

小分子有机酸改性尿素的多谱学分子结构表征

张英强¹, 张水勤², 王立艳^{1*}, 袁亮², 李燕婷², 熊启中³, 林治安², 赵秉强^{2*}

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081

3. 安徽农业大学资源与环境学院/农田生态保育与污染防控安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230036

摘要 尿素是我国主要的氮肥品种,但其活性高,在土壤中水解后极易通过挥发和淋洗损失,利用率低,造成养分资源浪费并污染环境。使用有机酸对尿素进行改性可以延缓尿素分解,提高尿素利用率,但有机酸与尿素的结合方式及其增效机理尚不明确。研究中选取柠檬酸和水杨酸两种小分子有机酸作为添加剂,分别加入到熔融尿素中,获得柠檬酸尿素与水杨酸尿素。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和X射线光电子能谱(XPS)分析材料的化学结构,利用液相色谱-质谱联用(LC-MS)研究材料的物质组成及相对分子质量,尝试通过以上多谱学的分析方法,明晰两种有机酸与尿素的结合方式。结果表明,柠檬酸和水杨酸与尿素结合后,FTIR在 $3\ 348\ \text{cm}^{-1}$ 处产生了加强的伯胺振动峰,推测小分子有机酸与尿素在伯胺处发生了反应。XPS C(1s)和N(1s)图谱分别出现新的碳结构(-CX)和新的氮结构(-NX),降低了柠檬酸/水杨酸中原有羧基碳结构和尿素中酰胺基氮结构的相对含量,O(1s)图谱出现C-OH化学键断裂,表明,柠檬酸/水杨酸的羧基与尿素的酰胺基相互作用生成了新的物质。LC-MS分析发现柠檬酸尿素/水杨酸尿素中的新物质可能是柠檬酸/水杨酸的羧基与尿素的酰胺基发生脱水反应,生成含有 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ 结构的物质。因此,利用光谱分析等手段明晰了有机酸与尿素的结合方式与结合产物特征,为有机高分子与尿素反应机理的研究提供了理论依据,为后续高效肥料增效剂的筛选提供了方向。

关键词 尿素;小分子有机酸;分子结构;傅里叶变换红外光谱;X射线光电子能谱;液相色谱质谱联用
中图分类号: TQ441.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-3129-08

引言

氮是植物的必需营养元素,也是影响作物产量最重要的因子之一。尿素由于较高的含氮量,而成为农田氮肥的主要品种,其占氮肥总量近65%^[1]。但是尿素在土壤中易被土壤脲酶分解,通过氨挥发、硝化-反硝化、径流和淋溶等途径损失,导致氮肥利用率低,同时产生环境危害。

将尿素与增效载体科学配伍,进行尿素改性,所生产的增值尿素能够显著降低尿素转化损失,提高尿素氮肥利用率。目前有关腐殖酸、海藻酸、氨基酸等作为肥料增效载体已有大量研究,并取得了肯定的结论。袁亮^[2]等将腐殖酸、海藻酸、氨基酸增效载体与尿素熔融制得海藻酸尿素、腐殖酸尿素和谷氨酸尿素,与普通尿素相比,海藻酸尿素、腐殖酸尿素、谷氨酸尿素可显著提高小麦籽粒产量,提高幅度分

别为7.12%,13.63%和3.65%。王志勇^[3]等通过向尿素中添加谷氨酸增效剂,开发了含谷氨酸改性增效尿素,与普通尿素相比,含谷氨酸改性增效尿素氮累积挥发量降低52.32%,并可显著提高玉米的穗粒数和百粒重。张水勤^[4]等将腐殖酸添加到熔融尿素中制得腐殖酸尿素,与普通尿素相比,玉米籽粒产量提高7.5%~14.4%。上述研究将有机高分子物质加入到尿素中,提高了尿素氮肥利用率,主要是因为有机高分子物质与尿素发生了反应,延缓了尿素氮的释放及分解。

增效载体作用的发挥跟增效载体与尿素的反应密切相关,很多学者对尿素与增效载体的结合作用进行过探索。其中腐殖酸与尿素的反应研究占主要部分。武丽萍^[5]等将活化腐殖酸包涂-渗透于尿素颗粒表层得到长效腐殖酸尿素,采用波谱法等对腐殖酸尿素进行了化学组成结构研究,结果发现尿素主要与腐殖酸中的羧基和酚羟基发生了离子交换、氢

收稿日期: 2020-06-05, 修订日期: 2020-10-26

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划项目(2016YFD0200403)资助

作者简介: 张英强, 1996年生, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院硕士研究生 e-mail: zhangyqysul23@163.com

* 通讯作者 e-mail: wangly@cumtb.edu.cn; zhaobingqiang@caas.cn

键缔合以及自由基反应。梁宗存^[6]等对腐殖酸-脲络合物各个分段分别进行红外光谱分析,研究表明腐殖酸尿素制作过程中腐殖酸与尿素发生了极其复杂的反应,腐殖酸羧基、酚羟基、羰(醛)基和醌基等都参与了与尿素的反应,形成了双键、离子键或共价键,这些键都有较高的化学稳定性。刘增兵^[7]等利用红外光谱法对腐殖酸尿素进行结构分析,发现腐殖酸增效剂与尿素在反应过程中,出现了三键和累积双键破坏、稳定性复合物形成、碳链缩短、双键结构增加等变化。

