

《土壤 pH 值的测定 电位法》
(征求意见稿)
编制说明

《土壤 pH 值的测定 电位法》

标准编制组

二〇一七年十二月

项目名称：土壤 pH 值的测定 电位法

项目统一编号：

承担单位：环境保护部南京环境科学研究所、江苏省环境监测中心

编制组主要成员：应蓉蓉、胡冠九、冯艳红、孔令雅、王骏飞、陈素兰、李群、周艳、王磊、林玉锁

标准所技术管理负责人：朱静

监测司项目负责人：张宗祥

目 次

| | |
|-------------------------------|----|
| 1 项目背景..... | 1 |
| 1.1 任务来源..... | 1 |
| 1.2 工作过程..... | 1 |
| 2 标准制修订的必要性分析..... | 2 |
| 2.1 土壤酸碱度的来源..... | 2 |
| 2.2 相关环境保护标准和工作的需要..... | 2 |
| 2.3 土壤 pH 值测定方法的最新研究进展..... | 3 |
| 3 国内外相关分析方法研究..... | 6 |
| 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究..... | 6 |
| 3.2 国内相关分析方法研究..... | 9 |
| 3.3 与本标准的关系..... | 11 |
| 4. 标准制订的基本原则和技术路线..... | 13 |
| 4.1 标准制订的基本原则..... | 13 |
| 4.2 标准制订的技术路线..... | 14 |
| 5. 方法研究报告..... | 14 |
| 5.1 方法研究的目标..... | 14 |
| 5.2 方法原理..... | 15 |
| 5.3 试剂和材料..... | 15 |
| 5.4 仪器和设备..... | 16 |
| 5.5 样品..... | 16 |
| 5.6 分析步骤..... | 17 |
| 5.7 结果表示..... | 17 |
| 5.8 质量保证和质量控制..... | 17 |
| 5.9 注意事项..... | 25 |
| 5.10 其他相关内容解释说明..... | 26 |
| 6. 方法验证..... | 26 |
| 6.1 方法验证方案..... | 26 |
| 6.2 方法验证过程..... | 27 |
| 7. 标准实施建议..... | 28 |
| 8. 参考文献..... | 28 |
| 附件一 方法验证报告..... | 29 |

《土壤 pH 值的测定 电位法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为配合《土壤环境质量标准》(GB15618-1995)的制修订,环境保护部科技标准司将《土壤 pH 的测定 电位法》列为环境保护部国家环境保护标准制修订项目。本项目承担单位为环境保护部南京环境科学研究所和江苏省环境监测中心。

1.2 工作过程

2015 年 3 月接到标准制订的任务后,环境保护部南京环境科学研究所联合江苏省环境监测中心组成标准编制组。

根据环境保护部对国家环境保护标准制修订项目的相关要求,2015 年 4 月-5 月查询国内外相关标准和文献资料,确定了方法的技术路线和主要研究内容。

2015 年 6 月-8 月开展实验研究工作,对方法主要研究内容中涉及的不同浸提剂、不同浸提时间、不同静置时间等方面进行了研究和探讨。

2015 年 9 月-2016 年 1 月组织六家单位湖南省环境监测中心、苏州市环境监测中心、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、上海实朴检测技术服务有限公司,进行方法验证。

2016 年 2 月以来,参考 ISO 标准方法(ISO 10390:2005)《土壤质量-pH 的测定》、《森林土壤 pH 的测定》(LY/T 1239-1999)、《土壤 pH 的测定》(NY/T 1377-2007)、《全国土壤污染状况调查分析测试方法技术规定》《全国土壤污染状况详查分析测试方法技术规定》,结合我国的实验室仪器水平和分析研究试验条件等,初步编写标准征求意见稿。

2017 年 7 月-8 月,邀请几位专家对标准征求意见稿进行了专家函审,并根据专家意见,补充部分试验。

2017 年 10 月 31 日,环境保护部环境监测司组织了《土壤 pH 的测定 电位法》征求意见稿专家审查会,对标准进行了审查,形成了如下修改意见:(1)在编制说明中进一步补充国内外相关分析方法;增加不同提取剂和有代表性的不同类型土壤的实验数据;补充土壤悬浊液和上清液的实验数据;删除方法检出限和测定下线的验证数据;(2)标准文本名称改为《土壤 pH 值的测定 电位法》,标准文本中,参考 GB 6920,修改标准适用范围;完善方法原理的表述;试样制备中增加不同提取剂的注解;细化仪器校准步骤;注意事项中增加电极的使用和维护内容;(3)按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)

和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本进行编辑性修改。

2017年11月,编制组根据专家意见,对标准征求意见稿进行了修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 土壤酸碱度的来源

土壤 pH 值是土壤酸碱度的表示方法。土壤酸碱度是土壤重要的基本性质之一,是土壤形成过程和熟化培肥过程的一个指标。土壤酸碱度对土壤中养分存在的形态和有效性,对土壤的理化性质、微生物活动以及植物生长发育有很大的影响。

我国各类土壤中所含的盐基种类和数量,决定于它们的酸碱性,而各类土壤的酸碱性同特定的生物气候条件、地形、母质来源以及成土过程的长短等均有密切的关系。我国地域辽阔,由南向北 pH 值逐渐升高。大致以北纬 33° 为界,在其以南地区,因气候温暖湿润,矿物风化和雨水淋溶作用强烈,除部分受母质影响的土壤和石灰性冲积土外,大部分土壤为盐基不饱和,而且纬度愈低,盐基饱和度愈小,如广东、广西、云南和贵州等省红壤和黄壤,盐基饱和度一般在 20%~30%,有的甚至小于 10%,故地带性土壤呈酸性至强酸性。土壤 pH 值一般在 5.0~6.5,低的可小于 5.0,如台湾省的新八仙山,海南省的五指山的黄壤 pH 值可低至 3.6~3.8。在北纬 33° 以北地区,除东部原始森林植被下发育的土壤的盐基饱和度约 60%~80%外,大部分土壤为盐基饱和,而且有一定数量的碳酸钙。如华北、内蒙和西北地区,由于降雨量少而蒸发强烈,土壤中的盐分不仅得不到淋洗,反而从下层和地下水中向表土聚集,土壤 pH 值一般在 7.5~8.5,高的达 10.5。由此可见,我国土壤酸碱度南北差异很大,由南方强酸性土壤到北方的强碱性土壤,按氢离子浓度计算,相差达七个数量级。

2.2 相关环境保护标准和工作的需要

土壤 pH 值是土壤最基本的理化性质,是土壤显示不同特点的重要因子。随着社会经济的发展,土壤环境问题呈现多样化、复杂化和区域性的发展态势。我国土壤环境容量在自然因素,更多的是人为因素的影响下,部分地区土壤生态系统的组成、结构和生态功能受到破坏,土壤退化,污染加重。

在我国现行的环境质量标准中,只有《土壤 可交换酸度测定 氯化钾提取--滴定法》这一有关土壤可交换酸度的测试标准,而没有专门测定土壤 pH 值的标准,而土壤 pH 值的测定是我国环境保护工作中必不可少的工作之一,在农田土壤和工业场地环境调查和风险评估中具有重要的作用,因此,迫切需要一个环境保护方面的土壤 pH 值的测定的标准方法,用

以规范土壤pH值测定的土壤样品前处理、试剂选择、仪器校准、测定过程、精密度控制等环节。研究土壤pH值，对土壤环境管理和土壤生态保护具有重要的意义：

(1) 是土壤环境管理的需求

测定土壤 pH 值，可以了解土壤最基本的理化性质，了解土壤受自然和人为污染状况，了解土壤生态系统功能、生产潜力和环境质量的等级或状况下降情况，可以为环保部门开展土壤区域环境质量评价、开展土壤环境管理提供基础数据。

(2) 是土壤生态保护的需求

测定土壤 pH 值，可以了解土壤退化程度，为开展土壤污染态势预测预报、开展土壤环境生态规划和生态环境保护提供技术支撑。

(3) 是调节土壤营养状况的依据

测定土壤 pH 值，可以了解土壤的物理状况，为土壤合理施肥、改良土壤提供科学的技术支撑，是保障植物健康生长的重要依据。

(4) 是《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 的指示性指标

在《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 中，不同重金属污染物的指标限值，是根据土壤 pH 值进行分段的，不同的土壤 pH 值条件下，评价土壤的环境质量，需执行不同的指标限值。

2.3 土壤 pH 值测定方法的最新研究进展

近期，对于土壤 pH 值的方法的研究并没有太多新的研究。国际化标准组织于 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，美国环保署有《soil and waste pH》(Method 9045D)，我国的《森林土壤 pH 的测定》(LY/T 1239-1999)、《土壤 pH 的测定》(NY/T 1377-2007) 等都是用的电位法。各标准方法之间有一定的相似性，其中 NY/T 1377-2007 是在 ISO 10390:2005 的基础上进行的本地化修改。

