

水-乙醇二元体系的低场核磁共振弛豫特性研究

刘敏, 王欣, 刘宝林

(上海理工大学食品质量与安全研究所, 上海 200093)

摘要: 应用低场核磁共振 (^1H LF-NMR) 技术对不同浓度水-乙醇二元体系的弛豫特性进行了研究, 并结合分子模拟计算获得的体系的氢键变化进行了分析。结果表明, 不同浓度下水-乙醇体系的氢键缔合状态可引起低场核磁共振弛豫特性的变化。对 $0\% \leq X_w \leq 10\%$ 的水-乙醇体系而言, 水与乙醇可通过氢键形成 $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$ 团簇, 表现为 T_{21} 先增加, 后减小并保持相对稳定, 而单组分弛豫时间(T_{2w}) 逐渐减小。对 $10\% \leq X_w \leq 100\%$ 的水-乙醇体系而言, 单组分弛豫时间 T_{2w} 呈先缓慢减小再逐渐增加的趋势; 当 $10\% \leq X_w < 30\%$ 时, 乙醇分子间缔合为主, 形成 $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$ 团簇, T_{21} 先相对稳定再减小。当 $30\% \leq X_w \leq 60\%$ 时, 单体水分子与乙醇自缔合团簇的结合逐渐达到饱和, T_{21} 再次呈相对稳定的现象。当 $60\% < X_w \leq 100\%$ 时, 体系内以水分子间的氢键缔合为主, 且 $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$ 团簇解离, T_{21} 呈增大趋势。

关键词: 低场核磁共振 (^1H LF-NMR); 水-乙醇体系; 弛豫特性

文章编号: 1673-9078(2015)5-18-24

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.5.004

Relaxation Characteristics of Water-ethanol System by Low-field-nuclear Magnetic Resonance

LIU Min, WANG Xin, LIU Bao-lin

(Institute of Food Safety and Quality, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The ^1H LF-NMR and molecular simulation methods were adopted to investigate the water-ethanol solution with different water concentrations. The results indicated that the interaction between hydrogen bond association and water content in water-ethanol solution can cause the relaxation characteristics change. In low concentration of water-ethanol ($0\% \leq X_w \leq 10\%$) system, when adding water to ethanol, part of the water and ethanol tend to form $\text{H}_2\text{O}(\text{EtOH})_n$ clusters through hydrogen bonding, multi-component relaxation time T_{21} at first increases, then decreases and remains relatively constant, while T_{2w} decreased. For the high concentration of water-ethanol ($10\% \leq X_w \leq 100\%$) system, after minor reduction, T_{2w} increased when the water concentration increased. When $10\% \leq X_w < 30\%$, due to ethanol self-association and corresponding $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$ clusters, T_{21} decreases after showing a relatively constant stage. When $30\% \leq X_w \leq 60\%$, the saturation of single water molecule combined with ethanol self-association clusters could be reached, T_{21} turned to be relatively constant. When $60\% \leq X_w \leq 100\%$, water self-association would be found and $(\text{H}_2\text{O})_m(\text{EtOH})_n$ clusters dissociated, then T_{21} appeared to increase.

Key words: ^1H LF-NMR; water-ethanol system; the relaxation characteristics

水-乙醇混合体系在化学、物理及生物能源等领域具有重要的作用。而水和乙醇都是强极性分子, 二者可通过氢键作用以不同的团簇缔合结构存在。当二者以不同比例相混合时, 并非简单的物理混合, 团簇缔合状态会相应发生变化^[1], 即两者的所处的物理化学

收稿日期: 2014-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC31201365); 上海市科委重点攻关项目(11142200403); 上海市教委科研创新项目(11YZ109); 上海市东方学者跟踪计划; 上海市联盟计划项目资助(LM2013251); 上海市产学研合作年度计划(沪CXY-2013-51)

作者简介: 刘敏(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全快速检测
通讯作者: 王欣(1975-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为食品安全控制与检测

环境发生了变化。因此, 对水-乙醇混合体系的团簇研究具有重要意义。

近年来, 国内外学者们采用理论分析或仪器检测的方法对该体系进行了广泛的探索研究。Atama^[2]等用 Monte Carlo 法计算了乙醇摩尔浓度为 0.5~1.0 时水-乙醇溶液的结构; Akira 和 Masashi^[3]利用拉曼光谱对 15% 的乙醇-水溶液在不同温度下羟基变化情况进行研究, 发现温度降低可以促进体系内强氢键缔合; 曾新安^[4]等采用红外光谱分析了电磁场作用下水-乙醇溶液分子间发生的变化, 发现交变电磁场处理对溶液分子之间的氢键缔合有影响。

低场核磁 (Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 一般指恒定磁场强度低于 0.5T 的核磁共振

