

# 用红外光谱法研究土壤粘土矿物时的样品制备方法

陆长青

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本文详细介绍了用红外光谱法研究土壤粘粒时的样品制备方法。介绍了5种常用的方法,即溴化钾——样品压片法、油糊法、定向膜片——偏振红外光谱法、重水氘代标记法和示差红外光谱法。

红外光谱法在土壤学的各个分支学科几乎都有所应用<sup>[1-3,5,6,9]</sup>。但若操作不慎或样品制备不当,往往不能获得满意结果。本文介绍有关红外光谱法用于研究土壤和粘土矿物的方法。

## 一、样品和试剂准备

(一)样品 将供试土壤的粘粒或粘土矿物,用玛瑙研钵磨至细度小于红外线工作的波长(即 $< 2$ 微米),以减少试样的散射和增进其透射光强。供试粘粒一般以除去有机质和游离铁、铝,并经钾饱和者为佳。试样应至盛有 $P_2O_5$ 的干燥器中放置一周以上以备用。

(二)试剂 因方法不同分别选用下列不同试剂。

(1) 溴化钾(光谱纯)。将全域( $5000-300cm^{-1}$ )内仅有水分 $3440$ 和 $1630cm^{-1}$ 弱吸收带的溴化钾(光谱纯),在玛瑙研钵内磨至200目左右,在 $140^\circ C$ 下烘4小时后置于有塞瓶中,并保存在盛有 $P_2O_5$ 的干燥器中备用。

(2) 氯化银(分析纯)。避光保存在盛有 $P_2O_5$ 干燥器中。

(3) 全氟醚油(氟煤油)或液体石蜡(分析纯)。

(4) 无水乙醇或异丙醇(分析纯)。

(5) 重水( $D_2O$ )纯度 $> 99.8\%$ 、核磁共振试剂。

## 二、仪器和设备

1. 自记双光束中红外光栅分光光度计及其偏振器等附件。
2. 溴化钾成型器、真空泵和10吨手压机。
3. 真空干燥箱或简易真空干燥器(由红外灯、真空泵和真空干燥器组装而成,用调整灯距的方法控制温度)。
4. 体积为20—25毫升的压力水解器(高压釜)数套。
5. 玛瑙研钵或玛瑙罐振动磨(不锈钢质不适用)。

### 三、方 法

#### (一) 溴化钾—样品錠片法

一张理想的粘土矿物红外吸收光谱图,其特征振动吸收带的吸光度(E)应在 $>0.2-1.3$  (透光率 $<35-5\%$ )范围内。由于红外对粘土矿物硅氧键的检测灵敏度一般较羟基为高,故常通过控制样品浓度的方法,对高频区( $>2500\text{cm}^{-1}$ )和低频区( $<2500-200\text{cm}^{-1}$ )进行分段测量<sup>[1]</sup>。表征高频区羟基时,一般取 $1.5-2$ 毫克样品 ( $1-1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ),高频区取样量还随粘土矿物组成而异,以蒙脱石、伊利石和云母类矿物为主的样品,取样量应适当多一些;以高岭石为主的粘粒取样量则宜少。研究低频区硅氧键特征频率时,取样量一般在 $0.4-0.5$ 毫克之间( $0.3 \pm \text{mg}/\text{cm}^2$ )。将样品与 $200$ 毫克溴化钾共置玛瑙研钵中,在红外灯下混合,研磨 $4-5$ 分钟,或置于玛瑙罐振动磨中振动 $2$ 分钟,以减少样品和溴化钾的吸湿机会。然后,均匀平铺于溴化钾成型模具中,在减压真空条件下,加压至 $8$ 吨/每平方米,并保持 $5$ 分钟;然后先解除真空,后解除压力,以防止真空泵油、气的污染。脱模后即得直径 $13$ 毫米、厚约 $1$ 毫米透亮的溴化钾—样品錠剂片。

以同法压制纯溴化钾片两片,供调整仪器和参比用。

在红外分光光度计的样品光路和参比光路上均装上纯溴化钾片,调节仪器工作起始波长处的透光百分率至 $100\%$ ;然后把样品光路上的纯溴化钾片用溴化钾—样品錠片换下,在室温下慢速扫描溴化钾—样品錠片,即得到样品的红外吸收光谱图。

记录室温谱图后,将溴化钾—样品錠片在 $105^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ ……(藉助于烘箱或其它方法如 $60^\circ\text{C}$ 或 $100^\circ\text{C}$ 真空干燥箱)干燥 $12$ 小时。再将此经干燥处理后的样品片立即置于溴化钾成型器中,重新压至透亮后测量。至此,即可获得样品除去吸湿水的红外光谱<sup>[1,2]</sup>。

