

砷和砷酸铁水化结构和红外光谱理论研究

李会吉¹, 孙海杰¹, 刘娜¹, 彭智昆^{2*}, 李永宇¹, 颜丹³

1. 郑州师范学院化学化工学院, 河南 郑州 450044
2. 郑州大学河南先进技术研究院, 河南 郑州 450003
3. 长江勘测规划设计研究院, 湖北 武汉 430010

摘要 水体中砷的去除与其水化作用密切相关, 而不同质子化砷和砷酸铁水化特征相关报道甚少, 且缺乏不同质子化砷和砷酸铁水化层红外光谱解析。在 B3LYP/6-311G(d, p) 计算水平上比较不同质子化砷酸根 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和铁-砷酸盐络合物种 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化能, 利用约化密度梯度函数图形化分析其与水分子相互作用的强度、类型和位置, 并解析不同质子化砷酸根和砷酸铁水化层红外光谱特征。结果表明, 随着氢质子化, 砷酸根 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化能力减弱, 而铁-砷酸盐络合物种 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化能力随着氢质子化增强。当水分子中 1 个氢与 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 中 1 个氧相互作用时倾向形成氢键; 而水分子中 2 个氢同时分别与 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 中两个氧相互作用时, 相互作用变弱, 以范德华力相互作用; 水分子通过其氢与砷酸根中氧形成的氢键强于水分子通过其氧与质子化砷酸根中氢形成的氢键。未质子化 O_N 倾向与 2~4 个水分子形成氢键, 而质子化 O_P 最多与 2 个水分子形成氢键且 $\text{O}_\text{P}\cdots\text{H}_\text{w}$ 氢键弱于 $\text{O}_\text{N}\cdots\text{H}_\text{w}$ 氢键。红外光谱中, 2 954, 3 114, 3 179, 3 252 和 3 297 cm^{-1} 是 AsO_4^{3-} 第一水化层中水分子 $\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}$ 伸缩振动峰, 3 277, 3 324 和 3 376 cm^{-1} 是 HAsO_4^{2-} 第一水化层中水分子的 $\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}$ 伸缩振动峰, 3 189, 3 277, 3 306 和 3 383 cm^{-1} 是 H_2AsO_4^- 第一水化层中水分子 $\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}$ 伸缩振动峰; $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层中水分子 $\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}$ 伸缩振动对应区域依次是 2 500~3 060, 2 660~3 200 和 2 900~3 360 cm^{-1} 。因此, 随质子化, $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层中水分子的 $\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}$ 伸缩振动峰蓝移; 相对于 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$), $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层水分子的弯曲振动峰和伸缩振动峰都明显红移。 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水壳层形成 $\text{Fe}-\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}\cdots\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}\cdots\text{O}_\text{N}-\text{As}$ 氢键桥, 该氢键桥中 $\text{O}_\text{w}-\text{H}_\text{w}$ 具有特殊吸收峰, 伸缩振动峰依次位于 2 195, 2 526 和 2 673 cm^{-1} , 质子化导致明显蓝移但峰强度几乎无变化; 而其弯曲振动峰随质子化红移且强度明显降低; 独立 $\text{O}_\text{P}-\text{H}$ 伸缩振动峰不受 Fe 络合影响, 而 $\text{O}_\text{P}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{w}$ 中 $\text{O}_\text{P}-\text{H}$ 伸缩振动峰位置因 Fe 络合而发生明显蓝移。该研究有助于更好地解析不同 PH 下砷和砷酸铁在水中溶解性, 可用于红外光谱监测水溶液中砷和砷酸铁水化特征。

关键词 砷; 砷酸铁; 水化结构; 水化层红外光谱

中图分类号: O561 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2071-06

引言

砷是水环境中最高危险污染物之一, 受自然释放和采矿、冶金、煤矿、化工等人类活动影响, 地下水和冶炼金属废水中砷污染越来越严重^[1]。砷的去除已经成为一个亟待解决问

