

泥炭腐植酸硝化反应研究

田世明, 杜丽宏

(哈尔滨市农作物种子管理处, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:研究了泥炭腐植酸的硝化反应过程, 考察了泥炭腐植酸硝化反应时间及硝酸浓度的不同对产物泥炭硝基腐植酸中的总氮含量、硝态氮含量、碱水解后硝态氮含量的影响。腐植酸硝化反应的产率随硝酸浓度的增加、反应时间的延长而降低, E_4/E_6 值增加, 从而证明了硝化过程中存在着腐植酸分子的氧化降解反应。硝态氮含量存在最大值则说明硝化反应主要发生在腐植酸分子中的芳核上。

关键词:腐植酸; 硝化反应; 氮含量; 硝态氮含量

中图分类号: S14 - 33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007- 2683 (2009) 05- 0087- 02

Study on Nitration Reaction of Peat Humic Acid

TIAN Shiming, DU Li-hong

(Harbin Crops Seed Administrative Office, Harbin 150040, China)

Abstract: The process of nitration reaction of peat humic acid has been investigated by analyzing the different effect for different reaction condition (such as, reaction time and the concentration of nitric acid). The effects include the contents of nitrogen and nitrate nitrogen, the contents of nitrate nitrogen after alkali hydrolyzation. The yield of the nitration of humic acid will reduce with the increase of nitrate concentration and the extension of the reaction time. The value of E_4/E_6 will increase; it proved that there is an oxidative degradation reaction of the humic acid in the process of nitration reaction. The max value of the nitrate nitrogen shows that the nitration mostly occurs on the aroma nuclear of the humic acid.

Key words: peat humic acid, nitrify reaction, the contents of nitrogen, the contents of nitrate nitrogen

0 引 言

目前,我国农业生产中化肥施用量越来越多,造成土壤结构变劣,作物抗逆性差。因此必须重视有机肥的施用。泥炭腐植酸是一个重要的有机肥源,加入化学氮、磷、钾制成泥炭腐植酸复合肥,可使化肥增质、增量、增值。同时可有效克服单一施用化肥的倾向,改善土壤结构,使农业获得可持续发展。

泥炭腐植酸与不同浓度硝酸的反应产物被称为泥炭硝基腐植酸。因为泥炭硝基腐植酸比原来泥炭

腐植酸的化学活性和生物活性更高,受到广泛的重视。已有文章讨论了硝基腐植酸的制备与应用^[1,2],研究了它的反应过程及产物结构^[3]。然而由于使用的腐植酸原料和实验条件的不同,得出的结构也不同。有人推测反应主要是氧化降解过程,理由是产物的分子量大大降低了,同时 E_4/E_6 值增大^[4]。也有人认为反应过程中存在着部分硝化反应,证据是产物中硝态氮的含量增加了。从理论上讲这两种反应都是可能发生的,另外生成硝酸酯的反应也是可能的。在硝化过程中到底发生了哪一种反应,反应进行的程度如何,至今尚无定论。本文通过认真测定泥炭

腐植酸硝化反应前后腐植酸总含氮量、硝态氮含量以及水解后硝态氮含量来系统地研究泥炭腐植酸的硝化反应过程。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

腐植酸:桦川泥炭腐植酸;其他试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 泥炭腐植酸的硝化反应

称 5 g 泥炭腐植酸置于 100 mL 的三口瓶中,加入 15 mL 一定浓度的硝酸溶液,搅拌回流,冷却,离心分离,除去上清液,剩余物在冰箱中冷冻 10 h,解冻后过滤,并用蒸馏水洗至中性,然后在 80℃下烘干,称重,研磨至 0.09 mm 备用。

1.3 硝化泥炭腐植酸的水解反应

为了验证在泥炭腐植酸的硝化过程中是否有硝酸酯生成,将硝化产物在碱性条件下水解,然后测定其硝态氮含量,具体操作条件如下:

取 2 g 硝化反应产物,加 2 mol NaOH 溶液 20 mL,加热回流 6 h,然后用 6 mol HCl 中和至 pH = 1,离心分离,除去上清液,放冰箱中冷冻 10 h,解冻后洗涤至无氯离子存在,80℃烘干,研磨至 0.09 mm 备用。

