

陕西省几种主要土壤胡敏酸能态 及热分解特性的研究

白锦麟 张一平 赵高侠
许牡丹 刁军强 李宗利 徐建军
(西北农业大学)

摘 要

氧弹量热计法测定不同土壤胡敏酸的热值(能态)表明,不同土壤胡敏酸具有不同的能态。土壤胡敏酸总能态高低与土壤有机质、全氮、胡敏酸含量呈显著正相关。

DTA 和 TG 法测定不同土壤胡敏酸的热分解特性表明,不同土壤胡敏酸的 DTA、DTG 曲线都有共同相似的热效应峰和失重峰。同时表明,与之相对应的焓变(ΔH)、重量损失百分数($W\%$)、最大重量损失率 $-(dW/dT)_m$ 、活化能(E)、比速率常数(K_0)都有一定差异。

红外光谱测定表明,不同温度下,不同胡敏酸热解温度上升到 324—338°C 时,主要是非核部分脂肪族侧链及氢键结合 OH 的裂解;当热解温度至 444—464°C 时,主要是羧基和芳香核裂解;当热解温度达 700°C 以上时,芳香核裂解趋于完全。

Алиев 用等容燃烧热(热值)表征胡敏酸的能态,对苏联一些土类进行研究,发现不同土壤胡敏酸具有不同的能态^[8]。这表明能态可以反映不同胡敏酸的差异,即可作为土壤胡敏酸的一种特性。此外对同一土壤不同施肥条件土壤胡敏酸能态的研究,也证实了这一点^[9]。

在土壤腐殖酸能态及特性方面,除利用量热计测定等容燃烧热外,一些学者还利用热分析方法进行了深入的研究。研究结果指出,借助于差热分析(DTA)和热重分析(TG)方法不仅可获得腐殖物质分子结构有价值的资料,而且还可估价有机物质的腐殖化程度和土壤剖面的某些发生学特性,同时并认为,由于在研究腐殖酸结构时,多数方法是困难的,所获得结果也不总是相同的,因此应用 DTA、TG 方法很有前途^[9]。可见,热分析是腐殖物质研究中值得重视的一种研究方法。

本文就陕西省几种主要土壤胡敏酸的能态特征进行了初步研究,并侧重应用 DTA、TG 方法对供试土壤胡敏酸的热分解(热解)特性进行了进一步研究。

一、材料和方法

供试土样均采自荒地土壤,其基本性质如表 1。

胡敏酸样品用 0.1mol 焦磷酸钠与 0.1mol 氢氧化钠混合液提取,碱提取液酸化至 pH 为 2 左右,

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils used in experiment

土壤 Soil	采样地点 Locality	深度 (cm) Depth	pH (H ₂ O)	有机质 (%) O. M.	全氮 (%) Tatol N
红油土	杨陵 西农大	0—20	8.32	1.05	0.073
红油土 粘化层	杨陵 西农大	110—140	7.92	0.68	0.062
黑垆土	洛川 后子头	0—20	8.15	1.40	0.085
黑垆土 粘化层	洛川 后子头	80—100	7.92	0.86	0.060
垆土	渭南 辛市	0—20	8.08	0.88	0.065
黄泥巴	城固 桔园	0—20	7.00	0.78	0.055
盐碱土*	蒲城 党木	0—20	8.22	0.87	0.054

* 全盐量 0.63%。

经电渗析纯化至阴极室无酚酞反应,低温干燥后备用。

燃烧热用氧弹量热计测定^[2];差热、热重分析用岛津 DT-30B 型热分析仪测定;红外光谱用日立 260-10 型红外分光光度计测定^[1]。差热分析称样 20mg 左右,热重分析称样 10mg 左右;试样气氛为空气;参比物为 Al₂O₃;升温速度 10℃/分。土壤有机质用重铬酸钾容量法;全氮用高氯酸-硫酸消化法;全盐量用重量法测定。

