

氨气电极的试制 及其在土壤研究中的应用

中国科学院南京土壤研究所物理化学研究室

氮是植物生长所必需的，土壤中的氮素供应状况与植物生长的关系极为密切。土壤中的有效态氮以铵或硝酸盐的形态存在。为了测定土壤中的铵，过去一般用蒸馏滴定法或比色法，但前者手续冗长，后者误差较大。近年来随着气敏电极的发展^[1, 2]，已经广泛地应用氨气电极测定水^[3, 4]或土壤及植物中的含氮量^[5, 6]。我们试制成了氨气电极，根据初步应用的情况看，使用这种电极，可以达到在田间快速测定土壤中铵的目的。

一、电极制造和测定方法

制造氨气电极中的关键性问题，是制作能使氨气快速透过，而离子不能通过的半透膜。我们选用了聚偏氟乙烯，它的疏水性良好，而又易于制成多孔薄膜。制作时将聚偏氟乙烯粉溶于约十倍的二甲基甲酰胺中，倾到平玻璃板上使成一薄层，在70°C烘至近干，冷却，置于水中片刻，用滤纸吸干，压平备用。烘干的程度对膜性能的影响很大，如烘干过度，将使膜很难透过氨气。

电极的构造如图1所示。制作时将膜切成圆片，外贴一层尼龙绸，用橡皮圈套于一有机玻璃套管的一端，内装0.01M NH₄Cl溶液少许，插入一自制的平板状pH玻璃电极和一丝状Ag-AgCl电极，将上端固定。电极保存于0.01M NH₄Cl溶液中。

测定时取溶液10毫升，置于一小烧杯中，加4M NaOH溶液4滴，插入电极，在磁力搅拌下用本所附属工厂装制的振动电容毫伏计测量电位差变化，至电位不变为止。在田间测定时，则用改装的上海第二分析仪器厂29-A型mv-pH计测定。29-A型mv-pH计经改装后，可以区分出1毫伏。每次测定完毕后将电极取出，用去离子水洗涤，至电极恢复到起始电位为止。

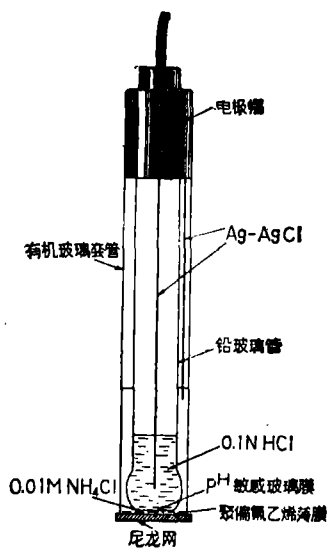


图1 氨气电极构造示意图

二、电极性能

(一)响应时间

图2为电极在三种浓度 NH_4Cl 溶液中的响应时间曲线。在 10^{-3}M NH_4Cl 溶液中的响应时间约为45秒，在 10^{-4}M 溶液中约为1分半钟，在 10^{-5}M 溶液中约为3分钟。电极的响应时间除与聚偏氟乙烯膜的质量有关以外，还受pH敏感玻璃膜与聚偏氟乙烯膜的贴紧程度，即 0.01M NH_4Cl 溶液薄层的厚度及其均匀性的影响。当聚偏氟乙烯膜的质量良好时，只要全部玻璃膜与之均匀贴紧，电极即可快速响应。

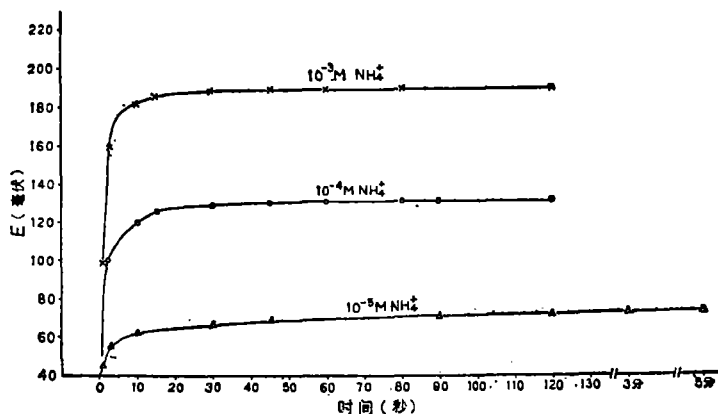


图2 氢气电极的响应时间

用上述聚偏氟乙烯膜与厚约10微米的聚四氟乙烯膜和硅橡胶膜进行了响应时间的比较。对于 10^{-3}M NH_4Cl 溶液，用聚四氟乙烯膜时的响应时间约为6分钟，用硅橡胶膜时约为8分钟，而聚偏氟乙烯膜则仅需45秒钟。如果采用较薄的膜，实际上约15秒即达平衡。

(二) 重现性

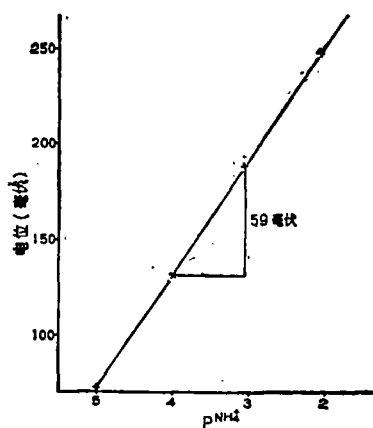


图3 氢气电极的电位— pNH_4^+ 曲线

用三种浓度的 NH_4Cl 溶液，各分别进行了十次测定。结果是 10^{-3}M 者的电位读数为 189.4 ± 0.2 毫伏， 10^{-4}M 者为 130.3 ± 0.2 毫伏， 10^{-5}M 者为 72.3 ± 0.3 毫伏。这说明测定结果的重现性是良好的。

