

## 土壤 pH 值实验室测定过程中影响因素的探讨

杨 希,毛 珂,陈 健,岳晓岚,朱 丹,李 靖

(贵州省地质矿产中心实验室,贵州 贵阳 550018)

[摘 要] 土壤 pH 值是土壤酸碱强度的指标,是土壤的基本性质之一,由于土壤成分复杂且内部处于不断交换的过程,其 pH 值的准确测定较为困难,因此展开影响因素的逐一研究对其 pH 值的准确测定有着重要意义。本文就实验室玻璃电极法测定土壤 pH 值过程中的几个重要影响因素展开实验并研究讨论。结果表明,陈化时间对实验室测定土壤 pH 值影响较大,20 天以上的陈化能使土壤 pH 值稳定;不同方式处理实验用水浸提所测得的土壤 pH 值基本无差别;浸提时间对样品的测定有很大的影响,应尽量选择浸提时间在 30~60 min;液土比过小则浸提液少,过大则稀释效应显著,均不利于 pH 值的准确测定,通常选择液土比为 2.5:1。

[关键词] 土壤 pH 值;陈化时间;实验用水;浸提时间;液土比

[中图分类号] S132;S151.9 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2019)-03-0286-05

土壤的 pH 值用以衡量土壤酸碱性,是土壤酸度和碱度的量度,它与土壤的形成过程和土壤中各种养分的有效性密切相关,土壤的酸碱性直接影响作物的生长、养分的利用、微生物的活动以及土壤的肥力状况以及其他性质(李学垣 2001)。一方面,它对种植作物的种类有着指导性的作用,如杜鹃属、茶花属、杉木、松树等适宜于偏酸性土壤而沙枣、枸杞等适宜于偏碱性土壤;另一方面,它与土壤成分分析(土壤中的速效磷、盐基代换量和重金属可提取态等的存在形式)有着密切的关系,如一些对生物体有害的重金属元素可提取态大多存在于酸性到中性的土壤中,随着土壤 pH 值的降低其溶解性逐渐增大,表现出一定的生物毒性(Rog-Young Kim et al 2015, M. E. Soltan et al 2019),因此准确测定的土壤 pH 值对土壤状况调查和开发利用都有着重要的意义。一般来说,土壤酸碱性的划分通过测定的土壤 pH 值, pH 值在 6.5~7.5 之间的为中性土壤;小于 6.5 为酸性土壤;大于 7.5 则为碱性土壤(河海大学编辑修订委员会 2015)。

土壤 pH 值在化学上被定义为土壤溶液中氢离子的负对数,土壤溶液中氢离子的来源主要包括大

气中二氧化碳溶于水形成的碳酸、有机质分解形成的有机酸、土壤矿物质氧化形成的无机酸、离子交换作用释放土壤胶体中的氢离子、施肥残留的无机酸、酸雨等。由于氢离子的存在方式不同,土壤酸度又分为活性酸度和潜性酸度,活性酸度是土壤中氢离子浓度的直接反映,对土壤的酸碱性有直接影响,而潜性酸度是土壤胶体中吸附的可代换性氢离子和铝离子在一定条件下通过离子交换进入土壤溶液后,对土壤的酸碱性产生的影响,只有盐基不饱和土壤才具有潜性酸度。由于土壤组成复杂,内部处在一个动态的平衡且自身具有一定的缓冲能力,其 pH 值的准确测定受很多因素的制约且较难准确测得(鲁如坤 2000, 中国科学院南京土壤研究所 1981, Smith et al 1996)。

实验室常见的土壤 pH 值测定方法主要有传统的试纸法、玻璃电极法和新技术如多光谱成像技术(Multispectral image technology)和激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced breakdown spectroscopy)等(刁硕等 2015, 李云等 2014, Edilene Cristina Ferreira 2015)。试纸法虽然成本低、操作简单,但测定结果不够精准,常用于土壤酸碱范围

[收稿日期] 2019-05-14 [修回日期] 2019-08-07

[作者简介] 杨希(1990—), 硕士, 助理工程师, 主要从事水质、土壤分析测试研究。

的初步确定;多光谱成像技术和激光诱导击穿光谱技术虽具有实时、快速检测、原位连续分析等优势,但成本较高,技术发展不够成熟而较少应用推广;玻璃电极法原理是在一定的温度下玻璃电极的膜电位与土壤溶液的pH值呈线性关系并能直观在pH计上读出,由于其能准确、快速地对土壤中的氢离子浓度进行测定,因此实验室常采用玻璃电极法测定土壤pH值。

