

# 用 XANES 实验方法研究 Cr 的价态\*

胡蓉 吴自玉<sup>1)</sup> 刘静 谢亚宁 胡天斗 张静 丰伟悦 柴之芳

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** 用改进的 XANES(X 射线吸收近边结构谱)方法对不同比例 Cr(III)和 Cr(VI)的酵母制剂进行 Cr 价态研究,该方法与传统方法的区别是用一个电离室同时进行透射和荧光 XANES 实验. 此实验方法简单,快捷,特别适用于在相同的实验条件下,以一个已知标样为标准,对一系列未知价态样品进行的比较分析. 实验结果表明酵母对 Cr 有很强的还原能力,它几乎能将所有的 Cr(VI)还原成 Cr(III). Cr 的 K-边 XANES 谱在掺入酵母剂前后有所变化,说明不同样品中的 Cr 原子近邻结构有所不同.

**关键词** X 射线吸收近边结构 铬价态 酵母

## 1 引言

在自然环境中,Cr 经常以六价或者三价的形式存在. 六价 Cr 对动植物来说具有毒性,它是可溶的,而三价 Cr 相对来说是难溶的. Cr(III)可作为人和动物体内胰岛素的协同作用元素,参与机体的糖代谢、脂代谢、蛋白质代谢. 缺铬可能产生糖尿病样的症状,补充 Cr(III)后得到改善<sup>[1]</sup>. 而 Cr(VI)毒性大,干扰重要的酶系,有致癌性,与肺癌、肝、肾损伤有关<sup>[2]</sup>. 人们从饮食中摄入的 Cr(VI),在体内还原成 Cr(III),这种还原作用可引起细胞的 DNA 损伤. 为了避免 Cr(VI)的毒害,区分补铬制剂中铬的价态尤为重要. 本文主要研究铬在酵母内的价态和原子近邻结构的变化,这对于筛选高效的用于污水处理的菌种以及医学应用上有重要的理论意义.

一般情况下用色谱分析,离子交换,络合方法来区分铬的价态和相对浓度. 在水溶液中研究 Cr 价态有很多种方法,如离子交换后用等离子体电感耦合,等离子体诱导原子发射光谱学,石墨炉原子吸收测定,离子色谱分离,原子吸收谱,电压脉冲分辨,质谱法. 如果将固体溶于水,很可能会破坏其原有的价态类型. 因而找到一种适合在固体中研究价态

的方法非常重要<sup>[3,4]</sup>.

X 射线吸收精细结构谱学<sup>[5-7]</sup>(XAFS)是 20 世纪 70 年代发展起来研究特定原子近邻结构的最有效方法,它的基本原理是吸收 X 光的原子激发出的光电子与最近邻和次近邻原子发生多重散射(相互作用)以此来确定吸收原子附近的局域结构(如键长、键角、配位数以及配位原子种类等)以及电子结构(如金属原子的价态,费米面附近的态密度等)<sup>[3,4]</sup>. XAFS 研究对象可以是晶体、非晶体(包括准晶)、液态、气态以及原子团簇. 因而它被广泛用于材料科学、生命科学、环境科学和凝聚态物理等领域<sup>[8-10]</sup>. 本文介绍一种新的研究铬的价态的 XAFS 实验方法,它是在一个电离室中同时进行透射(总放置同一标样 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和荧光模式(放置不同的 6 个样品)的 X 射线吸收近边结构(XANES)实验. XANES 边前峰的数目、位置和强度能直观的反应所测元素的价态,能直接明了地区分样品中的 Cr(III)和 Cr(VI).

对于中心对称体系,1s 态到 3d 态跃迁为偶极禁界,因而跃迁几率很低,对应的边前峰强度较弱. 随着吸收原子近邻原子结构发生变化(对称性可能被破坏)边前峰的强度和形状也会随之改变<sup>[11-16]</sup>.