在上述各反应过程中,腐殖酸中的羧基和羟基被认为是与尿素反应的主要官能团,延缓了尿素的释放,但由于腐殖酸等有机高分子的结构组成复杂,且含有其他多种活性官能团,难以明晰有机高分子与尿素的结合作用、产物的结构特征。小分子有机酸化学结构简单,与尿素反应后的产物较易分析,有利于研究代表性官能团与尿素的结合作用与结合产物。为了明晰羧基/羟基和羧基/酚羟基与尿素结合后产物的结构特征,本研究以柠檬酸(羧基/羟基)和水杨酸(羧基/酚羟基)为研究对象,探究羧基/羟基和羧基/酚羟基与尿素的结合作用及其产物的具体化学结构,运用以光谱学为主的多谱学分析手段,研究其与尿素反应特点及产物的结构特征,探究尿素转化特性与反应产物结构之间的关系,以期为高效氮肥研制及尿素氮肥高效利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet IS10 红外光谱仪(FTIR, 美国 Nicolet 公司), ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Scientific 公司), 安捷伦 Agilent 1100 高效液相色谱仪(HPLC, 日本岛津公司)-Thermo Scientific TSQ Quantum Ultra 质谱联用(LC-MS, 安捷伦 Agilent 公司和美国 Thermo Scientific 公司)。

柠檬酸(citric acid, CA, 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司), 水杨酸(salicylic acid, SA, 分析纯, 含量 $\geq 99.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司), 尿素(Urea, 分析纯, 含量 $\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 柠檬酸尿素和水杨酸尿素制备

将柠檬酸(CA)、水杨酸(SA)分别按照 10% 的添加量加入到 130 °C 熔融尿素中, 搅拌 30 s, 冷却后粉碎, 过 100 目筛, 得到柠檬酸尿素(CAU3)、水杨酸尿素(SAU3)。同时制备仅熔融不添加有机酸的普通尿素(U1)作为对照^[2]。以上各样品为材料利用 FTIR, XPS, LC-MS 等仪器分别表征其特征。

1.3 材料结构表征

1.3.1 官能团结构测定

实验通过美国尼高力公司的 IS10 型红外光谱仪对材料进行官能团结构进行分析。测试条件: 将约 2 mg 样品和 200 mg 光谱纯溴化钾混合后压片, 通过傅里叶红外光谱仪记录 4 000~400 cm^{-1} 范围内样品的红外光谱。每个样品扫描 32

次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 材料表面原子成键测定

实验通过美国赛默飞公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪对材料表面元素组分, 化学价态和形式进行表征。测试条件为: 激发源为单色化 $\text{AlK}\alpha$ X 射线, 功率为 150 W。分析时的基础真空约为 6.5×10^{-10} mbar。结合能用烷基碳 C(1s)峰(284.8 eV)校正。

1.3.3 材料相对分子质量测定

实验通过安捷伦公司的 1100 高效液相色谱仪和赛默飞 TSQ Quantum Ultra 质谱联用分析样品的物质组成。测试过程中流动相为乙腈: 水 = 95 : 5, 流速: 0.3 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 色谱柱: ultimate XB-C18(2.1 $\text{mm} \times 100$ mm, 3 μm), 柱温: 25 °C; 质谱的离子源为电喷雾离子源, 模式为 ESIpositive。

1.4 数据处理

傅里叶变换红外光谱图用 OMNIC 9.0 软件进行基线校正和数据平滑校正, 所有数据采用 Origin2019 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 有机酸熔融尿素的官能团结构

从傅里叶红外特征谱线可以看出, 柠檬酸尿素 CAU3 [图 1(a)]和水杨酸尿素 SAU3 [图 1(b)]保留了更多的普通尿素 U1 特征: 在 3 443 cm^{-1} 左右出现了伯胺 NH_2 反对称伸缩振动, 3 348 cm^{-1} 左右出现了 NH_2 对称伸缩振动, 1 680 cm^{-1} 处出现了伯酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 1 625 cm^{-1} 左右出现了 NH_2 变角振动, 1 465 cm^{-1} 左右出现了伯胺 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 1 154 cm^{-1} 左右出现了脂肪族伯胺 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动^[8]。但是, 与普通尿素相比, CAU3 和 SAU3 分别在 1 402 和 1 389 cm^{-1} 出现了一个新的特征峰, 属于醇 $\text{C}-\text{OH}$ 面内弯曲振动, 说明 CAU3 和 SAU3 中可能分别还含有未反应的羟基。对 U1, CAU3 和 SAU3 三条曲线上位于 3 348 cm^{-1} 左右的伯胺 NH_2 对称和反对称伸缩振动峰进行半峰面积积分后发现, 与 U1 相比, CAU3 和 SAU3 相对面积增加, 增幅分别为 62.36% 和 8.50%, 伯胺 NH_2 在 3 348 cm^{-1} 处振动增强, 推测可能是尿素与小分子有机酸结合后, 尿素中的伯胺发生了变化, 两者在伯胺处发生反应。红外光谱对材料官能团结构进行了初步的分析, 但是由于特征峰的重叠, 不能准确地判定柠檬酸、水杨酸与尿素发生反应的官能团结构, 还需要通过 XPS, LC-MS 等进行进一步分析^[9]。

