微钾电极的制造与应用

宣家祥

（中国科学院南京土壤研究所）

一、引　言

微钾电极是微量试样中钾的分析与微区中钾离子分布研究的一种重要测量工具。随着电极制造技术的进展，在国外已有玻璃型、液体型和涂丝电极等数种微钾电极[1—3]，但迄今尚无商品微钾电极供应。在国内近年也已制成尖端直径为1毫米的锥形钾玻璃电极[4]。玻璃型微钾电极的主要缺点是选择性较差，对H^+、Na^+和NH_4^+均有响应而且内阻较高，用于土壤原位测定时对试液的离子组分以及绝缘和屏蔽等均有一定的要求。本工作用缬氨霉素为电活性物质，用熔结—拉伸法制成一种直径约0.4毫米，对H^+、Na^+有良好选择性的PVC膜微钾电极。本文报导这种电极的制造及其应用。

二、实　验

（一）电极的制造

1．增塑剂的选择：试验了四种增塑剂对缬氨霉素电极性能的影响。结果表明，以邻硝基苯辛醚与邻苯二甲酸二丁酯混合液其K_{KNa}最小，工作寿命最长（表1），所以我们选择这种混合溶剂作为成膜材料。

2．敏感膜的制备：邻硝基苯辛醚与邻苯二甲酸二丁酯按2：1的比例混合。称取此混合液0.40克置于一直径3.8厘米，高为0.6厘米的平底铝盒中，再分别称入缬氨霉素（美，Sigma Chemical Company生产）0.008克，PVC粉0.17克；加入四氢呋喃4～5毫升使之溶解，混合均匀后盖上一张洁净的滤纸片放于通风橱中，经2～3天自然挥发后即得一片厚约0.25毫米的敏感膜。

表1　不同增塑剂的影响

增塑剂的种类	ΔE_{5-4} (mV)	K_{KNa}	工作寿命
癸二酸异辛酯	59～54	1.2×10^{-4}	约10天
甲基膦酸二甲庚酯—邻苯二甲酸二丁酯（1：1）	58～56	1.7×10^{-4}	1～2个月
邻硝基苯辛醚—癸二酸异辛酯(1:1)	57～53	1.4×10^{-4}	约1周
邻硝基苯辛醚—邻苯二甲酸二丁酯(2:1)	56～53	3.0×10^{-5}	4～5个月

3．微钾电极的制造：取一小块上述的敏感膜塞入内径为2.5毫米，长为14厘米的一段聚氯乙烯软管中（需塞紧）。在酒精灯上用小火缓缓加热并不时转动，使敏感膜和聚氯乙烯管熔结，继续加热至熔结物透亮发软后向两侧拉伸至需要的内径尺寸，截断，在断面一侧再稍加热使成一前端封结敏感膜的电极空管。用微量注射器灌入0.1M KCl内溶液，插入一支$Ag/AgCl$电极，上部用胶封结并连上导线就构成PVC膜微钾电极。

（二）电极的性能

微钾电极和饱和甘汞电极，外加0.5N醋酸锂盐桥组成下列测量电池。

微钾电极|试液‖0.5NLiAC‖饱和甘汞电极

用33B-2振动电容静电计示零，UJ25型高电阻直流电位差计读数测得此种微电极性能如下：

1．线性：在10^{-2}～$10^{-5}M$范围内电极呈线性关系（图1）。在10^{-1}～$10^{-2}M$间的级差通常在42毫伏左右。微钾电极使用一段时间后在10^{-4}～$10^{-5}M$的溶液中的级差有下降的趋势，可降至30～40毫伏。

2．选择性：从表2可见，供试的缬氨霉素微钾电极具有较高的抗Na^+、Li^+及其它二价离子的性能，且其选择性系数与philips液体钾电极相仿。

3．pH的影响：适宜的pH为4～8，当试液的pH低至3.6时在10^{-3}～$10^{-4}M$溶液中仍有55毫伏的级差。

4．稳定性与再现性：一个半小时内在$10^{-3}M$KCl溶液中电位漂移约0.5毫伏，测定的再现性为±1毫伏左右。

表2　　两种钾电极选择性的比较

选择性	K_{KM}					
干扰离子	K^+	Na^+	NH_4^+	Li^+	Mg^{++}	Ba^{++}
自制电极	1.0	3.0×10^{-5}	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-4}	1.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}
IS-560-K电极 (philips)	1.0	2.6×10^{-4}	1.2×10^{-2}	2.1×10^{-4}	—	—