一般情况下,如果价态发生改变,边前吸收峰的

2003-04-10 收稿

\* 中国科学院百人计划,国家杰出青年基金(10125523)资助

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn

能量位置会随之移动. 这是因为价态的改变会影响内壳层电子的束缚能. 而对同一金属价态的化合物, 其配位环境的不一样(中心原子与其他原子成键情况不同)或者原子近邻结构的不同, 会对边前吸收峰的强度以及主要吸收边位置和形状有所影响<sup>[11]</sup>.

吸收峰的宽窄与激发态寿命有关, 寿命越长, 峰越宽<sup>[11]</sup>. 一般来说, 如果原子近邻结构对称性高, 吸收主峰也就越尖锐<sup>[12]</sup>. 边后吸收峰的形状和位置对近邻几何结构是相当敏感的. 吸收主峰主要是与光电子在第一配位层原子中进行多重散射相关的, 对其他高层配位原子的影响不敏感<sup>[11]</sup>.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

将啤酒酵母(由北京五星啤酒厂提供)冷冻干燥, 研磨后, 加入一系列不同比例 Cr(III)( $\text{Cr}(\text{COOH})_3$ )和 Cr(VI)( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )铬溶液, 使总铬含量达到  $1000\mu\text{g/g}$ , Cr(VI) 占总铬比例分别为 0%, 2%, 5%, 10%, 50%, 100%. 搅拌均匀, 再冷冻干燥.

表 1 是标号为 1—6 的样品, 表中显示了 Cr(III) 和 Cr(VI) 在各个样品中占总铬的百分含量.

表 1

Sample	Cr(III)/total Cr(%)	Cr(VI)/total Cr(%)	Total Cr/ppm
1	100	0	1000
2	0	100	1000
3	50	50	1000
4	90	10	1000
5	95	5	1000
6	98	2	1000

### 2.2 实验方法

XAFS 实验是在北京正负电子对撞机(BEPC)同步辐射室 4W1B 光束线的 EXAFS 实验站进行的. 储存环电子能量为 2.2 GeV, 平均流强为 90 mA. 双晶单色仪 Si(111) 提供单色光并通过调节双晶单色仪 Si(111) 来消除高次谐波造成的不利影响. 前电离室充的为氮气(100%), 后电离室内同时进行透射和荧光实验, 充的气体为 Ar(100%), 对于荧光模式下进行的实验, 后电离室加滤波片钒(V).

## 3 结果与讨论

### 3.1 新 XANES 方法的验证

本实验方法与以往的 XAFS 实验方法不同在于在一个电离室中同时进行透射和荧光 XANES 实验. 首先在透射模式中放置的是三价铬  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 然后在荧光模式下放置的是六价铬  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . 接着, 2 种样品调换测试模式. 如图 1 所示, 2 次所得的六价铬曲线为谱图(a), 三价铬曲线为谱图(b). 不难发现, 分别在 2 种模式下测得的六价铬和三价铬谱图几乎是一致的. 因而, 在同一个电离室同时采集 2 种模式下的数据几乎没有相互干扰, 由此可以看出, 这种新的 XANES 方法是可行的.

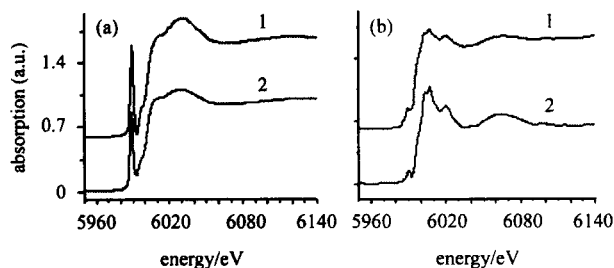


图 1 标样  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (a) 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (b) 的 XANES 谱图

1 号曲线是在荧光模式下获得的数据;

2 号曲线是在透射模式下获得的数据.

