

# 红外光谱法研究胡敏酸与 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 金属离子配位机理\*

王 强<sup>1,2</sup> 魏世强<sup>1</sup> 黄玉明<sup>2</sup>

(1 西南大学资源环境学院重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

(2 西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

## STUDY OF COORDINATION MECHANISM OF HUMIC ACID WITH $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , AND $\text{Mn}^{2+}$ WITH INFRARED SPECTROSCOPY

Wang Qiang<sup>1,2</sup> Wei Shiqiang<sup>1</sup> Huang Yuming<sup>2</sup>

(1 Chongqing Key Laboratory of Agriculture Resources and Environment Research of College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

(2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

关键词 胡敏酸;  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子; 红外光谱; 反应机理

中图分类号 S153

文献标识码 A

被称为土壤“精华”的土壤腐殖质影响着土壤的物理性质、化学性质和生物学性质; 其中, 腐殖酸是腐殖质的核心成分, 由于含有大量的羧基、羟基等活性基团, 具有很高的反应活性, 对环境中金属离子具有强烈的结合力, 使之成为环境中金属离子的重要络合剂和聚沉剂, 从而对金属元素在环境中的迁移、转化和生物有效性起着十分重要的调控作用<sup>[1~4]</sup>。腐殖酸与金属离子的相互作用一直是土壤、生态、环保等领域研究的重点, 不少学者从动力学或热力学的角度研究了腐殖酸对金属离子铜、铅、镉、汞等离子体的吸附和络合作用<sup>[3~13]</sup>; 也正是由于腐殖酸结构中有机活性基团众多, 对于腐殖酸与金属离子的相互作用的确切部位或反应机理至今依然未彻底弄清楚; 部分学者利用光谱法研究腐殖酸与金属离子的络合反应机理, 如 Katja 等<sup>[14]</sup>采用 X 射线光谱法研究了胡敏酸铅络合物的结构, 邢光熹等<sup>[15]</sup>应用穆斯堡尔谱学方法研究了  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  与胡敏酸结合的性质。利用红外光谱法研究腐殖酸与金属离子的络合反应机理在国内外还比较少见, 本文采用红外光

谱法研究了胡敏酸 HA 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子形成络合物的反应机理, 为阐明腐殖酸与金属离子的相互作用机理提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 胡敏酸分离纯化

供试胡敏酸提取自国家级自然风景区重庆市缙云山常绿阔叶林表层腐殖土, 土壤样品经风干, 通过 1mm 筛孔。胡敏酸的提取分离和纯化及胡敏酸部分功能基和基本性质参照文献<sup>[1~4]</sup>进行测定, 总酸性基、羧基、酚羟基含量分别为 5.59、2.02、3.57 mol kg<sup>-1</sup>, 有机碳含量为 480 mg kg<sup>-1</sup>。

### 1.2 胡敏酸-金属离子络合物的制备及红外光谱的测定

体系总体积各 20.0 ml, 其中含 HA 浓缩液 1.20 ml, 分别加入  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子, 使金属离子浓度分别为 0、0.4、0.8、1.6 mmol L<sup>-1</sup>, 加入 2.0 ml 1.0 mol L<sup>-1</sup> NaCl 溶液, 调离子强度 0.10 mol L<sup>-1</sup>, 用 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl 或 NaOH 调 pH 为 7.0, 通高纯 Ar 气 30 min, (25 ± 0.5) °C 平衡 24 h, 平衡液备用。

\* 国家自然科学基金项目(400710459)和西南大学博士后基金项目资助

作者简介: 王 强(1970~), 男, 四川雅安人, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学方面研究。Tel: 023 68250496, E-mail: wqiang0496@yahoo.com.cn

