

方法介绍

无活菌素铵电极的制造及其应用

宣家祥

(中国科学院南京土壤研究所)

一、引言

土壤溶液和生物试样中铵的原位、原态测定具有重要的实际意义。用电极法测铵可采用铵玻璃电极、氨气敏电极和铵离子电极。铵玻璃电极的选择性较差,氨气敏电极因试样需要碱化而要破坏待测体系,故都不适于土壤的原位测量。铵离子电极抗钠、锂、钙等离子干扰的性能较好,它的制备虽有报导,但应用不多^[1-3]。本工作用无活菌素(nonactin)为电活性物质,用涂膜法制成了一种铵离子电极,经二年的使用,性能良好。本文报告这种电极的制造及其应用。

二、实验

(一)电极的制作

1.常规法:称取0.40克磷酸三辛酯置于直径3.8厘米,高为0.6厘米的平底铝盒中,再分别称入0.020克无活菌素(美, Sigma Chemical Company生产),0.17克PVC粉;加入四氢呋喃5—6毫升使之溶解,混匀后盖上一张洁净的滤纸片放于通风橱中经2—3天自然挥发成膜,用打孔器切下一小圆片用PVC—四氢呋喃胶(5%)胶于有机玻璃管的端面,灌入AgCl饱和的0.1MNH₄Cl溶液,插入一支Ag/AgCl电极即构成PVC膜铵电极。

2.涂膜法:为了节省无活菌素的用量也可采用涂膜法制作。按PVC粉0.17克—磷酸三辛酯0.4克的配比,先制成单纯的磷酸三辛酯PVC膜,切下一小圆片胶于有机玻璃管端,自然干燥3—4天,倒置此电极膜,上涂一道0.6%的磷酸三辛酯—无活菌素溶液,用电吹风(热风)吹干,如此反复涂四次即成。然后浸泡于0.1M CaCl₂溶液中活化(在使用过程中若发现电极性能衰退,也可按上法再涂1—2道电活性溶液进行再生)。

表1 电极的响应特性 (电位,毫伏)

电 极	NH ₄ Cl 溶液 (M)					S
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	
涂膜-1(涂4次)	32.5	-22.0	-80.0	-138.0	-195.5	58.5
涂膜-2(涂2次)	41.5	-11.5	-66.0	-125.0	-181.0	57.4

(二)电极的性能 铵电极和饱和甘汞电极,外加0.5N醋酸锂盐桥组成测量电池。用33B-2 振动电容静电计示零, U_{J-25} 型高阻直流电位差计读数测定电极性能。

1.响应:在10⁻¹—10⁻⁵M的NH₄Cl溶液中呈Nernst响应(表1),其斜率S(经活度校正)按最小二乘方计算与理论值相接近,但涂膜次

表 2

电 极 的 选 择 性

选择系数	$K_{NH_4^+}$					
	NH_4^+	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{2+}	H^+
自制	1.0	5.0×10^{-3}	1.2×10^{-1}	3.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}	4.7×10^{-1}
philips 电极*	1.0	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-1}	4.2×10^{-3}	1.7×10^{-4}	1.6×10^{-2}

* 引自参考文献[2]。

数少者, 电极斜率略低。

2. 选择性: 用分别溶液法测定。涂膜电极对 K^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 的选择系数与philips液体铵电极相仿, 但对 H^+ 的选择性较低些(表2), 可能与我们采用的电活性物质系单纯的nonactin, 而国外采用的是nonactin/monactin的混合物有关。

3. pH的影响: 适宜的pH为5—8。当试液pH低至4时在 10^{-3} — 10^{-4} M NH_4Cl 溶液中的级差只有理论值的70%左右。

4. 再现性和稳定性: 铵电极在 10^{-3} — 10^{-4} M溶液中往复测定的再现性分别为 ± 0.30 和 ± 0.66 毫伏。在 10^{-3} M溶液中8小时电位的漂移小于1.5毫伏。不同时间内电位测定的稳定性见表3。

三、应 用

无活菌素铵电极已用于土壤的原位测定和点滴试样(水稻吐水)中铵的测定。电极用于点滴试样的分析需注意电极的构型与样液的蒸发和污染的问题, 故我们采用倒置的小型PVC膜铵电极和渗漏速度较慢的毛玻璃套筒盐桥[4]进行测定。电极用于土壤的原位测定, 困难在于参比电极的盐桥与带电的土壤颗粒相接触会产生一个较大的液接电位[5], 以及敏感膜对土壤胶体微粒的吸附和土壤中的活性有机质等组分对敏感膜的影响, 会导致电极 E_0' 电位的迁动和响应变慢。由于该电极 $K^{PO_4}_{NH_4, K} \approx 0.12$, 因此在 NH_4^+ 测定中有时还应考虑 K^+ 的干扰, 要采用计算机解法[7]。为了减少测量误差, 在测定时

我们采用滤纸条盐桥与土壤相接触并采用多次定标的方法。测定的结果示于表4—6中。水稻等植物的叶片, 白天光合作用旺盛进行, 则翌晨就有液态水滴从叶端水孔中排出, 称吐水。吐水现象与根部的吸呼作用有关[6]。但吐水中的养分含量与水稻生长的关系则很少有人测定。

表 3 不同时间电位测定的稳定性

(毫伏)

