

全国第三次腐植酸化学学术讨论会

论文集

中国化学会

1984·10·庐山

目 录

基 础 研 究

腐殖酸的分子量测定	张德和 杨国仪	(1)
腐殖酸碱金属盐表面活性的初步研究	雷维文 朱之培 王曾辉 陈丕亚	(5)
风化煤吸附金属离子的特性与评价	王曾辉 朱晓凡 熊莺	(11)
土壤胡敏酸与锌、镉络合的红外光谱研究	陆长青	(18)
氘代腐殖酸的红外光谱	张德和 李允阁 高幼银	(25)
用凝胶渗透色谱对土壤腐殖酸分子量分布的初步研究	杨春华 孙达远	(29)
腐殖酸树脂吸 Ni^{2+} 反应动力学和热力学特性	巴 音 王 兰	(36)
阳极溶出伏安法同时测定腐殖酸与金属络合物的稳定常数及其分子量	薛含斌 田宝珍	(48)
海水中腐殖质(FA)对铜、铅、锌、镉与粘土矿物相互作用的影响	张正斌 刘连生 刘国盛	(57)
中国若干河口有机质及其与金属作用的研究 I. 长江口底质腐殖酸		
金属间的络合作用及其模拟实验	庄国顺 廖文卓 潘皆再 陈 松	(64)
长江口重金属固液界面过程(IV) 长江口腐殖质对重金属的吸附作用	廖文卓 陈 松 潘皆再 庄国顺	(70)
长江口底质腐殖质的组成、平均分子量及其金属络合物表观稳定常数的测定	庄国顺 廖文卓 潘皆再 陈 松	(77)
利用腐殖酸的优势菌种筛选	罗贤安 章鲜潢	(84)
海洋沉积物中腐殖物质的研究	唐运千 龚 敏 芦 冰	(89)
腐殖酸中醛基的测定	刘康德 郑 平	(95)
合成腐殖酸——丙烯腈接枝共聚物的研究	侯 贵 周京燕 郑 平	(98)
腐殖酸与镓的作用	邹光中 易求实 温洪荣	(103)
在紫外光照射下水中腐殖酸分解的研究	吴敦虎 任淑芬 盛晓梅	(108)
巩县黄腐酸的酰胺化和有关反应	郑 平 李 波	(114)
黄腐酸及其金属盐的差热分析	张洪云 车得基 杨箴立	(118)
关山不同植被下棕壤腐殖质研究	李香兰	(126)
海水腐殖质对浮游植物——小角刺藻生长的影响	曹文达 韩丽君 纪明侯	(132)
蒙脱石对腐殖酸的吸附及稳定性讨论	王好平	(138)

工业应用

- 腐殖酸类减水剂的研制与减水机理的考察.....孙淑和 赵文中 马小南(143)
- 用风化煤研制混凝土减水剂.....叶其凌 等(152)
- 钻井泥浆用腐殖酸的化学改性 I. 无铬抗高温处理剂
.....李善祥 李燕生 赵冰清 孙淑和 吴奇虎 银小龙(157)
- 腐殖酸在工业循环冷却水处理中阻垢缓蚀作用的研究.....张常书(168)
- 腐殖酸类净化剂处理含两种金属离子废水的研究
.....姚 丹 朱之培 陈丕亚 王曾辉(172)
- 扎赉诺尔褐煤在酸性条件下对 Cr^{6+} 的还原作用.....陈丕亚 吕 伟 俞晓晔(181)
- 从矿坑水回收铀过程中树脂的腐殖酸(盐)中毒及其机理探讨.....陈瑞澄(185)
- 腐殖酸类净化剂处理含重金属离子废水的研究
.....王广聚 曾隆强 柴存才 田水松(190)
- 腐殖酸钠在景德镇陶瓷工业中的应用.....王永生(195)
- 树脂法测定腐殖酸磺化度的研究.....孙淑和 赵冰清(201)
- 义马风化煤的可选性试验.....刘加龙(205)
- 柠檬甲醛法测定腐肥速效氮.....高兴发(211)
- 自腐殖酸氧化降解的黄腐酸.....薛宏基 丁 华 李伯祥 何积德(216)

农业应用

- 应用放射性核素铁-59研究黄腐酸对植物吸收、运转铁的影响
.....郑兴耘 杨 琇 李京淑(219)
- 腐殖酸盐对作物刺激作用的研究 (IV) 腐殖酸盐根外喷施对黄桃树
的刺激作用.....陶启珍 张 锐(226)
- 腐殖酸混合肥在经济作物上肥效的研究.....罗奇祥 涂枕梅(233)
- 煤类腐殖酸对土壤钾素有效性的影响.....罗奇祥 涂枕梅(237)
- 腐殖酸对土壤磷和肥料磷有效性的影响.....杨志福 张福锁(242)
- 腐复合肥对红壤改土效果的研究.....赵瑞英 廖彩恢 刘开树(251)

医药环保

黄腐酸钠对微循环作用的研究

.....袁申元 朱良湘 倪惠兰 刘诚仪 薛全福 戴顺玲 吴云清(255)

腐殖酸钠治疗宫颈癌前病变细胞学观察

.....丁 华 薛宏基 李久莉 刘瑞祥 张连英 江振英(262)

新疆黄腐酸的止血、凝血及缩血管作用的研究.....姚发业 陈文斌(267)

大同风化煤腐殖酸医药应用基础研究

.....杨丁铭 王言贵 朱开贤 马学惠 杨美林 郑河新(272)

