

# 胡敏酸酒精沉淀分级及各级分特性研究

王旭东 张一平 郭士伟

(西北农业大学资源环境系,陕西杨陵 712100)

**摘要** 采用酒精沉法,将泥炭胡敏酸分成7个级分,研究了各级分胡敏酸的热解特性、絮凝极限和光学性质。结果表明,酒精沉淀分级法是按分子量大小、缩合程度的高低将胡敏酸分成较均一的级分,而对胡敏酸的性质、结构等无破坏作用。泥炭胡敏酸以级分1为最多,其次是级分7,分别占原样胡敏酸的22.93%、9.20%,级分4最少,仅占3.60%。级分1的分子缩合度和颗粒大小比原样胡敏酸大。

**关键词** 胡敏酸组分,酒精沉淀分级法,热解特性

**中图分类号** S153.622

胡敏酸是土壤有机胶体的重要组成部分,对良好土壤结构的形成和养分的保蓄与供给都起着重要作用。胡敏酸是一种高分子聚合物,具有一般高分子化合物所共有的多分散性,同时由于形成条件和腐解物质的多样性,还具有非均质性。目前人们对不同来源胡敏酸的性质研究较多<sup>[1,2]</sup>,而对胡敏酸的组成差异研究较少。Kyuma<sup>[3]</sup>曾利用酒精沉淀法把胡敏酸分成不同级分,该方法简便,适于制备性分级之用<sup>[4]</sup>。国内对胡敏酸组分的分级研究还很少。为此,本文采用酒精沉淀分级法对泥炭胡敏酸进行了分级尝试,并对各级分胡敏酸的热解及光学性质进行了研究。

## 1 材料与方 法

**供试样品** 泥炭胡敏酸,由美国 Aldrich chemical Co. 提供。

**胡敏酸样品分级** 称取胡敏酸样品 7.5 g 溶于 0.2 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中,加入无水酒精,使酒精浓度与 NaOH 溶液的体积比依次为 0.5, 0.65, 0.85, 1, 1.2, 1.7, 2.2 L L<sup>-1</sup>, 每加一次,静止过夜后离心,沉淀溶于 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中,调节 pH 为 8,经渗析后用红外干燥器烘干备用。

**分析方法** 热分析采用岛津 DT-30B 热分析仪测定,紫外光谱用 Uvikon-81(型紫外-可见分光光度计测定,光密度、絮凝极限值采用文启孝的方法<sup>[5]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 胡敏酸分级

表 1 表明,对于泥炭胡敏酸,级分 1 所占比例最大,级分 7 次之,级分 4 最小。7 个级分之总和占原样的 60.40%。可见,应用酒精沉淀分级法可把大部分胡敏酸沉淀出来。另外从颜色可以看出,随着级分数增大,由黑色到红褐色逐渐变浅。

表1 胡敏酸各级分的分级

级分	酒精 /NaOH (L L <sup>-1</sup> )	回收重量 (mg)	占原样 (%)
1	0.50	1720	22.93
2	0.65	580	7.73
3	0.85	560	7.47
4	1.00	270	3.60
5	1.20	320	4.27
6	1.70	390	5.20
7	2.20	690	9.20
总计		4530	60.40

## 2.2 不同级分胡敏酸的 $E_4$ , $E_4/E_6$ 值及絮凝极限

表2表明,随级分数增大, $E_4$ 值趋于减小, $E_4/E_6$ 值则增大,说明随级分数增大,各级分胡敏酸的缩合程度逐渐减弱,分子量逐渐变小。各级分胡敏酸的絮凝极限也证明了这一点。级数小,胡敏酸的分散程度小,分子颗粒大,因而絮凝极限小;而级数大,絮凝极限则相应增大。原样胡敏酸的  $E_4/E_6$  值或絮凝极限介于级分1、2之间,表明原样胡敏酸的缩合程度、分子量比级分1小,而比级分2以后的大。这说明原样胡敏酸是不同缩合度、分子大小的各极胡敏酸的混合物。Visser<sup>[6]</sup>认为,腐解过程中随腐殖化程度提高,胡敏酸的分子量逐渐变小。因此原样胡敏酸中缩合度高、分子颗粒较大的级分所占比例多(表1),可能与供试样品的泥炭腐殖化程度较低有关。

表2 各级分胡敏酸的  $E_4$  值及絮凝极限

项目	原样	级分						
		1	2	3	4	5	6	7
$E_4$	0.632	0.750	0.733	0.678	0.580	0.575	0.477	0.470
$E_4/E_6$ <sup>1)</sup>	5.056	4.412	6.981	8.921	10.943	11.247	13.429	14.450
絮凝极限 <sup>2)</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	12	10	14	16	18	20	26	33

