

土壤 pH 值的测定国际国内方法差异研究

李强, 文唤成, 胡彩荣

(宿迁市环境监测中心站, 江苏宿迁 223800)

摘要: 将国际标准化组织于 2005 年 2 月 15 日发布的《土壤质量—pH 的测定》(ISO 10390:2005) 的国际标准方法与国内使用的土壤 pH 测定方法做对比, 研究了不同方法土壤样品制备、悬浊液制备、电极选择、温度和振荡时间等测定条件控制以及测试报告编写几个方面的差异, 为分析方法改进作参考。

关键词: ISO 10390:2005; 土壤质量; pH; 方法差异

中图分类号: S153.4

国际标准化组织于 2005 年 2 月 15 日发布了《土壤质量—pH 的测定》(ISO 10390:2005) 的国际标准, 标准规定使用仪器法, 用玻璃电极在体积比为 1:5 的土壤和水的悬浊液中, 对 pH 进行常规检测(测 H₂O 中 pH)。也可以用 1 mol/L 的 KCl 溶液(测 KCl 中 pH) 或 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液(测 CaCl₂ 中 pH), 该国际标准适用于所有类型的风干土壤样品测定^[1]。目前, 国内对土壤 pH 值测定和主要标准依据是国家林业局发布的《森林土壤 pH 值的测定》(LY/T1239-1999)、中国环境监测总站编著的《土壤元素的近代分析方法》和国家环境保护总局编写的《土壤环境监测技术规范》(HJ/T66-2004)^[2-3]。国内方法也是采用玻璃电极测定土壤悬浊液中的 pH 值^[4-7], 但与国际标准化方法相比存在较大差异, 特别是在方法细节上差异较多^[8], 需要对可能影响检测结果的主要差异进行研究。

1 土壤样品制备

1.1 方法差异

国际标准规定参照 ISO 11464 的规定处理土壤, 使用风干土壤样品, 也可将土壤样品进行不高于 40℃ 的干燥处理, 土壤应过 2 mm 筛处理。在国家环境保护总局《土壤环境监测技术规范》(HJ/T66-2004) 中规定使用风干土壤样品, 并过 0.25 mm (60 目) 尼龙筛^[3]。

1.2 结果差异

土壤样品如果采用干燥处理过程, 可能会影响某些特性土壤的 pH 值, 如含有硫化物的土壤样品, 干燥过程会显著降低其 pH 值。因此在测定未知特性的土壤样品时, 不推荐使用干燥方法处理样品, 也就是说, 只有在确认干燥处理不会影响测定值的前提下才可以

使用干燥方法, 以缩短实验时间。

对于某些土壤, 处理后的颗粒度不同会对测定值有明显影响, 因此在做土壤 pH 值比较时, 应该考虑在样品颗粒度一致性的情况下进行^[9]。对于硬质土壤样品, 如果颗粒度处理太细, 会增加工作量和实验时间, 在一般情况下, 土壤过 2 mm 筛处理可以满足测定 pH 值需要。

2 悬浊液制备

2.1 方法差异

国际标准的土壤悬浊液制备采用体积比。悬浊液是由 5 倍于土壤体积的以下溶液制成: ①水, ②KCl 水溶液, $c = 1 \text{ mol/L}$, ③CaCl₂ 水溶液, $c = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

《森林土壤 pH 值的测定》(LY/T1239-1999) 和《土壤元素的近代分析方法》土壤悬浊液制备采用重量比, 均采用 10 g 土壤加入 25 ml 水制作悬浊液。《森林土壤 pH 值的测定》还建议对于酸性土壤采用 1 mol/L KCl 溶液; 中性或者碱性土壤采用 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液, 含有机质高的样品采用 5 g 土壤加入 50 ml 水制作悬浊液^[1,10]。

2.2 结果差异

悬浊液中土壤样品加入量的多少直接影响到 pH 值, 因此在做土壤 pH 值比较时, 应该充分考虑土壤和溶液的比例问题, 不同比例的加入量测得的 pH 值可比性较差。

为了保证检测方法适用于所有类型的土壤样品, 国际标准采用体积对体积的混合比率, 尽量使悬浊液中土壤浓度相近。如果采用质量对体积的比率, 对于密度较低的土壤, 悬浊液中土壤浓度太高呈糊状, 需