1.4 泥炭腐植酸及泥炭硝化腐植酸中硝态氮的测定

总氮含量和氨态氮含量按文 [5] 方法测定。计算公式为硝态氮含量 = 总氮含量 - 氨态氮含量。

2 结果与讨论

为了对泥炭腐植酸硝化反应进行系统研究,首先考察了不同硝酸浓度和反应时间对硝化泥炭腐植酸产率及 E_4/E_6 的影响,然后测定了不同硝化条件对硝态氮质量分数的影响,以及碱水解对硝基腐植酸中硝态氮的影响,结果列于表 1~表 3。

表 1 硝化条件对硝化泥炭腐植酸产率及 E_4/E_6 的影响

反应时间 /min	硝化泥炭腐植酸产率 /%			
	5%硝酸	20%硝酸	40%硝酸	浓硝酸
30	92 (3.56)	87 (4.13)	76 (4.21)	72 (4.38)
90	91 (4.00)	70 (4.29)	68 (4.40)	65 (4.50)
180	79 (4.17)	65 (4.53)	63 (4.87)	61 (5.26)
240	74 (4.32)	58 (4.94)	59 (5.30)	59 (5.91)

注:括号中为 E_4/E_6 的值。

表 2 硝化条件对硝态氮质量分数的影响

反应时间 /min	硝态氮质量分数 /%			
	5%硝酸	20%硝酸	40%硝酸	浓
30	—	0.32	0.83	1.11
90	—	1.08	1.60	1.91
180	0.06	1.40	1.98	2.00
240	0.17	1.71	2.12	2.23

注:未硝化腐植酸硝态氮质量分数 < 0.05%。

表 3 碱水解对泥炭硝基腐植酸中硝态氮含量的影响

水解前硝态氮质量分数 /%	水解后硝态氮质量分数 /%
1.00	1.04
1.44	1.40
1.89	1.87
2.29	2.26
2.30	2.34

从表 1 数据可以看出,硝酸浓度及反应时间的不同对泥炭硝基腐植酸的产率及 E_4/E_6 值有很大影响,随着反应时间的延长,泥炭硝基腐植酸的收率逐渐降低,同时随着硝酸浓度增加也使泥炭硝基腐植酸的产率降低,而 E_4/E_6 值则随之增加。因此,延长反应时间和增加硝酸浓度,都会使泥炭腐植酸被氧化的程度逐渐增加。

从表 2 的实验结果可以看出,随着泥炭硝化反应时间的延长,硝态氮质量分数随之增加,随着硝酸浓度的增加,硝态氮质量分数也随之增加。比如,用 5% 硝酸进行泥炭腐植酸的硝化反应时,几乎没有硝态氮生成,用 20% 的硝酸进行泥炭腐植酸的硝化反应,30 min 时,也几乎没有硝态氮的生成。当增加硝酸浓度和延长反应时间时,泥炭腐植酸明显地有硝化反应发生。而且从表 2 还可以看出,泥炭腐植酸的硝化反应和氧化降解反应是同时发生的,比如,用浓硝酸硝化泥炭腐植酸时,3 h 后硝态氮含量无明显增加,而泥炭硝基腐植酸产率却明显下降。因此,硝态氮含量随着硝酸浓度的增加和反应时间的延长而增加,但当硝态氮达到一定值后就不再增加。也就是说硝态氮含量存在一个最大值,这说明如果泥炭腐植酸一个芳核上已经被一个硝基取代,则不会再发生硝化反应。

从表 3 的实验数据可以看出,泥炭腐植酸的硝化过程中没有硝酸酯生成,所以硝化反应主要应发生在泥炭腐植酸分子中的芳核上,受芳核取代基情况及硝化程度的影响。而氧化降解则不同,浓硝酸在

(下转第 92 页)

由系统 (2) 的第一个方程及式 (15) 得

$$\frac{dx}{dt} > ax \left(1 - x - \frac{c}{a} \varepsilon \right)$$

再由比较定理得 $\liminf_{t \rightarrow \infty} x(t) \geq 1$, 即得

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 1 \quad (16)$$

同理, 对系统 (2) 的第三个方程有

$$\frac{di}{dt} \leq (\varepsilon - d_2) i$$

再由比较定理得 $\limsup_{t \rightarrow \infty} i(t) \leq 0$, 所以

$$\lim_{t \rightarrow \infty} i(t) = 0 \quad (17)$$

由上面 (14)、(16)、(17) 式知, $\lim_{t \rightarrow \infty} (x(t), s(t), i(t)) = (1, 0, 0)$. 所以, E_1 是全局渐近稳定的.

