

F-HZ-DZ-TR-0026

土壤—pH 值的测定—电位法

1 范围

本方法适用于土壤 pH 值的测定。

2 原理

土壤 pH 值的测定一般采用无二氧化碳蒸馏水作浸提剂；酸性土壤由于交换性氢离子和铝离子的存在，采用氯化钾溶液作浸提剂；中性和碱性土壤，为了减少盐类差异带来的误差，采用氯化钙溶液作浸提剂。浸提剂与土壤的比例通常为 2.5：1，盐土采用 5：1，枯枝落叶层或泥炭层采用 10：1。浸提液经平衡后，用酸度计测定 pH 值。

3 试剂

3.1 标准缓冲溶液 (pH 4.01)：称取 10.21g 在 105℃ 烘过的苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)，精确至 0.01g，用水溶解后，加水稀释至 1000mL。

3.2 标准缓冲溶液 (pH 6.87)：称取 3.39g 在 105℃ 烘过的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 3.53g 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4)：精确至 0.01g，用水溶解后，加水稀释至 1000mL。

3.3 标准缓冲溶液 (pH 9.18)：称取 3.80g 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，精确至 0.01g，用无二氧化碳水溶解后，加水稀释至 1000mL。此溶液的 pH 易于变化，应注意保存。

3.4 氯化钾溶液：1.0mol/L，称取 74.6g 氯化钾 (KCl)，精确至 0.1g，用 400mL 水溶解，此溶液 pH 应在 5.5~6.0 之间，然后加水稀释至 1000mL。

3.5 氯化钙溶液：0.01mol/L，称取 147.02g 氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，精确至 0.01g，用 200mL 水溶解后，加水稀释至 1000mL，即为 1.0mol/L 氯化钙溶液。吸取 10mL 1.0mol/L 氯化钙溶液置于 500mL 烧杯中，加入 400mL 水，搅匀后用少量氢氧化钙或盐酸调节 pH 为 6 左右，再加水稀释至 1000mL，即为 0.01mol/L 氯化钙溶液。

4 仪器

4.1 酸度计。

4.2 玻璃电极。

4.3 饱和甘汞电极。

注 1：玻璃电极注意事项：(1) 干放的电极使用前在 0.1mol/L 盐酸溶液或水中浸泡 12h 以上，使之活化。(2) 电极球泡部分极易破损，使用时必须谨慎，最好加用套管保护。(3) 电极使用时应先轻轻震动电极，使其内部溶液流入球泡部分，防止气泡的存在。(4) 电极不用时可保存在水中，长期不用可放在纸盒内干放。(5) 电极表面不能沾有油污，忌用浓硫酸或铬酸洗液洗涤电极表面。不宜在强碱或含氟介质或粘土等胶体体系中停放过久，以免损坏电极或引起电极反应迟钝。

注 2：饱和甘汞电极注意事项：(1) 电极应随时由电极侧口补充饱和氯化钾的内溶液和氯化钾固体。不用时可存放在饱和氯化钾溶液或前端用橡皮套套紧干放。(2) 使用时要将电极侧口的小橡皮塞拔下，让氯化钾溶液维持一定的流速。(3) 不要长时间浸在待测溶液中，以防流出的氯化钾污染待测溶液。(4) 不要直接接触能侵蚀汞和甘汞的溶液，如浓度大的硫化物溶液。此时应改用双液接的盐桥，在外套管内灌注氯化钾溶液。也可用琼脂盐桥，制备方法：称取 3g 优等琼脂和 10g 氯化钾 (KCl) 置于 150mL 烧杯中，加入 100mL 水，在水浴上加热溶解，再用滴管将琼脂溶液灌注于直径约为 4mm 的 U 形管中，中间要无气泡，两端要灌满，然后浸泡在 1mol/L 氯化钾溶液中。

5 操作步骤

5.1 待测溶液的制备：称取通过 2mm 筛孔的风干土样 10.00g (精确至 0.01g) 置于 50mL 高型烧杯中，加入 25mL 无二氧化碳水或 25mL 1.0mol/L 氯化钾溶液 (酸性土壤) 或 25mL 0.01mol/L 氯化钙溶液 (中性或碱性土壤)。枯枝落叶层或泥炭层土壤称取 5.00g 试样 (精确至 0.01g)，加入 50mL 水或 50mL 1.0mol/L 氯化钾溶液 (酸性土壤) 或 50mL 0.01mol/L 氯化

钙溶液（中性或碱性土壤）。用玻璃棒剧烈搅动或磁力搅拌器搅动 1min~2min，静置 30min，此时应避免空气中氨或挥发性酸等的影响。

5.2 仪器校正：将玻璃电极和饱和甘汞电极插入与土壤浸提液 pH 值接近的标准缓冲溶液中，使标准缓冲溶液 pH 值与酸度计标度上的 pH 值相一致。然后移出电极，用水冲洗，再用滤纸吸干后插入另一 pH 值相近的标准缓冲溶液中，调节检查酸度计的读数。最后移出电极，用水冲洗，滤纸吸干后待用。

5.3 测定：将玻璃电极的球泡浸入待测土样的下部悬浮液中，并轻轻摇动，然后将饱和甘汞电极插入上部清液中，待酸度计读数稳定后，记录待测液的 pH 值。每个试样测完后，立即用水冲洗电极，并用滤纸吸干后再测定其它试样。精确测定时，每测定 5~6 个试样后，需要将饱和甘汞电极的顶端，在饱和氯化钾溶液中浸泡一下，以保持顶端部分为氯化钾溶液所饱和，然后用标准缓冲溶液重新校正仪器。

注 1：土壤试样不宜磨得过细，以通过 2mm 筛孔为宜。试样应保存在磨口瓶中，防止空气中氨和其它挥发性气体的影响。

注 2：加水或氯化钾、氯化钙后的平衡时间对 pH 值的测定有影响，且随土壤类型而异。平衡快者，1min 即达平衡；慢者可长达 1h。一般平衡 30min 是合适的。

注 3：玻璃电极插入土壤悬浮液后应轻微摇动，以除去玻璃表面的水膜，加速平衡，这对缓冲性弱和 pH 值较高的土壤尤为重要。

注 4：饱和甘汞电极要插在上部清液中，以减少由于土壤悬浮液影响液接电位而造成的误差。

6 结果计算

酸度计可直接读出 pH 值，不需要换算。

7 允许差

样品进行两份平行测定，取其算术平均值，取一位小数。两份平行测定结果允许差为 0.1 pH。如采用精密酸度计，允许差为 0.02pH。

8 参考文献

- [1] LY/T1239-1999. 森林土壤 pH 值的测定.
- [2] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社. 1996, 24.
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社. 1999, 12.