

## 黄腐酸平台化合物制备及特性构成光谱表征

巩冠群<sup>1, 2, 3</sup>, 张英杰<sup>1, 2\*</sup>, 石永明<sup>2</sup>, 邓波<sup>2</sup>, 张傲<sup>2</sup>, 马璐茵<sup>2</sup>, 刘文静<sup>2</sup>, 姜蓓<sup>3</sup>

1. 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116
2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116
3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

**摘要** 近年来煤基高附加值化学品提取制备的前沿科学研究发现, 黄腐酸平台化合物(FAPC)作为一类具有特殊功效的团簇族特性组装分子集合体, 在现代农业、生物医药及功能材料等方面有良好应用前景, 黄腐酸平台化合物制备提取基础理论及化学构成研究具有重要科学意义; 简介了黄腐酸平台化合物基于不同源物质的制备提取方法, 重点阐述了煤基物选择解离规律、黄腐酸平台化合物特征官能团构成及自组装结构特性的光谱解析, 研究结果表明: 酸碱反应、离子交换、生物转化及微波等途径, 可以实现黄腐酸平台化合物选择性制备提取; 通过红外、核磁共振、荧光光谱、电子与振动光谱及分子模拟等手段, 能够从不同光谱谱图特征指认对制备所得黄腐酸平台化合物分子群组进行分子结构、官能团、分子链、自组装空间构型、基团结构及构建方式有效检测表征; 多谱图综合揭示黄腐酸平台化合物主要由羧基、酚羟基、酮基和羰基类分子构成; 选择性解离生成的活性小分子因相关分子特性取向形成自组装集体, 具备界面友好、微纳米尺寸、电化学储能及良好生物相容性特点; 通过对比分析对黄腐酸平台化合物制备规律进行了优缺点揭示, 并对黄腐酸平台化合物未来理论研究与应用前景做了展望。

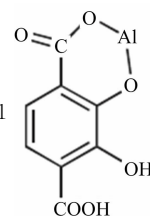
**关键词** 黄腐酸; 平台化合物; 化学构成; 光谱; 自组装

**中图分类号:** O657 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0522-07

### 引言

黄腐酸(fulvic acid, FA)又称富里酸, 瑞典化学家奥登(Odén)于1919年最早命名, 后逐渐为广大学者认可。目前国内外文献中涉及的FA实际上应是黄腐酸平台化合物(fulvic acid platform compounds, FAPC)的简称。通过选择性提取的FA是腐植酸(humic acid, HA)组成中化学、生理、物化等活性最高的部分<sup>[1-2]</sup>, 具有负载、传输、络合及成键化合等特殊的微观作用功效, 在环保、生物工程、医药、材料等领域应用前景被国内外学者推崇<sup>[1-3]</sup>, 如, 促进植物根系发育与营养物质吸收, 治疗人类某些皮肤病炎症等。FA制备过程的溶剂极性、环境pH等过程参数影响黄腐酸平台化合物属性, 而且不同程度控制自组装过程规律, 影响活性分子集体构成<sup>[4-5]</sup>。已有研究表明FA集体对外显示多种相关特性, 如: 分子量小, 对大部分极性溶液都能较好相溶; 在pH

值为3时可与Al<sup>3+</sup>离子相互作用形成1:1和



2:1的不同结构形式<sup>[5]</sup>, 生物医学及

环保领域可用其与金属离子作用降低金属离子的毒性。FA这一性能对目前某些高危废弃环境材料的处理提供了重要思路。

目前国内外相关行业领域对FA具有巨大的需求空间,

收稿日期: 2018-04-16, 修订日期: 2018-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21576281, 21776299), 煤炭科技计划项目(MTKJ2015-220, MTKJ2015-219)及江苏省博士后基金项目(1402014A)资助

作者简介: 巩冠群, 1974年生, 中国矿业大学化工学院副教授 e-mail: ggqzyj@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: zhangcumt123@126.com

尤其是高纯度 FA。因此, FA 高效制备规律及相关化学组分特性研究对相关学科与行业发展具有重要影响。本文主要对煤基 FA 各种选择性制备提取方法与过程规律进行系统对比阐明, 首次综合揭示各自特点及优缺; 通过 FA 平台化合物组分各种光谱表征, 创新归纳系统总结相关谱图特征, 建构 FA 分子群基本构成光谱学特征及微观形貌特征, 并对相关理论研究及应用前景进行总结和展望。

