

简报

巩县风化煤黄腐酸及其配合物的 傅里叶变换红外光谱研究

盛芬玲 杨育晖 刘世芳 陶祖贻

(兰州大学现代物理系和测试中心, 兰州 730000)

陆长青

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

根据红外光谱的二阶导数谱理论,测定了巩县风化煤黄腐酸的傅里叶变换红外光谱,提高了表观分辨率;测定了在不同 pH 值下制备的黄腐酸与 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 UO_2^{2+} 等配合物的红外光谱;讨论了腐殖酸与某些金属的成键性质。

关键词 风化煤黄腐酸 傅里叶变换红外光谱 金属配合物

红外光谱是表征腐殖酸组成和结构最常用的方法之一^[1]。80年代初,我国学者^[2]曾用红外光谱等方法仔细研究了巩县风化煤黄腐酸的组成及结构。但是,所得的红外光谱都只显示了少数几个分辨率低的宽峰。1981年, Kauppinen^[3,4]等提出了红外光谱的二阶导数谱理论,以提高光谱重叠峰的分辨率。

腐殖酸与金属离子的配位作用是决定放射性核素在地质介质中迁移的主要因素之一^[5]。文献[6,7]曾用离子交换法测定巩县风化煤黄腐酸与铀酰离子、稀土元素的配合物稳定常数,但没有研究黄腐酸与金属的成键性质。本文旨在测定在105℃受热后以及中和到不同 pH 值的巩县风化煤黄腐酸的傅里叶变换二阶导数红外光谱(FT-IR);测定在不同 pH 值下制得的该黄腐酸的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 UO_2^{2+} 的配合物的红外光谱,研究其成键性质。

1 实验部分

河南化学研究所提供的巩县风化煤黄腐酸粗品经离子交换法纯化,得灰分为0.75%的纯品。将此纯品在105℃加热2h后,放在 P_2O_5 干燥器中备用(样品1)。另取两份纯品溶于去离子水中,加 NaOH 溶液分别中和到 pH=5.41及8.97,冷冻干燥除去水分,最后在105℃加热2h,移

* 核工业总公司及中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室资助项目

收稿日期:1994-02-02 收到修改稿日期:1994-09-01

到 P_2O_5 干燥器内备用, 分别为样品2和3。

将50mg 黄腐酸纯品溶解在50ml 去离子水中, 然后滴加0.02mol/l 的 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 UO_2^{2+} 的硝酸盐或氯化物溶液, 调节 pH 值到5.41及8.97。待沉淀完全后, 离心分离, 用去离子水洗去 Cl^- 或 NO_3^- 。最后, 将沉淀冷冻干燥, 并转入 P_2O_5 干燥器内备用。

各待测样品均以1:200的比例与 KBr 混合, 在玛瑙研钵中充分磨细、混匀后, 转入压片机压片。

FT-IR 谱图用 Nicolet 170SX 谱仪记录; 硅碳棒光源; CeI 分束器及 TGS 检测器; 1000次扫描, 以提高信噪比, 分辨率为 $4cm^{-1}$ 。二阶导数谱及谱参数分别由 DR₂ 和 PPK 程序得到。在室温下测谱。

2 结果和讨论

2.1 黄腐酸的红外光谱

为赶去被测样品水分和得到更多的光谱信息, 按照文献[8]的建议进行加热。文献[8]的大量红外光谱实验也已证明, 在105℃加热, 腐殖酸不会引起严重变化。

样品1、2和3在 $1930-1030cm^{-1}$ 范围内的 FT-IR 红外光谱示于图1(曲线1)。图1的红外光谱图与文献[2]的谱图一致, 只显示出少数几个分辨率低的宽峰, 各峰均已作了归属^[1,2]。而图1曲线2所示的样品1、2、3在 $1930-1030cm^{-1}$ 范围内的二阶导数谱的峰比原始红外光谱多得多, 且峰宽比原始红外光谱窄得多。