注: 1)  $E_4$ ,  $E_6$  分别指胡敏酸溶液在波长 465, 665 $\mu$ m 的吸收值; 2) 加入电解质 4 h 开始絮凝观察值。

## 2.3 不同级分胡敏酸热分解特性

### 2.3.1 胡敏酸 DTA 曲线特征

不同级分胡敏酸的 DTA 曲线(图1)表明,原样与各级分胡敏酸的 DTA 曲线有一定相似性。其共同特征是在 87~100 $^{\circ}$ C 间有一吸热谷,在 292~300 $^{\circ}$ C 和 410~450 $^{\circ}$ C 间有两个放热峰,分别简称 300 $^{\circ}$ C 峰和 420 $^{\circ}$ C 峰。DTA 曲线的相似性说明,不同级分胡敏酸的化学组成和结构与原样有一定相似性。表明酒精沉淀分离胡敏酸各级分并没有对其基本性质和结构产生破坏作用。

各级分胡敏酸 DTA 曲线也有一定的差异。从级分 1 到级分 7, 300 $^{\circ}$ C 峰逐渐加强,而 420 $^{\circ}$ C 峰逐渐减弱,级分 7 时已成为不明显的肩峰。300 $^{\circ}$ C 峰主要是非核部分脂肪族侧链及氢键结合 OH 的裂解,420 $^{\circ}$ C 峰则是羧基和部分芳香核裂解引起的<sup>[9]</sup>。因而随着胡敏酸级分数增大,胡敏酸的脂肪性增强、缩合程度降低。这与前述这些级分的  $E_4$ ,  $E_4/E_6$  变化趋势相吻合。此外,胡敏酸原样在 392 $^{\circ}$ C 有一放热峰,而优先沉出的级分 1, 2, 的 390 $^{\circ}$ C 峰消失,级分 4 以后此峰又出现,随着级分数增大有加强趋势,且峰温有所降低。该峰可能是来源于木质素的芳香化合物裂解所致。这与泥炭胡敏酸中含木质素芳香物质较多有关。当酒精浓

度增加到一定程度时, 这些物质也逐渐沉淀出来, 从而导致级分所占比例也较大。

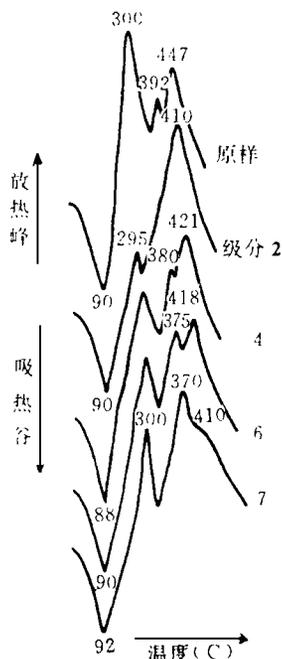


图 1 各级分胡敏酸 DTA 曲线

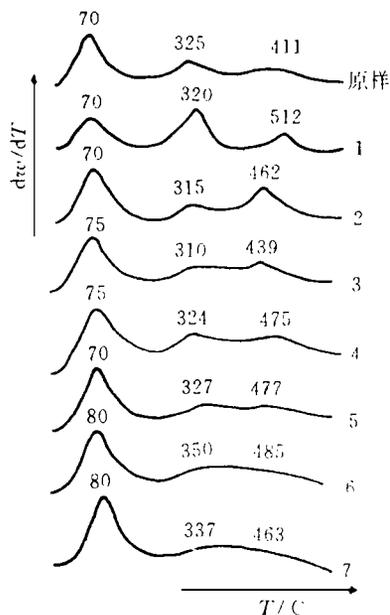


图 2 各级分胡敏酸 DTG 曲线

据  $\Delta H = K \cdot S / m$  ( $\Delta H$  焓变,  $\text{J g}^{-1}$ ;  $S$  峰面积,  $\text{cm}^2$ ;  $K$ : 苯甲酸标定常数,  $0.42 \text{ J cm}^{-2}$ ;  $m$  峰区热解重量,  $\text{g}$ ), 计算出不同级分胡敏酸 DTA 曲线  $420^\circ\text{C}$  峰的焓变值 (表 3)。表明, 从级分 1 到级分 7 焓变值呈现由大变小的趋势。焓变值代表胡敏酸热解部分所具有的能态。分子愈复杂, 缩合程度愈大, 则  $420^\circ\text{C}$  放热峰焓变值愈大, 反之则愈小<sup>[7]</sup>。 $420^\circ\text{C}$  峰热焓值的变化也证明随级分数增大, 胡敏酸的缩合程度减小。

表 3 各级分胡敏酸热解曲线焓变值和活化能

级分	DTA $420^\circ\text{C}$ 峰 $\Delta H / (\text{J g}^{-1})$	DTG 第二失重峰 $E_a / (\text{kJ mol}^{-1})$	DTG 第三失重峰 $E_a / (\text{kJ mol}^{-1})$
原样	2830.4	59.1	56.2
1	7845.4	88.5	176.8
2	8751.4	64.2	122.9
3	3696.6	57.0	95.1
4	2931.5	48.5	77.7
5	1020.7	44.1	50.0
6	823.0	43.5	39.5
7	61.2	42.7	0

