

水溶液中结合水的定义与量化

王强 曹则贤

Definition and quantification of hydration water in aqueous solutions

Wang Qiang Cao Ze-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 015101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181742

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181742>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[定向凝固单晶冰的取向确定与选晶](#)

Orientation determination and manipulation of single ice crystal via unidirectional solidification

物理学报.2018, 67(19): 196401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180700>

[Bi 在固液混合相区的冲击参数测量及声速软化特性](#)

Softening of sound velocity and Hugoniot parameter measurement for shocked bismuth in the solid-liquid mixing pressure zone

物理学报.2018, 67(4): 046401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172166>

[深过冷条件下 \$\text{Co}_7\text{Mo}_6\$ 金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究](#)

Dendrite growth and Vickers microhardness of Co_7Mo_6 intermetallic compound under large undercooling condition

物理学报.2018, 67(4): 046402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172156>

[聚乙烯醇水溶液二维定向凝固的微观组织演化](#)

Microstructure evolution of polyvinyl alcohol aqueous solution solidated in two-dimensional direction

物理学报.2017, 66(19): 196402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196402>

[过冷 Ni-P 合金的凝固行为](#)

Solidification behaviors of undercooled Ni-P alloys

物理学报.2012, 61(16): 166401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.166401>

专题: 水科学重大关切问题研究

水溶液中结合水的定义与量化*

王强[†] 曹则贤

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2018年9月20日收到; 2018年11月13日收到修改稿)

水溶液中溶质的结合水具有不同于远离溶质的自由水的结构和性质. 结合水的存在对水和溶质结构和动力学性质均具有显著甚至决定性的影响. 然而, 对结合水动力学和热力学性质的定量理解在诸多方面一直存在争议甚至严重分歧, 其中重点包括如何定义和量化结合水, 如何表征结合水和自由水的动力学差别, 结合水如何参与生物大分子各种生物功能过程, 以及溶质或界面影响结合水结构与性质的途径等. 给出结合水定义的物理学依据和量化方法, 是深入理解上述问题的第一步. 本文简述了各种不同谱学方法定义结合水的基本原理及量化的困难, 强调具有不同时间和空间响应尺度的测试方法所得结合水数不必完全可比. 此外, 系列水溶液物性随浓度升高会明显改变其浓度依赖关系, 相应拐点浓度常被用于量化稀溶液中的溶质结合水数. 我们近期研究的水溶液玻璃化转变温度-浓度关系, 为结合水的定义、量化和水溶液的三区划分提供了物理依据, 同时揭示了上述利用性质-浓度关系拐点浓度量化结合水方法的不足.

关键词: 水溶液, 结合水, 自由水, 玻璃化

PACS: 51.30.+i, 64.70.D-, 65.20.-w

DOI: 10.7498/aps.68.20181742

1 引言

水几乎是一种万能溶剂, 因此自然界里的水通常是以水溶液的形式存在. 水溶液中溶质近邻水分子具有不同于远离溶质的自由水的结构和性质. 这些明显受溶质影响的水分子通常被称为结合水. 有研究表明: 结合水的存在明显影响有机大分子的几何构型和生物动力学过程, 包括蛋白质和DNA等有机大分子的折叠、偏聚以及生物酶活性的表现^[1-5]. 结合水影响混合溶质中小分子或离子与大分子相互作用的方式^[6], 如结合水在尿素或氧化三甲胺等小分子改变或稳定蛋白质构型过程中扮演着重要角色^[7,8]. 结合水影响水溶液中电解质的诸多动力学过程, 例如涉及能量传递的质子传导^[9-11]. 在描述溶质扩散系数和溶液黏度温度依赖关系的Stokes-Einstein公式中^[12,13], 溶质大小

采用的是水合溶质半径. 在描述水溶液诸多热力学性质时同样要考虑结合水效应, 如早有观点认为在计算水溶液活度时, 不应把结合水视为溶剂, 而应考虑去除结合水后水溶液的有效浓度^[14-16].

定性而言, 水溶液中存在结合水、其不同于自由水的结构和性质以及其对水溶液热力学和动力学行为具有不可忽略的影响等方面, 目前均已达成共识. 但是, 溶质结合水数目^[17-20]、结合水与自由水在各种动力学过程中特征弛豫时间的差别^[17,21,22]、结合水与生物大分子在动力学方面是否存在耦合以及结合水如何参与大分子各种生物过程^[23-27]、界面的存在和界面性质对结合水结构和性质影响的关系等诸多方面均存在较大争议^[17,28]. 本文关注第一个争议点, 即如何定义和量化溶质结合水数.

传统观点认为含水量较高的稀溶液中只存在结合水和自由水两类水分子, 且不考虑两者之间是

* 国家自然科学基金(批准号: 11474325, 11474335, 511290161)和中国科学院水科学研究知识创新工程项目(批准号: KJZD-EW-M03)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qwang@iphy.ac.cn

否存在过渡层. 而过渡层的概念在固-液界面双电层模型、近期热议的水溶液中冰晶胚形成区与周围溶液界面的模型中均得到足够的重视^[29-32]. 相对于自由水或体相水, 结合水具有较高的密度和黏度^[33-35]、较低的扩散和压缩系数^[36]、较长的驻留时间和分子取向弛豫时间^[17,18,36,37]、较快的自旋-晶格弛豫和分子振动过程^[22,38]、明显强于体相水的玻璃化形成能力^[39-41]等. 上述诸多性质反映的是结合水和自由水在不同时间尺度、分子间或分子内不同空间尺度的结构和性质的差别. 这也是对同一溶质在相近浓度和相同温度条件下、不同测试方法所得结合水数不同的主要原因之一. 从另一方面讲, 基于不同性质所定义的结合水的数目并不一定完全相同. 此外, 无序体系各种谱学拟合结果的不唯一性是所报道结合水数分散的另一主要原因.

在方法学上, 结合水的量化主要存在两类方式: 一是直接测量稀溶液的结构和性质, 然后基于结合水和自由水混合模型对所测结果进行拟合; 二是通过研究水或溶质性质与浓度的关系推测结合水数. 部分实验结果已表明, 水和溶质的诸多物理性质在特定浓度点会改变其浓度依赖关系, 即水溶液物性-浓度曲线存在拐点^[42-49]. 相关文献认为, 对于浓度高于该拐点浓度的水溶液, 自由水消失而只残留溶质周围的结合水. 该拐点浓度因而被用于量化稀溶液中溶质的结合水数. 本文在简要介绍不同量化结合水方法各自的特点后, 将在后半部分讨论第二种实验方案的不足和改进办法.

