

土壤电化学性质的研究

II. 微电极方法在土壤研究中的应用*

刘志光 于天仁

(中国科学院土壤研究所)

土壤是一个不均匀的多相体系,土壤中的很多化学性质,随位置而异。从微观的角度看,土壤胶体颗粒周围的离子分布的不均匀性,已为大家所熟知;从较为宏观的角度看,由于通气情况不同所造成的团聚体内外部的差异,由于施肥、耕作等措施所造成的土壤性质的局部差异,以及由于植物的吸收和分泌所造成的根际土壤与外部土壤间的差异等,都在植物生长和实际农业措施上,具有重要意义。根据已有的材料^[1,2]和几年来在江西所进行的一些其他的大田测定结果,我们深深地感觉到,对于土壤性质的微域变化的研究,应该是阐明植物生长的实际土壤环境中的一个重要方面。

自从 Kubišna^[3]关于土壤的微形态方面的系统研究以后,关于土壤性质的微域变化的研究,得到了日益增加的注意。例如, Геллер 和 Сердобольский^[4]分别研究了根际土壤和土壤团聚体内的氧化还原电位情况, Seiberth^[5]研究了根际土壤的 pH 情况, Хейфец^[6]研究了植物根系分泌磷和钾的情况等。所有这些方面的研究,或者是分别取样进行测定的,或者是用普通的大电极进行测定的,因此仍然不能详细区分土壤性质的微域变化。另一方面,微电极特别是微电位电极的方法,已在生物学的研究中得到广泛的应用, Vincent^[7]还专门设计了一个多种用途的电极和测定仪。

我们设想,应用微电极来研究土壤性质的微域变化,应该是一个有希望的途径,因此根据土壤的特点和“微”电极的特点,进行了一些初步探索。

一、方 法

测定氧化还原电位和 pH 的指示电极¹⁾,是用微铂丝电极。将直径 0.3—0.5 毫米,长约 10 毫米的铂丝和一段直径相同、长约 40 毫米的杜美丝用电弧法焊接,用一段长约 1 毫米的硬质玻璃管套在适当的位置,外端露出 0.2—0.5 毫米,铂丝与玻管间的空隙部分用低分子量的环氧树脂粘牢,然后用细锉将铂丝锉尖,最后用 300 号的金钢砂磨光。杜美丝另一端接出导线。

参比电极是用微型甘汞电极,其下端所用的有机玻璃的针管状盐桥,是用手工精细加工而成,内径约 0.4 毫米,外径约 0.7 毫米,顶端是尖锐楔形,内充以含饱和氯化钾的琼脂。

测定电导用的微电极,有两种型式。一种是用两根直径 0.3 毫米、长 10 毫米的铂丝或镍丝与杜美丝焊牢,将铂丝或镍丝一端用细锉尖,然后将这两根电极套进一段直径 1.5—2

*孔繁连同志参加工作。

1) 微电极系由本所工厂苏渝生同志制作。

毫米、长约 40 毫米的硬质玻璃管中，用环氧树脂隔离粘牢，在树脂硬化以前，用一个小螺丝夹调节并固定两极间的距离。硬化后取下，接上导线。另一种是用直径约 4 毫米的有机玻璃，做成两个圆形部件，一个是长约 5 毫米的圆锥形帽，并在其顶端用细纲丝打成两孔，而后将两根已铰尖的铂或镍丝在加热下镶入，并焊以导线，再与另一个长约 45 毫米的部件螺纹旋接，并用适当的溶剂粘牢。将电极表面净化后，用低的电流密度镀铂。

测定电位的仪器是用 Doran 牌对消式 pH 计，这种 pH 计的输入阻抗在 10^{11} 以上，读数精度为 1 毫伏。电导测定一部分是用本所制作的电导仪¹⁾，频率 1,000 周，有补偿电容，可以读到第三位；一部分是用 Dr. Lange 牌电导仪，但外接 MGF2 型检流计，根据公式计算电阻或直接与一标准电阻箱相比较，精度约 1%。电导的测定系在恒温室中进行，一部分植物和土壤的测定在实验室进行，都加以温度校正。由于土壤的微域差异很大，所以每个测定都重复多次，取其平均值。

