

硼酸共沉淀法合成含硼氧化铁的结构状况解析

阎 华, 吴传兵, 刘慧红, 林 淦

(襄樊学院化学与生物科学系, 湖北襄樊 441053)

摘 要: 在水合法制备针铁矿过程中添加 HBO_3 , 对合成的样品作红外光谱和比表面积分析。结果表明, 共沉淀法合成的样品在 1343 cm^{-1} 处有特征吸收峰, 说明在针铁矿形成过程中, 如果有 H_3BO_3 参与, 则形成的氧化铁中存在 Fe-O-B 键结构, 可能在氧化铁内部有一种新硼铁化合物生成。比表面积测定表明, 含 B 氧化铁比表面积增加 4 倍以上, 反映了氧化铁与 H_3BO_3 并非机械混合物, 其表面性质因为 Fe 与 B 反应而发生改变, B 阻止氧化铁向高聚合态转变。

关键词: 共沉淀法; 氧化铁; 硼; 红外光谱

中图分类号: S153.3

硼 (B) 是植物必需微量营养元素, 研究其在土壤中尤其是黏土矿物上的吸附-解吸是研究 B 在土壤中有有效性的重点之一。B 在针铁矿上的吸附是放热反应^[1], 一些学者在研究 B 在土壤中有有效性的过程中, 发现外源 B 或 P 等阴离子进入土壤后, 会改变土壤胶体的表面性质, 包括表面正电荷量减少、负电荷增加、体系的 pH 上升、电荷零点下降等等^[2-5], 土壤吸附-解吸 P 的能力也与 Fe 含量有关^[6]。但是直接研究 B 在黏土矿物或氢氧化物表面的结合状况的报道很少。朱端卫等^[7] 用红外光谱和二次离子质谱研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面 B 吸附络合物结构状况, 发现使用 $0.04\text{ mol/L H}_3\text{BO}_3$ 按照 Al 与 B 摩尔比等于 10:1 比例处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体, 所得到的含 B 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中, 具有 Al-O-B 结构, 并且 B 在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面高度密集, 成聚硼酸状的吸附络合物。针对土壤中另一重要矿物针铁矿, 本文初步研究了在 Fe 与 B 摩尔比等于 100:1, 采用硼酸共沉淀法所合成含 B 针铁矿的表面结构状况, 并且分析了这种结构下针铁矿比表面积的变化及可能机制。

1 材料与方法

1.1 针铁矿及含 B 氧化铁的合成处理

针铁矿合成^[8]: 将 $50\text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 825 ml 去离子水, 在剧烈搅拌下, 以每分钟 5 ml 的速度向溶液滴加 2.5 mol/L KOH , 直至悬液 pH 达到 11.9, 盛于烧杯中, 在 60°C 的恒温箱中老化 48 h, 并不时搅拌, 老化后用去离子水洗净。

含 B 氧化铁合成: 使用共沉淀法, 将 $50\text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $0.119\text{ g H}_3\text{BO}_3$ (Fe 与 B 摩尔比为 1:0.01) 共溶于 825 ml 去离子水, 在剧烈搅拌下, 以每分钟 5 ml 的速度向溶液滴加 2.5 mol/L KOH , 直至悬液 pH 达到 11.9, 盛于烧杯中, 在 60°C 的恒温箱中老化 48 h, 并不时搅拌, 样品老化后用 $100\text{ ml } 950\text{ ml/L}$ 乙醇洗净, 抽滤, 并收集滤液待测。

以上样品风干后置于硅胶干燥剂上, 在室温存放数周以进一步除去固体表面游离水, 对干燥样品进行红外光谱和比表面积测定。

1.2 固体样品的红外光谱及二次离子质谱绘制条件

合成的含 B 氧化铁、针铁矿及硼酸的红外光谱分析仪器条件为: 德国 BRUKER 公司生产的 EQUINOX 55 红外分光光度计, 扫描分辨率 4 cm^{-1} ; 样品采用 KBr 压片法, 制片压力为 12.7 MPa 。

比表面积测定: 样品过 60 目筛后, 采用乙二醇乙醚吸附法。

2 结果与讨论

2.1 合成的含 B 氧化铁固体中 B 与 Fe 的比例

用甲亚胺法测定共沉淀法滤液中 B 浓度。根据浓度与滤液总体积得出含 B 氧化铁中 B 含量如表 1 所示。结果表明, 用 100:1 摩尔量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 进行反应后, 全部的 Fe 和 95% 的 B 都留在了生成的固体物质中, 即所得含 B 氧化铁的 Fe:B 比约为 100:0.95。

基金项目: 湖北省教育厅青年资助项目 (2004Q001) 资助。

作者简介: 阎华 (1978—), 男, 湖北宜昌人, 讲师, 主要从事植物营养元素的土壤化学研究。E-mail: yanhua7816@163.com

表 1 含 B 氧化铁的 B 含量

Table 1 Boron content in ferric oxide

反应物质	反应前 Fe 和 B 物质的量 (mol)	滤液中物质的量 (mol)	氧化物中物质的量 (mol)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.192	-	0.193
H_3BO_3	0.00192	0.0001	0.00182