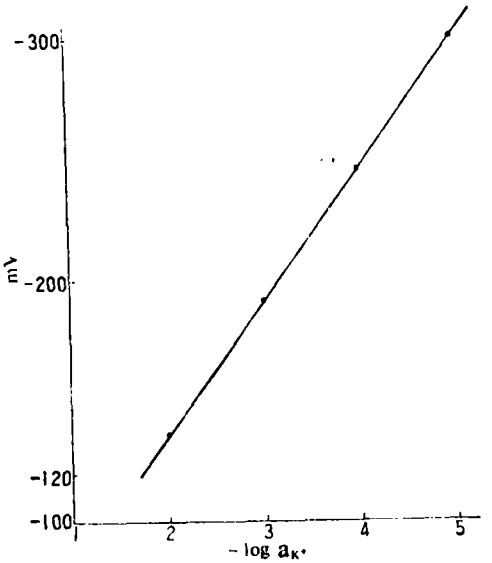

图1　微钾电极的线性

三、应　　用

(一)条件试验

1. 土壤对电极性能的影响：微钾电极在土壤中埋插51小时后，电极的级差缩小，E_0'电位迁动而且响应大大变慢(表3)。这说明，供试电极不能长期埋在土中进行原位连续测定，而只适于间断测定。

钾电极接触溶液与接触浸泡在其中的阳离子交换树脂膜所测得值也不相同；接触树脂时测得的读数偏低；二者可差30～40毫伏，且与颗粒电荷符号预期者相反。

2. 活性有机质的影响：微钾电极浸泡在绿肥分解液中2小时后，测定标准溶液，$\Delta E_{3\sim4}$约降低2～3 mV，但电极的E_0'电位有迁动，说明土壤对电极性能的影响，一部分可能由土壤有机质所引起。

3. 参比电极盐桥类型的选择：参比电极的盐桥与带电的土壤颗粒相接触时会产生一个较大的液接界电位[5]，液接电位的大小和盐桥类型有关。从表4可见，以氧化铝多孔陶瓷为液络部的盐桥和毛玻璃套筒型盐桥的ΔE_j较小，且渗漏速度较慢是较佳的二种盐桥型式。

表3　微钾电极埋插土壤中电极性能的变化

处理	K^+ 功能		
	在$10^{-2}M$中的电位(mV)	$\Delta E_{2\sim4}$(mV)	响应速度
埋插前	+4	108	迅速
埋插51小时后	-68	95	迟缓

表4　盐桥类型的影响

盐桥类型	ΔE_j (mV)	渗漏量 (μ℧/cm)	备注
氧化铝多孔陶瓷	-17.0	1.6	1. ΔE_j指盐桥先端接触带负电荷的阳离子交换树脂颗粒与其上的清液所产生的液接电位差。 2. 渗漏量指参比电极(盐桥)浸泡在30毫升蒸馏水中经30分钟的泄漏所测得的电导率。
毛玻璃套筒	-20.5	1.7	
多孔陶芯	-86.0	4.2	
滤纸塞	-99.0	5.3	
素烧陶土管	-117.0	550	
PVC-环氧	-57.0	3.2	

(二)测定结果

根据以上条件试验，我们用微钾电极测定了单条水稻根与根际土壤微区内钾离子的浓度以及稻根表面上离根冠不同距离的钾离子的浓度变化。结果示于表5～6中。从表6可见，黄根表面的K^+接近于浸泡溶液的浓度，而白根表面上其K^+浓度较浸泡液为高。从表5还可见到，由于缺氮，水稻对钾的利用较差，导致根内含钾量较高因而抑制了钾的吸收，使缺氮处理的根际土壤中钾的浓度较完全肥处理者为高。