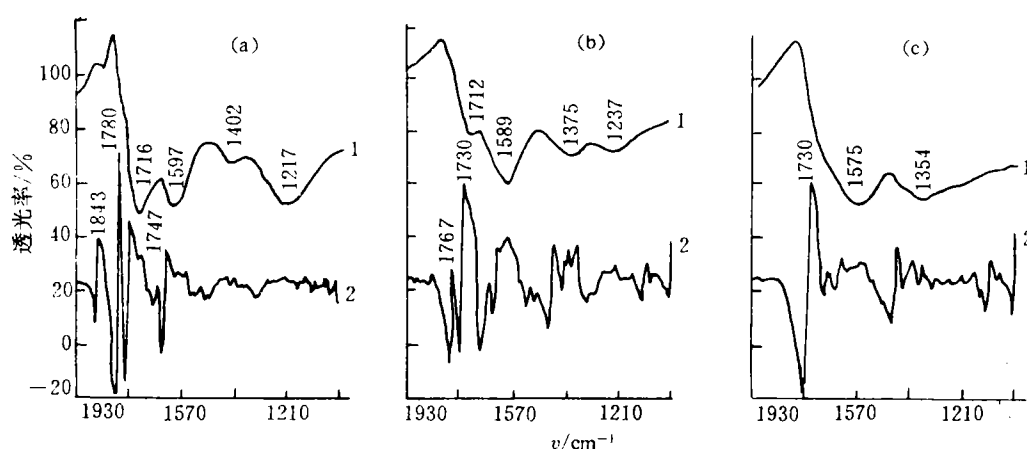


图1 巩县风化煤黄腐酸的红外光谱及二阶导数谱图

(a)——样品1; (b)——样品2; (c)——样品3。

1——红外光谱图; 2——二阶导数谱图。

从图1的原始红外光谱图可见, 样品1的 $1716cm^{-1}$ 峰, 归属于 $-COOH$ 中 $C=O$ 的伸缩振动; 在样品2时, 峰位移到 $1712cm^{-1}$, 且峰面积大为减少; 在样品3时, 该峰已不复存在。这表明, $-COOH$ 中的 H^+ 已全部被中和而生成 $-COO^-$ 了。相反, 样品1的位于 1597 、 $1402cm^{-1}$ 处的

的 Δ 值,从而表明,这四种金属在 $\text{pH}=5.41$ 及 8.97 条件下,均可能形成双齿螯合物。相反, UO_2^{2+} 的 Δ 值在 $\text{pH}=5.41$ 时小于钠盐的 Δ 值,在 $\text{pH}=8.97$ 时大于钠盐的 Δ 值。这表明铀酰离子在弱酸性溶液中可能形成双齿螯合物,在弱碱性溶液中可能形成单齿配合物。这一结论与 Koglin^[14] 等的结果是一致的。

3 结 论

(1) 用二阶导数法可以使原始红外光谱的重叠组份有效分开,从而可以得到比原始红外光谱更多的组份及结构信息。本文由此测得了巩县风化煤黄腐酸加热后生成的邻苯二甲酸酐结构片断和水杨酸型内酯结构片断。

(2) 根据红外光谱的 $\nu_{\text{as}} [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$ 、 $\nu_s [\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}]^-$ 得知,巩县风化煤黄腐酸与 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等可能生成双齿螯合物,而与 UO_2^{2+} 则在不同的酸度条件下,可能分别生成双齿螯合物及单齿配合物。