二、关于方法上的一些问题

(一)氧化还原电位：应用微电极测定土壤中的氧化还原电位时所可能碰到的主要问题，是电极的极化问题^[9]，事实上过去一些学者在土壤研究中对于较小的铂电极所反映的氧化还原电位数较大电极为低的现象，就是用极化作用来解释的。为了检查微电极的可能的极化作用，我们进行了两个比较试验，一个是应用不同 pH 的缓冲液，加入靛蓝酮饱和后测定电位；一个是应用不同氧化还原状况的土壤，测定其电位。从表 1 的材料可以看出，微电极所测出的电位数与通常使用的大电极一致，而且也符合理论值。对于土壤来说，微电极测出的数值可较大电极低 2—5 毫伏(表 2)。可见当所使用的电位计的输入阻抗在 10^{11} 欧姆以上的情况下，对于平衡作用 (Poising) 较强的体系如靛蓝酮，电极极化的影

表 1 氧化还原电位(毫伏)测定中微电极和大电极的比较(标准溶液)

电极类型	pH 值									
	3.6	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0	6.2	6.81	7.75
大 ₁ (直径 1 毫米,长 10 毫米)	241	218	207	192	181	168	159	87	52	-5
大 ₂ (直径 1 毫米,长 10 毫米)	240	217	205	193	182	168	159	88	53	-6
微 ₁ (直径 0.5 毫米,长 0.2 毫米)	239	216	206	192	180	168	158	87	51	-4
微 ₂ (直径 0.5 毫米,长 0.2 毫米)	239	216	206	192	180	168	158	88	52	-5
理论值	240	217	205	193	181	170	157	87	51	-6

表 2 氧化还原电位(毫伏)测定中微电极和大电极的比较(水稻土)

电极类型	氧化还原状况			
	弱度还原	弱度还原	中度还原	中度还原
大 ₁ (直径 1 毫米,长 10 毫米)	398	351	110	86
大 ₂ (直径 1 毫米,长 10 毫米)	402	353	113	86
微 ₁ (直径 0.5 毫米,长 0.2 毫米)	397	351	108	82
微 ₂ (直径 0.5 毫米,长 0.2 毫米)	398	351	109	84

1) 本所工厂陈湘中同志制作。

响可以不予考虑；对于平衡作用较弱的土壤体系，电极极化所造成的误差可达几个毫伏。由于在实际土壤中氧化还原电位的局部变异很大，所以这个误差应该不是一个严重问题。另外，在测定中还发现微电极插入土壤中后所需要的平衡时间较大，而且由于电极面积小，与甘汞电极之间的电阻增大，所以外界感应较大，这都是在测定时需要注意的问题。

(二) pH 值：既然在醌氢醌饱和的缓冲液中，微电极所反映的氧化还原电位值与大电极一致，则在应用醌氢醌电极法测定土壤的 pH 时，二者也应该一致。表 3 和表 4 的结果证实了这一点。但是在测定土壤的 pH 时，还有醌氢醌电极法本身的限制问题。从表 3 的结果可以看到，对于不含还原性物质的土壤，醌氢醌电极法所得到的结果与玻璃电极一致。对于含有大量还原性物质的渍水土壤，即在土壤的氧化还原电位低于约 350 毫伏时，如所预期的一样，由于此时醌和氢醌的比例发生了改变，误差可达 0.3—0.6pH，而且误差随还原条件的增强而增大，因此不能够应用。

表 3 pH 测定中醌氢醌电极和玻璃电极的比较(干土)

土 壤	玻璃电极 pH (A)	醌 氢 醌 电 极 pH					差 数 (B - A)
		铂 片 (长 8 毫米, 宽 2 毫米)	铂 丝 (直径 1 毫米, 长 10 毫米)	微 铂 ₁ (直径 0.5 毫米, 长 0.2 毫米)	微 铂 ₂ (直径 0.5 毫米, 长 0.2 毫米)	平 均 (B)	
华 51	8.09	8.12	8.12	8.12	8.12	8.12	+0.03
甘 2	6.00	6.12	6.10	6.10	6.12	6.11	+0.11
孝 1806	5.30	5.35	5.34	5.34	5.34	5.34	+0.04
海 89	5.05	5.13	5.13	5.13	5.12	5.13	+0.08
西 5	4.90	4.87	4.87	4.85	4.85	4.86	-0.04
江 59	4.89	4.91	4.89	4.89	4.89	4.90	+0.01
海 91	4.78	4.87	4.85	4.87	4.85	4.86	+0.08
西 1	4.57	4.63	4.63	4.61	4.63	4.63	+0.06
红 1	4.40	4.42	4.42	4.40	4.42	4.42	+0.02