2.2 样品的红外光谱解析

图 1 是 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和含 B 氧化铁的红外吸收光谱图, 图 2 是 H_3BO_3 的红外吸收光谱图。图谱中 $3500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 都表现为羟基 ($-\text{OH}$) 振动峰, 图 1 中表现出双峰是因为游离羟基和水合羟基能量上有微小差别, 对无机氧化物和氢氧化物而言, 游离羟基红外光谱的振动频率略高于水合羟基^[9]。本研究中, 含 B 的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 在该段的谱峰变窄, 并且明显向低波数方向位移, 可能预示着硼酸分子与 $\text{FeO}(\text{OH})$ 上的游离羟基发生反应, 生成了 Fe-O-B 的桥式结构:

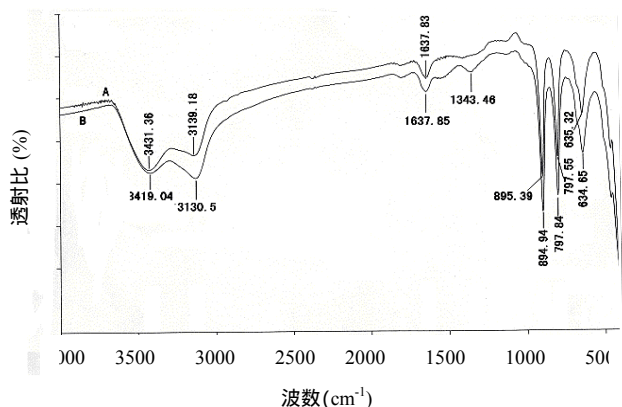
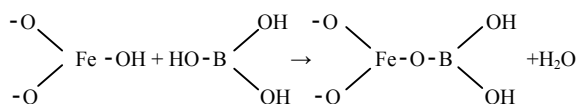


图 1 针铁矿(A) 和含 B 氧化铁 (B) 的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of goethite (A), boron containing goethite (B)

图 2 H_3BO_3 的红外吸收光谱中, 1480 cm^{-1} 和 1198.83 cm^{-1} 处有两个吸收峰, 这两个峰是硼酸分子所固有的, 它是 B-O 键伸缩振动的表现。从图 1 中可以看出, 含 B 氧化铁与 $\text{FeO}(\text{OH})$ 的谱峰差别主要表现在含 B 氧化铁在 1343.46 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰, 这说明 $\text{FeO}(\text{OH})$ 中的确有 B 存在, 但是含 B 氧化铁中的 B-O 键不象硼酸分子中那样单一, 其振动受到 Fe 和其他基团干扰, 这也证明了上述 Fe-O-B 结构的存

在。

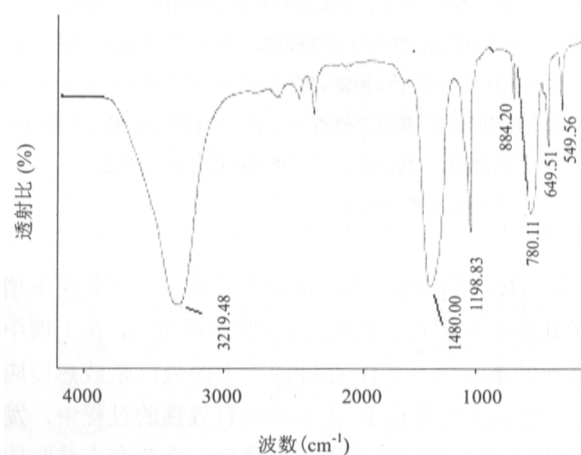


图 2 H_3BO_3 的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of H_3BO_3

在氧化物中的 B 除了与 $\text{FeO}(\text{OH})$ 中的 Fe 形成 Fe-O-B 结构外, 还能与其他 H_3BO_3 分子进一步形成聚硼酸, 其中心 B 原子在结构上存在空轨道而显示出缺电子的中心作用, 与水或其他多电子物质结合, 这种结构可以通过在红外光谱中 $900 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 的谱峰变化判断^[10]。图 1 含 B $\text{FeO}(\text{OH})$ 红外吸收光谱图中 $900 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 范围内未见明显与图 2 不同的特征, 说明含 B 的 $\text{FeO}(\text{OH})$ 表面并没有形成硼酸的多聚体。这可能是因为共沉淀法能够促进大部分 B 以 Fe-O-B 键与 Fe 结合, 而不是简单聚合在 $\text{FeO}(\text{OH})$ 表面。也可能是因为本研究中采用的 Fe 与 B 摩尔比只有 100:1, 因此 B 都参与到键中, 能在 $\text{FeO}(\text{OH})$ 表面进一步聚合的 B 很少。 $\text{FeO}(\text{OH})$ 表面能否形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面一样的 B 吸附络合物^[7], 有待于进一步实验验证。