大骨节病患区与非患区土壤中腐殖酸测定结果初步分析

.....尚 柯 葛旭先 王永祯 王维哲 乔有江 陈炳南 王鸣颖(280)

腐殖质在大骨节病发生中作用的初步探讨——各种有机成分对培养软骨细胞损伤

效应的分析研究.....王维哲 乔有江 陈炳南(284)

腐殖酸前体物质的分析.....孙泽人 张文荣 刘军伟(288)

永寿大骨节病病区水、土中腐殖酸的初步研究.....王文华 彭 安(290)

黄腐酸对消炎痛引起的大鼠胃粘膜损伤的影响.....王德民 鲁 立(301)

不同来源腐殖酸工农业应用评价

不同来源腐殖酸工农业应用评价.....郑 平(305)

八种不同来源腐殖酸的表征.....刘康德 卢世琳 李允阁 杨国仪 李淑婕(310)

不同来源腐殖酸中含氮化合物和碳水化合物的组成及分布

.....彭福泉 高坤林 车玉萍(316)

八种腐殖酸¹H和¹³C核磁共振波谱的研究

.....余守志 陈荣峰 蔡名方 刘运爱(321)

八种腐殖酸热裂解色谱/质谱研究.....刘运爱 陈荣峰 蔡名方 余守志(330)

八种腐殖酸的程序升温裂解质谱表征.....蔡名方 陈荣峰 余守志 刘运爱(337)

不同来源腐殖酸对碱化漠钙土改土效果评价

.....李述刚 王周琼 黄玉琳 黄子蔚 袁新民(343)

不同来源的腐殖酸改良红壤的研究.....赵瑞英 廖彩恢 刘开树(350)

不同来源腐殖酸对土壤微生物区系及其活性的影响

.....任守让 王瑞霞 赵贵彬(356)

不同来源腐殖酸在土壤微生物作用下引起的特征变化.....罗贤安 章鲜潢(362)

不同来源腐殖酸对甘薯和小麦叶片气孔阻力和蒸腾作用的影响

.....许旭旦 诸涵素(366)

不同来源腐殖酸对小麦种子发芽的影响

.....许旭旦 诸涵素 张晓萍 陈国参(371)

腐殖酸——粘土矿物的流变学特征及其与腐殖酸性质关系的研究

-陆长青 朱燕婉 吴锡军 廖海秋(376)
- 腐殖酸对蒙脱石界面动电性质的影响.....薛含斌 雷鹏举(393)
- 不同来源的腐殖酸钠同高岭土及陶瓷泥料的相互作用 (第一报) 腐钠对高岭土
和陶瓷泥料——水悬浮液流变性的影响.....成绍鑫 赵冰清 吴奇虎(397)
- 不同来源的腐殖酸钠同高岭土及陶瓷泥料的相互作用 (第二报) 腐钠对高岭土
水悬浮体分散和稳定性的影响.....成绍鑫 赵冰清 吴奇虎(407)
- 不同来源的腐殖酸钠同高岭土及陶瓷泥料的相互作用 (第三报) 高岭土对腐钠
的吸附特性.....成绍鑫 赵冰清 吴奇虎 李春虎(413)
- 腐殖酸盐对某些矿物的抑制和分散作用.....潘其经(422)
- 腐植酸钾钻井泥浆处理剂的应用评价.....宋加西 宋茜萍(431)
- 腐植酸钾钻井泥浆处理剂的胶体表面性质及降失水作用机理
.....宋茜萍 宋加西(439)
- 八种腐殖酸吸附金属离子能力的研究.....曹凯临 林素凤 陈荣峰(447)
- 不同来源腐殖酸的防垢性能.....张明玉 吴家珊(454)
- 不同来源腐殖酸的磺化和磺甲基化.....张东川 郑平(456)

腐殖酸的分子量测定

张德和 杨国仪

(中国科学院化学研究所, 北京)

我们曾用沸点升高法(EB)在乙醇-水共沸液和四氢呋喃-水共沸液中,对风化煤黄腐酸和泥炭黄腐酸的分子量进行比较测定,得到了数值一致的结果^[1]。对于不溶于上面两种溶剂体系的一些黄腐酸和腐殖酸,则需先加以甲基化,使它们转化为氯仿可溶的衍生物,然后用蒸气压渗透法(VPO)测定^[2,3]。如果同时再用Zeisel法测定甲基化样品的 OCH_3 含量,就可计算出原来黄腐殖酸与腐殖酸的分子量。这是一种间接测定的方法,但实验方法和步骤较复杂,难以广泛推广。考虑到二甲基亚砜(DMSO)对各类黄腐酸和腐殖酸都有很好的溶解性,本工作就以它为溶剂用VPO法对腐殖酸的分子量进行了研究。

实 验 部 分

腐殖酸样品的制备

八种煤炭腐殖酸、泥炭腐殖酸和硝基腐殖酸样品的制取方法详见另文^[5]。样品需再用蒸馏水反复洗涤以除去可能余留在其中的HF和HCl,直至洗涤液中检测不出氯与氟离子为止。样品在低温下干燥备用。

将萍乡风化煤腐殖酸用丙酮、乙醇、四氢呋喃溶剂提取,除去其中所含的黄腐酸和棕腐酸。然后用DMSO- H_2O 体系对腐殖酸进行溶剂梯度淋洗分级^[6],得到一系列分子量不同的级份。