收稿日期: 2006-09-20; 收到修改稿日期: 2007-01-29

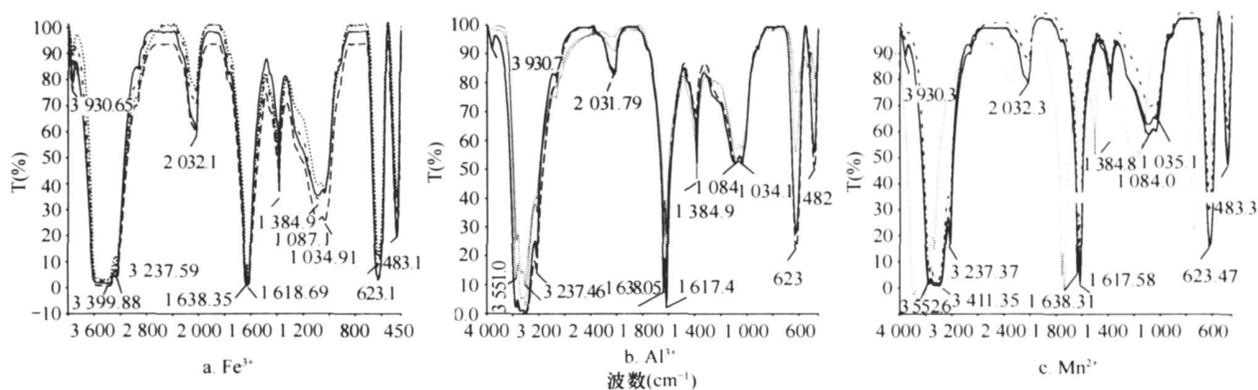
用 KBr 压片法在 PE Spectrum One FT-IR Spectrometer 红外光谱仪上进行测量: 称取分析纯 KBr 粉末各 200 mg 于玛瑙研钵中, 吸取 1.00 ml 上述平衡液于 KBr 粉末上, 将此玛瑙研钵置于 60 °C 真空干燥箱内干燥 4 h 以上, 在红外灯照射下, 研磨至粒度小于 2  $\mu\text{m}$ , 称取 100 mg 置于红外光谱仪专用手动压片机的模具中, 将样品压成透明 KBr 片剂。先将纯 KBr 片置于光路上, 调节透光度调节器, 使起始波数处的透光度(T) 达到 100%, 迅速换上含样品的 KBr 片剂, 启动仪器, 进行慢速扫描, 获得胡敏酸以及胡敏酸- $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  络合物的红外光谱。

## 2 结果与讨论

图 1 分别显示了胡敏酸 HA 及其与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子反应后形成的配位化合物的红外光谱; 表 1 给出了 HA 及其金属配合物的主要吸收峰以及对应的可能的官能团, 这些官能团主要有羟基 OH、羧基 COOH、羰基 C=O、芳香环、羟基、氢键、酸酐以及少量的硅酸盐杂质。从图 1 表明, HA 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子反应后形成的配位化合物红外光谱的吸收峰频率以及谱带形状与纯的 HA 基本相同, 说明反应前后主要有机官能团没有发生质的变化, 但有些吸收峰的相对强度发生了变化。约 3 551  $\text{cm}^{-1}$ 、3 414  $\text{cm}^{-1}$ 、3 400  $\text{cm}^{-1}$  的宽而强的吸收峰主要对应各种羟基, HA 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  三种金属离子反应形成配位化合物后, 该处吸收峰强度有所降低(透光度增大, 吸光度减小), 而且随着