## 1 FA 的制备方法及源物质

围绕制备 FA 源物质的不同, 目前国内外 FA 制备方法主要有煤基提取法、有机资源微生物发酵法、外加电场电渗析法三大类。

煤基 FA 提取法的研究时间相对有机资源微生物发酵法及电渗析法要早, 工业应用上相对比较成熟, 主要针对对泥炭、褐煤和风化煤进行<sup>[2-3, 5-8]</sup>。生物发酵法主要以秸秆、木屑或果渣等有机物为原料, 通过微生物发酵技术来浸取制备 FA<sup>[9]</sup>; 发酵法生产周期长、产出率低、特征官能团含量低, 络合、螯合能力弱等, 因此在 HA 相关学术界对有机资源微生物发酵法所得生化产物究竟能不能定义为 FA 还有诸多争议。最近, 直接利用天然染料苏木素制备 FA<sup>[10]</sup>拓展了 FA 可能来源的新领域, 通过元素及分子量测定分析、傅里叶变换红外(FTIR)和紫外-可见光谱(UV-Vis)分析、X 射线衍射(XRD)和电子顺磁共振(EPR)光谱研究, 所得分离物的理化性质和光谱性质显示相关苯环、羧基、羟基及酚羟基等结构, 非常类似于从自然资源中得到的 FA 组成<sup>[10]</sup>; 但是, 此法合成及提取纯化过程产生不少废液, 会有较大的环境压力。而外加电场电渗析法多用于 FA 粗产品的提纯; 同时, 电渗析法操作复杂、生产运行费及成本费较高, 大批量生产提纯受到了限制。

目前, 煤基 FA 制备提取是具有代表性、可靠性好的方法, 国内外学者通过光谱图表征在内的多种方法, 对 FA 生成制备规律及 FA 平台化合物自组装构成与特性展开了多方面系列研究。

## 2 煤基 FA 多元选择性提取及组分构成谱图表征

### 2.1 碱溶解酸析出 FA 梯度制备机理及组分自组装构成与特性

煤基 FA 的碱溶解酸析出分步梯度调控生成, 是通过泥炭、褐煤及风化煤等矿源物质中含有的羧基和酚羟基等酸性基团与碱液发生选择性官能团特性化学反应, 结果  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  等离子自组装生成有机盐类, 再加入硫酸、盐酸等无机酸后, 除去 HA 中的不溶性物质(包括无机沉淀物、黑腐酸及棕腐酸), 余下可溶性的极性组分通过酸性官能团, 如,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  等, 特性自组装构成 FA 平台化合物组分<sup>[2-7, 11-12]</sup>。不同地区的泥炭、褐煤及风化煤通过碱溶解酸析出法所得 FA 平台化合物, 因分子集体自组装特性取向, 在收率及物质组成上又略有差异<sup>[7, 11-14]</sup>。Chai 等<sup>[11]</sup>

对提取时间不同的标号 91FA 及 97FA 的 FA 样品通过  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 魔角旋转交叉极化固体核磁共振谱图分析, 指出脂肪碳区域, 信号从 20 至 40 ppm 可初步分为甲基、亚甲基和次甲基基团, 此位置凸显较多量的碳水化合物结构; 通过谱图对比他们认为 56 及 72 ppm 处峰位属芳甲氧基与烷烃结构; 130 ppm 峰是由于芳香族不饱和碳原子形成; 而在 150 ppm 的峰值为碳原子键合到酚类及其他芳香环取代碳、氧或氮所致; 在羧酸/羰基碳的区域, 约 172 ppm 处指示 FA 中一种高含量的羧酸碳; 190~250 ppm 提供了  $\text{C}=\text{O}$ ; 而 91FA 宽线条谱带归因于产物中木质素侧链碳及 3-烷氧基结构(图 1)。

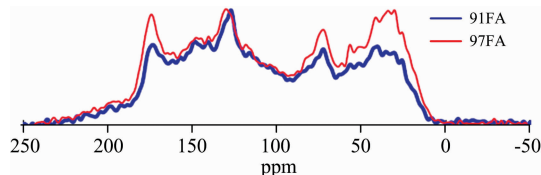


图 1 FA 的  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 固体核磁共振谱图<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Solid state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra from FA<sup>[11]</sup>

目前, 通过碱溶解酸析出分步梯度分离提取风化煤、褐煤中 FA, 理想提取率的实验温度是 50~85 °C, 最高边界值 25%~74%<sup>[7-11]</sup>, 该参数已陆续被业界认可, 但是高提取率的试验结果一般稳定性较差, 估计与碱化后酸解离程度有关<sup>[10-11]</sup>。Garcia 等<sup>[8]</sup>对褐煤用碱溶解酸析出分步梯度分离抽提 HA 及 FA 作了条件参数研究, 实验用 KOH 取代 NaOH 溶解褐煤, 结果表明: KOH 的溶液浓度、用量比例及作用时间均是提取过程规律的限制性参数; 其中 KOH 用量对 FA 类物质提取具有显著影响, 研究还给出小分子 FA 平台化合物中多个自组装集体官能团组分, 而且 C, H, O 的元素比例各不相同。