2.2 有机酸熔融尿素的表面原子成键

图 2 为(a)U1, CAU3, CA 和(b)U1, SAU3, SA 的 XPS 全谱图。由图 2 可知, U1, CAU3 和 SAU3 中主要含有 C, N 和 O 三种元素, 而 CA 和 SA 则主要含有 C 和 O 两种元素。根据各物质所含元素种类, 对其进行分峰拟合(图 3、图 4 和图 5), 分析各元素不同形态的相对含量, 结果如表 1、表 2 和表 3 所示。与 U1 相比, 向尿素中加入有机酸后, CAU3 和 SAU3 中碳元素所占比例均降低, 氧元素和氮元素所占比例有所增加。

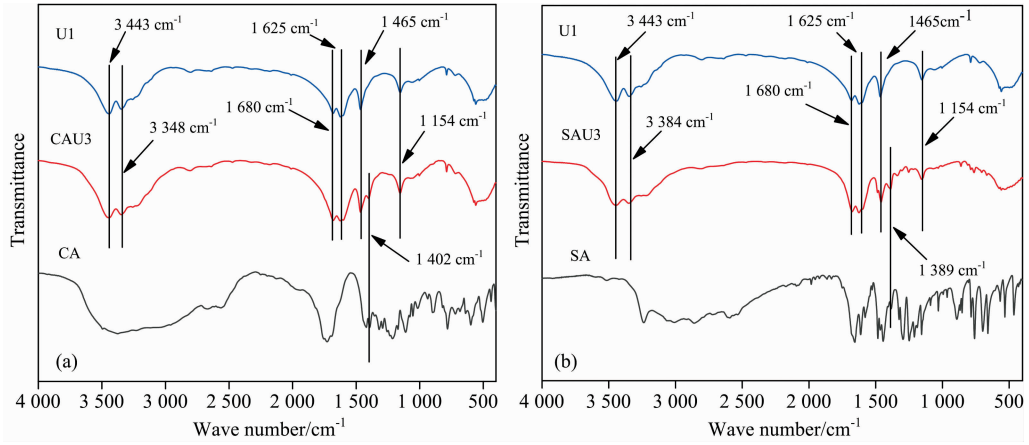


图 1 傅里叶变换红外光谱
 (a): 柠檬酸尿素, 等; (b): 水杨酸尿素, 等

Fig. 1 FTIR spectra of samples

(a): CAU3, et al; (b): SAU3, et al

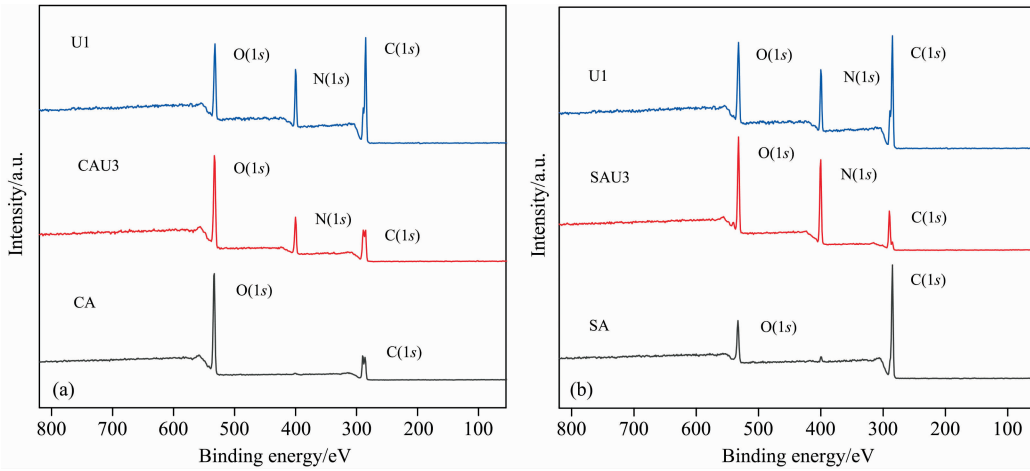


图 2 XPS 全谱图

(a): U1, CAU3, CA; (b): U1, SAU3, SA

Fig. 2 The XPS full spectra of samples

(a): U1, CAU3, CA; (b): U1, SAU3, SA

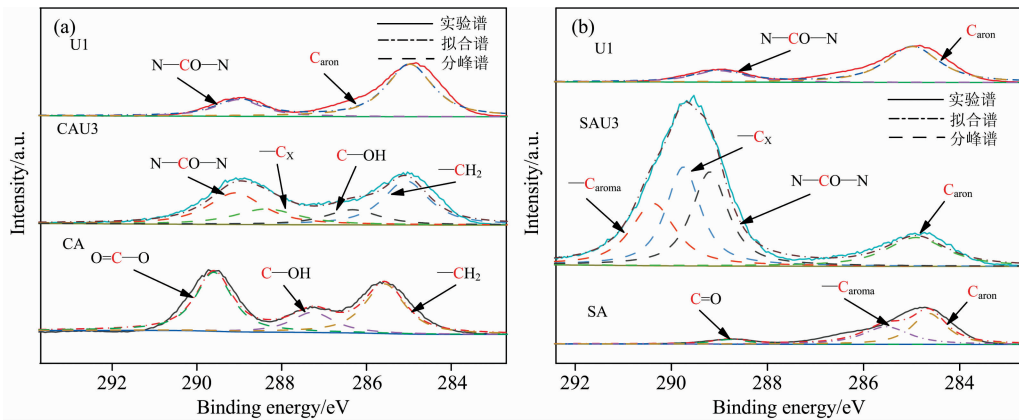


图 3 XPS C(1s)分峰拟合图

(a): U1, CAU3, CA; (b): U1, SAU3, SA

Fig. 3 XPS C(1s) peak fitting spectra of samples

(a): U1, CAU3, CA; (b): U1, SAU3, SA