### 3.2 实验数据的分析

本实验采用这种新的 XANES 实验方法, 每次实验在透射模式下放置同一标样( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 而 6 种样品分别放置在荧光模式下进行测试.

在图 2 中给出了  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的 Cr K 边 XANES 谱. 由图 2 可见, 六价铬和三价铬的谱相差非常大. 从原子的空间结构和电子结构不难进行解释:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中 Cr 离子具有畸变的八面体结构(最近邻有 6 个配位氧原子), 中心对称结构有微小的畸变. 类似于  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  的讨论<sup>[17]</sup>, 以 Cr 离子为中心的原子

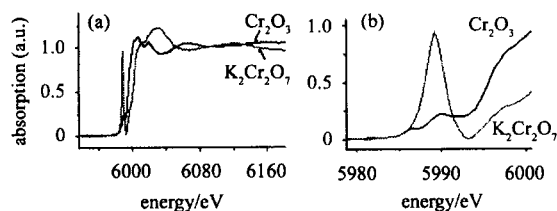


图 2 (a) 六价  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和三价  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的 XANES 谱图;

(b) 吸收边前峰放大谱图

团簇其末态波函数具有  $C_3$  群, 对于边前能量最低的小峰(中心 Cr 原子  $1s$  电子跃迁后产生的空穴将与  $d$  轨道上的电子相互作用使得能级降低), 它的产生是偶极跃迁选择定则容许的  $1s-3d$  跃迁(由于中心 Cr 离子  $d$  轨道和  $p$  轨道的杂化). 对于边前第 2 个小峰, 它是由中心 Cr 离子  $1s$  电子到  $p$  轨道与高壳层 Cr 离子  $d$  轨道杂化而形成的能级跃迁. 这 2 种情况下, 三价 Cr 离子的  $d$  轨道已有部分电子占据, 因而 2 个边前小峰的强度都较弱. 在  $K_2Cr_2O_7$  中 Cr 离子具有四配位且对称性很低. 类似于  $TiO_4$  的讨论<sup>[18]</sup>, 以 Cr 离子为中心的原子团簇其末态波函数具有  $T_d$  对称, 其不可约表示  $T_2$  中同时包含了  $d$  和  $p$  基函数, 并且进行杂化. 另一方面, 六价的 Cr 离子其  $d$  轨道上已没有电子占据. 因此在偶极跃迁中  $1s-3d$  振幅可与  $1s-4p$  相比<sup>[19,20]</sup>.

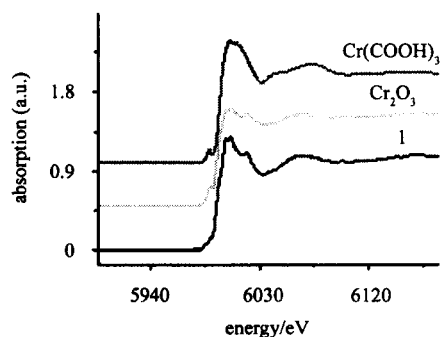


图 3 1 号样品,  $Cr_2O_3$  和  $Cr(COOH)_3$  的 XANES 谱图比较

如图 3 所示, 1 号样品在酵母剂中加了 100% 的三价铬化合物  $Cr(COOH)_3$  后, 结构发生了很大的变化. 样品谱图特征较  $Cr(COOH)_3$  而言有较大差别, 但与  $Cr_2O_3$  谱图特征非常接近, 这反应了该样品结构与  $Cr_2O_3$  结构是一致的.  $Cr_2O_3$  和 1 号样品主峰比  $Cr(COOH)_3$  要尖锐一些, 这是因为相对于  $Cr_2O_3$  来说,  $Cr(COOH)_3$  对称性更低.