现象^[5]。LF-NMR 技术具有快速、无损、样品用量少等特点,已成功应用于食品科学领域,如检测肌原纤维蛋白凝胶的保水性及其水分含量、食用油脂品质以及鉴别掺假牛乳等^[6-8]。¹H LF-NMR 的原理^[9]是将具有奇数个核子(包括质子和中子)的样品置于恒定磁场中,再施加以特定频率的射频脉冲,就会使样品中的氢质子发生共振,共振质子以非辐射的方式释放所吸收的射频波能量后返回到基态,此过程称为弛豫过程。其弛豫时间的长短与样品内部氢质子的存在状态及所处物理化学环境有关,核磁信号可以反映水-乙醇溶液中氢键变化所引起的物理化学环境变化的平均情况^[10]。目前关于采用低场核磁共振(LF-NMR)方法研究水-乙醇体系的文献报道并不多见,而白酒、葡萄酒、黄酒等酿造酒类的主要成分为水和乙醇,所以,研究乙醇-水体系的低场核磁弛豫特性变化,对探索应用低场核磁共振技术快速分析酿造酒类的品质具有重要意义。

因此,本研究拟先采用¹H LF-NMR 对不同浓度的水-乙醇溶液的自旋-自旋弛豫(T_2)谱进行了分析,并通过分子模拟方法对该体系的氢键数量变化进行探究,为氢键缔合作用的发生提供理论依据。该研究可为水-乙醇基础体系的研究提供了一种新的方法。

1 材料与方法

1.1 LF-NMR 检测与分析

1.1.1 材料与设备

PQ001 型 LF-NMR 核磁共振分析仪(氢谱,磁场强度 0.5 ± 0.08 T,共振频率 21.3MHz,上海纽迈电子科技有限公司,配套 T-Invfit 反演拟合软件和 $\Phi 15$ mm 核磁试管); HH S21 型恒温水浴锅,上海博讯实业有限公司;去离子水;无水乙醇(99.7%),上海国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 检测分析方法

1.1.2.1 样品配制

低浓度水-乙醇样品的配制^[11]:在无水乙醇中加入不同体积的去离子水,配制水体积分数分别为 1%~9% 的样品,浓度间隔为 1%。

高浓度水-乙醇样品的配制:在无水乙醇中加入不同体积的去离子水,配制水体积分数为 10%~90% 的样品,浓度间隔为 10%。

本文中,为了表述方便,用 X_w 表示水在水-乙醇二元体系中所占的体积百分数。

1.1.2.2 样品检测

CPMG 序列检测参数:采样频率(SW)为 250.0

kHz、重复采样等待时间(TR)为 20000 ms、重复扫描次数(NS)为 4 次、半回波时间(τ)为 500 μ s、回波个数(EC)为 16000 个、采样点数(TD)为 4000126 个(当 SW、 τ 、EC 三者确定后,此值可自动确定)。

所有试验样品混合均匀后,用移液枪吸取 3 mL 放入核磁管中,32 $^{\circ}$ C (仪器工作温度)水浴 10 min 后置入核磁探头中稳定 1 min,采集信号。

1.1.3 数据处理方法

每个浓度梯度样品设 3 次平行,每次试验重复 3 次,以保证结果的可靠性。利用 T-Invfit 软件对 LF-NMR 弛豫检测得到的自由诱导指数衰减曲线进行反演拟合,可得到样品的多组分弛豫时间(T_2)数据图谱。当将样品看作一个整体组分分析时,可反演得到样品的单组分弛豫时间(T_{2w} ,单位:ms)。

