

几种常见矿物与硼作用的红外光谱 特性研究*

程东升 朱端卫† 刘武定

(华中农业大学资源环境和农业化学系, 武汉 430070)

摘要 对几种常见矿物及其与硼反应的红外光谱比较发现, 硼在供试矿物上解吸的图谱更接近硼在矿物上吸附的图谱, 而与无硼矿物图谱相差较大, 故硼在几种常见矿物上都表现出不同程度的滞后性。针铁矿吸附硼后, 在 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 000\sim\ 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围处谱峰有不同程度的增强; 水锰矿、三羟铝石和 Ca 蒙脱石吸附硼后, 此处谱峰却减弱, 而在 $3\ 000\sim\ 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰, 也随硼的吸附而明显减弱; Ca 蒙脱、三羟铝石吸附硼后, 其图谱在 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 620\sim\ 1\ 670\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰变化相似; 水锰矿吸附硼的图谱在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处与三羟铝石吸附硼的图谱也有相似之处。

关键词 硼, 红外光谱, 吸附-解吸, 矿物

中图分类号 S153.6⁺¹

硼在土壤和粘土矿物上吸附、解吸的研究进行了很多。有些间接实验推测出硼与土壤及粘土矿物表面或边缘的活性基团反应, 从而被吸附。但对硼与矿物反应后, 矿物表面性状变化的研究较少。对合成的硼-铝氢氧化物的红外光谱解析时发现, 在 $3\ 000\sim\ 3\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处, 氢氧化铝吸附硼后, 其吸收峰明显减少, 说明了硼吸附后, 氢氧化铝表面羟基的空间有序排列受到影响^[1]。硫酸根、磷酸根在氧化铁上的红外光谱研究表明, 这些阴离子中的两个氧原子分别与不同分子中的两个 Fe^{3+} 形成共价键, 形成双核桥接表面化合物^[2,3]。合成的水铝英石吸附硼及水铝英石与硼的共沉淀红外光谱表明, 硼不仅吸附在矿物的表面, 还可取代四面体中的硅^[4]。有研究表明, Cu^{2+} 主要吸附在针铁矿表面的 A 型羟基上^[5]。氢氧化铝吸附硼的红外光谱 $900\sim\ 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 谱区出现了硼吸附络合物的特征谱峰^[6]。我们着重研究了几种常见的人工和天然矿物在吸附、解吸硼时, 其表面特性的变化, 以期对硼在这些供试矿物上的吸附、解吸性状有更深入的了解。

1 材料与方法

1.1 供试矿物制备

伊利石, Ca 蒙脱石样品由湖北省地质实验研究所提供。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 39670425)

† 通讯作者 (E-mail: dwzhu@public.wh.hb.cn)

收稿日期: 2000-11-27; 收到修改稿日期: 2001-03-12

针铁矿的合成^[7]: 将 50 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 825 ml 去离子水中, 在剧烈搅拌下, 以每分钟 5 ml 的速度向溶液滴加 2.5 mol L^{-1} KOH, 直至悬液 pH 达到 11.9, 沉淀盛于烧杯中, 在 60°C 的恒温箱中老化 48 h, 并不时搅拌。

水锰矿的合成^[8]: 取 277 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1907 ml 蒸馏水中, 加入 893 ml 36% 的 HAc, 另将 177 g KMnO_4 溶于 2 800 ml 蒸馏水中, 边搅拌边将 KMnO_4 溶液缓慢加到 MnCl_2 溶液中, 搅拌, 反应 1h, 抽滤, 用 500 ml 水分数次洗涤沉淀。

三羟铝石的合成^[9]: 将 0.18 mol L^{-1} KOH 以 3 ml min^{-1} 的速度滴加到 0.06 mol L^{-1} $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 搅拌, 至悬浮液 pH9.0, 室温下静置老化 30 d, 然后离心洗涤沉淀数次。