现行国家农业部实施的行业标准有《土壤检测第2部分:土壤pH的测定》(NY/T 1121.2-2006)和《土壤pH的测定》(NY/T 1377-2007),二者均为玻璃电极法且均适用于各类土壤的pH值测定,但二者对反应条件的规定有所不同,如浸提液、浸提时间等,且二者均未对样品陈化时间做出明确规定。国际标准化组织发布的《土壤质量-pH的测定》(ISO 10390:2005)对液土比的规定与前二者有所不同,分别为5:1(V/V)(ISO 10390:2005)和2.5:1(m/V)(NY/T 1121.2-2006)(NY/T 1377-2007)。为保证土壤pH值实验室测定过程中的准确性,本文综合国内与国际标准中对土壤pH值测定所作的规定,对陈化时间、实验用水、浸提时间、液土比等主要影响因素展开实验并研究讨论。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

实验所用土壤样品均采自贵州省某地,样品过10目2mm筛;实验所用土壤标准样品为土壤有效态成分分析标准物质,样品编号为GBW07415(ASA-4)、GBW07412a(ASA-1a)、GBW07460(ASA-9)。

### 1.2 仪器与试剂

实验所用仪器及试剂见表1。

### 1.3 实验设计及步骤

#### 1.3.1 实验设计

将土壤样品陈化时间、实验用水、浸提时间、液土比作为考察因素(表2),设计实验。

#### 1.3.2 实验步骤

控制室温为 $25\pm 2^\circ\text{C}$ ,电极温度补偿调节为自

表1 实验所用仪器及试剂

Table 1 Instruments and reagents for the experiment

仪器	雷磁 PHSJ-3F (600817N0017080007) pH 计
试剂	雷磁 pH 缓冲剂 邻苯二甲酸氢钾 pH4.00(25℃) 雷磁 pH 缓冲剂 邻苯二甲酸氢钾 pH4.00(25℃) 雷磁 pH 缓冲剂 四硼酸钠 pH9.18(25℃)

表2 实验中设计考察的影响因素及编号

Table 2 The effecting factors and corresponding numbers in the experiment

影响因素	编号
陈化时间	A-5d, B-8d, C-12d, D-15d, E-20d
实验用水	F-煮沸 10 min 后冷却的蒸馏水、 G-充氮气 90 min 后的蒸馏水
浸提时间	H-10 min, I-30 min, J-60 min、 K-90 min, L-120 min, M-18 h
液土比	N-(1:1)、O-(2.5:1)、P-(5:1)

动,将三复合电极逐一插入 pH4.00、pH6.86 与 pH9.18 的标准缓冲液中,轻微晃动标准缓冲液后静置,等待仪器稳定读数,三点标定电极并检查仪器标定斜率,仪器校准无误后,方可用于样品测定。

称取 10 目的土壤样品  $10.0\pm 0.1\text{ g}$  于 50 ml 的高型烧杯中,加 25 ml 去除  $\text{CO}_2$  的蒸馏水(土液比例为 1:2.5),用搅拌机搅拌 1 min,使土粒充分分散,放置 30 min,将已标定的电极插入土壤的悬浊液中,轻轻转动烧杯以除去电极的水膜,促使快速平衡,静置片刻,待数值稳定时记下 pH 值,取出电极,以蒸馏水洗净,用滤纸条吸干水分后即可进行下一个样品的测定。每测 5-6 个样品须用标准缓冲液检查电极电位。

## 2 结果与讨论

由于 pH 计的工作原理是利用原电池反应的电位差,其值符合能斯特方程。因此,选择带有温度补偿的 pH 计、控制环境温度等条件对实验室准确测定土壤 pH 值有着重要的影响,本实验将环境温度与水温控制在  $25^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$  左右。

### 2.1 样品陈化时间对土壤 pH 值测定的影响

从表 3 可以看出,酸性、中性和碱性土壤 pH 值均随样品陈化时间的增加而升高,总的来说,样

品陈化时间 5 d 和 8 d 的差值最高,随着陈化时间的继续增加,差值逐渐降低,到 20 d 以后,样品的 pH 值可认为基本不变。这一现象可能与土壤内部的组成变化有关,如水分、有机质、二氧化碳、腐殖酸等的改变使得土壤中氢离子浓度发生相应的变化。陈化时间短的土壤含水量较高,存在着较

