

# 胡敏酸-铜复合物热分解特征的研究

杨亚提<sup>1</sup> 张一平<sup>2</sup> 白锦鳞<sup>1</sup> 路大公<sup>1</sup>

(1 西北农业大学基础科学系, 2 西北农业大学资源与环境科学系, 陕西杨陵 712100)

**摘要** 运用差热分析法(DTA)对3种土壤胡敏酸-铜复合物的热分解特征进行了分析。结果表明,络合物与吸附物的热解曲线都有共同相似的热效应峰,DTA曲线的第1,2放热峰可作为区分络合物与吸附物的特征峰。随络合物中配位数( $x$ )及吸附物中含铜量的增加,DTA曲线第1,2放热峰面积及焓变值( $\Delta H$ )均增大。

**关键词** 胡敏酸,络合物,吸附物,铜,热分析

**中图分类号** S153.6

土壤中的胡敏酸多以复合物的形式存在,复合体的数量和种类对土壤肥力水平有重要影响。由于土壤环境的不同,胡敏酸存在状态及其与金属离子形成的复合体类型、性质也不同,能量状态也相应发生变化。目前对这类复合体的研究还很初步。Kodama等<sup>[1]</sup>把差热分析结果作为识别富里酸(FA)金属离子复合体的一种快速方法。本文应用差热分析法研究了陕西3种主要土壤胡敏酸以不同机制复合 $\text{Cu}^{2+}$ 后的热分解特征,以及金属复合量对热解特性的影响,旨在为络合物和吸附物的准确区分提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

**胡敏酸** 从陕西境内的娄土、黑垆土、黄绵土表层(0~25 cm)提取<sup>[2]</sup>。

**络合物** 用离子交换平衡法制备<sup>[3]</sup>。平衡液用透析袋透析,去除游离 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等;用电导仪测定袋外水的电导变化,直至24 h不变为止。透析好的溶液放在40℃下的表面皿中干燥,研磨过筛,装瓶备用。

**吸附物** 用一次平衡法制备<sup>[4]</sup>。将测定吸附等温线后的固体胡敏酸-铜吸附物,用去离子水洗3次,离心分离,固体复合物在40℃下干燥,研磨过筛,装瓶备用。吸附物中含铜量用差减法求算。即用原子吸收分光光度计测定平衡液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度,原液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度减去平衡液中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度即为吸附量。

### 1.2 试验方法

热解分析用岛津DT-30B型热分析仪测定。称样10 mg,试样气氛为空气,参比物为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,升温速度10℃/min,量程 $\pm 50 \mu\text{V}$ ,用分析纯苯甲酸为热效应焓变标定物质,其熔点为122.4℃,熔融燃烧热( $\Delta H$ )为148 J/g。

## 2 结果与分析

### 2.1 胡敏酸-铜络合物的热解曲线特征

2.1.1 热解峰温的变化 3种土壤胡敏酸-铜络合物的热解DTA曲线如图1(a,b,c)所

收稿日期,1995-10-09

示。可见各种络合物的热解曲线基本相似,都有1个吸热峰,3个放热峰。吸热峰峰温变化范围60~80℃;第1放热峰峰温变化范围为294~315℃;第2放热峰峰温变化范围为470~512℃。与原土HA的DTA曲线比较,络合物DTA曲线的吸热峰、第1放热峰移向低温,第2放热峰移向高温。根据白锦麟等<sup>[6]</sup>研究的不同温度下土壤胡敏酸热解样品IR特征可知,DTA曲线的吸热峰主要对应于胡敏酸吸附的水分子。带负电的胡敏酸对加入的 $\text{Cu}^{2+}$ 有很强的吸引力,因而降低了HA对水分子的结合力,使其在较低的温度下分解。第1放热峰与胡敏酸非核部分脂肪族侧链及氢键结合的COOH和OH裂解有关,该峰峰温的降低与Kodama<sup>[11]</sup>、Schnitzer等<sup>[6]</sup>研究的FA与二、三价金属离子结合的热分析结果一致。Kodama等<sup>[11]</sup>认为,放热峰向低温方向移动是由于FA的结构受到金属离子结合力的作用而变形,从而易于分解;所受力越大,结构变形越大,燃烧温度越低。胡敏酸与 $\text{Cu}^{2+}$ 以化学键(配位键)“桥接”形成络合物,本质上是一种化学吸附,因而导致HA结构变形大,燃烧温度降低。