单组分弛豫时间 T_{2w} 可反映总弛豫时间;而多组分弛豫时间 T_{2i} ($i=1,2,3,\dots$)则可反映峰形变化等。

1.2 分子模拟

利用 gromacs 软件对水-乙醇体系进行分子模拟,理论计算得出该二元体系在不同浓度下的氢键数量,为与 LF-NMR 试验数据对照,进行理论分析。

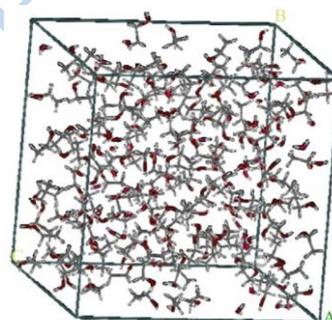


图 1 水-乙醇体系的模拟体系图

Fig.1 Simulation diagram of the water-ethanol system

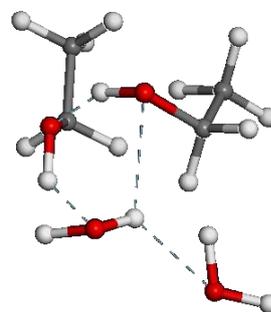


图 2 水-乙醇中的三类氢键

Fig.2 Three kinds of hydrogen bonding in the water-ethanol system

注: 1-乙醇-乙醇氢键; 2-水-乙醇氢键; 3-水-水氢键。

在构建二元体系,对不同浓度下水、乙醇的个数进行计算时,质量分数等信息均引用贾树彪等编著的

《新编酒精工艺学》^[12]。研究中水采用 TIP4P 模型，用 DS ViewerPro 6.0 软件构建乙醇分子结构。分子模拟时的系统温度设定为 305 K，压力为 1 atm，时间步长为 1 fs，分子力场采用 AMBER99SB 力场，模拟时间设定为 1 ns。乙醇、水分子在恒温恒压条件下，相继进行结构优化、预平衡和 1ns 的分子动力学平衡模拟(模拟体系如图 1 所示)。最终将计算出 500~1000 ps 时的氢键数，数据分析时的氢键数为平均值。图 2 为水-乙醇体系中的三类氢键结构示意图。

2 结果与讨论

2.1 水-乙醇体系核磁信号分析

乙醇、水及10%水-乙醇体系的多组分弛豫 (T_2) 图谱如图3所示。

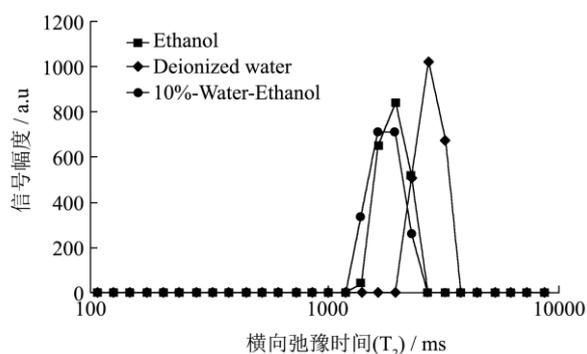


图 3 乙醇、水及 10%水-乙醇体系的多组分弛豫 (T_2) 图谱
Fig.3 Multi-component relaxation map of ethanol, water, and 10%-water-ethanol system

图 3 表明，在多组分弛豫图谱中，水和乙醇的特征峰可明显区分。水中含 H-及-OH，而乙醇中不仅有-OH，还包含 CH_3 -、 CH_2 -基团，即相同体积下乙醇中含有的活泼氢质子少于水；所以根据核磁原理^[9]可知：乙醇氢质子释放其所吸收的能量并返回到平衡状态所需的时间比水短。因此，乙醇的特征峰在水之前，且二者的峰形也有所不同。

而对 $X_w=10\%$ 的水-乙醇体系而言，其在多组分弛豫图谱仅出现了一个特征峰，且与水或乙醇的特征峰有一定区别。这可能是由于：水可与乙醇以任意比例互溶，当向乙醇中不断加入水时，二者会通过氢键发生了缔合反应，从而使其 LF-NMR 弛豫特性发生变化。

2.2 低浓度水-乙醇体系

将低浓度水-乙醇 ($0\% \leq X_w \leq 10\%$) 体系 LF-NMR 的单组分弛豫时间(T_{2w})、多组分弛豫时间(T_{21})随水分比例的变化列于图4、5。

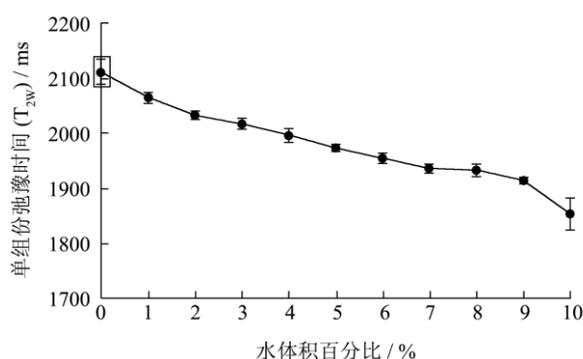


图 4 低浓度水-乙醇体系 ($0\% \leq X_w < 10\%$) 的 T_{2w} 随 X_w 的变化
Fig.4 Single-component relaxation time (T_{2w}) of low water-ethanol ($0\% \leq X_w < 10\%$) system

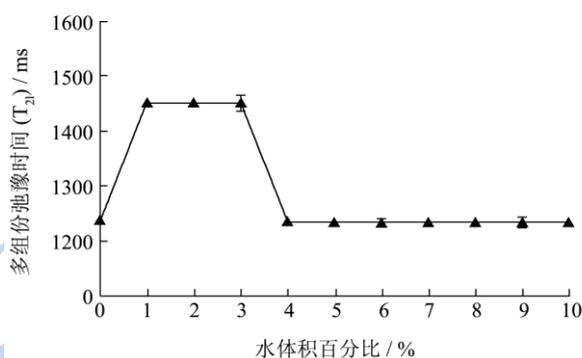


图 5 低浓度水-乙醇体系 ($0\% \leq X_w < 10\%$) 的 T_{21} 随 X_w 的变化
Fig.5 Multi-component relaxation time (T_{21}) of low water-ethanol ($0\% \leq X_w < 10\%$) system