2 结合水的不同定义和量化方法

2.1 差示扫描量热法(DSC)

DSC方法视降温过程不晶化的水分子为结合水, 而降温晶化的那部分水分子为自由水. 传统方法通过测量水溶液中冰的熔化焓或晶化焓并直接与体相水在273.15 K的熔化焓相比(6.0 kJ/mol)^[50-54], 利用所得自由水的量间接得到结合水数. 需要强调的是, 水溶液中水自由能随溶质的加入而降低, 但冰的自由能与溶质无关. 因此, 水溶液中冰熔化温度或水晶化温度均低于体相水. 传统方法忽略了冰晶化焓或熔化焓的温度依赖性. 后续方法对作为参比的体相冰的熔化焓进行了温度修正^[55-57]. 固液相变焓是固、液两相比热差对温度的积分, 而过冷水比热的温度依赖性尤其明

显^[58,59]. 上述修正仍存不足, 这是因为水溶液中水的活度系数小于1. 等量水分子在水溶液和体相水中的晶化焓或熔化焓并不相同. 因此, 应另加活度修正^[14,60]. 但是, 深过冷水溶液活度的测量非常困难, 鲜有可靠数据报道. 最后, 需明确的是, DSC方法不能识别阴、阳离子各自的结合水数.

2.2 核磁共振(NMR)

NMR法视近邻结构、分子自旋-晶格弛豫或自旋-自旋弛豫不同于自由水的水分子为结合水. 结合水和自由水近邻配位结构不同, 核的电子屏蔽效应不同,¹⁷O或¹H化学位移会有明显不同^[61]. 不过, 结合水和自由水间的快速交换^[62,63]使NMR方法只适用于部分水溶液体系. 其适用的溶质对象包括Al³⁺, Ga³⁺, Mg²⁺, Be²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺等高价阳离子的电解质、含有与水分子存在强氢键官能团的部分有机分子. 上述溶质结合水长驻留时间为NMR分辨结合水和自由水提供了条件^[36,64]. 阴离子因其与水分子间只存在较弱的静电相互作用而不会明显改变其近邻水分子的驻留时间. 这个条件促成了NMR方法可单独量化部分阳离子的结合水数.

为降低结合水与自由水的交换速度, 常用的方法包括测量¹⁷O谱而非¹H谱、降低样品温度. 低温条件下, 结合水和自由水的交换过程变缓. 此外, 变温措施的采用是利用自由水和结合水动力学弛豫过程具有不同的温度依赖关系^[65]. 为避免降温过程水的晶化, 少量有机分子会被加入待测水溶液以进一步降低水的晶化温度, 得到结合水和自由水弛豫时间分开所需的低温条件. 另外, 水分子的自旋-晶格、自旋-自旋弛豫时间的浓度依赖关系也常被用于区分和量化结合水与自由水^[66-68]. NMR方法所得阳离子结合水数与结构测量所得第一配位水合层的水分子数相近.

2.3 活度

活度方法视挥发性可忽略的水分子为结合水. 活度为水溶液中水的偏吉布斯自由能, 是水溶液水的蒸汽压与纯水在相同温度下饱和蒸汽压之比. 对于溶质-水分子相互作用等同于水分子-水分子相互作用的理想水溶液, 活度具有依数性, 其值正比于水的摩尔分数. 但对于非理想水溶液, 溶质-水

分子相互作用不同于水分子-水分子相互作用. 绝大多数水溶液为非理想水溶液, 其中的水分子有结合水和自由水之分. 在考虑非理想水溶液活度时, 部分做法是只将自由水视为溶剂, 即假定水溶液水的蒸汽压只与自由水有关, 考虑溶质的有效浓度^[14-16]. 调整结合水数至水溶液的活度与自由水摩尔分数成线性关系, 然后据此量化结合水数. 上述方法视水合溶质与自由水组成理想水溶液, 进而依数性成立. 另外, 利用离子强度、价电子数等参量表征活度系数的Debye-Huckel公式或Stokes-Robinson公式同样涉及结合水数^[69], 但其中的结合水数为可调参量. 上述方法通常假定低价阴离子的结合水数为零. 该假设目前仍被部分研究者采用. 这明显不同于‘Hofmeister’序列所强调的内容, 即电解质主要通过阴离子直接或借助其结合水间接影响有机分子的可溶性和其空间结构的论断^[6,70]. 有别于NMR, 活度方法量化的阳离子结合水往往包含第二水合配位层内的水分子.

2.4 拉曼与红外吸收、超快红外泵浦探测方法

振动光谱视分子振动模式或偶极子取向弛豫时间不同于体相水的水分子为结合水.

方法一 关注低于 800 cm^{-1} (约 24 THz)低频范围. 该频段对应水分子间氢键或 $X-H-O$ ($X = F^{-1}, Cl^{-1}, Br^{-1}, NO_3^{-1}, ClO_4^{-1}$ 等)的收缩或弯曲振动模式的谱线^[71-75]. 配合分子动力学模拟量化结合水数^[76].

方法二 拉曼或红外探测水溶液或体相水的振动谱均在 $2800-3800\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现一个宽峰^[77-81]. 虽然水分子的对称伸缩、非对称伸缩和弯曲振动倍频、水分子振动以及氢键低频振动间的Feimi共振等均位于该范围内, 但人们通常还是认为该宽峰可有效反映不同近邻结构对水分子振动的影响. 3200 cm^{-1} 的振动峰主要对应于接近四配位、强氢键、低密度的近邻结构^[78,82,83], 而 3400 cm^{-1} 的水分子振动模式对应弱氢键、高密度的局域配位类型^[78,82,83]. 研究发现, 水分子的上述两个特征峰位往往在水溶液的某个特定浓度点改变其浓度依赖关系^[84]. 不单是水分子, 部分有机分子溶质的C-H振动峰位也具有上述特点^[44]. 基于溶质浓度高于该临界点、水溶液中自由水完全消失的假设, 该拐点浓度处单摩尔溶质的水分子数

往往被定义为结合水数. 其合理性将在2.10小节详述.

方法三 飞秒泵浦探测技术的探测时间短于结合水和自由水的交换时间. 由于结合水和自由水表现出不同的振动特性, 该方法可以选择性地泵浦探测结合水或自由水分子, 进而研究它们各自的取向弛豫特征^[20,24,85-88]. 该方法的优势主要在于分辨结合水与自由水在分子振动和取向弛豫动力学的差别. 但在量化结合水方面, 该方法难以单独给出明确的结果. 为了同时在动力学性质和数量两个方面综合分析结合水, 往往参考其他方法给出的结合水数. 这时应十分注意, 比如, 有文献在分析飞秒泵浦探测技术所得结合水动力学性质时, 参考了利用水合溶质扩散系数所得的水合离子半径推导出的结合水数^[20]. 这明显属于两种具有不同时间尺度方法的组合. 其结果会影响对离子或有机分子对近邻水分子集体动力学行为影响距离的分析和理解^[36].

