

CuCl₂-H₂O 体系和 FeCl₃-H₂O 体系络合物拉曼光谱研究 与溶液拉曼定量分析探索

杨 丹, 徐文艺

中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037

摘 要 详细研究了 CuCl₂-H₂O 体系和 FeCl₃-H₂O 体系络合物拉曼峰。对于 CuCl₂-H₂O 体系, 认为 286 cm⁻¹ 峰可能是 [CuCl₄]²⁻ 和 [CuCl₆]⁴⁻ 等 Cu²⁺ 和 Cl⁻ 形成的各种形式络合物的特征峰叠加的结果, 412 cm⁻¹ 峰可能是以 [Cu(H₂O)₄]²⁺ 和 [Cu(H₂O)₆]²⁺ 为主的 Cu²⁺ 的水合物的特征峰叠加在一起形成的; 通过对特征峰参数的分析得到了 286 和 412 cm⁻¹ 特征峰的强度与 3 400 cm⁻¹ 左右水的 O—H 伸缩振动最强峰强度之比 (I_1/I_{3400} 和 I_2/I_{3400}) 以及这两个特征峰的积分面积 (A_1 和 A_2) 和浓度的定量关系曲线, 从络合物角度实现了对 CuCl₂ 溶液的定量分析。对于 FeCl₃-H₂O 体系认为 173 和 331 cm⁻¹ 两个特征峰可能都是归属于 FeCl₃ 在水溶液中最常见的络合形式—[FeCl₄]⁻, 173 cm⁻¹ 峰形很宽可能是由于 Fe³⁺ 和 Cl⁻ 形成的其他各种形式络合物, 如 [FeCl]²⁺, [FeCl₂]⁺ 等的特征峰叠加的结果, 331 cm⁻¹ 之后的弱宽峰可能是以 [Fe(H₂O)₄]³⁺, [Fe(H₂O)₆]³⁺ 为主的 Fe³⁺ 的水合物的特征峰叠加在一起而形成的; 通过对特征峰参数的分析得到了 331 cm⁻¹ 特征峰的积分面积 A_2 以及 173 和 331 cm⁻¹ 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 之比与浓度的定量关系曲线, 从络合物角度实现了对 FeCl₃ 溶液的定量分析。

关键词 CuCl₂-H₂O 体系; FeCl₃-H₂O 体系; 络合物; 拉曼光谱; 定量

中图分类号: O657.3; O641 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2742-05

引 言

封存在矿物中的流体包裹体是古地质流体活动遗留下来的化石流体, 是研究认识古地质流体的唯一直接对象。流体包裹体组成的原位非破坏性定量分析一直是地球化学家的探索目标。在地质学领域, 矿床学家和地球化学家对 Fe 和 Cu 等金属成矿元素在古成矿流体中的存在与迁移形式多年来一直存在疑问, 一些地球化学家根据群体流体包裹体组成分析资料和非原位低温 (< 300 ℃) 实验结果分析以及化学计量学研究等间接手段, 推断 Cu 在成矿流体中与 Cl⁻ 缔合, 呈稳定的络离子形式迁移^[1-3]。近年来单个包裹体的 LA-ICP-MS 以及 PIXE 分析揭示出 Cu 在高温流体体系中表现出极其复杂的配分行为^[3-7]。

本文拟通过对 CuCl₂-H₂O 体系和 FeCl₃-H₂O 体系在室温下开展系统的拉曼光谱实验, 研究溶液中 Cu 和 Fe 的化学型体的存在形式, 并尝试通过络合物拉曼峰开展溶液组成定

量分析方法研究, 为认识天然成矿流体中 Cu 和 Fe 的迁移形式提供实验依据, 进而为建立成矿地球化学模型提供基础理论支撑。

1 实验部分

1.1 仪器和样品

实验所用仪器为英国 Renishaw 公司生产的 RM-2000 型显微共聚焦拉曼光谱仪, 光谱分辨率 1 cm⁻¹。化学药品均为购于北京市化学试剂公司的分析纯试剂。实验室用水为超纯水, 其电阻率为 18.2 MΩ·cm⁻¹; 溶解氧浓度小于 5×10⁻⁹, 总有机碳浓度小于 1×10⁻⁹。