题。 AsO_4^{3-} 存在于强碱性溶液中, HAsO_4^{2-} 是中性和微碱性介质中 As(V) 主要形式, H_2AsO_4^- 是酸性条件下 As(V) 主要形式^[2]。铁盐是国内外工业废水除砷技术中运用广泛的除砷剂, 具有经济、操作简单、除砷效果好等优点^[3]。但是, 工业实践中砷形态复杂多变, 影响铁盐除砷剂除砷效果^[4]。不管铁盐除砷剂化学吸附除砷还是沉淀除砷, 都与铁和砷酸根

收稿日期: 2020-07-15, 修订日期: 2020-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21908203), 中国博士后科学基金特别项目(2019T120637), 河南省科技攻关项目(202102310592), 河南省高等学校重点科研项目(20A150045)资助

作者简介: 李会吉, 1987 年生, 郑州师范学院化学化工学院讲师 e-mail: huijili@zznu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: pengzhikun@zzu.edu.cn

络合情况、砷物种水化特征以及铁-砷酸盐络合物水化特征密切相关。Chai 等^[5-6]采用 UV-Vis、XAS 方法提出 $[\text{FeAsO}_4]_{\text{aq}}^0$ 形成是 $[\text{FeHAsO}_4]^+$ 和 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4]^{2+}$ 去质子化而得。本研究发现铁-砷酸盐稳定性是 $[\text{FeAsO}_4]_{\text{aq}}^0 > [\text{FeHAsO}_4]^+ > [\text{FeH}_2\text{AsO}_4]^{2+}$; $[\text{FeAsO}_4]_{\text{aq}}^0$ 和 $[\text{FeHAsO}_4]^+$ 倾向单齿缔合, 而 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4]^{2+}$ 倾向溶剂共享型缔合^[7]。Bhattacharjee 等采用从头算分子动力学模拟 HAsO_4^{2-} 水化层^[8], 得出 HAsO_4^{2-} 中 O_N 与 2~3 个水分子形成氢键, 而 O_P 形成 1~2 个氢键, HAsO_4^{2-} 中第一配位层水化数为 10。而 Tanaka 等^[9]的分子动力学模拟结果却显示 HAsO_4^{2-} 第一配位层有 15 个水分子, 明显不同于 Bhattacharjee 等的结论。可见, HAsO_4^{2-} 水化特征仍存在争论, 不同质子化砷酸根和砷酸铁水化特征仍缺乏相关报道, 且不同质子化砷和砷酸铁水化层红外光谱特征未知。本研究采用 B3LYP/6-311G(d, p)方法比较 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化能, 采用约化密度梯度函数 (RDG) 可视化分析其与水分子相互作用的强度、类型和位置, 并详尽地解析不同质子化的砷酸根和砷酸铁水化层红外光谱特征。

1 实验部分

基于 Gaussian 09 软件通过 B3LYP/6-311G(d, p)方法搜寻 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ 水化团簇稳定构型。Fe 采用 Stuttgart 赝势基组, As, H, O 采用 6-311G(d, p)基组; 能量分析时考虑基组重叠误差校正。 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和

$[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化能计算公式

$$\Delta E = [E_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n} - E_{\text{M}} - nE_{\text{H}_2\text{O}}]/n$$

$$(M = \text{H}_m\text{AsO}_4, \text{FeH}_m\text{AsO}_4)$$

红外光谱数据采取 0.967 因子校正, 0.8 cm^{-1} 因子展宽。结合可视化软件 VMD, 采用波函数分析软件 Multiwfn 中约化密度梯度函数可视化分析 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ 物种与水相互作用类型、位置及强度。

2 结果与讨论

2.1 砷物种水化特征

2.1.1 砷物种水化能及与水相互作用图形化分析

利用水化能计算公式, 可得 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化能和热力学参数, 见表 1。随质子化, $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化能力减弱。 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层水分子数依次是 11, 10 和 8, HAsO_4^{2-} 水化数与 Bhattacharjee 等所得一致, 而 Tanaka 等^[9]高估了 $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ 水化数。

图 1 中蓝色代表相互作用相对强的氢键、绿色代表范德华力作用、红色代表立体位阻效应。散点图中横轴 $\text{sign}[\lambda_2(r)]\rho(r)$ 数值越小, 相互作用越大。 $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$ 散点图中位置最负的 (-0.040 a. u.) 为水分子中 H_W 与 AsO_4^{3-} 中 O_N 形成的强氢键, -0.030 a. u. 和 -0.018 a. u. 位置为水分子间氢键 $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}$, 可见 $\text{O}_\text{N}\cdots\text{H}_\text{W}$ 氢键强于 $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}$ 氢键; 同时水化层中水分子之间也存在范德华力作用和立体位阻效应。

