

# 用微电极研究碳铵粒肥在水稻土中的释放扩散问题

季国亮 王敬华

(中国科学院南京土壤研究所)

碳铵粒肥深施,是减少碳酸氢铵损失,提高氮肥利用率的有效途径之一。为了做到合理施肥,了解碳铵粒肥在土壤中的释放和  $\text{NH}_4^+$  的扩散情况是十分必要的。为此,必须有一个简便的方法,来测定粒肥附近各点  $\text{NH}_4^+$  的浓度。我们应用微电导法、微铵和微 pH 玻璃电极法进行了初步探讨。

## 一、实验方法

当粒状碳铵施入土中以后,在其他条件不变的情况下,可以认为土壤电导率、 $\text{NH}_4^+$  浓度和 pH 的变化是由碳铵的扩散所引起。因此,我们将粒状碳铵深施于水稻土土表以下 6

厘米,经过不同的时间,测定粒肥附近不同距离处的电导率、 $\text{NH}_4^+$  浓度和 pH,以这些指标作为粒状碳铵的释放和扩散情况的反映。

### (一) 微电导电极的制作 (于天仁等,1976)

将一根直径为 0.5 毫米,长 1 厘米左右的白金丝与杜美丝用点焊焊接起来。另一条宽约为 1 毫米的白金片与杜美丝焊接后,绕成直径约为 3—4 毫米的圆圈。然后将白金圈套在一锥形的细有机玻璃管上,使白金丝穿过此细管的内孔,并有 3—4 毫米伸出管外。将连接白金丝和白金圈的二根杜美丝通入一直径为 3—4 毫米左右的细玻璃管中,白金丝

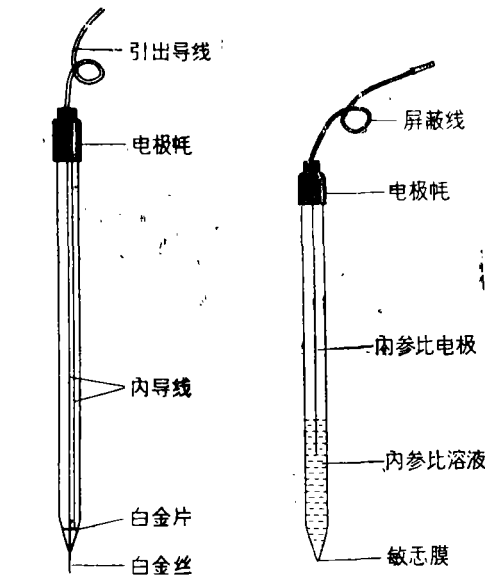


图 1 微电导电极

图 2 微玻璃电极

和白金圈留在玻璃管的末端,并伸出管外。用环氧树脂将位置固定,并与玻璃管粘结起来。在二根杜美丝的另一端分别接上导线,固定好电极帽,即制成微电导电极(图 1)。

### (二) 微铵和微 pH 玻璃电极的制作

铵敏感玻璃的组成为  $27\text{Na}_2\text{O}-3\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{ZnO}-67\text{SiO}_2$ (克分子%) (Reilly, 1965), pH 敏感玻璃的组成为  $21.4\text{Na}_2\text{O}-72.2\text{SiO}_2-6.4\text{CaO}$  (Eisenman, 1967)。

取直径 3 毫米左右, 膨胀系数与敏感玻璃相近的铅质玻璃管作电极杆。在小火焰灯头上, 把适当长度的铅玻璃管的一端拉细至 1 毫米左右。将一块敏感玻璃在灯头上烧熔, 同时把铅玻璃管的尖端在小火焰附近预热, 并在此尖端沾少量熔化了了的敏感玻璃。在铅玻璃管的另一端接上一根橡皮管。将敏感玻璃部分在小火焰灯头上加热, 同时均匀地转动玻璃管, 待敏感玻璃熔化后, 立即离开灯头, 很快地在铅玻璃管的相反方向接上一根细玻璃管。二只手分别握住敏感玻璃二边的玻管, 迅速地由橡皮管中吹气, 同时将敏感玻璃部分拉成锥形薄膜。制得的锥形电极, 尖端直径可在 1 毫米以下(图 2)。

### (三) 实 验

微电导法在江苏金坛县良种场早稻田中进行, 土壤为湖积物壤土, pH 为 6.7, 测定期间的平均气温为 28°C。微铵和微 pH 玻璃电极法在室内模拟水稻土中进行, 土壤为南京马肝土, pH 为 6.85, 测定期间的平均气温为 18.5°C。