由图 4 可以看出，在 $0\% \leq X_w \leq 10\%$ 的范围内，随着体系中水分比例的增加，单组分弛豫时间(T_{2w})呈逐渐减小趋势，即低浓度水-乙醇体系的总弛豫时间变短。而多组分弛豫时间 T_{21} 则出现先增大，后减小趋势(图 5)。

在水-乙醇体系中，水与乙醇分子会形成氢键，而氢键对物质性质有影响^[13-14]。Amo^[1]等通过拉曼光谱对乙醇-水混合体系进行研究，发现氢键缔合的协同作用存在于水和乙醇分子间，缔合状态随着水的含量变化而变化。因此，可以对水-乙醇体系进行分子模拟获知其氢键信息，以探讨不同浓度下水-乙醇体系的氢键缔合与 LF-NMR 弛豫特性间的关系。

根据曾新安^[15]等的研究，低浓度水-乙醇体系中主要以乙醇的缔合状态为主，主要涉及乙醇-乙醇、水-乙醇及总氢键数量发生的变化，模拟计算结果如图6、图7、图8所示。

由图 6、图 7 可知：随着水-乙醇体系中水分比例的增加，乙醇-乙醇的氢键数量呈减少趋势(图 6)，但变化幅度较小，当 $X_w=10\%$ 时仅降至 87 个，每次的减少的幅度仅在 5 个左右的氢键数；而水-乙醇的氢键数量则逐渐增多(图 7)，总氢键数量呈线性增加趋势

(图 8)。

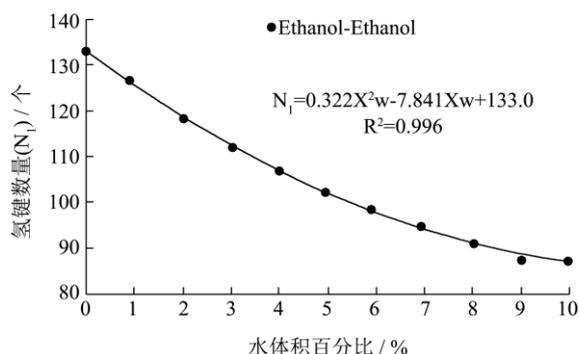


图 6 低浓度水-乙醇体系 (0% ≤ X_w < 10%) 的乙醇-乙醇氢键数

Fig.6 H-bonds between ethanol and ethanol of low water-ethanol (0% ≤ X_w < 10%) system

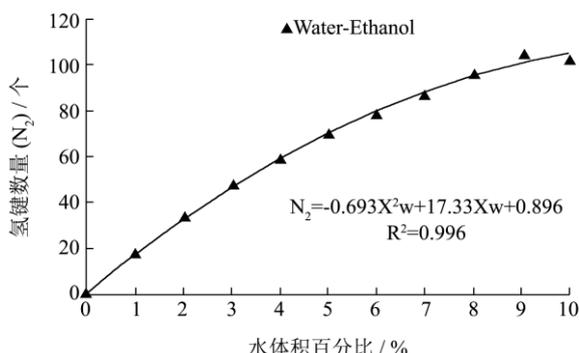


图 7 低浓度水-乙醇体系 (0% ≤ X_w < 10%) 的水-乙醇氢键数

Fig.7 H-bonds between water and ethanol of low water-ethanol (0% ≤ X_w < 10%) system

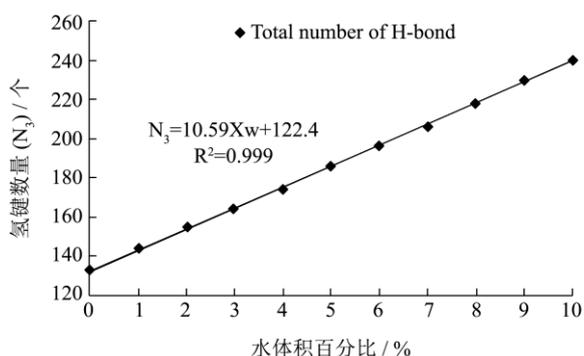


图 8 低浓度水-乙醇体系 (0% ≤ X_w < 10%) 的总氢键个数

Fig.8 Total number of H-bonds in low water-ethanol (0% ≤ X_w < 10%) system

由图 6 可知, X_w=0%时水-乙醇体系中的乙醇-乙醇的氢键个数为 133, 说明乙醇分子主要通过自身之间氢键缔合形成团簇(EtOH)_m(EtOH)_n (n、m 表示团簇中乙醇分子的数目); 而当向无水乙醇中加入水后, 随着水-乙醇体系中水分比例的增加, 体系中的水-乙醇的氢键数、总氢键数均增加(图 7、8), 说明加入的少量水会与乙醇分子通过氢键团簇缔合。