表 1 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化能和水化热力学参数 (298 K)

Table 1 Hydration energies and Hydrated thermodynamic parameters of $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$)

Hydration reactions	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$\text{AsO}_4^{3-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$	-148.64	-107.73
$\text{HAsO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$	-95.14	-54.73
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$	-92.03	-52.19

相对于 $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$, $[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ 散点图中在 $\text{sign}[\lambda_2(r)]\rho(r) < 0$ 区域出现最负峰更往右, 表明水分子与 HAsO_4^{2-} 形成的氢键弱于水与 AsO_4^{3-} 形成的氢键, 即 HAsO_4^{2-} 水化弱于 AsO_4^{3-} 水化, 一致与表 1 中 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化能和热力学参数分析结果。同时发现, 当水分子的 2 个氢同时分别与砷酸根中 2 个氧相互作用时, 1 个是形成氢键, 另一个是范德华力作用。相对于水分子与 HAsO_4^{2-} 形成的氢键, 水分子与 H_2AsO_4^- 形成的氢键更弱。因此, 质子化导致 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 与水分子形成氢键的能力降低, 即质子化引起砷物种水化能力降低; 水分子通过氢与砷物种中氧形成的氢键强于水分子通过氧与质子化砷物种中氢形成的氢键; 未质子化 O_N 倾向与 2~4 个水分子形成氢键, 而砷酸根中质子化 O_P 最多与 2 个水分子形成氢键。

2.1.2 水化层红外光谱分析

$[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 红外光谱中 700 和

864 cm^{-1} 分别对应 As— O_P 和 As— O_N 伸缩振动, 和 Makreski 等^[10]红外光谱实验中 As— O_P 和 As— O_N 伸缩振动峰 650~750 和 860 cm^{-1} 一致。从而证明 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 理论红外光谱是合理的。在 Hunter 等^[11]的水体红外光谱实验中水分子弯曲振动峰为 1 645 cm^{-1} , 伸缩振动峰为 3 413 cm^{-1} 。图 2(a) 所示 $[\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{3-}$ 的理论红外光谱图中, 1 694 cm^{-1} 对应水分子弯曲振动, 2 954, 3 114, 3 179, 3 252 和 3 297 cm^{-1} 对应 $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}\cdots\text{O}_\text{N}$ 中 $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}$ 伸缩振动; 3 350~3 650 cm^{-1} 属于 $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}\cdots\text{O}_\text{W}$ 中 $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}$ 伸缩振动, 对应 Hunter 等^[11]红外光谱实验中水分子伸缩振动峰。可见, 相对于水体, AsO_4^{3-} 使其第一水化层中水分子弯曲振动峰蓝移, 而伸缩振动峰红移。

$[\text{HAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ [图 2(b)] 和 $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$ [图 2(c)] 中水分子弯曲振动峰分别为 1 676 和 1 641 cm^{-1} 。随着质子化, $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 第一水壳层中水分子