表 4 pH 测定中醌氢醌电极和玻璃电极的比较(渍水水稻土)

土 壤	E _h (毫伏)	玻璃电极 pH (A)	醌 氢 醌 电 极 pH					差 数 (B - A)
			铂 片 (长 8 毫米, 宽 2 毫米)	铂 丝 (直径 1 毫米, 长 10 毫米)	微 铂 ₁ (直径 0.5 毫米, 长 0.2 毫米)	微 铂 ₂ (直径 0.5 毫米, 长 0.2 毫米)	平 均 (B)	
宁 3	350	7.67	7.80	7.80	7.80	7.80	7.80	+0.13
宁 2	230	7.51	7.78	7.78	7.78	7.78	7.78	+0.27
无 4	140	6.69	7.09	7.09	7.09	7.10	7.09	+0.40
甘 1	140	5.68	6.27	6.27	6.25	6.25	6.26	+0.58
常 1	120	6.67	7.22	7.22	7.21	7.22	7.22	+0.55
宁 1	80	7.31	7.86	7.86	7.87	7.87	7.87	+0.56
无 3	60	6.48	6.81	6.83	6.81	6.83	6.82	+0.34

(三) 电导：在生物学研究中所应用的微电导电极，一般都是测定液体，不仅不致发生与固体直接接触问题，而且可以封闭在玻管中，易于保护^[9,10,11]。但是在测定土壤时，只能采用滴型电极，而且必须使二个电极之间的距离不致因插入土壤而改变。由于很细的铂

絲过軟,所以我們的大部分工作,都是使用鎳絲做成的电极。

根据 Jones 和 Christian 的材料^[12], 鎳电极的极化作用,較鉑电极剧烈得多。从表 5 中用各种大小的微电极在不同浓度 KCl 溶液中所测得的电导池常数来看,对于一些較小的微电极,即使是在鍍鉑黑以后,电导池常数也随溶液电阻的降低而增大。造成这种差别的原因,至少應該部分地与电极极化有关。例如,电导池常数的差别在 KCl 浓度較高时表现得特別明显。为了验证这一点,我們应用两种頻率,测定一个微电极在不同电压时的电阻数值,并与常用的鍍鉑黑大电导电极相比較。测定时使用了較浓(0.05N)的 KCl 溶液,这样极化現象應該表现得更为明显。从图 1 的結果看,对于大电极,在一定电压范围内所测出的电阻值几乎不变。在同样的頻率(1,000 周)时,微电极测出的数值則随电源电压的增加而降低。在頻率較高(10,000 周)时所测出的电阻較低頻时为小,这应该是其极化作用較前者为輕的一个証明。由表 5 还可以看到,在电极愈小,也就是总电阻讀数愈大时,和电极間的距离愈近,也就是說极間电容愈大时,則电导池常数的差异愈大,这似乎說明,在稀溶液中,傍路电容^[13,14]也可能是一个引起誤差的原因。如 Remezow^[15]所观察到的一样,对于最小的一号微电极,在 0.01N KCl 溶液中的电容可高达 76,500 微微法。对于一个极間距离約 0.1 毫米的微电极,在不同浓度 KCl 溶液中所测得的电导池常数的差异較 1 号微电极还大得很多,以致无法使用。

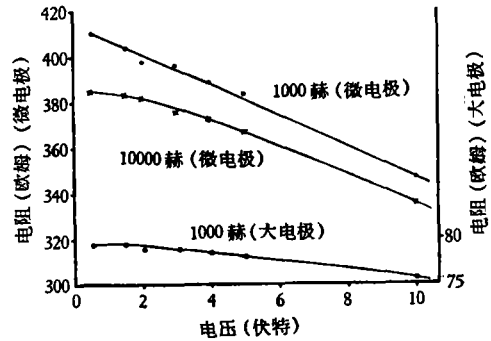


图 1 不同电源电压时的电阻值

表 5 各种微电极在不同浓度 KCl 溶液中的电导池常数

编号	电极大小(毫米)			KCl 浓度 (N)				最大差数 (%)
	直径	长	极距	0.001	0.002	0.005	0.01	
1	0.2	0.15	0.3	26.1	31.4	42.3	47.3	181
2	0.3	0.1	0.3	25.3	29.3	34.1	42.8	169
3	0.3	0.4	0.3	5.05	5.12	5.47	5.97	118
4	0.3	0.6	0.3	4.36	4.43	4.60	4.95	113
5	0.3	1.0	1.1	2.34	—	2.34	2.33	99
6	0.3	2.0	1.1	2.07	—	2.11	2.11	102

