

基于光谱分析探讨磷酸与焦磷酸改性生物炭的磷素形态

王旭阳¹, 孙涛¹, 朱新萍¹, 唐光木², 贾宏涛^{1*}, 徐万里²

1. 新疆农业大学资源与环境学院, 新疆 乌鲁木齐 830052

2. 新疆农业科学院土壤肥料与农业节水研究所, 新疆 乌鲁木齐 830091

摘要 通过磷酸(H_3PO_4)和焦磷酸($H_4P_2O_7$)对生物炭改性能使其更适于农业应用。探明 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭的 P 赋存形态与结合方式, 将有助于揭示其表面 P 的生物有效性。以麦秆生物炭(WBC)与棉秆生物炭(CBC)为原料, 分别通过 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 制备了 H_3PO_4 改性生物炭(P-WBC和 P-CBC)和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭(PA-WBC和 PA-CBC)。利用拉曼光谱(Raman)与扫描电镜能谱(SEM-EDS)对改性生物炭结构与 P 分布变化进行表征, 采用傅里叶红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)探究改性生物炭表面 P 结合方式, 并结合 Hedley 磷分级方法与可见分光光度法, 定量分析改性前后生物炭中 P 形态及含量变化。结果表明, H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性后生物炭 I_G/I_D 值增大, 石墨化结构增强, 形成了含 P 颗粒状结构。 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性促进了生物炭表面羧基($-COOH$)、 $P-O-P$ 和 $P-H$ 等酸性官能团与含 P 基团的形成, 且 H_3PO_4 改性生物炭和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭表面官能团种类相似。XPS 结果显示, 与 WBC 和 CBC 相比, 改性处理中的 $O(1s)$ 峰相对含量显著增加了 13.15%~32.44%, $P(2s)$ 峰相对含量显著增加了 18.54%~27.02% ($p < 0.05$)。反褶积分峰将 $P(2s)$ 与 $O(1s)$ 分为 $C-P-O$, $C-O-P$, $O=P-O$, $C=O$ 与(或) $P=O$, $C-O-C$ 与(或) $P-O-C$ 和 $P-O-P$ 六类。较 H_3PO_4 改性而言, $H_4P_2O_7$ 改性能够促进更多 $C-O-P$, $O=P-O$, $C-O-C$ 与(或) $P-O-C$ 和 $P-O-P$ 键的形成。改性也使得生物炭中总 P 含量显著增加, 且 PA-WBC 和 PA-CBC 中 P 含量显著高于 P-WBC 和 P-CBC。与 WBC 和 CBC 相比, 改性处理中活性 P 含量显著提高 2.36~14.77 $g \cdot kg^{-1}$, 稳定态 P 含量显著降低 0.06~0.17 $g \cdot kg^{-1}$ ($p < 0.05$)。与 P-WBC 和 P-CBC 相比, PA-WBC 和 PA-CBC 的活性 P、中等活性 P 分别显著增加了 5.27~15.66 和 0.53~0.64 $g \cdot kg^{-1}$, 稳定态 P 含量减少了 0.03~0.34 $g \cdot kg^{-1}$ ($p < 0.05$)。 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性改变了 P 在生物炭表面的结合方式, 同时增加了 P 的活性。 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭间, 不同形态 P 含量和结合方式的差异对进一步探究 P 的生物有效性具有重要意义。

关键词 生物炭; 改性; 磷形态; 光谱分析

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3084-07

引言

生物炭是一种环境友好型材料, 在土壤培肥、废水处理等多个领域得到广泛应用。而生物炭常导致环境 pH 值升高并引入大量阳离子, 使得其在一些环境中的使用受到了严格限制^[1]。采取物理或化学的方法对生物炭进行改性已经成为减少生物炭在应用中受限的关键环节。磷(P)较小的原子半径和价电子可极大的调节炭材料性质^[2], 因此正磷酸(H_3PO_4)与焦磷酸($H_4P_2O_7$)是对生物炭化学改性的良好选

择。 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 在降低生物炭 pH 值的同时增加生物炭中速效磷含量^[3], 使 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭具有作为新型酸性磷肥的潜力。了解 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭表面 P 形态与结合方式对于深入探究其生物可利用性具有重要意义。

P 是影响作物生长的重要营养元素, 土壤中 P 的形态与含量是决定其植物有效性的关键因素。长期以来, 为准确定量样品中 P 各形态含量, 多采用顺序提取的方法。但顺序提取法不能确切反映 P 的结合方式, 在预测 P 形态结构演化方面存在偏差。光谱分析在 P 结合方式的分析方面得到了广泛

