

伏安法的测定条件和应用*

丁昌璞

(中国科学院南京土壤研究所)

摘要

伏安法是利用极化电极上的电流一电压关系来测定溶液或土壤中的可氧化或可还原的物质的方法。本文对影响测定的诸因素，如电压的选择、读数时间、电极处理、电解质影响和精度等进行了试验，并用该法在田间直接测定了不同氧化还原状况的土壤中的还原性物质的数量，证明方法可行，并具有简便、快速的特点。

随着施肥和工业废物的农业利用，各种有机和无机的还原性物质进入了土壤。还原性物质在土壤中过多积累不仅影响土壤性质，而且污染土壤的化学环境，对植物生长有害。因此，还原性物质的性质及其测定方法已引起农业和环境科学工作者的极大关注^[1~4]。

过去测定土壤中还原性物质是用某些溶剂提取，然后用电位法或化学法滴定^[1, 5]。但这些方法费时，而且在测定过程中还原性物质往往发生变化，以致所得的结果不能反映田间实际情况。为此，我们试用棒状石墨电极，在田间直接进行测定，这对于极易氧化的还原性物质来说，具有特殊的意义。

一、原 理

伏安法是利用极化电极上的电流一电压关系来测定溶液中的物质的方法。在本试验的条件下，如土壤溶液含有大量惰性电解质，电极反应又是可逆的，则当在一定的正电压下进行电解时，从溶液扩散到电极表面的还原性物质全被氧化时的扩散电流与还原性物质的浓度的关系，可以近似地用平面电极的直线扩散公式^[6, 7]表示：

$$I_d = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C}{n^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (1)$$

式中 I_D 为扩散电流, F 为 Faraday 常数, D 为还原性物质的扩散系数, n 为还原性物质与电极之间交换的电子数, A 为电极面积, C 为溶液中的还原性物质浓度, t 为电解时间。在一定的实验条件下, n , F , A , D 和 t 都是固定值, 此时式(1)成为:

$$I_a = kC$$

式中k为常数。这是用作伏安法测定还原性物质的定量基础。

由于土壤中的大多数还原性物质特别是有机质的电极反应是不可逆的。这些物质进行氧化时多伴有氢离子的参与。且某些物质常以络合物的形态存在。因而土壤中各种还原性物质的伏安曲线有可能相互重叠。这些因素使本法仅能对各种物质的本性的综合表现进行概略区

* 工作中于天仁教授多有指教，深表谢忱。

分。

二、测定条件的确定

(一) 测定电压

由图1可见, 在几种土壤溶液和绿肥培养液中还原性物质的伏安曲线的0.3—0.4和0.6—0.7V处, 有两个较平的区。辅助试验也表明, 在溶液的pH为6—7时, 这分别相当于亚铁、亚锰离子全部氧化时的电压。因此, 我们选择了0.35和0.70V。0.35V时扩散电流代表亚铁离子和某些较易氧化的有机物质, 0.70V时则还包括亚锰离子和某些较难氧化的有机物质, 对二者分别给以强还原性物质和弱还原性物质的名称。在实际应用时, 以0.70V时测得的扩散电流密度作为估量土壤中还原性物质数量的相对指标。