目前各国测定土壤 pH 值用的方法主要是电位法，主要仪器是 pH 计，也称为酸度计，用来测量溶液中氢离子的活度。离子活度是指电解质溶液中参与电化学反应的离子的有效浓度。离子活度 (α) 和浓度 (c) 之间存在定量的关系，其表达式为： $\alpha = \gamma c$ 式中： α 为离子的活度； γ 为离子的活度系数； c 为离子的浓度。 γ 通常小于 1，在溶液无限稀时离子间相互作用趋于零，此时活度系数趋于 1，活度等于溶液的实际浓度。一般在水溶液中 H^+ 的浓度非常小，所以 H^+ 的活度基本和其浓度相等。根据能斯特方程，离子活度与电极电位成正比，因此可对溶液建立起电极电位与活度的关系曲线，此时测定了电位，即可确定离子活度，所

以实际上我们是通过测量电位来计算 H^+ 的浓度的。

在水溶液中氢核基本不以自由态存在，实际的情况是： $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ ，自由态的 H 离子基本可以忽略，水溶液中 H_3O^+ （水合氢离子）的浓度基本上和 H 离子浓度相等，所以，上式通常简化为： $H_2O = H^+ + OH^-$

在 $25^\circ C$ 的纯水中，仅有微量的水发生电离，经过测量此时的 H 离子和 OH^- 离子的浓度为 $10^{-7} mol/L$ ，水的离子积 KW 为： $KW = H_3O^+ \cdot OH^- = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} mol/L$ ($25^\circ C$)。

在同一温度下，水的离子积为一常数，比如在 $25^\circ C$ 时，水的离子积总为 $10^{-14} mol/L$ ，如果某一时刻 H^+ 的浓度为 $10^{-3} mol/L$ ，那么 OH^- 的浓度就是 $10^{-11} mol/L$ 。实际使用中，离子浓度很小，为了避免使用中的不便，1909 年生物学家泽伦森年建议将此不便使用的数值用对数代替，并定义为“pH 值”。数学上定义 pH 值为氢离子浓度的常用对数负值。因此，pH 值以氢离子浓度的负对数值来表示溶液的酸度。

测量原理：

pH 计由两部分组成：一个电极和一个电流计。该电流计能在电阻极大的电路中测量出微小的电位差。电极由 2-3 部分组成：一个参比电极；一个指示电极（玻璃电极），其电位取决于周围溶液的 pH 值；有些仪表还有温度电极。

A、参比电极

是指对溶液中氢离子活度无响应，具有已知和恒定的电极电位的电极，参比电极有硫酸亚汞电极、甘汞电极和银/氯化银电极等几种。最常用的是甘汞电极和银/氯化银电极。通常所用的饱和 KCl 溶液的甘汞电极的电极电势为 $0.2415V$ ，而用 $0.1 mol \cdot dm^{-3} KCl$ 溶液的甘汞电极，其电极电势为 $0.2810V$ 。

B、玻璃电极

玻璃电极的功能是建立一个对所测量溶液的氢离子活度发生变化作出反应的电位差。把对 pH 值敏感的电极和参比电极放在同一溶液中，就组成一个原电池，该电池的电位是玻璃电极和参比电极电位的代数和。 $E_{\text{电池}} = E_{\text{参比}} + E_{\text{玻璃}}$ ，如果温度恒定，这个电池的电位随待测溶液的 pH 值变化而变化，而测量 pH 计中的电池产生的电位是困难的，因其电动势非常小，且电路的阻抗又非常大 $1-100 M\Omega$ ；因此，必须把信号放大，使其足以推动标准毫伏表或毫安表。

温度电极是提供当前溶液的温度。在不同温度时，水溶液的离子积是不同的，所以在各个不同温度下测量的值的参考性就会受到影响，温度电极提供了一个值，可以将当前温度下的 pH 值换算到室温 $25^\circ C$ 下。根据能斯特方程，可以得出温度每上升 $1^\circ C$ ，mV 值变化

0.1984 mV, 同时根据能斯特方程可以得出 1 个 pH 对应 59.157 mV, 所以温度每上升 1℃, pH 值约变化 0.003 个 pH 单位, 例如一个 0.2 级的 pH 计, 在 30℃ 的 pH 7.00 缓冲液中进行校准, 然后测试 60℃ 的溶液 (假定溶液的 pH 值范围在 pH 6~8 之间与 pH 7.00 相差一个 pH 单位), 则温度影响的最大误差就是 $30 \times 0.003 = 0.09$ 个 pH 单位。如果是 3 个 pH 单位 (在 pH 4~10 范围内), 最大误差就是 0.27 个 pH 单位, 从中可以看出温度对 pH 值的影响是很大的。精度高于 0.1 个 pH 单位的 pH 计都有温度补偿调节, 而 0.2 级的 pH 计就不带有温度补偿。有些 0.2 级的 pH 计也号称有 0.1 级的精度, 其实这是不可能的, 有人是将分辨率 0.1 个 pH 单位和精度为 0.1 个 pH 单位这两个概念进行混淆。即使以一个 pH 单位来说, 相隔 60℃ 的 pH 误差就是 $0.003 \times 60 = 0.18$ 个 pH 单位, 因此, 没有温度补偿的 pH 计, 最高的精度也只有 0.2 个 pH 单位。

电流计的功能就是将原电池的电位放大若干倍, 放大的信号通过电表显示出, 电表指针偏转的程度表示其推动的信号强度, 为了使用上的需要, pH 电流表的表盘刻有相应的 pH 数值; 而数字式 pH 计则直接以数字显出 pH 值。

C、复合电极:

将 pH 玻璃电极和参比电极组合在一起的电极就称为 pH 复合电极, 是目前实验室普遍使用的电极类型。外壳为聚碳酸酯塑料 (PC) 的就称为塑壳 pH 复合电极。外壳为玻璃的就称为玻璃 pH 复合电极。pH 复合电极的结构主要由电极球泡、玻璃支持管、内参比电极、内参比溶液、外壳、外参比电极、外参比溶液、砂芯液接界、电极帽、电极导线、插口等组成。

(1) 电极球泡: 它是由具有氢功能的锂玻璃熔融吹制而成, 呈球形, 膜厚在 0.1-0.2 mm 左右, 电阻值 $< 250 \text{ M}\Omega$ (25℃)。

(2) 玻璃支持管: 是支持电极球泡的玻璃管体, 由电绝缘性优良的铅玻璃制成, 其膨胀系数应与电极球泡玻璃一致。

(3) 内参比电极: 为银/氯化银电极, 主要作用是引出电极电位, 要求其电位稳定, 温度系数小。

(4) 内参比溶液: 零电位为 7 个 pH 单位的内参比溶液, 是中性的磷酸盐和氯化钾的混合溶液, 玻璃电极与参比电极构成电池建立零电位的 pH 值, 主要取决于内参比溶液的 pH 值及氯离子浓度。

(5) 电极塑壳: 电极塑壳是支持玻璃电极和液接界, 盛放外参比溶液的壳体, 由聚碳酸酯塑压成型。

(6) 外参比电极：为银/氯化银电极，作用是提供与保持一个固定的参比电势，要求电位稳定，重现性好，温度系数小。

(7) 外参比溶液：为 3.3 mol/L 的氯化钾凝胶电解质，不易流失，无需添加。

(8) 砂芯液接界：液接界是沟通外参比溶液和被测溶液的连接部件，要求渗透量稳定。

(9) 电极导线：为低噪音金属屏蔽线，内芯与内参比电极连接，屏蔽层与外参比电极连接。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

与本标准研究内容相关性较强的标准主要有《Soil Quality-Determination of pH》（ISO 10390:2005）的国际标准、美国EPA的《Soil and waste pH》（Method 9045D）、英国标准BS EN13037、美国ASTM标准D4972、苏联国家标准Г OC Г 26423、西德国家标准DIN 19684、东德国家标准TGL 25418、法国国家标准NFX 31-103、法国国家标准NFX 31-104、《土壤标准分析测定法》日本土壤肥料学会等。

3.1.1 ISO 10390:2005

用玻璃电极在体积比为 1: 5 的土壤和水（或 1 mol/L KCl、或 0.01mol/L CaCl₂）的悬浊液中，对 pH 值进行常规检测，适用于所有类型的风干土壤样品，土样需过 2 mm 筛。所用的试剂须为分析纯试剂，主要分为以下步骤：

(1) 悬浊液的准备：

1)用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品，样品应不少于 5 ml。

2)将取好的样品放入样品瓶中，并加入 5 倍于样品体积的水或者氯化钾或者氯化钙溶液。

3)持续摇动悬浊液（60±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。在振荡后的静置期间，应该避免空气进入样品瓶。