煤基 FA 平台化合物组分较为复杂, 其提取过程体现分子选择性自组装规律, 所得分子空间结构优化, 其组分主体特性构成相对稳定; 目前已有学者根据元素组成、酸性基团数量及平均分子量, 在 Temple-Northeastern-Birmingham (TNB)模型基础上改性优化构建 FA 分子结构理论模型, 通过几何优化, 在 pH 范围约 3.4~9.4 条件下, 根据化学特性反应滴定曲线终点数据模拟的分子特性行为, 获得 FA 的 3D 结构(图 2)<sup>[11-12]</sup>; 对此结构的电子与振动光谱模拟产生了 26 个理论吸收线, 但是只有 8 条线有相关的吸收强度, 理论峰值与实验结果谱图吻合较好; 结构振动光谱模拟产生 152 个理论吸收线, 其中 47 个有相关的吸收强度; 对结构形式的研究确认此三维分子结构能量最小, 结构稳定<sup>[11-12]</sup>。

利用碱溶解酸沉积析出方法对黄腐酸进行提取纯化实验研究, Zhao<sup>[13]</sup>等通过优化酸碱浓度、作用时间等参数, 获取了较高纯度的 FA; 研究通过红外光谱表征了分子链含有多种高活性氧基团, 如羧基, 醇和酚羟基; 谱图指认  $1\ 090\ \text{cm}^{-1}$  有二醇和脂族醚特征,  $1\ 600$ ,  $1\ 509$  和  $1\ 457\ \text{cm}^{-1}$  可以归类到芳香烃的骨架振动。根据该研究所得 FA 为修饰物制备相关电极材料, 通过电极荷载电压反应测试, 结果表明黄腐酸基电纺硬质合金的电化学性能良好(图 3), 所得 FA 修

饰的碳纳米纤维可作为钠离子电池的阳极，电路及电流等电学性质稳定；这为 FA 在电学、储能及新材料领域理论与应用研究开启了途径。

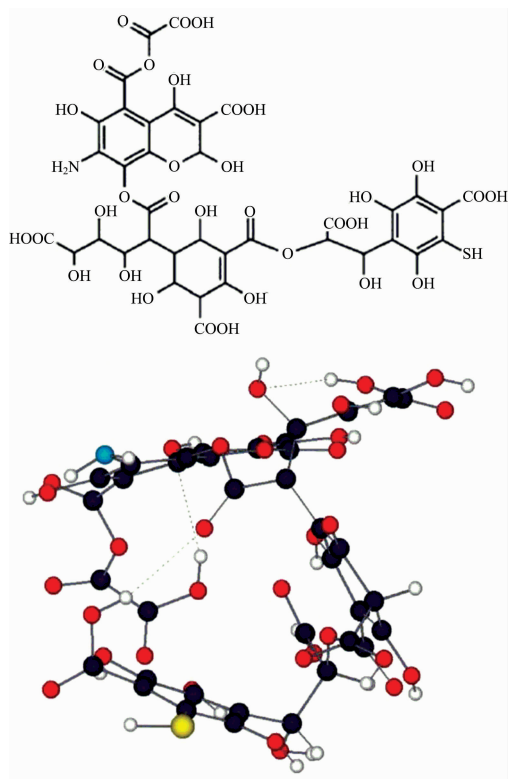


图 2 FA 分子结构理论模型及 3D 结构图<sup>[12-13]</sup>  
Fig. 2 Theoretical model of molecular structure of FA and it's 3D structure<sup>[12-13]</sup>

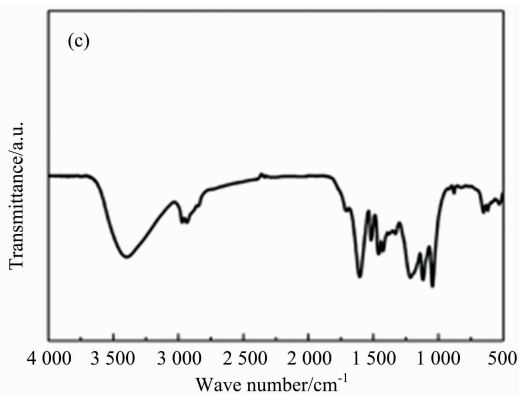


图 3 (a)FA 基碳纳米纤维电极的制备过程示意图<sup>[13]</sup>；(b)黄腐酸的近似化学结构<sup>[13]</sup>；(c)黄腐酸的红外光谱<sup>[13]</sup>  
Fig. 3 (a) Schematic illustration of the PF-CNFs (The electrochemical performance of fulvic acid-based electrospun hard carbon nanofibers) electrode preparation process<sup>[13]</sup>；(b) Approximate chemical structure of fulvic acids<sup>[13]</sup>；(c) The FTIR spectrum of fulvic acids<sup>[13]</sup>