用DMSO提取桦川泥炭腐殖酸,然后用DMSO- H_2O 溶剂体系进行溶剂梯度淋洗分级,得到一系列分子量不同的级份。

分子量测定

测定分子量的仪器是西德的KNAUER和美国的WESCAN 233型分子量测定仪。用纯的菲、联苯甲酰和八乙酰蔗糖作为标准物测定仪器常数K值。溶液的配制以及数据处理均同前一工作^[2]。测定温度选择90℃及102℃。

溶剂DMSO预先用5A分子筛去水,保存在干燥器中备用。

结 果 与 讨 论

文献中报道的土壤腐殖酸的分子量相差悬殊,小则有数百,大达百万以上^[7]。其它

来源的腐殖酸也存在相似的情况^[8]。造成这种差异的主要原因是因为各个工作中所用的分子量测定方法和样品制备方法都不相同。对于分子量不均一的大分子,包括腐殖酸在内,不同方法测得的平均分子量, $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_z$ 的物理意义不同,其数值也不一致^[9]。另一个很重要的原因是腐殖酸的聚电解质性质没有被人充分重视。如果在水的体系中测定,腐殖酸的解离程度和聚集体的状态会随溶液的pH而改变,除非采用Schnitzer的pH校正法^[10]或陆长青的游离钠离子测定法^[11]来计算分子量,不然得到的腐殖酸的平均分子量是不可信的。

我们曾发现用DMSO作为黄腐酸的溶剂能避免聚电解质性质带来的影响^[12]。为了检验DMSO能否适用于VPO法测定腐殖酸的分子量,首先对四种在结构上与腐殖酸有一定相似性的模型化合物在DMSO中测定了它们的分子量,并与过去用EB法在95%乙醇(95% EtOH)和95%四氢呋喃(95% THF)其沸水溶液中的数值^[1]进行比较,结果(见表1)是很相符的。

表1 四种模型化合物的分子量

化 合 物	分 子 量 ($\overline{M}_n$)		
	VPO法(DMSO)	EB 法 [1]	理 论 值
水 杨 酸	140.0	144.02 (95% EtOH) 137.31 (95% THF)	138.12
邻 苯 二 甲 酸	169.3	168.25 (95% EtOH) —	166.13
对 苯 二 酚	105.8	111.34 (95% EtOH) 108.77 (95% THF)	110.11
偏 苯 三 酸	205.2	202.29 (95% EtOH) 215.60 (95% THF)	210.15

以三个分级的黄腐酸样品分别用DMSO和95% EtOH作为溶剂,并分别用VPO法和EB法进行分子量的测定。从表2的结果看,测得的结果是一致的,说明DMSO是适用于VPO法的。对以前工作中^[2]用EB法在氯仿体系中测定过的甲基化黄腐酸样品,用VPO的方法DMSO为溶剂进行了测定,也取得一致的结果(见表3)。

表2 三个黄腐酸级份的数均分子量

黄腐酸样品	测 定 方 法	溶 剂	数均分子量 $\overline{M}_n$
级 份 1	EB	95% EtOH	355
	VPO	DMSO	339
级 份 2	EB	95% EtOH	711
	VPO	DMSO	705
级 份 3	EB	95% EtOH	1382
	VPO	DMSO	1411

表3 三个甲基化黄腐酸级份的数均分子量

甲基化黄腐酸样品	测定方法	溶 剂	数均分子量 $\bar{M}_n$
级 份 1	EB	CHCl ₃	472
	VPO	DMSO	448
级 份 2	EB	CHCl ₃	834
	VPO	DMSO	838
级 份 3	EB	CHCl ₃	1700
	VPO	DMSO	1676

在以上工作的基础上,我们对八种不同来源的腐殖酸进行了测定。从表4上所列的结果,可以看出腐殖酸的数均分子量都在1000以上,比黄腐酸的要高。例如,吐鲁番风化煤黄腐酸的 $\bar{M}_n$ 为426⁽¹³⁾,而腐殖酸的则为1579;湛江泥炭黄腐酸的为506⁽¹⁾,而腐殖酸的则为3600⁽¹¹⁾。此外,还可以看到灵石风化煤腐殖酸在用硝酸处理时,产生了强烈的氧化降解,使 $\bar{M}_n$ 由原先的2257明显地下降到1419。

表4 八种不同来源腐殖酸的数均分子量

数 均 分 子 量 $\bar{M}_n$							
吐 鲁 番 风 化 煤 腐 殖 酸	萍 乡 风 化 煤 腐 殖 酸	斋 堂 风 化 煤 腐 殖 酸	延 庆 泥 炭 腐 殖 酸	德 都 泥 炭 腐 殖 酸	灵 石 风 化 煤 腐 殖 酸	灵石风化 煤硝基 腐殖酸	吉 林 褐 煤 硝基腐殖酸
1579	1464	2857	2273	2113	2257	1419	1219

腐殖酸是复杂分子的混合物,分子量很不均一。用VPO或EB法测得的 $\bar{M}_n$,很难反映出腐殖酸的结构特点。为此,将一种风化煤的和一种泥炭的腐殖酸用溶剂梯度淋洗分级,将它们分成一系列分子量比较均一的级份。

表5和表6中所列的就是各个级份的分子量,它们反映出了腐殖酸的分子量的大致分布情况。过去我们测定过的两种风化煤黄腐酸的分子量范围为250—6600⁽¹³⁾和200—4000⁽⁶⁾,一种泥炭黄腐酸的分子量范围为342—1240⁽¹⁾。由此看来,风化煤和泥炭中的黄腐酸和腐殖酸的分子量大致在数百到数千之间。同时黄腐酸和腐殖酸在分子量和分子量分布上的差别,也不象很多人所想象的那样显著。我们认为它们在水中和在有机溶剂中的溶解性质以及在另外一些性质上的明显差别,主要不是由于分子量,而是由于分子中的稠环(也就是共轭双键)和所含极性基团的多寡所决定的。