收稿日期: 2021-08-04, 修订日期: 2022-01-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0200406), 国家自然科学基金项目(31660073)资助

作者简介: 王旭阳, 1996 年生, 新疆农业大学资源与环境学院硕士研究生 e-mail: 1515375795@qq.com

* 通讯作者 e-mail: jht@xjau.edu.cn

应用。扫描电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS) 能够反映样品表面形貌及 P 素的表面分布情况。X 射线光电子能谱 (XPS) 通过 X 射线光源, 获得电子结合能, 为 P 分子结构和原子价态分析提供依据^[4]。拉曼光谱 (Raman) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等多种光谱技术的联用, 能够在一定程度上实现互补, 从中获取分子结构变化信息^[5]。但光谱分析技术多局限于半定量分析, 对不同 P 结合方式的定量分析涉及较少。前人对 P 的研究方法多集中于顺序提取法或光谱分析方面, 关于综合运用顺序提取法和光谱分析技术, 分析 P 结合方式与形态间关系的研究少有报道。

因此, 本文基于 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性的麦秆与棉秆生物炭。通过 SEM-EDS, Raman, FTIR 和 XPS 综合探究 P 的结构演化。并利用 P 顺序分馏提取法对生物炭中的 P 形态及有效性进行分析。拟揭示 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭表面 P 结合方式与有效性间的关系, 以为酸性生物炭的应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 生物炭的制备

试验设置麦秆生物炭 (WBC) 与棉秆生物炭 (CBC) 两种生物炭种类处理, 生物炭均在温度为 400 °C 的厌氧环境下热解 2 h 制备, 实验材料由新疆农业科学院提供。称取一定量原始生物炭 (WBC、CBC) 洗净、烘干、粉碎后过 10 目筛后待用。将浓度为 70 Wt% 的 H_3PO_4 于石英坩埚中, 在 205 °C 马弗炉中脱水缩合 1.5 h 至液体浓稠, 制备 $H_4P_2O_7$ 。将原始生物炭以 20 : 1 (mL · g⁻¹) 的比例分别于 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 中浸渍, 用橡胶塞密封容器后, 放置在 25 °C 恒温振荡箱内, 120 r · min⁻¹ 下震荡 24 h。使用去离子水冲洗样品至滤液 pH 稳定, 将冲洗完成的样品放入 65 °C 烘箱中干燥至恒重, 制备出 H_3PO_4 改性生物炭 (P-WBC, P-CBC) 和 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭 (PA-WBC, PA-CBC)。

1.2 测定方法

各处理 C, H, N 及 O 元素采用元素分析仪 (PerkinElmer2400II, 美国) 测定。使用扫描电镜能谱 (SEM-EDS, FEI F50-Burker 6-10 XFlash, 美国) 观察生物炭表面形貌特征及 P 素分布。采取拉曼光谱 (Raman, DXR2XI, 美国) 分析生物炭改性后的表面缺失程度, 测试条件为: 波长 488 nm, 激光光斑 1 mm, 扫描波数范围 200~1 700 cm⁻¹, 分辨率 1 cm⁻¹。通过傅里叶红外光谱 (FT/IR-4100, 日本) 在波数为 4 000~400 cm⁻¹ 条件下进行生物炭表面官能团测定。生物炭的化学成分采用 ThermoFischer ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪进行分析, 全谱测试条件: 通能 160 eV, 15 kV, 5 mA; 步长为 1 eV, 测试面积为 700 μm × 300 μm。分谱测试条件: 通能 20 eV, 15 kV, 10 mA, 步长为 0.05 eV。通过 XPSPEAK 4.1 对光谱进行分析。生物炭 P 形态采用 Hedley 磷分级体系, 采取连续浸提的方法^[6], P 各形态定量分析使用可见分光光度计测定 (Spectrumbiol 22pc, 中国)。

2 结果与讨论

2.1 生物炭基本性质

2.1.1 元素分析

各处理基本化学性质如表 1 所示。 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性均使 WBC 和 CBC 处理中的碳 (C) 元素含量显著减少 ($p < 0.05$), 这可能归因于酸对碳结构边缘的破坏。与 WBC 和 CBC 相比, P-WBC 与 PA-WBC 处理氢 (H) 含量分别显著增加了 0.27% 和 0.71%, P-CBC 与 PA-CBC 处理 H 含量分别增加了 0.99% 和 1.09% ($p < 0.05$)。相较于 P-WBC 和 P-CBC, PA-CBC 与 PA-WBC 处理灰分含量显著增加, 较高的灰分含量可能是造成 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭中 C 含量显著降低的重要原因^[7]。改性后麦秆与棉秆生物炭中总磷含量分别显著提高了 10.90~17.24 和 15.99~32.51 g · kg⁻¹, 并且 $H_4P_2O_7$ 改性处理显著高于 H_3PO_4 改性处理 ($p < 0.05$), 这说明 P 被成功负载至生物炭表面, 且提升量较大。