2.5 太赫兹光谱

多分子集体动力学弛豫行为不同于体相水或自由水的水分子被定义为结合水. 红外吸收或拉曼散射常被用来探测高波数水分子振动模式随外界条件的变化, 相关谱学是间接反映溶质-水分子相互作用强度或水分子间氢键数量、距离的变化. 而在直接揭示溶质影响水分子氢键网络结构方面, 太赫兹谱(THz谱)具有独特的优势. 水分子间氢键的弯曲、伸缩振动恰位于THz频率范围内^[21]. THz时域光谱技术近年来已较为成熟. 该技术可以给出THz频域的介电谱. 而MHz-THz的宽频介电谱会同时提高GHz和THz频率段介电谱的拟合精度^[85,89]. 这是因为类体相的自由水分子的转动对THz谱的低频部分亦有贡献^[90]. 溶质的存在致使结合水的转动及其氢键的相关动力学的特征频率发生红移. 目前, 人们认为结合水氢键振动频率的红移致使其对THz介电谱的影响可以忽略. 因此, 部分文献利用溶质所引起的水介电强度的变化与自由水介电强度的比值来量化结合水数^[89,91,92].

另一方面, THz吸收系数也常被用于量化结合水. 该方法是首先得到固定频率下水溶液的吸收系数与溶质浓度的关系; 然后假设水溶液吸收是溶质、自由水和结合水三者吸收的线性叠加; 通过拟合得到结合水体积分数进而推导出结合水数^[93,94].

需强调的是, THz 技术分析认为有机分子极性官能团对近邻水分子的影响要明显远于第一水合层^[94,95]. 而飞秒红外泵浦探测测试结果认为有机分子甚至高价阳离子对近邻水环境的影响仅限于第一水合层^[20]. 上述矛盾可能来自 THz 技术对氢键网络的变化更为敏感. 当然, 人们对上述红外测试结果的合理性一直存疑^[36].

2.6 介电谱

该方法视水分子偶极子取向时间不同于自由水或体相水的水分子为结合水. 结合水和自由水的偶极子转动取向对外加交变电场的响应不同. 宽频介电谱能够区分它们的取向弛豫时间, 同时得到分别的介电强度 $\Delta\epsilon$ ^[96-99]. 依据 Kirkwood-Fröhlich 理论, $\Delta\epsilon$ 正比于偶极子的数密度、偶极矩平方, 以及表征水分子的取向受其他水分子影响程度的 Kirkwood-Fröhlich 相关因子, 即 g 因子^[100]. 上述三个因素的量化均较为困难. 比如, 气态水分子偶极矩为 1.86 Debye. 但对于液态水, 由于其内部自洽电场对水分子的极化, 水分子的偶极矩会高达约 3.0 Debye^[101,102]. 结合水的局域近邻结构更为复杂, 致使结合水偶极矩的量化也更为困难. 其次是 g 因子, 对于体相水, $g = 2.7$, 而对于 Na^+ 的结合水, $g = 1.6$, 对于 Cs^+ 的结合水, $g = 1$. 该因子量化的难度在于如何区分离子近邻结合水因取向导致的静态去极化和动态去极化. 后者指的是因水合离子移动所改变的外加电场中部分水分子偶极子的取向^[103]. 利用 $\Delta\epsilon$ 量化结合水的方法同样也被用于有机分子, 但更为困难^[104]. 只有个别体系的有机分子, 结合水、自由水的分子取向表现出明确不同的弛豫时间或频率. 但对于大多数有机分子水溶液, 结合水和有机分子特别是其侧链表现出非常相近的取向弛豫特征. 同时, 结合水和有机分子均匀混合状态下各自偶极矩的量化也需深入研究.

2.7 超声

该方法视压缩系数为零或接近于冰压缩系数的水分子为结合水. 依据所测水溶液的声速和密度, 通过 Laplace 公式导出水溶液的绝热压缩系数^[105]. 由于先验地假设结合水不具压缩性^[106], 水溶液和体相水压缩系数的比值可直接被用于量化自由水, 进而间接确定溶质的结合水数. 后

续改进之处在于假设结合水与冰具有相近的压缩系数^[107]. 离子结合水的不可压缩性较好理解, 比如 Na^+ , 距其中心 0.1 nm 处的电场强度约为 13.8×10^{10} V/m. 强电场中的 Na^+ 第一水合层水分子等效于被施加了约 13 GPa 的压力, 而压缩系数是随压力的增大而减小的. 但对于有机分子水溶液, 溶质的压缩系数不可忽略. 鉴于此, Yasunaga 等^[108,109] 发展了一个间接方法. 该方法表现为, 对于部分有机分子-水相互作用较弱的二元体系, 比如乙醇-水体系, 其压缩系数在低浓度处存在极大值. 该极大值所在的浓度会随外加待测有机分子而降低. 该特征浓度的降低被归因于外加待测溶质的水合进一步降低了乙醇-水体系内自由水的含量. 其局限性在于该间接方法主要适用于乙醇-水体系可溶的待测有机分子.

2.8 扩散系数和黏度的测量

该方法视驻留时间长、随溶质一起扩散的水分子为结合水. 测量水溶液黏度和离子扩散系数, 利用 Stokes-Einstein 公式推导出水合离子半径^[12,110]. 水合层体积与水分子体积的比值被用于量化结合水. 该方法主要适用于离子对形成概率低的稀溶液^[111-113]. 另外, 结合水数的精度依赖于结合水的密度或摩尔体积的精确量化^[34].

2.9 X 射线与中子衍射, X 射线吸收精细谱

结构测量方法定义第一配位水合层内的水分子为结合水. 衍射方法可以通过结构因子得到径向分布函数, 进而得到水分子的第一配位甚至第二配位层内的水分子数, 以及相应的配位距离^[114-118]. 衍射结果来自结合水和自由水两者的贡献. 基于结构测量, 离子对水结构的影响被认为等同于压力^[114,119]. 判据之一是离子的加入和压力均会减小水分子第二配位层的距离^[120]. 离子和压力对水结构长程影响的观点也被用于理解两者对水诸多热力学性质影响的等效性, 比如对活度的影响^[60]. 近期, 在对水晶化影响方面, 溶质和压力被等效于均通过增加类结合水而强化了水的不均匀性^[121]. 对于中子衍射, 同位素替代中子衍射可以得到 $g_{\text{H-H}}(r)$ 偏偶分布函数, 具有其他方法无可比拟的优势. 2017 年 8 月, 位于广东东莞的中国散裂中子源首次打靶成功并获得中子束流, 未来该平台将极大地促进国内水科学的研究.

X射线吸收精细谱方法是获取无序体系近邻结构的强有力手段^[122–124]. 该方法主要得到第一水合层内的水分子, 特别是水分子中O的配位数、配位距离以及Debye-Waller因子.