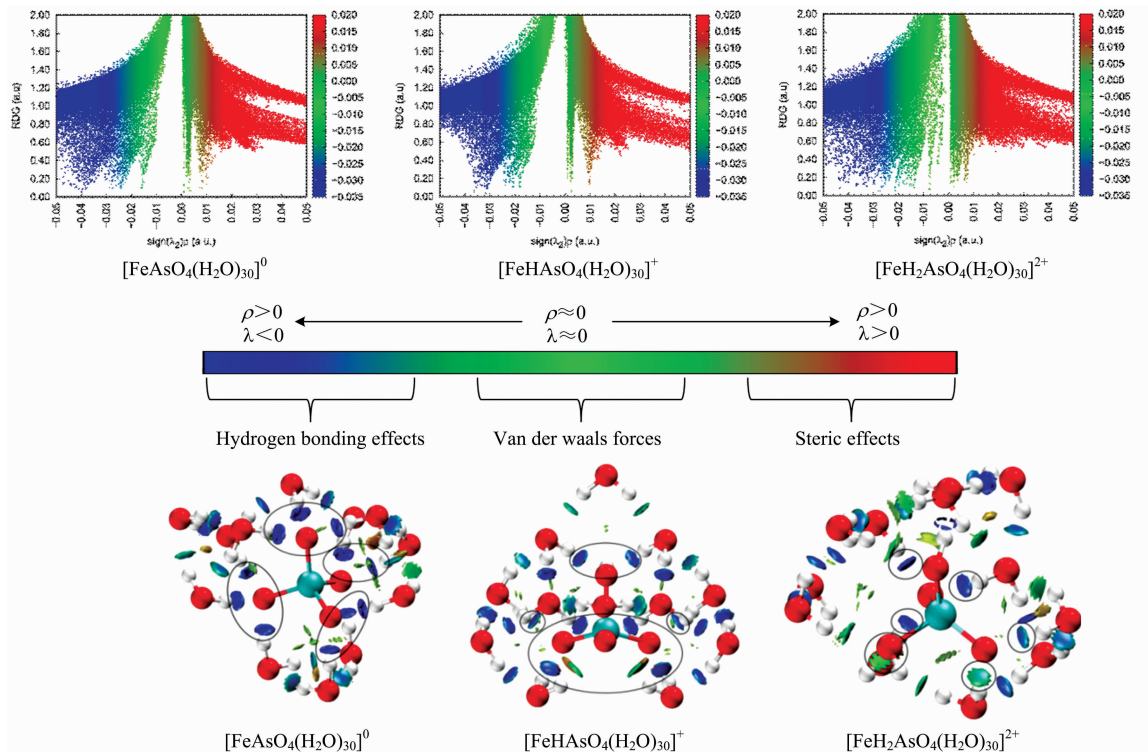


图 1 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化团簇的 RDG vs $\text{sign}[\lambda_2(r)\rho(r)]$ 散点图 (上) 和填色等值面图 (下)

Fig. 1 RDG vs $\text{sign}[\lambda_2(r)\rho(r)]$ scatter diagrams (up) and color-filled RDG isosurface maps (down) of $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) hydration clusters

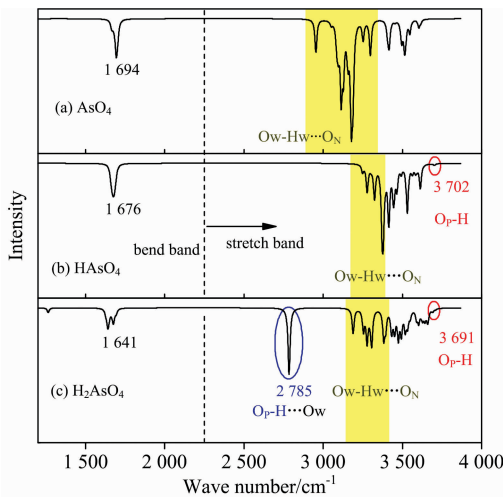


图 2 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 物种水化层的理论红外光谱

Fig. 2 Theoretical infrared spectra for hydration layers of $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) species

弯曲振动峰红移。图 2(b) 中 3 277, 3 324 和 3 376 cm^{-1} 对应 $[\text{HASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$ 的 $\text{Ow}-\text{Hw}\cdots\text{O}_\text{N}$ 中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 伸缩振动, 图 2(c) 中 3 189, 3 277, 3 306 和 3 383 cm^{-1} 对应 $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$ 的 $\text{Ow}-\text{Hw}\cdots\text{O}_\text{N}$ 中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 伸缩振动。随着质子化, $\text{Ow}-\text{Hw}\cdots\text{O}_\text{N}$ 中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 伸缩振动峰蓝移, 峰强度减弱。 $[\text{HASO}_4]^{2-}$ 中独立 $\text{O}_\text{p}-\text{H}$ 伸缩振动峰为 3 702 cm^{-1} , $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$ 中独立 $\text{O}_\text{p}-\text{H}$ 伸缩振动峰为 3 691 cm^{-1} , $\text{O}_\text{p}-\text{H}\cdots\text{Ow}$ 中 $\text{O}_\text{p}-\text{H}$ 伸缩振动峰为 2 785 cm^{-1} 。