用同法获得的经不同温度热处理片剂,可供研究粘土矿物结晶水、脱羟作用以及晶格演变的规律用<sup>[1,2]</sup>。

#### (二) 油糊法

有些粘土矿物极易吸湿,以致影响其羟基特征带的呈现。油糊法可防止土壤粘土矿物在制片和测量过程中吸收空气中的水分。常用油剂有液体石蜡和全氟醚油,前者有效工作区为 $4000-3000\text{cm}^{-1}$ ,后者为 $4000-1370\text{cm}^{-1}$ 。其操作步骤如下:取经预定温度下干燥的样品 $5-10$ 毫克,置于玛瑙研钵中,立即加全氟醚油或液体石蜡 $0.2-0.3$ 毫升,将样品全部覆盖。研磨呈糊状后,吸 $1-2$ 滴于KRS-5(溴碘化铯)或溴化钾窗片上,并涂成油膜或压上另一片同质窗片使成油膜。以同质窗片为参比,在油剂有效红外工作区内测量样品羟基的红外吸收光谱。若以装有仅为油剂的厚度可变池为参比,调节厚度可变池的厚度使恰好抵消供试样品中的油剂吸收峰,即可获得样品在全域的示差红外光谱。

#### (三) 定向膜片—偏振红外光谱法

若需研究粘土矿物羟基在晶格中排列有序度时,可用偏振红外光谱法测量羟基在晶面排列取向的夹角。为此需制备粘土矿物定向排列的膜片。步骤如下:

(1) 选择载片通常选耐水的氯化银、KRS-5或KBr的錠片为载片。选用氯化银作载片时,将氯化银细粒在使用前压制成厚度为 $1$ 毫米左右的透明片备用。

(2) 制片 取 $5$ 毫克左右 $<2$ 微米的粘粒,置于玛瑙研钵中,加无水乙醇或异丙醇 $0.3-0.5$ 毫升研磨呈悬浮液,吸取 $3-5$ 滴于直径 $13$ 毫米的载片上 ( $1-1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ),静置沉降、干燥,

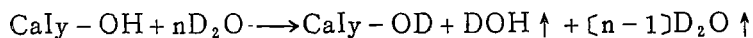
再置于 $>80^{\circ}\text{C}$ 烘箱中除去溶剂和吸湿水,然后再于KBr成型器压成透明片供用。

(3) 测量 在红外光谱仪上安装上偏振器,以同质窗片为参比,改变偏振器角度,分别扫描 $0-90^{\circ}$ 度的偏振红外吸收光谱图。

(4) 判别 当入射光与原子团的振动频率和方向一致时,对相应频率光的吸收最大;方向不一致时则吸收降低。故层状硅酸盐各偏振角度的红外光谱图中,羟基伸缩振动带透甚百分率最小的偏振角,即为该羟基与硅氧层面排列取向的夹角,如 $0^{\circ}$ 的E值最大的是与硅氧层面呈垂直排列;若 $90^{\circ}$ 时E值最大即为平行排列;如吸光度均无变化,则表示该羟基呈无序排列,或表示制片不当。在研究化学反应时,与原样的图谱相比较,如吸收带频率和偏振角均有变化,表示该基团即为参与反应的基团。

#### (四)重水氘代标记法

取0.5克在盛有 $\text{P}_2\text{O}_5$ 干燥器中干燥的样品,置于压力水解器中,加99.8% $\text{D}_2\text{O}$ 重水4毫升后密封。全标记时,在 $200^{\circ}\text{C}$ 烘箱中放置10天<sup>[1]</sup>,然后冷却至室温,打开不锈钢外罐,取出聚四氟乙烯反应罐,移入盛有 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的干燥器中干燥。重水氘代的土壤粘粒和粘土矿物用溴化钾片剂法或全氟醚油糊法测量氘代粘粒的红外光谱。本法可用于研究在室温- $<200^{\circ}\text{C}$ 区段间粘土矿物羟基的质子交换动力性质<sup>[1,4,5]</sup>;



含水氧化物均用重水溶液制备<sup>[7]</sup>。也可以将新合成但尚未干燥的一般含水氧化物,在室温下用重水多次交替干、湿法进行部分标记。土壤粘粒可在 $\text{AgCl}$ 片用交替干、湿法进行部分标记。

观察氘代样品的红外光谱中新出现的吸收峰带,其中心频率即为氘代羟基 $\nu_{\text{OD}}$ 的振动频率,在其波数1.35乘积附近(未氘代的原样品图谱)的吸收带,即为相应被标记羟基 $\nu_{\text{OH}}$ 的振动。计算出相应羟基的频率( $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ )和吸光度比值( $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ )。同一种羟基的 $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ 比值为—常数:层状硅酸盐的羟基为1.35-1.36;含水氧化物为1.34。 $E_{\text{OH}}/E_{\text{OD}}$ 比值与粘土矿物的有序度和细度有关,是羟基质子活度的一种表征<sup>[1,4,5]</sup>。粘土矿物羟基的表现活度( $\alpha$ )为:

$$\alpha_{\text{Clay-OH}}^{\text{H}^+} = \frac{E_{\text{OD}}}{E_{\text{OD}} + E_{\text{OH}}}$$