因此,为了减少这两方面的原因所造成的誤差,极間距离不能过小,而且在测定时宜使用較高的頻率和較低的电压。

在不能完全消除这方面的誤差的情况下,重要的問題是能够在不同的時間进行测定时,具有良好的重现性,以便采用标准綫的方法,加以校正。表 6 是这方面的测定結果。可以看出,在十天中所进行的七次测定,都可以得到良好的重现性,并且由于土壤中的离子浓度所表现的比电导,通常是在相当于 0.002—0.0005N KCl 的范围,这时电导池常数之間的差异已經不大,所以我們在工作中,采用了这种标准綫校正的办法。

在应用鍍鉑电极测定土壤的比电导的时候,还有一个与土壤連續磨擦所可能造成的

表6 电导池常数的重现性

测定次序	KCl 浓度 (N)			
	0.001	0.002	0.005	0.01
1	3.58	3.58	4.34	5.19
2	3.63	3.64	4.37	5.22
3	3.57	3.58	4.32	5.16
4	3.58	3.58	4.34	5.19
5	3.61	3.61	4.34	5.21
6	3.54	3.55	4.29	5.06
7	3.54	3.58	4.34	5.19
平均	3.58	3.59	4.33	5.17

电导池常数的改变的问题。从表7的测定结果看,因为极间距离很小,所以铂黑的磨损可以导致电导池常数的稍许增加。在前后三次共计与土壤磨擦60次以后,可以使常数增加2—3%。根据我们的经验,需要将铂黑镀得紧密而不必太厚,并且新镀好的电极表面往往有一较疏松的层,在使用几次以后,电导池常数即可达稳定。一般每镀铂一次所使用的时间不宜超过三个月,并且在这期间,还需要校正几次电导池常数。

表7 磨擦对于电导池常数的影响*

KCl 浓度 (N)	测土前	第一次测土后	第二次测土后	第三次测土后	增加(%)
0.001	2.10	2.13	2.16	2.17	3.3
0.005	2.14	2.15	2.17	2.19	2.3
0.01	2.21	2.21	2.21	2.24	1.4
0.001	2.26	2.27	2.32	2.29	1.4
0.005	2.29	2.30	2.33	2.31	0.9
0.01	2.34	2.36	2.41	2.39	2.1

* 用直径0.3毫米、极距1.1毫米、长各为1.0和2.0毫米的电导电极测得。每次测土20次以后,测定电导池常数,然后浸在土壤中8小时以上,再重复测定土壤。

三、在土壤研究中的应用

我们应用微电极,研究了下述几个问题,作为在土壤研究中应用途径的例子。

(一) 土块内部和外部的差异

用南京下蜀系发育的水稻土,加入不同的肥料做成直径1厘米的土块,在土壤含水量接近饱和的情况下放置11天后,测定土块表面、过渡位置(距表面约3毫米)和中心的氧化还原电位,并测定紫云英处理中的电导。从表8的结果看出,在所有的处理中,土块中心的氧化还原电位都较表面为低,过渡处的电位介于二者之间。特别当加入大量易于分解的有机质(紫云英)后,土块中心的电位可低至-34毫伏,而表面仍维持在188毫伏。显然,这是由于通气情况的不同所致。大概也是由于通气情况所引起的微生物活动的不同所致,所以表面的以比电导表示的离子浓度,也较中心位置为高(表9)。由于每次测定时需要毁掉一个土块,而各次测定中所用的土块的电导绝对数值有相当差异,所以在表中,以不同时期内土块表面和中心的电导之比,作为二个位置的离子浓度差异的指标。可以

看出,随着放置时间的增长,二者的差异也增加,到 8 天以后,表面的比电导可以较中心高约 10—20%。

表 8 土壤表面和内部的氧化还原电位(毫伏)

肥料处理		位 置			表面与中心差数
种 类	用 量	表 面	过渡(3毫米)	中心(5毫米)	
对 照		437	369	328	+109
硫 酸 铵	低	441	421	417	+24
	中	424	419	408	+16
	高	451	431	418	+33
过磷酸钙	低	332	281	280	+52
	中	330	294	274	+56
	高	259	238	240	+19
紫 云 英	低	228	204	193	+35
	中	207	124	67	+140
	高	188	68	-34	+222