2.2 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化特征

2.2.1 水化能和电荷分析

铁盐除砷效果与 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 物种的水化特性密切相关。由表 2 中 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 的水化能和热力学参数可知, 砷酸根的质子化导致 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 更易被水化。利用 Multiwfn 软件分析 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 的 Hirshfeld 电荷, 如图 3。铁离子与 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ 的络合使 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ 负电荷减少; 随质子化, 铁所带正电荷略增加。

表 2 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化能和水化热力学参数 (298 K)

Table 2 Hydration energies and hydrated thermodynamic parameters of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$)

Hydration reactions	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$[\text{FeAsO}_4]^{0} + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{0}$	-66.07	-25.51
$[\text{FeHASO}_4]^{+} + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{FeHASO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{+}$	-74.09	-33.34
$[\text{FeH}_2\text{AsO}_4]^{2+} + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$	-90.89	-49.82

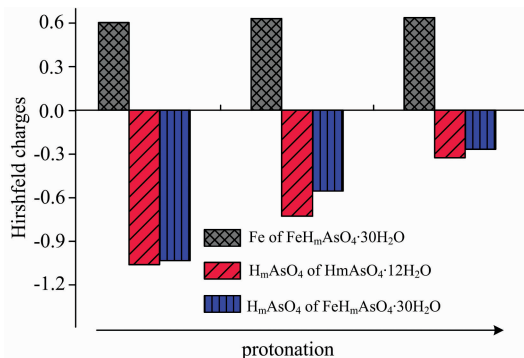


图 3 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 中 Fe 和 H_mAsO_4 的 Hirshfeld 电荷

Fig. 3 The Hirshfeld charges for Fe and H_mAsO_4 of $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ and $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$)

2.2.2 相互作用图形化分析

与图 1 中 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{m-3}$ 物种散点图相比, 图 4 中 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 散点图明显复杂很多, 而图 4 中 RDG 填充色等值面图可直观发现, 随着质子化, $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 团簇中 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ 与水形成氢键的能力增强, 但与 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ 相比,

$[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 团簇中 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ 与水形成氢键能力仍明显降低。

2.2.3 磷酸铁水壳层红外光谱分析

$[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 周围水分子弯曲振动峰依次位于图 5(a) 中 $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$ 附近(蓝色圈内)、图 5(b) 中 $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$ 附近和图 5(c) 中 $1\ 593\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 质子化导致 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 周围水分子弯曲振动峰红移。相对于 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水化层中水分子弯曲振动峰, $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 周围水分子弯曲振动峰明显红移, 且峰强度明显减弱。非常有趣地发现, $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 中 Fe 第一水化层和 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层形成 $\text{Fe}-\text{Ow}-\text{Hw}\cdots\text{Ow}-\text{Hw}\cdots\text{O}_N-\text{As}$ 氢键桥, 该氢键桥中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 具有特殊红外光谱峰。 $[\text{FeAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^0$ 的氢键桥中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 的弯曲振动峰位于 $1\ 764\ \text{cm}^{-1}$ 和伸缩振动峰位于 $2\ 195\ \text{cm}^{-1}$; $[\text{FeHAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 的氢键桥中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 的弯曲振动峰位于 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 和伸缩振动峰位于 $2\ 526\ \text{cm}^{-1}$; $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 的氢键桥中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 的弯曲振动峰位于 $1\ 679\ \text{cm}^{-1}$ 和伸缩振动峰位于 $2\ 673\ \text{cm}^{-1}$ 。随着质子化, $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 物种第一水壳层氢键桥中 $\text{Ow}-\text{Hw}$ 的弯曲振动峰发生红移且强度明显降低, 而其伸缩振动峰发生明显蓝移但峰强度几乎没有变化。