高含量的二氧化碳,且有机质不断分解形成有机酸及土壤胶体中氢离子的释放都使得测得的 pH 值偏低,随着陈化时间的增加,土壤内部状态发生改变,通风和干燥的环境使得土壤中二氧化碳挥发,从而测得的 pH 值升高,实验证明,样品至少需要 20 d 的陈化时间,测得的土壤 pH 值趋于稳定。

表 3 不同陈化时间下测定的土壤 pH 值  
Table 3 Soil pH determined in different aging time

编号	样品名称	pH 值					pH 差值			
		A	B	C	D	E	B-A	C-B	D-C	E-D
1	样品 1	4.73	4.84	4.92	4.95	4.96	0.11	0.08	0.03	0.01
2	样品 2	4.78	4.98	5.07	5.10	5.11	0.20	0.09	0.03	0.01
3	样品 3	5.01	5.16	5.21	5.23	5.23	0.15	0.05	0.02	0.00
4	样品 4	5.63	5.78	5.88	5.90	5.92	0.15	0.10	0.02	0.02
5	样品 5	6.45	6.57	6.66	6.70	6.72	0.12	0.09	0.04	0.02
6	样品 6	7.08	7.47	7.58	7.65	7.67	0.39	0.11	0.07	0.02
7	样品 7	7.24	7.52	7.66	7.74	7.75	0.28	0.14	0.08	0.01
8	样品 8	7.29	7.60	7.69	7.77	7.79	0.31	0.09	0.08	0.02
9	样品 9	7.33	7.55	7.61	7.65	7.68	0.22	0.06	0.04	0.03
10	样品 10	7.40	7.51	7.54	7.57	7.59	0.11	0.03	0.03	0.02
11	样品 11	7.43	7.65	7.72	7.77	7.78	0.22	0.07	0.05	0.01
12	样品 12	7.45	7.58	7.63	7.67	7.67	0.13	0.05	0.04	0.00
13	样品 13	7.46	7.73	7.85	7.90	7.91	0.27	0.12	0.05	0.01
14	样品 14	7.46	7.56	7.59	7.62	7.64	0.10	0.03	0.03	0.02
15	样品 15	7.48	7.73	7.84	7.91	7.92	0.25	0.11	0.07	0.01
16	样品 16	7.49	7.88	8.00	8.09	8.13	0.39	0.12	0.09	0.04
17	样品 17	7.52	7.80	7.95	8.02	8.04	0.28	0.15	0.07	0.02
18	样品 18	7.52	7.71	7.80	7.86	7.86	0.19	0.09	0.06	0.00
19	样品 19	7.52	7.95	8.09	8.20	8.22	0.43	0.14	0.11	0.02
20	样品 20	7.55	7.86	7.93	7.99	8.01	0.31	0.07	0.06	0.02
21	样品 21	7.57	7.87	7.95	8.02	8.04	0.30	0.08	0.07	0.02
22	样品 22	7.61	7.73	7.79	7.83	7.84	0.12	0.06	0.04	0.01
23	样品 23	7.66	7.92	8.02	8.10	8.11	0.26	0.10	0.08	0.01
24	样品 24	7.67	7.92	8.01	8.10	8.12	0.25	0.09	0.09	0.02
25	样品 25	7.80	8.07	8.18	8.25	8.28	0.27	0.11	0.07	0.03
26	样品 26	7.96	8.17	8.22	8.26	8.27	0.21	0.05	0.04	0.01
27	样品 27	8.04	8.25	8.38	8.43	8.45	0.21	0.13	0.05	0.02
28	样品 28	8.17	8.33	8.42	8.49	8.51	0.16	0.09	0.07	0.02
29	样品 29	8.23	8.41	8.46	8.51	8.52	0.18	0.05	0.05	0.01
30	样品 30	8.41	8.51	8.56	8.57	8.58	0.10	0.05	0.01	0.01

## 2.2 实验用水对土壤 pH 值测定的影响

由于  $\text{CO}_2$  极易溶于水(1 atm, 0°C 时在水中的溶解度为  $1.713 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ ) (朱岳年等 1994), 溶解  $\text{CO}_2$  的水被酸化导致测得的土壤 pH 值偏低, 因此实验用水必须除去  $\text{CO}_2$ 。从表 4 可以看出,