表 9 土壤表面和内部比电导的相对差异(%)

紫云英加入量 (%)	起始比电导 ($\times 10^5$)	放 置 天 数				
		1	3	6	8	11
1	11.4	100	104	108	116	—
3	15.9	105	114	115	110	122
10	16.2	99	101	102	112	113

(二)土壤中的离子扩散

在培养皿中铺以一层厚约 13 毫米的土壤,在中央或边缘放置一个直径约 5—6 毫米

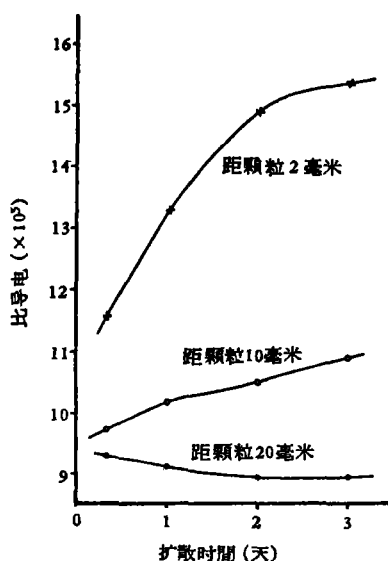


图 2 高肥力土壤颗粒的离子扩散

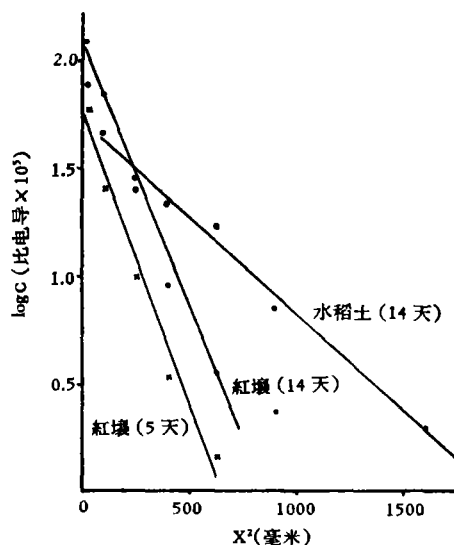


图 3 颗粒磷肥在各种土壤中的离子扩散

的过磷酸钙或肥力高的土壤做成的颗粒,维持土壤水分接近饱和并加盖以防止水分蒸发,在不同时间,测定不同位置的电导。图 2 是一个高肥力土壤颗粒中的离子在红壤中扩散的测定结果。可以看出,在所试验的 3 天时间内,距颗粒 2 毫米处的离子浓度迅速升高;在距颗粒 10 毫米处,离子浓度也稍为增高;在 20 毫米处,没有受到影响。图 3 是过磷酸钙颗粒在两种土壤中的扩散情况,绘图时已将未受离子扩散影响的较远处的土壤的电导值作为土壤的原有空白减去。可以看出,如果以离子浓度的对数和距离的平方作图,在一定的距离范围内,可以得到符合 Fick 定律的直线^[6]。值得注意的是,在红壤中,离子扩散的数量随时间而增加,而且在由这种母质所发育成的水稻土中,离子扩散的速度较大,这应该是反映出两种土壤的性质的不同。

(三)植物根系对土壤性质的影响

将各种已经增高 5—8 天的植物幼苗,移植到下蜀系母质发育的水稻土中,在温室中放置 5—7 天以后,测定距根系不同距离处的土壤的氧化还原电位、pH 值和电导。土壤预先混以 50% 的通过 60 孔的石英砂,以减低其缓冲能力。放置时对水稻为保持水分饱和,对其他植物保持最大持水量的 60% 左右。为了使根系对土壤的影响表现明显,移植时使植物根系成为直径约 5—6 毫米的一个密集根束。选用移植后 5—7 天再行测定的目的,是使稍受损伤的植物根系的活力重新恢复,并已表现出对土壤的影响,而又不致有大量的新根伸出。每个处理为三个重复,表 10、11、12 中所列的测定结果,为其平均值。

表 10 植物根系对土壤氧化还原电位的影响(毫伏)

植 物	与 根 系 距 离 (毫 米)						近根处与无根处 差数
	1	2	3	4	5	10	
小 麦	440	458	467	488	495	514	-74
大 豆	554	561	566	567	567	568	-14
荞 麦	347	344	339	331	322	320	+27
水 稻	276	264	259	241	226	221	+55
水稻(土壤未加砂)	275	267	261	259	258	—	+17