1.2 条件

Ar 离子激光器作为光源, 激光波长 514 nm, 激光功率 20 mW, 光谱测试范围 100~4 000 cm⁻¹。测试温度为室温 (20 ℃左右), 测试压力为常压。实验溶液封闭于 Φ30 mm, 厚度 5 mm 的石英样品池中。

收稿日期: 2011-01-10, 修订日期: 2011-04-16

基金项目: 国家(973计划)项目(2011CB403100), 国家自然科学基金重点基金(40730419)和公益性行业科研专项项目(201011011)资助
作者简介: 杨 丹, 女, 1976年生, 中国地质科学院矿产资源研究所和国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室副研究员

E-mail: yangd_2004@yahoo.com.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果和讨论

实验结果显示, $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系的室温拉曼谱图中, 在低波数 $100\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 区域有规律的出现了一些特征峰, $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系特征峰有 286 和 412 cm^{-1} (如图 1 所示), $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系特征峰有 173 和 331 cm^{-1} (如图 2 所示)。

2.1 拉曼特征峰归属探讨

Clark 等^[8]认为 MCl (M 代表金属离子) 的伸缩振动谱带为 $400\sim 200\text{ cm}^{-1}$; Nakagawa^[9] 对 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Th 对称) 和 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (D_{4h} 对称) 型离子进行简正坐标分析后认为, 这些络合物的振动谱带为 $390\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。因此, 我们认为, $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 $100\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 区域的特征拉曼峰可能与相应体系中的金属络合物有关。据文献^[10], $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 溶液中可能的络合物形式有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液中可能的络合物形式有 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{FeCl}_4]^{-}$, $[\text{FeCl}]^{2+}$ 和 $[\text{FeCl}_2]^{+}$ 。

2.2.1 $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系

Sabatini 和 Beattie^[11, 12] 认为 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的特征峰为 77 , 118 , 136 , 248 , 267 cm^{-1} 。从图 1 中并没有见到那么细致复杂的低波数特征峰, 只见到随浓度增大不断变高的 286 和 412 cm^{-1} 左右宽峰。作者认为 286 cm^{-1} 可能是 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ 等 Cu^{2+} 和 Cl^- 形成的各种形式络合物的特征峰叠加的结果, 412 cm^{-1} 可能是以 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为主的 Cu^{2+} 的水合物的特征峰叠加在一起形成的。

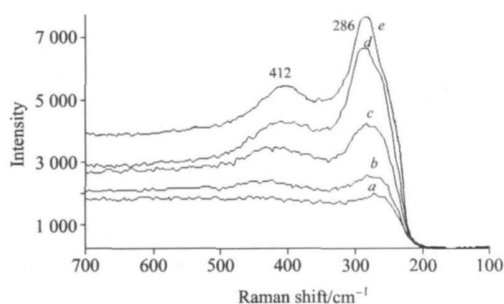


Fig 1 Raman spectra of CuCl_2 with different concentrations at room temperature

a: $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b: $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c: $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
d: $3.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; e: $4.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2.2 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系

Avery 等^[13]认为 $[\text{FeCl}_4]^{-}$ 的特征峰为: 114 , 136 (左右), 330 和 378 (左右) cm^{-1} , 我们所测得的谱图中可以看到 173 和 331 cm^{-1} 两个特征峰。作者认为 173 和 331 cm^{-1} 两个特征峰可能都是归属于 FeCl_3 在水溶液中最常见的络合形式 $[\text{FeCl}_4]^{-}$, 173 cm^{-1} 峰形很宽可能是由于 Fe^{3+} 和 Cl^- 形成的其他各种形式络合物, 如 $[\text{FeCl}]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2]^{+}$ 等的特征峰叠加的结果, 331 cm^{-1} 之后的弱宽峰可能是以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为主的 Fe^{3+} 的水合物的特征峰