2.3.2 各级分胡敏酸的 TG, DTG 曲线 TG, DTG 曲线反映出胡敏酸在不同温度下热解物的重量变化过程。各级分胡敏酸的 DTG, TG 曲线 (图 2, 3) 表明, 不同级分胡敏酸的 DTG, TG 曲线既有一定相似性, 即随温度升高, 重量损失呈波状变化, 出现 2 至 3 个明显的

失重峰;也有一定区别,随级分数增大,第二失重峰(315~350°C)由尖变宽,第三失重峰(415~512°C)逐渐减弱并消失。第二失重峰与脂肪及芳核外围物质裂解有关,第三失重峰与部分芳核裂解有关。第三失重峰的减弱、消失和第二失重峰的变宽,说明随级分数增大,胡敏酸结构趋于简单化。从第二、三失重峰计算的活化能(表3)表现出的减小趋势也证明了这一点。这也与前述  $E_4$ 、 $E_4/E_3$  的结论相符。

#### 2.4 不同级分胡敏酸的紫外光谱

各级分胡敏酸的紫外光谱(图4)显示在202.1~203.3 nm间均出现最大消光值,表明各级分胡敏酸属同源物质;但280 nm的肩状峰却呈现有规律变化,随级分数增大,肩状峰趋于明显。Kononova<sup>[8]</sup>认为此肩状峰与来源于木质素的芳香物质有关。进一步佐证了随酒精浓度增加,胡敏酸中木质素类芳香物质逐渐沉淀出。

### 3 结 语

1)酒精沉淀分级是按分子缩合度高低及分子量大小将胡敏酸分成较均一级分。

2)泥炭胡敏酸以级分1和级分7含量最多,而级分4最少。级分7中含有较多木质素类物质。

3)级分1到级分7,胡敏酸的热焓值(DTA 420°C峰)和活化能(DTG第二、三失重峰)下降,从能量方面说明分子结构趋于简单。

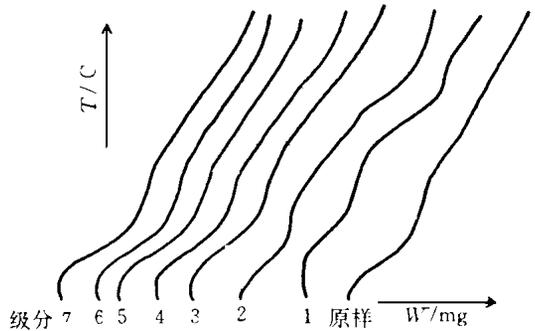


图3 各级分胡敏酸 TG曲线

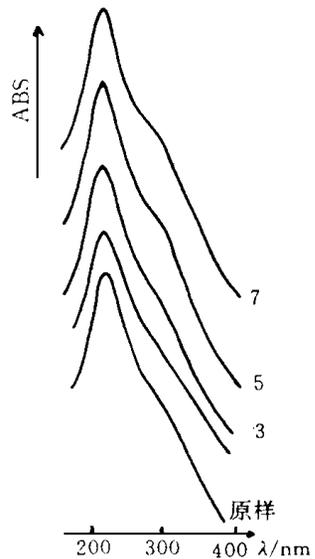


图4 各级分胡敏酸紫外光谱

#### 参 考 文 献

- 1 窦森.土壤有机培肥后胡敏酸结构特征变化规律的探讨.土壤学报,1992,29(2):199~207
- 2 赵高侠,张一平,白锦麟等.不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸能态及热分解特性的影响.土壤学报,1995,32(3):284~290
- 3 Kyuma K. A fractional precipitation technique applied to soil humic substance. Soil Sci Plant Nutr, 1964(10): 33~35
- 4 卓苏能,文启孝.胡敏酸的酒精分级沉淀法分级.土壤学报,1994,31(3):251~258

- 5 文启孝. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984, 103~ 110
- 6 Visser S A. A physico-chemical study of the properties of humic acids and their changes during humification. *J Soil Sci*, 1964( 15): 202~ 219
- 7 白锦麟, 张一平, 赵高侠等. 陕西省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~ 157
- 8 Kononova M M. Formation of humic acids during plant residue humification and their nature. *Geodema*, 1973( 9): 157~ 164

## Study on the Fractionation of Humic Acid by Alcohol Precipitation and Properties of the Fractions

Wang Xudong Zhang Yiping Guo Shiwei

(*Department of Resource and Environment Science, Northwestern Agricultural  
University, Yangling, Shaanxi, 712100*)

**Abstract** Humic acid extracted from peat was classified into seven fractions by alcohol precipitation technique for the analysis of thermolysis, flocculation limit and some optical properties. The results showed that the humic acid was somewhat evenly fractionated by alcohol precipitation according to condensation degree and molecular mass, whereas its nature and structure were not affected. Of all the fractions, fraction 1 was the most and fraction 7 the second, accounting for 22.9 and 9.2 percent of the original humic acid, respectively; and fraction 4 was the least, which only accounted for 3.6 percent. The condensation degree and the molecular particle size of fraction 1 were larger than those of the original humic acid.

**Key words** humic acid fractions, alcohol precipitation technique, thermolysis characteristic