在同体积的水-乙醇体系中, 随着水分比例的增加,

乙醇被水替代而使总氢质子数减少, 且乙醇分子自身氢键缔合及水与乙醇分子间的氢键缔合都会使分子间的束缚作用相对增强, 导致布朗运动减弱, 使分子弛豫加快表现为单组份弛豫时间 T_{2w} 随水分比例的增加而缩短(图 4)。

而在图 5 中: 与纯乙醇相比, 当 1% ≤ X_w ≤ 3%时, 水-乙醇体系的多组份弛豫时间 T₂₁ 相对增大, 这可能是由于, 向乙醇中加入水后使体系内的活泼氢质子数增加, 反映为 T₂₁ 的增加; 随着水分比例的增加, 当 4% ≤ X_w ≤ 10%时, T₂₁ 则相对减小并基本保持不变。这可能是由于, 随着部分水与乙醇氢键缔合形成 H₂O(EtOH)_n 形式的团簇结构, 体系内的活泼氢质子数量相对减少, 并在该浓度区间内相对稳定, 使其弛豫特性也相应发生了改变。

2.3 高浓度水-乙醇体系

高浓度水-乙醇 (10% ≤ X_w ≤ 100%) 体系 LF-NMR 的单组份弛豫时间(T_{2w})、多组份弛豫时间(T₂₁)随水分比例的变化列于图 9、10。

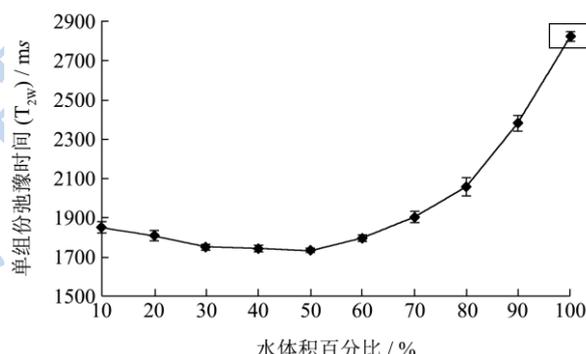


图 9 高浓度水-乙醇体系 (10% ≤ X_w ≤ 100%) 的 T_{2w} 随 X_w 的变化

Fig.9 Single-component relaxation time (T_{2w}) of high water-ethanol (10% ≤ X_w < 100%) system

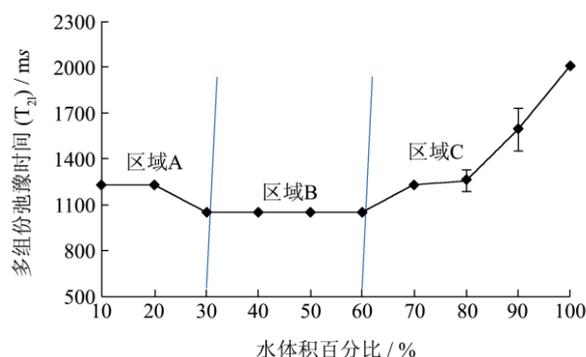


图 10 高浓度水-乙醇体系 (10% ≤ X_w ≤ 100%) 的 T₂₁ 随 X_w 的变化

Fig.10 Multi-component relaxation time (T₂₁) of high water-ethanol (10% ≤ X_w < 100%) system

由图 9 可知: 在 10% ≤ X_w ≤ 100% 范围内, 随着体系中水分比例的增加, 单组份弛豫时间 T_{2w} 呈先缓

慢减小再逐渐增加的趋势,即高浓度水-醇体系的总弛豫时间先变短后变长。而多组分弛豫时间 T_{21} 则出现先减小,增大趋势(图 10)。

高浓度水-乙醇体系中主要以水的缔合状态为主^[15], 主要涉及水-乙醇、水-水及总氢键的数量发生的变化,模拟计算结果如图 11、图 12、图 13 所示。

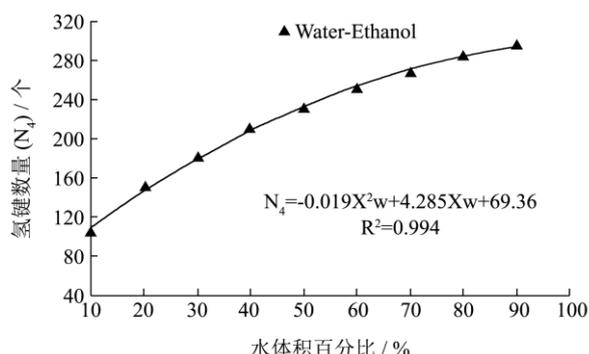


图 11 高浓度水-乙醇体系 ($10\% \leq X_w \leq 90\%$) 的水-乙醇氢键数

Fig.11 H-bonds between water and ethanol of high water-ethanol ($10\% \leq X_w \leq 90\%$) system