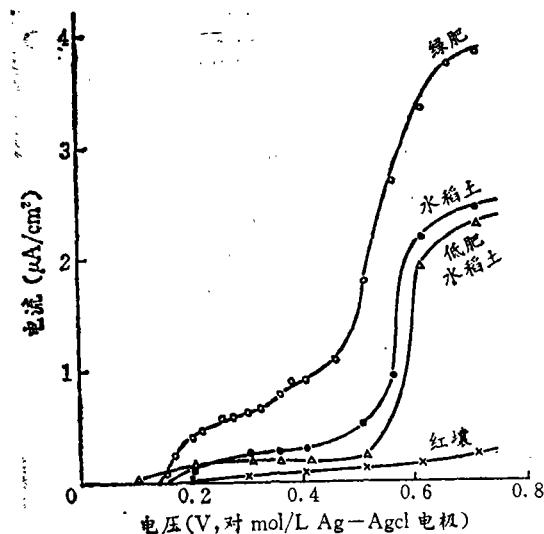


图1 几种土壤的伏安曲线

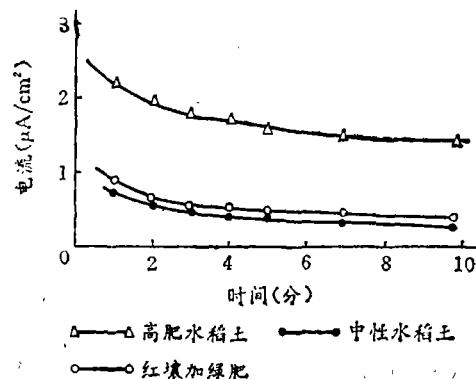


图2 不同时间的电流读数

(二) 读数时间

由式(1)看出, 电解时, 扩散电流与时间的平方根成反比。从不同时间的电流读数(图2)可以看出, 测定开始后的1—2分钟内, 扩散电流衰减较快, 3分钟后, 变化已经不大, 并接近于一个平衡值。所以在田间取3分钟读数, 室内取5分钟读数。

(三) 电极处理

在测定过程中, 往往在电极表面上形成氧化物膜而使电极钝化, 导致电流读数减少。测试结果表明, 各种平衡液的第7次的电流读数可降低到原来读数的57—61%。但当每次测定后用细砂纸擦拭电极表面时, 可以得到重现性良好的结果。

(四) 电解质的影响

由表1可见, 水稻土的土壤溶液中加入不同量的氯化钾对扩散电流的影响极微, 表明土壤溶液中已经有足够多的电解质来消除迁移电流对测定结果的影响。根据大量田间测定结果, 水稻土渍水时电解质的浓度相当

表1 电解质浓度对扩散电流的影响

KCl浓度 (mol/L)	扩散电流 (μA/cm²)		
	绿肥溶液	高肥水稻土溶液	中性水稻土溶液
0.001	0.34	0.13	0.11
0.01	0.37	0.13	0.11
0.05	0.35	0.13	0.11
0.1	0.35	0.14	0.11
0.2	0.35	0.13	0.11
0.5	0.35	0.14	0.11
标准差(S)	0.0098	0.0051	0
变异系数(CV, %)	2.8	3.9	0

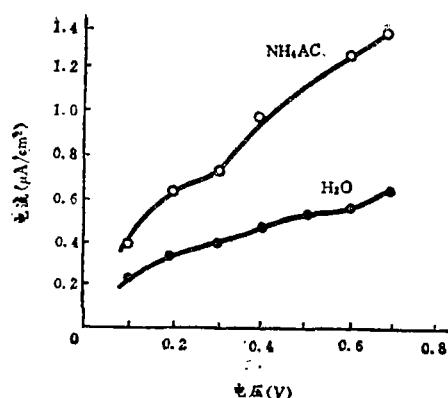


图3 中性盐对测定结果的影响(试样为潜育层)

物质数量仅为土壤本体的40%，这是由于水稻根系分泌氧，使土壤中一部份还原性物质被氧化

表2 各种土壤中氧化还原状况的不均一性*

测定条件	土壤	扩散电流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	全距	标准差 (S)	变异系数 (%)
田间	幼年水稻土	0.68	0.48	0.162	23.8
	一般水稻土	3.47	4.34	1.56	45.0
	潜育性水稻土	16.04	11.57	3.85	24.0
	旱地	1.16	0.49	0.165	14.2
	林地	1.51	0.77	0.257	17.0
	土块外部	0.74	0.36	0.132	17.8
	土块内部	4.07	1.07	0.412	10.1
	水稻根区	2.16	2.40	1.01	46.8
	水稻根外	5.36	5.87	2.14	39.9
	室内拌匀	一般水稻土 0.13 潜育性水稻土 3.34	0.02 0.36	0.008 0.142	6.2 4.3