二、结果与讨论

(一) 不同土壤胡敏酸能态(热值)的差异

不同土壤胡敏酸热值测定结果表明(表 2),不同土壤胡敏酸能态不同,其高低呈现黑垆土>红油土>盐碱土>黄泥巴>垆土的递减顺序,最大相差 311 卡/克;这些能态的差异可能与形成胡敏酸的土壤条件——含氮量,微生物数量等不同有关^[3]。同一土壤表层与粘化层胡敏酸能态比较,表层大于粘化层,最大相差 455 卡/克。这可能与表层胡敏酸分子较小、缩合程度较低有关^[4]。即芳构化程度高并不意味着差热值高。表 2 还可看出,不同土壤表层胡敏酸总能态的高低呈现黑垆土>红油土>垆土>盐碱土>黄泥巴的递减顺序,此顺序与这几类土壤的有机质、全氮、胡敏酸含量高低顺序一致,并与它们呈极显著的正相关,相关系数($n=5$)分别为 0.9653、0.9781、0.9997。因此土壤胡敏酸总能态可较好

1) 红外光谱由西北农业大学有机物化教研组袁极森同志测定。

表 2 不同土壤胡敏酸含量热值和总能态
Table 2 Content caloric value and total energy
state of different soil humic acids

样品 Sample	黑 垆 土 Dark cultivated loessal soil	红 油 土 Old manured loessal soil	垆 土 Cultivated loessal soil	盐 碱 土 Salt-affected soil	黄 泥 巴 Clayey loessal soil	黑 垆 土 Dark cultivated loessal soil argillic horizon	红 油 土 粘 化 层 Old manured loessal soil argillic horizon
胡敏酸含量 (%)	0.172	0.101	0.092	0.051	0.051	0.253	0.109
热值 (卡/克)	4486	4467	4175	4219	4205	4031	4017
总能态 卡/100克土壤	750	430	384	215	214	1020	438

* 总能态(卡/100 g) = 热值(卡/克) × 胡敏酸含量(%).

的反映土壤有机质、全氮、胡敏酸含量等土壤肥力因素的高低, 有可能作为反映土壤肥力性状的一个较好的热力学指标。

(二) 不同土壤胡敏酸的 DTA 曲线及差异

不同土壤胡敏酸的 DTA 曲线(图 1) 表明, 尽管土壤不同, 但其胡敏酸的 DTA 曲线都很相似。它们共同的特征是: 在 82—88℃ 有一吸热峰; 在 322—341℃、442—461℃ 有两个明显的放热峰; 在 674—747℃ 有一不明显的放热峰。DTA 曲线的相似性说明, 不同土壤胡敏酸的基本化学组成和结构的相似性。同时从热解过程中表层土壤胡敏酸样品重量损失百分数 ($W\%$) 看(表 3), 吸热峰 10.99—14.94%, 平均 12.93%; 第一放热峰 13.54—17.74%, 平均 15.54%; 第二放热峰 33.85—43.68%, 平均 39.25%。可见, 不同土壤胡敏酸热解重量损失具有相同趋势, 第二放热峰最大; 第一放热峰其次; 吸热峰最小。这也反映了不同土壤胡敏酸的共性。

根据 $\Delta H = K \cdot s / m$ 关系式^[3] (ΔH : 焓变 s : 实验峰面积; K : 标定常数; m : 峰区热解物重量, 克), 用苯甲酸标定得到 K 值为 0.105 卡/cm², 对不同土壤胡敏酸 DTA 曲线各热效应的焓变值计算结果如表 3。

除上述不同土壤胡敏酸的共同特征外, 从图 1. 表 3 还可看出各胡敏酸在热解特性方面的差异。

在第一放热峰, 不同土壤表层胡敏酸热焓值差异明显, 其大小呈黑垆土 > 盐碱土 > 红油土 > 黄泥巴 > 垆土的递减顺序, 最大差值达 515.56 卡/克。这一顺序与各胡敏酸能态(热值)的大小顺序基本一致。而第二放热峰不同土壤表层的胡敏酸热焓值差异较小, 最大差值仅 31.87 卡/克。