2.3 样品比表面积测定

采用共沉淀法合成的含 B 样品比表面积 $426 \text{ m}^2/\text{g}$, 不加 B 直接合成的样品比表面积是 $98 \text{ m}^2/\text{g}$, 前者是后者的 4.3 倍, 这说明 B 与 Fe 结合能阻止针铁矿团聚。如图 3 所示, 新合成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是二聚六元环结构, 六元环的每个顶点是一个铝氧八面体中的 Al 原子, Al 与 $-\text{OH}$ 配位连接。当在没有 B 等其他阴离子的氢氧化

物环境中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 将聚合成高度有序的多聚结构。但是当二聚六元环表面的聚合反应位点被其他阴离子基团如硼酸所占据时, 就能阻止或减缓聚合反应的速度, 从而能保持 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在一个无序的低聚合态^[11]。类似反应极有可能也存在于针铁矿的聚合过程中, 所以未添加 B 所合成的针铁矿聚合度远高于含 B 的氧化铁, 导致其比表面积急剧下降。这种现象的详细机制有待于进一步深入研究。

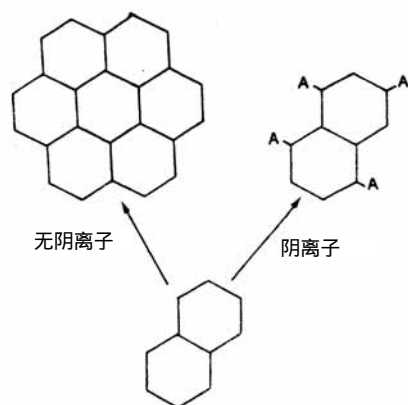


图3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 聚合的两种可能途径

Fig. 3 Two possible pathways for polymerization of $\text{Al}(\text{OH})_3$

3 结论

(1) 硼酸共沉淀法合成的氧化铁的红外吸收光谱在 1343.46 cm^{-1} 处有明显吸收峰出现, 说明氧化物中的 B-O 键振动受到了 Fe 及其他基团的影响, 表明 B 与 Fe 之间可能形成了 Fe-O-B 结构。

(2) 硼酸共沉淀法合成的氧化铁的比表面积是不含 B 针铁矿的 4.3 倍, 反映了 B 能阻止氧化铁结构单

元之间发生团聚, 使其维持在高度无序的状态, 甚至导致针铁矿表面积与非晶型氧化铁接近。

参考文献:

- [1] 雷宏军, 刘永红, 朱端卫, 尹业平, 后德家. 双温度计法测定几种矿物与硼反应的热效应. 土壤学报, 2004, 41(2): 305-309
- [2] 张效年, 赵安珍. 土壤电化学性质的研究 X. 红壤胶体的表面性质和离子专性吸附对表面性质的影响. 土壤学报, 1988, 25: 164-174
- [3] Hingston FJ, Atkinson RJ, Posner AM, et al. Specific adsorption of anions. Nature, 1967, 215: 1459-1461
- [4] Hingston FJ, Posner AM, Quirk JPA. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. J. Soil Sci., 1972, 23: 177-192
- [5] LI ST, Zhou JM, Wang HY, Du CW, Chen XQ. Kinetics of phosphate release from three phosphate-treated soil. Pedospheres, 2005, 15(4): 518-525
- [6] 高丽, 杨浩, 周建民. 湖泊沉积物中磷释放的研究进展. 土壤, 2004, 36(1): 12-15
- [7] 朱端卫, 程东升, 耿明建, 刘武定. 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
- [8] Atkinson RJ, Posner AM, Quirk JP. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. J. Phy. Chem., 1967, 71: 550-558
- [9] 周代华, 李学恒, 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
- [10] 程东升, 朱端卫, 刘武定. 几种常见矿物与硼作用的红外光谱特性研究. 土壤学报, 2002, 39(5): 671-678
- [11] Beyrouty CA, Van Scoyac GE, Feldkamp JR. Evidence supporting specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 1984, 48: 284-287

Configuration Analysis of Boron-containing Ferric Oxide Synthesized with Boric Acid Coprecipitation Method

YAN Hua, WU Chuan-bing, LIU Hui-hong, LIN Gan

(Chemistry and Biology Science Department, Xiangfan University, Xiangfan, Hubei 441053, China)

Abstract: IR spectral characteristics of goethite and ferric oxide synthesized with boric acid coprecipitation method showed that compared to goethite, Boron-containing ferric oxide displayed a peak at 1343 cm^{-1} in IR spectrum, suggesting that Fe-O-B bond existed in the material. Specific surface area of the material was 4 times more than that of goethite, implying that B hinders polymerization of ferric oxide.

Key words: Coprecipitation method, Ferric oxide, Boron, Infrared spectra