结构信息和其他方法所得结合水数的比较会帮助我们理解溶质对近邻水分子的影响距离. 比如, 无论X射线衍射、中子衍射还是X射线吸收精细谱, 其结果均认为对于含1, 2, 3价不同阳离子的电解质水溶液, 其中的 Cl^- 离子第一配位水合层内的水分子数均为 6 ± 1 , 其他如 Br^- 为 5 ± 1 , SCN^- 为 $1.2–2.1$, NO_3^- 为 $3–4.3$, ClO_4^- 为 $4–5$, CrO_4^{2-} 为 12 , WO_4^{2-} 为 12 ^[64,125]. 上述离子周围肯定有水分子存在, 但这些水分子是否应被定义为结合水, 取决于进一步验证上述离子近邻水分子的性质和结构与自由水或体相水相比的异同或变化幅度. 再者, 在水/盐摩尔比位于 $12–280$ 的范围内(文献报道的实验条件绝大多数为 30 左右), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Rh^{3+} 等阳离子的第一水合层对应的水配位数均为 6 ± 1 , 而对于 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} 等阳离子, 其第一水合配位层内的水分子为 9 ± 1 ^[64,125]. 上述不同离子第一水合层内水分子数的差别不是主要来自离子-水分子间的静电相互作用强弱的不同, 而主要与离子半径的几何条件有关. 如果其他实验确定上述阳离子结合水数大于第一水合层内的水分子数, 这说明离子对水结构和性质的影响会超过第一水合配位层. 离子对水结构和性质的影响是否超过第一配位层一直饱受争议.

2.10 水或溶质物理性质与浓度关系量化结合水

在众多的量化结合水的方法之中, 还有一类被广泛采用的方法, 即研究水或溶质的结构或性质与水溶液浓度的关系. 部分研究结果表明, 水溶液诸多物性往往会随浓度升高在个别浓度点改变其浓度依赖关系, 即物性-浓度曲线上存在拐点. 传统观点认为, 当水溶液浓度高于该拐点浓度, 水溶液中自由水消失而只存在于结合水. 该拐点浓度处水与溶质的摩尔比被视为低浓度水溶液中溶质的结合水数.

例如, 线性聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 分子是纯化蛋白质的沉淀剂, 并在化学、生

物、医药、商业和加工业等领域有着广泛的应用^[126]. 另外, 高分子量PEG分子的弯曲与折叠研究有助于对复杂蛋白质分子的折叠动力学的理解. PEG分子的应用离不开水环境. 鉴于该分子水溶液的重要性, 包括核磁共振^[42]、布里渊散射^[127]、介电弛豫^[48]、准弹性中子散射^[128]、拉曼散射^[44]以及黏度和压缩系数^[129]测量均被用于量化不同分子量PEG分子的结合水数. 其中包括利用物性-浓度关系拐点的方法. 下面重点介绍我们近期发展的、依据水溶液玻璃化转变温度 T_g 的浓度依赖关系量化结合水数的方法. 该方法可以澄清利用物性-浓度关系拐点处水质量分数去量化PEG结合水数的不合理性.

降温易玻璃化普遍存在于除部分碱金属离子外的绝大多数电解质和有机分子水溶液^[39,40,121,130–133]. 前期人们更为关注水溶液玻璃化转变行为, 研究目的包括通过外推讨论体相水的玻璃化转变特征^[134]; 关注深过冷水的结构和性质^[135]; 开发更为有效的冰晶抑制剂^[136–138]以在尽量增加水含量的前提下抑制深过冷水溶液中冰的形核和长大. 近期, 水溶液浓度依赖的晶化和玻璃化行为被成功用于溶质结合水数的量化^[121,130,132].

如图1(a)所示, 如同绝大多数电解质或有机分子水溶液, 水质量分数 $X_{\text{aqu}} = 0.47$ 的PEG 20000 (分子量平均为20000的PEG分子) 水溶液降温完全玻璃化^[139]. 而对于 $X_{\text{aqu}} = 0.78$ 的PEG水溶液, 降温过程首先出现水的晶化, 然后被浓缩的液相在进一步的降温过程中玻璃化(图1(b)). 在整个浓度范围内, 自接近纯溶质开始, 增加 X_{aqu} 直至临界浓度 X_{aqu}^c 过程中, 水溶液均易整体玻璃化, 且 T_g 随 X_{aqu} 的增加而降低(图1(c)). 而对于 $X_{\text{aqu}} > X_{\text{aqu}}^c$ 的水溶液, 水溶液的降温均伴随着冰晶的析出. 重要的是, 冰晶析出后浓缩相的玻璃化转变温度与水溶液原始浓度基本无关, 图1(c)将其标记为 T_g' . $T_g'-X_{\text{aqu}}$ 关系延长线和高浓度水溶液 T_g-X_{aqu} 曲线相交, 其交点处水质量分数被定义为 X_{aqu}' . 我们有理由认为, 图1(c)中具有相同玻璃化转变温度的水溶液具有相同浓度, 或相同水质量分数. 因此, X_{aqu}' 处水与溶质的摩尔比即为 $X_{\text{aqu}} > X_{\text{aqu}}^c$ 的稀水溶液中溶质的结合水数. 图1所定义的结合水数反映的是溶质因改变其近邻水分子结构和性质, 进而抑制它们晶化而促进其玻璃

化的能力^[121,130,131].

需要指出的是,水溶液玻璃化转变温度本身并不是一个本征的物理参量. T_g 值会随变温速度和压力等外部条件的变化而改变. 图1中所示的量化结合水的方法并不是关注浓缩相 T_g' 绝对值,而是以 T_g' 为中间参考项得到稀溶液中浓缩相浓度,即 X'_{aqu} . 我们已经证明变温速度的变化会引起 T_g 和 T_g' 的变化,但其整体上下移动不会影响 X'_{aqu} 点^[121].