每一组试验有三个重复, 每次测定重复 4 点, 结果为 4 点测定的平均值。测定  $\text{NH}_4^+$  浓度时, 用 0.3 M RbCl 的 Ag-AgCl 电极作参比电极。测定 pH 时, 用饱和甘汞电极作参比电极。

## 二、结果和讨论

### (一) 电 导 率

将粒状碳铵施入土表下 6 厘米, 经过不同时间, 测定粒肥附近不同距离的电导率。由图 3 可见, 粒肥施入土中以后, 逐渐释放、扩散, 一般在 3—4 天后粒肥周围土壤中的  $\text{NH}_4^+$  浓度最大, 然后很快降低。但直到 16 天时, 粒肥附近仍然存在着一个很小的  $\text{NH}_4^+$  浓度梯度。

如果以与粒肥的距离对其相应的电导率作图, 则由图 4 可见,  $\text{NH}_4^+$  的扩散距离虽然可达 8—9 厘米左右, 但在 4 厘米以内  $\text{NH}_4^+$  的浓度最大, 再远浓度就已很小。这或许是因为, 在一般情况下,  $\text{NH}_4^+$  应呈球形扩散, 其扩散体积与距离的三次方成正比, 因此, 随着距离的增大,  $\text{NH}_4^+$  浓度将迅速降低。如果考虑到土壤吸附等因素的影响, 可以预料,  $\text{NH}_4^+$  的浓度将更为降低。

为了观察粒状碳铵用 5% 铵镁磷肥包膜对其释放的影响, 我们在室内模拟试验中, 用微电导法分别测定两种粒肥的扩散

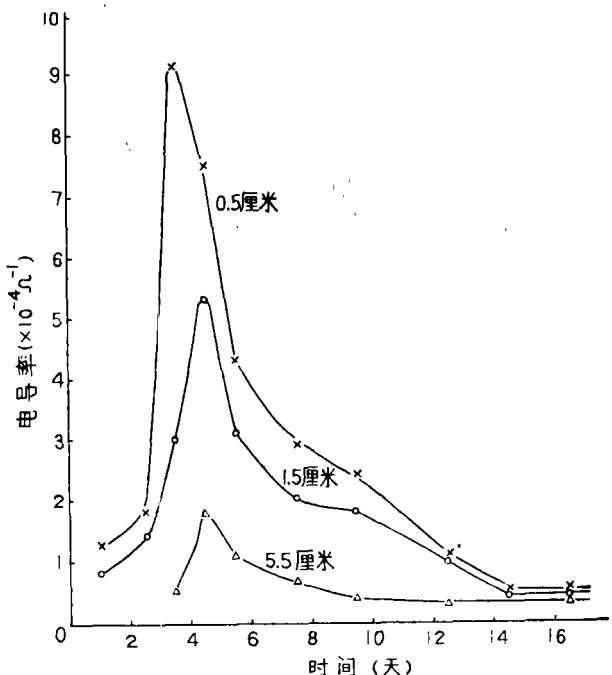


图 3 不同时间粒肥附近电导率的变化  
(已减去“空白”土壤的电导率)

情况(图5)。由图5可见,粒状碳铵施入土中以后释放较快,附近土壤中  $\text{NH}_4^+$  的浓度很快降低,而包膜粒肥的释放速度慢得多,三天以后,附近土壤中的  $\text{NH}_4^+$  浓度达到峰值,然后逐渐降低,但即使到17天时,包膜粒肥附近  $\text{NH}_4^+$  的浓度仍比一般粒肥附近大得多。这