表5 萍乡风化煤腐殖酸的各级份的 $\bar{M}_n$

级 份	原始样品	2	3	4	5	6	7
$\bar{M}_n$	10	1254	1365	1644	1693	1820	2170

表6 用DMSO提取的桦川泥炭腐殖酸各级份的 $\overline{M}_n$

级 份	原始样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\overline{M}_n$	1071	263	451	353	1071	1154	1351	1923	2190	2303	5262

用 VPO 法在 DMSO 溶剂中测定腐殖酸和黄腐酸的分子量时, 需要特别注意以下两点: (1) 刚经碱溶酸析和干燥后的各种腐殖酸在 DMSO 中都能很好溶解。但是, 如在一般条件下放置几周和较长时间后或经较高温度 ($>80^{\circ}\text{C}$) 干燥后, 有些腐殖酸, 特别是土壤和泥炭腐殖酸, 就有一部分变得不溶解。迁到这种情况, 只需将样品再重新碱溶酸析, 这种“新生”的腐殖酸又能溶于 DMSO 中。造成这种溶解性变坏的物理上或化学上的原因, 有待进一步的研究。(2) VPO 法测得的是 $\overline{M}_n$, 样品中若含有其它小分子量的物质 (如水、溶剂和提取剂等), 将使测定的 $\overline{M}_n$ 明显降低。以吐鲁番风化煤腐殖酸为例, 如果用于洗除样品中微量金属和硅酸盐的 HF 和 HCl 没有彻底除尽, 测得的 $\overline{M}_n$ 为 584, 除净后为 1579。

参 考 文 献

- (1) 张德和、杨国仪、宋恩兰、秦文懋, 化学通报, 1981, 11, 17.
- (2) 张德和、杨国仪, 化学通报, 1983, 2, 14.
- (3) 张德和, 秦文懋, 尚未发表.
- (4) Miller, D. L., Samsel, E. P., Cobler, J. G., Anal. Chem., 1961, 33, 677.
- (5) 刘康德、卢世琳、李元阁等, 本论文集 1984.
- (6) 张德和、宋恩兰、杨国仪等, 化学学报, 1981, 39, 401.
- (7) Visser, S. A. and Mendel, H., Soil Biol. Biochem., 1971, 3, 259.
- (8) Wood, J. G., Moschopedis, S. E., Eloffson, R. M., Fuel, 1961, 40, 193.
- (9) 钱人元, 化学通报, 1955, 5, 257.
- (10) Hansen, E. H. and Schnitzer, Anal. Chem. Acta, 1969, 46, 247.
- (11) 陆长青、朱燕婉, 土壤学报, 1982, 19, 194.
- (12) 张德和、戴慕倪、招禄基, 分析化学, 1982, 10, 281.
- (13) 张德和、刘登良, 燃料化学学报, 1982, 10, 121.

腐殖酸碱金属盐表面活性的初步研究

雷维文 朱之培 王曾辉 陈丕亚

(华东化工学院, 上海)

腐殖酸作为表面活性剂(乳化剂、洗涤剂、碱粘剂、泡沫稳定剂等)在国内外工农业都得到了广泛的应用。近三十年来国内外一些学者对腐殖酸的表面性质进行过研究。本文就煤炭腐殖酸钠(钾)溶液的表面活性及它与腐殖酸的化学结构和分子量的关系进行考察。

一、腐殖酸的表面活性

考察了我国三种泥炭腐殖酸、三种风化煤腐殖酸及扎赉诺尔褐煤的硝基腐殖酸和氯化腐殖酸的碱金属盐的表面张力, 它们不同程度地都低于水的表面张力。其中表面张力最低的是新宾泥炭腐殖酸钠溶液(浓度0.6%, pH=12.3), 其表面张力为46.3达因/厘米, 已接近文献资料中所报道的表面张力最低值44.2达因/厘米。

1. 腐殖酸表面张力与浓度关系

20℃时各种腐殖酸钠溶液的表面张力与浓度关系如图1—3所示。由图看出, 腐殖酸钠溶液的表面张力随着腐殖酸钠溶液浓度的增加而降低, 但到一定浓度后表面张力却大致保持不变。这是因为腐殖酸分子中亲水基团容易溶于水, 而憎水基团趋于伸向气相或非水相, 因而定向排列在溶液的表面, 体系自由能降低, 表面张力降低。在浓度较低时, 空气和水界面上还没有聚集很多表面活性分子, 空气和水几乎还是直接接触着, 水