(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，按照厂家说明书的要求校准 pH 计。

(3) pH 值的测量：

在（20±2）℃ 条件下，搅拌开始时在悬浊液中立即测量 pH 值，搅拌速度选择应该使土

壤颗粒能够相对均匀分布在悬浊液中，但不能夹带空气。当 pH 值达到稳定时即可读取，记录值精确到小数点后的两位。如果使用指针式 pH 计，小数点后第二位应该估读。

3.1.2 美国 EPA Method 9045D

该标准是用电极法测定土壤和废弃物的 pH 值，对于土壤 pH 值的测定，是以水为浸提剂，用 pH 计测量悬浮溶液上清液中的 pH 值。所用的试剂为分析纯，并符合分析委员会/美国化学学会（the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society）的要求。

分析步骤：

（1）校准：

因为 pH 计测试范围的宽泛和辅助程序多，所以详细的操作过程不能在方法中全部介绍。每位测试者必须熟知每个系统的操作流程和所有仪器功能。建议对电极加以保护。

每个仪器/电极系统必须在至少两种已知 pH 值的标准溶液中进行校准。

（2）样品贮备和土壤 pH 值测定：

称取 20 g 土样至 50 ml 烧杯中，加入 20 ml 水，密封，持续搅动 5 分钟。如果是湿度大、盐土、或者其他有问题的样品，可以增加稀释倍数。

静置 1h，使大部分悬浮的颗粒沉淀下来，也可以用过滤法或者用离心法达到这一目的。

固定玻璃电极到固定夹上，使电极深入到玻璃杯中的上清液中，以通过地面—玻璃连接或者纤维—毛细管孔来建立较好的点位接触。对复合电极，可深入到悬浊液中。

如果样品溶液的温度与标准缓冲液的温度差超过 2°C，pH 值需要被修正。

3.1.3 英国标准 BS EN13037

用玻璃电极在体积比为 1：5 的土壤和水的悬浊液中，对 pH 值进行常规检测，主要分为以下步骤：

1) 用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品，样品粒径为 20 mm 的，称取 60 ml，样品粒径为 40 mm 的，称取 250 ml。

2) 将取好的样品放入样品瓶中，并加入 5 倍于样品体积的水。

3) 持续摇动悬浊液 60min。

4) 测定。

3.1.4 美国 ASTM 标准 D4972-2001 (2007)

用玻璃电极在土水比为 1：1 的土壤和水（或 0.01mol/L CaCl₂）的悬浊液中，对 pH 值进行常规检测，主要分为以下步骤：

- 1) 用样品匙取一小部分有代表性的样品粒径为 2 mm 的土壤样品, 称取 10 g。
- 2) 将取好的样品放入样品瓶中, 按土水比 1: 1 加入水或 0.01 mol/L CaCl₂。
- 3) 静置 60 min。
- 4) 测定。

3.1.5 苏联国家标准 Г О С Т 26423

用玻璃电极在土水比为 1: 5 的土壤和水的悬浊液中, 对 pH 值进行常规检测, 主要分为以下步骤:

- 1) 用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品, 称取 (30±0.1) g。
- 2) 将取好的样品放入样品瓶中, 按土水比 1: 5 加入水。
- 3) 搅拌 3 min, 静置 5 min。
- 4) 测定。

3.1.6 西德国家标准 DIN 19684

用玻璃电极在土水比为 1: 2.5 的土壤和 CaCl₂ 的悬浊液中, 对 pH 值进行常规检测, 主要分为以下步骤:

- 1) 用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品, 称取 10 g。
- 2) 将取好的样品放入样品瓶中, 按土水比 1: 2.5 加入 0.01 mol/L CaCl₂。
- 3) 静置 60min。
- 4) 测定。

3.1.7 东德标准 TGL 25418

用玻璃电极在体积比为 6: 20 的土壤和 KCl 的悬浊液中, 对 pH 值进行常规检测, 主要分为以下步骤:

- 1) 用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品, 称取 6 ml。
- 2) 将取好的样品放入样品瓶中, 并按照土液比 6: 20 加入 0.1 mol/L KCl。
- 3) 持续摇动悬浊液 30min。
- 4) 测定。

3.1.8 法国标准 NFX 31-103 (104)

用玻璃电极在土水比为 1: 2.5 的土壤和水 (KCl) 的悬浊液中, 对 pH 值进行常规检测, 主要分为以下步骤:

- 1) 用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品, 称取 (10±0.1) g。
- 2) 将取好的样品放入样品瓶中, 按土水比 1: 2.5 加入水 (1mol/L KCl)。

3) 搅拌 60min, 静置 120min。

4) 测定。

3.1.9 《土壤标准分析测定法》日本土壤肥料学会

用玻璃电极在土水比为 1: 2.5 的土壤和水 (KCl) 的悬浊液中, 对 pH 值进行常规检测, 主要分为以下步骤:

1) 用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品, 称取 10g, 用水提取的样品为新鲜土样, 用 KCl 提取的样品为风干土样。

2) 将取好的样品放入样品瓶中, 按土水比 1: 2.5 加入水 (1mol/L KCl)。

3) 静置 60min。

4) 测定。

3.1.10 ISO 10390:2005和美国EPA Method 9045D比较

ISO 10390:2005 和美国 EPA Method 9045D 是目前国际上较为通用的标准方法, 在测定土壤 pH 值时的相同之处为: (1) 测定方法均为电极法; (2) 用 pH 计进行测定; (3) 所用试剂均要求为分析纯。不同之处主要为: (1) 浸提剂不同, 前者选择水 (或 1 mol/L KCl、或 0.01mol/L CaCl₂), 而后者仅使用水作为浸提剂; (2) 液土比不同, 前者为体积比, 液/土=5:1, 而后者为质量之比, 液/土=1:1 (特殊样品, 可增加稀释倍数); (3) 测定介质不同, 前者测定相对稳定的液土悬浮液中的 pH 值, 而后者测定上清液中的 pH 值 (复合电极测定悬浮液中的)。

3.2 国内相关分析方法研究

《森林土壤pH的测定》(LY/T 1239-1999) 和《土壤pH的测定》(NY/T 1377-2007) 是我国目前使用较为普遍的测试标准方法。《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995) 中土壤pH值的测定引用中国环境监测总站编写的《土壤元素的近代分析方法》。另外, 全国土壤污染状况调查和全国土壤污染状况详查中土壤pH值按照相应的技术规范进行。

3.2.1 LY/T 1239-1999

本标准规定了采用电位法测定森林土壤pH值的方法, 水或盐溶液 (酸性土壤为1 mol/L KCl, 中性和碱性土壤采用0.01 mol/L CaCl₂) 与土之比为2.5:1, 盐土用5:1, 枯枝落叶层及泥炭层用10:1。加水或盐溶液后经充分搅匀, 平衡30 min, 然后将pH玻璃电极和甘汞电极插入浸出液中, 用pH计测定。标准缓冲液所用的试剂为分析纯, 浸提剂所用的主要是化学纯试剂。主要步骤为:

3.2.1.1 待测液的制备:

称取 10.0 g 试样, 置于 50 ml 的高型烧杯中, 并加入 25 ml 无二氧化碳水或 1 mol/LKCl 溶液 (酸性土测定用) 或 0.01 mol/L CaCl₂ (中性、石灰性或碱性土测定用)。枯枝落叶层或泥炭层样品称 5 g, 加水或盐溶液 50 ml, 用玻璃棒剧烈搅动 1~2 min, 静置 30 min, 此时应避免空气中氨或挥发性酸气等的影响。

3.2.1.2 pH 计的校正:

用与土壤浸提液 pH 值接近的缓冲液校正仪器, 使标准缓冲液的 pH 值与仪器标度上的 pH 值相一致。

3.2.1.3 测定:

在与上述相同的条件下, 把玻璃电极与甘汞电极插入土壤悬浊液中, 测 pH 值。每份样品测完后, 即用水冲洗电极, 并用干滤纸将水吸干。

3.2.2 NY/T 1377-2007

本标准规定了以水或 1 mol/LKCl 溶液或 0.01mol/L CaCl₂ 溶液为浸提剂, 采用电位法测定土壤 pH 值方法。适用于各类土壤的 pH 值测定。所用的试剂为分析纯。主要测定步骤如下:

3.2.2.1 悬浊液的准备:

1) 称取 10.0±0.1 g 试样, 置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中, 并加入 25 ml 水 (或氯化钾溶液或氯化钙溶液)。

2) 将容器密封后, 用振荡机或搅拌器, 剧烈振荡或搅拌 5 min, 然后静置 1 h~3 h。

3.2.2.2 pH 计的校正:

依照仪器说明书, 至少使用两种 pH 标准缓冲溶液进行校正。

3.2.2.3 pH 值的测量:

测量试样溶液的温度, 试样溶液的温度与标准缓冲溶液的温度之差不应超过 1°C。pH 值测量时, 应在搅拌的条件下或事前充分摇动试样溶液后, 将电极插入试样溶液中, 待读数稳定后读取 pH 值。保留一位小数。并应标明浸提剂的种类。

3.2.3 LY/T 1239-1999 和 NY/T 1377-2007 两个方法的比较

LY/T 1239-1999 和 NY/T 1377-2007 两个方法相同之处在于测定原理都是电位法, 主要仪器是 pH 计。不同之处在于: (1) 所用试剂标准不同, 前者的标准缓冲液用的是分析纯, 浸提剂可以用化学纯试剂, 而后者均为分析纯; (2) 液土比不同, 前者液土之比为 2.5:1 (盐土用 5:1, 枯枝落叶层及泥炭层用 10:1), 后者均为 2.5:1; (3) 平衡时间不同, 前者为 30 min,

后者为 1~3 h。

3.2.4 GB 15618-1995 中引用的方法

《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)中土壤 pH 值的测定引用的是中国环境监测总站编写的《土壤元素的近代分析方法》，该书中规定，对于土壤 pH 值的测定，称取过 20 目筛的土样 10 g，加无二氧化碳水 25 ml，轻轻摇动，使水土充分混合均匀。投入一枚磁力搅拌子，放在磁力搅拌器上搅拌 1 分钟。放置 30 分钟，待测。

3.2.5 《全国土壤污染状况调查分析测试方法技术规定》《全国土壤污染状况详查分析测试方法技术规定》

《全国土壤污染状况调查分析测试方法技术规定》《全国土壤污染状况详查分析测试方法技术规定》中均与 GB 15618-1995 的引用方法一致：称取过 20 目筛的土样 10g，加无二氧化碳水 25ml，轻轻摇动，使水土充分混合均匀。投入一枚磁力搅拌子，放在磁力搅拌器上搅拌 1 分钟。放置 30 分钟，待测。

3.3 与本标准的关系

比较国内外主要 pH 值的测定方法 (ISO 10390:2005、EPA Method 9045D、LY/T 1239-1999、NY/T 1377-2007 等)，具体内容见表 1。

本标准制定过程中，浸提剂和制样步骤参照了上述四个标准，液土比选择参考了 LY/T 1239-1999 和 NY/T 1377-2007，与 GB 15618-1995 中引用的方法以及《全国土壤污染状况调查分析测试方法技术规定》和《全国土壤污染状况详查分析测试方法技术规定》一致。本标准课题主要采用水做浸提剂，开展土壤 pH 值测定方法研究。

表 1 主要分析方法比较

| 分析方法 | ISO 10390:2005 | EPA Method 9045D | LY/T 1239-1999 | NY/T 1377-2007 | 全国土壤污染状况调查 分析测试方法技术规定、 全国土壤污染状况详查 分析测试方法技术规定 | 本标准方法 |
|----------|--|---|--|--|--|--|
| 适用范围 | 适用于所有类型的风干 土壤样品 | 适用于土壤和废弃物 | 适用于森林土壤 | 适用于各类土壤 | 适用于各类土壤 | 适用于各类土壤 |
| 浸提剂 | 水（或 1 mol/L KCl、或 0.01mol/L CaCl ₂ ） | 水 | 水或盐溶液（酸性土壤为 1 mol/L 氯化钾，中性和碱性土 壤采用 0.01 mol/L 氯化钙） | 水或 1 mol/L KCl 溶液或 0.01mol/L CaCl ₂ 溶液 | 水 | 水 |
| 液土比 | 体积比，液/土=5:1 | 质量之比，液/土=1:1 | 土水比为 2.5:1，盐土用 5:1， 枯枝落叶层及泥炭层用 10:1 | 体积比，液/土=2.5:1 | 体积比，液/土=2.5:1 | 体积比，液/土=2.5:1 |
| 制样 步骤 | <p>1)用样品匙取一小部分有代表性的实验室样品，样品应不少于 5 ml。</p> <p>2)将取好的样品放入样品瓶中，并加入 5 倍于样品体积的水或者氯化钾或者氯化钙溶液。</p> <p>3)持续摇动悬浊液 (60±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。</p> | <p>1)称取 20 g 土样至 50 ml 烧杯中，加入 20 ml 水，密封，持续搅动 5 分钟。如果是湿度大、盐土、或者其他有问题的样品，可以增加稀释倍数。</p> <p>2)静置 1h，使大部分悬浮的颗粒沉淀下来。</p> | <p>1)称取 10.0 g 试样，置于 50 ml 的高型烧杯中，并加入 25ml 无二氧化碳水或 1 mol/L 氯化钾溶液（酸性土测定用）或 0.01 mol/L 氯化钙溶液（中性、石灰性或碱性土测定用）。枯枝落叶层或泥炭层样品称 5 g，加水或盐溶液 50ml。</p> <p>2)用玻璃棒剧烈搅动 1~2 min，静置 30 min，此时应避免空气中氨或挥发性酸气等的影响。</p> | <p>1)称取 10.0±0.1 g 试样，置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水（或氯化钾溶液或氯化钙溶液）。</p> <p>2) 将容器密封后，用振荡机或搅拌器，剧烈振荡或搅拌 5 min，然后静置 1 h~3 h。</p> | <p>1)称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水。</p> <p>2)将容器用封口膜或保鲜膜密封后，用振荡机或搅拌器，剧烈振荡或搅拌 2 min。</p> | <p>1)称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水。</p> <p>2)将容器用封口膜或保鲜膜密封后，用振荡机或搅拌器，剧烈振荡或搅拌 2 min。</p> |

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准编制的基本原则是依据《国家环境保护部标准制修订工作管理办法》《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，在参考国内外标准方法和技术研究的同时，结合我国监测工作实际情况和发展需求，对优选的技术开展研究与验证，确保方法标准的科学性、先进性和可操作性，并满足以下条件：

（1）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

试验计算方法的精密度指标，必须准确可靠，能够满足各类土壤中 pH 值分析方法的特性指标要求。

（2）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

（3）方法与《土壤环境质量标准》（GB 15618-1995）中引用的方法、《全国土壤污染状况调查分析测试方法技术规定》《全国土壤污染状况详查分析测试方法技术规定》一致，使测定的数据可以有较强的延续性和比较性。