近期用焦磷酸钠和氢氧化钠提取 FA 的研究发现<sup>[7]</sup>，当 FA 溶液中加入金属阳离子，阳离子可以与带负电荷的 FA 相互作用，Ca<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 与 FA 的羧、羟、醌及甲氧基等功能基团发生络合反应；研究通过 Ca<sup>2+</sup> 与 FA 作用显微照片(图 4 和图 5)对比，清晰可见 FA 及与 Ca<sup>2+</sup> 络合前后微观结构变化，FA 原来的单电荷羧基及羟基等官能团与 Ca<sup>2+</sup> 结合后，FA 分子带电显著增强，分子之间的静电斥力相应增加，尤其在较强碱性环境中(pH 12.0)，FA 分子因电性相互排斥，分子结构中非集中网状结构的支链或短直链自然选择性伸张到远端弱场区域。由于 FA 自身很多酸性基团携带的 H<sup>+</sup> 易离解性能及离子置换空间空位，为 FA 作为修饰物的表面材料及应用于离子交换提供了可能。

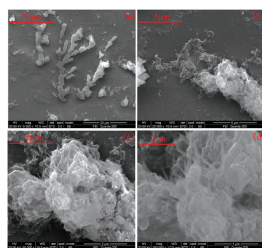
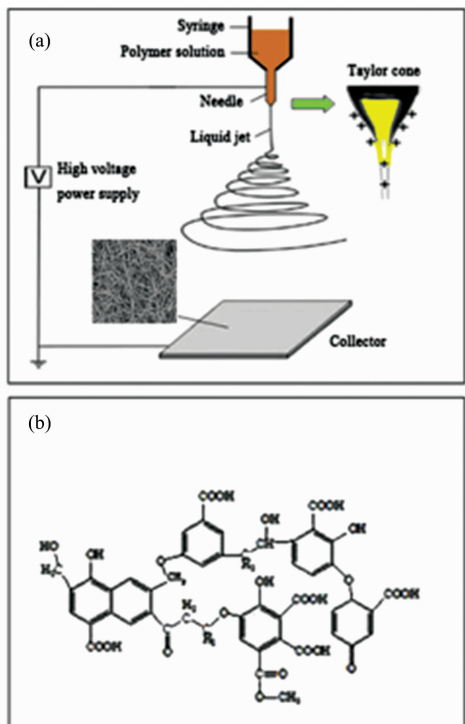


图 4 FA 的显微照片 (pH 12.0)<sup>[7]</sup>  
Fig. 4 Micrographs of FA (pH 12.0)<sup>[7]</sup>

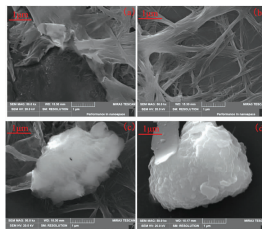


图 5 加入 Ca<sup>2+</sup> 后 FA 的显微照片<sup>[7]</sup>  
Fig. 5 Micrographs of FA after adding Ca<sup>2+</sup><sup>[7]</sup>



## 2.2 靶向定位选择性离子交换

根据酸碱质子作用理论及强酸制弱酸的原理,可以通过化学反应将黄腐酸盐中金属盐离子靶向选择性交换,释放盐离子生成 FA<sup>[14-24]</sup>,如何实现基团特性化学反应选择生成更多 FA,是靶向定位选择性离子交换的核心理论。

Gregor 等<sup>[14-15]</sup>提出用焦磷酸或盐酸等做 FA 提取剂可以获得较高产率,以黄腐酸盐为目标靶进行离子交换反应,不同 pH 条件对 FA 平台化合物小分子自组装产生扰动,对 FA 提取率产生明显影响,FA 组分特性有部分改变。近年来通过离子交换树脂中可交换离子 H<sup>+</sup>,与黄腐酸金属盐离子 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 等相互交换生成 FA,非均相分离树脂和残渣即可<sup>[16-19]</sup>。Andrés 等<sup>[20]</sup>用离子交换法考察了从褐煤中提取 FA,研究结果表明,FA 生成过程即是离子交换过程,用薄层色谱法从褐煤中分离 FA 和甲基化 FA,为 FA 深度提纯及应用提供了理论解析参考。

有研究采用硫酸溶解交换,再用 10% 丙酮提取制备 FA,研究分析了煤基 FA 制品的红外光谱图(图 6),指出 3 400 cm<sup>-1</sup> 处有一 OH 特征吸收峰,1 713 cm<sup>-1</sup> 处有羧基 C=O 和酮基 C=O 伸缩振动特征,3 080 cm<sup>-1</sup> 处显示芳香族双键碳 C=O 伸缩振动,752 cm<sup>-1</sup> 处见到取代芳环 CH 面外变形振动峰,这些数据为 FA 分子结构特征及可能的特性表达提供依据。