从表 10 的结果可以看出,小麦和大豆根系使土壤的氧化还原电位降低,而荞麦和水稻则使之升高。在距根系的不同距离处,电位的变化很有规律。小麦和水稻根系的这种不同表现,与过去用大电极测得的结果^[1]一致,但是在应用大电极时,不可能将距离区分得这样详细。对于未掺加石英砂的土壤,水稻根系的影响较掺砂者为小,显然,这是由于前者的缓冲能力较大所致。荞麦近根处的土壤的电位可以较 10 毫米处高出 27 毫伏,这可能是由于其 pH 较低所致,如果假定一个 pH 的变化可以使土壤氧化还原体系的电位升高 60 毫伏,则 1.12pH 的变化(见表 11)可以引起电位的 67 毫伏的变化,所以如果扣掉 pH 的影响,则荞麦根区的实际氧化还原电位,应该较 10 毫米处低 40 毫伏。这就是说,除了水稻以外,所有的旱生作物的根系分泌,都可以降低土壤的氧化还原电位。

从表 11 的结果来看,荞麦根系附近的 pH 值,较 10 毫米处低 1.12 pH。这与前人的研究结果,即荞麦根系的酸性分泌物特别多,是一致的。这也说明了,为什么荞麦具有特别强的利用难溶性磷肥的能力。小麦和大豆根系没有表现出明显的影响。水稻根系附近的 pH,较 10 毫米处低 0.20 pH。但是,由于二者的氧化还原电位不同(见表 10),因而还原性物质

表 11 植物根系对土壤 pH 值的影响

植 物	与 根 系 距 离 (毫 米)						近根处与无根处 差数
	1	2	3	4	5	10	
荞 麦	5.10	5.30	5.88	6.11	6.21	6.22	-1.12
小 麦	6.93	6.95	6.94	6.94	6.94	6.95	-0.02
大 豆	6.94	6.94	6.94	6.94	6.94	6.95	-0.01
水 稻	6.75	6.78	6.82	6.86	6.92	6.95	-0.20
水稻(土壤未加砂)	6.88	6.90	6.94	6.95	6.95	—	-0.07

的数量不同,所以这 0.20 的差异究竟主要是由于还原性物质所引起的测定误差所致还是由于实际 pH 的不同,是一个需要进一步验证的问题。

荞麦根系附近的电导(见表 12),较 10 毫米处高到 52%。这除了部分地是由于根系

表 12 植物根系对土壤电导的影响(比电导 $\times 10^5$)

植 物	与 根 系 距 离 (毫 米)						近根处与无根处 差数(%)
	1	2	3	4	5	10	
荞 麦	27.9	—	24.4	—	18.6	18.4	+52
水稻(土壤加砂)	24.5	24.6	25.0	25.5	26.3	33.5	-37
水稻(土壤未加砂)	31.1	31.5	31.7	31.8	31.9	—	-3

附近的氢离子多,而氢离子的淌度又特别大所致以外,主要地应是反映了荞麦根系向土壤中分泌出了大量的物质。也可能,根区的较低 pH,也使土壤中一些物质的溶解度有些增加。水稻根系附近的电导较 10 毫米处低 37%,这大概是由于从土壤中吸收了大量养分所致。在土壤未加石英砂时,水稻根系的影响也较小。

(四)土壤离子浓度对植物体内离子浓度的影响

我們在中国农业科学院江苏分院的水稻试验田中,根据陈永康的水稻叶色的“黑”“黄”表现取得五种连土的植株标本,分别测定根际土壤、根系和功能叶中的电导。从表 13

表 13 土壤离子浓度对水稻体内离子浓度的影响(比电导 $\times 10^5$)

田 号	水稻表现	根 际 土	根 系	功 能 叶	比 例	
					根系/根际土	功能叶/根际土
1	过 黄	26.8	8.1	12.1	0.30	0.45
2	正 常 黄	30.7	10.2	13.6	0.33	0.44
3	正 常 黑	38.4	11.1	24.2	0.29	0.63
4	过 黑	38.9	11.4	29.1	0.29	0.75
5	披 叶	39.7	12.6	30.1	0.32	0.76