伊利石, Car 蒙脱石先用蒸馏水湿润, 搅拌成浆状, 逐滴滴加 H_2O_2 , 搅拌放置至不再有气泡产生为止, 以去除有机质, 然后在 70°C 的水浴中加热, 去除多余的 H_2O_2 。然后加入 CDB (柠檬酸钠 碳酸氢钠 连二亚硫酸钠), 在 70°C 的水浴中加热 20 min, 取出冷却, 用水洗涤以脱去游离铁、铝^[10]。

将合成的氧化物、水合氧化物和处理后的粘土矿物在 40°C 下烘干, 研磨, 过 100 目筛。由于本研究是模拟自然状态下常见矿物对硼吸附-解吸情况, 故矿物在预处理后, 洗涤至近中性备用。

1.2 硼吸附-解吸实验

称取 2.00 g 矿物 4 份, 各加入 20 ml 含 20 mg L^{-1} 硼(用硼酸配制)的 0.01 mol L^{-1} NaCl 溶液(pH 近中性), 在 25°C 下平衡振荡 24 h, 离心。将上述处理分为两组(每组 2 次重复), 一组倾去上清液, 并用少许乙醇洗涤矿物; 另一组吸取 10 ml 上清液以后, 补加 10 ml 无硼 NaCl 溶液, 继续在 25°C 下振荡解吸 24h, 离心, 又收集上清液, 并用少许乙醇洗涤矿物。用甲亚胺分光光度法^[11]测定各种上清液的硼浓度, 计算吸附样品的硼吸附量, 解吸样品的硼剩余吸附量^[6]。所有反应过的样品用甘油密封, 存放 15 d 后, 在 40°C 下烘干, 研磨, 过 100 目备用。

1.3 红外光谱测定

供试样品采用美国 Nicolet 公司的傅里叶变换红外光谱仪(分辨率为 4 cm^{-1}) 测定其红外光谱, 上机样品采用 KBr 压片法制备。

2 结果与分析

2.1 矿物对硼的吸附-解吸特点

为了便于比较硼在供试矿物上吸附、解吸的红外光谱特性, 在实验中, 测定了矿物对硼的有关吸附量(表 1)。由表 1 的数据可以看出, 除 Car 蒙脱外, 其余矿物对硼的吸附量

表 1 吸附、解吸后矿物的硼吸附量

Table 1 Amount of B adsorbed on the minerals in adsorption or desorption (mg kg^{-1})

吸附或解吸 Adsorption or desorption	针铁矿 Goethite	水锰矿 Manganite	三水铝石 Bayerite	Car 蒙脱 Car montmorillite	伊利石 Illite
吸附量	104.8	49.1	164.8	38.7	40.8
剩余吸附量	93.0	26.0	149.4	40.2	33.8

都高于解吸反应发生后硼在矿物样品中的剩余吸附量; 而 Car 蒙脱对硼的反应则表现出不同的情形, 即其在解吸过程中, 继续吸附硼, 硼的吸附量由 38.7 mg kg^{-1} 上升为 40.20 mg kg^{-1} , 这种情形在以往对硼吸附研究中很少报道。

2.2 硼酸与硼砂的红外光谱

图 1 绘出了硼酸和硼砂的红外光谱图谱。硼酸在 $1 200 \text{ cm}^{-1}$ 处有一敏锐的吸收峰,

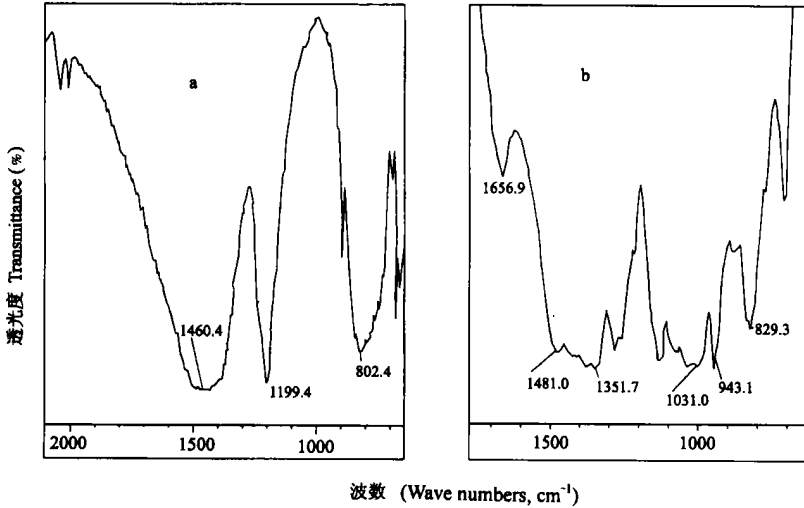


图 1 硼酸(a)与硼砂(b)的红外光谱图谱

Fig. 1 IR spectra of boric acid (a) and borax (b)

