

# 酸碱、硬度组成对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响及与水缔合作用的关系

李睿华, 蒋展鹏, 师绍琪, 杨宏伟 (清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:** pH、硬度是给水水质的重要指标. 随着对水质要求的提高, 从微观结构上认识它们对水质的影响十分必要. 文中考察了温度、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$  等对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响, 分析了它们与水缔合的关系. 研究表明 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  对水缔合有不同的影响. 具有同样水质指标的水, 其组成不同, 水的缔合结构不同.

**关键词:** 水质;  $^{17}\text{O}$ -NMR; 缔合; 硬度; 酸; 碱

## Effect of composition of acidity, alkalinity and hardness on chemical shift and line width of $^{17}\text{O}$ -NMR of water and their relation to water association

LI Ruihua, JIANG Zhanpeng, SHI Shaoqi, YANG Hongwei (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** Acidity, alkalinity and hardness are important indexes of water quality. It is necessary to study their effect on water quality from microstructure of water. The effect of temperature,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  on Chemical shift and line-width of  $^{17}\text{O}$ -NMR of water was investigated. The relationship of water association with Chemical shift and line-width of  $^{17}\text{O}$ -NMR of water was addressed. The effects of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  on water association were analyzed. It was demonstrated that  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  have different effect on water association. Water with the same indexes of water quality but different compositions have different water structures.

**Key words:** water quality;  $^{17}\text{O}$ -NMR; association; hardness; acid; alkali

随着生活水平的提高, 人们不仅要求饮用水具有安全性, 而且要求饮用水更健康. 同样的水质, 口感差异很大. 其原因可能与水的微观缔合结构有关. 研究水的缔合结构的手段有多种<sup>[1-9]</sup>, 虽然这些研究手段使人们对水的缔合结构的认识不断深化, 但是至今仍然没有一个标准的方法测试液态水的缔合度.

核磁共振是研究水缔合的有效手段<sup>[9-11]</sup>, 它可以定性表征水中的无机物、有机物对水缔合的影响, 甚至可以作出相对定量化表征. 因此核磁共振有可能是一种将水的微观结构与水质联系起来的手段. 利用核磁共振深入研究影响水质的各种因素对水缔合的影响将会为实现这种目标打下坚实的基础. 本文研究了与硬度、pH等最普通的水质指标相关的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 对水缔合的影响, 在这方面进行了有益的尝试.

### 1 试验材料与试验方法

$\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$  是化学纯,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  利用化学纯  $\text{MgCO}_3$  通入分析用  $\text{CO}_2$  制得. 试验中所用的水电阻率为  $(17-18)\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ; 溶解氧小于  $5\times 10^{-9}$ ; 总有机碳小于  $1\times 10^{-9}$ .

收稿日期: 2002-04-05; 修订日期: 2002-06-22

基金项目: 清华大学基础研究基金; 清华大学开放基金

作者简介: 李睿华(1967—), 男, 博士生

将上述的化学样品配制成(0—1) mol/L 范围内不同浓度的溶液,进行试验.在 Bruker Amr-500 核磁共振波谱仪上测得 293 K(20 °C) 情况下各样品的 $^{17}\text{O}$  核磁共振化学位移和半峰宽,共振频率为 67.786 MHz,测量次数 1500 次.测试的是自然丰度的 $^{17}\text{O}$  同位素.用封闭于毛细管中的重水锁磁场,并以重水为外标.如不特别说明,以同温度下重水的 $^{17}\text{O}$ -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,67.8 Hz 的位移相当于  $1 \times 10^{-6}$ .

## 2 试验结果与分析

### 2.1 温度对 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽的影响

图 1 是温度在 293—333 K 范围内变化时水或重水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽的变化情况.在这里以毛细管里重水 293 K 时 $^{17}\text{O}$ -NMR 峰的位置为基准.