四、结　　论

用缬氨霉素为电活性物质，硝基苯辛醚与邻苯二甲酸二丁酯的混合液为增塑剂制成了一种选择性良好的微钾电极，该电极已用于单条水稻根表面上与根际土壤微区内钾离子浓度的测定。微钾电极在土壤与生物体系中应用，需要注意介质对指示电极性能的影响和盐桥类型的选择。试验表明，当微钾电极在土壤

表5　用微钾电极测定单条稻根与根际土壤（盆栽试验）

处理	$K^+(M)$		
	根内*	稻根表面上	根际土壤（离根约0.5mm）
完全肥	8.38×10^{-3}	5.50×10^{-4}	3.42×10^{-5}
缺氮	1.00×10^{-2}	1.20×10^{-3}	4.80×10^{-4}

* 捣碎后测定

中埋插51小时后电极性能有明显的变化，故不适于长期埋在土壤中进行连续测定；在间断测定中由于活性有机质等的影响则需经常进行定标。此外，在土壤中使用微钾电极还存在工作寿命较短的问题有待继续改进。

参考文献

〔1〕于天仁、张效年等编著，电化学方法及其在土壤研究中的应用，342—345，科学出版社，1980。

〔2〕R.W.Cattrall et al.,Anal.Chem.,46(14)：2223—2224,1974.

〔3〕O.Ryba et al., Talanta,23(2):158—159,1976.

〔4〕季国亮等，用微电极研究碳铵粒肥在水稻土中的释放扩散问题。土壤学报，15(2)：182—186，1978。

〔5〕宣家祥等，土壤电化学性质的研究：N悬液效应的产生原因。土壤学报，12(3)：307—319，1964。

表6　黄根与白根的比较

测定点（离根冠距离）	白根			黄根	
	8 mm	12mm	20mm	5 mm	12mm
$K^+(M)$	6.76×10^{-4}	3.47×10^{-4}	1.70×10^{-4}	1.18×10^{-4}	1.18×10^{-4}

注：稻根在$10^{-4}M$ KCl中浸泡一小时后测定。

国外考察报告

罗马尼亚土壤环境保护研究概况

徐瑞薇　邵宗臣

（中国科学院南京土壤研究所）

1981年5月8日到7月3日，我们在罗马尼亚农林科学院土壤及农化研究所进行了短期工作，并参观访问了十余个有关研究所、大学和试验站，考察了罗马尼亚土壤污染控制方面的研究工作，和罗马尼亚同行进行了广泛的学术交流，现就罗马尼亚的土壤污染控制研究工作作一简要介绍。

罗马尼亚国家和政府非常重视环境保护工作，1973年6月制订了第一个全国环境保护法，以法律形式确认了环境保护工作的重要性。环境保护法中着重强调了对土壤、空气、水、森林、生物等自然资源的保护，要求全国工业、农业、技术、科学等部门的活动都必须遵守这个法律。据此，罗马尼亚农业及食品工业部也相应地对土壤保护，农药及肥料使用等作出了具体规定，提出土壤质量保护的技术标准，包括防止土壤退化，土壤酸化，土壤浸蚀，次生盐渍化，各种物理、化学、生物和放射性污染等的技术指标，并建立了全国土壤质量监测系统。一九七四年罗马尼亚成立了国家环境保护委员会，全国四十个县（相当于我国的省级）也都设有环境保护机构。国家环境保护委员会下设土壤、空气、水、生物及城市环境五个委员会，分管有关工作。

近几年来，罗马尼亚在土壤环境保护方面开展了土壤中有机氯农药，除草剂，重金属、氟、硝酸盐等污染物质的分布、迁移，降解和残留等污染规律的研究，开展了工矿区废渣和废弃地的农业利用研究。利用电子计算机处理数据和建立全国土壤质量监测数据库。在某些地区还对湿度、盐分、浸蚀和化学污染等情况进行遥感监测，研究遥感技术的应用。其主要研究内容和情况如下。