而硼砂则在 $900 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$ 谱区有精细的特征吸收峰^[12]。硼在矿物上吸附, 常以 BO_3 和 $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$ 的形式与之反应, 由此造成矿物在红外光谱一定的谱区内吸收峰变化, 包括吸收峰的增减、位移, 强度的增加或减弱。表 2 列出了矿物吸附硼以后, 其红外光谱图谱中吸收峰的变化区域及变化的原因。在本研究中, 由于光谱的测定及实验误差在所难免, 因而, 实际测定的图谱吸收峰的准确位置可能与表 2 所标明的有不尽吻合的地方。

表 2 矿物吸附三边形和四面体硼时红外光谱区域^[13]

Table 2 Regions of IR spectrum for minerals adsorbing trigonal and tetrahedral boron

谱区 Region (cm^{-1})	吸收原因 Causes of absorption
1500~ 1300	BO_3 的不对称伸缩振动 (Asymmetric stretching, trigonal B)
1300~ 1000	OH 的面内弯曲振动 (OH in plane bending)
1100~ 850	$\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$ 的不对称伸缩振动 (Asymmetric stretching, tetrahedral B)
950~ 850	BO_3 的对称伸缩振动 (Symmetric stretching, trigonal B)
850~ 700	$\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$ 的对称伸缩振动, OH 基面外弯曲振动 (Symmetric stretching, tetrahedral B, OH out of plane bending)
700~ 400	BO_3 和 $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$ 的弯曲振动 (Bending of trigonal and tetrahedral B)

2.3 不同矿物对硼吸附-解吸的红外光谱

图 2 是针铁矿及其与硼反应的红外图谱。与无硼对照(1#)相比较, 吸附样(2#)和解吸样(3#)在 $900 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 谱区明显有吸收峰出现, 这表明, 在针铁矿表面上确实有硼结合上去。吸附样与解吸样又有所差别, 在 1413.8 cm^{-1} 处, 其解吸样的峰强度进一步增大, 表明解吸时, 其 BO_3 的不对称振动加强。利用差减法测得硼在针铁矿上硼吸附量和剩余吸附量分别为 104.8 和 93.0 mg kg^{-1} , 相差不大, 即解吸下来的硼量较少。在图 2 的 $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围, 硼解吸样较之其吸附样, 表现出具有更精细的谱峰, 这些谱峰与图 1 中硼砂的图谱相对照可以推断, 硼与针铁矿存在两种反应, 一种以硼氧平面三角形的

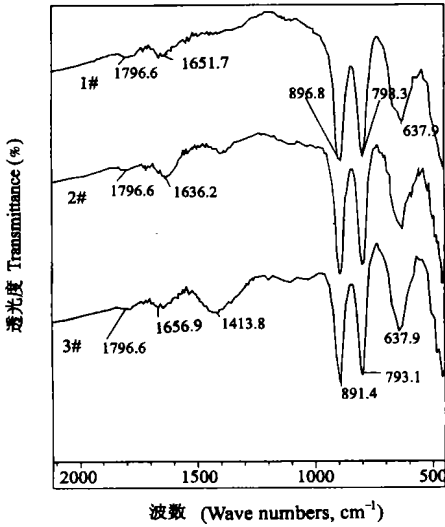


图2 针铁矿(1#)及其硼吸附样(2#), 硼解吸样(3#)的红外光谱图谱

Fig. 2 IR spectra of goethite (1#), goethite adsorbed B (2#) and B desorption(3#) process

