

研究简报

利用 AlK_{α} 谱线位移研究磷酸盐玻璃中Al的配位状态

石列中 李小定*

(湖北省化学研究所)

本文报道了 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$ 磷酸盐玻璃的制备。利用单晶X射线荧光光谱仪研究了它们的配位状态变化规律,确定了四、六配位的定量关系。

关键词: 磷酸盐玻璃 单晶X射线荧光光谱仪 配位状态

由于X射线径向分布解析法⁽¹⁾难以测定单组分以外的物质,而核磁共振法又不能区分四、六配位的差异⁽²⁾。为此,本文利用单晶X射线荧光光谱仪对 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$ 磷酸盐玻璃的配位状态进行了分析,获得了令人满意的结果。

一. 样品制备

将分析纯的 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 和化学纯的 $Al(OH)_3$ 在1350~1450℃下熔融。退火后,将样品研成粉末过200目筛。粉样在17.5torr/cm²压力下制成 ϕ 为35.4×45mm的平滑试样,重量约7.5克。其中加有30%甲基纤维素。经X射线衍射分析,均无其他杂质。

二. 四、六配位化学位移区域

实验在日本Rigaku 3015X射线荧光光谱仪上进行。Cr靶,EDDT分光晶体。以金属Al(99.99%)校正仪器等物理因素引起的2 θ 角度偏差,并与试样交替测试。用已知配位的化合物来确定四、六配位化学位移值的变化区域。结果见图1和表1。

表1、图1的结果表明:四、六配位的化学位移区域是不一样的。其差值略大于0.1(eV),因此,利用这个差异就可以对Al进行有效的配位数分析。

三. 配位数的定量分析

图2的结果说明:当四、六配位按重量百分比配制混合配体时,其化学位移值与配位数丰度具有正比关系。因此,只要测其混合配位的化学位移就能求出 $[AlO_m]$ 配位多面体中四、六配位的含量。

本文于1986年2月14日收到。

* 本文执笔人和通讯联系人。

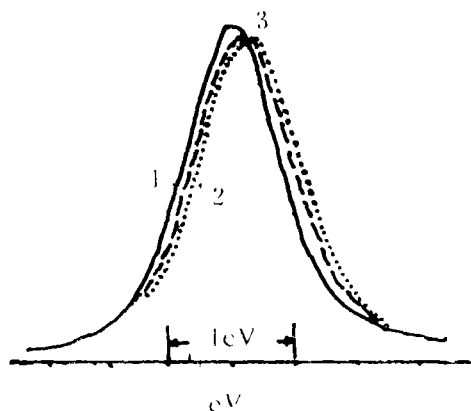


图1 谱线位移

Fig. 1 Spectral line shifts

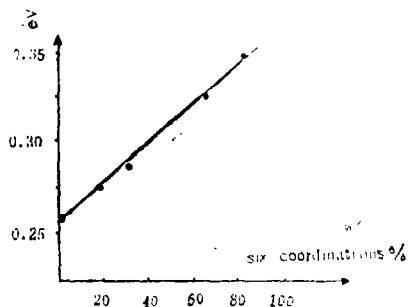
1. Al 2. $\alpha-Al_2O_3$ 3. $AlPO_4$ 

图2 六配位百分数与化学位移的定量曲线

Fig. 2 Quantitative curves of six coordinate percentage and chemical shift

表1 四、六配位标样化学位移区域和配位数

Table 1 Chemical Shift Range and Coordination Number of Four and Six Coordinate Standard Samples

No.	molecular formula	shift(eV)	coordination number
1	$\alpha-Al(OH)_3$ (AR)	0.353	6
2	$\alpha-Al_2O_3$ (AR)	0.383	6
3	$\alpha-Al_2O_3$ (preparation)	0.383	6
4	$NaAlSi_3O_8$ (natural material)	0.213	4
5	$AlPO_4$ (AR)	0.231	4
6	$AlPO_4$ (preparation)	0.228	4

从图3可以看出, Al/O比值对 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5$ 磷酸盐玻璃的化学位移值有明显的影响。随着 Al/O 比值的升高, 化学位移值降低。即从六配位向四配位方向变化。其四、六配位的定量分析结果见表2。

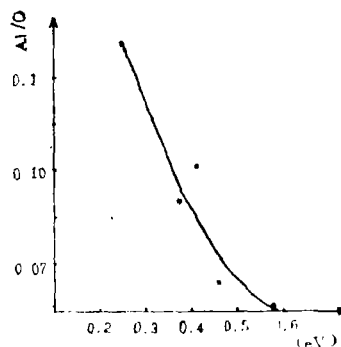


图3 Al/O与化学位移的关系

Fig. 3 Relation of Al/O and chemical shift

表 2 Na—Al—P—B 玻璃中 Al 的配位数

Table 2 Coordination Number of Al in Na-Al-P-B Glass System

No.	B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Al/O	four coordinate percentage	six coordinate percentage
1	0.667	0.088	0	100
2	0.547	0.110	0	100
3	0.500	0.207	70	30
4	0.429	0.250	55	45

表 2 的结果说明: 在 Na₂O·Al₂O₃·B₂O₃·P₂O₅ 玻璃体系中, 当 Al/O 值低于 0.110 时, Al³⁺ 完全为六配位; 当 Al/O 值在 0.207 附近时, Al³⁺ 已从六配位向四配位方向变化, 并且四配位占多数。

参 考 文 献

- [1] Bishop, S. and Bray, P., *Phys. Chem. Glasses*, 7, 73~81 (1966).
 [2] Day, D.E. and Rind, G.E. and Am, J., *Ceram. Soc.*, 45, 489~96 (1962).

RESEARCH OF ALUMINUM COORDINATION STATE IN PHOSPHATE GLASS BY AlK_α SPECTRAL LINE SHIFT

Shi Liezhong Li Xiaoding

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan)

In this paper, the preparation of Na₂O·Al₂O₃·B₂O₃·P₂O₅ phosphate glass was reported. By means of single crystal X-ray fluospectrometer, Al coordination states in the phosphate glass were studied and a quantitative relations of four and six coordinate have been determined.

Keywords phosphate glass single crystal X-ray fluospectrometer
coordination state