参 考 文 献

- 1 MacCarty P, Rice JA. Humic Substances in Soil, Sediment and Water, Geochemistry, Isolation and Characterization. Aiken GR, Mcknight DM, Wershaw RJ, et al. eds. New York: John Wiley & Sons, 1985. 527.
- 2 张德和. 风化煤黄腐酸的结构表征. 化学学报, 1981, 39: 401.
- 3 Gerasimowicy WV, Byier DM, Susi H. Resolution-Enhanced FT-IR Spectra of Soil Constituents: Humic Acid. Appl Spectrosc, 1986, 40: 504.
- 4 Byler DM, Gerasimowicy WV, Schnitzer M. FT-IR Spectra of Soil Constituents: Fulvic Acid and Fulvic Acid Complexes With Ferric Ions. Appl Spectrosc, 1987, 41: 1428.
- 5 陶祖贻, 陆长青. 核素迁移与腐植酸. 核化学与放射化学, 1992, 14(2): 120.
- 6 高焕新, 梁新福, 辛文达, 等. 离子交换法测定稀土元素与巩县风化煤黄腐酸的络合稳定常数. 核化学与放射化学, 1993, 15(3): 139.
- 7 杜金洲, 陶祖贻, 陆长青. 离子交换法测定双氧铀与巩县风化煤黄腐酸络合物的稳定常数. 核化学与放射化学, 1994, 16(1): 38.
- 8 李淑婕, 郑平. 用红外光谱研究腐植酸的受热过程. 燃料化学学报, 1988, 16: 377.
- 9 Bellamy LC. The Infrared Spectra of Complex Molecules. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1975. 13—16; 183—202.
- 10 Maddams WF, Mead WL. The Measurement of Derivative i. r. Spectra——I. Background Studies. Spectrochimica Acta. 1982, 38A: 437.
- 11 Hawkes S, Maddams WF, Mead WL, et al. The Measurement of Derivative i. r. Spectra——II. Experimental Measurements. Spectrochimica Acta. 1982, 38A: 445.
- 12 Waddams WF, Southom MJ. The Measurement of Derivative i. r. Spectra——III. The Effect of Band Width and Band Shape on Resolution Enhancement by Derivative Spectroscopy. Spectrochimica Acta. 1982, 38A: 459.
- 13 盛芬玲, 梁惠源, 于长英, 等. 螯合树脂 D751 和弱酸性树脂 112X₁ 的碱土、稀土和过渡金属树脂盐的研究. 核化学与放射化学, 1991, 13(2): 82.

- 14 Koglin E, Schenk HJ, Schwochau K. Spectroscopic Studies on the Binding of Uranium by Brown Coal. Appl Spec, 1978, 32: 486.

FT-IR SPECTROSCOPIC STUDIES OF FULVIC ACID FROM WEATHERED COAL AND ITS COMPLEXES

SHENG FENGLING YANG YUHUI LIU SHIFANG TAO ZUYI

(Department of Modern Physics, Centre of Analysis and Testing, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

LU CHANGQING

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

ABSTRACT

FT-IR spectrum of fulvic acid from weathered coal of Gong-Xian is determined using second derivative spectroscopy and the spectroscopic resolution is enhanced. Moreover, FT-IR spectra of the complexes of fulvic acid with Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and UO_2^{2+} under different pH are determined and the nature of the coordination of these complexes is discussed.

Key words Fulvic acid from weathered coal FT-IR Metal complex

核放信息

核放信息3

在1994年美国核学会年会上,几位专家对建造快堆并用于铀系元素嬗变进行了经济性分析。结论是,如果将液态金属快堆用于铀系元素嬗变,由于高放固化块所含铀系元素大大减少,因此发热量相应减少,从而可使高放废物处置库容量增大4倍。这相当于每嬗变1吨废燃料中分离出来的铀系元素可省掉63000吨需要处置的高放废物。这些专家说,假定美国在2010年建成第一个高放废物处置库,如果不进行铀系元素的分离嬗变,那么到2029年就需建第二个库,以后每十年需再建一个新库。如果对乏燃料进行后处理并对铀系元素进行分离嬗变,则第一个库于2010年投入使用后,到2059年才需建第二个库。(Delene JG, Fuller LL, Hudson CR. ANS Trans., 1994, 70: 87)

中国原子能科学研究院

汪德熙 供稿