* 在外加电压0.7V时8—10测点的平均值

化所致。但是，土壤充分拌匀后，各次测定值的变异系数仅为4—6%，相当于伏安法本身的测定误差。

(六) 精 度

从扩散电流与溶液浓度的关系(表3)可以看出，电流读数与溶液浓度成反比。各次测定结果的相对误差在6%以内。

三、方 法

根据上述试验，提出如下的测定方法。

(一) 电 极

1. 极化电极：选用石墨棒电极^[8]。制

于0.001—0.01mol/L KCl，所以不必另加支持电解质。但当土壤中加入中性盐后，扩散电流大为增加(图3)，显然这是由于土壤所吸附的还原性物质(主要为亚铁、亚锰)被交换到土壤溶液中所致。

(五) 土壤的不均一性

土壤的不均一性表现在一个很小的局部测定点之间也可能有很大的差异。表2中结果表明，各种土壤中测定值的变异系数有的高达46.8%，最低者也超过10%。土块短期曝晒后，外部的还原性物质被氧化，其数量降为内部者的18%。水稻根区土壤的还原性物质数量仅为土壤本体的40%，这是由于水稻根系分泌氧，使土壤中一部份还原性物质被氧化

表3 扩散电流与溶液浓度的关系*

溶液浓度 (mol/L)	扩散电流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
	单位浓度比值	
1×10^{-4}	14.5	0.97
$MnSO_4$	2 $\times 10^{-4}$	28.7
	3 $\times 10^{-4}$	44.8
	稀释4倍	1.96
绿肥分解溶液	稀释2倍	3.92
	原液	8.01
	稀释4倍	1.87
土壤+绿肥溶液	稀释2倍	3.56
	原液	7.03

* 支持电解质：0.5mol/L NH₄Ac

作方法是：将直径约10mm，长约12cm的光谱纯石墨棒放入优质石腊中（石腊先在烧杯内加热融化），置于减压干燥器内抽气，使石腊充满棒中的微孔，如此反复3—4次（或将石墨棒放在盛有石腊的烧杯内，在水浴上加热浸渍，直至棒上无小气泡发生为止）。然后取出冷却。将棒紧套于塑料管中，上端接以导线，下端的平面即为反应面。在外加电压+0.70V时，这种电极的残余电流一般小于0.3μA。

2. 参比电极：选用了大面积的银—氯化银电极。制作方法是：将直径0.5mm，长约35cm的银丝，用滤纸擦净。在50%氨水中浸泡一下，再用酒精浸泡，如此反复数次。处理后，一端用704胶或其他绝缘胶封于细玻管的一端，露出部份在玻管上绕成小圈，在0.1mol/L HCl中以银丝作正极，铂丝作负极，电流密度0.5μA/cm²下氯化半天，取出，用蒸馏水洗净，然后装入一端嵌有多孔陶瓷（直径数毫米）的玻管，灌入1mol/L KCl溶液，再按常法装配电极。这样的电极可保证其电位不因微量电流流过而变化，电极电位也可与伏安法中常用的饱和汞电极的电位相近，便于测定结果的解释。

（二）仪 器

在室内测定时，可以使用任何经典极谱仪。野外测定时，可使用江苏省金坛分析仪器厂出产的ECM-1型电化学复用仪，小巧轻便。

（三）测 定

在田间，将石墨棒电极和银—氯化银电极直接插入土壤中的一定深度。两电极间的距离靠近一些，以减小电阻所引起的误差。测定自然土壤或旱地土壤时，注意使电极表面与土壤紧密接触，如果土壤的含水量很低，则加少量净水，使之湿润。先加0.35V的电压，3分钟后读数，作为强还原性物质的数量指标。用同法测0.70V时的电流，作为还原性物质总量的指标。两者之差即为弱还原性物质的数量。在0.70V时的残余电流已不可忽视，可以就近测较干的土壤作为对照，并将其从总量中减去。为了克服土壤的不均一性的影响，需重复测定数次，取其平均值。

在室内，可以采用类似的方法。为了区分还原性物质，从0.1V开始逐次加大电压，可获得图1的伏安曲线。

室内外应用表明，土壤的还原性愈强（氧化还原电位愈低），还原性物质的数量（以电流密度表示）愈大（表4），而且还原性物质数量的对数值（ $\log C$ ）与氧化还原电位 Eh 之间有良好的负相关，相关系数 r 为 $-0.905^{**[5]} (n=43)$ 。这说明应用本法可直接区分土壤的氧化还原状况，而且测得的还原性物质数量这一容量指标，弥补了氧化还原电位反映土壤氧化还原状况的不足。