从图 1 可知温度升高,水的 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移向低场方向移动且它们下降的幅度基本一致,水的 $^{17}\text{O}$ -NMR 峰的半峰宽也随温度的增加而变小.理论分析可知温度升高,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 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移减小时,表明水的缔合程度下降.同样 $^{17}\text{O}$ -NMR 半峰宽变窄表明水分子的活动性增强,缔合程度下降.理论研究已经证明温度的升高可以直接导致水中氢键的扭曲、变型或遭到完全破坏从而破坏水分子之间的缔合<sup>[7]</sup>;水中各种离子由于与水分子的作用会促进或破坏水中的氢键从而影响水的缔合.离子对水缔合的作用与温度对水缔合的作用是相似的<sup>[12]</sup>.因此从温度试验中得到的水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽与水缔合的变化关系可以应用到离子与水缔合之间的关系.

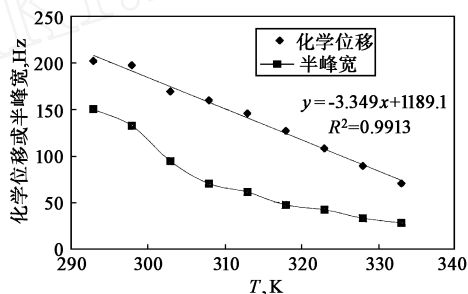


图 1 温度对纯水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移与半峰宽的影响

Fig. 1 Effects of temperature on chemical shift and line-width of  $^{17}\text{O}$ -NMR

在以后的试验中可以利用这一规律从化学位移或半峰宽的变化来判断水的缔合程度的变化.

### 2.2 HCl 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽的影响

图 2 是不同浓度的 HCl 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽的影响.通过它可以了解  $\text{H}^+$  对水缔合的影响( $\text{H}^+$  在水中以水合离子存在,但是它与水的结合可以认为是对水缔合的影响之一,因此为了方便讨论,仍然提及  $\text{H}^+$  对水缔合的影响而不说水合  $\text{H}^+$  对水缔合的影响.其它离子类似处理).可见 HCl 对水的缔合具有促进作用.一般认为阴离子对水缔合有破坏作用<sup>[13]</sup>,因此  $\text{H}^+$  对水缔合起促进作用,且作用程度大于  $\text{Cl}^-$ .

HCl 浓度为 0.001 mol/L (即 pH 为 3) 时就使半峰宽为 168 Hz 的纯水急剧降为 65 Hz.此后,随着 HCl 的浓度增加,但半峰宽变化很微小.

### 2.3 NaOH 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽的影响

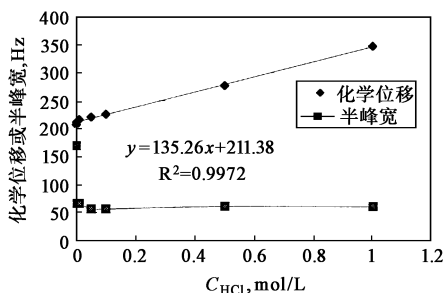


图 2 HCl 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR 化学位移和半峰宽的影响

Fig. 2 Effects of HCl on  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shift and line-width of water

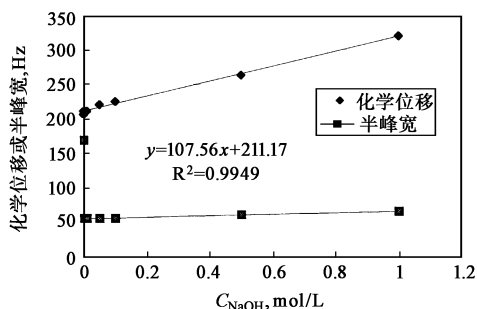


图3 NaOH对 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响

Fig. 3 Effects of NaOH on  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shift and line-width of water

图3是不同浓度的NaOH对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响.由此可推断NaOH对水的缔合起促进作用,阴离子 $\text{OH}^-$ 对水缔合的破坏作用不如 $\text{Na}^+$ 的促进作用强烈.0.001 mol/L的NaOH(即pH为11)时,纯水的半峰宽就从168 Hz迅速降为56 Hz,此后浓度增加,半峰宽变化较为平稳.这一规律与HCl对水 $^{17}\text{O}$ -NMR半峰宽的影响规律极其相似.