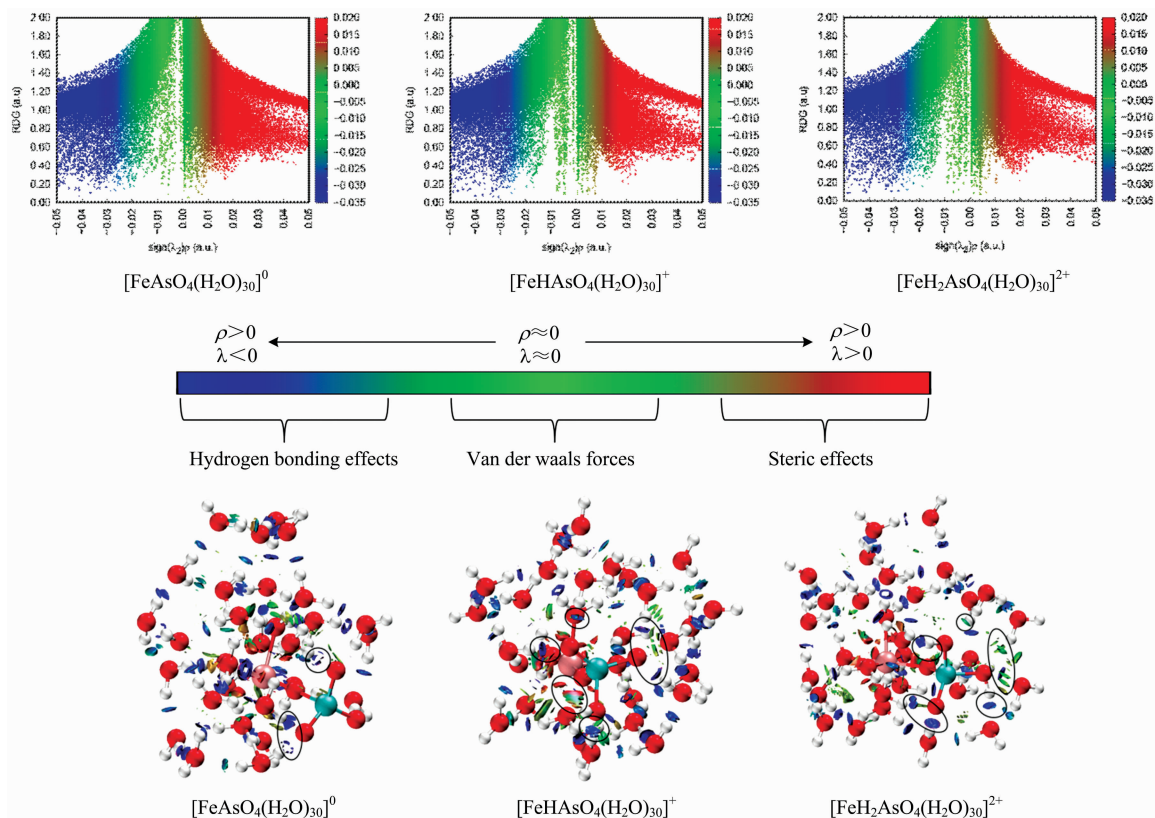


图 4 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 水化团簇的 RDG vs $\text{sign}[\lambda_2(r)\rho(r)]$ 散点图(上)和填充色等值面图(下)

Fig. 4 RDG vs $\text{sign}[\lambda_2(r)\rho(r)]$ scatter diagrams (up) and color-filled RDG isosurface maps (down) of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) hydration clusters

图 5(c) 中 $2\,429\text{ cm}^{-1}$ 处峰是 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 中 Fe 第一水化层水分子即将水解特征峰, 对应 Fe—Ow—Hw...Ow 中 Ow—Hw 键长为 0.103 nm , 明显长于普通 Ow—Hw 键长 (0.098 nm)。FeAsO₄ 第一水化层水分子伸缩振动峰位于 $2\,500\sim 3\,060\text{ cm}^{-1}$, $[\text{FeHAsO}_4]^+$ 第一水化层水分子伸缩振动峰位于 $2\,660\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$, $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4]^{2+}$ 第一水化层水分子伸缩振动峰位于 $2\,900\sim 3\,360\text{ cm}^{-1}$ 。随着质子化, $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层水分子伸缩振动峰蓝移。相对于 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层红外光谱, $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层水分子的弯曲振动峰和伸缩振动峰都发生了明显的红移。图 5(b) 中