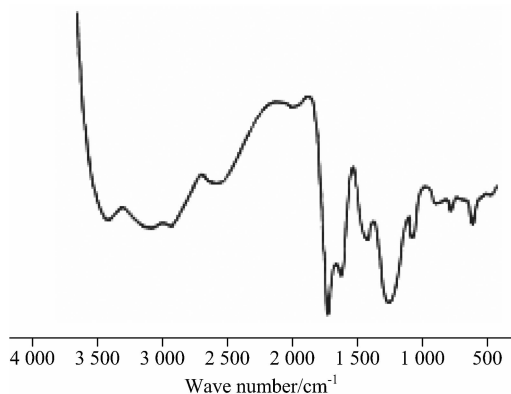


图 6 风化煤 FA 红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrum of FA from the weathered coal

## 2.3 现代萃取抽提技术制备 FA 与组分构成

研究表明,FA 组分能完全溶解于水、乙二醇及二甲亚砜等,对常用易得的极性有机溶剂,如:乙醇、丙酮、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)等萃取溶剂也有一定溶解度,尤其是在其水溶液中溶解性更好。根据 FA 溶解度及酸碱度的不同,可以采取溶剂分级法,利用乙醇或丙酮等有机溶剂将 HA 逐步分离分级,得到 FA 产品<sup>[23-25]</sup>。通过萃取和提纯,张德和等<sup>[26]</sup>从巩县风化煤中得到含有较多自由基的低灰分高纯 FA,再通过乙醇-乙酸乙酯溶剂体系进行分级溶解,取得了不同分子量的 FA 级分;而各级分的分子量与 E4/E6(波长 465 和 665 nm 处的光密度比值)有密切联系,FA 的分子复杂性或芳香度随着分子量的增加而增加,由系列化学及物化特性相关的活性小分子集体构成。

有学者用二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)连续液液萃取提取 FA 并

对化学构成进行了研究<sup>[24]</sup>,结合 3D 激发/发射(Ex/Em)矩阵荧光光谱分析<sup>[24-25]</sup>,FA 组分中单个谱带质量占比为 1.6%~14.1%,全部的 FA 小分子分馏荧光组分分成 11 个荧光团,由 FA 分子集体光学特性显示 FA 平台化合物中没有单一成分占主导地位,提出的模型发色团包含多种组分。所有的 FA 谱带在矩阵谱上表现出多个极值;例如,标号 A5 谱带在 237/315, 281/314, 255/431 和 314/428 nm(图 7)有四个极大值<sup>[24-25]</sup>,分支谱带组成仍然复杂;同时需要注意,FA 组分中可能还有化合物不存在荧光发射峰。由于荧光发射过程复杂性,单一化合物可能有多重荧光发射谱带,谱带经常发生光谱重叠,而且组分间也存在能量过程的不确定性;一种组分有时也会出现多个激发谱峰,所以,荧光光谱组成分析比较复杂,需要结合其他表征手段对物质组成进行确定。后续研究需要进一步推进。由于 FA 主要成分的不确定性与集体施加的协同效果<sup>[10-11, 21-23]</sup>,FA 平台化合物向外特性显示应是小分子自组装体系特性的集体取向行为,而非某一种化合物所能替代。

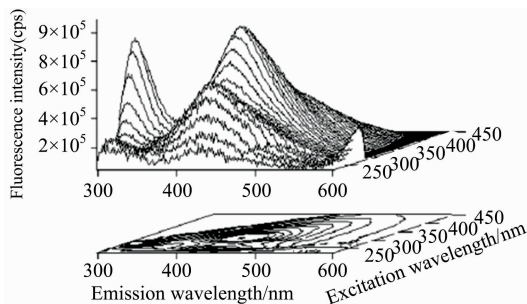


图 7 FA 组分矩阵扫描标号 A5 荧光谱带<sup>[24-25]</sup>

Fig. 7 Matrix scanned fluorescence spectrum of band A5 of FA<sup>[24-25]</sup>

近年来,微波及超声技术也被应用于 FA 的提取。More-da-Pineiro 等<sup>[27]</sup>通过研究超声波辅助抽提 FA,发现超声辅助碱法抽提能够较好的定量和快速的测定 FA 产率,用氢氧化钠三次 10 min 超声循环即可提取制备较高纯度的 FA。Mecozzi 等<sup>[30]</sup>对超声波抽提 FA 类物质作了初步研究,试验数据显示超声强度对 FA 抽提试验结果有重要影响。微波提取相对传统索氏提取,微波加热均匀、升温速度快,抽提分离优势明显<sup>[28-29]</sup>。Romaris-Hortas 等<sup>[31]</sup>研究了微波辅助碱法提取腐植酸及 FA 的作用过程,借助红外光谱及紫外-可见光谱(UV-Vis)分析表征,揭示了微波辅助碱法所得提取物的 C, H 和 N 元素组成与超声法<sup>[32]</sup>、常规搅拌浸取方法<sup>[8]</sup>提取的元素组成相似,而 FA 的元素提取率明显增高(N 元素常规搅拌浸取法稍高),这为微波提取 FA 提供了科学数据。