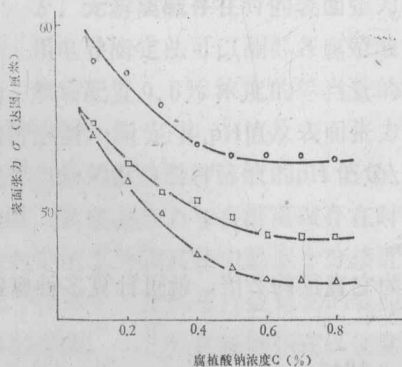


图1 泥炭腐殖酸钠溶液 σ -C曲线

○—广东遂溪泥炭HA
△—辽宁新宾泥炭HA
□—北京延庆泥炭HA

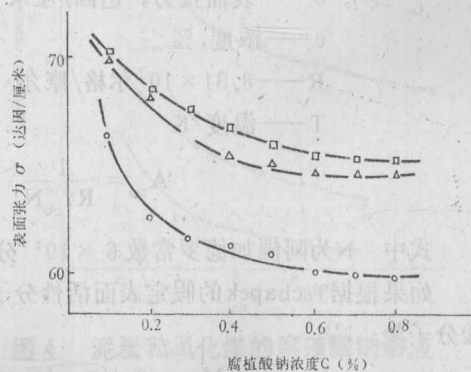


图2 风化煤腐殖酸钠溶液 σ -C曲线

○—辽宁新露风化煤HA
△—山西大同2号风化煤HA
□—江西萍多风化煤HA

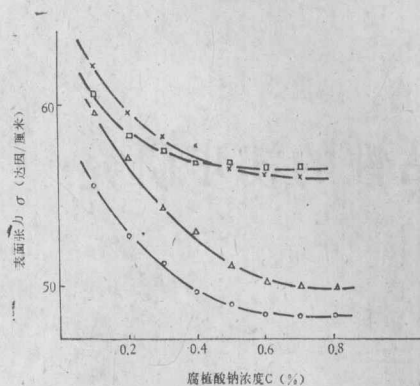


图3 硝基腐殖酸钠和氯化腐殖酸钠溶液 σ -C曲线

- 褐煤硝基腐殖酸 (I)
 △——褐煤硝基腐殖酸 (II)
 □——褐煤氯化腐殖酸 (I)
 ×——褐煤氯化腐殖酸 (II)

的表面张力降低不多。随着浓度增加，腐殖酸分子很快定向聚集到水表面，使水和空气接触面减少，表面张力按比例下降，而在溶液内部的表面活性分子也三三两两地聚集在一起，互相把憎水基靠在一起，开始形成胶束。当腐钠浓度增至足够大时，腐殖酸分子密集定向排列在溶液表面形成单分子膜，使水和空气完全隔绝，表面张力达最低值，此时腐钠溶液浓度为临界胶束浓度。从上述数据可看出，腐钠临界胶束浓度约在0.5~0.6%附近。当浓度再增加时，水溶液中腐殖酸分子各自几千、几百聚集在一起，排列成憎水基向里，亲水基向外的各种形状的胶束。由于水溶液表面已经形成了单分子膜，空气和水的接触面不会再缩小，因此表面张力不再降低，图中曲线出现水平部分。

根据Gibbs方程⁽¹⁾可计算出形成单分子膜时最大吸附量 γ_{∞} 和吸附分子在水-空气界面上所占面积 A_{∞}

$$\gamma_{\infty} = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln c} \right)_T$$

$$= -\frac{1}{2.303RT} \left(\frac{d\sigma}{d \log c} \right)_T \quad (\text{摩尔/厘米}^2)$$

式中： γ_{∞} ——1厘米²面积上吸附摩尔数

σ ——表面张力，达因/厘米

c ——浓度，%

R —— 8.31×10^7 尔格/摩尔·°K

T ——温度°K

$$A_{\infty} = \frac{1}{R\gamma_{\infty}N} \quad \text{厘米}^2/\text{分子}$$

式中 N 为阿佛加德罗常数 6×10^{23} 分子/摩尔。

如果根据Tschapek的假定表面活性分子的高度为它直径的2倍，就可计算多种腐殖酸分子量。⁽²⁾

$$M_{\text{计}} = 2\sqrt{A_{\infty}}A_{\infty} \times 1.4 \times 6 \times 10^{23}$$

式中： $M_{\text{计}}$ ——计算所得的腐殖酸分子量

A_{∞} ——吸附分子所占的面积，厘米²/分子

1.4——腐殖酸密度,摩尔/厘米³

可以先作 σ -log c曲线图,从曲线的斜率计算出各种腐殖酸的 γ_{∞} 、 A_{∞} 和 $M_{\text{计}}$ (见表1)。

表1 各种腐殖酸的 γ_{∞} 、 A_{∞} 和计算分子量

项 目	广东遂溪 泥炭 HA	辽宁新宾 泥炭 HA	北京延庆 泥炭 HA	辽宁新露 风化煤 HA	山西大同 2 号 风化煤 HA
$\gamma_{\infty} \times 10^{10}$ 摩尔/厘米 ²	1.64	1.86	1.93	1.35	1.45
A_{∞} 埃 ² /分子	101	89.2	86.0	123	114
$M_{\text{计}}$	1705	1415	1340	2292	2045

项 目	江西萍乡 风化煤 HA	褐煤硝基 腐殖酸(I)	褐煤硝基 腐殖酸(II)	褐煤氯化 腐殖酸(I)	褐煤氯化 腐殖酸(II)
$\gamma_{\infty} \times 10^{10}$ 摩尔/厘米 ²	0.99	1.89	2.14	1.30	1.35
A_{∞} 埃 ² /分子	167	87.8	77.6	128	123
$M_{\text{计}}$	3626	1382	1148	2433	2291

2. 腐殖酸表面张力与pH的关系

腐殖酸钠(钾、铵等)溶液是多分散的胶体溶液,其凝聚作用-去凝聚作用是介质pH的函数。随着分子从小到大,凝聚程度增加,表面活性随之降低。从图4可以看出,随着pH降低,表面张力逐渐增加,当 $\text{pH} < 2 \sim 3$ 时,凝聚作用加剧,表面张力很快增加。