表 1 生物炭基本性质
Table 1 Basic properties of biochar

性质	处理					
	WBC	P-WBC	PA-WBC	CBC	P-CBC	PA-CBC
C/%	54.13±0.15 aA	53.78±0.08 bA	45.21±0.12 cA	53.62±0.01 aA	40.17±0.7 bA	33.35±0.17 cA
N/%	0.59±0.03 cA	0.90±0.04 aA	0.62±0.07 bA	1.25±0.06 bA	1.87±0.03 aA	0.88±0.04 cA
H/%	2.33±0.04 cA	2.6±0.04 bA	3.04±0.02 aA	2.05±0.05 cA	3.04±0.04 bA	3.14±0.06 aA
O*/%	17.16±0.57 bB	29.23±1.03 aA	17.86±1.39 bB	38.04±1.06 aA	20.94±1.47 cB	33.39±0.81 bA
灰分/%	24.98±1.25 bA	13.48±1.23 cB	33.90±1.35 aA	18.45±0.99 cB	20.54±1.38 bA	29.25±2.01 aA
总 P/(g · kg ⁻¹)	2.91±0.05 cB	13.81±0.32 bA	20.15±0.62 aB	4.62±0.08 cA	20.61±0.14 bA	37.13±0.48 aA

注: * O% = 100% - (C% + N% + H% + 灰分%); 不同小写字母表示在同种生物炭不同处理间 0.05 水平上差异显著, 不同大写字母表示在同种改性处理间 0.05 水平上差异显著。平均值 ± 标准差 (n=4), 下同

Note: * O% = 100% - (C% + N% + H% + Ash%). Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments on the same biochar at the 0.05 level. Different uppercase letters meant significant difference among treatments of same modification at 0.05 level. Average values ± standard deviation (n=4), Same below

2.1.2 拉曼光谱(Raman)分析

麦秆与棉秆生物炭改性前后的 Raman 图谱分别见图 1 (a,b), 在 1 600 和 1 350 cm^{-1} 处有两个明显的散射峰, 分别对应 G 峰和 D 峰。D 峰代表材料炭结构中的缺陷程度和无定型碳的无序程度, G 峰归因于石墨中平面内的振动模式, 即反映了有序碳原子的有序度, G 峰和 D 峰的强度比 (I_G/I_D) 可用于表示类碳材料的碳化程度, 其与 I_G/I_D 成正比^[1]。经

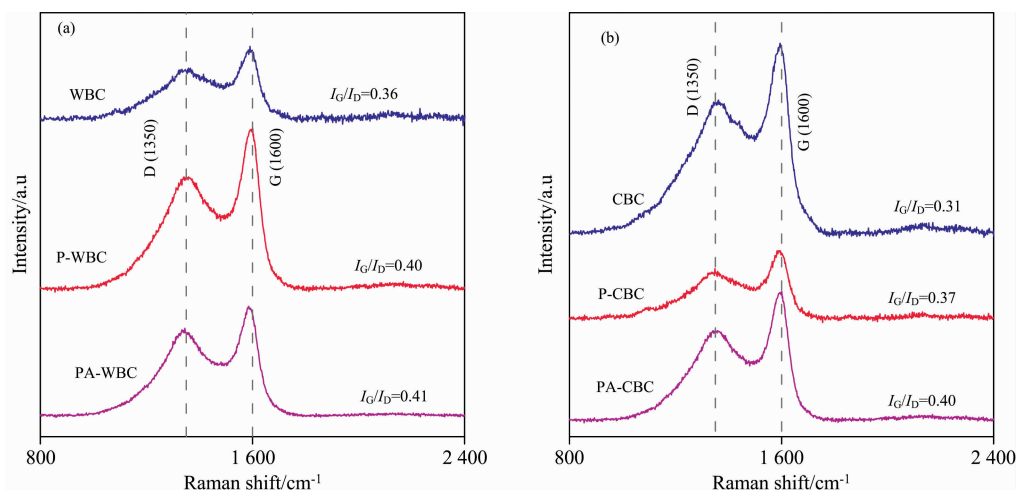


图 1 麦秆(a)与棉秆(b)生物炭改性前后的拉曼光谱

P-与 PA-分别代表经过 H_3PO_4 改性和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 改性, 下同