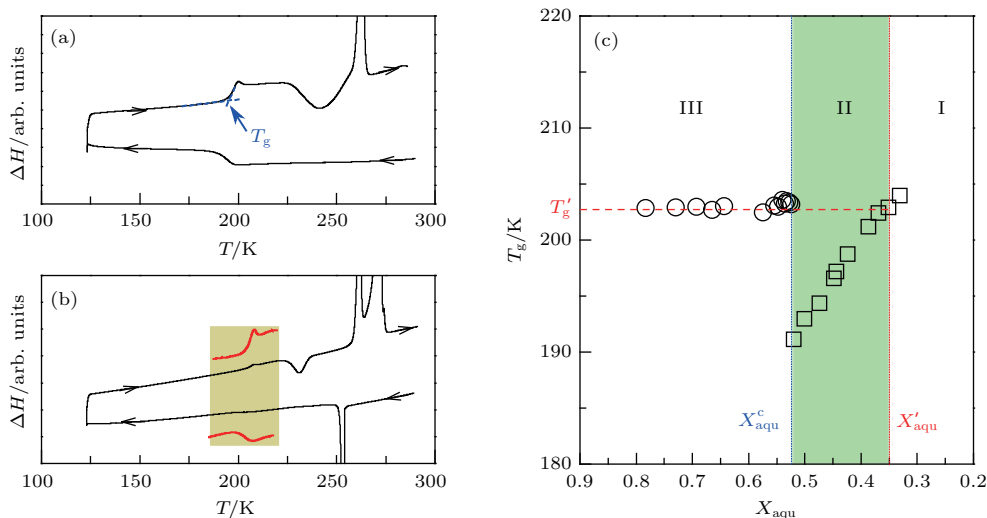


图1 (a) 水质量分数 X_{aqu} 为0.47的PEG 20000水溶液DSC降温/升温曲线. 变温速度20 K/min. 样品降温完全玻璃化,在随后升温的玻璃-液体转变后出现水结晶现象,即发生冷结晶; (b) $X_{\text{aqu}} = 0.78$ 的低浓度PEG 20000水溶液DSC降温/升温曲线. 降温过程样品中首先出现水的结晶,冰完全析出后剩余浓缩相在低温发生玻璃化转变. 升温过程中,浓缩相首先发生玻璃-液体转变,随后冷结晶. 在高温处,浓缩相和冰依次熔化; (c) 降温过程水结晶现象出现在 X_{aqu} 大于临界水含量 X_{aqu}^c 的III区. 冰晶化后,浓缩相的玻璃化转变温度被定义为 T_g' , T_g' 与III区水溶液 X_{aqu} 基本无关. $X_{\text{aqu}}-T_g'$ 关系的延长线与高浓度区 $X_{\text{aqu}}-T_g$ 数据关系拟合线交于 X'_{aqu} . 该浓度处水分子与溶质的摩尔比即为III区内溶质的结合水数. X_{aqu}^c 和 X'_{aqu} 两个特征点将水溶液划分为三个浓度区间. I区内水分子均为结合水; II区内水分子含有结合水和位于水合溶质中的受限水; III区内水分子有结合水和远离溶质的自由水. 有趣的是对于系列电解质和有机大分子水溶液, X_{aqu}^c 和 X'_{aqu} 处单摩尔溶质所对应的水分子数高度相关,其比值约为1.7. 该值与电解质类型无关. 换言之,发生冷结晶水分子数的最大值与溶质结合水数高度相关^[131,139]

Fig. 1. (a) DSC cooling and heating thermograms of the aqueous solution of PEG 20000 with a mass fraction of water $X_{\text{aqu}} = 0.47$. The sample becomes totally vitrified upon cooling, and cold-crystallization of water appears upon heating the devitrified sample. Cooling/heating rate: 20 K/min. (b) Data for the sample with $X_{\text{aqu}} = 0.78$. Upon cooling, crystallization of water occurs first, which is accompanied by the vitrification of freeze-concentrated solution. In the subsequent reheating process, the devitrified freeze-concentrated phase undergoes cold-crystallization, and then the crystallized freeze-concentrated phase and ice melt in turn at higher temperatures. (c) Crystallization of water during cooling process can appear in all solutions with X_{aqu} higher than a critical point defined as X_{aqu}^c . This concentration range is called zone III herein. If the onset temperature of devitrified freeze-concentrated solution is defined as T_g' , interestingly, it's value hardly depends on the initial concentration of solutions. The extension of $T_g'-X_{\text{aqu}}$ can intersect the fitting curve of T_g-X_{aqu} for concentrated solutions at a feature point, defined as X'_{aqu} . The molar ratio of water to solute at X'_{aqu} just corresponds to the hydration number of solute in solutions of zone III. Moreover, solutions can then be divided into three concentration zones based on X_{aqu}^c and X'_{aqu} . Water in solutions comprises only hydration water for solutions within zone I, hydration water and confined water among hydrated solute for solutions within zone II, and hydration water and bulk-like free water for solutions within zone III. Additionally, we also observed that the molar ratios of water to solute at X_{aqu}^c and X'_{aqu} strongly correlate with each other. The ratio between these two molar ratios is about 1.7, which is sensitive to the types of electrolytes and organic molecules with higher molar weights. In other words, the maximum amount of water molecules occurring cold-crystallization upon heating the devitrified solutions is strongly correlated with the hydration number of solute. The figures are reproduced from Refs. [131,139].

表 1 不同方法量化 PEG 分子水合数的比较 [139]

Table 1. Comparison of hydration numbers for PEG obtained with different methods [139].

溶质类型	实验方法	性质	水合数 n_h^a	水合数 n_h^b
PEG 2000, 6000, 20000, 200000	NMR	$T_1, T_2,$		1[68,141,142]
PEG 400	NMR	δ		3[143]
PEG 6000, 3000000	RS	$\Delta\omega$		3[144]
PEG 300, 400, 1500, 3000, 7500	BDS	τ	3.7[145]	
PEG 100, 150, 400, 600	BS	v_s, κ_s		1.8[146–148]
PEG 200, 400, 600, 1000, 2000, 2300, 6000	QENS	D	2–5[149]	1[150], 2.3[151]
PEG 400, 1000, 4000		v_s, κ_s, v_m		2.2–2.4[152,153]
PEG 200, 300, 400, 1000, 1540, 1550, 2000, 4000, 6000, 70000	DSC	ΔH_m	0.9[154], 2[155], 2.4[156], 1.7–3.3[157,158], 2.7[159]	4[160]
PEG 240, 440, 560, 950, 1400, 3700, 5700, 6000		P		3[161,162]
PEG 200, 300, 400, 600, 35000		B, η	2–28[163,164]	
PEG880	MD	PDF	2[165]	
PEG 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 3000, 4000, 6000, 10000, 20000	DSC	T_g	1–1.6[139]	2.7[139]
PEG 200, 400, 4000, 10000	RS	$\Delta\omega$		2.7[139]

NMR, 核磁共振; BS, 布里渊散射; BDS, 宽频介电谱; QENS, 准弹性中子散射; RS, 拉曼散射; DSC, 差示扫描量热; MD, 分子动力学模拟; T_1 , 自旋-晶格弛豫时间; T_2 , 自旋-自旋弛豫时间; δ , 化学位移; v_s , 声速; κ_s , 绝热压缩系数; τ , 介电弛豫时间; D , 扩散系数; η , 动力学黏度; B , 动力学黏度系数; $\Delta\omega$, 拉曼位移频率; v_m , 偏摩尔体积; P , 偏蒸汽压; ΔH_m , 熔化焓; PDF, 偏径向分布函数; T_g , 玻璃-液体转变开始温度; n_h^a , 水合数, 量化自对稀溶液中溶质或溶剂如下性质的测量, 其中包括水合溶质扩散系数、溶质水合半径、结合水介电弛豫性质、水溶液黏度、或来自对水溶液降温过程不参与晶化水分子的量化; n_h^b , 水合数, 量化自对水溶液部分物性与浓度关系的拐点浓度.

结晶 [130,132]; 研究发现, 如果将水溶液用 $M \cdot R'H_2O$ 表示, 其中 M 代表溶质, X'_{aqu} 处水溶液可表示为 $M \cdot R'H_2O$, 那么参与冷结晶水分子数为 $R-R'$. 在 II 区, 冷结晶会随 X_{aqu} 的减小而变得越来越困难; 3) 水含量低于 X'_{aqu} 的高浓度 I 区, 其中的溶液内只存在结合水, 且结合水层发生交叠, 该区域中的水溶液在降温/升温循环中只表现出玻璃化转变行为.