3. 无游离碱存在时的表面张力

用电导滴定法可以测得各腐殖酸的当量,然后配置0.6%浓度的等当量的腐殖酸钾溶液,测定其pH值及表面张力。发现等当量的腐殖酸钾溶液的pH值在10左右时,其表面张力与有游离碱存在时测得的同浓度下的表面张力数据十分接近,这进一步证实了腐殖酸直接对它的表面活性作出贡献。少量游离碱的存在仅使腐殖酸碱金属盐溶液更加稳定,能充分发挥其表面活性而已。

4. 腐殖酸钠溶液的发泡性能

腐殖酸的发泡性能也是它表面活性的一个方面,我们测定了各种腐殖酸钠溶液在

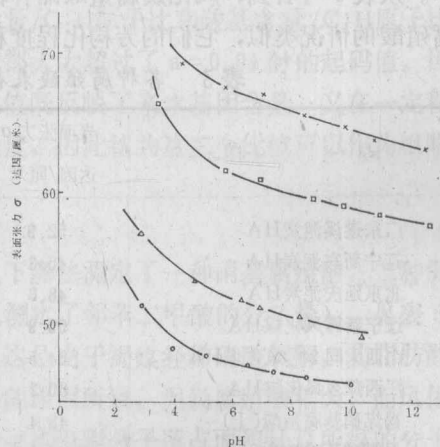


图4 泥炭和风化煤的腐殖酸钠溶液
 σ -pH曲线

○——辽宁新宾泥炭 HA □——辽宁新宾风化煤 HA
△——北京延庆泥炭 HA ×——山西大同 2 号风化煤 HA

60℃时发泡高度,其结果列于表2。

表2 0.6%各种腐殖酸钠溶液在60℃时的发泡高度

项 目	广东遂溪 泥炭HA	辽宁新宾 泥炭HA	北京延庆 泥炭HA	辽宁新露 风化煤HA	山西大同2号 风化煤HA
发泡高度(毫米)	75	80	90	26	20
5分钟后高度(毫米)	20	45	80	4	3
泡沫持久性* %	73.3	43.8	11.1	84.6	85.0
项 目	江西萍乡 风化煤HA	褐煤硝基 腐殖酸(I)	褐煤硝基 腐殖酸(II)	褐煤氯化 腐殖酸(I)	褐煤氯化 腐殖酸(II)
发泡高度(毫米)	15	70	65	45	55
5分钟后高度(毫米)	2	30	25	10	20
泡沫持久性* %	36.7	57.1	61.5	77.7	63.6

* 泡沫持久性% = $\frac{\text{发泡高度} - 5\text{分钟后高度}}{\text{发泡高度}} \times 100\%$

从表2可看出,腐钠溶液具有一定发泡力。泥炭腐殖酸发泡力>硝基腐殖酸>风化煤腐殖酸。泡沫稳定性也有类似顺序。

二、腐殖酸的表面活性与它们化学结构、含氧官能团和分子量的关系

1. 表面活性与化学结构的关系

各种腐殖酸的光密度、凝聚限度、C/H原子比和0.6%腐殖溶液的表面积力列于表3中。从表3可看到,风化煤腐殖酸缩合程度较大,芳构化程度增加。硝基腐殖酸和氯化腐殖酸的情况类似,它们的芳构化程度稍大于泥炭腐殖酸,但小于风化煤腐殖酸。

表3 各种腐殖酸表征数据与表面积力的关系

试 样	表面积力 σ 达因/厘米	E_4/E_6	凝聚限度 毫克当量/升	C/H 原子比
广东遂溪泥炭HA	52.9	5.31	14.4	0.97
辽宁新宾泥炭HA	46.3	5.79	24.0	0.79
北京延庆泥炭HA	48.6	4.19	26.4	0.90
辽宁新露风化煤HA	59.9	3.52	3.2	1.46
山西大同2号风化煤HA	64.5	3.27	3.6	1.76
江西萍乡风化煤HA	65.2	4.45	2.0	1.94
褐煤硝基腐殖酸(I)	48.4	9.45	10.8	1.32
褐煤硝基腐殖酸(II)	49.9	8.23	11.2	1.27
褐煤氯化腐殖酸(I)	56.5	5.65	18.0	1.15
褐煤氯化腐殖酸(II)	56.2	5.11	19.6	1.12
与表面积力的相关系数		-0.643	-0.745	0.844
起 码 值	$r_0 (n=10, a=0.05)=0.632$			
	$r_0 (n=10, a=0.01)=0.765$			

从表 3 看到: C/H, E_4/E_6 和凝聚限度与表面张力的相关系数都超过了 $a=0.05$ 时的起码值, 而 C/H 原子比与表面张力的相关性更好, 超过了 $a=0.01$ 的起码值。这说明腐殖酸表面张力与它们的分子结构和芳构化程度是密切有关的。