图 3 分别为 U1, CAU3, CA(a)和 U1, SAU3, SA(b)的 XPS C(1s)分峰拟合图。由 XPS C(1s)分峰拟合结果(图 3)可知, U1 中有两个不同碳类型的峰, 结合能分别为 289.0 和 284.8 eV, 其中位于 284.8 eV 处的峰属于空气中污染碳, 不参与尿素分子中碳类型的认定, 因此 U1 中的碳是以酰胺态碳(N—CO—N, 289.0 eV)的形式存在。CA 中的碳则以羰基碳(C=O, 289.6 eV)、羟基碳(C—OH, 287.3 eV)和亚甲基碳(—CH₂, 285.5 eV)形式存在, 这三种形式的碳分别占所有含碳键的比例为 42.89%, 17.09%和 40.02%; 与尿素结合生成的 CAU3 中除了上述的酰胺态碳(N—CO—N,

289.3 eV)、羟基碳(C—OH, 286.6 eV)和亚甲基碳(—CH₂, 285 eV)外, 还检测到了结合能为 288.5 eV 的碳, 该碳可能是柠檬酸与尿素反应结合的碳(—C_x), 其占有含碳键总量的 16.85%^[10-11]。同样, 在水杨酸尿素 SAU3 中除了检测到 SA 所具有的苯环碳(—C_{aroma}, 290.4 eV)、碳碳单键或碳氢单键(C—C 和 C—H, 284.9 eV)和尿素的酰胺态碳(N—CO—N, 289.2 eV)外, 还在 289.8 eV 处检测到了新的碳峰, 可能是水杨酸与尿素反应结合的碳(—C_x), 其占有含碳键总量的 29.97%。

表 1 肥料表面碳原子含量及 C(1s)峰中各形态碳的比例(%)

Table 1 Surface carbon atoms content in fertilizer and the contribution of carbon species to C(1s) peak (%)

样品	各形态碳占总碳的比例					
	N—CO—N	—C _x	—C—O	—C _{arom}	—C _{aroma}	O=C—O
CAU3	27.17	16.85	25.85	30.13	0	
SAU3	30.17	29.97	0	15.71	24.45	
CA	0	0	17.09	40.02	0	42.89
SA	0	0	0	52.01	40.01	7.98
U1	100.00	0	0	0	0	