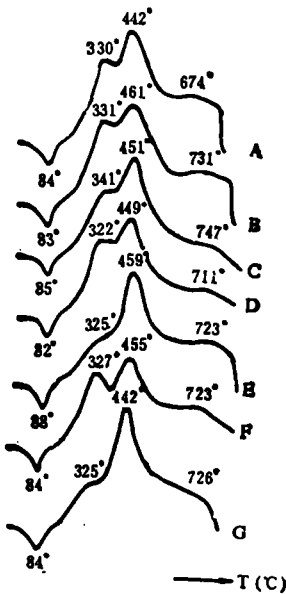
表 3 不同土壤胡敏酸 DTA 曲线数据

Table 3 Data of DTA curves of different soil humic acids

土壤 Soil	吸热峰 Endothermic Peak (72—78℃)			第一放热峰 First exothermic peak (312—331℃)			第二放热峰 Second exothermic peak (432—451℃)		
	℃	ΔH (Cal/g)	W (%)	℃	ΔH (Cal/g)	W (%)	℃	ΔH (Cal/g)	W (%)
黑垆土	84	442.46	14.36	327	923.40	17.44	455	566.38	33.85
红油土	82	510.00	10.99	322	651.74	15.18	449	560.53	34.03
垆土	85	451.99	11.98	341	407.84	13.54	451	591.44	41.15
盐碱土	84	533.07	14.94	330	770.02	13.79	442	576.11	43.68
黄泥巴	83	529.60	12.37	331	582.26	17.74	461	592.40	43.55
黑垆土粘化层	84	483.00	15.46	325	190.55	13.91	442	771.69	53.09
红油土粘化层	88	470.26	12.50	325	149.39	14.13	459	779.47	46.20

* W% 为峰区温度胡敏酸样品重量损失百分数,由 TG 曲线相应温度范围求得。

此外,比较不同土层胡敏酸热解过程可看到很明显的特征。第一放热峰热焓值表层大于粘化层,最大差值达 732.85 卡/克,差异显著。



A: 盐碱土, B: 黄泥巴, C: 垆土, D: 红油土, E: 红油土粘化层, F: 黑垆土, G: 黑垆土粘化层

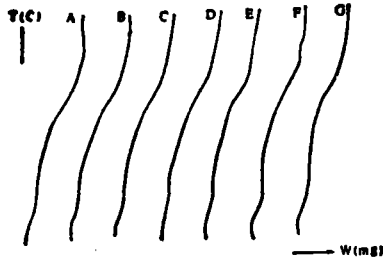
图 1 不同土壤胡敏酸 DTA 曲线
Fig. 1 DTA curves of different soil humic acids

从图 1 可看出,两种土壤粘化层胡敏酸的第一放热峰都很微弱,并均出现在吸热峰与第二放热峰的坡形部位上。Дубин^[10] 在研究不同土类胡敏酸 DTA 曲线时发现类似情况,森林土壤在 330—340℃ 时呈现明显地放热峰,而黑土类型土壤在 330—340℃ 的放热效应不明显,仅出现在坡形部位上。他认为这是由于黑土型土壤胡敏酸结构复杂,侧链相对减少的缘故。相反第二放热峰热焓值则为粘化层大于表层,但最大差值仅为 218.94 卡/克。

(三) 不同土壤胡敏酸的 TG、DTG 曲线及差异

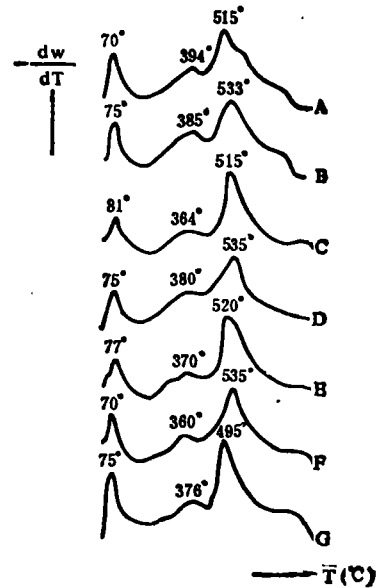
热重分析所得不同土壤胡敏酸的 TG 曲线(图 2)可见,不同土壤胡敏酸 TG 曲线也非常相似,随温度升高重量减少,在整个温度范围内至少有两次较大重量损失,这与 Turner 等人的研究结果一致^[7]。从 TG 曲线查得,用胡敏酸重量损失率—dw/dT (毫克/度)与对应温度 T 作图得 DTG 曲线(微分热重曲线),如图 3。由图可见,