## 2.4 低阶煤及风化煤氧化降解

前述的 2.1—2.3 节中 FA 制备提取率一般较低,近年研究发现,风化煤、泥炭和褐煤经 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等氧化剂氧化降解后,煤质大分子获得高效分解,产生大量活性小分子,FA 的产率有明显提高<sup>[15, 35-36]</sup>,而且该法所得 FA 水溶性更好、相对分子质量小、活性官能团浓度更高。折步国等<sup>[37]</sup>以原生 FA 蕴含量极低的甘肃天祝褐煤为原料,采用硫

酸锌为催化剂, 硫酸和硝酸为氧化剂的混酸氧化体系, 对其进行催化氧化降解, 通过反应过程混酸作用规律与协同条件优化, 将天祝褐煤 FA 含量从约 2% 提高到 30%, 解决了褐煤高效提取 FA 的难题。

徐志珍等<sup>[38]</sup>用硝酸对新疆哈密大南湖风化煤进行氧化降解, 获得 30%~45% 左右的高收率硝基 FA, 硝基黄腐酸与原始黄腐酸相比, 总酸基及羧基含量高, 而酚羟基含量基本不变, 说明硝酸氧解主要生成了大量的羧基; 同时黄腐酸的分子变小和活性基团的增加, 使得 FA 分子集体具备界面友好、微纳米尺寸及良好生物相容性特点, 生理活性实验证明硝基黄腐酸对植物的生长及组织发育具有明显的刺激作用<sup>[38-39]</sup>。

张水花等<sup>[40]</sup>采用  $H_2O_2$  氧化降解云南曲靖褐煤提取 FA, 发现煤与氧化剂质量比对 FA 产率影响最显著, 单纯的  $H_2O_2$  浓度影响小, 通过优化实验参数, FA 的产率可达 20%; 研究还通过 FTIR 对 FA 进行了化学结构分析, 根据红外谱图(图 8),  $1620\text{ cm}^{-1}$  附近显示  $C=C$  芳环骨架振动及  $C=O\cdots HO$  缔合特征振动吸收(这与焦元刚等<sup>[11]</sup>的研究结论一致),  $1400\text{ cm}^{-1}$  附近包含醇或羧酸类  $O-H$  弯曲振动;  $1250\text{ cm}^{-1}$  处呈现羧酸官能团  $C-O$  伸缩振动吸收及  $O-H$  变形振动, 谱图解析数据指认 FA 特征羧基官能团信息, 为后续研究提供了参考依据。

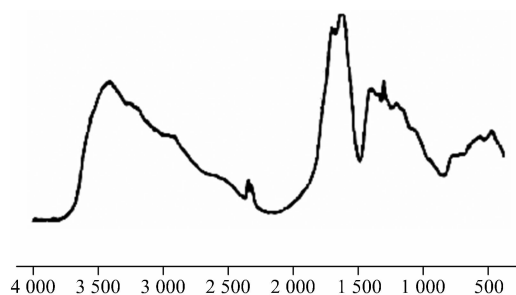


图 8 FA 的 FTIR 谱图<sup>[41]</sup>

Fig. 8 FTIR of the FA<sup>[41]</sup>

目前,  $H_2O_2$  氧化降解煤制备 FA 综合效果理想, 前景看好, 但相关理论及应用基础研究较少<sup>[40-41]</sup>, 所以, 根据  $H_2O_2$  降解褐煤提取 FA 无污染的特点及优势, 深入研究其过程规律及作用机理具有重要意义。