## 2.4 $\text{CaCl}_2$ 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响

从图4中可以了解 $\text{Ca}^{2+}$ 对水缔合的影响.0.02 mol/L的 $\text{CaCl}_2$ 使纯水的半峰宽从108 Hz减小到85 Hz,此后浓度增加,减小幅度很小并逐步趋向平稳,

这一规律与前面的试验中其它样品与半峰宽的规律相似.

## 2.5 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响

从图5和图6中可以了解 $\text{Mg}^{2+}$ 对水缔合的影响.0.02 mol/L的 $\text{MgCl}_2$ 使纯水的半峰宽从108 Hz降为80 Hz,随后浓度增加,半峰宽的变化不大.这一规律与前面的规律大体相同.

从图6可知水中 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 的浓度增加,化学位移呈增加趋势,但幅度很小.线性关系不是很强.但是从中可看出 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移的影响较小,也就是 $\text{Mg}^{2+}$ 对水缔合的促进作用与 $\text{HCO}_3^-$ 对水缔合的破坏作用相差不大.

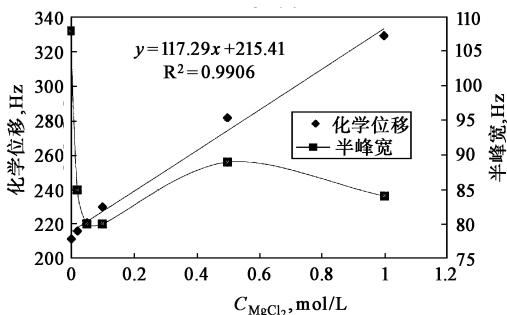


图5  $\text{MgCl}_2$ 对 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移和半峰宽的影响

Fig. 5 Effects of  $\text{MgCl}_2$  on  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shift and line-width of water

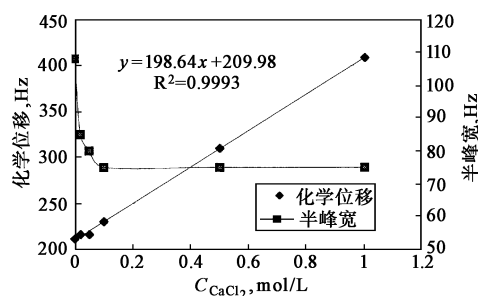


图4  $\text{CaCl}_2$ 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR化学位移与半峰宽的影响

Fig. 4 Effects of  $\text{CaCl}_2$  on  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shift and line-width of water

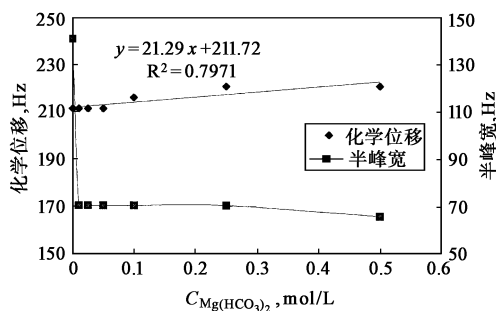


图6  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 对水 $^{17}\text{O}$ -NMR的化学位移和半峰宽的影响

Fig. 6 Effects of  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  on  $^{17}\text{O}$ -NMR chemical shift and line-width of water

## 3 讨论

本研究中从化学位移与浓度关系的斜率可以推断同浓度下, $\text{Ca}^{2+}$ 对水的促进作用大于 $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{HCO}_3^-$ 对水缔合的破坏作用大于 $\text{Cl}^-$ .  $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 对水缔合的促进作用分别大于 $\text{Cl}^-$ 、

$\text{OH}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  对水缔合的促进作用大于  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^{2-}$  对水缔合的破坏. 从中也可看出不同的硬度、酸碱组成对水的缔合影响差异较大. 同样的硬度, 钙硬度与镁硬度不同; 或同是钙或镁硬度, 阴离子不同, 水缔合结构就不同. 酸碱度组成不同, 水的缔合结构也不相同. 在浓度较低(小于 0.001 mol/L)时, 各种离子对水<sup>17</sup>O-NMR 化学位移的影响很小, 以致于在化学位移的数值上变化很小或没有变化. 这表明目前水<sup>17</sup>O-NMR 化学位移定量表征实际给水中各种硬度、酸碱组成对水缔合的影响存在困难, 而只能定性表征它们对水缔合的影响.