Fig. 1 Raman spectra of the wheat straw (a) and cotton stalk (b) biochars before and after modification

P- and PA- represent modified by H_3PO_4 and $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, respectively, Same below

2.2 生物炭 P 素表征

2.2.1 扫描电镜能谱(SEM-EDS)分析

通过 SEM-EDS 表征生物炭改性前后表面形貌及相应 P 素分布变化, 结果如图 2(a,b)所示。可以看出, WBC 处理表面粗糙, 呈现出密集的结构特征, 这可能来自热解过程中生物质自身纤维素与盐类物质的残留^[8]。与 WBC 和 CBC 处理

相比, 改性后生物炭表面 P 素显著增加。改性后生物炭表面形成了 P 含量较高的颗粒状结构, 且 PA-WBC 和 PA-CBC 处理表面的颗粒状结构多于 P-WBC 和 P-CBC 处理, 这可能归因于磷酸盐与焦磷酸盐在生物炭表面的形成与积累, 为改性生物炭表面 P 素增加提供了有力证据。

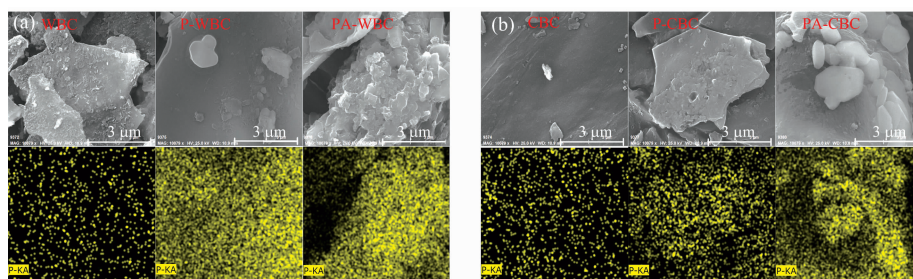


图 2 麦秆(a)与棉秆(b)生物炭改性前后 SEM 图像与相应的 P 素映射图像

Fig. 2 SEM image and the corresponding P elemental mapping images of the wheat straw (a) and cotton stalk (b) biochars before and after modification

2.2.2 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

图 3(a,b)分别为麦秆与棉秆各处理生物炭表面的官能团变化。结果显示, 在 490~2 420 cm^{-1} 之间可以观察到多个信号, 与 WBC 和 CBC 处理相比, 改性后的生物炭在 490, 799, 1 085, 1 420 和 2 416 cm^{-1} 处的特征峰发生改变。其中 490 cm^{-1} 对应 $\text{P}-(\text{OH})_3$ 的变角振动^[9]、799 cm^{-1} 对应 C—P

的伸缩振动、1 085 cm^{-1} 归因于 P^+-O 的电离和聚磷酸链中的 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 的对称振动^[10]、1 420 cm^{-1} 对应羧基 ($-\text{COOH}$) 基团的形成、2 416 cm^{-1} 归因于 PH_3 或 $\text{P}-\text{H}$ 基团的形成^[10]。相较于 WBC 和 CBC 处理, H_3PO_4 和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 改性有效促进了 $\text{P}-(\text{OH})_3$ 键的形成, 破坏了 WBC 和 CBC 处理中 C—P 键, 并且形成了新的含 P 基团。麦秆与棉秆生

物炭通过 H_3PO_4 改性后的红外光谱与 $H_4P_2O_7$ 改性后的红外光谱变化相近，这表明通过 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性后的

