

X光电子能谱法对石煤卟啉化合物 中钒价态的研究

许国镇 郭可珍

(武汉地质学院北京研究生部)(中国科学院化学研究所)

鉴定卟啉化合物中钒的价态,通常采用红外光谱法。即在钒卟啉红外光谱图上, 995cm^{-1} 频率附近具有一强烈吸收带 $\text{V}=\text{O}$ 键的价键振动,以此作为鉴定的依据,近年来, X光电子能谱的发展,对研究化合物中元素的价态具有重要意义,是一种价态测定的有效技术。本文主要通过有机溶剂抽提及硅胶柱层析分离、富集等,制得石煤的钒卟啉化合物,以分光光度法进行定量测定,以X光电子能谱法测定化合物中的钒价态。

一、卟啉化合物的提取

样品为湖北杨家堡石煤,按 I、II、III 矿层系统采集,粉碎至200目,水洗去浮炭,烘干。每次样量为100—200克,溶剂为苯-甲醇(9:1V/V),在 85°C 左右的水浴上回流抽提约100小时。抽提完毕后,抽提液蒸去溶剂,以正己烷脱除沥青质,经浓缩富集得可溶份。所得可溶份在硅胶层析柱上进一步分离和提纯。硅胶粒度 <100 目, 150°C 活化5小时。事先用正己烷润湿层析柱,然后按先后顺序用正己烷、正己烷-苯(9:1V/V)、苯、苯-丙酮(9:1V/V)、丙酮等淋洗,从苯馏份中获得钒卟啉化合物。

二、卟啉化合物测定

卟啉化合物的特性之一就是对光的吸收。钒卟啉除了在紫外区 $410\text{m}\mu$ 处有一个特强的光带(Soret带)外,在可见区 $574\text{m}\mu$ 和 $535\text{m}\mu$ 两处有二个强的吸收峰。

Дроздова提出一种较为简便的定量测定方法:

$$C = \frac{D}{\epsilon L} \cdot \frac{ME}{10A} \% = \frac{D}{\epsilon L} \cdot \frac{ME}{A} \times 10^{-3} \text{ (ppm)}$$

式中: D为吸光度(以峰高值 h 表示)、E为溶剂体积(ml)、L为液槽厚度(cm)、A为样品重(克)、M为钒卟啉分子量(定为600)、 ϵ 为在 $574\text{m}\mu$ 处的最大吸收峰摩尔消光系数为 2×10^2 。

本试验对杨家堡石煤抽提物进行了分光光度测定,钒卟啉吸收光谱曲线示于图1。从图1可知,杨家堡石煤 I、II、III 矿层钒卟啉化合物含量在 $0.07-0.84\text{ppm}$ 范围内。

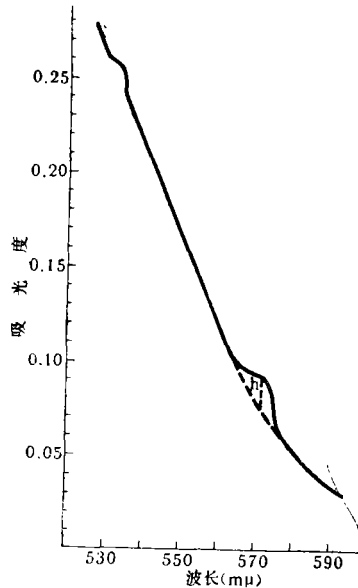


图1 杨家堡石煤抽提物中钒卟啉吸收光谱图

本试验主要对卟啉化合物中钒 $2P^{3/2}$ 电子轨道的结合能进行测量。仪器为ES-300型电子能谱仪, 激发源选用Mg K α 线, 固定减速比扫描。检验仪器: 测量Ag $3d^{5/2}$ 电子峰, 谱峰半高宽度为1eV, 信号与本底比为22:1。采用样品表面污染有机物碳1S的结合能285.0eV做标准。

图2为石煤卟啉化合物钒 $2P^{3/2}$ 电子的X光电子能谱图, 由图2测出钒 $2P^{3/2}$ 电子的结合能为517.2eV; 图3为VOSO₄标准样品四价钒的 $2P^{3/2}$ 电子的X光电子能谱图, 由图3测出该电子结合能为517.5eV。两者结合能十分相近, 由此可认, 石煤卟啉化合物中的钒也是四价(VO²⁺)。

四、讨论

钒卟啉化合物是以钒为配位中心的, 以四个吡咯环为配位体所形成的大环金属有机螯合物, 在结构上是稳定的。自然界中的金属卟啉化合物中钒卟啉是最稳定的一种, 因此它能长期保存于地质体中而不受破坏。

