

测定土壤 K^+ 的扩散系数的阳离子 交换膜法的初步研究

陈 际 型

(中国科学院南京土壤研究所)

PRELIMINARY STUDY ON ION-EXCHANGE RESIN MEMBRANE METHOD USED FOR MEASUREMENT OF K^+ DIFFUSION COEFFICIENT IN SOILS

Chen Jixing

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

某些作物所摄取的钾, 约有 90% 是通过扩散作用移向植物根表后而吸收的^[3], 因此测定土壤中 K^+ 的扩散系数, 对了解 K^+ 向根运移的速率就具有实际意义。对扩散系数的测定国内常用的是同位素冰冻切片法和同位素针筒法^[1,2], 此二法需应用同位素, 难于推广。国外早期提出的离子交换树脂膜法^[4-6], 曾用以测定了土壤中各种营养离子的扩散系数, 近年又应用于田间钻孔土壤的测定^[7,8], 但均未介绍具体测定方法。我们根据斐克第二扩散定律, 对 K^+ 扩散系数的计算公式进行了推导并拟定了一个测定方法, 现将初步结果报道如下。

一、方法原理

根据斐克第二扩散定律:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

在边值条件为: $t = 0 \quad x \geq 0 \quad C = C_0; \quad t > 0 \quad x = 0 \quad C = 0$

求解(1)式, 得:
$$C = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \tag{2}$$

(2)式对 x 求导:
$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{-C_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

在 $x = 0$ 时,
$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-C_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

二边同乘 $-D$ 得(3)式:
$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \tag{3}$$

(3)式对 t 求积分:
$$q = A \int_0^t J dt = AC_0 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} = A2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

$$M_t = q/A = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

于是 $D = \frac{M_t^2 \cdot \pi}{4C_0^2 \cdot t}$ (4)

式中 A 为扩散池的横截面; q 为在时间 t 内进入离子交换膜中已扩散物质的总量; M_t 为在时间 t 内进入单位面积离子交换膜中已扩散物质的总量; C_0 为可扩散物质在土壤中均一的初始浓度。

由(4)式可见,只要测得经一定时间后吸附于膜上 K^+ 的总量,并知道可扩散离子的初始浓度(通常以 $1N NH_4OAc$ 提取的 K^+ 来估量),就可由(4)式求得 K^+ 的扩散系数。

二、实验部分

(一) 试验材料

1. 供试土壤 10 种供试土壤的不同粘粒和速效钾含量列于表 1。

2. 阳离子交换树脂膜 采用国产树脂膜,其代换量(每克干膜)为 2.48 毫克当量。处理前先用 95% 酒精将膜表面的油脂洗净,用蒸馏水泡胀后,用 $2N HCl$ 反复处理使成氢型(检查无钾、钠),再用蒸馏水洗至无 Cl^- 反应。

表 1 供试土壤的某些性质

土号	采集地点	土壤母质	速效钾 (K^+ , mg/100 克土)	粘粒含量 ($< 2\mu$) (%)
1	广西来宾	石灰岩风化物	3.65	—
2	江西进贤	第四纪红色粘土	3.24	18.1
3	江西余江	第三纪红砂岩风化物	3.24	17.6
4	浙江金华	第四纪红色粘土	7.90	37.4
5	江西丰城	赣江冲积物	6.10	27.2
6	广东中山	珠江冲积物	11.50	51.5
7	江苏无锡	黄土状湖积物	6.20	24.9
8	江苏无锡	黄土状湖积物	10.90	23.0
9	江苏常熟	黄土状湖积物	13.30	26.4
10	浙江衢县	第四纪红色粘土	4.65	—
11	江苏东海	古代洪积物	4.32	13.0

将处理好的膜,在平板玻璃下压平,使用前再湿润至与扩散池中的土壤含水量相同。因干膜浸水后膨胀会导致膜向四周翘起,故在湿润时最好用两块厚玻璃板把膜片夹住,平放于蒸馏水中,并以浸水后的湿膜面积作为计算标准。若以干膜面积为准,则宜比扩散池直径小 1—2 毫米,使浸水后的膜面积与扩散池相同。