生物炭表面官能团相似。红外光谱分析显示，改性使生物炭表面含 P 基团增加。

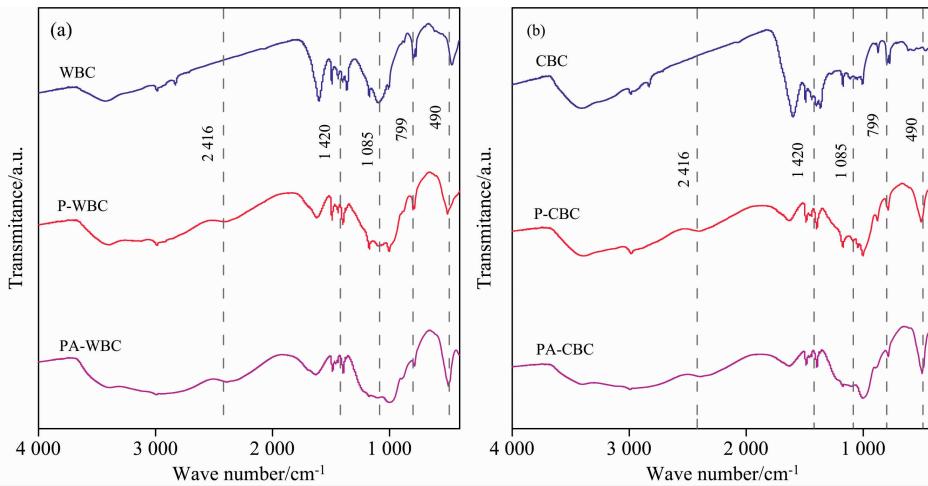


图 3 麦秆 (a) 与 棉秆 (b) 生物炭改性前后的傅里叶红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of the wheat straw (a) and cotton stalk (b) biochars before and after modification

2.2.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 4 为麦秆与棉秆各处理生物炭的 XPS 图谱。可以看出，XPS 总谱图大约在 132, 286 和 534 eV 处显示了三个主要特征峰，分别对应 P(2p), C(1s) 和 O(1s) 峰。与 WBC 和 CBC 相比，改性后生物炭的 C1s 峰相对含量下降了 42.22% ~ 59.46%，这一结果可能归因于生物炭边缘结构不稳定，即 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 作为一种氧化剂，导致生物炭表面 C

原子被 O 或 P 取代，或以 C 与酸反应生成的 CO 或 CO_2 的形式丢失^[10]。改性后 O(1s) 峰相对强度增加了 13.15% ~ 32.14%，这可能是由生物炭表面 COOH 和磷酸盐基团的形成所导致^[11]。并且 P(2p) 特征峰相对强度增加了 2.02% ~ 8.48%，进一步说明 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性使 P 素在生物炭表面成功结合，并促进了 P, O 和 C 间化学键的形成。

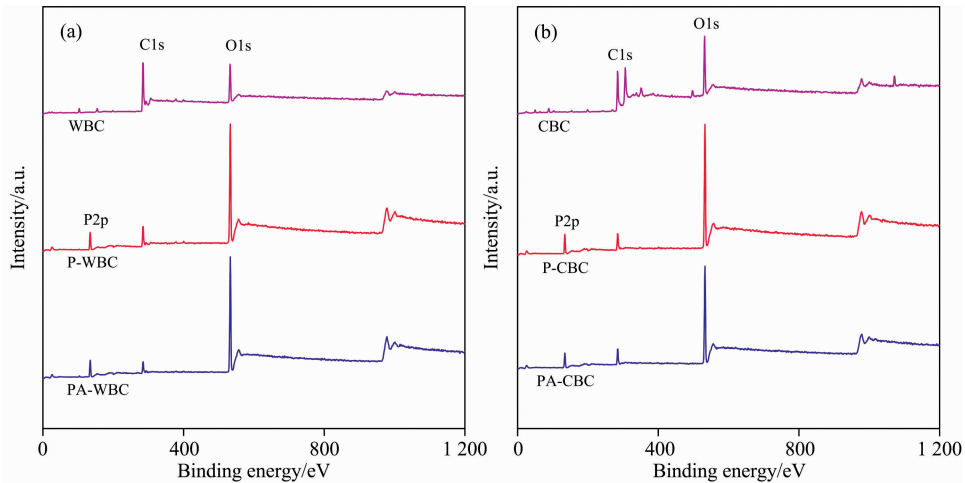


图 4 麦秆 (a) 与 棉秆 (b) 生物炭改性前后的 XPS 光谱及特征峰相对含量

Fig. 4 XPS spectra and the relative content of characteristic peaks of wheat straw (a) and cotton stalk (b) biochars before and after modification

为进一步了解各生物炭中 P 的结合形式，对 P(2p) 与 O(1s) 的高分辨率特征峰进行了反褶积分分析，得到各组分的相对含量。反褶积分结果分别如图 5(a—d) 所示。P(2p) 峰约在 133.1 eV (C—P—O)，134.0 eV (C—O—P) 和 135.0 eV (O=P—O) 出现 3 处主峰^[12]。O(1s) 特征峰被反褶积分为 3 个峰，分别是位于约 531.00 eV 的 C=O 与 (或) P=O 峰，约 532.20 eV 的 C—O—C 与 (或) P—O—C 峰，以及位