根据对杨家堡石煤含有机质的粘土类钒矿差热分析(图4), 有机质开始氧化燃烧的温度为337°C, 碳的氧化反应比钒的氧化反应的自由能要低得多(图5)。因此可说明当有机质(碳)存在时, 化合物中的钒不易受氧化破坏。这也说明本实验在水浴85°C左右抽提富集、室温下进行色层分离等条件下, 卟啉化合物不可能受破坏, 钒价更不可能受氧化, 本方法所测定的钒四价是可靠的。

(收稿日期: 1983年9月6日)

三、钒价态的测定

X光电子能谱是近十年来迅速发展的高新技术。即应用其光电效应的原理, 在真空系统中用高流量X射线照射样品, 光子的全部能量传递给样品表层中的原子或分子某壳层上受束缚的电子, 电子得到能量后, 一部分能量用以克服结合能, 余下的能量即作为它的动能而发射出去。这种光电效应, 壳层电子结合能发生变化, 在光电子能谱图上可以看到光电子谱峰的位移, 这种位移称为电子结合能的化学位移。通过对化学位移的测量即可对元素价态和化合物结构进行鉴定。其能量关系如下:

$$E_b = h\nu - E_k - \omega$$

式中: E_b 为电子结合能、 $h\nu$ 为入射光子的能量、 E_k 为发射光电子的动能、 ω 表示校正因子。

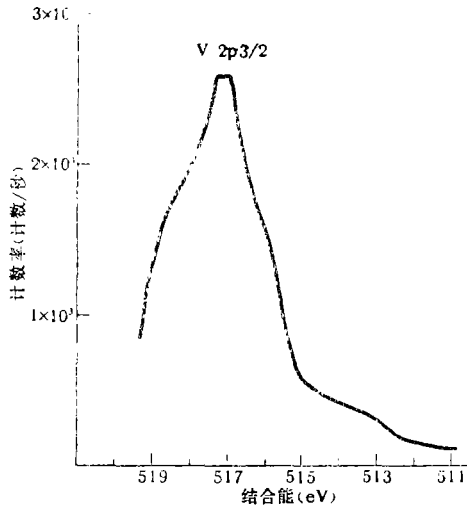


图2 杨家堡石煤卟啉化合物
钒 $P^{3/2}$ 电子光电子能谱图

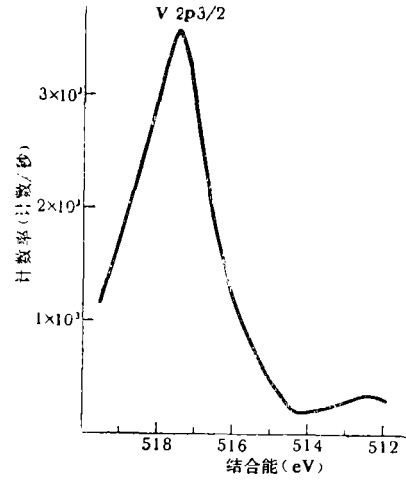


图3 $VOSO_4$ 标样钒 $P^{3/2}$ 电
子光电子能谱图

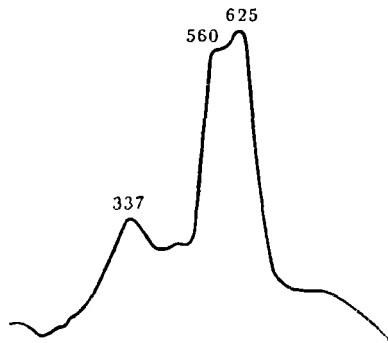


图4 杨家堡石煤粘土类铁矿
差热曲线图

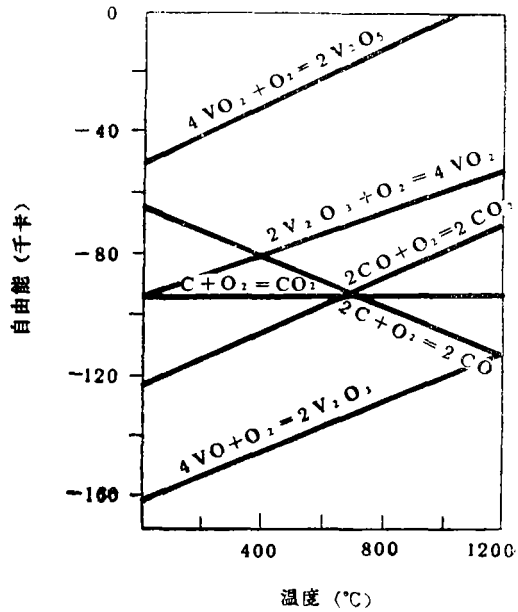


图5 氧化物自由能—温度图