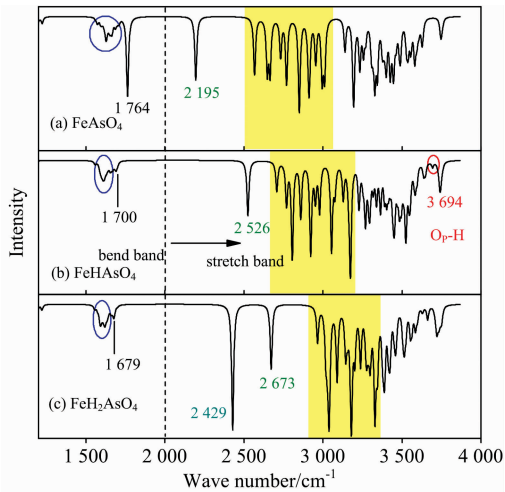


图 5 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 物种水化层的理论红外光谱
Fig. 5 Theoretical infrared spectra for hydration layers of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) species

$[\text{FeHAsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^+$ 的独立 $\text{O}_p\text{—H}$ 伸缩振动峰位于 $3\,694\text{ cm}^{-1}$, 相对于 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 中独立 $\text{O}_p\text{—H}$ 伸缩振动峰几乎无移动。图 5(c) 的 $[\text{FeH}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{30}]^{2+}$ 中 $\text{O}_p\text{—H}\cdots\text{Ow}$ 中 $\text{O}_p\text{—H}$ 伸缩振动峰为 $3\,298$ 和 $3\,329\text{ cm}^{-1}$, 相对于 $[\text{H}_2\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^-$ 物种的峰发生了明显蓝移。可见, 独立 $\text{O}_p\text{—H}$ 伸缩振动峰不受 Fe 络合影响, 而 $\text{O}_p\text{—H}\cdots\text{Ow}$ 中 $\text{O}_p\text{—H}$ 伸缩振动峰受 Fe 络合影响。

3 结 论

铁盐除砷剂去除水体中砷的效果与砷物种水化特征、铁-砷酸盐络合物物种的水化特征密切相关。在 B3LYP/6-311G(d, p) 计算水平上搜寻 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 优势物种, 分析其水化特征和水化层红外光谱。结果表明, 受质子化影响, 随着 $[\text{H}_m\text{AsO}_4(\text{H}_2\text{O})_n]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 水合团簇中氢离子数量的增加, 处于其第一配位层的水分子数目逐渐减少, $\text{H}_m\text{AsO}_4^{m-3}$ 水化作用减弱; $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 整个络合团簇的水化则随着质子化而增强。O_N...H_W 氢键强于 O_P...H_W 氢键, 且 O_N...H_W 氢键数目多于 O_P...H_W 氢键。红外光谱中, 随质子化, $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 和 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层中水分子弯曲振动峰红移而伸缩振动峰蓝移; 相对于 $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层水分子红外光谱, 磷酸铁 $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) 第一水化层水分子的弯曲振动峰和伸缩振动峰都发生了明显红移。磷酸铁物种第一水壳层中形成氢键桥, 其具有特殊红外光谱特征, 随质子化, 氢键桥中 Ow—Hw 的弯曲振动峰红移且强度明显降低, 而其伸缩振动峰发生了明显的蓝移但峰强度几乎无变化。

References

- [1] Song P, Yang Z, Zeng G, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 707.
- [2] Zhang Z B, Li J X, Sun C Z, et al. Water, Air, & Soil Pollution, 2016, 227(9): 1.
- [3] Pang D, Wang C C, Wang P, et al. Chemosphere, 2020, 254: 126829.
- [4] Kong Y, Kang J, Shen J, et al. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(3): 2381.
- [5] Chai L, Yang J, Zhang N, et al. Chemosphere, 2017, 182: 595.
- [6] Yang J Q, Chai L Y, Yue M Q, et al. RSC Advances, 2015, 5(126): 103936.
- [7] Yan D, Li H J, Cai H Q, et al. Chemosphere, 2018, 194: 117.
- [8] Bhattacharjee A, Pribil A B, Lim L H V, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(11): 3921.
- [9] Tanaka M, Takahashi Y, Yamaguchi N, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 105: 360.
- [10] Makreski P, Todorov J, Makrievski V, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(4): 747.
- [11] Hunter K M, Shakib F A, Paesani F. Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(47): 10754.