### 3 结论与展望

目前, 煤基 FA 平台化合物的多元选择性制备提取及活性小分子自组装集体组分特性研究还有待深入, 就目前已有的矿源煤基 FA 制备提取方法而言, 虽然制备机理不同, 对煤的解离方法各异, 但大多由于酸、碱用量大, 对操作环境及设备有一定腐蚀及污染, 更为重要的是 FA 抽提后固体残渣中残留大量酸碱, 会对环境造成较大污染; 同时, 有些方法得到的多是 FA 与黄腐酸盐混合物, 有的甚至还夹杂无机盐类, 导致纯 FA 收率较低。离子交换树脂法提取速度慢, 树脂选择及操作技术需求高, FA 部分化学组成会对交换树脂脂成溶解破坏。FA 有机溶剂萃取是比较温和的方法, 但直接提取 FA 收率较低, 同时有些有机溶剂具有毒性或是与 FA 组分沸点区分度不大, 如何有效分离有机溶剂与 FA 平台化合物也是一个基础研究的课题。微波及超声提取法是当前普遍看好的 FA 抽提技术方法。 $H_2O_2$  氧解预处理将会明显提高 FA 收率, 相对污染小, 值得深入研究。综合分析, 环保、高效、产物高纯度是未来黄腐酸平台化合物制备必须遵循的原则。

通过红外、核磁共振、荧光光谱、电子与振动光谱等多种光谱表征分析, 解释和揭示了 FA 组分构成、分子结构特征及特征基团构成, 结合其他相关研究有力阐明了 FA 平台化合物自组装规律、基本特性及宏、微观形貌结构。FA 研究起步晚, 目前已有初步的 FA 分子模型以及相关组分的前期研究, 但在 FA 平台化合物的分子精准构成与构象、系统表征等的基础研究仍很欠缺; 高纯煤基 FA 高效制备方法、分子组装过程规律、平台化合物分子集体特性等还有待更深入系统的基础研究, 需要相关微观机理及数学模型的理论研究支撑。

### References

- [1] Oriekhova O, Stoll S. *Chemosphere*, 2016, 144: 131.
- [2] Calza P, Vione D, Minero C. *Science of the Total Environment*, 2014, 493(5): 411.
- [3] Grinhut T, Hertkorn N, Schmittkopplin P, et al. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2748.
- [4] WEI Shi-ping, WU Meng, LI Zhong-pei(魏世平, 吴萌, 李忠佩). *Humic Acid(腐植酸)*, 2018, 1: 21.
- [5] Kurisaki T, Etou M, Okaue Y, et al. *Polyhedron*, 2014, 72(72): 135.
- [6] Vithana C L, Sullivan L A, Burton E D, et al. *Chemical Geology*, 2014, 372(5): 2.
- [7] Zhou Y L, Zhang Y B, Li G H, et al. *Powder Technology*, 2016, 302: 90.
- [8] Garcia D, Cegarra J, Abad M, et al. *Bioresource Technology*, 1994, 43(3): 221.
- [9] Litvin V A, Minaev B F, Baryshnikov G V. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1086: 25.
- [10] Chai X L, Shimaoka T, Qiang G, et al. *Waste Management*, 2008, 28(5): 896.
- [11] Alvarezpuebla R A, Valenzuelacalahorro C, Garrido J J. *Science of the Total Environment*, 2006, 358(1-3): 243.
- [12] Kubicki J D, Apitz S E. *Organic Geochemistry*, 1999, 29(30): 911.
- [13] Zhao P Y, Zhang J, Li Q, et al. *Journal of Power Sources*, 2016, 334: 170.
- [14] Gregor J E, Powell H K J. *Science of the Total Environment*, 1987, 62: 3.