叠加在一起而形成的。

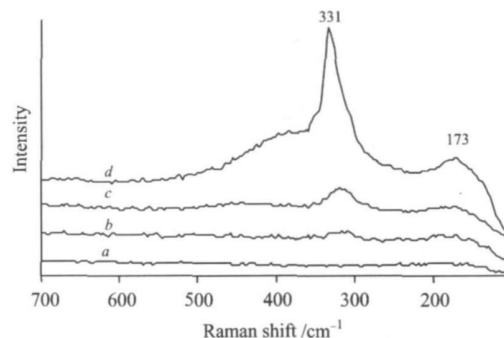


Fig 2 Raman spectra of FeCl_3 with different concentrations at room temperature

a: $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b: $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
c: $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; d: $3.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.3 $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液拉曼定量分析方法探索

2.3.1 $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系

将 $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系 286 和 412 cm^{-1} 拉曼峰强度和 3400 cm^{-1} 左右水的 O-H 伸缩振动最强峰强度之比与浓度进行一次拟合 (图 3), 所得拟合曲线方程和线性相关系数如下

$$I_1/I_{3400}: y = 1.2407x - 0.8457 \quad R^2 = 0.9179$$

$$I_2/I_{3400}: y = 0.7130x - 0.4500 \quad R^2 = 0.9365$$

由图 3 和拟合曲线方程及线性相关系数可知, I_1/I_{3400} 和 I_2/I_{3400} 与浓度均呈良好的线性关系, 完全符合定量要求。

将 286 和 412 cm^{-1} 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 与浓度分别进行一次拟合 (图 4), 所得拟合曲线方程和线性相关系数如下

$$A_1: y = 5805.7x - 255.74 \quad R^2 = 0.9731$$

$$A_2: y = 42394x + 36495 \quad R^2 = 0.9989$$

由图 4 和拟合曲线方程及线性相关系数可知, A_1 和 A_2 与浓度均呈良好的线性关系, 线性相关系数高达 0.97 以上完全符合定量要求。

但是, 286 和 412 cm^{-1} 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 之比与浓度的一次拟合关系却不是很理想 (图 5), 不符合定量要求。

A_1/A_2 与浓度的一次拟合曲线方程: $y = 0.022x + 0.0317 \quad R^2 = 0.6405$

由此可见, 286 和 412 cm^{-1} 特征峰的强度和 3400 cm^{-1} 左右水的 O-H 伸缩振动最强峰强度之比 (I_1/I_{3400} 和 I_2/I_{3400}) 以及这两个特征峰的积分面积 (A_1 和 A_2) 均和浓度呈良好的线性关系, 通过这些参数可以对 CuCl_2 溶液进行定量分析。

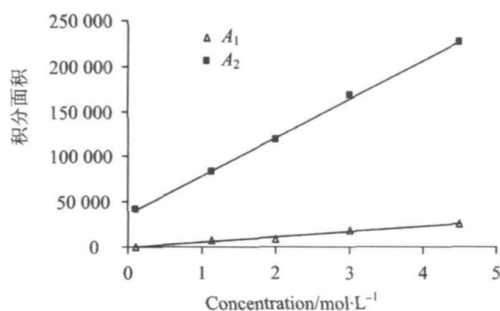
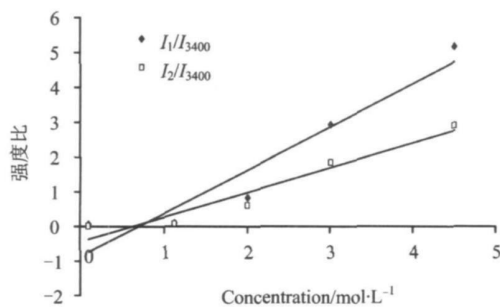
2.3.2 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系