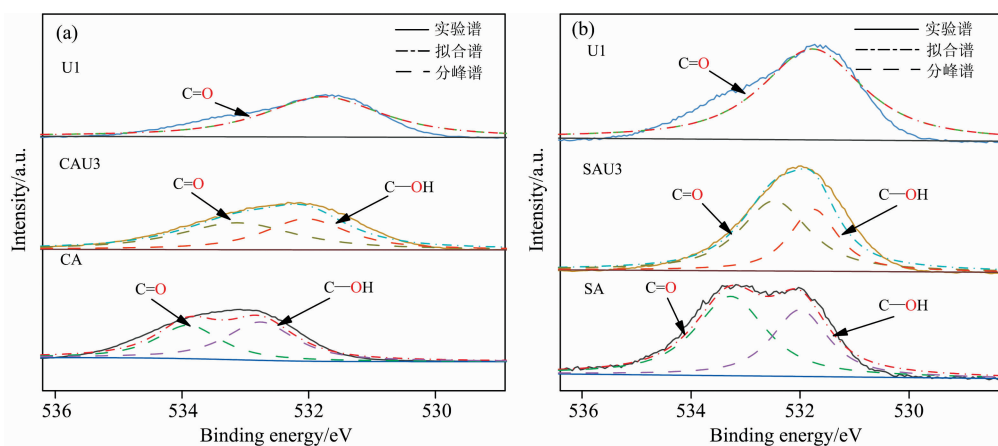


图 4 XPS O(1s)分峰拟合图

(a): U1, CAU3, CA; (b): U1, SAU3, SA

Fig. 4 XPS O(1s) peak fitting spectra of samples

(a): U1, CAU3, CA; (b): U1, SAU3, SA

此外, SAU3 中并没有检测到羧基碳(O=C—O)的存在, 推测 SA 中羧基碳可能与尿素发生了反应, 成为了水杨酸与尿素反应结合的碳(—C_x); SAU3 中苯环碳(—C_{aroma})的结合能要远远大于在 SA 中的结合能, 表明 SAU3 中苯环碳所处的化学环境发生了改变^[12], 这说明水杨酸与尿素的反应发生在苯环相邻碳的相邻位置。

图 4(a)为 U1, CAU3, CA 和图 4(b)U1, SAU3, SA 的 XPS O(1s)分峰拟合图。由样品 XPSO(1s)的分峰拟合结果(图 4 和表 2)可知, 氧原子在 U1 中以羰基(C=O, 531.8 eV)的形式存在, CA 中以羰基氧(C=O, 533.8 eV)和羟基氧(C—OH, 532.7 eV)的形式存在, 其占有含氧键总量比例分别为 44.72%和 55.28%, CAU3 中以羰基氧(C=O,

表 2 肥料表面氧原子含量及 O(1s)峰中各形态氧的比例(%)

Table 2 Surface oxygen atoms content in fertilizer and the contribution of oxygenspecies to O(1s) peak (%)

样品	各形态氧占总氧的比例	
	C=O	C—OH
CAU3	54.94	45.06
SAU3	61.86	38.14
CA	44.72	55.28
SA	59.91	40.09
U1	100.00	0

533.1 eV)和羟基氧(C—OH, 532 eV)的形式存在, 其占有含氧键总量比分别为 54.94%和 45.06%。SA 中以羰基氧

(C=O, 533.3 eV) 和羟基氧(C—OH, 532 eV)的形式存在, 其占有所有含氧键总量比分别为 59.91% 和 40.09%, SAU3 中以羰基氧(C=O, 532.5 eV)和羟基氧(C—OH, 531.8 eV)的形式存在, 其占有所有含氧键总量比分别为 61.86% 和 38.14%^[10]。对样品中 C—OH 含量进行分析, 在

柠檬酸/水杨酸与尿素发生反应的过程中, C—OH 的含量均有所降低, 说明 C—OH 化学键发生断裂, 结合 C(1s)图谱中未检测到 O=C—O, 推测是柠檬酸/水杨酸的羧基发生 C—OH 化学键断裂。

