

应用XAD系列高聚物吸附剂 分离和纯化土壤富里酸溶液

徐莉英

(山西师范大学化学系)

邢光熹

(中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究实验室)

土壤化学家们常用 Al_2O_3 和活性碳分离和纯化分离了胡敏酸后的酸性腐殖溶液中的富里酸。用活性碳分离腐殖酸溶液中的富里酸是一种常用的方法(彭福泉,1984)。早在40年代, Forsyth(1947)用活性碳吸附柱,研究了富里酸的分级问题。活性碳对富里酸的吸附率虽然很高,但解析率很低。80年代以来,有人用XAD系列对水体系统中的有机物质进行回收试验(Mc Creary和Snoeyink, 1980)。Kumada(1987)用国际腐殖物质学会(IHSS)提出的XAD—8+氢氟酸的方法分离了3个日本土壤富里酸样品。国内还没有这方面的报道。

本文报告了用XAD—8, XAD—2从分离了胡敏酸后的酸性腐殖酸中分离和纯化富里酸的研究结果并与活性碳方法进行了比较。

一、供试材料和方法

(一)供试土壤及腐殖酸的提取

本试验选择了三种不同性质的土壤,它们是暗棕壤的A层,有机质含量 108gKg^{-1} ;砖红壤A层,有机质含量 92.2gKg^{-1} ;水稻土(黄泥土)的耕层,有机质含量 30.5gKg^{-1} 。土壤经风干,过20目筛孔。

土壤腐殖酸的提取按常规方法进行(彭福泉, 1984)。在提取的腐殖酸液中加入1:1的硫酸,至溶液pH值在1.0—1.5之间,胡敏酸絮凝与富里酸分离。酸性富里酸溶液供试验用。

(二)吸附剂

选择了3种吸附剂,即活性碳、AmberliteXAD—8及XAD—2。AmberliteXAD系列吸附剂是一种疏水性不带电荷的非极性的大网状结构树脂,通过Vander Waals力吸附分子物,质溶液中的大多数暗色物质能被这类树脂保持,但单糖、多糖、氨基酸等非芳香族的化合物不能被吸附(Stevenson, 1982)。

XAD—8和XAD—2是Amberlite系列中的两个品种。XAD—8是一种细颗粒的大孔隙交链聚丙烯酯基高聚物;XAD—2是一种细颗粒的大孔隙交链聚苯乙酰基高聚物。它们及活性碳的性状列于表1。

(三)方法

1. 分离柱的制备

把稍湿润的AmberliteXAD—8、XAD—2先用去离子水在烧杯中浸泡一定时间后连同离子水一起装入直径3cm、长60cm的玻璃柱内,使XAD—8或XAD—2的柱长约30cm。先

用甲醇淋洗,以除去XAD—8或XAD—2中的不纯物,然后用去离子水淋洗4—5次,洗去甲醇。根据我们使用的经验,XAD—8及XAD—2树脂均可经再生后重复使用,且吸附效率没有明显变化。再生的方法是分别用甲醇溶液和 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液淋洗多次,使柱子的颜色完全变白,甲醇和 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 淋出液无色。再用去离子水多次淋洗至洗出液无碱性反应即可供下次使用。若暂时不用,应将树脂从玻璃管柱中倒出,以湿润状态盛放在封闭容器中在 4°C 贮存(Van Vliet等人,1980)。

2. 从酸性腐殖酸提取液中分离和纯化富里酸

把分离和沉淀出胡敏酸后的 $\text{pH}1.0\text{—}1.5$ 的酸性腐殖酸提取液加入到分离柱中,以 $2.5\text{ml}/\text{分}$ 的速率通过XAD—8柱,这样,有色的富里酸物质将被吸附在XAD—8柱上,正常情况下流出物是无色的或略呈浅黄色。通过XAD—8后的滤出液再通过XAD—2柱,通过XAD—2的滤液即可弃去。吸持在XAD—8,XAD—2柱上的有色富里酸物质越多,则柱子的颜色越深。富里酸溶液完全通过柱子后,用去离子水淋洗一次分离柱,以洗去溶液中不被吸附的无机盐。根据我们的观察,只能用去离子水洗一次,当用去离子水淋洗第二次时,在滤出液中已能观察到浅黄色,表明吸附在分离柱上的有色富里酸物质因 pH 的提高而被解析。经去离子水淋洗一次后,即可加入小体积的 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液并保持一段时间,这样被吸附在XAD—8及XAD—2柱上的富里酸物质被解析而进入溶液相。为了充分解析吸附在分离柱上的有色富里酸物质而又不使解析液的体积过大,在第二次加入 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液时可保持几小时后再放出解析液,这样可把解析液控制在较小的体积内。逐次加入适量的 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液进行解析,直至流出物无色为止。