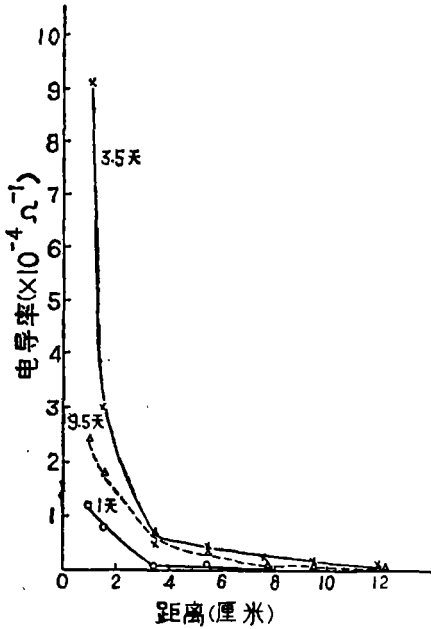


图4 粒肥附近不同距离处的电导率

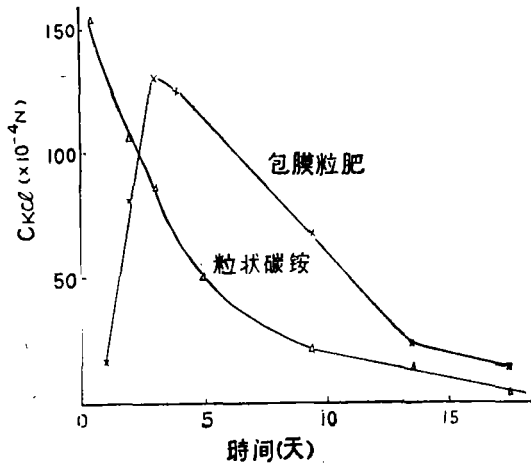


图5 两种粒肥的释放扩散情况的比较  
(图中  $C_{KCl}$  为电导相当于 KCl 的浓度)

表明,粒肥经过包膜处理以后,碳铵的释放更为缓慢。

将粒肥施入土表以下7厘米,经过不同时间,测定粒肥附近1厘米处不同深度的电导率(图6),发现  $\text{NH}_4^+$  浓度的峰值都出现在粒肥以下。这表明,  $\text{NH}_4^+$  向下扩散的速度略大于向上者。可以认为这是由于水稻田中的渗漏水引起的。

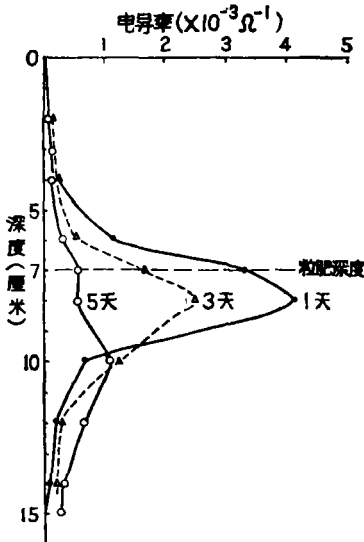


图6 粒状碳铵的纵向扩散  
(图中电导率数值已减去“空白”土壤值)

### (二) $\text{NH}_4^+$ 的浓度

表1为经过不同时间,粒肥附近不同距离处  $\text{NH}_4^+$  浓度的变化情况,表明用微铵玻璃电极测得的结果与微电导法基本一致。

### (三) pH

粒状碳铵附近土壤 pH 的变化情况如图7所示。可见,在施入土中的最初三天内,随着距离的增大, pH 由高降到一个最低值,然后逐渐升高,达到“空白”土壤(即  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  未扩散到的)的 pH 值,并保持不变。时间愈长,不同距离土壤 pH 的差异愈大,但到八天时, pH 的变化曲线趋于平缓。图中各次测定的“空白”土壤 pH 可相差 0.06 单位,是由于甘汞电极的液接电位的不同所致。

表 1 粒肥附近  $\text{NH}_4^+$  浓度的变化 ( $\times 10^{-3}N$ )

时 间 (天)	距 离 (厘米)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.5	22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0	—	—	—
1	29	2.3	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	—	—
3	33	12	1.5	1.3	1.1	1.1	1.0	0.9	1.2	1.1	1.1
5	36	23	4.2	2.0	1.7	1.5	1.3	1.2	1.2	1.1	1.1
7	23	15	1.0	3.5	1.3	1.2	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0
11	12	8.8	5.6	2.5	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0
18	5.1	4.6	3.1	2.9	1.1	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0

碳酸氢铵溶液的 pH 约为 8.5。由图 7 可见,在大多数情况下,碳铵均使土壤的 pH 降低,仅在 2.5 天时,距碳铵较近处的 pH 比“空白”土壤为高。为了弄清这种变化的原因,我们向一定量的水稻土中,逐次加入碳酸氢铵,并测定其 pH。结果发现,当加入少量碳酸氢铵时,土壤 pH 降低。但当碳酸氢铵量高到一定程度时, pH 逐渐升高,并有可能超过“空白”土壤的 pH(图 8)。看来,碳铵对土壤 pH 的影响是由于两方面的原因。碳铵本身的水