的结果可以看到,随着土壤中离子浓度的增高,水稻体内离子浓度也有规律地增高,对于水稻根系,其离子浓度与根际土壤中离子浓度的比例,维持在 0.31 ± 0.02 的范围,即二者之间表现了一定的协调,而功能叶中的离子浓度,则随土壤中离子浓度的增高而增加得更剧烈,以致使二者的比例,由 0.45 逐渐增加到 0.76。

四、討論和結論

微电极的原理和大电极没有什么差别,它在测定技术上的特点,大多与“微”有关。在测定氧化还原电位和 pH 时,首要之点是选用输入阻抗较高的电位计,以尽可能减少电极极化所引起的误差。其次,隔离和绝缘,都是值得注意的问题。这些影响因素与气候的关系很大,例如在南京地区的夏季,容易出现的误差因素就较多。根据本工作的初步结果看,在适当注意测定条件时,氧化还原电位和 pH 的测定误差对于土壤研究来说不是一个严重问题。在电导方面,由于微电极的电容较大,用普通的电桥测定时,平衡点不易找准,误差较大,但是在采取标准线的方法时,只要测定条件保持固定,所得到的精密度也可以满足一般土壤研究中的要求。当然,关于这些误差来源的消除,是一个值得进一步研究的问题。

微电极应用于土壤研究时所遇到的特殊问题是,在氧化还原电位方面,对于平衡体系较弱的土壤,需要特别注意电极极化的可能性;在 pH 方面,还原性物质对于醌的还原作用,限制了氢醌电极法在渍水土壤中的应用。我们曾经试图提高醌氢醌的溶解度或缩短测定时间以消除这方面的误差,但是没有成功。考虑到铂电极在还原性土壤中同样不能够应用,而微玻璃电极直接测定土壤时需要一些在目前技术水平下一般实验室还难于达到的条件,所以渍水土壤中的 pH 的微域测定,还是一个没有解决的问题。在电导方面,由于土壤颗粒与电极的磨擦可以导致电导池常数的稍许改变,所以需要经常用标准 KCl 溶液,校正电导池常数。

从本工作中所得到的一些初步材料看,土壤性质的不均一性及其在植物生长上的意义,是一个很重要的问题。一般的化学方法,只能够得到关于土壤性质的平均数值,但在一个不均一的土壤体系内,这些性质的微域变化,应该更能代表植物生长的实际土壤环境。当然,所谓“微”的程度也是无止境的,本工作仅是这方面的一个初步尝试。我们认为,关于土壤的微观电化学性质的进一步深入研究,应该能够阐明很多具有实际和理论意义的土壤学问题。

五、摘要

为了研究土壤电化学性质的微域变化,应用微电极,测定了氧化还原电位、pH 和电导。结果表明,在含氧化还原体系的标准液中,测得的电位值与理论值相符,在土壤中,数值可较大电极低 2—5 毫伏。在应用微氢醌电极法测定土壤的 pH 时,对于土所得的结果与玻璃电极数值一致;对于还原性土壤,不能够应用。

在应用微电极测定电导时,对于长 1 毫米,极间距离 1.1 毫米的电极,在不同浓度溶液中可得一致的电导池常数,对于更小的电极,电导池常数随溶液电阻的减小而增大。在土壤中长期磨擦时,可导致电导池常数的稍许增加。应用了标准线的方法校正了这些误差。