实验中使用煮沸 10 min 后冷却的蒸馏水(F)与充氮气 90 min 的蒸馏水(G)所测得的土壤, 其 pH 值变化不大, 从差值来看基本无异, 这证明了实验用水只要是除去了二氧化碳的蒸馏水, 土壤的 pH 值均可以稳定测得, 少量的样品可以使用煮沸 10 min 并自然冷却至室温的蒸馏水作为实验用水, 而大批量的样品最好使用充氮气 90 min 以上

的蒸馏水,此外,保证水温的一致以确保土壤pH值测定的准确性。

表4 不同实验用水测定的土壤pH值

Table 4 Soil pH determined in different extracting water

编号	样品名称	pH 值		pH 差值
		F	G	
1	样品 31	4.55	4.55	0.00
2	样品 32	4.78	4.78	0.00
3	样品 33	5.81	5.82	0.01
4	样品 34	6.04	6.03	0.01
5	样品 35	6.59	6.61	0.02
6	样品 36	7.13	7.15	0.02
7	样品 37	7.65	7.66	0.01
8	样品 38	7.83	7.81	0.02
9	样品 39	8.12	8.10	0.02
10	样品 40	8.41	8.44	0.03

## 2.3 浸提时间对土壤pH值测定的影响

实验选择5件土壤样品和3件已定值的土

壤标准物质进行对比,分别测定浸提时间为10 min、30 min、60 min、90 min、120 min和18 h的土壤pH值,结果如表5所示,可以看到,随着浸提时间的增加,不同类型土壤的pH值发生不同的变化,酸性土壤的pH值随时间的增加而升高,碱性土壤的pH值随时间的增加而下降,总的来看,浸提时间越长样品pH值越靠近中性,这可能与土壤自身的缓冲能力及外界环境影响有关,土壤在水溶液中不断发生溶质交换,外界空气也与土壤溶液发生物质交换,浸提时间过短会使土壤胶体内酸碱离子未完全释放、溶液内部未达到反应平衡,浸提时间过长可能会吸收空气中的二氧化碳、受环境中的酸碱物质影响,为了测得较为真实的pH值,我们用已定值的三个不同pH值标准物质进行实验,结果显示浸提时间的增加对酸性标准物质ASA-4与ASA-1a影响较小,对碱性标准物质ASA-9影响较大,浸提时间在30 min~60 min时,测得的pH值在标准值范围内。

表5 不同浸提时间下测定的土壤pH值

Table 5 Soil pH determined in different extracting time

编号	样品名称	标准值	pH 值			pH 值		
			H	I	J	K	L	M
1	样品 41	-	4.54	4.59	4.63	4.71	4.73	4.75
2	样品 42	-	5.82	5.91	5.94	5.99	6.03	6.09
3	样品 43	-	6.43	6.49	6.52	6.60	6.65	6.74
4	样品 44	-	7.77	7.73	7.68	7.61	7.55	7.50
5	样品 45	-	8.37	8.32	8.28	8.22	8.06	7.92
6	ASA-4	5.55	5.47	5.54	5.56	5.59	5.61	5.63
7	ASA-1a	6.80±0.06	6.73	6.81	6.83	6.85	6.88	6.89
8	ASA-9	8.50±0.07	8.55	8.51	8.47	8.40	8.24	8.04

表6 不同液土比测定的土壤pH值

Table 6 Soil pH determined in different water/soil ratio

编号	样品名称	pH 值			pH 差值	
		N	O	P	O-N	P-O
1	样品 46	5.71	5.85	5.97	0.14	0.12
2	样品 47	6.60	6.77	6.86	0.17	0.09
3	样品 48	7.43	7.58	7.68	0.15	0.10
4	样品 49	7.99	8.27	8.52	0.28	0.25
5	样品 50	8.02	8.36	8.51	0.34	0.15
6	ASA-4	5.45	5.55	5.62	0.10	0.07
7	ASA-1a	6.70	6.81	6.90	0.11	0.09
8	ASA-9	8.21	8.50	8.71	0.29	0.21