4.2 标准制订的技术路线

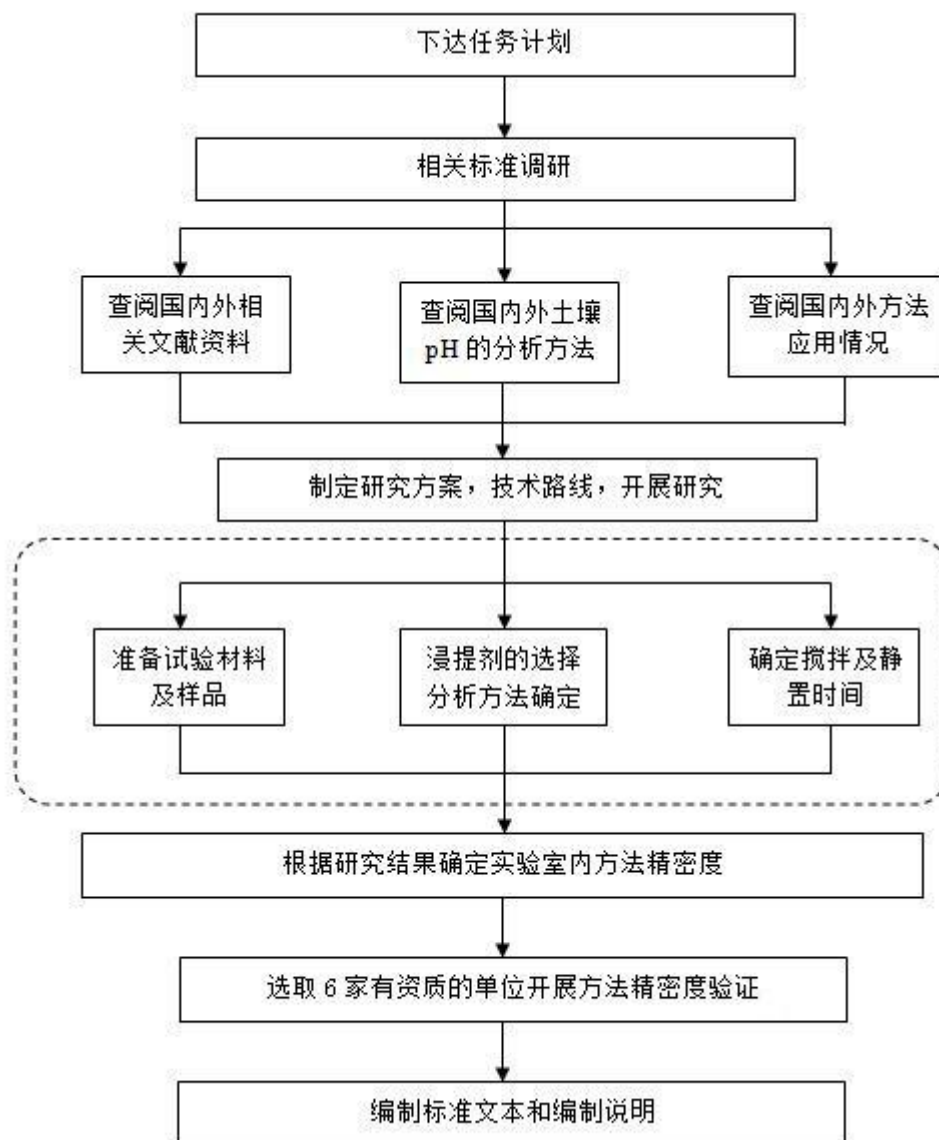


图1 标准制订的技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 本标准拟在参照 NY/T1377-2007、LY/T 1239-1999、ISO 10390 方法的基础上制定符合我国土壤环境管理需要的 pH 值分析标准方法。本标准拟采用直接测定的方式，建立简单易于推广的标准方法，在样品前处理过程中，尽可能地减少土壤复杂基质带来的干扰。

(2) 方法需与 GB15618-1995 中引用的方法和《全国土壤污染状况调查分析测试方法技术规定》《全国土壤污染状况详查分析测试方法技术规定》相统一，使测定的数据可以有较强的延续性和比较型。

5.2 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，通过测定测量原电池的电动势即可得到土壤的 pH 值。

5.3 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化学试剂，实验用水为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。

5.3.1 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。

5.3.2 氯化钾（KCl）。

5.3.3 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。

5.3.4 饱和氯化钾溶液

在一定温度下，在水中不断加入氯化钾（5.3.2），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。

5.3.5 氢氧化钙（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）。

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

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

量取 9 ml 盐酸（5.3.6），溶于水，定容至 1 L。

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

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

称取 1.47 g 氯化钙（5.3.8）溶于 400 ml 水，用少量氢氧化钙（5.3.5）或盐酸（5.3.6）调节 pH 值为 6 左右，并定容至 1 L。

5.3.10 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ）：110 °C~120 °C 干燥 2 h。

5.3.11 pH 4.01 (25℃) 标准缓冲溶液: $c(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 10.21 g 邻苯二甲酸氢钾 (5.3.10), 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。

5.3.12 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): 110℃~120℃ 烘干 2 h。

5.3.13 无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4): 110℃~120℃ 烘干 2 h。

5.3.14 pH 6.86 (25℃) 标准缓冲溶液: $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.025 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.39 g 磷酸二氢钾 (5.3.12) 或 3.53 g 无水磷酸氢二钠 (5.3.13), 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。

5.3.15 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。

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。

5.3.16 pH 9.18 (25℃) 标准缓冲溶液: $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.81 g 四硼酸钠 (5.3.15), 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 值易变化, 应装在聚乙烯瓶中, 瓶盖严密盖紧, 在冰箱中低温 (5℃~10℃) 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。

5.4 仪器和设备

5.4.1 pH 计: 精度为 0.01 个 pH 单位, 具有温度补偿功能。

5.4.2 电极: pH 复合电极, 或玻璃电极和饱和甘汞电极。

5.4.3 磁力搅拌器或水平振荡器。

5.4.4 研磨机或圆木棍。

5.4.5 土壤筛: 孔径 2 mm (10 目)。

5.4.6 高型烧杯。

5.4.7 滴管。

5.4.8 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。

5.5.2 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 (5.4.5)。

5.5.3 试样的制备

称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯（5.4.6）或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水（5.3.1）。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（5.3.3）浸提，中性或碱性土壤可用氯化钙溶液（5.3.9）浸提。

5.6 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。

5.7 分析步骤

本方法是对土壤 pH 值的分析，根据土壤性质，采用多种浸提剂提取土壤，进行 pH 值的测定。

试样制备过程较为复杂，为提高试样制备的可操作性和适用性，对试样制备过程的静置时间、搅拌时间、浸提剂等的条件进行优化试验。为使实验样品具有代表性，选取不同地区土壤样品开展试验。

5.7.1 静置时间影响

分别取甘肃棕壤（甘）、贵州水稻土（稻）、江西红壤（江）、贵州黄棕壤（棕）4 种典型土壤样品。每份土样，重复 3 次，取其平均值进行统计。本标准选择水土比为 2.5:1，即称取 10.00 g 土壤样品，加入 25 ml 水（5.3.1）提取。用搅拌器搅拌试样，搅拌速度控制在 150 r/min~200 r/min（以不使溶液飞溅出来为宜），时间为 1.5 min。固定提取过程中其他条件不变，改变静置时间进行测定。改变稳定平衡时间分别为 10、15、20、25、30、35、40、50、60 min。测定结果表明，静置时间长短和测定结果无显著性差异。具体测定值见表 2。

表 2 静置时间不同对土壤 pH 值的影响

| 土样编号 | 静置时间（min） | | | | | | | | |
|------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 50 | 60 |
| 甘 1 | 7.03 | 7.03 | 7.03 | 7.03 | 7.03 | 7.02 | 7.02 | 7.03 | 7.02 |
| 甘 2 | 7.06 | 7.06 | 7.07 | 7.06 | 7.09 | 7.06 | 7.04 | 7.05 | 7.06 |
| 甘 3 | 7.02 | 7.02 | 7.03 | 7.03 | 7.04 | 7.04 | 7.02 | 7.02 | 7.03 |
| 稻 1 | 6.79 | 6.77 | 6.79 | 6.77 | 6.76 | 6.77 | 6.72 | 6.76 | 6.77 |

| | | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 稻 2 | 6.78 | 6.79 | 6.79 | 6.77 | 6.78 | 6.78 | 6.77 | 6.78 | 6.78 |
| 稻 3 | 6.78 | 6.78 | 6.78 | 6.77 | 6.77 | 6.78 | 6.76 | 6.76 | 6.77 |
| 棕 1 | 5.58 | 5.58 | 5.60 | 5.60 | 5.62 | 5.58 | 5.58 | 5.59 | 5.60 |
| 棕 2 | 5.58 | 5.59 | 5.59 | 5.58 | 5.60 | 5.59 | 5.60 | 5.60 | 5.59 |
| 棕 3 | 5.59 | 5.60 | 5.60 | 5.58 | 5.61 | 5.59 | 5.60 | 5.61 | 5.61 |
| 江 1 | 5.96 | 5.96 | 6.07 | 5.99 | 6.01 | 5.97 | 5.98 | 6.03 | 5.98 |
| 江 2 | 5.97 | 5.97 | 6.00 | 5.99 | 6.00 | 5.98 | 5.97 | 6.01 | 5.98 |
| 江 3 | 5.95 | 5.97 | 5.97 | 5.96 | 5.98 | 5.97 | 5.97 | 6.00 | 5.97 |

由表 2 可知，平衡稳定时间 10~15min 即可达到效果，由于我们土壤类型较多，考虑试样制备中存在一些较难沉淀的试样，应适当延长平衡时间，因此本标准参考其他标准，使用 30 min 就可达到静置效果。

5.7.2 搅拌时间影响

4 个土壤样品，3 个平行。称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水（5.3.1）。将容器用封口膜或保鲜膜密封后，用搅拌器在 150 r/min~200 r/min 搅拌速度下（以不使溶液飞溅出来为宜），剧烈搅拌 1、1.5、2 min，静置 30 min，此时应避免空气中氨或挥发性酸气体等的影响，然后用 pH 计测定。

表 3 搅拌时间对土壤 pH 值的影响

| 搅拌 (min) | 甘 1 | 甘 2 | 甘 3 | 稻 1 | 稻 2 | 稻 3 | 棕 1 | 棕 2 | 棕 3 | 江 1 | 江 2 | 江 3 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 7.06 | 7.08 | 7.06 | 6.85 | 6.79 | 6.77 | 5.68 | 5.69 | 5.66 | 5.90 | 5.91 | 5.89 |
| 1.5 | 7.03 | 7.06 | 7.02 | 6.79 | 6.78 | 6.78 | 5.58 | 5.59 | 5.60 | 5.96 | 5.97 | 5.95 |
| 2 | 7.02 | 7.13 | 7.05 | 6.77 | 6.73 | 6.74 | 5.73 | 5.70 | 5.68 | 5.98 | 5.88 | 5.92 |