土块表面的氧化还原电位,较其内部为高。表面的电导也可以较内部高 10—20%。

颗粒磷肥在土壤中的离子扩散,在一定距离范围内符合 $\log C = \log A - kx^2$ 的 Fick 扩散定律。

荞麦使根际土壤的 pH 降低,电导升高,氧化还原电位升高;水稻使根际土壤的电位

升高, pH 降低, 电导降低; 小麦和大豆使根际土壤的电位降低。
水稻根系的电导, 与土壤中者保持一基本固定的比例。

参 考 文 献

- [1] 于天仁、李松华: 1957. 水稻土中氧化还原过程的研究 (II) 土壤与植物的相互影响. 土壤学报, 第5卷第2期。
- [2] 于天仁、何羣、蔣柏藩、宣家祥、謝建昌: 1959. 土壤电化学特性的研究 (I) 水稻土的电导与其肥力的关系. 土壤学报, 第7卷第2期。
- [3] Kubišna, W. L.: 1938. *Micropedology*. Ames, Collegiate Press.
- [4] Сердобольский, И. П.: 1953. Динамика окислительно-восстановительных условий в черноземных почвах Каменной степи. Вопросы Травопольной Системы Земледелия. Том. 2, 438—457.
- [5] Seiberth, W.: 1956. Die Bestimmung der Bodenreaktion im Wurzelbereich der Pflanzen mit der Glaselektrode. Z. Pflanzenernähr. Dung. Bodenk. 74, 193—202.
- [6] Хейфец, Д. М.: 1960. Распределение фосфора и калия в почве ризосферы и вне ее. Труды Почв. Инст. Том. 55, 165—191.
- [7] Vincent, L. C.: 1959. Dispositif à micro-cellule de mesures combinées du pH, du rH_2 et de la resistivité. Proc. 9th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. Kinetics, 232—234.
- [8] Cater, D. B. and Silver, I. A.: 1961. Microelectrodes and electrodes used in biology. Reference Electrode, Theory and Practice. Ed. by D. J. G. Ives and G. J. Janz, Academic Press, pp. 464—523.
- [9] White, H. L.: 1933. A micro conductance cell. J. Biol. Chem., 99, 445—449.
- [10] Walker, P. A.: 1938. A micro-method for measuring specific conductance. Science, 88, 63—64.
- [11] Stock, J. T.: 1948. The microchemical aspects of electrolytic conductivity. Analyst, 73, 600—604.
- [12] Jones, G. and Christian, S. M.: 1935. The measurement of the conductance of electrolytes. VI. Galvanic polarization by alternating current. J. Amer. Chem. Soc., 57, 272—280.
- [13] Shedlovsky, T.: 1932. The electrolytic conductivity of some uni-univalent electrolytes in water at 25°. J. Amer. Chem. Soc., 54, 1411—1428.
- [14] Jones, G. and Bollinger, G. M.: 1931. The measurement of the conductance of electrolytes. III. The design of cells. J. Amer. Chem. Soc., 53, 411—451.
- [15] Remezow, I. 1929. Eine Mikrovorrichtung für Leitfähigkeitsmessungen der kleinsten Flüssigkeitsvolumina. Biochem. Z. 207, 66—79.
- [16] Чернов, В. А. и Грядчина, В. В. 1939 Диффузия смеси анионов в почве. Проблемы Сов. Почвоведения, 8, 35—48.

STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS

II. APPLICATION OF THE MICROELECTRODES IN THE STUDY OF SOILS

LIU CHIH-KUANG AND YU TIEN-JEN
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

(SUMMARY)

For the study of the micro-regional properties of soils, microelectrodes are useful for the measurements of redox potential, pH value and electric conductance. When the buffered solutions were saturated with quinhydrone, the values of theoretical potentials can be obtained by the micro pt electrode with a diameter of 0.5 mm and length of 0.2 mm. If redox potentials of soils are ranged from 80 to 450 mv, 2—5 mv lower than the ordinary large electrode were found as measured by the microelectrode. For the measurement of pH value of air-dried soils, the difference between the micro quinhydrone electrode and the glass electrode was insignificant. In water-logged soils with a redox potential below 350 mv, however, the experimental error may be 0.3—0.6 pH unit.

In the measurement of electric conductance with microelectrodes, the apparent cell constants increased with increasing concentration of KCl solution even after platinization of the electrodes, if the length of the Pt or Ni wire in the cells is less than 1 mm and the distance between these two wires less than 1 mm. In the experiments, the reproducibility of the measured apparent cell constants at different intervals was favorable and calibration curve can be used for correction.

The results of application of the microelectrodes are summarized as follows:

(1) For soil clods containing large amount of easily decomposable organic matter, the redox potential in the central part of the soil clod may be 220 mv lower than the surface. The electric conductance at the surface was 10—20% higher than the central part.

(2) In two different soils studied, the ionic diffusion of granulated superphosphate within a certain distance corresponds to the Fick's $\log C = \log A - Kx^2$ relation.

(3) The root system of buckwheat decreased the pH value of soils in the rhizosphere from 6.22 to 5.10 and increased the specific conductance by about 52 per cent as compared with the bulk soil. The specific conductance of soils in the rhizosphere of rice was 37 per cent lower than the bulk. The root of all the tested plants excluding rice lowered the redox potential in the soils of rhizosphere.

(4) For rice plant collected from five plots of different levels of soil fertility, the ratio of electric conductance between the soil and the rice roots was found to be constant, as 0.31 ± 0.02 in average. The electric conductance in the functional leaves also increased with the increase of conductance of the soil.