3. 扩散池的制作 可用铝材或有机玻璃棒材制成一定大小的立方体或圆柱体,也可采用聚氯乙烯管锯成 1 厘米高的圆环。在圆环一端用四氢呋喃胶上一块相同面积的有机玻璃圆片,构成一定体积的扩散池。

(二) 操作步骤

将待测土壤按一定容重(1.3 或 1.4)装入有底的扩散池中,然后缓慢注入一定量水,使达到所需的含水量(一般水稻土和旱地分别在 30 毫巴和 300 毫巴的水分下进行扩散为宜)。将扩散池放入预先装有水的干燥器中,密封在 $25^\circ \pm 1^\circ C$ 的保温箱中平衡 1—2 天后取出,用薄刀将土面刮平,用相同水份含量的离子交换树脂膜紧贴于平滑的土壤表面,用一块相同面积的有机玻璃圆片覆盖在膜上。然后用塑

料胶带纸封住扩散池的四周,放入盛有水的干燥器中,密封,置于 $25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的保温箱中进行扩散。

经 24 小时扩散后,取出膜片,用蒸馏水冲洗掉粘附其上的土粒,放在 100 毫升塑料瓶中,用 0.2N HCl 浸提数次,每次 10—15 毫升振荡半小时,提取液收集在 50 或 100 毫升容量瓶中,定容后用火焰光度计测定其含 K^+ 量。

三、结果和讨论

(一) 膜的交换性阳离子对 D 值的影响

表 2 不同性质膜对 D 值的影响

土号	扩散系数 ($D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{秒}$)	
	钙质膜	氢质膜
1	0.058	2.51
7	0.032	1.53
8	0.052	2.37
9	0.063	2.12

由表 2 可见,用两价阳离子膜测得的 D 值较 H^+ 质膜低得多,这可能与膜的吸附性离子交换能力的大小有关。 H^+ 质膜吸附容量较大,所吸附的 K^+ 离子能占树脂膜代换量的 1/10 左右,所以一般选用 H^+ 质膜作为扩散离子的“阱”。

(二) 扩散时间的影响

表 3 扩散时间对 D 值的影响

土号	扩散系数 ($D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{秒}$)	
	24 小时	48 小时
1	2.51	4.13
4	2.60	3.50
5	4.47	4.81
6	1.87	1.71
7	1.53	1.12
8	2.23	5.56
9	2.12	5.05

扩散时间对 D 值的影响随土壤而异。有的土壤随扩散时间的增长, D 值也随之增加,但也有一些土壤的 D 值无多大变化(见表 3),从理论上讲合适的扩散时间应该选择 M_i/\sqrt{t} 为常数时的时间,但为操作方便起见,我们选用 24 小时作为扩散试验的时间。

(三) 不同土壤水分含量对 D 值的影响

由表 4 可见,随粘粒含量增加,含水量对 D 值的影响较小。

(四) 测定的再现性与稳定性

土壤扩散系数测定方法,不仅要考虑其操作的简便,也要考虑其再现性和稳定性。从

表 4 不同土壤含水量对 D 值影响

土号	粘粒含量 ($<2\mu$) (%)	扩散系数 ($D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{秒}$)	
		300 毫巴	30 毫巴
11	13.0	0.41	2.70
3	17.6	1.55	5.50
8	23.0	2.00	2.36

表 5 D 值的再现性

土号	重复次数	$D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{秒}$					平均值	变异系数 (%)
		1	2	3	4	5		
1		2.67	2.27	2.67	2.67	2.27	2.51	8
2		2.70	2.42	2.70	2.70	2.42	2.59	5.9
4		2.54	2.54	2.70	2.54	2.70	2.60	3.4
8		2.40	2.50	2.26	2.26	—	2.36	4.2

表 6 不同时间测定 D 值的稳定性

土号	$D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{秒}$		
	1981 年 11 月	1982 年 2 月	1982 年 5 月
8	2.45	2.31	2.37
9	2.50	3.18	2.12

表 5 和 6 可见本法测定的再现性良好 (变异系数 $< 8\%$), 稳定性则与同位素法相类似。

(五) 计算值和实测值的比较

为了进一步确立本法的可靠性, 与 D_k 的理论计算值进行了比较。采用 Nye 的公式^[9]来计算 D_k 值。

$$D_k = D_l \cdot \theta f_i \cdot \frac{1}{b} = 2 \times 10^{-3} \times \theta \times f_i \times \frac{1}{b}$$