表4 不同氧化还原状况土壤表层中还原性物质的数量

土 壤	氧化还原状况	电 位 (mV)	扩 散 电 流 (μA/cm ²)	
			0.35(V)	0.70(V)
红壤性水稻土	强还原性	-70	3.72	4.78
	还原性	200	0.46	1.44
	氧化性	420	—	0.39
松针培养液		-330	7.56	56.2
茅草培养液		-730	17.4	68.9
山地红壤	氧化性	510	0.03	0.64
旱 地	氧化性	530	0.04	0.40

参 考 文 献

- [1] 丁昌瑛，水稻土中的还原性物质，土壤学进展，第2期，1—12页，1984。
 [2] 丁昌瑛，Ceccanti, B, 土壤中水溶性有机物质的数量、性质及其变化。土壤学报，第24卷，第3期，210—217页，1987。

- [3] C. P. Ding et al., Geoderma, 32:287-295, 1984.
 [4] Ponnampерuma, F. N., Some aspects of the physical chemistry of paddy soils. Proceedings of Symposium on Paddy Soil, 59-94, Science Press. Beijing, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981.
 [5] 于天仁, 丁昌瑛, 土壤的氧化还原性质, 中国土壤, 447—463页, 1987.
 [6] Adams, R. N., Electrochemistry at Solid Electrodes. Marcel Dekker. N. Y. 1969.
 [7] Morris, J. B. and Schempt, J. M., Anal. Chem., 31:286-291, 1959.
 [8] Lord, S. S. and Rogers, L. B., Anal. Chem., 26:284-295, 1954.

(上接第267页)

表5 钾镁肥对宿根蔗产量的影响

处 理	产 量(吨/公顷)				增 产 吨/公顷	%	差异显著性	
	1	2	3	平 均			P = 0.5	P = 0.01
NPK ₂ Mg	147	119	134	133	53	66.3	a	A
NPK ₂	139	113	138	130	50	62.5	ab	AB
NPK ₁ Mg	122	117	111	117	37	46.3	abc	ABC
NPK ₁	117	106	101	108	28	35.0	cd	ABCD
NP	86	75	30	80			e	E

通常, 甘蔗产量主要由有效茎数量和单茎重两者决定。调查结果表明, 施钾或钾镁配合施用, 有效茎数量增加3.7~10.6%, 单茎重增加1.6~15.6%(春植蔗), 而在宿根蔗上的效果大于春植蔗, 分别为9.3~15.8%, 22.7~40.8%。

(三) 钾镁肥对甘蔗质量的影响

据文献报道, 钾能促进作物碳水化合物的合成, 对提高甘蔗糖分有直接作用。测定结果

表6 钾镁肥对甘蔗糖分(%)影响

处 理	春 植 蔗		宿 根 蔗	
	田间测定	室内测定	田间测定	室内测定
NP	12.92	13.91	13.78	14.04
NPK ₁	13.15	14.15	13.94	14.27
NPK ₁ Mg	13.27	14.21	14.12	14.48
NPK ₂	13.47	14.26	14.54	14.85
NPK ₂ Mg	13.65	14.32	14.71	15.01

平均每公顷投资为405元和655元, 而春植蔗平均产值达1275元和1436元, 产出是投资的3.2和2.2倍, 宿根蔗的经济效益更为显著, 平均产值达5013元和5817元, 产出是投资的12.6倍和8.9倍。因此, 在钾肥的分配上, 除继续注重粮食作物外, 适当分配部分钾肥于甘蔗, 可以提高肥料的经济效益。在钾肥供应不足的情况下, 应重视草木灰和有机肥的施用。

表明, 春植蔗增施钾肥可提高糖分0.24~0.35%(室内测定结果为准, 下同), 钾、镁配施提高0.30~0.41%, 宿根蔗增施钾肥可提高糖分0.25~0.81%, 钾、镁配施可提高0.44~0.97%(表6)。

(四) 钾镁肥的经济效益

由于钾镁肥具有提高甘蔗产量和糖分的双重作用, 因而经济效益显著。施用钾镁肥