

玻璃微电极的制造与应用

宣家祥

(中国科学院南京土壤研究所)

为了阐明植物根所处的真实的土壤环境,需要测定土、根界面微区中pH的变化,因此研究微pH电极的制作与应用就有重要的实际意义。

用于土壤微区测定的电极要求其足够小并足够坚固。市售的玻璃电极直径为5~10毫米,满足不了这个要求;金属氧化物微pH电极虽易做得较小,但它不适于复杂的生物试样^[1]与渍水土壤的pH测定^[2,3];能插入单个细胞的超微型pH玻璃电极则太脆易碎且内阻过高并难于使用^[4],所以目前国内外有关渍水土壤微区pH测定的报告很少。本文报导内阻适中、尺寸在3.0毫米—300微米的玻璃微电极的制造、性能及其在土壤微区测定中的初步应用。

一、实 验

(一)敏感玻璃的组成

适于制作玻璃微电极的敏感玻璃要求其兼顾低内阻与加工性能较好两个方面。试验表明,015玻璃组分其加工性能最好但内阻嫌高,含铈的低阻玻璃组分则易于析晶,而以含钽的玻璃较为合适,故选择了这种敏感玻璃作为成膜材料。

(二)电极的制作

微球泡的吹制工艺如下:选取外径为3.5毫米的铅质玻璃管作支杆(其膨胀系数与敏感玻璃相近),在小火焰上把其一端拉细至0.9毫米,先用128羟甲基硅油(2%甲苯溶液)在电炉中进行疏水处理(250℃烘2小时),后将一小粒pH敏感玻璃塞入拉细端的小孔中,在火焰的内芯中加热,待敏感料熔化后立即离开灯头并吹气成泡。

微平板与微锥形的成型:微平板用“沾泡法”吹制。预先在支杆玻璃管的拉细端接上一段玻璃过渡料,用敏感料在另一玻璃管上吹成一较大的玻璃球泡。将此大球泡移近小火焰,使上述支杆玻璃管(拉细端)快速靠到此球泡上沾取一小块敏感膜而后在小火焰上将边缘烘光即成。微锥形系采用边吹气边拉伸的方法将敏感玻璃部分拉成一定锥度的毛细管后,让管尖在小火焰上熔封成珠而制得^[5]。

(三)内溶液的充注

当支杆与敏感尖变狭时充内溶液十分困难。我们采用0.25MNa₂HPO₄~0.25MKH₂PO₄~0.11MNaCl(用AgCl饱和)作内充液。先用注射针筒压它至电极的颈部,后用细尼龙丝捅开溶液并借电风吹出的热风上下移动来驱除狭部留剩的空气泡,基本上解决了这个困难。灌好内充液后再在其上滴入几滴硅油以保护上部封接处免受盐份上爬的侵蚀。

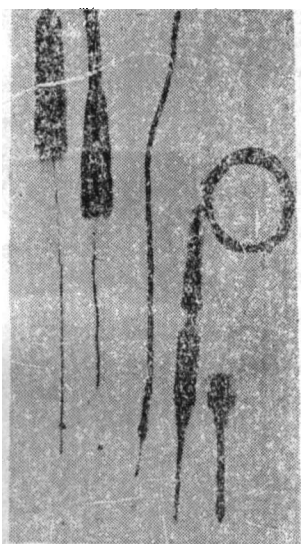
注:玻璃微电极的吹制由本所吴挥承担。

(四)绝缘与屏蔽

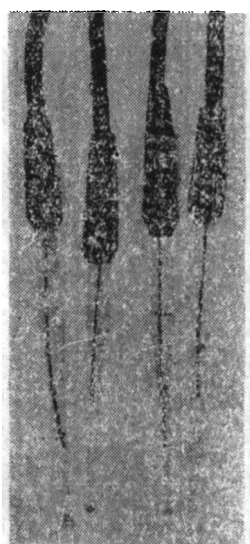
宜采用不锈钢管作屏蔽层。取一段细的不锈钢管套在聚四氟乙烯电缆的外面,不锈钢管插入溶液部分涂上一道硅橡胶以避免金属直接与溶液接触。另外,微电极装配时需特别注意支杆玻璃的疏水处理与电极和支杆间的绝缘,否则得不到好性能的电极。