将 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系 173 和 331 cm^{-1} 特征峰的强度和 3400 cm^{-1} 左右水的 O-H 伸缩振动最强峰强度之比与浓度进行一次拟合 (图 6), 所得拟合曲线方程和线性相关系数如下

Table 1 Peak parameters of $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ complex

浓度/(mol·L ⁻¹)	频率 1/(cm ⁻¹)	I_1	频率 2/(cm ⁻¹)	I_2	$I_{3\ 400}$	$I_1/I_{3\ 400}$	$I_2/I_{3\ 400}$	A_1	A_2	A_1/A_2
0.1	205.49	673.09	—	—	12 837.89	0.0524 2	0	0	41 808.5	0
1	207.5	1 068.53	432.59	768.1	10 004.30	0.106 80	0.076 77	7 925.76	83 078.1	0.095 40
2	235.64	1 358.66	430.58	959.65	1 602.97	0.847 58	0.598 66	8 897.99	118 712	0.074 95
3	281.86	1 804.01	410.48	1 129.5	615.96	2.928 75	1.833 70	18 553.00	167 691	0.110 63
4.5	283.87	2 562.25	396.41	1 438.6	497.16	5.153 77	2.893 79	25 662.90	226 241	0.113 43

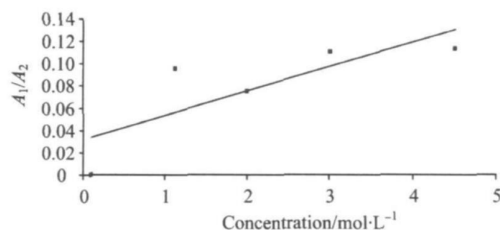
A_1 : 541~348 cm⁻¹ 范围的积分面积; A_2 : 348~137 cm⁻¹ 范围的积分面积

Fig. 3 Relation of the complex peak intensity ratio and the concentration in $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ Fig. 4 Relation of the complex peak integration area and the concentration in $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

$$I_1/I_{3\ 400}: y = 0.000\ 9x - 0.000\ 3 \quad R^2 = 0.824\ 5$$

$$I_2/I_{3\ 400}: y = 0.000\ 4x + 5E-05 \quad R^2 = 0.796\ 6$$

由图 6 和拟合曲线方程及线性相关系数可知, $I_1/I_{3\ 400}$ 和 $I_2/I_{3\ 400}$ 与浓度均线性关系很一般, 定量分析还需要进一步研究。

Fig. 5 Relation of the complex peak integration area ratio and the concentration of $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

步研究。

将 173 和 331 cm⁻¹ 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 与浓度分别进行一次拟合(图 7), 所得拟合曲线方程和线性相关系数如下

$$A_1: y = 18\ 788x - 9\ 816.8 \quad R^2 = 0.898\ 6$$

$$A_2: y = 11\ 397x + 3\ 875.2 \quad R^2 = 0.961\ 6$$

由图 7 和拟合曲线方程及线性相关系数可知, A_2 与浓度呈良好的线性关系, 线性相关系数高达 0.961 6 完全符合定量要求; A_1 与浓度线性关系稍差, 也可能与积分方式等数据处理有关, 定量分析尚需进一步研究。

在 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 173 和 331 cm⁻¹ 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 之比与浓度的一次拟合关系非常好(图 8), 线性相关系数高达 0.998 5, 完全符合定量要求。

A_1/A_2 与浓度的一次拟合曲线方程: $y = 0.389\ 8x - 0.055\ 3 \quad R^2 = 0.998\ 5$

总之, 对于 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系来说, 331 cm⁻¹ 特征峰的积分面积 A_2 以及 173 和 331 cm⁻¹ 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 之比与浓度均呈良好的线性关系, 通过这些参数可以对 FeCl_3 溶液进行定量分析。