图 4 对于六价铬含量少的 4 号、5 号和 6 号样品谱图几乎完全相同, 而且, 1 号样品与它们的谱图也几乎一致. 尽管这 4 种样品配置的时候均是三价  $Cr(COOH)_3$  含量较高. 但是, 它们的边后峰形却与三价  $Cr_2O_3$  相似. 这可能是加了酵母以后, 六价铬几乎被还原, 而三价的  $Cr(COOH)_3$  受酵母中的某些元素影响, 原子近邻结构变得和  $Cr_2O_3$  差不多.

在图 5 中, 可以看到在酵母中加了 100%  $K_2Cr_2O_7$  的 2 号样品结构发生了很大的变化, 六价铬所具有的边前小峰已明显减弱. 这说明酵母还原了

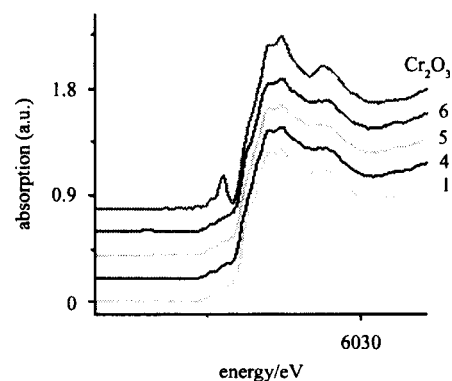


图 4 1, 4, 5, 6 号样品与  $Cr_2O_3$  的 XANES 谱图比较

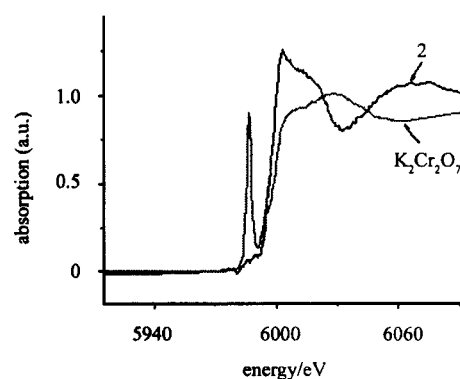


图 5 2 号样品与  $K_2Cr_2O_7$  的 XANES 比较谱图

$K_2Cr_2O_7$  中大部分的六价铬, 酵母具有很强的还原特性. 而  $K_2Cr_2O_7$  边后峰较 2 号样品有所展宽. 也许是因为样品的结构较  $K_2Cr_2O_7$  趋于对称且中心吸收原子与近邻配位原子之间的键长有所增加.

如图 6, 掺有六价铬和三价铬各 50% 的 3 号样品, 不仅边前没有明显的小峰, 这说明酵母已经还原了绝大多数六价铬. 而且, 边前峰比  $Cr_2O_3$  边前峰强度都要弱. 边后谱图与  $Cr_2O_3$  还是比较一致的.

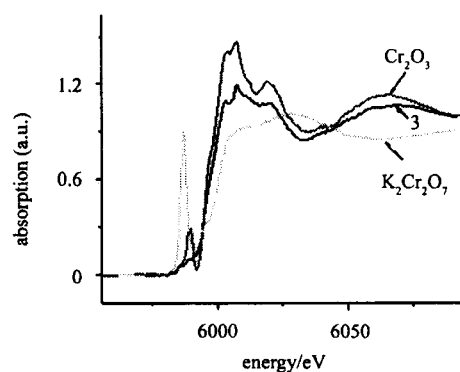


图 6 3 号样品,  $Cr_2O_3$  和  $K_2Cr_2O_7$  的 XANES 谱图比较

## 4 结论

本实验用一种新的 XANES 方法研究分析了酵母对样品中 Cr 价态的影响. 用所测实验谱图证明了该新实验方法的可行性. 通过对 6 种样品 XANES

谱图的比较分析, 酵母不仅对样品中原子近邻结构有较大的影响, 而且它对含不同比例 Cr(III) 和 Cr(VI) 铬样品中的六价铬有很强的还原作用, 它能够将大部分的六价铬还原成三价铬. 利用酵母对铬价态的影响, 对于如何筛选高效的用于污水处理的菌种以及研制出医学新药品提供了有力的理论依据.