二、结 果

按以上制法我们获得了若干种pH玻璃微电极,其中微球泡电极已可装入20号注射针头,见照片1、2。这些电极的性能示于表1中。



照片1 微球泡pH电极



照片2 微平板pH电极

表1 玻璃微电极的性能 (12℃)

电极	直径 (mm)	pH4.01 (mv)	pH9.30 (mv)	mv/pH	内阻 (MΩ)
球 ₁	2.5	148.0	-149.0	56.0	1200
球 ₂	2.0	142.0	-152.0	55.5	2300
球 ₃	1.4	178.0	-113.0	55.0	15000
球 ₄	1.1	128.0	-116.5	55.6	40000
板 ₁	2.5	182.0	-110.0	55.2	2500
板 ₂	2.0	168.0	-124.0	55.2	2900
锥 ₁	0.9	140.0	-157.0	56.1	200
锥 ₂	0.5	174.5	-117.5	55.1	14000
锥 ₃	0.35	146.0	-145.0	55.0	200

* 电极的理论斜率为56.5mv

由表1可见,在pH 4~9的范围内,三种型式的微电极均具有良好的氢功能,其斜率和预期值(Nernst斜率)符合在1~2毫伏之内,与文献报导值相一致^[6,7]。电极的测定范围表中未给出,从含钽玻璃配方来看应可达pH 2~11。电极的内阻在几万至几百兆欧之间。对于微球泡电极,随着直径的减小,内阻有增大的趋势但其坚固性也增大,所以我们用它来做微区pH的测定。表中锥形电极的内阻与敏感膜拉薄的程度有关,拉薄者坚固度自然差些,用于土壤微区的原位测定可挑选内阻1500~2000MΩ者以兼顾牢度与电阻。电极的工作寿命一般较大电极短,但从表2看贮存二年多的电极仍能保持较好的氢功能,表明微电极的工作寿命较超微电极要长。

关于微电极的应用实例,见表3—5。表3中是水稻处于活体状态下测得的一个结果。由表3可见,无论是酸性土或中性土沿着单条稻根从上到下pH值均有明显的变化。由于土壤

中大多数养分的有效性都受pH的影响，特别是磷和微量元素，所以表中的结果是值得注意的。表中施钾能降低根际的pH值，这可能是由于K⁺的吸收增加了稻体内的正电荷，因而促进稻根释放H⁺离子之故。

肥料在土壤中保持时间的长短及其消失与肥料和土壤性质以及肥料在土壤中的扩散移动速率有关。表4中应用微pH电极研究结果表明，颗粒碳铵在红壤性水稻土中扩散移动是比较快的，在饱和含水量时经17小时的扩散在离肥料源18毫米处pH即有明显影响。由表5可见 NPK处理伤流液中的pH要较PK处理者略高，这是微电极直接插入单株水稻茎中心髓部原位测得的另一结果，再次表明使用玻璃微电极确可获得一些较有用的信息。所以我们认为，微电极应能成为土壤—植物研究中很有用的一种分析工具而值得推广应用。

表3 沿单条稻根根际pH的微域变化

土 壤	生育期	根基向根端的距离 (cm)	根际的pH*	
			施钾	对照
太湖黄泥土	分蘖期	1	6.64	6.99
		3	6.66	7.53
		4	6.53	7.72
		5	6.77	7.59
		7	7.14	7.90
		10	7.15	7.95
江西红壤	分蘖期	2	3.64	4.22
		3	3.79	4.13
		4.5	4.48	3.89

* 指离稻根1mm微区中的土壤pH。

1.选择加工性能较好，电阻偏低的玻璃配方；2.控制pH玻璃的用量；3.加热局限于敏感膜本身以避免支杆先于pH玻璃吹出；4.离开灯焰后设法使敏感玻璃部分的温度不致很快降低；5.控制好吹气量。

另一重要之点是支杆壁的变薄所带来的玻璃绝缘电阻的降低与薄壁支杆玻璃管本身的电极功能问题，这也是微球泡电极不能做得很小的限制因素之一。

微电极的成品率都较大电极低，其原因往往与两种玻璃的混熔有关，因此微电极的吹制都强调小火焰，尽量使火焰灯管的尺寸与支杆玻璃相接近。另外由于微电极的吹制都是一口气吹成的，不好在灯头上反复加工，因此产生的玻璃膜上容易带上“结疤”、气孔等缺陷，微电极内阻过低者大多就是膜上有小孔或两种玻璃熔封处有细裂缝所致，所以微电极的工作寿命也较大电极短些。

