



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

土壤 pH 值的测定 电位法

Soil-Determination of pH-Potentiometry

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果表示.....	3
9 精密度.....	3
10 质量保证和质量控制.....	4
11 注意事项.....	4
附录 A（资料性附录） 不同温度下各标准缓冲溶液的 pH 值.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤pH值的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤pH值的电位法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：环境保护部南京环境科学研究所、江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：湖南省环境监测中心站、湖南省环境监测中心站、江苏康达检测技术股份有限公司、苏力环境科技有限责任公司、江苏省地质调查研究院和上海实朴检测技术服务有限公司。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 pH值的测定 电位法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤 pH 值的电位法。
本标准适用于各种类型土壤 pH 值的测定。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

当指示电极和参比电极（或 pH 复合电极）浸入土壤悬浊液时，构成一原电池，在一定的温度下，其电动势与悬浊液的 pH 值有关，通过测定原电池的电动势即可得到土壤的 pH 值。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

4.1 实验用水：去除二氧化碳的新制备的蒸馏水或通过纯水设备制备的水。

将水注入烧瓶中（水量不超过烧瓶体积的 2/3），煮沸 10 min，放置冷却，用装有碱石灰干燥管的橡皮塞密封瓶口。如制备 10 L~20 L 较大体积的不含二氧化碳的水，可插入一支玻璃管到容器底部，通氮气到水中 1 h~2 h，以除去被水吸收的二氧化碳。

4.2 氯化钾（KCl）。

4.3 氯化钾溶液： $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$

称取 74.6 g 氯化钾（4.2）溶于水，并稀释至 1 L。

4.4 饱和氯化钾溶液

在一定温度下，在水中不断加入氯化钾（4.2），并搅拌使之溶解，直至有氯化钾不溶解而析出，上面的溶液即为饱和氯化钾溶液。

4.5 氢氧化钙（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）。

4.6 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.7 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

量取 9 ml 盐酸（4.6），溶于水，定容至 1 L。

4.8 氯化钙（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。

4.9 氯化钙溶液： $c(\text{CaCl}_2) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

称取 1.47 g 氯化钙 (4.8) 溶于 400 ml 水, 用少量氢氧化钙 (4.5) 或盐酸 (4.6) 调节 pH 为 6 左右, 并定容至 1 L。

4.10 邻苯二甲酸氢钾 ($C_8H_5KO_4$): 110 °C~120 °C 干燥 2 h。

4.11 pH 4.01 (25°C) 标准缓冲溶液: $c(C_8H_5KO_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 10.21 g 邻苯二甲酸氢钾 (4.10), 溶于水, 定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。若贮存于密闭聚乙烯瓶中, 保质期至少为一个月。

4.12 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): 110 °C~120 °C 烘干 2 h。

4.13 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4): 110 °C~120 °C 烘干 2 h。

4.14 pH 6.86(25°C)标准缓冲溶液: $c(KH_2PO_4) = 0.025 \text{ mol/L}$, $c(Na_2HPO_4) = 0.025 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.39 g 磷酸二氢钾 (4.12) 或 3.53 g 无水磷酸氢二钠 (4.13), 溶于水, 定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。若贮存于密闭聚乙烯瓶中, 保质期至少为一个月。

4.15 四硼酸钠 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)。

注: 可与饱和溴化钠 (或氯化钠加蔗糖) 溶液 (室温) 共同放置在干燥器中 48 h, 使四硼酸钠晶体保持稳定。

4.16 pH 9.18 (25°C) 标准缓冲溶液: $c(Na_2B_4O_7) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.81 g 四硼酸钠 (4.15), 溶于水, 定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

注: 此缓冲溶液的 pH 易变化, 应装在聚乙烯瓶中, 瓶盖严密盖紧, 在冰箱中低温 (5°C~10°C) 保存, 保存时间不宜超过两个月。如发现有混浊、发霉或沉淀现象, 不能继续使用。

5 仪器和设备

5.1 pH 计: 精度为 0.01 个 pH 单位, 具有温度补偿功能。

5.2 电极: 玻璃电极和饱和甘汞电极, pH 复合电极。

5.3 磁力搅拌器或水平振荡器。

5.4 研磨机或圆木棍。

5.5 土壤筛: 孔径 2 mm (10 目)。

5.6 高型烧杯。

5.7 滴管。

5.8 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。

6.2 样品的制备

按照 HJ/T 166 的相关规定, 对土壤样品风干、缩分、研磨和过土壤筛 (5.5)。

6.3 试样的制备

称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯 (5.6) 或其他适宜的容器中, 并加入 25 ml 水 (4.1)。将容器用封口膜或保鲜膜密封后, 用磁力搅拌器 (5.3) 剧烈搅拌 2 min 或水平振荡器 (5.3) 剧烈振荡 2 min。然后静置 30 min, 此时应避免空气中氨或酸性气体等的影响。

注: 可根据测试目的或客户需求选择采用其他浸提剂, 如酸性土壤可用氯化钾溶液 (4.3) 浸提, 中性或碱性土壤可用氯化钙溶液 (4.9) 浸提。

7 分析步骤

7.1 校准

依照仪器说明书, 至少使用两种 pH 标准缓冲溶液进行 pH 计的校准。pH 计的校准按以下步骤进行:

a) 将盛有标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 并内置搅拌子的烧杯置于磁力搅拌器上, 开启磁力搅拌器。

b) 用温度计测量标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 的温度, 并将 pH 计的温度补偿旋钮调节到该温度上。有自动温度补偿功能的仪器, 可省略此步骤。

c) 用标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 校正仪器, 该标准缓冲溶液与土壤 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位。标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 被搅拌均匀后, 将电极插入标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 中, 使仪器标度上的 pH 值与标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 的 pH 值一致后, 移出电极, 用水冲洗、滤纸吸干后, 用另一标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 润湿, 再将电极浸入此标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 中, 其 pH 值大约与第一个标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 相差 2~3 个 pH 单位。如果仪器示值与第二个标准缓冲溶液的 pH 值之差大于 0.1 个 pH 单位, 应检查仪器、电极或标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 是否存在问题。最后移出电极、用水冲洗、滤纸吸干后待用。