结构与之反应,另一种则以硼氧四面体的结构与之反应,后一种结构在硼与针铁矿进一步的反应中比例逐渐加强,表现为解吸过程中,吸附在针铁矿表面的硼可能继续结合而形成类似硼砂结构的物质。

图3是水锰矿及其与硼反应前后的红外图谱,从中可以看出,水锰矿在吸附硼后,其表面结构发生了较大的变化。 $3\ 000\sim\ 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的—OH谱峰区,随硼的吸附而明显减弱,说明水锰矿结构中—OH基的有序排列受到硼酸分子的影响;同时, $1\ 040.7\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 408.0\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 537.4\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收强度明显下降,也表明了硼的吸附使水锰矿的结构性变差。相比较而言,吸附硼以后,在 $1\ 123.5\ \text{cm}^{-1}$ 处,其峰的强度增大,这是硼酸羟基基面内振动加强的结果。一般认为, $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应的是氧化物中的游离羟基,吸附样与对照相比较,此处的峰强度有所降低,而在解吸样中,这种变化更为明显,此处的峰基本上已消失,这说明,硼取代了—OH而被吸附。

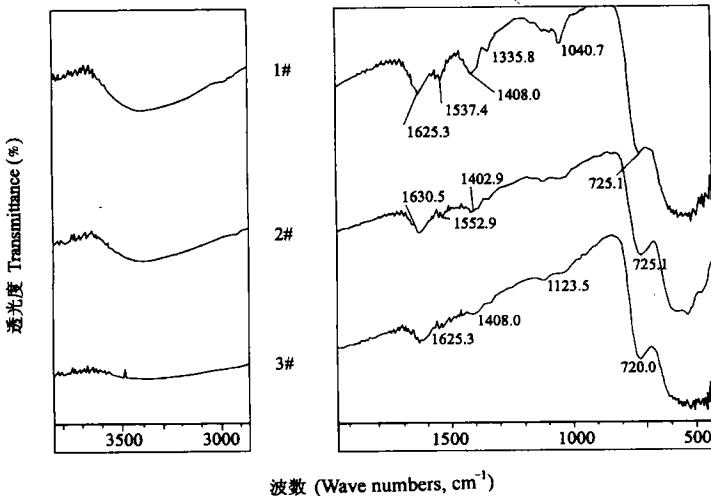


图3 水锰矿(1#)及其硼吸附样(2#), 硼解吸样(3#)的红外光谱图谱

Fig. 3 IR spectra of manganite (1#), manganite adsorbed B (2#) and B desorption (3#) process

图3对应的解吸样与吸附样相比,硼的吸附量减少了近一倍,即由 $49.1\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$ 下降到 $26.0\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$,但从 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 峰的变化看,解吸时硼取代—OH的作用进一步加强,这表明硼在水锰矿上的吸附,非配位取代作用如物理性吸附可能占有一定比例,解吸下来的硼

主要是这些结合力较小的硼, 而与该矿物配位交换的这部分硼不易被解吸, 因为随着温度的增加, 水锰矿对硼的解吸率下降很快, 更详细的论据将在另外的论文中列举。

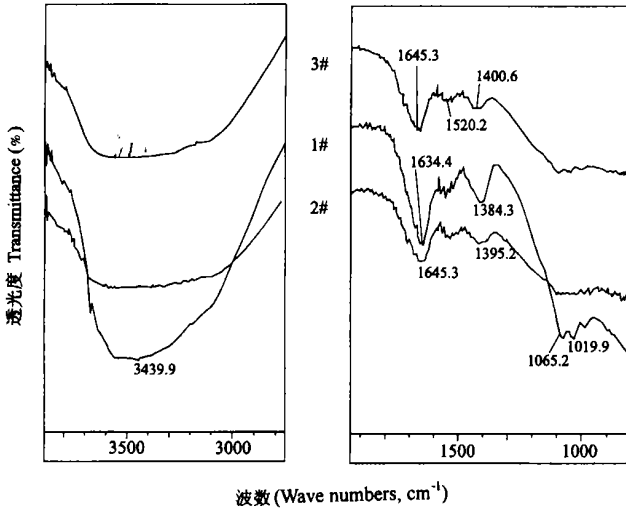


图 4 三羟铝石 (1#) 及其硼吸附样 (2#), 硼解吸样 (3#) 的红外光谱图谱

Fig. 4 IR spectra of hayerite (1#), hayerite adsorbed B (2#) and B desorption (3#) process