表2 贮存二年多的电极氢功能

电极	直 径 (mm)	pH4.01 (mv)	pH9.30 (mv)	mv/pH	内 阻 (MΩ)
球6	1.1	161.0	-125.0	54.0	3900
锥4	0.65	167.0	-124.5	55.0	800

* 电极的理论斜率为56.5

三、讨 论

微球泡电极能做得多大及其性能好坏与支杆玻璃壁的厚度以及pH玻璃的用量密切相关。一般来说，电极要做小支杆就变细而敏感膜必相应增厚，因此既要做得小又要吹薄就成为微球泡电极制作中的关键。据我们的经验，要使玻璃膜变薄需注意以下几点：

表4 碳铵粒肥附近土壤pH的变异

土壤类型	离肥料源的距离 (mm)	pH
红壤性水稻土	11	8.80
	12	8.32
	18	7.21
	23	6.25
	27	6.14

注：饱和含水量的土壤，粒肥在23℃扩散17小时后测定。

表5 水稻单株伤流液中的pH

土 壤 类 型	pH	
	NPK	PK
太湖湖积物水稻土	5.73	5.51

注：微电极直接插入水稻剪断处，在茎的中心髓部进行测量。
(下转第45页)

表6 菜其用量与水稻产量的关系

菜其用量 (斤/亩)	基本苗 (万/亩)	最高茎 数 (万/亩)	有效 穗数 (万/亩)	株高 (厘米)	穗长 (厘米)	穗粒结构			千粒重 (克)	产 量	
						每穗粒数	实粒数	空秕粒		斤/亩	增产%
600	13.4	41.5	25.1	97.6	15.9	70.6	60.5	10.1	26.0	846	2.3
400	13.2	39.6	26.1	99.4	16.5	73.1	69.3	3.8	26.4	900	8.8
200	13.4	38.6	25.2	101	16.0	73.2	69.6	3.6	26.2	858	3.8
对照	13.8	38.2	24.3	98.7	16.1	81.2	69.9	11.3	25.6	827	—

端朝着犁尖方向,这样分布均匀,埋得深,压得严,进度快,质量好,耕后晒垡3—4天,灌水沤一星期,施足基面肥,浅耕耙匀,整平蒔秧。近年来随着联产承包责任制的落实和产业结构的调整,农村劳力日趋紧张,群众在实践中摸索出一套塞沟(把菜其踏入垅沟内)与撒施相结合的方法,即在油菜脱粒时,有意把菜其搞断弄细,粗枝杆塞入垅沟里,碎菜其撒在田面上(耕翻后撒施也可),灌水浸泡5—7天,用手扶拖拉机旋耕,将菜其打入泥中,然后整平蒔秧,效果也比较好。

三、结束语

1. 菜其还田能增加和更新土壤有机质,改善土壤结构,提高土壤肥力,缩小地力级差,增产增收效果明显,尤其是在低湿粘重僵板的青泥土、青紫土上,改土培肥作用更为显著。这是当前增辟有机肥源的一条新途径,已成为我县改造低产土壤的主要措施之一。

2. 为了充分发挥菜其还田改土培肥效果,必须狠抓菜其还田数量与质量,一般菜其还田用量每亩以300—400斤为宜。在菜其还田方法上,可采用整株耕翻压埋为宜,也可采用塞沟与撒施相结合的方法,并需在基面肥中适当增加氮素化肥,促进早发,以利获得高产。

(上接第52页)

参 考 文 献

- [1] 陈重升等,离子选择性电极通讯,2(2):46-49,1982。
- [2] 于天仁等编著,土壤电化学性质及其研究法(修订本),354-392页,科学出版社,1976。
- [3] 刘志光等,土壤学报,11(2):160-169,1963。
- [4] 宣家祥,离子选择性电极通讯,3(4):11-18,1983。
- [5] 于天仁等编著,电化学方法及其在土壤研究中的应用,221-246页,科学出版社,1980。
- [6] Czaban, J.D., et al., Anal.Chem., 47(11):1787-1792, 1975。
- [7] Pucacco, L.R., et al., Anal.Biochem., 89(1):151-161, 1978。