Table 2 Peak parameters of $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ complex

浓度/(mol·L ⁻¹)	频率 1/(cm ⁻¹)	I_1	频率 2/(cm ⁻¹)	I_2	$I_{3\ 400}$	$I_1/I_{3\ 400}$	$I_2/I_{3\ 400}$	A_1	A_2	A_1/A_2
0.1	318	269	177	324	1 158 217.51	0.000 23	0.000 27	0	7 306.42	0
1	313	542	175	518	1 022 545.33	0.000 53	0.000 50	3 870.92	14 629.4	0.328 138
2	316	1 095	181	713	1 460 000.28	0.000 75	0.000 48	17 789.7	22 371.1	0.696 735
3.4	318	2 499	179	1 360	752 226.53	0.003 322	0.001 80	61 191.1	45 276.8	1.287 552

A_1 : 383~230 cm⁻¹ 范围的积分面积; A_2 : 230~115 cm⁻¹ 范围的积分面积

3 结 论

(1) $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系: 对于该体系络合物的特征峰进行

了初步的归属, 286 cm⁻¹ 可能是 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ 等 Cu^{2+} 和 Cl^- 形成的各种形式络合物的特征峰叠加的结果, 412 cm⁻¹ 可能是以 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为主的 Cu^{2+} 的水合物的特征峰叠加在一起形成的; 通过对特征峰参

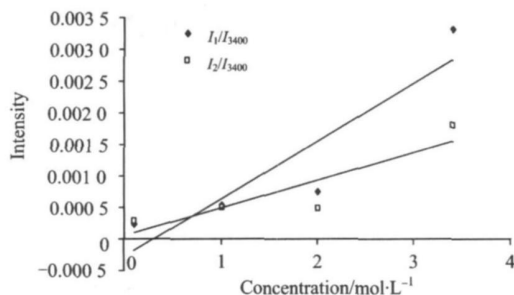


Fig. 6 Relation of the complex peak intensity ratio and the concentration of $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

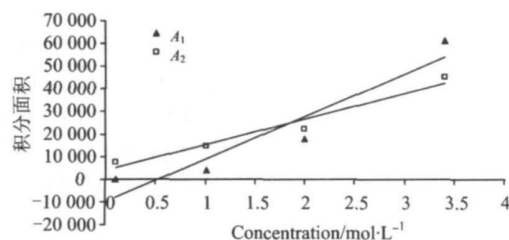


Fig. 7 Relation of the complex peak integration area and the concentration of $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

数的分析得到了 286 和 412 cm^{-1} 特征峰的强度和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右水的 O—H 伸缩振动最强峰强度之比 ($I_1/I_{3\,400}$ 和 $I_2/I_{3\,400}$) 以及这两个特征峰的积分面积 (A_1 和 A_2) 和浓度的定量关系曲线。从络合物角度实现了对 CuCl_2 溶液的定量分析。

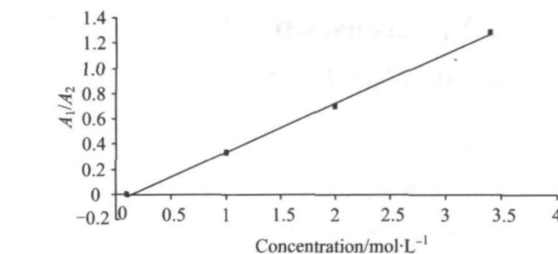


Fig. 8 Relation of the complex peak integration area ratio and the concentration of $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