于约 533.5 eV 的 P—O—P 峰^[10]。分峰结果显示，在 WBC 和 CBC 处理中，未能观察到 P(2p) 特征峰。改性后，PA-WBC 与 PA-CBC 处理中 C—O—P 相对含量最高，分别达到 55.81% 和 50.19%，高于 P-WBC 与 P-CBC 处理 17.58% 和 10.73%。与 H_3PO_4 改性处理相比，PA-WBC 与 PA-CBC 处理中 C—P—O 的含量分别降低了 22.87% 和 25.06%。P 元素位于第三周期，其共价半径 (107 ± 3 pm) 显著高于 C (73

pm), 使得 P 更倾向于形成 sp^3 构型^[10], 加之 C 原子易被 P 原子替代^[2], 使得 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 促进了更多由 O 桥接

的 P 与生物炭中的 C 结合。C—O—P 键中 O—P 的存在也证明了在生物炭表面有磷酸盐与焦磷酸盐结构的形成^[13]。

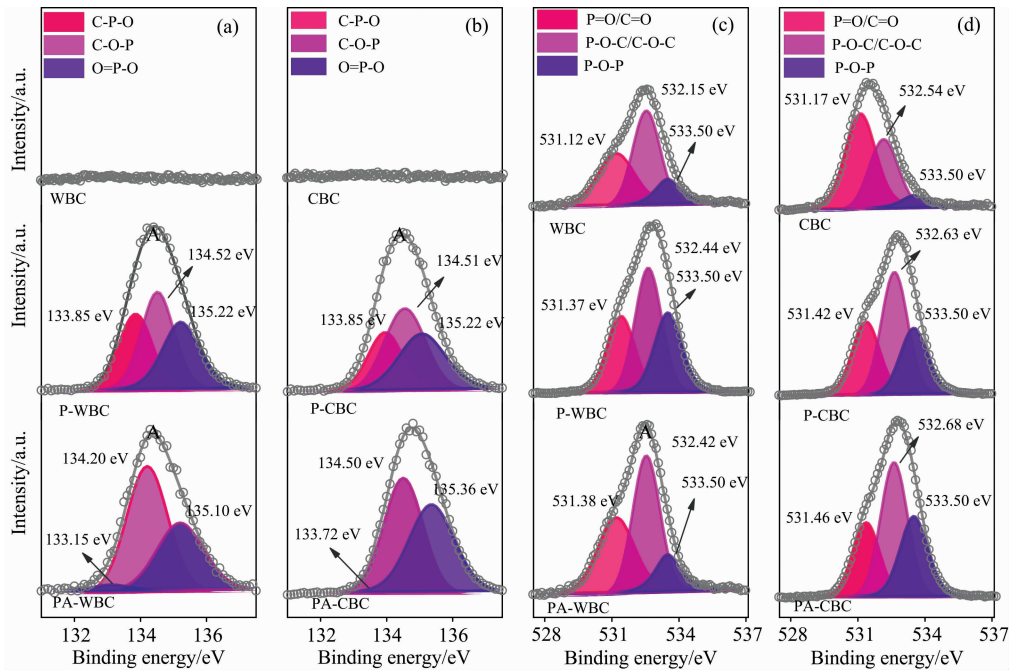


图 5 麦秆与棉秆生物炭改性前后的高分辨率 P(2p) (a, b) 和 O(1s) (c, d) 图谱

Fig. 5 High-resolution P(2p) (a, b) and O(1s) (c, d) spectra of the wheat straw and cotton stalk biochars before and after modification

O(1s)特征峰的反褶积结果显示, 与 WBC 和 CBC 相比, P-WBC, PA-WBC, P-CBC 和 PA-CBC 处理中 P—O—P 相对含量提高了 15.98%~25.29%, PA-WBC 和 PA-CBC 处理中 P—O—P 相对含量分别高于 P-WBC 和 P-CBC 处理 3.64% 和 3.66%。C=O 与(或) P=O 峰相对含量减少了 9.86%~32.86%。 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性使 C=O 与(或) P=O 和 C—O—C 与(或) P—O—C 发生了正化学位移, 结合能增加, 这意味着电荷从 C 原子向 P 原子转移, 形成了有关 P 的化学键^[10]。通过 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性后, 生物炭形成大量含 P 基团, 促进了电荷从 C 原子向 P 原子转移。由此可推测, 改性后生物炭中的 O 原子更多趋向于与 P 原子的结合。有研究发现, 与 C—P 键相比, O—P 体系的稳定性较差, 键能表现为最弱, O—P 键易发生断裂^[3], 从而释放含 P 基团。PA-WBC 与 PA-CBC 处理中 O—P 的结合方式相对含量较高, 这可能造成其能够释放更多的含 P 基团, 进而增加 P 的活性。XPS 分析结果证明, H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性丰富了生物炭表面 P 的结合方式, $H_4P_2O_7$ 改性处理中 P 的活性可能更强。