对于 PEG 20000 和其他分子量的 PEG 分子, 利用 X'_{aqu} 量化 PEG 分子每个循环单元的结合水数得到的结果约为 1 (PEG 200)—1.6 (PEG 20000). 但在 X_{aqu}^c 处, 水分子与 PEG 循环单元数的比值约为 2.7. 后面这个值与部分已报道的、利用水溶液诸多物性与浓度关系的拐点而定义的结合水数非常接近, 见表 1 中的 n_h^b . 这说明所谓拐点浓度并不对应传统观点认为的自由水 + 结合水到结合水的转变, 而是对应由 III 区的自由水 + 结合水到 II 区的受限水 + 结合水的转变. 因此, 利用水溶

液物性-浓度关系拐点的浓度所量化的结合水数包含一部分水合溶质间的受限水. 在 III 区内, 溶质相距较远, 受限条件并不存在.

另外, 水溶液部分物性在图 1 (c) 所标记 X_{aqu}^c 浓度处改变其与浓度依赖关系不单单在上述 PEG 分子水溶液中被发现, 部分电解质水溶液也呈现出类似的现象. 同样, 该浓度点也被误用于量化电解质溶质的结合水数 [140].

3 结 论

结合水的结构和性质及其与溶质间的相互作用是深入理解水溶液的重要研究内容. 在不同的时间和空间尺度上, 结合水会呈现出不同的特征, 这是人们对结合水尚没有达成统一定义的主要原因. 目前, 人们对水溶液和结合水的理解主要依据对稀溶液的研究. 稀溶液中溶质相距较远, 因此水和溶质相互间的作用通常可被忽略. 然而在类似生命体

中细胞内水溶液这样相对拥挤的环境中^[166,167], 溶质周围结合水相互交叠, 显然其中发生的各种过程明显有别于稀溶液的情形. 再者, 用于生物细胞和组织低温冷藏的保护液的浓度同样主要是位于II区. 对处于这个区域内的水溶液结构、性质及相关的冷结晶机理均需深入研究. 其中结合水和受限水的角色研究仍是重中之重. 所有这些都要求我们对III区内水溶液中的自由水和结合水有清晰的物理图像认识. 相关积累是深入认识II区水溶液性质的前提.

参考文献

- [1] Bellissent-Funel M C, Hassanali A, Havenith M, Henchman R, Pohl P, Sterpone F, van der Spoel D, Xu Y, Garcia A E 2016 *Chem. Rev.* **116** 7673
- [2] Chaplin M 2006 *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **7** 861
- [3] McIntyre G I 2006 *Med. Hypotheses* **66** 518
- [4] Abramczyk H, Brozek-Pluska B, Krzesniak M, Kopec M, Morawiec-Sztandera A 2014 *Spectrochim. Acta A* **129** 609
- [5] Rupley J A, Careri G 1991 *Adv. Protein Chem.* **41** 37
- [6] Zhang Y J, Cremer P S 2006 *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10** 658
- [7] Zou Q, Bennion B J, Daggett V, Murphy K P 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 1192
- [8] Smolin N, Voloshin V P, Anikeenko A V, Geiger A, Winter R, Medvedev N N 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 6345
- [9] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, Parrinello M 1999 *Nature* **397** 601
- [10] Headrick J M, Diken E G, Walters R S, Hammer N I, Christie R A, Cui J, Myshakin E M, Duncan M A, Johnson M A, Jordan K D 2005 *Science* **308** 1765
- [11] Day T J F, Schmitt U W, Voth G A 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 12027
- [12] Edward J T 1970 *J. Chem. Educ.* **47** 261
- [13] Macchioni A, Ciancaleoni G, Zuccaccia C, Zuccaccia D 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 479
- [14] Blandamer M J, Engberts J B F N, Gleeson P T, Reis J C R 2005 *Chem. Soc. Rev.* **34** 440
- [15] Zavitsas A A 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 7805
- [16] Zavitsas A A 2010 *Chem.-Eur. J.* **16** 5942
- [17] Laage D, Elsaesser T, Hynes J T 2017 *Chem. Rev.* **117** 10694
- [18] Otting G, Liepinsh E, Wuthrich K 1991 *Science* **254** 974
- [19] Shalit A, Ahmed S, Savolainen J, Hamm P 2017 *Nat. Chem.* **9** 273
- [20] Omta A W, Kropman M F, Woutersen S, Bakker H J 2003 *Science* **301** 347
- [21] Nibali V C, Havenith M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12800
- [22] Bakker H J 2008 *Chem. Rev.* **108** 1456
- [23] Frauenfelder H, Fenimore P W, McMahon B H 2002 *Bio-phys. Chem.* **98** 35
- [24] King J T, Kubarych K J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18705
- [25] Wood K, Plazenet M, Gabel F, Kessler B, Oesterhel D, Tobias D J, Zaccai G, Weik M 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18049
- [26] Chen S H, Liu L, Fratini E, Baglioni P, Faraone A, Mamontov E 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 9012
- [27] Jansson H, Bergman R, Swenson J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 017802
- [28] Ji M B, Odelius M, Gaffney K J 2010 *Science* **328** 1003
- [29] Russo J, Romano F, Tanaka H 2014 *Nat. Mater.* **13** 733
- [30] Vekilov P G 2010 *Nanoscale* **2** 2346
- [31] Gebauer D, Colfen H 2011 *Nano. Today* **6** 564
- [32] Dey A, Bomans P H H, Muller F A, Will J, Frederik P M, de With G, Sommerdijk N A J M 2010 *Nat. Mater.* **9** 1010
- [33] Svergun D I, Richard S, Koch M H J, Sayers Z, Kuprin S, Zaccai G 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95** 2267
- [34] Merzel F, Smith J C 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 5378
- [35] Jenkins H D B, Marcus Y 1995 *Chem. Rev.* **95** 2695
- [36] Marcus Y 2009 *Chem. Rev.* **109** 1346
- [37] Fayer M D 2012 *Accounts Chem. Res.* **45** 3
- [38] Mathurdevre R 1981 *Period. Biol.* **83** 51
- [39] Angell C A, Sare E I 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 1058
- [40] Angell C A 2002 *Chem. Rev.* **102** 2627
- [41] Angell C A, Tucker J C 1980 *J. Phys. Chem.-Us* **84** 268
- [42] Lusse S, Arnold K 1996 *Macromolecules* **29** 4251
- [43] Pochylski M, Aliotta F, Blaszcak Z, Gapinski J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 20533
- [44] Maxfield J, Shepherd I W 1975 *Polymer* **16** 505
- [45] Jora M Z, Cardoso M V C, Sabadini E 2016 *J. Mol. Liq.* **222** 94
- [46] Okouchi S, Ashida T, Sakaguchi S, Tsuchida K, Ishihara Y, Uedaira H 2002 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** 59
- [47] Ogiwara Y, Kubota H, Hayashi S, Mitomo N 1969 *J. Appl. Polym. Sci.* **13** 1689
- [48] Shikata T, Takahashi R, Sakamoto A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8941
- [49] Maconnachie A, Vasudevan P, Allen G 1978 *Polymer* **19** 33
- [50] Ping Z H, Nguyen Q T, Chen S M, Zhou J Q, Ding Y D 2001 *Polymer* **42** 8461
- [51] Tirosh O, Barenholz Y, Katzhendler J, Prieve A 1998 *Biophys. J.* **74** 1371
- [52] Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H 1981 *Text Res. J.* **51** 607
- [53] Hatakeyama T, Nakamura K, Hatakeyama H 1988 *Thermochim. Acta* **123** 153
- [54] Devringer T, Joosten J G H, Junginger H E 1986 *Colloid. Polym. Sci.* **264** 623
- [55] Tahmasebi A, Yu J L, Su H X, Han Y N, Lucas J, Zheng H L, Wall T 2014 *Fuel* **135** 243
- [56] Hager S L, Macrury T B 1980 *J. Appl. Polym. Sci.* **25** 1559
- [57] Hey M J, Ilett S M 1991 *J. Chem. Soc. Faraday T.* **87** 3671