各胡敏酸热解速率均呈波浪形变化。在 71—81℃ 和 495—535℃ 出现两个明显的峰(第一峰,第三峰);在 360°—394℃ 出现一个不明显的峰(第二峰),并且从峰的强度看,皆是第三峰>第一峰>第二峰。这又进一步表明不同土壤胡敏酸在化学组成和结构上的相似性。



A: 盐碱土, B: 黄泥巴, C: 垆土, D: 红油土, E: 红油土粘化, F: 黑垆土, G: 黑垆土粘化

图2 不同土壤胡敏酸 TG 曲线
Fig. 2 TG curves of different soil humic acids



A: 盐碱土, B: 黄泥巴, C: 垆土, D: 红油土, E: 红油土粘化层, F: 黑垆土, G: 黑垆土粘化层

图3 不同土壤胡敏酸 DTG 曲线
Fig. 3 DTG curves of different soil humic acids

Van Krevelen 等人^[7,12]曾提出了腐殖物质热分解方程计算胡敏酸热解动力学参数的公式。

不同土壤胡敏酸 DTG 曲线主要特征峰(第一峰、第三峰)动力学参数如表 4。由表可见,第一峰和第三峰其 E 、 K_0 和 $-(dw/dT)_m$ 值有较大差异,表明他们是由胡敏酸不同结构组分热解所引起。比较不同土壤胡敏酸热解动力学参数,也具有一定的差异,这些差异在一定程度上亦反映了不同土壤胡敏酸结构、性状之间有差别。

从表 4 第一峰数据看出,此峰的温度范围主要对应于胡敏酸吸附的水分子以及可能存在的脂肪酸、烷类物质的解吸失重^[9,10]。因此,活化能高低差异,可反映不同土壤胡敏酸对这些组分的吸附能力强弱的不同。活化能越高,表明胡敏酸对这些组分的吸附力越强。从第三峰的数据看出,该峰是胡敏酸热解过程出现的最大失重峰,故其对应的活化能也最高。它反应了胡敏酸官能团及部分芳香结构的裂解。活化能越高,表明胡敏酸该结构越稳定,裂解越困难。比较同一土壤表层和粘化层的活化能的高低,可判定粘化层胡敏酸较表层更稳定。

表 4 还表明,不同土壤胡敏酸热解比速率常数大小与活化能高低相一致。这表明活化能较高,较难热解的胡敏酸结构组分,一旦获得必要的活化能后,其热解速度可能更快。因此,在 DTG 曲线上,各峰对应的组分热解的快慢,应从活化能、比速率常数两者综合

1) 陈荣峰,1979:《腐殖质的化学结构和研究法》,河南化学研究所。

表 4 不同土壤胡敏酸 DTG 曲线数据
Table 4 Data of DTG curves of different soil humic acids

土壤 Soil	第一峰 First Peak (70-81°C)					
	T_m (K)	ΔT (K)	A	E (Kcal/mol)	K_0 (min^{-1})	$-(dw/dT)_m$ (mg/deg)
黑垆土	343	66	3959.1	7.87	$10^{4.5598}$	0.020
红油土	348	59	4601.5	9.14	$10^{4.5223}$	0.017
垆土	354	76	3626.6	7.21	$10^{3.9107}$	0.015
盐碱土	343	59	4464.8	8.87	$10^{4.5224}$	0.019
黄泥巴	348	46	5984.1	11.89	$10^{7.1619}$	0.020
黑垆土粘化层	348	60	4440.2	7.25	$10^{4.1051}$	0.023
红油土粘化层	350	84	3170.3	6.30	$10^{3.5008}$	0.016