2.2.4 生物炭 P 形态变化

图 6 反映了不同处理中各形态 P 素的相对含量, Hedley 根据植物对各形态 P 素吸收利用的难易程度, 将其分为活性 P (H_2O-P_i , $NaHCO_3-P_i$ 和 $NaHCO_3-P_o$)、中等活性 P ($NaOH-P_i$ 和 $NaOH-P_o$)、稳定态 P ($HCl-P$) 和残留态 P ($Rs-P$)^[14]。与 WBC 相比, P-WBC 与 PA-WBC 中活性 P 显著提高了 2.36~5.91 $g \cdot kg^{-1}$, 中等活性 P 显著提高了 0.47~

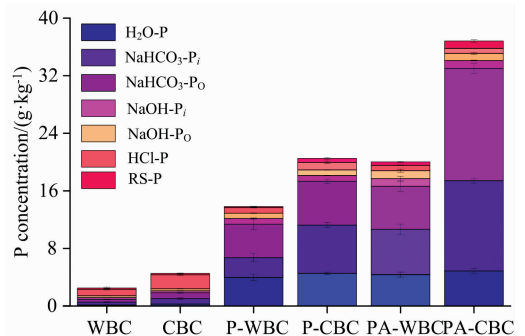


图 6 麦秆与棉秆生物炭改性前后磷的相对含量变化

Fig. 6 Changes of phosphorus relative content of the wheat straw (a) and cotton stalk (b) biochars before and after modification

0.85 $g \cdot kg^{-1}$, 稳定态 P 降低了 0.14~0.17 $g \cdot kg^{-1}$ ($p < 0.05$)。与 CBC 相比, P—CBC 与 PA-CBC 中活性 P 显著提高了 4.27~14.78 $g \cdot kg^{-1}$, 中等活性 P 显著提高了 0.49~0.90 $g \cdot kg^{-1}$, 稳定态 P 显著降低了 0.89~1.03 $g \cdot kg^{-1}$ ($p < 0.05$)。其中, 稳定态 P 的减少可归因于稳定态 P 向活性态 P 的转化^[15]。总体来看, WBC 和 CBC 中 P 素有效性相对较低, 活性 P 占总 P 含量的 41.21% 与 41.13%。改性后, P-WBC 和 PA-WBC 处理中, 活性 P 相对含量分别增加了 42.05% 与 42.33%; P-CBC 和 PA-CBC 处理中, 活性 P 相对含量分别提高了 44.05% 与 47.81%。由此可见, 改性后生物

炭中 P 的活性提高, 且 $H_4P_2O_7$ 改性处理中的活性 P 含量最高, 这与 XPS 分析结果相一致。

3 结 论

(1) 通过 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性后, 麦秆与棉秆生物炭 C 含量显著减少, H 含量显著增加, P 素大量负载, 生物炭结构有序度增加 ($p < 0.05$)。

(2) 通过 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性后, 麦秆与棉秆生物炭表面形成了含 P 颗粒状结构, 酸性官能团与含 P 基团增加,

形成了 P(2p) 峰。与 H_3PO_4 改性处理相比, $H_4P_2O_7$ 改性生物炭中 C—P—O 和 C=O 与 (或) P=O 的相对含量减少, C—O—P, O=P—O, C—O—C 与 (或) P—O—C 和 P—O—P 的相对含量增加。改性生物炭中形成了活性较高的 P 结合方式。

(3) 通过 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 改性后, 麦秆与棉秆生物炭中活性 P 含量与中等活性 P 含量均显著增加。 $H_4P_2O_7$ 改性生物炭中活性 P 与中等活性 P 含量显著高于 H_3PO_4 改性生物炭 ($p < 0.05$)。生物炭改性后 P 的活性增强。