由表 3 可知，剧烈震荡时间对测定结果无显著性差异。因此本标准使用震荡时间为 2 min。

5.7.3 悬液效应的影响

测定土壤的 pH 值时，将玻璃电极-甘汞电极浸于土壤悬浊液中与浸于其平衡清液中所测得的结果不同，称为悬液效应。悬液效应是由液接电位引起的。虽然我国大部分土壤颗粒带负电荷，悬浊液中测定值较上清液中测定值低，但也存在部分土壤，悬浊液中测定值高于上清液中测定数据。编制组根据专家审查会意见，选用了全国 pH 值跨度为 4~9 的土壤样品，

土壤来自贵州、广东、广西、四川、江苏、河南和河北等省，基本可涵盖我国大部分土壤类型，共 37 个土壤样品，其中 16 个为酸性土壤样品，21 个为中性和碱性土壤样品，分别进行了上清液与悬浊液对土壤 pH 值影响的试验研究，其中 S8, S10, S34 和 S36 进行了 3 次重复，具体土壤信息见表 4，补充结果见表 5 和表 6。

土壤 pH 值的测定中，液接电位是一个非常复杂至今仍未解决好的问题。悬浊液中的 pH 值与上清液中的 pH 值，具有一定的差异，并由于土壤性质的不同而不同，没有明确的规律性。为简化操作并便于大批量测试，编制组在本标准中采用现今各国普遍采用的方法，也是 ISO 标准和 NY/T 1377-2007 规定的方法，测定刚搅拌完或搅拌下的土壤悬浊液。

表 4 补充实验土壤样品信息

| 编号 | 土样编号 | 省市区 | 经度 | 纬度 |
|----|------|-----|---------|--------|
| 1 | S1 | 贵州省 | 104.560 | 26.954 |
| 2 | S2 | 贵州省 | 104.881 | 27.131 |
| 3 | S3 | 贵州省 | 104.893 | 27.126 |
| 4 | S4 | 广东省 | 113.027 | 23.590 |
| 5 | S5 | 广东省 | 113.645 | 25.111 |
| 6 | S6 | 广东省 | 113.586 | 24.615 |
| 7 | S7 | 广东省 | 112.426 | 24.552 |
| 8 | S8 | 广西省 | 109.376 | 24.452 |
| 9 | S9 | 广西省 | 108.077 | 24.728 |
| 10 | S10 | 广西省 | 108.284 | 23.111 |
| 11 | S11 | 广西省 | 108.109 | 24.816 |
| 12 | S12 | 广西省 | 109.213 | 23.706 |
| 13 | S13 | 贵州省 | 106.590 | 26.824 |
| 14 | S14 | 贵州省 | 106.603 | 26.790 |
| 15 | S15 | 贵州省 | 106.921 | 27.772 |
| 16 | S16 | 贵州省 | 105.731 | 27.221 |
| 17 | S17 | 四川省 | 104.181 | 31.210 |
| 18 | S18 | 四川省 | 103.640 | 30.561 |
| 19 | S19 | 四川省 | 104.043 | 31.139 |
| 20 | S20 | 四川省 | 104.041 | 31.139 |
| 21 | S21 | 四川省 | 104.179 | 31.441 |
| 22 | S22 | 贵州省 | 104.893 | 27.126 |
| 23 | S23 | 江苏省 | 120.084 | 31.833 |
| 24 | S24 | 贵州省 | 104.877 | 27.087 |
| 25 | S25 | 河北省 | 115.578 | 39.032 |
| 26 | S26 | 河北省 | 114.675 | 37.844 |
| 27 | S27 | 河北省 | 114.920 | 37.549 |
| 28 | S28 | 河北省 | 115.739 | 38.829 |
| 29 | S29 | 河南省 | 114.256 | 36.129 |

| | | | | |
|----|-----|-----|---------|--------|
| 30 | S30 | 河南省 | 114.335 | 35.953 |
| 31 | S31 | 河南省 | 113.937 | 35.376 |
| 32 | S32 | 贵州省 | 104.562 | 26.974 |
| 33 | S33 | 贵州省 | 104.881 | 27.131 |
| 34 | S34 | 贵州省 | 104.892 | 27.127 |
| 35 | S35 | 贵州省 | 104.561 | 26.974 |
| 36 | S36 | 贵州省 | 104.675 | 27.024 |
| 37 | S37 | 贵州省 | 104.839 | 27.130 |

表 5 悬浊液效应对 pH 值的影响（酸性土壤）

| 编号 | 土样编号 | 不同浸提剂测定 pH 值 | | | |
|----|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 水 | | 1 mol/L KCl | |
| | | 上清液 | 悬浊液 | 上清液 | 悬浊液 |
| 1 | S1 | 5.79 | 5.81 | 4.83 | 4.76 |
| 2 | S3 | 4.36 | 4.36 | 3.56 | 3.42 |
| 3 | S4 | 4.27 | 4.24 | 3.62 | 3.54 |
| 4 | S5 | 5.72 | 5.71 | 4.79 | 4.62 |
| 5 | S8-1 | 4.72 | 4.70 | 3.42 | 3.35 |
| 6 | S8-2 | 4.72 | 4.71 | 3.45 | 3.32 |
| 7 | S8-3 | 4.72 | 4.69 | 3.41 | 3.38 |
| 8 | S9 | 5.80 | 5.76 | 5.12 | 5.08 |
| 9 | S10-1 | 6.31 | 6.30 | 5.23 | 5.15 |
| 10 | S10-2 | 6.32 | 6.28 | 5.28 | 5.19 |
| 11 | S10-3 | 6.38 | 6.30 | 5.26 | 5.18 |
| 12 | S17 | 5.62 | 5.52 | 4.76 | 4.68 |
| 13 | S18 | 5.50 | 5.53 | 4.96 | 4.89 |
| 14 | S22 | 5.29 | 5.26 | 4.23 | 4.2 |
| 15 | S23 | 6.36 | 6.32 | 5.5 | 5.48 |
| 16 | S32 | 5.94 | 5.90 | 5.49 | 5.45 |
| 17 | S33 | 5.62 | 5.52 | 5.11 | 5.07 |
| 18 | S34-1 | 4.74 | 4.70 | 4.04 | 4.02 |
| 19 | S34-2 | 4.73 | 4.69 | 4.08 | 4.05 |
| 20 | S34-3 | 4.83 | 4.80 | 4.07 | 4.05 |

注：土样编号 S8、S10、S34 均进行了平行样测定（三平行），测试结果满足质量保证和质量控制要求。

表 6 悬液效应对 pH 值的影响（中性和碱性土壤）

| 编号 | 土样编号 | 不同浸提剂测定 pH 值 | | | |
|----|------|--------------|------|------------------------------|------|
| | | 水 | | 0.01 mol/L CaCl ₂ | |
| | | 上清液 | 悬浊液 | 上清液 | 悬浊液 |
| 1 | S2 | 7.80 | 7.76 | 7.27 | 7.15 |
| 2 | S6 | 6.76 | 6.74 | 6.12 | 6.04 |
| 3 | S7 | 7.82 | 7.75 | 7.33 | 7.23 |

| | | | | | |
|----|--------------|------|------|------|------|
| 4 | S11 | 7.54 | 7.52 | 7.11 | 7.06 |
| 5 | S12 | 7.70 | 7.68 | 7.01 | 6.95 |
| 6 | S13 | 7.22 | 7.20 | 6.4 | 6.39 |
| 7 | S14 | 7.11 | 7.09 | 6.39 | 6.35 |
| 8 | S15 | 7.73 | 7.70 | 7.25 | 7.20 |
| 9 | S16 | 7.32 | 7.29 | 6.91 | 6.82 |
| 10 | S19 | 7.04 | 6.96 | 6.22 | 6.18 |
| 11 | S20 | 7.74 | 7.63 | 6.72 | 6.69 |
| 12 | S21 | 7.72 | 7.55 | 6.70 | 6.63 |
| 13 | S24 | 7.01 | 7.16 | 6.71 | 6.62 |
| 14 | S25 | 6.70 | 6.68 | 6.40 | 6.35 |
| 15 | S26 | 8.11 | 8.09 | 7.32 | 7.74 |
| 16 | S27 | 8.28 | 8.23 | 7.26 | 7.52 |
| 17 | S28 | 8.61 | 8.51 | 7.40 | 7.65 |
| 18 | S29 | 8.14 | 8.06 | 7.34 | 7.45 |
| 19 | S30 | 7.90 | 7.90 | 7.08 | 7.42 |
| 20 | S31 | 8.23 | 8.16 | 7.47 | 7.77 |
| 21 | S35 | 7.37 | 7.32 | 6.78 | 6.69 |
| 22 | S36-1 | 7.83 | 7.75 | 7.28 | 7.21 |
| 23 | S36-2 | 7.76 | 7.72 | 7.43 | 7.21 |
| 24 | S36-3 | 7.85 | 7.79 | 7.43 | 7.25 |
| 25 | S37 | 7.01 | 6.98 | 6.71 | 6.68 |