(三) 测定范围

图3为在纯 NH_4Cl 溶液中的电位— pNH_4^+ 曲线。可以看出，在 10^{-2} — 10^{-5}M 的范围内，电位与 NH_4^+ 浓度的负对数成线性相关，其斜率符合Nernst理论值。在更低的浓度时，由于所用的去离子水的纯度不够，并且测定条件不易掌握，所以斜率较理论值为低，而且重现性较差。

三、应用

应用氨气电极，进行了雨水、河水、土壤中的铵及土壤中的硝酸盐的测定，以下为几个对比结果。

(一) 土壤中铵的测定

表1 土壤提取液中铵的回收率

加入铵量 (毫克/100克土)	测得铵量 (毫克/100克土)	回收铵量 (毫克/100克土)	回收率 (%)
0	2.27	—	—
1	3.29	1.02	102
2	4.38	2.11	106
4	6.33	4.06	102

土壤用5倍的2MKCl溶液提取，提取液中加入不同量的铵，测得铵的回收率为102—106%(表1)。

取十余种土壤，用2MKCl溶液提取后进行了已知添加电位法与蒸馏滴定法的比较。由表2可见，二法得到的结果基本一致，而前法比后法方便得多。

表2 土壤中铵态氮的测定—电位法与蒸馏滴定法的比较

采土地点	铵态氮含量(毫克N/100克土)	
	电位法	蒸馏滴定法
江苏淮安圣庄	0.62	0.63
"	0.53	0.53
江苏淮安城东	0.46	0.40
江苏淮安流均表土	0.54	0.56
" 心土	0.55	0.65
江苏吴县	1.07	1.04
江苏无锡	0.71	0.79
江苏南京	0.60	0.61
"	0.27	0.26
山西阳城	1.28	1.19
广东西沙群岛	0.36	0.39
"	0.98	1.08

(二)天然水中铵的测定

取各地采集的雨水，进行了两种测定方法的比较，结果示于表3。由于雨水中含铵态

表3 天然水中铵态氮的测定

采水地点	铵态氮含量(ppm)	
	电位法	蒸馏滴定法*
浙江衢县, 春季	1.16	1.2
" 夏季	0.45	0.4
浙江金华, 春季	1.17	1.2
" 夏季	0.36	0.4
浙江兰溪, 春季	0.26	0.4
" 夏季	0.32	0.4
江西赣州, 夏季	2.98	3.0
"	0.56	0.4
"	0.26	0.4

* 农化室测定。

氮量一般很少,蒸馏滴定法的误差较大,而电位法的灵敏度较高,所以在象天然水这样的测定中,使用电位法比蒸馏法更为有利。

(三)土壤中硝酸盐的测定

也可以将土壤中的硝酸盐还原成铵后,用氨气电极进行测定。为此,取20毫升KCl提取液,加1.5毫升4MNaOH溶液和0.25克铝箔,在密封条件下放置过夜,使硝酸盐还原,然后将氨气电极插入,测得铵量减去土壤原含的铵量,作为土壤的硝酸盐量。从用三种土壤进行的回收试验(表4)看,当土壤原含硝酸盐少时,所加入的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 可定量回收。当土壤含硝酸盐较多时,需相应加大铝箔用量。

采用此法时可用同一土壤提取液分别测定铵态氮和硝态氮,手续比化学法简便得多。

表4 土壤提取液中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的回收试验

土 壤	提取液含 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 (毫克)	加入 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 (毫克)	测得 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量 (毫克)	回 收 率 (%)
淮安瘦土	0.029	0.1	0.130	101
南京瘦土	0.056	0.1	0.150	94
南京肥土	0.139	0.1	0.218	79

四、摘 要

使用自制的聚偏氟乙烯膜,试制成了响应较为迅速的氨气电极,电极的响应时间、重现性、测定范围等性能都颇为良好。应用这种电极,可以在田间测定土壤及水中的铵态氮,方法简便迅速。也可将硝酸盐还原后,用氨气电极进行测定。

参 考 文 献

- [1] Ross, J. W. et al., Pure Appl. Chem., 36, 473—487, 1973.
- [2] Bailey, P. L. and Riley, M., Analyst, 100, 145—156, 1975.
- [3] Evans, W. H. and Partridge, B. F., Analyst, 99, 367—375, 1974.
- [4] Grieken, R. E. et al., Z. Anal. Chem., 275, 337—341, 1975.
- [5] Banwari, W. L. et al., Comm. Soil Sci. Plant Anal., 3, 449—458, 1972.
- [6] Eastin, E. F., Comm. Soil Sci. Plant Anal., 7, 477—482, 1976.

应用氟离子电极测定土壤中的铝

陈志荣 郑春荣 乙榴玉

(中国科学院南京土壤研究所)

氟离子电极自1966年问世以来,应用日益广泛。电极的结构和使用与pH电极相类似,它具有较高的灵敏度,操作方便,干扰较少,并能连续自动使用等优点。氟电极不但可以