要重新调整样品加入量才能制备悬浮溶液,这样使测得的pH值可比性下降。使用国际标准时,必须十分精确地用量匙量取待测样品体积^[1,11]。

3 电极的选择

3.1 方法差异

国际和国内方法都使用玻璃电极和参比电极,或者性能相当的复合电极进行pH测定。但国内方法标准中都没有对电极的选择作出特别说明,国际标准提出:在pH>10的情况下,应该使用在一定量程范围内的专用电极。

3.2 结果差异

普通的pH电极能够满足一般土壤的测量需要,但是对于强碱性溶液,普通的玻璃电极测量准确度下降,电极响应变慢,需要选择专用电极(强碱电极)来测量。

4 测定条件选择

4.1 方法差异

4.1.1 振荡时间 国际标准规定持续振荡悬浊液60 min ± 10 min,使用机械振荡器或者混合器,然后静置1 h以上,但不能超过3 h。国内方法规定悬浊液摇晃或搅拌1 min,静置30 min。

4.1.2 测定温度 国际标准规定pH计的校准和悬浊液pH的测定均需要在20℃ ± 2℃条件下进行。国内方法中没有明确提出测定时的温度条件要求。

4.1.3 测定时的搅拌 国际标准规定在测定时需要选择适当速度搅拌悬浊液,国内方法均是静置后直接测定,不需再搅拌。

4.2 结果差异

测量前的混合振荡以及静置时间选择,目的都是为了使悬浊液充分混合,土壤胶体中致酸致碱离子充分释放,悬浊液内部反应达到稳定和平衡,这样才能测得真实的pH值。混合时间过短会使悬浊液内部反应没有完全达到平衡。混合静置时间过长,空气中酸碱气体可能被吸收影响pH值。

温度对pH测定的影响较大,溶液中H⁺浓度和温度存在对应关系,必须确定测量时的温度,才能准确测定溶液的pH值^[6,12]。

对于混合后达到反应平衡的溶液,静置测定和边搅拌边测定的结果没有明显差异;对于特殊性质的样品,边搅拌边测定可以让显示值尽快稳定,减少判读误差。

5 测试结果报告

国内分析方法标准中均不涉及到测试结果报告要

求,这方面的要求由各行业或者单位根据相关规定执行。在国际标准中明确提出了测试结果报告要求。测试报告应该包含以下信息:

- a. 对本国际标准的引用说明。
- b. 必要的完整的被测样品信息。
- c. 用来制作悬浊液的水介质情况。是否在KCl溶液或者CaCl₂溶液中测定的pH值。
- d. pH测定结果,精确到0.1个pH单位。
- e. 在建立平衡条件时经历的异常情况。
- f. 在该国际标准中没有提及的而在操作中出现的其他操作细节,以及任何影响实验结果的因素。

6 小结

目前,我国对土壤pH值的测量没有统一的国家标准,环保和林业等行业标准与国际标准相比有较大的差异和不足之处。在实际工作中研究对比了国内方法与国际标准方法在土壤样品制备、悬浊液制备、电极选择、温度和振荡时间等测定条件控制以及测试报告编写5个方面的差异,为土壤pH值测定工作的改进提供参考。

附录:

《土壤质量—pH的测定》译文

土壤质量—pH的测定,编号ISO 10390:2005(E),第2版,2005-2-15

1 应用范围

本国际标准方法规定使用仪器法,用玻璃电极在体积比为1:5的土壤和水的悬浊液中,对pH进行常规检测(测H₂O中pH)。也可以用1 mol/L的KCl溶液(测KCl中pH)或0.01 mol/L CaCl₂溶液(测CaCl₂中pH)。

本国际标准适用于所有类型的风干土壤样品,如按照ISO 11464方法预处理的样品。

2 参考文献

下列参考文献是本文件的组成部分。对于过时的参考文献,只要被引用就生效。

ISO 1770:1981,土壤系统通用温度计。

ISO 3696:1987,分析实验室用水的规格和测试方法。

3 原理

土壤悬浊液是由5倍于土壤体积的以下溶液制成:

—水。

—KCl水溶液,c = 1 mol/L。

—CaCl₂水溶液,c = 0.01 mol/l。

用 pH 计测量悬浮溶液的 pH 值。

注意：为了保证检测方法适用于所有类型的土壤样品，要采用体积对体积的混合比，这样才能使所有类型的土壤都采用同样的方法来处理。如果采用质量对体积的比率，对于密度较低的土壤，悬浊液中土壤浓度会过大，需要改变待测样品量才能制备悬浮溶液。为了满足本标准的要求，必须十分精确地用量匙量取待测样品体积。

4 试剂

仅使用经过验证的分析纯试剂。

4.1 水，在 25℃ 时电导率不大于 0.2 mS/m，pH > 5.6（依照 ISO 3696:1987 二级标准水）。

4.2 KCl 溶液， $c = 1 \text{ mol/L}$ 。

将 74.5 g KCl 溶解在水中，并稀释到 1000 ml。

4.3 CaCl_2 溶液， $c = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

将 1.47 g 二水合氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解在水中，并稀释到 1000 ml。

4.4 缓冲溶液，校准 pH 计用。

至少使用两种以上下列缓冲溶液来校准 pH 计。也可直接购买 pH 值相同或相近的商品缓冲溶液使用。

注意：4.4.1、4.4.2 和 4.4.3 缓冲溶液在聚乙烯瓶中可稳定保存一个月。

4.4.1 缓冲溶液，20℃ 时 pH 4.00

将 10.21 g 邻苯二甲酸氢钾 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$) 溶解并稀释至 1000 ml 水 (4.1) 中。

4.4.2 缓冲溶液，20℃ 时 pH 6.88

将 3.39 g KH_2PO_4 和 3.53 g Na_2HPO_4 溶解并稀释至 1000 ml 水 (4.1) 中。

4.4.3 缓冲溶液，20℃ 时 pH 9.22

将 3.80 g 十水合硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶解并稀释至 1000 ml 水 (4.1) 中。

注意： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 长时间储藏可能会失去结晶水。

5 仪器设备

5.1 振荡或是混合设备。

5.2 pH 计，带有斜率校正和温度调节装置。

5.3 玻璃电极和参比电极，或者是性能相当的复合电极。在 pH 值 > 10 的情况下，应该使用在相应量程范围内的专用电极。

注意：在土壤系统中，由于破损或者受污染的原因可能会导致电极性能的不断退化。

5.4 测量精度接近 1℃ 的温度计或者温度探头，参考 ISO 1770:1981 的 C 型标准。

5.5 样品瓶，带有紧固的塞子且容积不小于 50 ml，由硼硅酸盐玻璃或者聚乙烯制造。

5.6 样品匙，容积准确且不小于 5 ml。

6 实验室用样品

使用小部分风干土壤样品，也可将土壤样品进行不高于 40℃ 的干燥处理，土壤应过 2 mm 筛处理，前处理的样品应该符合 ISO 11464 的规定。

注意：干燥过程可能会影响土壤的 pH 值。对一些土壤样品，特别是含有硫化物的土壤样品，干燥会显著地降低 pH 值。

7 实验过程

7.1 悬浊液的准备

7.1.1 用样品匙 (5.6) 取不少于 5 ml 有代表性的实验室样品。

7.1.2 将取好的样品放入样品瓶 (5.5) 中，加入 5 倍于样品体积的水 (4.1) 或者 KCl (4.2) 或者 CaCl_2 (4.3) 溶液。

7.1.3 使用机械振荡器或者混合器，持续摇动悬浊液 60 min ± 10 min，然后静置 1 h 以上，但不能超过 3 h。在振荡后的静置期间，应该避免空气进入样品瓶。

7.2 校准 pH 计

参照厂家的说明书调整 pH 计。在 20℃ ± 2℃ 范围内，使用缓冲溶液 (4.4)，按照厂家说明书的要求校准 pH 计。

注意：使用电极应该把握好测定条件，电极达到平衡时间应该在 30 s 之内。

7.3 pH 的测量

在 20℃ ± 2℃ 条件下，搅拌开始时在悬浊液中立即测量 pH，搅拌速度选择应该使土壤颗粒能够相对均匀地分布在悬浊液中，又不夹带空气。当 pH 值达到稳定时即可读取，记录值精确到小数点后两位。如果使用指针式 pH 计，小数点后第二位应该估读。