- [15] WANG Zeng-hui, XIONG Huang(王曾辉, 熊 晃). Humic Acid(腐植酸), 1995, (3): 4.
- [16] Poetsch M, Lippold H. Journal of Contaminant Hydrology, 2016, 192: 146.
- [17] Czech B. Environmental Research, 2016, 150: 173.
- [18] Qin Y, Zhu H, Zhang M, et al. Molecules, 2016, 21(10): 1363.
- [19] Zhao Y T, Shang M M, Xu J W, et al. Process Biochemistry, 2015, 50(12): 2072.
- [20] Andrés J, Romero C, Gavilán J. Fuel, 1987, 66(6): 827.
- [21] Hiradate S, Yonezawa T, Takesako H. Soil Science & Plant Nutrition, 2007, 53(4): 413.
- [22] WANG Huai-liang, WANG Qing-lei(王怀亮, 王青蕾). Humic Acid(腐植酸), 2003, (4): 19.
- [23] JIANG Cheng-ju, HE Yun-long, LIU Da-qiang, et al(蒋崇菊, 何云龙, 刘大强, 等). Journal of Harbin University of Science and Technology(哈尔滨理工大学学报), 1997, (3): 113.
- [24] Ma X D, Green S A. Chemosphere, 2008, 72(10): 1425.
- [25] Coble P G, Green S A, Blough N V, et al. Nature, 1990, 348(6300): 432.
- [26] ZHANG De-he, SONG En-lan, YANG Guo-yi, et al(张德和, 宋恩兰, 杨国仪, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1981, (5): 22.
- [27] Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera A, Bermejo-Barrera P. Analytica Chimica Acta, 2004, 524(1-2): 97.
- [28] GONG Guan-qun, ZHANG Ying-jie, ZHENG Hong-lei, et al(巩冠群, 张英杰, 郑红磊, 等). China Coal(中国煤炭), 2015, 41(2): 88.
- [29] Pinela J, Prieto M A, Carvalho A M, et al. Separation & Purification Technology, 2016, 164: 114.
- [30] Mecozzi M, Amici M, Pietrantonio E, et al. Ultrasonics Sonochemistry, 2002, 9(1): 11.
- [31] Romaris-Hortas V, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera P. Analytica Chimica Acta, 2007, 602(2): 202.
- [32] Lu Z W, Hu X M. Agricultural Science and Technology, 2010, 9: 15.
- [33] Kalhor M A, Ali A, Laghari A H, et al. Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research. 2014, 57(2): 70.
- [34] Doskocil L, Grasset L, Enev V, et al. Environmental Earth Sciences, 2015, 73(7): 1.
- [35] Shinozuka T, Ito A, Sasaki O, et al. Journal of the Chemical Society of Japan Chemistry & Industrial Chemistry, 2002, 2002(3): 345.
- [36] Gondar D, Lopez R, Fiol S, et al. Geoderma, 2005, 126(3-4): 367.
- [37] ZHE Bu-guo, LIU Yu-lan, ZHOU Zhan-jing, et al(折步国, 刘玉兰, 周占京, 等). Humic Acid(腐植酸), 2000, (1): 15.
- [38] XU Zhi-zhen, ZHAO Wei, XIAO Shan-xue, et al(徐志珍, 赵 炜, 肖善学, 等). Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报), 2001, (4): 382.
- [39] LI Ya-jun, GONG Guan-qun, ZHENG Hong-lei, et al(李亚军, 巩冠群, 郑红磊, 等). Hubei Agricultural Sciences(湖北农业科学), 2015, (7): 1543.
- [40] ZHANG Shui-hua, LI Bao-cai, ZHANG Hui-fen, et al(张水花, 李宝才, 张惠芬, 等). Journal of Anhui Agricultural Sciences(安徽农业科学). 2012, 40(15): 8677.
- [41] Zhang A, Zhang Y J, Zheng H L, et al. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2018, 18(1/2): 146.

# Preparation of Fulvic Acid Platform Compounds and Spectral Characterization of Molecular Characteristic Composition

GONG Guan-qun<sup>1, 2, 3</sup>, ZHANG Ying-jie<sup>1, 2\*</sup>, SHI Yong-ming<sup>2</sup>, DENG Bo<sup>2</sup>, ZHANG Ao<sup>2</sup>, MA Lu-lin<sup>2</sup>, LIU Wen-jing<sup>2</sup>, JIANG Bei<sup>3</sup>

1. Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization of Ministry of Education, Xuzhou 221116, China

2. College of Chemical Engineering & Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

3. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** In recent years, the advanced scientific research on the extraction and preparation of high value-added coal based chemicals has found that Fulvic Acid Platform Compounds (FAPC) are a kind of cluster characteristic assembly molecular assembly with special functions in modern agriculture, biomedicine and functional materials, then it has a good application prospect. It is of great scientific significance to study the basic theory and chemical composition of the preparation of fulvic acid platform compounds. In this paper, the preparation and extraction methods of fulvic acid platform compounds based on different homologous substances were briefly introduced. The selective dissociation law of coal base compounds, the composition of functional groups of fulvic acid platform compounds and the spectral analysis of self-assembled structure characteristics were described in detail. The results showed that the selective preparation and extraction of fulvic acid platform compounds could be realized by acid-base reaction, ion exchange, biotransformation and microwave. Through the analysis of IR, NMR, fluorescence spectrum, electron and vibration spectra and molecular simulation, the molecular structure, functional groups and molecular chains of the prepared fulvic acid platform compounds were identified from different spectral characteristics. The self-assembled space configuration, group structure and construction method were effectively detected and characterized. A variety of spectra showed that the fulvic acid platform compounds were mainly composed of carboxyl, hydroxyl, phenolic hydroxyl, quinone and carbonyl molecules. The active small molecules produced by selective dissociation form self assembling group due to their molecular orientation. They are characterized by friendly interface, micro and nano size, electrical energy storage and good biocompatibility. In this paper, the advantages and disadvantages of the preparation of fulvic acid platform compounds are revealed through comparative analysis. Finally, future theoretical research and application prospect of fulvic acid platform compounds are prospected.

**Keywords** Fulvic acid; Platform compounds; Chemical composition; Spectrum; Self-assembly

(Received Apr. 16, 2018; accepted Aug. 20, 2018)

\* Corresponding author