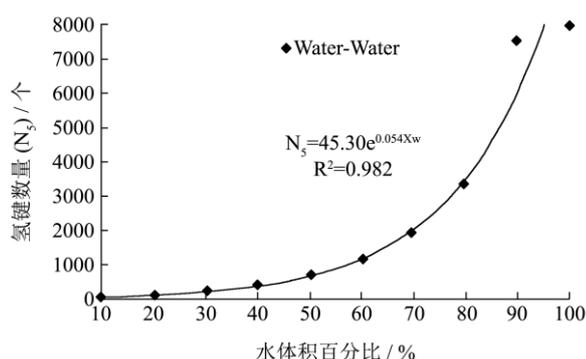


图 12 高浓度水-乙醇体系 ($10\% \leq X_w \leq 100\%$) 的水-水氢键数

Fig.12 H-bonds between water and water of high water-ethanol ($10\% \leq X_w \leq 100\%$) system

在图 11 中,当 $X_w=100\%$ 时体系中仅含水一种物质,即:水-乙醇的氢键个数为 0,所以在图 11 中不作考虑。由图 11、12 可知:随着水-乙醇体系中水分比例的增加,水-乙醇氢键数量呈二项式增加,水-水的氢键数量呈指数增加。查阅文献^[16]可知:水-水间的氢键键能为 18.8 kJ/mol,而水-乙醇间的氢键键能相对较强,为 26 kJ/mol;当水分比例在 10%~30% 时,水-乙醇间的氢键数量(120~180 个)多于水-水分子间的氢键数量(50~150 个),即水-乙醇间的氢键作用较强;随着水分比例的进一步增加至 50% 以后,水-水分子间的氢键数量(1000~7000 个)远远多于水-乙醇的氢键(230~300 个),说明水-水间的氢键作用不断增强并起主导作用。

由图 13 可知,随着水-乙醇体系中水分比例的增加,总氢键数量呈指数增加趋势,总氢键数量的增加

幅度在 100~1000 个左右;且当水分比例从 80% 增加到 90% 时,总氢键数增幅达最大,增多了 4252 个。说明与低浓度水-乙醇相比,高浓度水-乙醇溶液中的物理化学环境的变化较大。

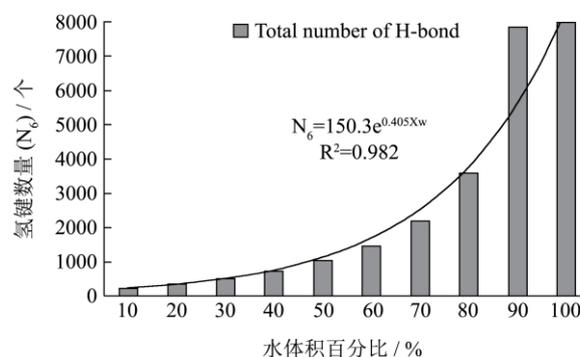


图 13 高浓度水-乙醇体系 ($10\% \leq X_w \leq 100\%$) 的总氢键个数

Fig.13 Total number of H-bonds of high water-ethanol ($10\% \leq X_w \leq 100\%$) system

结合图 9 单组份弛豫时间 T_{2w} 随水分比例的变化可发现,体系氢键数量的变化与 T_{2w} 间存在一定的关系。当体系中水分比例在 10~30% 时,水与乙醇分子间的氢键缔合作用较强;且随水分比例的增加缔合作用逐渐增强,当水分比例增加至 40%~50% 时,虽然水-乙醇氢键与水-水氢键的数量相近,但水-乙醇的键能相对较高(26 kJ/mol),分子间的束缚作用亦相对较强;因此,在水分比例在 10%~50% 时,由于相对较强的分子间的束缚作用,布朗运动相对减弱,分子弛豫加快;致使其单组份弛豫时间 (T_{2w}) 随水分比例的增加而呈现逐渐缩短的趋势。而当体系中水分比例超过 50% 后,水-水分子间的氢键数量(1000~7000 个)远远多于水-乙醇的(230~300 个),而水-水间的氢键键能(18.8 kJ/mol)比水-乙醇间的低,使分子间的束缚作用逐渐减弱,布朗运动相对增强,分子弛豫减缓,表现为单组份弛豫时间 (T_{2w}) 随水分比例的增加而逐渐延长。

按低场核磁检测的多组分弛豫时间 T_{21} 的变化,将图 10 中相应的水体积比例范围分成 A、B 及 C 三个区域^[17]。

区域 A: $0\% \leq X_w \leq 30\%$ 的水-乙醇体系为“富乙醇区域”^[17],水-乙醇氢键及总氢键数均呈现明显的增加趋势(图 13)。但当 $10\% \leq X_w \leq 20\%$ 时,多组分弛豫时间 T_{21} 变化不大,这可能的原因是,加入的水分子优先与乙醇分子团簇的亲水基发生氢键缔合作用,形成 $H_2O(EtOH)_n$ 形式的单水-多乙醇分子团簇结构(n 表示团簇中乙醇分子的数目),还可表现为 $(EtOH)_n H_2O(EtOH)_m$ 形式的多乙醇-单水-多乙醇分子团簇结构(n、m 表示团簇中乙醇分子的数目)。溶液中是乙醇分子的缔合结构占据主要地位^[18],氢质子所处的物