## 参考文献 (References)

- Muter O et al. *Process Biochemistry*, 2001, **37**:505—511
- CHAI Z F, ZHU H M. *An Introduction to Trace Element Chemistry*. Beijing: Atomic Energy Press, 1994. 251—252(in Chinese)  
(柴之芳, 祝汉民. 微量元素化学概论. 北京: 原子能出版社, 1994. 251—252)
- Frank E, Huggins, Mohammad Najih. *Fuel*, 1999, **78**:233—242
- Ronald R, Patterson, Scott Fendorf. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(7):2039—2044
- MA I. D, YANG F. J. *An Introduction to Synchrotron Radiation Application*. Shanghai: Fudan University Press, 2001. 149—151(in Chinese)  
(马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论, 上海: 复旦大学出版社, 2001. 149—151)
- Rehr J J, Albers R C. *Reviews of Modern Physics*, 2000, **72**(3):621
- WANG Q W, LIU W H. *Theory and Application of X-ray Absorption Fine Structure*. Beijing: Science Press, 1994(in Chinese)  
(王其武, 刘文汉. X 射线吸收精细结构及其应用. 北京: 科学出版社, 1994)
- Norman D, Garg K B. *Solid State Commun*, 1995, **56**:895
- Sipr O. J. *Phys. Condens*, 1992, **4**:9389
- Griani M, Czyzyk M T. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:4886
- Waychuns G A, Michael J. *Apted. Physics and Chemistry of Minerals*, 1983, **10**:1—9
- WU Z Y, Jollet F. J. *Phys. Condens. Matter*, 1998, **10**:8083—8092
- Bianconi A, Garcia J. *Physical Review*, 1991, **B43**(9):6885—6892
- WU Z Y, XIAN D C. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(12):1918
- Bocharov S, Th. Kirchner. *Physical Review*, 2001, **B63**:1—9
- Lytle F W, Gregor R B. *Physical Review*, 1988, **B37**(4):1551
- WU Z Y, Natoli C R, Paris E et al. *Applied Physics Letters*. 2001, **79**(12):1918—1920
- WU Z Y, Natoli C R, Marcelli A et al. *Unified Interpretation of Pre-edge X-ray Absorption Fine Structures in 3d Transition Metal Compounds*. In: Marcelli A, Bianconi A, Saini N L ed. *New York: AIP Conference Proceedings 652*, 2003. 497
- WU Z Y et al. *Physical Review*, 1997, **B55**(4):2570—2577
- Zayed A, Mel Lytle C, QIAN J H et al. *Planta*, 1998, **206**:293—299

## XANES Investigation of Chromium Valence State in Yeast Biomass\*

HU Rong WU Zi-Yu<sup>1)</sup> LIU Jing XIE Ya-Ning HU Tian-Dou ZHANG Jing FENG Wei-Yue CHAI Zhi-Fang  
(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** Chromium valence states in yeast biomass are investigated by X-ray absorption near-edge structure spectroscopy (XANES) using an upgraded experimental method. The main advantage of this new XANES method is to record the transmission and fluorescence experimental data simultaneously in a same ion chamber. Such method is very convenient to analyze a series of unknown chromium valence state samples (e. g. relatively low Cr concentration with fluorescence mode) comparing with a standard sample ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) using transmission mode, in order to avoid systematic error associated to the uncertainty of the edge energy induced by the different experimental operating condition. The experimental results show that in yeast biomass almost all Cr(VI) is reduced to Cr(III) addressing the potential use of biomass for chromium reduction.

**Key words** XANES, chromium valence state, yeast

Received 10 April 2003

\* Supported by 100-Talent Research Program of Chinese Academy of Sciences and Outstanding Youth Fund (10125523) of National Natural Science Foundation of China

1) E-mail: wuzy@mail.ihep.ac.cn