## 2.4 液土比对土壤 pH 值测定的影响

实验对比了液土比(m/V)分别为 1:1、2.5:1 和 5:1 测得的土壤 pH 值,从表 6 可以看出,不同液土比对于土壤 pH 值影响较大,总的来说,随着液土比的增大土壤的 pH 值逐渐升高,液土比的增大对碱性土壤影响更大,这种规律符合稀释效应机理(中国科学院南京土壤研究所 1981),即液土比增大使氢离子浓度因稀释而降低,测得的 pH 值随之增加,使 pH 向碱性方向移动。从表中可以看出稀释效应并不遵循线性规律,这可能是由于勒夏特列原理,土壤悬液是一个由多种离子、多种矿物组成的复杂体系,液土比的增大影响离子浓度,进而影响离子活度,打破原有体系的平衡,土壤继续释放氢离子以减弱这种改变,与稀释效应相抵抗,这使得稀释效应不能遵循线性规律。并且,对于碱性土壤来说,液土比增大时,稀释效应并不一定是主要的影响因素,土壤中的碳酸钙与土壤中的钠离子反应生成的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水解也会使 pH 值升高。

## 3 结论

综上所述,陈化时间对实验室测定土壤 pH 值影响较大,样品至少需要在干燥、通风的情况下进行 20 天以上的陈化才能得到稳定的结果;实验用水可根据实际情况选择,但必须为除去  $\text{CO}_2$  的蒸馏水;浸提时间对样品的准确测定有很大的影响,时间过长与过短都不利于土壤 pH 值的准确测定,在保证样品搅拌均匀、浸提完全的情况下,选择浸

提时间在 30 ~ 60 min;液土比过小,浸提后的上清液相对较少,玻璃电极的探头不能完全浸入在土壤溶液中,过大则稀释效应显著,均不利于 pH 值的准确测定,因此,通常选择液土比为 2.5:1。

### [参考文献]

- 刁硕,王红旗,邱晨. 2015. 土壤酸碱度测定方法的差异研究与探讨[J]. 环境工程, 33: 1015-1017.
- 河海大学编辑修订委员会编. 2015. 《水利大辞典》[M]. 水利大辞典:上海辞书出版社.
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 12-16.
- 李学垣. 2001. 土壤化学[M]. 高等教育出版社.
- 李云,杨海清. 2014. 多光谱图像技术在土壤酸碱度检测中的应用[J]. 红外, 35(3): 43-48.
- 中国科学院南京土壤研究所. 1981. 土壤理化分析[M]. 上海科学技术出版社.
- 朱岳年,吴新年. 1994. 二氧化碳地质研究[M]. 兰州:兰州大学出版社.
- Edilene Cristina Ferreira, José A. Gomes Neto, Débora M. B. P. Milori, et al. 2015. Laser-induced breakdown spectroscopy: Extending its application to soil pH measurements[J]. Spectrochimica Acta Part B. 110: 96-99.
- M. E. Soltan, A. S. Al-ayed, M. A. Ismail. 2019. Effect of pH values on the solubility of some elements in different soil samples. Chemistry and Ecology. 35(3): 270-283.
- Rog-Young Kim, Jeong-Ki Yoon, Tae-Seung Kim, et al. 2015. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation—a critical review[J]. Environmental Geochemistry and Health. 37(6): 1041-1061.
- Smith, Jeffrey L, Doran, John W. 1996. Measurement and use of pH and electrical conductivity for soil quality analysis. In Methods for assessing soil quality[M]. Soil Science Society of America Special Publication. 49.

## Discussion on the Influential Factors of Soil pH Value in Laboratory Determination

YANG Xi, MAO Ke, CHEN Jian, YUE Xiao-lan, ZHU Dan, LI Jin

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[Abstract] Soil pH, the indicator of acid-base strength, is one of the basic properties of soil. The accurate measurement of soil pH is affected by numerous factors due to the complexity of soil components and its constantly exchange. In this paper four important factors affecting soil pH value in the process of testing with glass-electrodes method in lab were discussed, respectively. The results showed that the aging time had a great influence on the soil pH value and 20 days can stabilize the pH well. Besides, the soil pH measured by two kinds of extracting water were basically the same, the extraction time had an impact on the determination and an extraction time of 30 min to 60 min was preferred. Finally, the liquid-soil ratio should be reasonably chosen to eliminate over saturation and dilution effect, which is generally suggested adopting 2.5:1.

[Key Words] Soil pH; Aging time; Extracting water; Extracting time; Water /soil ratio