References

- [1] Qian T T, Zhang X S, Hu J Y, et al. Chemosphere, 2013, 93(9): 3.
- [2] Bi Z H, Huo L, Kong Q Q, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 3(24): 23.
- [3] Valero-Romero M J, García-Mateos F J, Rodríguez-Mirasol J, et al. Fuel Processing Technology, 2017, 11(14): 119.
- [4] Bulusheva L G, Arkhipov V E, Popov K M, et al. Materials, 2020, 13(5): 1173.
- [5] Wang R, Ma Y Y, Zhang D, et al. E3S Web of Conferences, 2020, 145(2): 77.
- [6] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Soil Science Society of America Journal, 1982, 46(5): 973.
- [7] Wei J, Tu C, Yuan G D, et al. Environmental Pollution, 2019, 4(251): 59.
- [8] Sun T, Xu Y M, Sun Y B, et al. Environmental Pollution, 2020, 8(271): 6.
- [9] WENG Shi-fu, XU Yi-zhuang(翁诗甫, 徐怡庄). Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis(傅里叶变换红外光谱分析). Third edition(3 版). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2016. 412.
- [10] Liu Y T, Li K X, Pu L T, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(42): 21152.
- [11] Wei J, Tu C, Yuan G D, et al. Environmental Pollution, 2019, 4(251): 58.
- [12] Qian T T, Yang Q, Jun F C D, et al. Chemical Engineering Journal, 2018, 11(15): 1577.
- [13] Liu Q, Li D, Chen H, et al. Bioresource Technology, 2021, 329: 8.
- [14] Taskin M B, Kadioglu Y K, Sahin O, et al. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2019, 50(13): 5.
- [15] Teng Z, Zhu J, Shao W, et al. Journal of Environmental Management, 2020, 256(15): 7.

Phosphorus Species of Biochar Modified by Phosphoric Acid and Pyrophosphoric Acid Based on Spectral Analysis

WANG Xu-yang¹, SUN Tao¹, ZHU Xin-ping¹, TANG Guang-mu², JIA Hong-tao^{1*}, XU Wan-li²

1. College of Resources and Environment Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China

2. Institute of Soil and Fertilizer & Agricultural Sparing Water, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China

Abstract They can be applied to agriculture by changing the properties of biochar by phosphoric acid (H_3PO_4) and pyrophosphoric acid ($H_4P_2O_7$). It is helpful to revealing the bio-availability of P on its surface for identifying P occurrence form and binding mode of changed biochar for H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$. This paper adopts wheat stalk biochar (WBC) and cotton stalk biochar (CBC) as raw materials. Meanwhile, this paper prepares changed H_3PO_4 (P-WBC and P-CBC) and changed biochar of $H_4P_2O_7$ (PA-WBC and PA-CBC) by H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ respectively. This paper adopts Raman spectroscopy (Raman) and scanning electron microscopy (SEM) to characterize the structure and P distribution of the changed biochar. In addition, this paper adopts Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to investigate the P-binding mode of changed biochar surface. Meanwhile, this paper quantitatively analyzes the changes of P form and content in biochar before and after changing by combining the Hedley phosphorus classification method with visible spectro-photometry. The result shows that the I_G/I_D value of biochar increases and the graphitization structure enhances to form the P-containing granular structure after changing the properties of H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$. It has promoted the formation of carboxyl (—COOH), P—O—P and P—H acid functional groups on the surface of biochar for changes of H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$. They are similar to

functional groups on the surface of changed biochar of H_3PO_4 and changed biochar of $H_4P_2O_7$. XPS result shows that it increases by 13.15%~32.44% significantly by compared with WBC and CBC for the relative content of O1s peak in the changed treatment. Meanwhile, it also shows that it increases by 18.54%~27.02% significantly for the relative content of the P(2s) peak ($p < 0.05$). They have divided P(2s) and O(1s) into C—P—O, C—O—P, O=P—O, C=O and (or) P=O, C—O—C and (or) P—O—C and P—O—P for the deconvolution integral peaks. It can promote the formation of C—O—P, O=P—O, C—O—C and/or P—O—C and P—O—P bonds for the changed properties of $H_4P_2O_7$ by comparing with the changed properties of H_3PO_4 . It also significantly increases the total P content in biochar for the changed properties. Meanwhile, it is significantly higher than that in P—WBC and P—CBC for the P content in PA-WBC and PA-CBC. The active P content in the changed treatment significantly increases by 2.36~14.77 $g \cdot kg^{-1}$ compared with WBC and CBC. In addition, the stable P content significantly decreases by 0.06~0.17 $g \cdot kg^{-1}$ ($p < 0.05$). The active P and moderate active P of PA-WBC and PA-CBC significantly increase by 5.27~15.66 and 0.53~0.64 $g \cdot kg^{-1}$ respectively. The stable P content decreases by 0.03~0.34 $g \cdot kg^{-1}$ ($p < 0.05$). In conclusion, it has changed the binding mode of P on biochar surface and increased the activity of P for the changed properties of H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$. The difference in the content and binding mode of P in different forms between H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ modified biochar are of great significance for further exploring the bioavailability of P.

Keywords Biochar; Modification; Phosphorus species; Spectral analysis

(Received Aug. 4, 2021; accepted Jan. 27, 2022)

* Corresponding author