金属离子浓度的提高, 吸收峰强度降低更甚, 可以推测羟基参加了作用, 并且体系中金属离子越多, 自由羟基的数量越少, 表明参加反应的羟基越多; 3 237  $\text{cm}^{-1}$  强肩峰对应羧基 COOH, HA 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  三种金属离子形成配位化合物后, 该峰吸收强度降低, 随着金属离子浓度的提高, 吸收峰强度降低也更甚, 说明羧基 COOH 参加了配位作用, 与金属离子形成了配位共价键, 并且体系中金属离子越多, 参加反应的羧基也越多。羧基的配位还可以从两个方面加以印证, 其一是形成配位化合物后 1 638  $\text{cm}^{-1}$ 、1 617  $\text{cm}^{-1}$  强双峰吸收强度的降低, 该双峰系羰基 C=O 振动偶合而呈现, 即羧基与金属离子相互作用后, 由于金属离子正电荷的诱导, 减小了相邻羰基 C=O 自身的振动偶合; 其二是 1 385  $\text{cm}^{-1}$  羧酸盐  $\text{COO}^-$  对称弯曲振动吸收强度的增强, 暗示有更多的羧基 COOH 与金属离子作用转变成了羧酸盐  $\text{COO}^-$ 。有学者发现 HA 的交换容量与在 1 380  $\text{cm}^{-1}$  处的吸光度之间有着十分明显的线性关系, 他们认为在此频率下的羧酸盐离子吸收, 对于测定羧酸是比较可靠的<sup>[16]</sup>。1 638  $\text{cm}^{-1}$ 、1 617  $\text{cm}^{-1}$  强双峰的出现, 暗示胡敏酸中含有相互靠近而形成环酐的羧基, 与文献所述一致<sup>[17]</sup>。

根据透光度与吸光度以及官能团浓度的吸光定律, 假设以纯的胡敏酸自由羟基和羧基含量为 100%, 络合羧酸(羧酸盐) 0% 为依据, 计算出了加入不同浓度的金属离子形成络合物后红外光谱主要吸收峰约 3 551、3 237、1 385  $\text{cm}^{-1}$  的吸光度和反应后胡敏酸剩余自由羟基和羧基含量以及生成羧酸盐的比例(见表 2)。



金属离子浓度: ---0, - -0.4, - -0.8, ...1.6  $\text{mmol L}^{-1}$

图 1 胡敏酸与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  络合物红外光谱

表 1 胡敏酸及其铁、铝、锰络合物的主要红外吸收带及其归宿

出现频率 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归宿	强度、形状
3 930	泛频峰	弱
约 3 551, 3 414, 3 400	游离—OH, 水合—OH, 氢键结合—OH, 酚—OH 等的伸缩振动	宽而强
3 237	COOH 氢键	强肩
2 032	C—C, C=C=C	弱尖
1 638, 1 617	芳香族共轭双键 C=O, 氢键结合 C=O, 与羰基共轭双键, 酸酐的羰基 C=O 伸缩振动(因振动偶合而呈现强双峰)	强, 双峰
1 385	羧酸盐 $\text{COO}^-$ , 脂肪族 C—H 对称弯曲振动	中强, 尖峰
1 084, 1 034	硅酸盐杂质的 Si—O 振动	中强, 双峰

表 2 胡敏酸及其铁、铝、锰络合物的主要红外吸收峰吸光度、自由羟基、羧基以及羧酸盐的含量

络合物	金属离子 浓度 ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	羟基 (吸收峰约 $3\ 551\ \text{cm}^{-1}$ )		羧基 (吸收峰约 $3\ 237\ \text{cm}^{-1}$ )		羧酸盐 (吸收峰约 $1\ 385\ \text{cm}^{-1}$ )	
		吸光度	含量 (%)	吸光度	含量 (%)	吸光度	含量 (%)
HA-Fe <sup>3+</sup>	0	2.400	100	1.823	100	0.315	0
	0.4	1.922	80	1.522	83	0.372	18
	0.8	1.201	50	1.301	71	0.413	31
	1.6	0.699	29	1.125	62	0.444	41
HA-Al <sup>3+</sup>	0	1.699	100	0.824	100	0.208	0
	0.4	1.398	82	0.699	85	0.244	11
	0.8	1.860	52	0.444	54	0.284	37
	1.6	0.585	34	0.377	34	0.347	67
HA-Mn <sup>2+</sup>	0	2.301	100	0.886	100	0.125	0
	0.4	1.960	85	0.796	90	0.143	14
	0.8	1.665	72	0.678	76	0.165	32
	1.6	1.216	53	0.569	64	0.193	54