若需对富里酸溶液进一步纯化,可将碱性富里酸液通过阳离子交换树脂柱,绝大部分吸附性金属离子被阳离子交换柱吸附,可大大减低富里酸的灰分含量。

二、结果和讨论

从表2可以看出,XAD—8对3种不同类型土壤的富里酸液的回收率是不同的。对砖红壤富里酸的回收率最高,达 85.5% ,依次为暗棕壤,达 62.11% ,最低为中性水稻土(黄泥土),回收率为 49.71% 。这表明砖红壤富里酸物质的组成中芳构度高于暗棕壤,而暗棕壤富里酸中的芳构度又高于水稻土。XAD—2对于通过了XAD—8柱的滤液中3种土壤富里酸的回收率比较接近,暗棕壤、水稻土、砖红壤富里酸的回收率分别为 6.02% , 7.29% 和 7.59% 。由于XAD—2的平均孔径较XAD—8小得多(表1),因而它只能吸持分子量较低的富里酸物质。

活性炭柱虽然有很强的吸附能力,但可被稀碱液解析出的富里酸量却很低,通过活性炭柱后3种土壤富里酸液的回收率中暗棕

表1 3种吸附剂的物理性状

吸附剂型号	孔隙容积(%)	表面积(m^2/g)	平均孔径(nm)	粘度
活性炭(上海)	—	300—400	<2.0	20—40
XAD—2(Sigma, chem,co.)	42	330	9.0	20—60
XAD—8(Sigma, chem,co.)	52	160	22.5	20—60

表2 不同土壤的富里酸提取液经不同分离柱后的回收率(%)

土 壤	暗棕壤	水稻土(黄泥土)	砖红壤
富里酸原液通过XAD—8柱	62.11	49.71	85.05
通过XAD—8柱后的滤出液再通过XAD—2柱	6.02	7.29	7.59
富里酸原液通过活性炭柱	15.01	14.73	45.55

表3 不同土壤的富里酸经分离柱处理后的灰分含量

土 壤	灰分%	Si 及主要金属元素(Fe、Al、Ca、Mg、K、Na)占总灰分的%	
		Si	Fe + Al + Ca + Mg + K + Na
暗棕壤	6.5	81.68	18.32
水稻土	3.8	75.89	24.11
砖红壤	5.1	75.74	24.25

壤和水稻土比较接近,分别为15.01%和14.73%,但比XAD—8的回收率低得多。砖红壤富里酸经活性炭柱吸附后,可被解析率比较高,达45.55%,也远远低于XAD—8的回收率。

从表3可以看出,不同土壤的富里酸经过上述处理后灰分含量各不相同,暗棕壤、水稻土、砖红壤的灰分含量分别为6.5%,3.8%和5.1%。

在总灰分中主要是硅,上述3种土壤的富里酸灰分中硅的百分数分别是81.68%、75.89%和75.74%;3种土壤富里酸灰分中铁、铝、钙、镁、钾、钠共占灰分总量分别为18.32%,24.11%和24.25%,表明经XAD—8柱和阳离子交换柱分离后,灰分中的主要成分是硅,金属离子只占很小的比例。Kumada(1987)用XAD—8柱分离土壤富里酸后测得的3个样品的灰分除1个低于1%以下外,其余两个样品的灰分含量分别为3%和4%,但他在分离步骤中加入了氢氟酸,以去除硅。在我们的结果中,去除硅以后,3个样品的灰分含量在1—2%之间。

综上所述,经XAD—8柱和阳离子交换树脂处理的方法不仅可用于从土壤酸性腐殖酸溶液中分离和纯化富里酸,而而也可用于水体系中有机物质的回收与纯化。

参 考 文 献

- [1] 彭福泉,土壤腐殖酸的分离和制备,文启孝等编著:土壤有机质研究法,112—124页,农业出版社,1984。
- [2] Forsyth. W. G. G., Biochem. J., 41: 176—181, 1947.
- [3] McCreary. J. J., and V L. Snoeyink, Water Research. 14: 151—160, 1980.
- [4] K. Kumada, Chemistry of Soil Organic matter, 70—94, Japan Scientific Societies Press Tokyo, 1987.
- [5] Stevenson, F. J; Humus Chemistry. P 51—52, Wiley-Interscience New York, 1982.
- [6] Van Vliet, B. M., W. J. Weber J. R., and H. Hozum, Water Research, 14: 1719—1728, 1980.