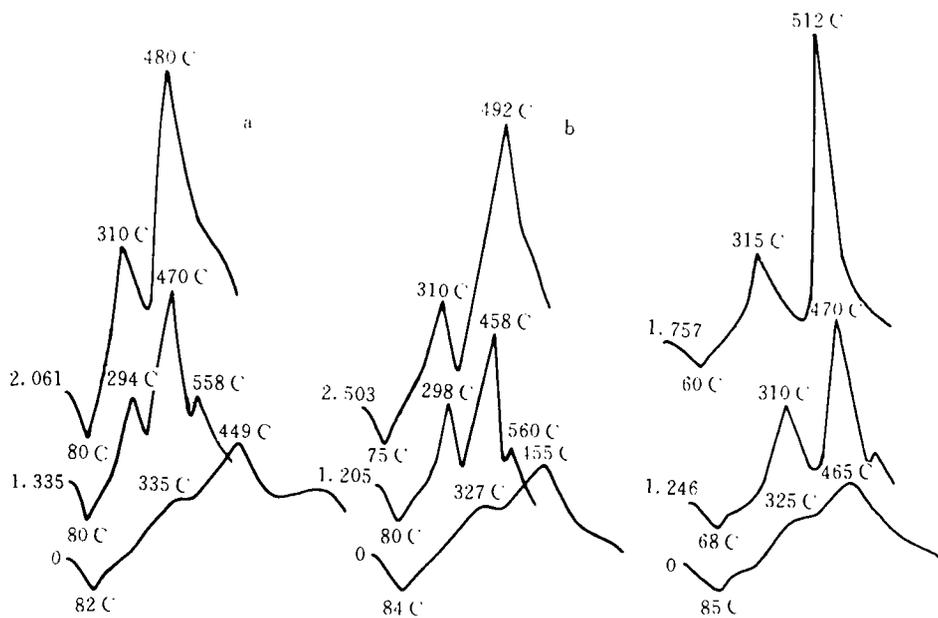


图1 胡敏酸-铜络合物DTA曲线

a. 壤土; b. 黑垆土; c. 黄绵土

络合物的第2放热峰主要是由羧基和芳香核裂解引起的,与原土HA比较,峰温增加,可能与热解过程伴随的合成氧化反应<sup>[6]</sup>有关。因为当加热到470℃,芳香核集聚,芳核上的酚羟基氧化成羧基,与热解物中游离的 $\text{Cu}^{2+}$ 继续发生络合反应,形成稳定的络合环,或1个 $\text{Cu}^{2+}$ 与两个HA分子上羧基络合成键,致使芳香核裂解变难,峰温增加。

2.1.2 热解曲线面积及焓值的变化 图1表明,3种土壤胡敏酸与 $\text{Cu}^{2+}$ 络合后,峰面积

均随配位数( $x$ )的增加而增加,根据焓变  $\Delta H$  与峰面积  $A$  的关系式  $\Delta H = \frac{KA}{m}$ ,  $K = 0.667$ ,可计算出第 1,2 放热峰的焓变值(表 1)。可见焓值也相应增加,这与前述  $\text{Cu}^{2+}$  对 IIA 分子结构影响有关。对于配位数大于 2 的络合物来说,它是由 1 个  $\text{Cu}^{2+}$  与 2 个 IIA 分子络合而成,芳核含量高,热解变化较大, $\Delta H$  值大。

表 1 胡敏酸-铜络合物 DTA 曲线参数

| 胡敏酸 | 配位数<br>( $x$ ) | 第 1 放热峰                      |                     | 第 2 放热峰                      |                     |
|-----|----------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|
|     |                | 峰温<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$<br>(J/g) | 峰温<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$<br>(J/g) |
| 埧土  | 0              | 335                          | 166.75              | 449                          | 390.20              |
|     | 1.335          | 294                          | 196.76              | 480                          | 1364.68             |
|     | 2.061          | 315                          | 903.78              | 480                          | 1492.48             |
| 黑垆土 | 0              | 327                          | 176.76              | 455                          | 355.10              |
|     | 1.205          | 298                          | 656.99              | 458                          | 1407.58             |
|     | 2.503          | 310                          | 1310.66             | 492                          | 1456.67             |
| 黄绵土 | 0              | 325                          | 134.07              | 465                          | 723.69              |
|     | 1.246          | 310                          | 288.14              | 470                          | 1307.22             |
|     | 1.757          | 315                          | 672.34              | 512                          | 2366.52             |