从所做的试验看, 水<sup>17</sup>O-NMR 半峰宽的变化规律较为复杂, 但其变化规律基本一致即离子浓度很低时, 半峰宽迅速减小, 浓度继续增大时, 半峰宽有变大或变小的趋势, 但幅度都不大. 因此今后有必要在更低的浓度范围内研究离子与水<sup>17</sup>O-NMR 半峰宽的关系; 详细研究水<sup>17</sup>O-NMR 半峰宽的变化与水缔合的关系, 从而为利用水<sup>17</sup>O-NMR 半峰宽研究水质与水缔合打下坚实基础.

#### 4 结论

(1)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^{3-}$  等离子对水缔合结构有不同的影响, 因此相同的硬度、酸碱度, 其对水的缔合结构的影响不同. 表明水质相同但是组成不同时水的缔合结构不同. (2) NMR 是研究水缔合的有效手段, 有可能定量表征水缔合情况的变化. 低浓度的离子使水<sup>17</sup>O-NMR 半峰宽有较大变化, 有可能利用半峰宽研究水质与水缔合的关系. (3) 目前无论是化学位移还是半峰宽都还不能用来定量表征水质与水缔合的关系, 需要进一步深入研究.

#### 参考文献:

- [1] Nemethy G, Scheraga H A. A model for the Thermodynamic properties of liquid water, [J]. J Chem Phys, 1962, 36:3382—3400
- [2] Hagler A T, Scheraga H A, Nemethy C. Structure of liquid water, stastical thermodynamic theory[J]. J Phys Chem, 1972, 76: 3229—3243
- [3] 顾健德, 田安民, 鄢国森. 液态水的分子动力模拟[J]. 化学学报, 1996, 54:331—337
- [4] Rahman A, Stillinger F H. Hydrogen-bond patterns in liquid water [J]. J Am Chem Soc, 1973, 95:7943—7948
- [5] Linau F O, Töft J, Christy A A, *et al.* Structure of liquid water determined from infrared temperature profiling and evolutionary curve resolution[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116:8311—8316
- [6] Carey David M. Measurement of raman spectrum of liquid water[J]. J Chem Phys, 1998, 38:2669—2675
- [7] Eisenberg D, Kauzmann W. The structure and properties of water[M]. New York: Oxford University Press, 1969
- [8] Dore J C. Structural studies of water and other hydrogen-bonded liquids by neutron diffraction [J]. J Mol Struc, 1996, 250:193—211
- [9] Hoffmann Markus M, Conradi Mark S. Are there hydrogen bonds in supercritical water? [J]. J Am Chem Soc, 1997:119:3811—3817
- [10] Maemets Vahur, Koppel Ilmar. Effect of ions on the <sup>17</sup>O and <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of water[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 94:3261—3269
- [11] Maemets Vahur, Koppel Ilmar. <sup>17</sup>O and <sup>1</sup>H NMR chemical shifts of hydroxide and hydronium ion in aqueous solutions of strong electrolytes[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1997, 93:1539—1542
- [12] Leberman R, Soper A K. Effect of high salt concentrations on water structure [J]. Nature, 1995, 378:364—366
- [13] Akira Higashiyama *etc.* <sup>17</sup>O NMR study of aqueous electrolyte solutions; Effect of KCl and NaCl on the <sup>17</sup>O NMR parameters of water [J]. Bull Chem Soc Japan, 1991, 64(1):285—287