 译. 神奇的 π -water. 台湾: 正义出版社, 1996.
- [2] [奥]汉斯·克龙贝格尔, 西格贝特·拉塔赫尔 著. 张胜平, 曹卫国 等译. 追踪水的奥秘. 北京: 新华出版社, 1998.
- [3] 范康年. 谱学导论. 北京: 高等教育出版社, 2001.