- [58] Angell C A, Oguni M, Sichina W J 1982 *J. Phys. Chem.-Us* **86** 998
- [59] Tombari E, Ferrari C, Salvetti G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 749
- [60] Koop T, Luo B P, Tsias A, Peter T 2000 *Nature* **406** 611
- [61] Holz M 1986 *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* **18** 327
- [62] Raviv U, Klein J 2002 *Science* **297** 1540
- [63] Raschke T M 2006 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **16** 152
- [64] Ohtaki H, Radnai T 1993 *Chem. Rev.* **93** 1157
- [65] Malinowski E R, Knapp P S, Feuer B 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4274
- [66] Chizhik V I 1997 *Mol. Phys.* **90** 653
- [67] Wu J, Lin W F, Wang Z, Chen S F, Chang Y 2012 *Langmuir* **28** 7436
- [68] Wu J, Chen S F 2012 *Langmuir* **28** 2137
- [69] Stokes R H, Robinson R A 1948 *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1870
- [70] He Z Y, Xie W J, Liu Z Q, Liu G M, Wang Z W, Gao Y Q, Wang J J 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600345
- [71] Ebbinghaus S, Kim S J, Heyden M, Yu X, Heugen U, Gruebele M, Leitner D M, Havenith M 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 20749
- [72] Funkner S, Niehues G, Schmidt D A, Heyden M, Schwaab G, Callahan K M, Tobias D J, Havenith M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 1030
- [73] Sharma V, Bohm F, Schwaab G, Havenith M 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 25101
- [74] Heisler I A, Meech S R 2010 *Science* **327** 857
- [75] Kanno H, Yamaguchi T, Ohtaki H 1989 *J. Phys. Chem.-Us* **93** 1695
- [76] Baul U, Vemparala S 2015 *Phys. Rev. E* **91** 012114
- [77] Falk M, Ford T A 1966 *Can. J. Chem.* **44** 1699
- [78] Choe C, Lademann J, Darwin M E 2016 *Analyst* **141** 6329
- [79] Uchida T, Hirano T, Ebinuma T, Narita H, Gohara K, Mae S, Matsumoto R 1999 *Aiche. J.* **45** 2641
- [80] Kitano H, Sudo K, Ichikawa K, Ide M, Ishihara K 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 11425
- [81] Perakis F, de Marco L, Shalit A, Tang F J, Kann Z R, Kuhne T D, Torre R, Bonn M, Nagata Y 2016 *Chem. Rev.* **116** 7590
- [82] Mallamace F, Branca C, Broccio M, Corsaro C, Mou C Y, Chen S H 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** 18387
- [83] Max J J, Larouche P, Chapados C 2017 *J. Mol. Struct.* **1149** 457
- [84] Tao N J, Lindsay S M 1989 *Biopolymers* **28** 1019
- [85] Tielrooij K J, Garcia-Araez N, Bonn M, Bakker H J 2010 *Science* **328** 1006
- [86] Rezus Y L A, Bakker H J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 148301
- [87] Moilanen D E, Levinger N E, Spry D B, Fayer M D 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 14311
- [88] Zheng J R 2009 *Physics* **39** 162 (in Chinese) [郑俊荣 2009 物理 **39** 162]
- [89] Tielrooij K J, Timmer R L, Bakker H J, Bonn M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 198303
- [90] Ronne C, Astrand P O, Keiding S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2888
- [91] Tielrooij K J, Paparo D, Piatkowski L, Bakker H J, Bonn M 2009 *Biophys. J.* **97** 2484
- [92] Shiraga K, Ogawa Y, Kondo N, Irisawa A, Imamura M 2013 *Food Chem.* **140** 315
- [93] Heugen U, Schwaab G, Brundermann E, Heyden M, Yu X, Leitner D M, Havenith M 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103** 12301
- [94] Heyden M, Brundermann E, Heugen U, Niehues G, Leitner D M, Havenith M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5773
- [95] Xu Y, Havenith M 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 170901
- [96] Agieienko V, Buchner R 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 2597
- [97] Shinyashiki N, Miyara M, Nakano S, Yamamoto W, Ueshima M, Imoto D, Sasaki K, Kita R, Yagihara S 2013 *J. Mol. Liq.* **181** 110
- [98] Mashimo S, Kuwabara S, Yagihara S, Higasi K 1987 *J. Phys. Chem.-Us* **91** 6337
- [99] Kaatze U 1997 *J. Solution Chem.* **26** 1049
- [100] Magallanes C, Vericat F, Catenaccio A 2005 *Chem. Phys. Lett.* **402** 428
- [101] Silvestrelli P L, Parrinello M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3308
- [102] Gregory J K, Clary D C, Liu K, Brown M G, Saykally R J 1997 *Science* **275** 814
- [103] Ben Ishai P, Talary M S, Caduff A, Levy E, Feldman Y 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 102001
- [104] Ngai K L, Paluch M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 857
- [105] Burakowski A, Gliniski J 2012 *Chem. Rev.* **112** 2059
- [106] Passynski A 1938 *Acta Physicochim. URSS* **8** 385
- [107] Shii H, Ogawa T, Yoshihashi H 1955 *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4980
- [108] Yasunaga T, Hirata Y, Kawano Y, Miura M 1964 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** 867
- [109] Yasunaga T, Usui I, Iwata K, Miura M 1964 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** 1658
- [110] Impey R W, Madden P A, McDonald I R 1983 *J. Phys. Chem.-Us* **87** 5071
- [111] Marcus Y, Hefter G 2006 *Chem. Rev.* **106** 4585
- [112] van der Vegt N F A, Haldrup K, Roke S, Zheng J R, Lund M, Bakker H J 2016 *Chem. Rev.* **116** 7626
- [113] Kraus C A 1956 *J. Phys. Chem.* **60** 129
- [114] Leberman R, Soper A K 1995 *Nature* **378** 364
- [115] Dixit S, Crain J, Poon W C K, Finney J L, Soper A K 2002 *Nature* **416** 829
- [116] Vaneck C L V, Mendel H, Boog W 1957 *Discuss. Faraday Soc.* **24** 200
- [117] Neilson G W 2005 *Abstr. Pap. Am. Chem. S* **230** U2825
- [118] Korsunskii V I, Naberukhin Y I 1977 *J. Struct. Chem.* **18** 470
- [119] Lenton S, Rhys N H, Towey J J, Soper A K, Dougan L 2017 *Nat. Commun.* **8** 919
- [120] Towey J J, Soper A K, Dougan L 2013 *Faraday Discuss.* **167** 159
- [121] Wang Q, Zhao L S, Li C X, Cao Z X 2016 *Sci. Rep.* **6** 26831