2 结 语

本文分析了具有消化时滞的两种群生态——流行病模型, 讨论了模型边界平衡点的性质和全局稳定性, 并给出了疾病是否流行的阈值 R_0 . 证明了当时滞 τ 适当小时, 正平衡点是局部渐近稳定的, 随着时滞的增加, 正平衡点由稳定变为不稳定, 系统在正平衡点附近发生 Hopf 分支. 因此, 得到了具有

时滞的捕食过程影响流行病模型的动力学性质.

参 考 文 献:

- [1] 孙树林, 原存德. 捕食者具有流行病的捕食 - 被捕食 (SD) 模型的分析 [J]. 生物数学学报, 2006, 20(1): 97 - 104
- [2] 孙树林, 原存德. 捕食者有病的生态——流行病 SIS 模型的分析 [J]. 工程数学学报, 2005, 22(1): 30 - 34.
- [3] 张江山, 孙树林. 捕食者有病的生态——流行病模型的分析 [J]. 生物数学学报, 2005, 20(2): 157 - 167.
- [4] 宋新宇, 肖燕妮, 陈兰荪. 具有时滞的生态——流行病模型的稳定性和 Hopf 分支 [J]. 数学物理学报, 2005, 25(A1): 57 - 66.
- [5] 卢金梅, 王 霞. 双时滞种群 - 传染病模型的稳定性分析 [J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2006, 21(4): 95 - 99.
- [6] FREEDMAN H I, SREE H R V. The Trade-off Between Mutual Interference and Time Lags in Predator-prey Systems [J]. Bull-Math Biol, 1983, 45: 991 - 1003.
- [7] HALE J K. Theory of Functional Differential Equations [M]. New York: Springer-Verlag, 1977.
- [8] 马知恩, 周义仓. 常微分方程定性稳定性方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 12 - 14.

(编辑: 温泽宇)

(上接第 88 页)

充分长时间中几乎可以使所有的有机分子被氧化, 氧化降解可以使泥炭腐植酸分子全部降解为小分子, 甚至被继续氧化至二氧化碳. 所以泥炭腐植酸的硝化反应必须根据性能要求选择适当的硝化条件. 而且泥炭硝基腐植酸对植物生长的刺激作用与其醌基含量有关. 所以在制备植物生长促进剂时就要控制硝化条件, 以保证产物中醌基质量分数最高.

4 结 论

1) 腐植酸硝化反应的产率随硝酸浓度的增加、反应时间的延长而降低, E_4/E_6 值则增加, 说明硝化过程中存在着腐植酸分子的氧化降解反应.

2) 硝基腐植酸中硝态氮含量的增加证实了硝化反应的存在, 硝态氮含量存在最大值则说明硝化反应主要发生在腐植酸分子中的芳核上.

3) 在所用的硝化条件下无腐植酸硝酸酯生成.

参 考 文 献:

- [1] 李文光. 优质矿物肥料泥炭在农业上的矿产地质, 2002, 6: 115.
- [2] CHEN S, NSKEEPW P, WILLIAMS S A. 1-naphthol by Humic and Fulvic Acids [J]. Journal of America, 1992, 56: 67 - 73.
- [3] 李克斌, 王琪全, 刘维屏. 除草剂苯达松研究 [J]. 上海环境科学, 1998, 17(5): 18 - 20.
- [4] 陈晓玲. 巢湖泥炭中腐植酸的提取工艺 [J]. 淮南矿业学院学报, 1998, 18(2): 61 - 64.
- [5] REBECCA S, GARRISM S. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(23): 9910 - 9915.

(编辑: 付长纓)