注: 以纯的胡敏酸自由羟基和羧基含量为 100%; 以纯的胡敏酸络合羧酸根(羧酸盐)为 0%

从表 2 中不难看出, 同一种金属离子, 随着浓度的递增, 胡敏酸剩余自由羟基和羧基含量均不断减小, 生成羧酸盐的比例不断递增。表明, 随着金属离子浓度的递增, 有更多的羟基和羧基参与络合反应。从表 2 中还可以看出, 自由羧基含量减小的比例大致与生成羧酸盐的递增比例相等, 完全证实了络合物的形成。但对于不同种金属离子而言, 参与反应的官能团的比例存在较大的差别: 对于 Fe<sup>3+</sup> 而言, 当其处于  $0.4\ \text{mmol L}^{-1}$  较低浓度时, 羟基和羧基参与络合反应的量大致相等, 然而, 当 Fe<sup>3+</sup> 处于较高浓度时, 自由羟基的下降值较自由羧基的下降值接近大 1 倍, 暗示 HA 的羟基更易与 Fe<sup>3+</sup> 发生配位反应; Mn<sup>2+</sup> 离子的情况与 Fe<sup>3+</sup> 相似, 但当 Mn<sup>2+</sup> 处于较高浓度时, 自由羟基的下降值仅较自由羧基的下降值略大; 对于 Al<sup>3+</sup> 离子则不然, 在所试浓度范围内,

胡敏酸剩余自由羟基和羧基含量基本相等, 表明羟基和羧基与配位能力相当。

对比三种金属离子与 HA 羟基和羧基络合反应的数值, 自由羟基与三种金属离子反应能力的大小顺序为 HA-Fe<sup>3+</sup> > HA-Al<sup>3+</sup> > HA-Mn<sup>2+</sup>, 而自由羧基与三种金属离子反应能力的大小顺序为 HA-Al<sup>3+</sup> > HA-Fe<sup>3+</sup> > HA-Mn<sup>2+</sup>, 综合顺序为 HA-Al<sup>3+</sup> > HA-Fe<sup>3+</sup> > HA-Mn<sup>2+</sup>。究其主要原因, 可能源于金属离子本身的电荷、离子半径和外层电子排布的差异。Fe 是 VIII 族元素, Fe<sup>3+</sup> 外层电子排布为  $3s^2 3p^6 3d^5$ , 离子半径为 64 pm; Al 是 IIIA 族元素, Al<sup>3+</sup> 外层电子排布为  $2s^2 3p^6$ , 离子半径为 51 pm; Mn 是 VIII 族元素, Mn<sup>2+</sup> 外层电子排布为  $3s^2 3p^6 3d^5$ , 离子半径为 80 pm。由于受阳离子极化能力和变形性的影响, 相同价态、不同构型的阳离子对同一阴离子的作用力大小顺序

为: 18 和  $18 + 2$  电子构型  $> 9 \sim 17$  不规则电子构型  $> 8$  电子构型, 因而  $\text{Fe}^{3+}$  与 HA 之间的作用力大于  $\text{Al}^{3+}$ ; 相同电子构型的阳离子, 正电荷越多、半径越小, 其极化作用越强, 因而  $\text{Fe}^{3+}$  与 HA 之间的作用力大于  $\text{Mn}^{2+}$ 。综合电荷、离子半径和外层电子排布的差异, 三种离子极化能力的大小顺序为:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{2+}$ 。这种离子的极化, 将使离子键逐渐向共价键过渡, 缩短键长, 键的强度更大, 在空间上也将造成配位数降低<sup>[18]</sup>。但由于  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径较  $\text{Fe}^{3+}$  更小, 在与 HA 络合时, 更容易进入 HA 团状结构的内部与官能团结合, 无疑会增加 HA 与  $\text{Al}^{3+}$  之间的作用力, 且由于羧基体积较羟基大, 与金属离子反应过程中空间位阻较大, 半径较小的离子更易与之反应, 因而, 自由羧基与  $\text{Al}^{3+}$  离子反应能力超过  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  离子。从试验结果分析, 后一因素影响似乎更大, 超过了离子极化的影响。因此, 不难得出胡敏酸与三种离子的综合络合反应能力的大小顺序为  $\text{HA-Al}^{3+} > \text{HA-Fe}^{3+} > \text{HA-Mn}^{2+}$ 。