式中 $E_{\text{OD}}$ 为 $\nu_{\text{OD}}$ 的吸光度; $E_{\text{OH}}$ 为氘代后残余 $\nu_{\text{OH}}$ 的吸光度。

在研究化学反应时,可把氘代的含水氧化物或粘土矿物制成 $\text{D}_2\text{O}$ 悬液,滴于氧化银等耐水窗片上<sup>[7]</sup>将制成的若干膜片,分别滴加不同浓度的反应物的重水溶液或有机溶剂溶液,在红外灯下干燥或真空干燥后,测量反应产物的图谱,然后观察氘代样品 $\nu_{\text{OD}}$ 振动频率和反应物反应基团的特征振动频率的差异。

#### (五)示差红外光谱法

研究粘土矿物羟基的某些化学反应时,通常用示差红外光谱法。此法要精确抵消主要物相是麻烦的,往往借助模形溴化钾锭片来实现<sup>[8]</sup>。然而,压制透明的粘土矿物—KBr楔形片的成功率较低。我们采用下列方法制备参比片,较易抵消粘土矿物Si-O键的吸收带。

(1) 样品片 准确称取供试样品和KBr,按KBr—样品锭剂法制备样品片。

(2) 参比片制备 称取与样品含量略低的粘土矿物原样,和准确称取200毫克溴化钾,取二分之一溴化钾与全部原样混合研磨,剩余的溴化钾单独研磨。把混合研磨样全部移入溴化钾成型器的压片模具中,并使混合样铺成一斜面,再把单独研磨的溴化钾填入下切斜面,然后用宽13毫米平口不锈钢片插入粉末堆积的平均高度处,把压模旋转一周使粉末面平整,最

后组装成型器，在减压条件下压片，制成浓度可以通过改变压片角度控制的示差红外参比片。

(3) 测量 用两片纯溴化钾先调整调整仪器。然后在仪器相应窗口换上前述的样品片和参比片。在扫描测量过程中，转动参比片架的方位，直至粘土矿物硅氧键吸收带(如1020—1040  $\text{cm}^{-1}$  等附近)扫描为一直线，无吸收时停止。届时扫描全域的图谱即为样品的示差红外光谱。

(4) 判别 在比较供试样品、原样和反应物等的红外图谱时，注意观察示差红外图谱中在原样羟基吸收带处的频率和吸收带强度的变化，以及新出现的吸收带。此外，有些示差红外在原样品羟基吸收带处出现吸收谷，此系羟基与反应物作用羟基吸收峰降低的表征，过度消光后出现负值的结果。若新呈现的吸收峰频率与原样和反应物都不同，则与层间吸附反应物的羟基及其配位水有关<sup>[9,10]</sup>。吸收带频率的改变，则与反应物结合的化学键能改变有关。一般化合价数增加，振频升高；反之，化学价减少，配位数增加，振频降低。

#### 四、注意事项

1. 凡与供试样品接触过的试剂，均应作图谱备考。在制备样品和制片过程中严防杂质混入和污染模具。

2. 为防止二氧化碳吸收峰(2340和668 $\text{cm}^{-1}$ )的干扰，土壤粘粒压片务必在减压条件下进行。粘土矿物样品应密闭保存，勿长期暴露于空气中，以免与大气中的氨反应，从而在3270和1430 $\text{cm}^{-1}$ 附近产生铵离子吸收。锭剂片以压成整片透亮，无云雾状斑为佳。

3. 含蒙石的样品极易吸湿，故实验室内温度以低于50—60%为宜。

4. 仪器狭缝和增益应配合使用。狭缝选择不宜过小，增益不宜过高，以不出现燥声峰、灵敏度又较高为宜。在一般情况下，与其提高仪器的增益，还不如通过增加样品的浓度以提高鉴别的灵敏度。

5. 在定量研究和比较研究中，仪器的工作状态应保持一致；样品亦应用百万分之一天秤称取，求出标样特征带吸光度与粘土矿物含量的关系。

6. 译谱可参阅“土壤粘粒的红外光谱”一文(刊登在本刊1986年第2期，94—100页)及其有关参考文献。

#### 参 考 文 献

- [1] Van der Marel, H. M., et al., Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier New York, 1976.
- [2] 法默, V. C., (应齐浦等译), 矿物的红外光谱, 科学出版社, 1982.
- [3] Farmer, V. C., Soil Sci., 112: 62-68, 1972.
- [4] Wada, K., Clay Minerals, 7: 51-61, 1967.
- [5] 陆长青、廖海秋, 热带亚热带土壤高岭石羟基的活度, 土壤, 18:219, 1986.
- [6] 陆长青, 土壤粘粒的红外光谱, 土壤, 18:94-100, 1986.
- [7] Lumsdon, D. G., et al., Soil Sci 35: 381-386, 1984.
- [8] McCormack, H., et al., Nature, 207: 474-476, 1965.
- [9] Weismiller, R. A., et al., Proc, Soil Sci, Soc. Am 31: 459-463, 1967,
- [10] Ahlrichs, J. L., Clay and Clay Mineral 16: 63-71, 1968,