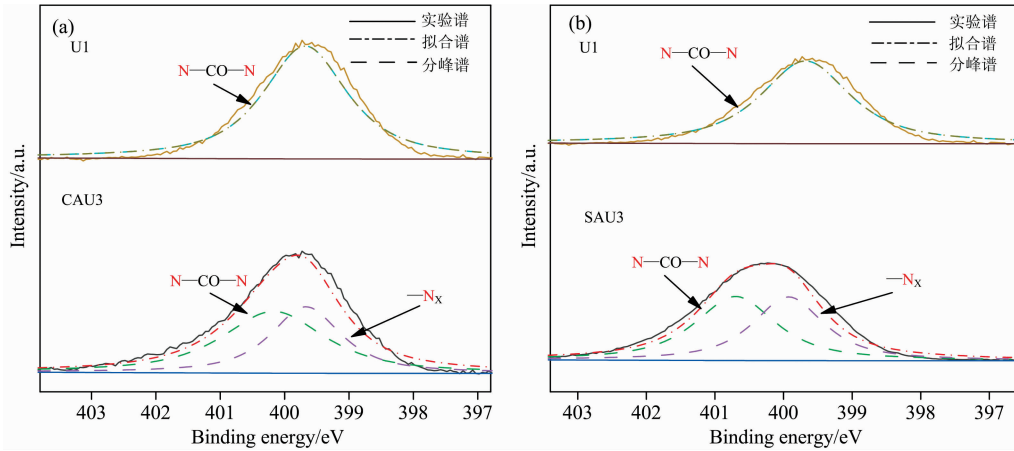


图 5 XPS N(1s)分峰拟合图

(a): U1 和 CAU3; (b): U1 和 SAU3

Fig. 5 XPS N(1s) peak fitting spectra of samples

(a): U1 and CAU3; (b): U1 and SAU3

图 5(a,b)分别为 U1, CAU3, CA 和 U1, SAU3, SA 的 XPS N(1s)分峰拟合图。由 XPSN(1s)的分峰拟合结果(图 5 和表 3)可知, CAU3 和 SAU3 中的氮主要以酰胺态氮形式存在, 分别占两种物质总量的 57.62% 和 53.36%, 因此位于 CAU3 N(1s)谱图 400.2 eV 处和 SAU3 N(1s)谱图 400.7 eV 的峰型属于酰胺态氮。此外, CAU3 中还检测到了结合能为 399.8 eV 的氮, 该氮原子可能是柠檬酸和尿素反应结合的氮(-Nx), 其占有所有含氮键总量的 42.38%; SAU3 中检测到了结合能为 399.9 eV 的氮, 该氮可能是水杨酸与尿素反应结合的氮(-Nx), 其占有所有含氮键总量的 46.64%。结合图 3 C(1s)图谱中出现的两种未知的碳结构(-Cx), 表 2 表明的羧基处 C—OH 化学键发生断裂两个依据进行推测, 可能是柠檬酸和水杨酸的羧基与尿素的酰胺基发生了反应。XPS 分析结果表明两种小分子有机酸的羧基与尿素的酰胺基发生反应, 尿素的伯胺 NH₂ 发生变化, 这与 FTIR 图谱(图 1)中两种有机酸尿素位于 3 443~3 348 cm⁻¹伯胺 NH₂ 振动峰振动强度发生变化结果相一致, 但产物的物质组成以及具体化学结构还需要通过 LC-MS 进一步分析。

表 3 肥料表面氮原子含量及 N(1s)峰中各形态氮的比例
Table 3 Surface nitrogen atoms content in fertilizer and the contribution of nitrogen species to N(1s) peak (%)

样品	各形态氮占总氮的比例	
	N—CO—N	-Nx
CAU3	57.62	42.38
SAU3	53.36	46.64
U1	100.00	0

2.3 有机酸熔融尿素的物质组成

液相色谱-质谱联用(LC-MS)可以根据离子碎片的质荷比来对物质结构进行鉴定^[13]。采用 LC-MS 方法在正离子模式下对 U1, CAU3 和 SAU3 进行分析。总离子流图如图 6 所示。所有的样品均在保留时间为 1.09 min 时检测到了特征峰(a), CAU3 在保留时间为 8.40 min 时还检测到了特征峰(b), SAU3 在保留时间为 8.84 min 和 9.53 min 时检测到了特征峰(c)和(d)。对以上特征峰在正离子模式下产生[M+K]⁺和[M+H]⁺离子碎片进行分析, 其质谱图如图 7 所示。

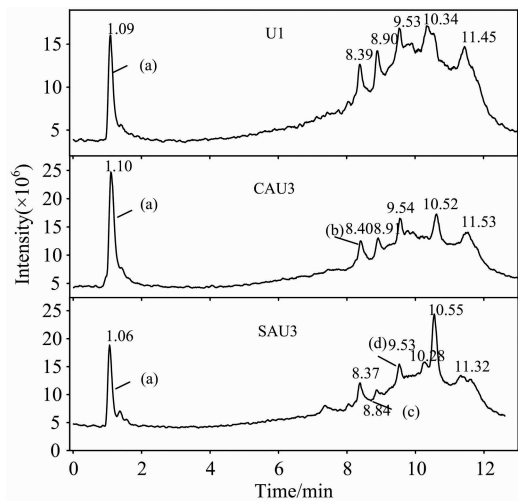


图 6 样品在正离子模式下 U1 (a), CAU3(b), SAU3 (c)的总离子色谱图

Fig. 6 Total ion chromatogram of U1 (a), CAU3(b), SAU3 (c) samples in positive mode

根据这四个特征峰在液相中保留时间的不同,在质谱库中找到了它们相对应的反应产物。

在三种材料在保留时间为 1 min 左右时,出现的特征峰(a)的质谱图[图 7(a)]表明,离子碎片质荷比为 60.87,该物质的分子式为 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$,这是三种材料中尿素成分的体现。由 CAU3 在保留时间为 8.40 min 时的特征峰(b)相应质谱图[图 7(b)]可以发现该处由质荷比为 274.24 的离子碎片,结合该物质的分子式 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_7$ 进行推测,可能是 CAU3 中在制备过程中,柠檬酸中的羧基与尿素中的酰胺基发生反应,脱去一分子的水,生成了新物质。SAU3 在保留时间为 8.84 和 9.53 min 时的特征峰所对应的质谱图[图 7(c)和(d)]中可知,这两处对应的分别是质荷比为 219.10 和 301.10 的离子碎片,结合该物质分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ 进行推

测,可能是 SAU3 在制备过程中,水杨酸与尿素发生脱水反应,当尿素分子周围有较少的水杨酸分子时,水杨酸中的羧基与尿素中的酰胺基发生反应,脱去一分子水;当尿素分子周围有较多的水杨酸分子时,尿素中的两个酰胺键可以同时与水杨酸反应,脱去两分子的水,生成新物质。LC-MS 测试结果表明两种小分子有机酸的羧基($-\text{COOH}$)与尿素的胺基($-\text{NH}_2$)发生反应,脱去一分子的水,生成含有 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ 结构的新物质,这充分印证了 FTIR 和 XPS 的结果,即尿素的伯胺($-\text{NH}_2$)与两种小分子有机酸的羧基发生反应,尿素伯胺发生变化,小分子有机酸羧基处 $\text{C}-\text{OH}$ 的化学键发生断裂,与尿素伯胺($-\text{NH}_2$)结合后出现了未知的碳结构($-\text{C}_x$)。三种测试结果相互佐证和支撑,证明是羧基与尿素的胺基发生了反应。

