

紫云英稻草分解产物的电化学性质*

吴又先 丁昌璞

(中国科学院南京土壤研究所)

本文应用电化学方法,对紫云英和稻草培养液中分解产物的电化学性质进行了研究,并观察了它与土壤作用后的变化,主要结果如下:

1. pH、Eh、扩散电流和示差脉冲伏安曲线的动态变化

pH: 稻草和紫云英在25℃下嫌气培养,2小时至60天的变化是,2小时后培养液的pH可升至7.8左右,然后下降;到第10天和第6天稻草和紫云英培养液分别达最低值5.0左右。以后缓慢上升,到第60天稻草培养液的pH达7.0,紫云英者达8.0。显然, pH的这种变化应与有机酸的消长密切相关。

Eh和扩散电流:总的变化趋势是,前14天,稻草和紫云英培养液的Eh逐渐下降,第15天达到低值,其后一段时间变化不大,第45天后回升。Eh的这种变化与伏安法测定的代表还原性物质数量的扩散电流值成反相关的对应关系,其中在外加电压0.35伏时测定的代表强还原性物质的扩散电流值,其变化基本上与Eh同步。在0.70伏时的扩散电流值虽有相同的变化趋势,但变化幅度较小。

示差脉冲伏安曲线:紫云英培养液中峰电位为0.20伏和0.75伏的有机还原性物质的氧化峰电流在培养过程中的前15—20天逐渐上升,以后缓慢下降,但0.75伏者的变化不及0.20伏者显著。稻草有机还原性物质的变化则较复杂,培养2天时,以峰电位较高的物质为主,第6天峰电位0.20伏的氧化峰电流才出现,30天后下降并趋于消失。表明紫云英和稻草不同时期的分解产物在电极上表现出不同的还原特性。

2. 不同电荷分子量组分的示差脉冲伏安行为

用阴阳离子树脂柱分离培养液发现,稻草分解产物中带负电荷者的峰电位多小于0.50伏,而带正电荷者在大于0.5伏才出现氧化峰;紫云英分解产物中带正电荷者基本上不出现氧化峰,而带负电荷者只在0.2伏处的氧化峰较为明显。表明不同电荷物质的示差脉冲伏安行为存在较大差异,这种差异的程度还受培养时间的影响。

用葡聚糖凝胶柱分离培养液后发现,稻草和紫云英分解产物中分子量低于500者对示差脉冲伏安行为有贡献;对于稻草,分子量稍大的部份对峰电位0.5、0.6、0.75、0.90和1.3伏的氧化峰贡献较大,分子量稍小部份则对0.2和0.45伏氧化峰贡献较大。

3. 土壤对电化学性质的影响

与土壤作用后的紫云英、稻草分解产物的某些电化学性质发生了改变。土壤悬液的Eh较原培养液为高,外加电压0.35伏的电流值下降,而0.70伏的电流值有不同程度升高。这种变化可因不同土壤而异,在砖红壤中的差异较在红壤中者明显,与合成氧化物作用后也有相同趋势,但锰、铝氧化物的作用较铁氧化物为强。

* 本工作得到国际科学基金(IFS)和国家自然科学基金的资助。

示差脉冲伏安行为也发生变化。紫云英—红壤体系中所有氧化峰电流均降低,但无亚铁、亚锰出现;在紫云英—砖红壤体系中氧化峰迅速降低或消失,同时出现大量亚锰。与铁、锰和铝氧化物作用后所有有机氧化峰均有不同程度下降,其中以锰氧化物最为明显,作用30分钟后所有氧化峰消失,但无亚锰氧化峰出现;与铝氧化物作用30分钟,只留存峰电位为0.70伏的有机氧化峰。稻草分解产物与土壤和氧化物作用后的情况与紫云英基本上相似,所不同的是,它与红壤作用较为剧烈。由此看来,在紫云英、稻草分解产物与土壤和各种氧化物作用时,除了氧化还原反应以外,还存在机理不太清楚的络合、吸附等反应。

(上接第277页)

表2 实验结果用固—液界面吸附动力学方程拟合

一级反应方程		$\ln C = \ln C_0 - kt$			
土 壤		C_0	K	r	n
红 壤		- 9.60	- 8.40 E - 4	- 0.1958	20
赤 红 壤		- 9.49	- 8.58 E - 4	- 0.2188	20
砖 红 壤		- 10.0	- 1.30 E - 3	- 0.3175	20
抛物线扩散方程		$C = a + bt^{1/2}$			
土 壤		a	b	r	n
红 壤		5.45 E - 5	- 8.22 E - 7	- 0.5241	20
赤 红 壤		5.64 E - 5	- 6.78 E - 7	- 0.5386	20
砖 红 壤		3.86 E - 5	- 3.39 E - 7	- 0.1033	20
叶洛维奇方程		$C = a + blnt$			
土 壤		a	b	r	n
红 壤		6.00 E - 5	- 4.16 E - 6	- 0.9634	20
赤 红 壤		6.10 E - 5	- 3.55 E - 6	- 0.9732	20
砖 红 壤		4.78 E - 5	- 5.40 E - 6	- 0.9683	20
双常数方程		$\ln C = a + blnt$			
土 壤		a	b	r	n
红 壤		- 9.82	- 0.060	- 0.9468	20
赤 红 壤		- 9.79	- 0.051	- 0.9910	20
砖 红 壤		- 10.3	- 0.114	- 0.9231	20

关于铅离子吸附反应的机理,另有专文探讨。(参考文献略)