注：土样编号 S36 进行了平行样测定（三平行），测试结果满足质量保证和质量控制要求。

5.7.4 不同浸提剂对土壤 pH 值的影响

5.7.4.1 水、KCl 浸提剂对酸性土壤 pH 值的影响

4 个土壤样品，3 个平行。称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水（5.3.1）或氯化钾溶液（5.3.3）。将容器密封后，用振荡机或搅拌器，剧烈搅拌 2min，静置 30 min。

表 7 不同浸提剂对 pH 值的影响（酸性土壤）

| 编号 | 土样编号 | 水 | 1 mol/L KCl |
|----|------|------|-------------|
| 1 | 黄 1 | 4.56 | 3.79 |
| 2 | 黄 2 | 4.56 | 3.78 |
| 3 | 黄 3 | 4.55 | 3.78 |
| 4 | 紫 1 | 5.78 | 5.32 |
| 5 | 紫 2 | 5.80 | 4.08 |
| 6 | 紫 3 | 5.79 | 4.06 |
| 7 | 棕 1 | 5.62 | 4.87 |
| 8 | 棕 2 | 5.6 | 4.86 |
| 9 | 棕 3 | 5.61 | 4.85 |
| 10 | 江 1 | 5.96 | 4.99 |

| | | | |
|----|-----|------|------|
| 11 | 江 2 | 5.97 | 5.02 |
| 12 | 江 3 | 5.95 | 5.02 |

另外，编制组根据专家审查会意见，采集了全国 pH 值跨度为 4~9 的土壤样品，共 37 个土壤样品（表 4），对其中 16 个酸性土壤样品，进行了第二次不同浸提剂对土壤 pH 值影响的试验研究，其中 S8, S10 和 S34 进行了 3 次重复，补充结果见表 8。

表 8 不同浸提剂对土壤 pH 值的影响（酸性土壤）

| 编号 | 土样编号 | 水 | 1 mol/L KCl |
|----|-------|------|-------------|
| 1 | S1 | 5.81 | 4.76 |
| 2 | S3 | 4.36 | 3.42 |
| 3 | S4 | 4.24 | 3.54 |
| 4 | S5 | 5.71 | 4.62 |
| 5 | S6 | 6.74 | 5.45 |
| 6 | S8-1 | 4.70 | 3.35 |
| 7 | S8-2 | 4.71 | 3.32 |
| 8 | S8-3 | 4.69 | 3.38 |
| 9 | S9 | 5.76 | 5.08 |
| 10 | S10-1 | 6.30 | 5.15 |
| 11 | S10-2 | 6.28 | 5.19 |
| 12 | S10-3 | 6.30 | 5.18 |
| 13 | S13 | 7.20 | 6.08 |
| 14 | S17 | 5.52 | 4.68 |
| 15 | S18 | 5.53 | 4.89 |
| 16 | S22 | 5.26 | 4.2 |
| 17 | S23 | 6.32 | 5.48 |
| 18 | S32 | 5.90 | 5.45 |
| 19 | S33 | 5.52 | 5.07 |
| 20 | S34-1 | 4.70 | 4.02 |
| 21 | S34-2 | 4.69 | 4.05 |
| 22 | S34-3 | 4.80 | 4.05 |

由表 7 和表 8 可知，在酸性土壤中，使用水和 KCl 对同一种酸性土壤的 pH 值测定结果影响较大，因此，在测定 pH 值时，在其结果后面应指明是哪一种浸提剂。

5.7.4.2 水、CaCl₂ 浸提剂对中性 and 碱性土壤 pH 值的影响

4 个土壤样品，3 个平行。称取 10.00 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中，并加入 25 ml 水（5.3.1）或氯化钙溶液（5.3.9）。将容器密封后，用振荡机或搅拌器，剧烈搅拌 2min，静置 30 min。

表 9 不同浸提剂对 pH 值的影响（中性和碱性土壤）

| 编号 | 土样编号 | 水 | 0.01 mol/L CaCl ₂ |
|----|------|------|------------------------------|
| 1 | 稻 1 | 7.11 | 6.77 |
| 2 | 稻 2 | 7.12 | 6.76 |
| 3 | 稻 3 | 7.11 | 6.78 |
| 4 | 甘 1 | 7.38 | 7.03 |
| 5 | 甘 2 | 7.39 | 7.09 |
| 6 | 甘 3 | 7.32 | 7.04 |

另外，编制组根据专家审查会意见，采集了全国 pH 值跨度为 4~9 的土壤样品，共 37 个土壤样品（表 4），对其中的 21 个中性和碱性土壤样品，进行了第二次不同浸提剂对土壤 pH 值影响的试验研究，其中 S36 进行了 3 次重复，补充结果见表 10。

表 10 不同浸提剂对 pH 值的影响（中性和碱性土壤）

| 编号 | 土样编号 | 水 | 0.01 mol/L CaCl ₂ |
|----|-------|------|------------------------------|
| 1 | S2 | 7.76 | 7.27 |
| 2 | S7 | 7.75 | 7.33 |
| 3 | S11 | 7.58 | 7.26 |
| 4 | S12 | 7.68 | 7.26 |
| 5 | S14 | 7.09 | 6.47 |
| 6 | S15 | 7.75 | 7.20 |
| 7 | S16 | 7.37 | 6.91 |
| 8 | S19 | 6.96 | 6.22 |
| 9 | S20 | 7.63 | 6.89 |
| 10 | S21 | 7.55 | 6.83 |
| 11 | S24 | 7.16 | 6.71 |
| 12 | S25 | 6.98 | 6.65 |
| 13 | S26 | 8.29 | 7.74 |
| 14 | S27 | 8.23 | 7.52 |
| 15 | S28 | 8.51 | 7.65 |
| 16 | S29 | 8.06 | 7.45 |
| 17 | S30 | 7.90 | 7.42 |
| 18 | S31 | 8.26 | 7.77 |
| 19 | S35 | 7.32 | 6.78 |
| 20 | S36-1 | 7.92 | 7.42 |
| 21 | S36-2 | 7.94 | 7.43 |
| 22 | S36-3 | 7.93 | 7.43 |
| 23 | S37 | 7.13 | 6.71 |

由表 9 和表 10 可知，在中性和碱性土壤中，不同浸提剂对同一种土壤的测定结果相差较大，使用 0.01 mol/L CaCl₂ 作为浸提液的 pH 值都低于以水作为浸提剂的 pH 值。因此，在测定 pH 值时，在其结果后面应指明是哪一种浸提剂。

5.7.4.3 浸提剂的选择

测定土壤 pH 值所选择的浸提剂，对土壤 pH 值的影响较大，在本标准中，为了与 GB15618-1995 中引用的方法具有较好的延续性和比较性，将水作为本标准的首选浸提剂，另外可根据测试目的或客户需求选择采用其他浸提剂，如，酸性土壤用氯化钾溶液（5.3.3）浸提，中性或碱性土壤用氯化钙溶液（5.3.9）浸提。

5.7.5 分析步骤的确定

5.7.5.1 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（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）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（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）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（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）矫正仪器，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（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）被搅拌均匀后，将电极插入标准缓冲溶液（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）中，使仪器标度上的 pH 值与标准缓冲溶液（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）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（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）润湿，再将电极浸入此标准缓冲溶液（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）中，其 pH 值大约与第一个标准缓冲溶液（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）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（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）是否存在问题。最后移出电极、用水冲洗、滤纸吸干后待用。

5.7.5.2 测定

试样溶液（5.5.3）的温度与标准缓冲溶液（5.3.11 或 5.3.14 或 5.3.16）的温度之差不应超过 1℃。测量 pH 值时，轻轻摇动样品，使试样（5.5.3）变成悬浊液后静置，立刻用滴管（5.4.7）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。

5.8 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。

5.9 注意事项

5.9.1 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的 pH 值有一定影响，参见表 11。

表 11 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 |

5.9.2 玻璃电极的使用

5.9.2.1 干放的电极使用前应在盐酸溶液（5.3.7）或水中浸泡 12 h 以上，使之活化。

5.9.2.2 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。

5.9.2.3 电极球泡极易破损，使用时必须仔细谨慎，最好加用管套保护。

5.9.2.4 电极不用时可保存在水中，如长期不用可放在纸盒内干放。

5.9.2.5 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过久，以免破坏电极或引起电极反应迟钝。

5.9.3 饱和甘汞电极的使用

5.9.3.1 电极应随时由电极测口补充饱和氯化钾溶液（5.3.4）或氯化钾固体（5.3.2）。不用时可以存放在饱和氯化钾溶液（5.3.4）中或前端用橡皮套套紧干放。