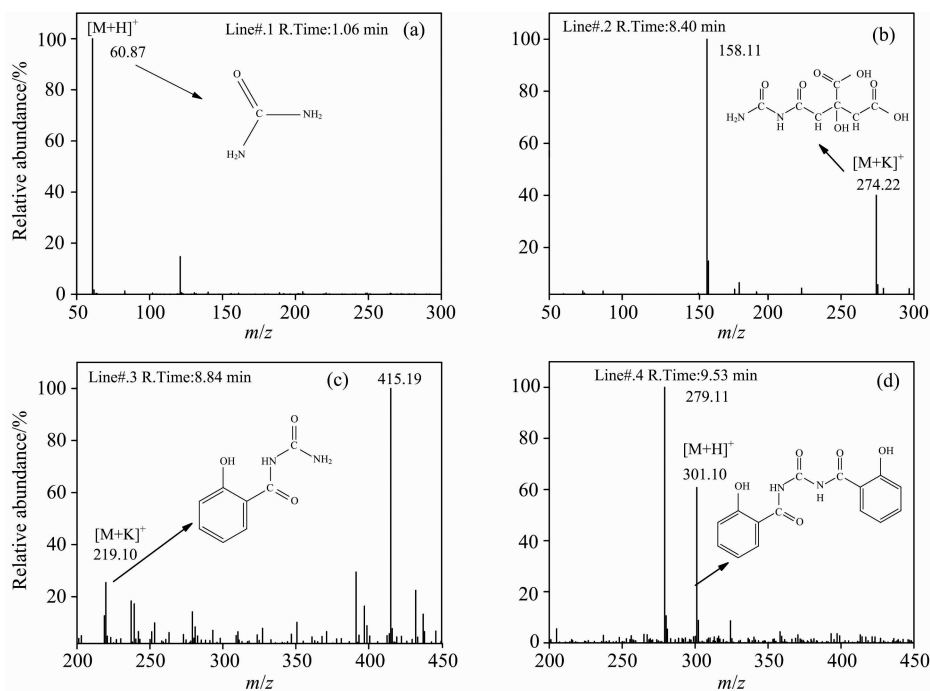


图 7 样品特征峰的质谱图

(a): 所有样品保留时间 1.09 min 的质谱图; (b): CAU3 保留时间 8.40 min 时的质谱图;
(c), (d): SAU3 保留时间 8.84 和 9.53 min 时的质谱图

Fig. 7 MS spectra of sample characteristic peaks

(a): The MS spectrum for all samples with retention time of 1.09 min was shown; (b) MS spectrum for CAU3 with retention time of 8.40 min shown; (c), (d): MS spectra for SAU3 with retention time of 8.84, 9.53 min shown, respectively

由研究结果可见增效材料中的羧基是其与尿素发生反应的主要官能团,酚羟基对尿素改性的贡献很小,并未与尿素生成稳定的化学键,但根据刘增兵和梁宗存等报道,酚羟基可与尿素发生氢键缔合,属于分子间作用力,因此并不能排除酚羟基的参与^[6-7]。小分子有机酸不具有大分子有机物的螯合性和吸附性等性质,不能完全代表大分子有机物进行分析,因此,对验证羟基和酚羟基在有机增效材料与尿素反应中的作用还有待于进一步深入研究。

3 结论

(1) 利用傅里叶变换红外光谱对柠檬酸尿素和水杨酸尿素进行分析发现,尿素中的伯胺 NH_2 振动加强,推测可能是尿素与小分子有机酸在尿素的伯胺处发生了反应。

(2) 利用 X 射线光电子能谱对柠檬酸尿素和水杨酸尿素表征发现,与尿素反应后,柠檬酸/水杨酸中的羧基碳所处的化学环境发生改变, $\text{C}-\text{OH}$ 的化学键发生断裂,同时发现柠檬酸尿素和水杨酸尿素中存在两种氮形态。

(3) 采用液质联用技术对柠檬酸尿素和水杨酸尿素进行

分析发现, 柠檬酸尿素和水杨酸尿素中含有柠檬酸/水杨酸的羧基与尿素氨基发生脱水反应后的产物中, 含有 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ 结构。

(4)通过 FTIR, XPS 和 LC-MS 三种分析手段研究小分子有机酸与尿素的结合反应, 结果表明有机酸羧基处 C—

OH 化学键断裂, 与尿素氨基结合, 脱去一分子水, 生成含有 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ 结构的新物质, 这为有机高分子与尿素反应及尿素增效机理的研究提供了理论依据, 为后续高效肥料增效剂的筛选提供了方向。