(2) $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系: 对于该体系络合物的特征峰进行了初步的归属, 173 和 331 cm^{-1} 两个特征峰可能都是归属于 FeCl_3 在水溶液中最常见的络合形式 $[\text{FeCl}_4]^-$, 173 cm^{-1} 峰形很宽可能是由于 Fe^{3+} 和 Cl^- 形成的其他各种形式络合物, 如 $[\text{FeCl}]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2]^+$ 等的特征峰叠加的结果, 331 cm^{-1} 之后的弱宽峰可能是以 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 为主的 Fe^{3+} 的水合物的特征峰叠加在一起而形成的; 通过对特征峰参数的分析得到了 331 cm^{-1} 特征峰的积分面积 A_2 以及 173 和 331 cm^{-1} 特征峰的积分面积 A_1 和 A_2 之比与浓度的定量关系曲线, 从络合物角度实现了对 FeCl_3 溶液进行定量分析。

References

- [1] Cline J, Bodnar R J. Journal of Geophysical Research, 1991, 96: 8113.
- [2] Cline J S. Arizona Geological Society Digest, 1995, 20: 69.
- [3] Lowenstern J B, Mahood G A, Rivers M I, et al. Science, 1991, 252: 1405.
- [4] Heinrich C A, Gunther D, Audétat A, et al. Geology, 1999, 27: 755.
- [5] Audétat A, Gunther D, Heinrich C A. Science, 1998, 279: 2091.
- [6] Heinrich C A. Mineralium Deposita, 2005, 39: 864.
- [7] Nagaseki H, Hayashi K. Geology, 2008, 36: 27.
- [8] Clark R J H, Williams C S. Inorg. Chem., 1965, 4: 350.
- [9] Nakagawa I, Shimanouchi T. Spectrochim. Acta, 1964, 20: 429.
- [10] ZHANG Xiang-lin (张祥麟). Chemical Complex (络合物化学). Beijing: Metallurgy Industry Press (北京: 冶金工业出版社), 1979. 102.
- [11] Sabatini A, Sacconi L. Am. Chem. Chem. Soc., 1964, 86: 17.
- [12] Beattie I R, Gilson T R, Ozin G A. Chem. Soc., A, 1969, 534.
- [13] Avery J S, Burbridge C D, Goodgame D M L. Spectrochim. Acta, 1968. 24A: 1721.

Raman Spectroscopic Study of the Complex and Quantitative Analysis in the System $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$

YANG Dan, XU Wen-yi

The Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, MLR Key Laboratory of Metallogenesis and Resource Assessment, Beijing 100037, China

Abstract In the present paper, the Raman peaks of complex in the $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ system were studied in detail. In the $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, the superimposed characteristic peaks of various complex formed by Cu^{2+} and Cl^- (such as $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ and $[\text{CuCl}_6]^{4-}$) may be formed the peak of 286 cm^{-1} , and the superimposed characteristic peaks of various complex formed by Cu^{2+} hydrate ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ and $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ based) may be formed the peak of 412 cm^{-1} ; Through the analysis of peak parameters, we have founded two quantitative relationships: ① The peak intensity ratio (I_1/I_{3400} or I_2/I_{3400}) of 286 cm^{-1} (or 412 cm^{-1}) and OH stretching Raman spectrum of water (at 3400 cm^{-1}) and concentration; ② The integral area of 286 cm^{-1} (or 412 cm^{-1}) and concentration. In the $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ system, 173 and 331 cm^{-1} might be attributed to $[\text{FeCl}_4]^-$ that is the most common form of FeCl_3 complex in aqueous solution. The superimposed characteristic peaks of various complex formed by Fe^{3+} and Cl^- (such as $[\text{FeCl}]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2]^+$ etc) may be formed the broad peak of 173 cm^{-1} , and the superimposed characteristic peaks of various complex formed by Fe^{3+} hydrate ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ based) may be formed the broad weak peak behind of 331 cm^{-1} . Through the analysis of peak parameters, we have founded two quantitative relationships: ① The integral area of 331 cm^{-1} (A_2) and concentration; ② The integral area ratio of 173 and 331 cm^{-1} (A_1/A_2) and concentration.

Keywords $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system; $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ system; Complex; Raman spectrum; Quantitative relationship

(Received Jan. 10, 2011; accepted Apr. 16, 2011)