Theoretical Study on the Structures and IR Spectra of Hydration of Arsenates and Iron Arsenates

LI Hui-ji¹, SUN Hai-jie¹, LIU Na¹, PENG Zhi-kun^{2*}, LI Yong-yu¹, YAN Dan³

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China

2. Henan Institutes of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450003, China

3. Changjiang Institute of Survey, Planning, Design and Research, Wuhan 430010, China

Abstract The removal of arsenate in water is closely related to its hydration, but there are few reports on the hydration characteristics of different protonated arsenates and iron arsenates, and there is no correlation analysis on infrared spectra of hydration layers of protonated arsenates and iron arsenates. The hydration energies of different protonated arsenates $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) and iron arsenates $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) were compared at B3LYP/6-311G(d, p) level. Reduced density gradient functions conducted graphical analyses for the intensities, types and locations of the interaction between water molecules with $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) and $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$). And, the characteristics of infrared spectra of the hydration layers of different protonated arsenates and iron arsenates were analyzed. The results show that the hydration of $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) gradually decreases with hydrogen protonation, while the protonation enhances the hydration of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$). Hydrogen bonds tend to form when a water molecule hydrogen interacts with an oxygen of $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$). However, when two hydrogens of water molecules simultaneously interact with two oxygens of $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$), the interaction becomes weaker, and the van der Waals force appears. The hydrogen bond formed by water molecules through hydrogen with the oxygen of arsenates is stronger than the hydrogen bond formed by water molecules through oxygen with the hydrogen of protonated arsenates. The unprotonated O_N tends to form hydrogen bonds with 2~4 water molecules, while the protonated O_P forms hydrogen bonds with at most 2 water molecules, and the $\text{O}_\text{P}\cdots\text{H}_\text{W}$ hydrogen bond is weaker than the $\text{O}_\text{N}\cdots\text{H}_\text{W}$ hydrogen bond. In the infrared spectra, 2 954, 3 114, 3 179, 3 252 and 3 297 cm^{-1} is the stretching vibration peaks of $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ in the first hydration shell of AsO_4^{3-} ; 3 277, 3 324 and 3 376 cm^{-1} is the stretching vibration peaks of $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ in the first hydration shell of HAsO_4^{2-} ; 3 189, 3 277, 3 306 and 3 383 cm^{-1} is the stretching vibration peaks of $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ in the first hydration shell of H_2AsO_4^- . The stretching vibration regions for $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ in the first hydration shell of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) are 2 500~3 060, 2 660~3 200, 2 900~3 360 cm^{-1} . Therefore, the stretching vibration regions for the first hydration waters of $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$) and $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) have blue shifts with protonation. Compared with $[\text{H}_m\text{AsO}_4]^{m-3}$ ($m=0\sim 2$), the water molecules in the first hydration layers of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$) exhibit a significantly red shift of the bending vibration peaks and stretching vibration peaks in the infrared spectra. The hydrogen bond bridge $\text{Fe}-\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}\cdots\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}\cdots\text{O}_\text{N}-\text{As}$ is formed in the first hydration shell of $[\text{FeH}_m\text{AsO}_4]^{m+}$ ($m=0\sim 2$). The $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}$ in this hydrogen bond bridge has a special absorption peak, such as the stretching vibration peak located in 2 195, 2 526 and 2 673 cm^{-1} , respectively. Its stretching vibration peak is significantly blue-shifted, but the peak strength is almost unchanged, while its bending vibration peak is red-shifted with the protonation and the strength is significantly reduced. The stretching vibration peak of independent $\text{O}_\text{P}-\text{H}$ is not affected by the complexation of Fe, while the position of stretching vibration peak for $\text{O}_\text{P}-\text{H}$ in $\text{O}_\text{P}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{W}$ is significantly blue shifted, due to the complexation of Fe. This study is helpful to understand better the solubility of arsenates and iron arsenates in water at different pH.

Keywords Arsenate; Iron arsenate; Hydration structures; Infrared spectrum of hydration layers

(Received Jul. 15, 2020; accepted Dec. 9, 2020)

* Corresponding author