References

- [1] DING He-ping, WANG Shuai, WANG Nan, et al(丁和平, 王 帅, 王 楠, 等). Modern Agricultural Sciences(现代农业科学), 2009, 16(2): 24.
- [2] YUAN Liang, ZHAO Bing-qiang, LIN Zhi-an, et al(袁 亮, 赵秉强, 林治安, 等). Journal of Plant Nutrition and Fertilizers(植物营养与肥料学报), 2014, 20(3): 620.
- [3] WANG Zhi-yong, CHEN Zhen-wei, FANG Shan, et al(王志勇, 陈振伟, 房 山, 等). Chemical Fertilizer Industry(化肥工业), 2018, 45(4): 66.
- [4] ZHANG Shui-qin, YUAN Liang, LI Wei, et al(张水勤, 袁 亮, 李 伟, 等). Journal of Plant Nutrition and Fertilizers(植物营养与肥料学报), 2017, 23(5): 1207.
- [5] WU Li-ping, CHENG Shao-xin(武丽萍, 成绍鑫). Journal of Fuel Chemistry Technology(燃料化学学报). 2001, (5): 454.
- [6] LIANG Zong-cun, WU Li-ping, CHENG Shao-xin (梁宗存, 武丽萍, 成绍鑫). Humic Acid(腐殖酸), 1996, (3): 10.
- [7] LIU Zeng-bing, SHU Ai-ping, ZHAO Bing-qiang, et al(刘增兵, 束爱萍, 赵秉强, 等). Journal of Agricultural Resources and Environment(农业资源与环境学报), 2014, 31(5): 393.
- [8] WENG Shi-fu(翁诗甫). Fourier Transform Infrared Spectroscopy(傅里叶变换红外光谱分析). 3rd ed. (第 3 版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2016. 490.
- [9] ZHAO Na, LIANG Jia-cheng, SHI Li-yan, et al(赵 娜, 梁嘉诚, 时丽艳, 等). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 2019, 37(3): 313.
- [10] John F Watts, John Wolstenholme. An Introduction to Surface analysis By XPS and AES(表面分析(XPS 和 AES)引论). Translated by WU Zheng-long(吴正龙, 译). Shanghai: East China University of Science and Technology Press(上海: 华东理工大学出版社), 2008. 95.
- [11] Briggs D. Polymer Surface Analysis(聚合物表面分析). Translated by CAO Li-li, DENG Zong-wu(曹立礼, 邓宗武, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2001. 67.
- [12] XU Xiu-feng, ZHANG Peng-zhou(徐秀峰, 张蓬洲). Coal Conversion(煤炭转化), 1996, 19(1): 72.
- [13] ZHANG Jia-yu, QIAO Yan-jiang, ZHANG-qian, et al(张加余, 乔延江, 张 倩, 等). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 2013, 33(2): 349.

Multispectral Structural Characterization of Low-Molecular-Weight Organic Acids Modified Urea

ZHANG Ying-qiang¹, ZHANG Shui-qin², WANG Li-yan^{1*}, YUAN Liang², LI Yan-ting², XIONG Qi-zhong³, LIN Zhi-an², ZHAO Bing-qiang^{2*}

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China
2. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China
3. Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment/Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

Abstract As the main nitrogen fertilizer in China, urea shows high activity. After hydrolysis in soil, urea is easily lost through volatilization and leaching, resulting in a low urea utilization efficiency, a waste of nutrient resources, and environmental pollution. Using organic acids to modify urea can delay urea decomposition, enhance urea use efficiency. However, the combination and enhancement mechanism is unclear. In this study, two low-molecular-weight organic acids, citric acid and salicylic acid, were selected as additives and added to molten urea to obtain urea containing citric acid (CAU) and urea containing salicylic acid (SAU). The combination of these two organic acids and urea was characterized by using Fourier transform infrared

spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) and other analytical technologies. The results showed that after the combination of citric acid and salicylic acid with urea, there was an enhanced primary amine vibrational peak at $3\,348\text{ cm}^{-1}$ of FTIR spectra, indicating the reaction happened on the primary amine of urea. The new carbon structure ($-\text{C}_x$) and nitrogen structure ($-\text{N}_x$) was separated from the XPS C(1s) spectra and the N(1s) spectra, respectively. These new structures led to the decrease of the carboxyl group in citric/salicylic acid and amide group of urea. In addition, the C—OH chemical bond breakage happened in the XPS O(1s) spectra. The above indicated a new substance formed through the reaction of the carboxyl group in citric/salicylic acid and the amide group of urea to form a new substance. LC-MS analysis showed that the dehydration reaction happened between the carboxyl group of citric acid/salicylic acid and the amide group of urea, and that the new substance was structured with $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ will be produced in CAU or SAU. Therefore, the results from the spectral analysis and other analytical technologies used in this study clarified the combination characteristics of low-molecular-weight organic acid and urea. This founds a basis for the study on the reaction mechanism of organic polymer and urea and provides new ideas for the selection of high-efficiency fertilizer synergists.

Keywords Urea; Low-molecular-weight organic acid; Molecular structure; FTIR; XPS; LC-MS

(Received Jun. 5, 2020; accepted Oct. 26, 2020)

* Corresponding authors