此外,由图 1 还可看出,第 3 放热峰由原土的坡形峰变为不明显的肩峰和小峰,随配位数  $x$  增加,又趋于坡形,其变化原因可能与络合物的类型有关,有待进一步研究。

值得说明的是,3 种土壤胡敏酸-铜络合物之间差异较小,这与 HA 结构相似有关。3 种土壤胡敏酸-铜络合物热解曲线随配位数( $x$ )变化趋势的一致性,证明了差热分析(DTA)方法的准确性。

2.2 胡敏酸-铜吸附物的热解曲线特征

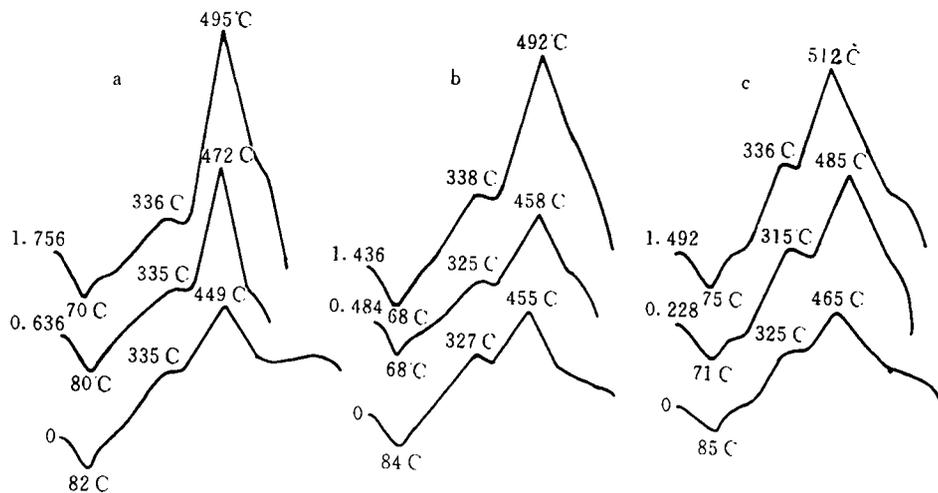


图 2 胡敏酸-铜吸附物 DTA 曲线

a. 埧土; b. 黑垆土; c. 黄绵土

图 2 及表 2 为 3 种土壤胡敏酸-铜吸附物的 DTA 曲线及曲线参数。与原土 IIA 曲线

相比,其差异没有络合物突出。第1放热峰峰温变化范围与原土 HA 接近。这主要是由于吸附物的形成是固态 HA 与  $\text{Cu}^{2+}$  结合,而固态 HA 分子是通过氢键作用连结成链状的团聚体。Schnitzer 等<sup>[7]</sup>的电镜照片表明,HA 是海绵状,具有许多内表面。因此吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后,对其分子的支链影响较小,分子结构变形小,第1放热峰峰温变化较小。第2放热峰峰温变化范围 458~512℃,随吸附量的增加,峰温增加,这与络合物的解释一致。

表2 胡敏酸-铜吸附物的 DTA 曲线参数

| 胡敏酸 | 吸附量<br>( $\mu\text{g/gHA}$ ) | 第1放热峰                        |                                | 第2放热峰                        |                                |
|-----|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
|     |                              | 峰温<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$<br>( $\text{J/g}$ ) | 峰温<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\Delta H$<br>( $\text{J/g}$ ) |
| 埭土  | 0                            | 335                          | 166.75                         | 449                          | 390.20                         |
|     | 0.636                        | 323                          | 162.75                         | 472                          | 855.76                         |
|     | 1.756                        | 330                          | 264.10                         | 495                          | 1728.88                        |
| 黑垆土 | 0                            | 327                          | 176.76                         | 455                          | 355.10                         |
|     | 0.484                        | 325                          | 179.00                         | 458                          | 583.54                         |
|     | 1.436                        | 338                          | 486.91                         | 492                          | 1652.82                        |
| 黄绵土 | 0                            | 325                          | 134.07                         | 465                          | 723.69                         |
|     | 0.228                        | 315                          | 149.76                         | 485                          | 1295.85                        |
|     | 1.492                        | 336                          | 194.29                         | 512                          | 1849.07                        |