理化学环境基本一致,所以多组分弛豫时间 T_{21} 相对稳定。

而在 $20\% < X_w < 30\%$ 时,体系的多组分弛豫时间 T_{21} 减小,即 T_2 峰向左移动。原因在于:单水分子与乙醇自缔合短链的氢键缔合团簇可能达到饱和^[18],而后新加入的水分子可形成 $(H_2O)_m(EtOH)_n$ 多水-多乙醇分子的团簇结构,即团簇尺寸会有所增大,且氢质子所处的物理化学环境与无水乙醇体系相比发生了改变,在低场核磁弛豫特性上体现为 T_2 峰呈现左移现象。

区域 B: $30\% \leq X_w \leq 60\%$, 随着水分比例增加,体系的多组分弛豫时间 T_{21} 却变化不大。即多组分弛豫时间并未随着氢键数目的变化(图 11、12、13)而发生变化。原因在于,随着加入水分子数量的增多,单体水分子与乙醇自缔合团簇的结合会逐渐达到饱和,此时溶液内 $(H_2O)_m(EtOH)_n$ 团簇的数量会达到最大值,新增加的水分子已不能继续与水-醇团簇间发生有效的缔合。即当不同分子簇接触一定时间后,体系内的氢键缔合达到了由点及面的整体效果,表现在谱图上就是在一段时间内峰形维持不变的状态。

区域 C: $60\% < X_w \leq 100\%$, 即为“富水区域”^[17]。随着水分比例增加,多组分弛豫时间 T_{21} 呈现增大趋势,即 T_2 峰呈现右移现象。可能的原因是,该浓度范围内的二元体系中,以水-水分子间的氢键(图 12)缔合作用形成的三维氢键网络结构为主^[15],即:该浓度范围内,氢质子所处的物理化学环境以水的环境为主。并且根据吴斌^[14]等的研究,在缔合物达到饱和后($60\% < X_w$),继续加入大量简单的水分子时,缔合物 $(H_2O)_m(EtOH)_n$ 会发生解离,即团簇尺寸会有所减小,这也可能会导致 T_2 峰呈现右移。

3 结论

本研究利用 LF-NMR 技术研究了水-乙醇二元体系不同浓度时的自旋-自旋弛豫(T_2)特性的变化规律;并结合分子模拟获得的氢键数量变化进行了理论分析。得到的主要结论如下:

3.1 对低浓度水-乙醇($0\% \leq X_w \leq 10\%$)体系而言,随体系中水分比例的增加,乙醇-乙醇氢键数呈二项式减少,但变化幅度较小;水-乙醇氢键数呈二项式增加,总氢键数呈线性增加。在此过程中总氢质子数相对减少,且乙醇分子自身及其与水分子间的氢键缔合作用,使体系的布朗运动减弱,分子弛豫加快,表现为单组份弛豫时间(T_{2w})的缩短。对多组分弛豫时间(T_{21})而言,与纯乙醇相比,在 $1\% \leq X_w \leq 3\%$ 时,体系内的活泼氢质子数的增多,使 T_{21} 相对增大;而随水分比

例的继续增加,体系中的水与乙醇通过氢键缔合形成新的团簇结构,使体系内的活泼氢质子数量相对减少,表现为 T_{21} 相对减小并基本保持不变。

3.2 对高浓度水-乙醇($10\% \leq X_w \leq 100\%$)体系而言,随水分比例的增加,水-乙醇氢键数呈二项式增加,水-水及总氢键数均呈指数增加。当 $10\% \leq X_w \leq 50\%$ 时,在氢键作用下,分子间束缚作用相对较强,分子弛豫加快,单组份弛豫时间(T_{2w})相对缩短;当 $X_w > 50\%$ 后,分子间的束缚作用逐渐减弱,分子弛豫减缓, T_{2w} 逐渐增大。对多组分弛豫时间(T_{21})而言,随水分比例的增加,氢键缔合的团簇形式会发生变化,逐渐达到饱和、继而发生解离使团簇尺寸减小,这些变化使水-乙醇体系内的活泼氢质子数量也相应发生改变,使 T_{21} 呈现先减小,再增大的趋势。