式中 f_i (阻抗因子), 系采用阴离子交换树脂膜在 Br-NO_3 体系中实测得到^[7]。

b (缓冲容量), 用吸附等温线法测得。

表 7 D 值实测值与计算值的比较

土号	$D \times 10^7 \text{cm}^2/\text{秒}$	
	实测值	计算值
1	2.51	2.40
2	2.59	2.03
4	2.60	2.35
5	4.47	3.46
8	2.37	2.15
9	2.13	2.19

由表7可见, D_k 实测值与理论值是相符合的 ($F < F_{0.05}$), 说明本法的测定精度是良好的。

(六) 水分含量与紧实度等的控制问题

扩散系数是在一定含水量条件下测定的, 用什么指标来控制不同土壤的水份含量, 十分重要。我们认为, 宜采用水分张力来控制土壤水分含量。旱地和水田土壤可分别在300和30毫巴下进行测定。为避免水溶性 K^+ 的损失, 应先测定不同毫巴时的土壤水分含量, 然后用滴定管(或称重法)将所需数量的水加入扩散池中, 并在盛有水的干燥器中密封平衡1—2天。

另一个有待明确的问题是控制土壤容重还是紧实度一致? 由于土壤的比重不同, 相同重量的土壤装入相同体积的扩散池中, 有的不加压力就松松装满, 有的压得紧紧还满出扩散池, 因而不同土壤的孔隙就不同, 影响了 K^+ 的扩散速度。故我们采用控制土壤紧实度一致。在一重物相同敲击下, 使土壤装得刚好平扩散池, 这样各种土壤容重虽稍有不同, 但紧实度较接近, 对测定有利。

此外, 膜与土壤表面之间接触状况也应控制, 因接触状况对离子向膜的扩散通量也有影响, 在土壤饱和含水量情况下测定时影响更大。由于膜有疏水性质, 在膜和土壤表面之间往往有一薄层水膜, 因此只要有微小的压力就会引起土壤紧缩和溶液质流。这是本法的主要误差来源, 为避免膜压土壤, 在往扩散池中装入干土时, 应使土面离扩散池上端有1毫米距离使加水后土体膨胀恰好与扩散池表面平整, 这样贴膜后就不会有水流溢出。为使土壤与膜紧密接触而没有空隙, 要求土壤表面较为平滑。可以用薄刀片轻轻刮抹土壤表面至没有麻点为止。另外, 土壤表面的平滑程度与土壤颗粒的大小有关, 对于砂质土壤, 最好采用过40孔筛。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等编著, 1976: 土壤电化学性质及其研究法, 第八章土壤中的离子扩散。科学出版社。
- [2] 凌云霄, 1980: 土壤中磷酸离子扩散的研究。土壤学进展, 第4期, 1—8页。
- [3] Mengel, K. et al., 1980: Potassium in crop production. *Advances in Agronomy*, 33: 59—103.
- [4] Valdyanathan, L. A. et al., 1966: An exchange resin paper method for measurement of the diffusion flux and diffusion coefficient of nutrient ions in soils. *J. Soil Sci.* 17: 175—183.
- [5] Tinker, P. B., 1969: A steady-state method for determining diffusion coefficients in soil. *J. Soil Sci.*, 20: 336—345.
- [6] Warncke, D. D. et al., 1972: Diffusion of zinc in soil: The influence of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36: 39—42.
- [7] Barraclough, P. B. et al., 1981: The determination of ionic diffusion coefficients in soils. I. Diffusion coefficients in sieved soils in relation to water and bulk density. *J. Soil Sci.*, 32: 225—236.
- [8] Barraclough, P. B. et al., 1982: II. Diffusion of bromide ions in undisturbed soil cores. *J. Soil Sci.*, 33: 13—24.
- [9] Nye, P. H., 1972: Localised movement of potassium ions in soil. In "Potassium in Soil". pp. 147—155, *Proc. 9th colloq. Inter. Potassh Inst.*