土壤 Soil	第三峰 Third peak (495-535°C)					
	T_m (K)	ΔT (K)	A	E (Kcal/mol)	K_0 (min^{-1})	$-(dw/dT)_m$ (mg/deg)
黑垆土	808	159	9101.2	18.08	$10^{4.0300}$	0.029
红油土	808	160	9039.6	17.96	$10^{3.9999}$	0.030
垆土	788	113	12439.4	24.72	$10^{4.1379}$	0.033
盐碱土	788	157	8756.3	17.40	$10^{3.9792}$	0.028
黄泥巴	806	174	8206.4	16.31	$10^{4.1223}$	0.027
黑垆土粘化层	768	101	13277.3	26.38	$10^{4.2606}$	0.036
红油土粘化层	793	119	11934.4	23.71	$10^{4.0143}$	0.032

注: T_m (K): 峰最高温度; ΔT (K): 半峰高温范围; E (Kcal/mol): 活化能; K_0 (min^{-1}): 比速率常数; $-(dw/dT)_m$ 最大重量损失率。

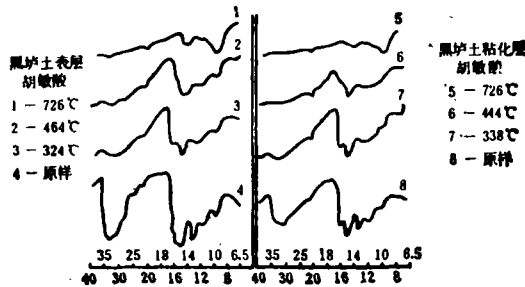


图 4 不同温度下热解胡敏酸样品红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of samples of pyrolytic humic acid under different temperature

判断。例如垆土第三峰 E 值高, 而 $(dw/dT)_m$ 也较大的相反现象, 是与 K_0 值较大有关。

(四) 不同温度下热解胡敏酸样品红外光谱特征

为进一步揭示胡敏酸热解特性与结构的关系, 用黑垆土表层及粘化层胡敏酸原样, 在其 DTA 曲线各相应放热峰的温度范围灼烧样品, 并将不同温度下热解胡敏酸样品进行红外光谱分析^[6], 结果如图 4。由图可见, 两个原样均具有土壤胡敏酸的特征吸收峰^[4, 5]。

同时两个原样在不同温度下热解样品的红外光谱也具有共同的特点。当加热到 324—338℃ 时, 3370—3400 cm^{-1} (氢键结合 OH)、1390—1400 cm^{-1} (脂肪族 CH 变角振动)、1250 cm^{-1} (酯、醚) 峰大大减弱; 2920 cm^{-1} (脂肪族 C—H 伸展) 峰基本消失; 1700—1710 cm^{-1} (羧基、酮基中 C=O 伸缩振动) 峰有所增强; 1590—1640 cm^{-1} (芳香族 C=C 与羧基的共轭双键) 峰变化不大。这表明 DTA 曲线第一放热峰主要是与胡敏酸非核部分的脂肪族侧链及氢键结合 OH 的裂解有关。这些部分热稳定性差, 在该温度范围已大量损失, 而缩合的芳香核部分并未裂解。而 1700—1710 cm^{-1} 峰的增强可能与热解过程中相伴进行的合成(集聚)反应所产生的羧基有关^[10]。与粘化层样品比较, 表层胡敏酸灼烧热解样品的相应各峰变化幅度较大, 因此可以认为, 胡敏酸分子缩合度越小, 侧链所占比例越高在 DTA 曲线第一放热峰温度范围, 样品热解变化越大, 焓变也越大。这证实了前述 Дубин 对黑土型土壤胡敏酸在 330—340℃ 时热效应特点的解释。

当加热到 444—464℃ 时, 1700—1710 cm^{-1} 、1590—1640 cm^{-1} 峰显著减弱; 3370—3400 cm^{-1} 、1390—1400 cm^{-1} 、1250 cm^{-1} 各峰继续减弱到几乎消失, 而 1020—1030 cm^{-1} 峰增强。这表明 DTA 曲线第二放热峰主要是与羧基, 芳香核裂解有关。显然胡敏酸羧基含量多或缩合程度高者, 在 DTA 曲线第二放热峰温度范围, 样品热解变化大, 焓变也越大。前述不同土壤胡敏酸第二放热峰 ΔH 值的差异较小, 正说明不同土壤胡敏酸在芳香结构部分的相似性。1020—1030 cm^{-1} 峰的增强, 是由于随着挥发性物质的释放, 灰分相对含量增加所致^[11]。