电极	时 间	$NH_4Cl(M)$			
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}
涂膜-2	5月15日	41.5	-11.5	-125.0	-181.0
	5月28日	40.0	-13.5	-126.0	-182.0

表 4 水稻叶尖吐水中的铵* (分蘖期)

处 理	$NH_4-N(ppm)$					备 注
	晨 7:40'	8:40'	9:00'	9:15'	9:50'	
对照	9.33	6.80	4.96	4.74	3.30	分蘖很少
施钾	20.70	14.00	未收集到吐水			分蘖多而大

* 清晨将植株放入室内测定。

表 5 水稻根际微区中铵离子的动态变化

(盆栽试验)

土 壤	处 理	$NH_4-N(ppm)$		
		9月28日*	10月8日	11月4日
红壤性 水稻土	施氮	1.01	0.33	0.39
	对照	0.27	—	0.22

* 栽种后一个月

表 6 土/根界面微区中铵离子的垂直分布

(盆栽试验)

土 壤	处 理	pNH_4			
		离表土 1.5厘米	3.8厘米	5厘米	7厘米
红壤性 水稻土	施氮	4.64	4.09	3.50	—
	对照	4.81	4.88	4.88	—
太 湖 黄泥土	施氮	4.65	4.58	4.56	3.46
	对照	4.78	4.78	4.79	—

* 栽种后一个月

吹气搅拌法恒温测定土壤速效磷

王天中 李令英 方世经

(安徽省利辛县科委化验室) (安徽省农科院土肥所)

用0.5M(pH8.5)的碳酸氢钠浸提土壤中的速效磷,是目前应用最为普遍的方法。但此方法受温度影响很大。我们实测,当土壤速效磷含量在15ppm时,在20~25℃的范围内,温度每升高1℃,土壤速效磷(P_2O_5)增加0.6ppm。与其他学者提供的资料相比,并不算大〔1〕在无恒温条件的实验室,同一天不同的时间进行实验,其温度只要相差2℃,实验误差就会超过

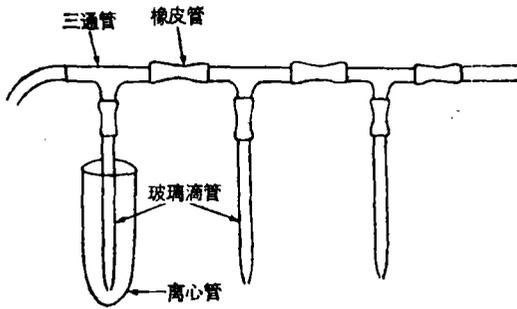


图1 吹气装置

允许误差〔2〕。同一批样品,在两次以上的实验中测定,也没有可比性。一年之中,冬夏两季测定的同一样品,其结果往往会差一倍以上。在我国现有的化验室中,有恒温条件的极少,故土壤速效磷数据缺乏可比性,大大降低了其指导农业生产的实用价值。

为了控制提取土壤速效磷的温度,我们摸索出了一套在常规化验室能精确控制提取温度的实验方法——吹气搅拌法。吹气搅拌法并不

从表4可见,生长良好的水稻植株其吐水中铵态氮的含量较生长差者可高达一倍以上。从表5可见,水稻生长期间根际微区中铵态氮变动在1.0—0.22ppm,且施氮处理者较对照的铵态氮含量为高。水稻的根系是自上往下生长和伸展的,根系对土壤溶液中铵的吸收会引起养分量的减少。如预期那样(表6)施氮处理的土壤存在着铵离子浓度的垂直分布,而且表中的结果还反映了施肥与土壤类型的不同所产生的差异。这些都说明用离子选择电极进行原位测定,较习用土壤取样分析方法更能反映土壤的实际情况。

四、结论

用无活菌素为电活性物质,磷酸三辛酯作增塑剂制成了一种选择性良好的PVC膜铵离子选择电极,该电极已用于水稻根际微区中铵的原位测定和水稻吐水中铵的测定。

铵电极用于吐水试样的分析需注意电极构型,蒸发和污染问题;用于土壤的原位测定则应特别注意电极的 E_0' 电位的漂移和盐桥与土壤相接触所产生的液接电位。试验结果还表明,用铵离子电极进行土壤的原位测量,较取样分析的方法更能反映土壤溶液中铵离子浓度的变动。

参 考 文 献

- 〔1〕 Koryta, J.(ed.), *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices*, John Wiley and Sons, 1980.
- 〔2〕 Bailey, P. L., *Analysis with Ion-Selective Electrode* (Second edition), Heyden and Son Ltd, 1980.
- 〔3〕 Lakshminarayanaish, M., *Membrane Electrodes*, Academic Press, New York, 1976.
- 〔4〕 宜家祥, 微钾电极的制造与应用。土壤, 14(5):196-198, 1982。
- 〔5〕 宜家祥等, 土壤电化性质的研究, IV. 悬液效应的产生原因。土壤学报, 13(3):307-319, 1964。
- 〔6〕 古谷雅树等主编(程炳嵩译), 植物生理学讲座, 第五卷, 155页, 科学出版社, 1976。
- 〔7〕 宜家祥, 计算机在离子选择电极电位法中的应用。离子选择电极通讯, 3:31, 1982。