7.2 测定

试样溶液 (6.3) 的温度与标准缓冲溶液 (4.11 或 4.14 或 4.16) 的温度之差不应超过 1℃。测量 pH 值时, 轻轻摇动样品, 使试样 (6.3) 变成悬浊液后静置, 立刻用滴管 (5.7) 吸取部分悬浊液使电极润湿, 然后立刻将电极插入试样的悬浊液, 待读数稳定后, 记录 pH 值。每个样品试样测完后, 立刻用水冲洗电极, 并用滤纸将电极外部水吸干, 用下一个样品的悬浊液润湿后再测定下一个样品。

8 结果表示

直接读取 pH 值, 结果保留至小数点后 2 位。在数值后用括号注明浸提剂的种类。

9 精密度

六家实验室分别对湖南黄壤和贵州紫色土统一样品进行 6 次重复测定。湖南黄壤 pH 值平均为 4.62, 实验室内相对标准偏差为 0.1% ~1.5%, 实验室间相对标准偏差为 2.7%, 重复

性限为 0.10,再现性限为 0.37;贵州紫色土 pH 值平均为 5.83,实验室内相对标准偏差为 0.3%~1.5%, 实验室间相对标准偏差为 2.8%, 重复性限为 0.11; 再现性限为 0.46。

10 质量保证和质量控制

每批样品应至少测定 10% 平行双样, 每批少于 10 个样品时, 应至少测定 1 组平行双样。两次平行测定结果的允许偏差为 0.1 个 pH 单位; 若超过 0.1 个 pH 单位, 应在至少两种已知 pH 值的标准溶液中进行校准。

11 注意事项

11.1 pH 计的使用

pH 计的使用参照仪器说明书。温度对各标准缓冲溶液 pH 值的影响参见附录 A。

11.2 玻璃电极的使用

- 11.2.1 干放的电极使用前应在盐酸溶液 (4.7) 或水中浸泡 12 h 以上, 使之活化。
- 11.2.2 使用时应先轻轻振动电极, 使其内溶液流入球泡部分, 防止气泡存在。
- 11.2.3 电极球泡极易破损, 使用时必须仔细谨慎, 加用管套保护。
- 11.2.4 电极不用时可保存在水中, 如长期不用可放在纸盒内干放。
- 11.2.5 玻璃电极表面不能沾有油污, 忌用浓硫酸或铬酸洗液清洗玻璃电极表面。电极不能在强碱及含有氟化物介质中或黏土等胶体溶液中放置时间过长, 以免破坏电极或引起电极反应迟钝。

11.3 饱和甘汞电极的使用

- 11.3.1 电极应随时由电极测口补充饱和氯化钾溶液 (4.4) 或氯化钾固体 (4.2)。不用时可以存放在饱和氯化钾溶液 (4.4) 中或前端用橡皮套套紧干放。
- 11.3.2 使用时将电极测口的小橡皮塞拔下, 让电极中的饱和氯化钾溶液 (4.4) 维持一定的流速。
- 11.3.3 不要长时间浸在被测溶液中, 以防止电极中的饱和氯化钾溶液 (4.4) 流出, 污染待测液。
- 11.3.4 不要直接接触能侵蚀汞和甘汞的溶液, 如浓度大的 S^{2-} 溶液。

11.4 pH 复合电极的使用

- 11.4.1 电极应随时由电极测口补充饱和氯化钾溶液 (4.4) 或氯化钾固体 (4.2)。不用时可以存放在饱和氯化钾溶液 (4.4) 中或前端用橡皮套套紧干放。
- 11.4.2 使用前, 检查玻璃电极前段的球泡。正常情况下, 电极应透明而无裂纹; 球泡内要充满液体, 不能有气泡存在, 以免使测量回路断开。
- 11.4.3 使用时, 将电极加液口上所套的橡胶套和下端的橡皮套全取下, 以保持电极内氯化钾溶液 (4.4) 的液压差。

11.4.4 pH复合电极的外壳材料若是聚碳酸酯塑料(PC), 电极外壳容易被含有四氯化碳、三氯乙烯、四氢呋喃等的溶剂中溶解并损坏。若测定含有四氯化碳、三氯乙烯、四氢呋喃等溶剂的 pH 值时, 应改用玻璃外壳的 pH 复合电极。

11.4.5 忌用浓硫酸或铬酸洗液清洗电极的敏感部分。电极不能在强碱、含有氟化物介质或黏土等胶体溶液中放置时间过长, 不能在无水或脱水的液体(如四氯化碳、浓酒精)中浸泡, 以免破坏电极或引起电极反应迟钝。

11.5 测定时注意事项

11.5.1 土壤样品不立刻测定时, 应贮存于有磨口的标本瓶中, 以免受大气中氨和酸性气体的影响。

11.5.2 电极插入土壤悬浊液后应轻微摇动土壤悬浊液, 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。

附录 A

(资料性附录)

不同温度下各标准缓冲溶液的 pH 值

温度	苯二甲酸盐标准缓冲溶液	磷酸盐标准缓冲溶液	硼酸盐标准缓冲溶液
10℃	4.00	6.92	9.33
15℃	4.00	6.90	9.27
20℃	4.00	6.88	9.22
25℃	4.01	6.86	9.18
30℃	4.01	6.85	9.14