图 4 是三羟铝石及其与硼反应的红外光谱, 从中可以看出, 三羟铝石硼吸附与硼解吸样的图谱很相似, 说明在解吸过程中, 仍有大量的硼吸附在矿物表面, 这与实验测定的硼吸附量的数据是相一致的。吸附样中, 硼的吸附量为 164.8 mg kg^{-1} , 解吸样中, 其硼的吸附量为 149.4 mg kg^{-1} 。三羟铝石与其硼处理样相比, 后者在 $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处峰明显变宽, 并且在 1640 cm^{-1} 处峰减弱, 这些都表明, 三羟铝石和水锰矿与硼的反应类似, 吸附硼后结构受到影响。对于硼的吸附引起氢氧化铝图谱变化, 有学者认为, 由于硼的吸附, 铝的极化作用降低, 从而导致氢氧化铝中的基团排列有序化降低^[1]。三羟铝石吸附硼后, 其 1384.3 cm^{-1} (1#) 处峰移动到 1395.2 cm^{-1} (2#), 在硼解吸时进一步移至 1400.6 cm^{-1} (3#), 这表明 BO_3 的不对称伸缩振动对原矿物有一定的影响, 使三羟铝石此处的吸收峰变化, 且随着吸附过程的加深, 此吸收峰钝化并发生蓝移。

吸附硼以后, 水锰矿和三羟铝石在 3400 cm^{-1} 处的羟基峰强度明显降低, 并且, 两者的图谱在 1000 cm^{-1} 和 $1400 \sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ 处有相似之处, 表明硼在水锰矿和三羟铝石这两种水合氧化物上有相似的吸附特性。

图 5 是 Ca 蒙脱及硼与 Ca 蒙脱反应的红外图谱。 Ca 蒙脱吸附硼以后, 在 1500 cm^{-1} 处的峰及 1641.4 cm^{-1} 峰的强度都明显减弱, 并且在解吸样中, 1537.9 cm^{-1} , 1569.0 cm^{-1} , 1439.7 cm^{-1} 和 1393.1 cm^{-1} 处的几个峰基本上消失, 这说明硼的吸附减少了 Ca 蒙脱上裸露基团排列的有序性, 致使对应吸收峰的强度降低。解吸样与吸附样相比, 在以上两个区域的吸收峰强度进一步下降, 并导致上述吸收峰消失。表 1 中硼的剩余吸附量测定值表明, 在解吸过程中, Ca 蒙脱明显地继续吸附硼, 这证明上述变化是由硼在该矿物上的吸附所造成的。解吸样 (3#) 与原矿物 (1#) 比较, 在 844.8 cm^{-1} 和 793.1 cm^{-1} 处吸收峰的强度明显下降, 这是 $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$ 对称伸缩振动的参与, 致使 Ca 蒙脱上游

离-OH的数量减少或其面内弯曲振动受到限制的综合表现。

图5中Ca蒙脱的图谱与图4中三羟铝石的图谱相比较,两种矿物在1400~1440 cm⁻¹和1620~1670 cm⁻¹处的图谱变化有相似之处,硼发生吸附后,吸收峰的强度明显降低,这种变化的相似性可能是存在于Ca蒙脱层间或破损边缘的铝与硼发生了作用。总之,硼的介入对Ca蒙脱的破损边缘有比较大的影响,且随着时间的延长,这种作用更加显著。