表2表明,随吸附  $\text{Cu}^{2+}$  量增加,焓变( $\Delta H$ )均增加,与热解曲线(图2)峰面积一致。据杨亚提等<sup>[4]</sup>研究的 HA 表面吸附铜的解吸特征可知,HA 表面不同的基团(-COOH, 酚羟基,  $-\text{NH}_2$  等)对  $\text{Cu}^{2+}$  的亲合力不同,可认为胡敏酸表面吸附铜的形态有3种:强酸性-COOH 基专性吸附铜(络合铜)、弱酸性吸附铜(络合铜与铜盐)和物理吸附铜。由此可见吸附物中有配位键、离子键、静电力吸附,说明了吸附物表面状态的复杂性,因此热解过程变化幅度大,峰温高,峰形宽,产生的热效应大。

3种土壤 HHA- $\text{Cu}^{2+}$  吸附物热解曲线相似,随吸附量增加,变化趋势一致。进一步证明表层土壤 HA 结构的相似性。

### 3 结论

由图1,2及表1,2可看出,第1放热峰峰温:吸附物 $\approx$ 原土 HA $>$ 络合物;峰面积及焓变  $\Delta H$ :络合物 $>$ 吸附物 $>$ 原土 HA。第2放热峰的高度及宽度变化:络合物该峰高而窄,吸附物该峰较宽,差异较明显。第1,2放热峰均可作为区分吸附物和络合物的特征峰。故 DTA 法是快速鉴别有机、无机复合体的较好手段,也是鉴别土壤中复合体类型的有力参考。

### 参 考 文 献

- 1 Kodama H, Schnitzer M. Differential thermal analysis of metal-fulvic salt and complexes. Geoderma, 1972, (7): 93~103
- 2 文启孝编. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1981, 150~153
- 3 杨亚提, 张一平, 白锦麟. 土壤胡敏酸-铜络合物稳定性及热力学特性的研究. 西北农业大学学报, 1995, 23(1): 44~47

- 4 杨亚提,白锦麟,张一平.土壤胡敏酸对铜离子吸附解吸特性及热力学特征的研究.西北大学学报,1994,24(5):118~122
- 5 白锦麟,张一平.陕西几种主要土壤胡敏酸能态及热分解特性的研究.土壤学报,1990,27(2),151~158
- 6 Schnitzer M,Hoffman I. Thermogravimetric analysis of the salts and metal complexes of a soil fulvic acid. Geochimica et Cosmochimica Acta,1967,31,7~15
- 7 Schnitzer M,Khan S U. 环境中的腐殖物质.北京:化学工业出版社,1977

## Pyrolytic Characteristics of Humic Acid-Copper Compound Substances

Yang Yati<sup>1</sup> Zhang Yiping<sup>2</sup> Bai Jinlin<sup>1</sup> Lu Dagong<sup>1</sup>

(1 Department of Basic Science, 2 Department of Natural Resources and Environment Protection, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100)

**Abstract** Three kinds of soil humic acid-copper compound substances were, with differential thermal analysis (DTA) method, divided into two types of complexes and adsorbed substances. Pyrolytic curves of both showed similar heat effect peaks. The first and the second exothermic peaks of DTA curves were the feature peaks which can be used to distinguish complexes from adsorbed substances. The areas and enthalpy change values ( $\Delta H$ ) of the both peaks increased with the increase of coordination number ( $x$ ) of the complexes and copper contents of the adsorbed substance.

**Key words** humic acid, complexes, adsorbed substance, copper, pyrolytic

### 欢迎订阅 1997 年《中国油料》

《中国油料》是中国农科院油料作物研究所主办的油料作物专业科技刊物。公开发行，季刊。主要刊登油菜、大豆、花生、芝麻、向日葵、胡麻、红花及其它油料作物有关品种资源、遗传育种、耕作栽培、生理生化、综合加工利用以及品质测试技术方面的论文、研究报告、应用技术、综述、动态等文稿。可供农业科研、教学和生产部门的技术人员参考。

每期定价 3.00 元，全年 12.00 元。国内代号：38—13，全国各地邮局均可订阅，漏订者可直接寄款本刊编辑部订购。

地址：湖北武汉市武昌保集安 油料所 邮编：430062