注意 1：在下面情况下可以认为读数是稳定的，例如测量的 pH 在 5 s 中内变化不超过 0.02 个 pH 单位。稳定的时间通常在 1 min 之内，但是也会受到以下几种因素影响：

—pH 值（在高 pH 值情况下，很难稳定）。

—玻璃电极的质量（电极在制造过程中的差异）和使用年限。

—pH 测量所处的介质（在 KCl 和 CaCl_2 介质中稳定速度比在水中快）。

—在一个样品系列中，样品之间的 pH 值差异。

—测量之前或测量时的机械混合有助于在较短的时间内实现读数稳定。

注意 2：在一些含有高浓度有机物的土壤中（如泥煤土壤等），悬浊液本身的影响是主要的；在石灰质土壤的悬浊液中，悬浊液会吸收空气中的 CO_2 ，在

这些情况下, 很难让 pH 值达到平衡。

8 重复性精密度

重复性精密度, 是描述在两个分别制备的悬浊液中 pH 测定差异的术语。可接受的重复性精密度的要求见表 1。

在多个实验室中对土壤 pH 的测定结果摘要见附件 A。

表 1 测定可接受的重复性精密度

Fig. 1 Acceptable precision in determining soil pH

pH 范围	允许误差
pH ≤ 7.00	0.15
7.00 < pH ≤ 7.50	0.20
7.50 ≤ pH ≤ 8.00	0.30
pH > 8.00	0.40

9 测试报告

测试报告应该包含以下信息:

- a. 对本国际标准的引用说明。
- b. 必要且完整的被测样品信息。
- c. 用来制作悬浊液的水介质情况: 是否在 KCl 溶液或者 CaCl₂ 溶液中测定了 pH 值。
- d. pH 测定结果, 精确到 0.1 个 pH 单位。
- e. 在建立平衡条件时经历的异常情况。
- f. 在本国际标准中没有提及的而在操作中出现的其他操作细节, 以及任何影响实验结果的因素。

参考文献:

- [1] ISO. Soil Quality—Determination of pH (ISO 10390: 2005). 2005
- [2] 国家林业局. 森林土壤 pH 值的测定 (LY/T1239-1999). 北京, 1999
- [3] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范 (HJ/T66-2004). 北京: 中国环境科学出版社, 2005
- [4] 刘京, 魏复盛. 土壤元素的近代分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 183-185
- [5] 盛建东, 杨玉玲, 陈冰, 武红旗. 土壤总盐、pH 及总碱度空间变异特征研究. 土壤, 2005, 37 (1): 69-73
- [6] 陈巍, 陈邦本, 沈其荣. 滨海盐土脱盐过程中 pH 变化及碱化问题研究. 土壤学报, 2000, 37(4): 521-528
- [7] Zhang MK, Wang MQ, Liu XM, Jiang H, Xu JM. Characterization of soil quality under vegetable production along an urban-rural gradient. *Pedosphere*, 2003, 13 (2): 173-180
- [8] Eswaran H, Kimble J. Land quality assessment and monitoring: The next challenge for soil science. *Pedosphere*, 2003, 13 (1): 1-10
- [9] 周静, 陈巍, 方明, 陈邦本. 我国中部沿海陆域与海岛土壤属性差异的研究. 土壤学报, 2003, 40 (3): 408-413
- [10] 于天仁. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988: 225-261
- [11] 刘广明, 杨劲松, 姚荣江. 影响土壤浸提液电导率的盐分化学性质要素及其强度研究. 土壤学报, 2005, 42 (2): 69-73
- [12] 杨兴伦, 李航. 三种紫色土表面电荷性质的研究. 土壤学报, 2004, 41 (4): 577-583

Difference Between International and Domestic Methods in Determining Soil pH

LI Qiang, WEN Huan-cheng, HU Cai-rong

(Suqian Environmental Monitoring Center Station, Suqian, Jiangsu 223800, China)

Abstract: The International Organization for Standardization issued an international criteria 《Soil Quality — Determination of Soil pH》(ISO 10390:2005) on Feb. 15, 2005. A comparison was conducted of the international method with the one used in the country to find out differences between the two in preparation of soil samples and soil suspensions, selection of electrodes, control of temperature and duration of shaking, compilation of test report. Findings of the study could be used as reference in improving the method for determining soil pH.

Key words: ISO 10390:2005, Soil quality, pH, Difference in method