此外, 从 DTA 曲线可看到, 在 700℃ 附近有一个不明显的峰, 从图 4 可知, 这与大部分芳香族 C=C 及共轭 C=O 键的消失, 即芳环结构的缓慢破坏密切相关。这也表明胡敏酸芳环结构热解过程的热效应是较小的。而 1020—1030 cm^{-1} 峰的进一步增强, 显然是灰分相对含量进一步增加的结果。

参 考 文 献

- [1] 张一平、白锦麟等, 1985: 不同施肥条件土壤胡敏酸能态的初步研究。土壤学报, 第 22 卷 1 期, 104—107 页。
- [2] 北京大学物理化学教研室, 1981: 物理化学实验。北京大学出版社。
- [3] 波普, M. I., 尤德, M. D. (王世华等译), 1981: 差热分析 DTA 技术及其应用指导。北京师范大学出版社。
- [4] 文启孝等, 1984: 土壤有机质研究法。农业出版社。
- [5] 熊毅、朱祖祥, 1965: 土壤物理化学专题综述。科学出版社。
- [6] Schnitzer, M., Hoffman, I., 1964: Pyrolysis of soil organic matter. Soil sci. soc. America Proc., 28(4): 520—525.
- [7] Turner, R. C., Schnitzer, M., 1962: Thermogravimetry of the Organic matter of a podzol. Soil Sci., 93(4): 225—232.
- [8] Алиев, С. А., 1972: метод изучения энергетики органического вещества Почв. Почвоведение, No. 9, 147—149.
- [9] Орлов, Д. С., Дубин, в. н., Елькина, д. м., 1969: пиролиз и дифференциальный термоанализ гумусовых веществ почвы. Агрохимия, No1, 68—77.
- [10] Дубин, В. Н., 1970: Термовесовая характеристика и кинетические параметры термодеструкции гумусовых кислот основных типов почв Молдавии. Почвоведение, No 9, 70—87.
- [11] Шурыгина, Е. А., Ларина, н. к., Чубарова, М. А., кононова, М. М., 1971: Дифференциально-термический и термовесовой анализы гумусовых веществ почвы. Почвоведение, No 6, 35—49.
- [12] Зырян, н. г., Орлов, Д. С., 1980: Физико-химические методы исследования почв. изд-во МГУ.

RESEARCH ON ENERGETIC AND PYROLYTIC CHARACTERISTICS OF HUMIC ACID FROM SEVERAL PRINCIPAL SOILS IN SHAANXI PROVINCE

Bai Jingling, Zhang Yiping, Zhao Gaoxia, Xu Mudan,
Diao Junqiang, Li Zongli and Xu Jianjun
(Northwestern Agricultural University)

Summary

Caloric value of humic acid in different soils determined through oxygen-bomb calorimeter method showed that the humic acid in different soils has different energetic states and the total energetic state of soil humic acid was positively correlated with the soil organic matter, total nitrogen and the amount of soil humic acid.

The humic acid pyrolytic properties observed by means of DTA and TG methods in different soils indicated that the humic acid from different soils showed similar heat effect peak and weight loss peak in DTA and DTG curves. Difference was found in its homologous enthalpy change (ΔH), the percentage of weight loss (W%), the maximum rate of weight loss (dw/dT)_m, activation energy (E), and the specific rate constant (k_0).

The data determined by infrared spectra indicated that under different temperature, the spectra properties of the samples of different humic acid pyrolysis were alike. When the temperature reached 324—338°C, the fission took place mainly in aliphatic side chain and hydrogen bonded—OH groups in non-nuclear part; when the temperature was raised to 444—464°C, the fission took place chiefly in carboxylic groups and aromatic nucleus; when the temperature went up to 700°C, the fission of aromatic nucleus tended to be completed.