2. 表面活性与含氧官能团的关系

各种腐殖酸的阳离子交换容量 (C. E. C), 含氧官能团与 0.6% 腐钠溶液表面张力的关系如表 4 所示。

表 4 各种腐殖酸 C. E. C. 含氧官能团含量与 0.6% 腐钠溶液表面张力的关系

试 样	表面张力 σ 达因/厘米	C. E. C. 毫克当量 /克	总酸性基 毫克当量 /克	羧 基 毫克当量 /克	酚 羟 基 毫克当量 /克	总酸性基 /C:H 原子 比	羟 基 /C:H 原子 比
广东遂溪泥炭 HA	52.9	3.56	4.63	2.61	2.02	4.77	2.69
辽宁新宾泥炭 HA	46.3	2.42	4.30	2.14	2.16	5.44	2.71
北京延庆泥炭 HA	48.6	3.45	4.52	2.56	1.96	5.02	2.84
辽宁新露风化煤 HA	59.9	3.06	4.31	2.68	1.63	2.95	1.84
山西大同 2 号风化煤 HA	64.5	3.62	4.27	2.91	1.36	2.43	1.65
江西萍乡风化煤 HA	65.2	3.82	4.75	3.40	1.35	2.45	1.75
褐煤硝基腐殖酸 (I)	48.4	4.58	5.27	3.58	1.69	3.98	2.65
褐煤硝基腐殖酸 (II)	49.9	4.78	6.03	3.64	2.39	4.75	2.87
褐煤氯化腐殖酸 (I)	56.5	4.07	5.34	2.62	2.72	4.64	2.28
褐煤氯化腐殖酸 (II)	56.0	4.64	5.70	3.05	2.65	5.09	2.72
扎赉诺尔褐煤 (不计 r)	—	—	3.06	0.31	2.75	—	—
与表面张力的相关系数 (r)		0.0158	0.232	0.167	—	-0.839	-0.908
起 码 值		$r_0(n=10, a=0.05)=0.632$		$r_0(n=10, a=0.01)=0.765$			

从表 4 可以看出, 计算所得的总酸性基和羧基含量与各种腐钠溶液在 0.6% 浓度时的表面张力的相关系数相当低, 而总酸性基含量/C:H 原子比和羧基含量/C:H 原子比与表面张力却有较好的相关性。它们的相关系数都大大超过了 $a=0.01$ 时的起码值。因为总酸性基含量/C:H 和羧基含量/C:H 这二个比值既反映了亲水基团含量, 又在一定程度上反映了腐殖酸分子的结构特征——芳构化程度, 因此认为这二个比值可以作为粗略衡量腐殖酸表面活性的指标。

3. 表面活性和分子量的关系

采用改进的腐殖酸的氢氧化钾水溶液冰点下降法测定了一种硝基腐殖酸, 二种泥炭腐殖酸和一种风化煤腐殖酸的分子量 (同时也测定了邻苯二甲酸的分子量), 见表 5。

从表 5 可看到, 硝基腐殖酸分子量最低, 这是由于褐煤经稀硝酸氧解, 其脂肪酸结构分解, 侧链部分氧化, 碳链断裂成较小分子的原因所致。泥炭腐殖酸稍大, 而风化煤腐殖酸分子量最大, 达 5000 以上。此顺序与上述用吸附分子所占面积计算所得的分子量大小顺序大致相符。

综合上述, 从各项测定可以看出, 泥炭腐殖酸分子 (特别是新宾, 延庆泥炭腐殖酸) 和硝基腐殖酸由于它们的芳构化程度较低, 分子中脂肪结构、侧链较多, 所以它们的憎水部分的憎水性强, 它们的分子量较风化煤腐殖酸的分子量大, 活性分子容易到达溶液表面将憎水基团伸入气相, 形成单分子膜, 使表面张力降低, 同时较多的活性分子吸附

表5 几种腐殖酸分子量的测定结果

试 样	浓度, N	当量, E	a	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	m	M	M
辽宁新宾泥炭HA	0.005	241	0.887	0.009	249	2989	2815
	0.020		0.743	0.031	289	2650	
北京延庆泥炭HA	0.020	202	0.658	0.028	268	2110	2288
	0.025		0.650	0.034	276	2467	
山西大同2号风化煤HA	0.020	215	0.849	0.033	242	5452	5348
	0.025		0.819	0.040	250	5243	
褐煤硝基腐殖酸(I)	0.050	174	0.715	0.075	216	1921	1942
	0.010		0.878	0.018	180	1962	
邻苯二甲酸	0.010	83	0.902	0.053	58.3	159	$M_{\text{理}}=166$

在泡沫气液界面上, 形成坚固的液膜, 使泡沫稳定。因此, 它们的表面张力, 发泡性能和泡沫稳定性较好。

风化煤腐殖酸的憎水部分芳构化程度大, 憎水性弱且分子量大, 在水中能形成胶束, 但不能在水面排列而降低表面张力, 它只降低7—12达因/厘米, 由于它的气液界面张力大, 就不能形成很多的泡沫, 生成的泡沫也容易破裂消失, 所以它的发泡力和泡沫稳定性最差。当然影响泡沫稳定性还有其它因素, 如表面粘度等, 限于条件还未测得。

总之, 降低水的表面张力是表面活性剂的最基本的作用, 它是产生表面活性所呈现的其它各种作用的主要因素。但是, 单凭测表面张力来判定表面活性的全部性能显然是不够的, 如对风化煤腐殖酸来讲, 它有较大的分子量, 较高的亲水基团含量, 可看作是一种高分子表面活性剂, 它不能有效地降低水的表面张力, 发泡性差, 却能发挥良好的分散、乳化作用。

三、结 论

1. 由于腐殖酸分子是中等分子量的、有机不对称的双亲分子, 它的钠(钾)盐溶液是表面活性的。腐殖酸钠(钾)盐溶液能降低水的表面张力7—26达因/厘米。

2. 腐殖酸钠(钾)溶液的表面张力以泥炭腐殖酸<褐煤硝基腐殖酸<褐煤氯化腐殖酸<风化煤腐殖酸的顺序排列, 发泡力也以同样顺序变化。

3. 腐殖酸钠溶液的表面张力与总酸性基/C:H原子比和羧基/C:H原子比有很好的相关性, 因此可将这两个比值作为衡量腐殖酸表面张力的指标。

风化煤吸附金属离子的特性与评价

王曾辉 朱晓凡 熊 莺

(华东化工学院, 上海)