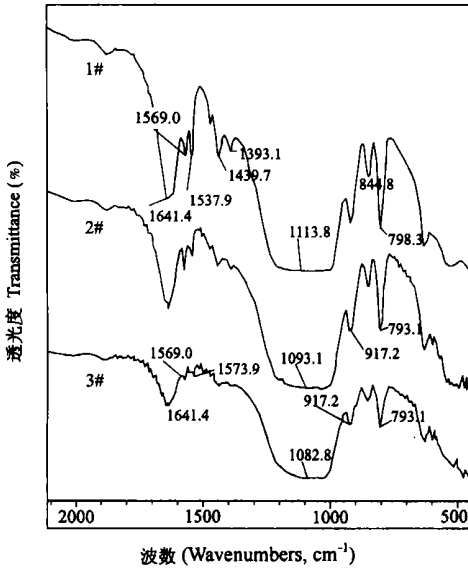


图5 Ca蒙脱(1#)及其硼吸附样(2#),硼解吸样(3#)的红外光谱图谱

Fig. 5 IR spectra of Ca montmorillonite(1#), Ca montmorillonite adsorbed B(2#) and B desorption(3#) process

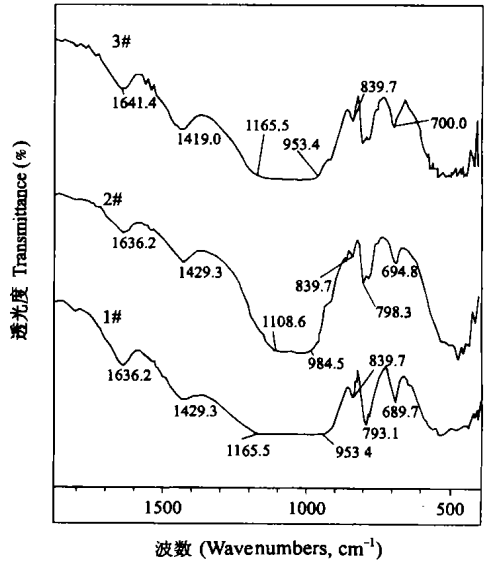


图6 伊利石(1#)及其硼吸附样(2#),硼解吸样(3#)的红外光谱图谱

Fig. 6 IR spectra of illite(1#), illite adsorbed B(2#) and B desorption(3#) process

图6是伊利石及其硼处理样的红外光谱图谱。由图谱可以看出:吸附硼以后,其689.7 cm⁻¹(1#)的峰移动到694.8 cm⁻¹(2#)和700.0 cm⁻¹,这说明BO₃和B(O,OH)₄对伊利石结构的改变,同时其振动频率蓝移,即这种振动与无硼吸附时相比,能量有了提高。伊利石在953.4~1165.5 cm⁻¹谱区较宽,当其吸附了硼后,这一谱区变成了984.5~1108.6 cm⁻¹,减少了88 cm⁻¹,当解吸硼后,这一谱区又得以恢复。这说明伊利石与硼的反应与上述针铁矿、水锰矿、三羟铝石和Ca蒙脱石都不同,其硼解吸的可逆性明显高于这四类矿物,至于表1中伊利石对硼的剩余吸附量较大,有一部分可能是较强的物理吸附所致。

3 结论

从图2~图5可以看出,三种状态下的红外图谱中,解吸样图谱与无硼矿样图谱的偏差比吸附样图谱与无硼矿样图谱的偏差还要大,说明了硼在解吸过程中仍在与矿物发生

反应, 这种现象说明硼在矿物上解吸的确具有滞后性。在 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处硼以一种硼氧平面三角形的结构和在 $1\ 000\sim\ 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 范围以硼氧四面体的结构与针铁矿表面反应, 后一种结构在硼与针铁矿进一步的反应中比例逐渐加强, 表现为在解吸过程中, 吸附在针铁矿表面的硼可能继续反应而形成类似硼砂结构的物质。

根据硼在几种常见矿物上吸附的红外光谱图谱强度变化, 可将常见矿物与硼的作用机制分为三类。针铁矿吸附硼后, 在 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处谱峰有不同程度的增强, 属于矿物表面硼可能进一步聚合的一类; 在水锰矿、三羟铝石和 Ca 蒙脱石上, 此峰却表现出下降, 而 $3\ 000\sim\ 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 的 OH 谱峰, 也随硼的吸附而明显减弱(本文未列出 Ca 蒙脱石此区图谱), 属于矿物结构中 OH 基与硼酸分子作用明显, 其有序排列受到硼酸影响的一类; 伊利石在吸附硼后主要谱区几无变化, 属于与针铁矿、水锰矿、三羟铝石和 Ca 蒙脱石作用机制有别的另一类。