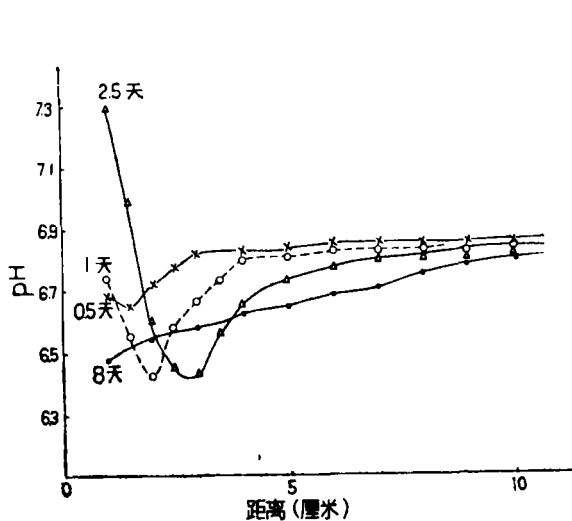


图 7 粒状碳铵附近土壤 pH 的变化

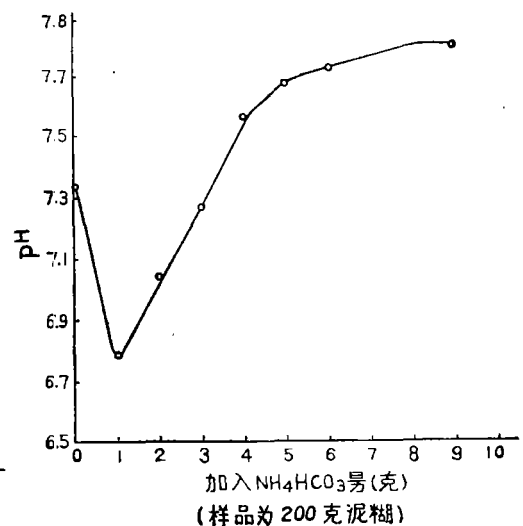


图 8 碳酸氢铵对土壤 pH 的影响

解使土壤 pH 升高(pH8.5 以上的土壤除外),但铵离子却使土壤 pH 降低。碳铵对土壤 pH 的净影响决定于两种作用的相对大小,即决定于碳铵的浓度。无论其机理如何,从实用的角度看,可以用 pH 作为碳铵在土壤中扩散情况的一个指标。

### 三、小 结

综上所述,微电导法、微铵和微 pH 玻璃电极法都可用来研究粒状碳铵在水稻土中的释放和铵的扩散情况。它们各有优缺点。微电导电极制作简便,坚固耐用,但电导测定受土壤中其他离子的影响。微铵玻璃电极可以直接指示土壤中  $\text{NH}_4^+$  的浓度,干扰离子少,

缺点是电极电阻高,强度不够,容易损坏。微 pH 电极的选择性最强,基本上不受其它离子的干扰,但它除了具有一般微玻璃电极的缺点以外,还因为碳铵对土壤 pH 的影响因素较为复杂,使测定结果不能直接反映  $\text{NH}_4^+$  浓度的高低。

从本工作所得的初步材料看,碳铵粒肥在水稻土中的影响范围主要为 4 厘米,影响时间约为 15 天。

### 参 考 文 献

- 于天仁等编著, 1976: 土壤的电化学性质及其研究法。465—480 页, 科学出版社。  
 Eisenman, G. (ed.), 1967: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations. 51—100, Marcel Dekker, New York.  
 Reilley, C. N. (ed.), 1965: Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation. Vol 4, 213—370, Wiley, New York.

## APPLICATION OF MICRO-ELECTRODES FOR THE STUDY OF RELEASE OF GRANULATED AMMONIUM BICARBONATE IN PADDY SOILS

Chi Kuo-liang and Wang Ching-hua  
 (Nanking Institute of Soil Science, Academia Sinica)

### Summary

Electrochemical methods with micro-electrodes were used for studying the release and subsequent diffusion of granulated fertilizer in paddy soils. The measurements included electrical conductance, concentration of ammonium ions and pH of the soil. The sensitive part of the constructed micro-electrodes was of the order of 1 mm in diameter. Ammonium bicarbonate, a low grade and easily volatilizable nitrogen fertilizer, granulated to a diameter of about 5 mm was used for the study.

It was found that the effect of ammonium bicarbonate in the soil was confined mainly to about 4 cm around the granules, with a maximum at about 3—4 days after the application of the fertilizer. Coating with 5% of ammonium-magnesium phosphate resulted in a remarkable retardation of release. The percolating water may induce an appreciable downward movement of released ions.

In conclusion, it was considered that micro-electrodes are useful tools for monitoring the movement of ions in soils.