- [122] Migliorati V, Mancini G, Tatoli S, Zitolo A, Filipponi A, de Panfilis S, Di Cicco A, D'Angelo P 2013 *Inorg. Chem.* **52** 1141
- [123] Yamaguchi T, Lindqvist O, Boyce J B, Claeson T 1984 *Acta Chem. Scand. A* **38** 423
- [124] Wang Q, Huang X F, Li C X, Pan L Q, Wu Z H, Hu T D, Jiang Z, Huang Y Y, Cao Z X, Sun G, Lu K Q 2012 *AIP Adv.* **2** 022107
- [125] Marcus Y 1988 *Chem. Rev.* **88** 1475
- [126] Knop K, Hoogenboom R, Fischer D, Schubert U S 2010 *Angew. Chem. Int. Edit* **49** 6288
- [127] Pochylski M, Aliotta F, Ponterio R C, Saija F, Gapinski J 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 1614
- [128] Borodin O, Trouw F, Bedrov D, Smith G D 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5184
- [129] Kushare S K, Terdale S S, Dagade D H, Patil K J 2007 *J. Chem. Thermodyn.* **39** 1125
- [130] Zhao L S, Cao Z X, Wang Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 15714
- [131] Zhao L S, Pan L Q, Cao Z X, Wang Q 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 13112
- [132] Zhao L S, Pan L Q, Ji A L, Cao Z X, Wang Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 075101
- [133] Yu T X, Zhao L S, Wang Q A, Cao Z X 2017 *Chem. Phys. Lett.* **677** 172
- [134] Capaccioli S, Ngai K L 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 104504
- [135] Cervený S, Mallamace F, Swenson J, Vogel M, Xu L M 2016 *Chem. Rev.* **116** 7608
- [136] Elliott G D, Wang S P, Fuller B J 2017 *Cryobiology* **76** 74
- [137] Biggs C I, Bailey T L, Graham B, Stubbs C, Fayter A, Gibson M I 2017 *Nat. Commun.* **8** 1546
- [138] Lü J Y, Song Y L, Jiang L, Wang J J 2014 *ACS Nano* **8** 3152
- [139] Guo W, Zhao L S, Gao X, Cao Z X, Wang Q 2018 *Chin. Phys. B* **27** 055101
- [140] Burikov S A, Dolenko T A, Fadeev V V, Vlasov I I 2007 *Laser Phys.* **17** 1255
- [141] Wu J, Lin W, Wang Z, Chen S, Chang Y 2012 *Langmuir* **28** 7436
- [142] Lüsse S, Arnold K 1996 *Macromolecules* **29** 4251
- [143] Liu K J, Parsons J L 1969 *Macromolecules* **2** 529
- [144] Maxfield J, Shepherd I 1975 *Polymer* **16** 505
- [145] Shikata T, Takahashi R, Sakamoto A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8941
- [146] Pochylski M, Aliotta F, Blaszcak Z, Gapiński J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 20533
- [147] Matsuura H, Fukuhara K 1986 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** 763
- [148] Pochylski M, Aliotta F, Ponterio R, Saija F, Gapinski J 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 1614
- [149] Branca C, Magazu S, Maisano G, Migliardo F, Migliardo P, Romeo G 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 10272
- [150] Maconnachie A, Vasudevan P, Allen G 1978 *Polymer* **19** 33
- [151] Borodin O, Trouw F, Bedrov D, Smith G D 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 5184
- [152] Kushare S, Terdale S, Dagade D, Patil K 2007 *J. Chem. Thermodyn.* **39** 1125
- [153] Burakowski A, Gliniski J 2011 *Chem. Rev.* **112** 2059
- [154] Hey M J, Ilett S M 1991 *J. Chem. Soc. Faraday T.* **87** 3671
- [155] de Vringer T, Joosten J, Junginger H 1986 *Colloid Polym. Sci.* **264** 623
- [156] Shibukawa M, Ichikawa R, Baba T, Sakamoto R, Saito S, Oguma K 2008 *Polymer* **49** 4168
- [157] Hillgren A, Aldén M 2004 *J. Appl. Polym. Sci.* **91** 1626
- [158] Huang L, Nishinari K 2001 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39** 496
- [159] Hager S, Macrury T 1980 *J. Appl. Polym. Sci.* **25** 1559
- [160] Hatakeyama T, Kasuga H, Tanaka M, Hatakeyama H 2007 *Thermochim. Acta* **465** 59
- [161] Graham N, Nwachuku N, Walsh D 1982 *Polymer* **23** 1345
- [162] Graham N, Zulfiqar M, Nwachuku N, Rashid A 1989 *Polymer* **30** 528
- [163] Kirinčić S, Klofutar C 1999 *Fluid Phase Equilib.* **155** 311
- [164] Jora M Z, Cardoso M V, Sabadini E 2016 *J. Mol. Liq.* **222** 94
- [165] Tasaki K 1996 *J. Am. Chem. Soc.* **118** 8459
- [166] Rivas G, Minton A P 2016 *Trends Biochem. Sci.* **41** 970
- [167] Ellis R J 2001 *Trends Biochem. Sci.* **26** 597

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Definition and quantification of hydration water in aqueous solutions*

Wang Qiang[†] Cao Ze-Xian

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 20 September 2018; revised manuscript received 13 November 2018)

Abstract

Water molecules in the very proximity to the solute differ a lot from those in the far and the bulk water in both structure and property, they are usually referred to as hydration water or bound water. There is no doubt about the effect of hydration water on the property and structure of solute in solution, in particular when biological macromolecules are of concern. However, by far, there are even significant controversies over the understanding of hydration water, including the accurate definition and quantification of hydration water, the quantitative evaluation of the difference in the properties between the hydration water and free water, and how the hydration water is involved in the various biological processes, etc. For resolving the aforementioned issues, it would be of essential importance to formulate a quantification scheme for the hydration water on a sound footing. In the present article, the principles of various spectrometric techniques for determining hydration water are briefly examined, and the main deficiency in quantification of hydration water for the individual techniques is analyzed. Those techniques based on the inflection point of the concentration dependence of some physical properties of the solution are also scrutinized. Finally, we present in detail a quantification scheme for hydration water based on the concentration dependence of glass transition temperature, which leads to quite a universal categorization of an aqueous solution into three distinct zones. Also the crystallization dynamics thus revealed might be helpful for understanding the water-involved processes in other circumstances.

Keywords: aqueous solution, hydration water, free water, vitrification

PACS: 51.30.+i, 64.70.D-, 65.20.-w

DOI: 10.7498/aps.68.20181742

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474325, 11474335, 511290161) and the Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences on Water Science Research (Grant No. KJZD-EW-M03).

[†] Corresponding author. E-mail: qwang@iphy.ac.cn