### 3 结 论

HA 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  金属离子反应后形成的络合物红外光谱的吸收峰频率以及谱带形状基本相同, 但羟基伸缩振动峰, 羧基 COOH 氢键, 羰基 C=O 振动耦合强双峰吸收强度的降低, 以及羧酸盐  $\text{COO}^-$  对称弯曲振动峰吸收强度的增强, 表明 HA 与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  三种金属离子形成络合物后, 主要有机官能团没有发生质的变化, 而发生配位反应的有机官能团主要是羧基 COOH 和羟基 OH。胡敏酸与三种离子的综合络合反应能力的大小顺序为  $\text{HA-Al}^{3+} > \text{HA-Fe}^{3+} > \text{HA-Mn}^{2+}$ 。金属离子本身的电荷、离子半径和外层电子排布的差异是导致上述络合反应能力的主要因素。

### 参 考 文 献

[1] 王强, 魏世强. 胡敏酸吸附解吸  $\text{Fe}^{3+}$  反应特征研究. 土壤学

报, 2006, 43(3): 414~ 421

- [2] 王强, 魏世强. 胡敏酸和富里酸与氧化还原动力学研究. 中国环境科学, 2005, 25(4): 480~ 483
- [3] 王强, 魏世强, 刘保峰. 铁、锰、铝氧化物固体吸附剂对胡敏酸和富里酸吸附机理研究. 土壤学报, 2005, 42(4): 600~ 608
- [4] 王强, 魏世强. 胡敏酸与  $\text{Fe}^{3+}$  络合反应稳定性及热力学特征研究. 环境科学学报, 2006, 26(1): 118~ 123
- [5] Júlíe H, Resat A. Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite based clay minerals individually and in the presence of humic acid. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 295(1): 1~ 13
- [6] Gezici O, Kara H, Ersöz M, *et al.* The sorption behavior of a nickel insolubilized humic acid system in a column arrangement. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 292(2): 381~ 391
- [7] Plaza C, Senesi N, García Gil J C, *et al.* Copper (II) complexation by humic and fulvic acids from pig slurry and amended and non amended soils. Chemosphere, 2005, 61(5): 711~ 716
- [8] 魏世强, 李光林, Österberg R, 等. 腐殖酸金属离子反应动力学特征与稳态指标的探讨. 土壤学报, 2003, 40(4): 554~ 561
- [9] 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐殖酸对矿物结合汞活性的影响研究 II. 腐殖酸对矿物结合汞挥发活性影响的动态特征. 土壤学报, 2000, 37(2): 202~ 208
- [10] 余贵芬, 青长乐. 汞在腐殖酸上的吸附与解吸特征. 环境科学学报, 2001, 21(5): 601~ 606
- [11] Wu J, Laird D A, Thompson M L. Sorption and desorption of copper on sion clay components. Journal of Environmental Quality, 1999, 28(1): 334~ 338
- [12] Spark K M, Well J D, Johnson B B. The interaction of humic acid with heavy metals. Aust. J. Soil Res., 1997, 35: 89~ 101
- [13] Österberg R, Wei S Q, Shirshova L. Inert copper ion complexes formed by humic acids. Acta Chemica Scand., 1999, 53(2): 172~ 180
- [14] Katja S, Tobias R, Susanne S, *et al.* Plutonium (III) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy. Inorganica Chimica Acta, 2006, 359(1): 237~ 242
- [15] 邢光熹, 张汉辉, 韩勇. 应用穆斯堡尔谱学方法研究  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  与胡敏酸结合的性质. 土壤学报, 1987, 24(3): 218~ 225
- [16] Butler J H A. Functional Groups of Soil Humic Acids, Dissertation. University of Illinois, University Microfilms, Inc. Ann Arbor, 1966
- [17] Schnitzer M. 吴奇虎, 译. 环境中的腐殖物质. 北京: 化学工业出版社, 1979. 102~ 175
- [18] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1986. 313~ 318