Ca 蒙脱的图谱与三羟铝石的图谱相比较, 两种矿物在 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 620\sim\ 1\ 670\ \text{cm}^{-1}$ 处的图谱变化有相似之处, 可能是存在于 Ca 蒙脱层间或破损边缘的铝与硼发生了作用。水锰矿吸附硼的图谱在 $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 处与三羟铝石吸附硼的图谱有相似之处, 表明硼在水锰矿和三羟铝石这两种水合氧化物上有相似的吸附特性。

参 考 文 献

1. Beyrouy C A, Van Scoyoc G E, Feldkamp J R. Evidence supporting specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1984, 48: 284~ 287
2. Parfitt R L, Smart R St C. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978, 42: 48~ 50
3. Parfitt R L, Atkinson R J, Smart R St C. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1975, 39: 839~ 841
4. Su C M, Suarez D L. Boron sorption and release by allophane. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 69~ 77
5. 周代华, 李学垣, 徐凤琳. Cu^{2+} 在针铁矿表面吸附的红外光谱研究. *华中农业大学学报*, 1996, 15 (2): 153~ 156
6. 朱端卫, 程东升, 耿明建, 等. 氢氧化铝表面硼吸附络合物结构状况的解析. *华中农业大学学报*, 1998, 17(1): 40~ 44
7. Alkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~ 558
8. Paridu K M. Studies on MnO_2 I Chemical composition microstructure and electrochemical characteristics of some synthetic MnO_2 of various crystalline modifications. *Electrochem. Acta*, 1981, 26: 435~ 443
9. Hsu P H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In Dixon J B, Weed S D ed. *Minerals in Soil Environments*. *Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wis.* 1977
10. 熊毅, 陈家坊编著. 土壤胶体(第二册). 北京: 科学出版社, 1985
11. 戴自强. 应用甲亚胺测定土壤和植物中硼的研究. *土壤通报*, 1982, (6): 37~ 41
12. Moenke H W. Silica, the three dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In Farmer V C ed. *The Infrared Spectra of Minerals*. *Mineral Soc. Monogr. 4*. *Mineral Soc.*, London. 1974. 365~ 382
13. Ross S D. Borates. In Farmer V C ed. *The Infrared Spectra of Minerals*. *Mineral. Soc. Monoger. 4*. *Mineral. Soc.*, London. 1974. 205~ 226

INFRARED SPECTRAL CHARACTERISTICS OF REACTION OF BORON WITH SEVERAL MINERALS

Cheng Dongsheng Zhu Duarwei Liu Wuding

(*Department of Resources, Environment and Agrochemistry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070*)

Summary

IR spectral characteristics of several minerals after boron adsorption or desorption showed that, compared to the minerals themselves, spectra of boron desorbed from the minerals were similar to those of boron adsorbed, therefore, hysteresis of boron desorption was significant for most of the experimental minerals. Spectra of Ca-montmorillite and bayerite at $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 600\sim\ 1\ 670\ \text{cm}^{-1}$ were alike, which showed that aluminum located at broken edge of Ca-montmorillite would react with boron. Spectra of manganite were similar to bayerite at $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ and $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$, and this showed that characters of boron adsorption for these two hydroxides were alike. The infrared spectra showed at $1\ 400\sim\ 1\ 440\ \text{cm}^{-1}$ after goethite absorbing boron peaks were enhanced, especially, at $1\ 000\sim\ 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$, the absorption peak of tetrahedral boron when boron desorption from goethite significantly occurred. From these we can reason out that boron adsorbed on the mineral may polymerize itself and this process would produce boron polymer in the mineral surface, for example, like borax.

Key words Boron, Adsorption-desorption, Infrared spectra, Minerals