风化煤作为一种天然的废水处理剂以其资源多、价格低、吸附效果好而引人注目。近年来, 国内外对此进行了大量研究, 有不少已应用于工业生产, 取得了较好的效果。经过多年的努力, 国内不少单位已从原来处理电镀废水发展到处理复杂的化工厂废水、冶炼厂废水等。为了使这一新技术得到广泛的应用, 考察我国风化煤对金属离子吸附的特性并对其质量作出评价是十分必要的。

风化煤是一种腐殖酸类肥料与工业应用的重要原料。由于各种应用对风化煤有不同的要求, 不同产地的风化煤又有各自的性质, 为了合理地利用各种风化煤, 结合我院腐殖酸处理重金属离子废水的研究, 对我国的风化煤进行了评价, 为选用风化煤作为金属废水处理剂提供科学根据。

一、各种风化煤对金属离子的吸附效果和评价

表1列出了所选十三种风化煤对五种金属离子的吸附效果。可以看出, 这些风化煤对各种金属离子都有良好的吸附作用。其中钙型普遍优于氢型。风化煤对不同金属离子的吸附有一定差别。例如对铅离子吸附能力最强的是麻山和灵石的风化煤, 对镉离子是麻山、灵石和汾西, 对锌离子是灵石和汾西, 对铜离子是滩头和么乌素。

风化煤因成煤过程、地质条件和风化程度的不同表现出各种性质。多种用途的风化煤应有相应的指标加以评价。1980年有关单位统一评价指标有: 水份、灰份、腐殖酸含量、氧化钙、氧化镁含量、发热量以及腐殖酸凝结限度、 E_4/E_6 、CEC、羧基、酚羟基等。由于目前不少单位直接用风化煤制成效果很好的净化剂, 而研究表明, 风化煤中起主要作用的官能团是羧基和酚羟基^[1,2], 因此除了上述指标外, 必须测定风化煤中这些官能团的含量。

对十三种风化煤的上述各项指标进行了比较系统的测定。所得结果表明, 风化煤对

参 考 文 献

- [1] Hiemenz, P. C., "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc.
- [2] Tschapek, M. Wasowski, C. Scoppa, C. O. R. Torres, M. Sanchez, Agrochimica, 1980, 24, 30.

表1 各种风化煤的吸附容量 (毫克/克)

煤种	离子	氢型风化煤					钙型风化煤				
		Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
三门峡		30.44	34.06	43.50	36.09	218.00	55.14	63.81	79.42	99.70	339.00
石寺		32.93	33.86	37.85	35.97	221.78	50.50	66.00	74.92	88.71	315.65
义马		29.72	33.97	41.50	31.10	215.78	58.63	68.06	85.41	97.22	319.64
伊川		35.00	39.00	44.00	38.74	239.28	52.29	61.69	78.34	94.16	325.27
滩头		31.72	37.96	38.92	38.74	215.78	53.25	59.94	102.08	91.38	333.39
西村		32.44	33.90	38.96	41.54	211.36	54.28	56.83	74.55	88.71	291.44
麻山		32.90	33.97	46.36	53.21	235.29	60.19	67.93	83.15	121.00	347.31
新邱		31.16	36.89	40.30	38.81	216.00	55.75	58.82	72.50	75.6	296.41
么乌素		23.16	34.00	38.00	36.07	207.79	53.20	61.94	102.00	100.4	311.67
灵石		35.71	36.93	44.56	52.66	243.76	55.14	70.02	93.95	116.66	336.9
交城		91.28	43.70	30.58	55.77	116.04	53.62	64.00	65.30	78.17	293.73
汾西		95.45	51.85	42.62	53.18	172.08	56.55	71.48	83.77	110.83	315.65
大同		90.72	46.86	29.73	58.27	103.40	51.86	59.40	54.05	83.25	296.62

各种金属离子的吸附能力与原煤元素组成之间没有什么规律可寻,说明煤的变质程度的影响不大。

实验结果表明,风化煤的吸附容量与凝结限度 E_4/E_6 没有线性关系,说明腐殖酸的分子大小及芳构化程度对风化煤的吸附能力没有十分明显的影响。因风化煤作为金属离子净化剂常常是转为钙型使用,所以原煤中氧化钙和氧化镁的含量对吸附就没有多少关系。按理,羧基、酚羟基含量及交换容量与风化煤的吸附容量应有较好的相关性,但实验结果表明,除了钙镁含量较低的风化煤对某些金属离子的吸附有一定相关性外,其它风化煤的相关性很差。这主要是原煤中的腐殖酸为钙、镁离子所固定,原煤测定的这些指标不能反映其实际含量。为了排除这种影响,我们把原煤用2N盐酸洗涤后再进行测定。其结果示于表2,表明除了铜离子外,酸洗风化煤的腐殖酸及总酸基和羧基含量与吸附容量有较好的相关性。说明这些指标作为评价吸附金属离子用风化煤的质量指标是适宜的。综合分析各种风化煤对不同金属离子的吸附效果,可以认为山西的灵石、汾西,河南的义马、伊川以及江西的麻山等风化煤是制备金属离子净化剂的较好原料。

表2 腐殖酸、总酸基、羟基含量与吸附容量的相关性

吸附条件: 钙型风化煤 $C_0 = 4 \text{ mN}$ $n=13$ $r_0=0.553(5\%)$

离子	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
腐殖酸	0.781	0.538	0.523	0.885	0.660
总酸基	0.750	0.783	0.566	0.942	0.813
羧基	0.868	0.192	0.501	0.918	0.850