参考文献

- [1] Amo Yuko, Tominaga Yasunori. Low-frequency raman study of ethanol-water mixture [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 320(5): 703-706
- [2] Atamas AA, Atamas NA, Bulavin LA. Structure correlations of water molecules in a concentrated aqueous solution of ethanol [J]. Journal of Molecular Liquids, 2005, 120(1): 15-17
- [3] Nose Akira, Hojo Masashi. Hydrogen bonding of water-ethanol in alcoholic beverages [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 102(4): 269-280
- [4] 曾新安,张本山,耿予欢.高压电场作用下乙醇-水溶液体系变化红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2002,22(1):29-32
ZENG Xin-an, ZHANG Ben-shan, GENG Yu-huan. FTIR analysis of the alcohol solution treated by high voltage electric field [J]. Spectroscopy and Spectral analysis, 2002, 22(1): 29-32
- [5] 陈珊珊,李然,俞捷,等.永磁低场核磁共振分析仪原理和应用[J].生命科学仪器,2009,7(10):49-53
CHEN Shan-shan, LI Ran, YU Jie, et al. The principle and application of nuclear magnetic resonance analyst instrument in low-field [J]. Life Science Instrument, 2009, 7(10): 49-53
- [6] 李银,李侠,张春晖,等.利用低场核磁共振技术测定肌原纤维蛋白凝胶的保水性及其水分含量[J].现代食品科技, 2013, 29(11):2777-2781
LI Yin, LI Xia, ZHANG Chun-hui, et al. Water-holding capacity and water content of myofibrillar protein gel by low-field nuclear magnetic resonance [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(11): 2777-2781
- [7] 赵婷婷,王欣,卢海燕,等.低场核磁共振结合主成分分析法在食用油脂品质分析中的应用[J].现代食品科技, 2014, 30(9):

- 179-185
ZHAOTing-ting, WANG Xin, LU Hai-yan, et al. The quality assessment of edible oils and fats by LF-NMR coupled with PCA [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(9): 179-185
- [8] 姜潮,韩剑众,范佳利,等.低场核磁共振结合主成分分析法快速检测掺假牛乳[J].*农业工程学报*,2010,26(9):340-344
JIANG Chao, HAN Jian-zhong, FAN Jia-li, et al. Rapid detection of adulterated milk by low field-nuclear magnetic resonance coupled with PCA method [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(9): 340-344
- [9] 高汉斌,张振芳.核磁共振原理与实验方法[M].武汉:武汉大学出版社,2008
GAO Han-bin, Zhang Zhen-fang. *Nuclear magnetic resonance [M]*. Wuhan: Wuhan University Press, 2008
- [10] 李睿华,蒋展鹏,师绍琪,等.17O核磁共振研究给水中常见离子对水缔合的影响[J].*环境科学*,2002,23(3):45-48
LI Rui-hua, JIANG Zhan-peng, SHI Sao-qi, et al. Effect of common ions in water on water association by 17O-NMR [J]. *Environmental Science*, 2002, 23(3): 45-48
- [11] 吴斌,陈坤峰,王恒飞,等.用激光拉曼光谱研究乙醇对水分子氢键的影响[J].*红外与激光工程*,2013,42(11):2952-2956
WU Bin, CHEN Kun-feng, WANG Heng-fei, et al. Effect of ethanol molecules on with laser change of water hydrogen bonding Raman spectra [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(11): 2952-2956
- [12] 贾树彪,李盛贤,吴国峰.新编酒精工艺学[M].北京:化学工业出版社,2004
JIA Shu-biao, LI Sheng-xian, WU Guo-feng. *The new technology of alcohol [M]*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [13] Nose Akira, Hamasaki Tensei, Hojo Masashi, et al. Hydrogen bonding in alcoholic beverages (distilled spirits) and water-ethanol mixtures [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(18): 7074-7081
- [14] Nose Akira, Hojo Masashi, Ueda Tadaharu. Effects of salts, acids, and phenols on the hydrogen-bonding structure of water-ethanol mixtures [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(2): 798-804
- [15] 曾新安,杨星.不同浓度下乙醇-水溶液的缔合状态[J].*华南理工大学学报*,2010,38(12):121-123
ZENG Xin-an, YANG Xin. Association state in ethanol water solution with different ethanol concentration [J]. *Journal of South China University of Technology*, 2010, 38(12): 121-123
- [16] 王金川.多乙醇-水分子氢键团簇结构特性研究[D].曲阜:曲阜师范大学,2013
WANG Jin-chuan. Study on the structures properties of (C₂H₅OH)_nH₂O clusters [D]. Qufu: Qufu Normal University, 2013
- [17] 王夺元,何慧珠,萧绪玲,等.白酒中氢键缔合作用的研究(一)乙醇-水混合体系中缔合位移的变化[J].*酿酒*,1985,1:46-49
WANG Duo-yuan, HE Hui-zhu, XIAO Xu-ling, et al. Model studies on the association of hydrogen bonding in liquor-exchange processes between associating protons in the ethanol-water mixture system [J]. *Liquor Making*, 1985, 1: 46-49
- [18] 吴斌.荧光和拉曼光谱法研究乙醇-水溶液中的氢键作用和团簇结构[D].南京:南京理工大学,2011
WU Bin. A combined fluorescence and Raman study on hydrogen bonding and cluster structure of ethanol-water solution [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008