5.9.3.2 使用时将电极测口的小橡皮塞拔下，让氯化钾溶液（5.3.4）保持一定的流速。

5.9.3.3 不要长时间浸在被测溶液中，以防止流出的氯化钾溶液（5.3.4）污染待测液。

5.9.3.4 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。

5.9.4 复合电极的使用

5.9.4.1 电极应随时由电极测口补充饱和氯化钾溶液（5.3.4）或氯化钾固体（5.3.2）。不用时可以存放在饱和氯化钾溶液（5.3.4）中或前端用橡皮套套紧干放。

5.9.4.2 使用前，检查玻璃电极前段的球泡。正常情况下，电极应该透明而无裂纹；球泡内

要充满液体，不能有气泡存在，以免使测量回路断开。

5.9.4.3 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的液压差。

5.9.4.4 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。

5.9.4.5 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较长，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。

5.9.5 测定时注意事项

5.9.5.1 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。

5.9.5.2 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。

5.10 其他相关内容解释说明

土壤的 pH 值代表土壤中氢离子活度的负对数，它是土壤重要的物理化学测定项目，是土壤肥力的重要指标之一。对于土壤 pH 值的测定，经过编制组的调研和研究，不对其进行准确度验证，原因如下：

（1）国内外均无标准样品，没有办法对准确度进行测定。

（2）ISO 方法、NY/T 1377-2007、LY/T 1239-1999 中均没有提供准确度的测试。且土壤的 pH 值是物理指标，不是污染因子，一般测试的目的就是掌握土壤的酸碱性，分辨出土壤是酸性的还是碱性的。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及参加验证人员情况

选取有资质的六家单位开展方法验证，参与验证单位有湖南省环境监测中心、苏州市环境监测中心、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。参加验证的人员具有操作本方法的技术能力。参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 12。

表 12 参与方法验证的实验室、人员情况表

| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析 工作年限 |
|----------------|-----|----|-----|-------|----------|----------------|
| 湖南省环境监测中心站 | 陈燕 | 女 | 31 | 工程师 | 环境工程 | 5年 |
| 苏州市环境监测中心 | 蔡晔 | 女 | 34岁 | 工程师 | 分析化学 | 8年 |
| 苏州市环境监测中心 | 李月娥 | 女 | 41岁 | 高级工程师 | 分析测试 | 21年 |
| 苏州市环境监测中心 | 陈冰 | 女 | 24岁 | 助理工程师 | 环境工程 | 3年 |
| 江苏康达检测技术股份有限公司 | 朱先丽 | 女 | 26 | 分析员 | 水环境监测与分析 | 3年 |
| 苏力环境科技有限责任公司 | 彭英 | 女 | 26 | 助理工程师 | 环境科学 | 3年 |
| 苏力环境科技有限责任公司 | 陈传斌 | 男 | 26 | 助理工程师 | 环境科学 | 3年 |
| 江苏省地质调查研究院 | 张培新 | 男 | 49 | 教授级高工 | 岩矿分析 | 27年 |
| 江苏省地质调查研究院 | 常青 | 女 | 33 | 工程师 | 土壤学 | 7年 |
| 上海实朴检测技术服务有限公司 | 彭喜玲 | 女 | 33 | 工程师 | 环境工程 | 6年 |
| 上海实朴检测技术服务有限公司 | 郁振华 | 男 | 30 | 无 | 环境工程 | 8年 |

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织六家有资质的实验室进行方法验证。方法验证单位主要对方法精密度进行验证,各验证单位使用本标准课题组提供的4种土壤样品湖南黄壤(土样1),贵州紫色土(土样2),浙江水稻土(土样3),甘肃棕壤(土样4),每个样品平行测定6次,计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

在标准文本中,仅对湖南黄壤(土样1),贵州紫色土(土样2)中以水为浸提剂进行精密度的阐述。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。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

方法精密度统计结果能满足方法特性指标要求。具体的方法验证报告，见附件一。

7 标准实施建议

建议根据土壤管理需求选择本标准相关章节实施。

8 参考文献

- [1] 南京农业大学主编.土壤农化分析[M].2 版.北京:农业出版社,1996
- [2] 李学垣主编.土壤化学及实验指导[M].北京:中国农业出版社,1997
- [3] 李学垣主编.土壤化学[M].北京:高等教育出版社,2003
- [4] 李法虎.土壤物理化学[M].北京:化学工业出版社,2006
- [5] 张辉.土壤环境学[M].北京:化学工业出版社,2006

方法验证报告

方法名称： 土壤 pH 值的测定 电位法

项目主编单位： 环境保护部南京环境科学研究所，江苏省环境监测中心

验证单位： 湖南省环境监测中心站，苏州市环境监测中心，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，上海实朴检测技术服务有限公司

项目负责人及职称： 应蓉蓉 副研究员 胡冠九 研究员级高工

通讯地址： 江苏省南京市蒋王庙街 8 号；江苏省南京市凤凰西街 241 号

电 话： 025-85287072

报告编写人及职称： 应蓉蓉 副研究员 冯艳红 副研究员

报告日期： 2017 年 10 月 29 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况，见表 1-1。单位 1：湖南省环境监测中心站；2：苏州市环境监测中心；3：江苏康达检测技术股份有限公司；4：苏力环境科技有限责任公司；5：江苏省地质调查研究院；6：上海实朴检测技术服务有限公司。

表 1-1 参与方法验证的人员情况登记表

| 单位 | 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析 工作年限 |
|----------------|-----|----|-----|-------|----------|----------------|
| 湖南省环境监测中心站 | 陈燕 | 女 | 31 | 工程师 | 环境工程 | 5年 |
| 苏州市环境监测中心 | 蔡晔 | 女 | 34岁 | 工程师 | 分析化学 | 8年 |
| 苏州市环境监测中心 | 李月娥 | 女 | 41岁 | 高级工程师 | 分析测试 | 21年 |
| 苏州市环境监测中心 | 陈冰 | 女 | 24岁 | 助理工程师 | 环境工程 | 3年 |
| 江苏康达检测技术股份有限公司 | 朱先丽 | 女 | 26 | 分析员 | 水环境监测与分析 | 3年 |
| 苏力环境科技有限责任公司 | 彭英 | 女 | 26 | 助理工程师 | 环境科学 | 3年 |
| 苏力环境科技有限责任公司 | 陈传斌 | 男 | 26 | 助理工程师 | 环境科学 | 3年 |
| 江苏省地质调查研究院 | 张培新 | 男 | 49 | 教授级高工 | 岩矿分析 | 27年 |
| 江苏省地质调查研究院 | 常青 | 女 | 33 | 工程师 | 土壤学 | 7年 |
| 上海实朴检测技术服务有限公司 | 彭喜玲 | 女 | 33 | 工程师 | 环境工程 | 6年 |
| 上海实朴检测技术服务有限公司 | 郁振华 | 男 | 30 | 无 | 环境工程师 | 8年 |

表 1-2 使用仪器情况登记表

| 验证实验室 | 仪器名称 | 规格型号 | 性能状况 |
|----------------|---------|---------------------------|------|
| 湖南省环境监测中心站 | pH 计 | ORION 3 STAR | 良好 |
| | 分析天平 | BP210S | 良好 |
| | 纯水仪 | Micro Classic | 良好 |
| 苏州市环境监测中心 | pH 计 | PHSJ-3F 型 | 良好 |
| | 纯水仪 | Mili-Q | 良好 |
| | 磁力搅拌器 | IKA RH basic 1 | 良好 |
| 江苏康达检测技术股份有限公司 | pH 计 | PXS-270 | 良好 |
| | 纯水仪 | 和泰 VP400 | 良好 |
| 苏力环境科技有限责任公司 | pH 计 | 梅特勒 FG2 | 良好 |
| | 纯水仪 | 重庆前沿水处理设备有限公司 QYYS-30A | 良好 |
| | 振荡器 | 中绿实业 RNYM02-1220-50 | 良好 |
| 江苏省地质调查研究院 | pH 计 | 雷磁 pHs-3c | 良好 |
| | 纯水仪 | 艾科浦超纯水仪 AWL-2001-M | 良好 |
| | 磁力加热搅拌器 | 79-1 | 良好 |
| 上海实朴检测技术服务有限公司 | pH 计 | 梅特勒 Five Easy Plus | 良好 |
| | 纯水仪 | ariumpro-DI | 良好 |

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

| 单位 | 试剂名称 | 厂家、规格 | 纯化处理方法 | 备注 |
|------------|---------------------------------------|---------------------------|--------|---------|
| 湖南省环境监测中心站 | 石英砂 | 成都市金山化工试剂厂、500g/瓶 | 分析纯 | |
| | 氯化钾 | 天津市福晨化学试剂厂、500g/瓶 | 优级纯 | |
| | 氯化钙，二水 | 国药集团化学试剂有限公司、500g/瓶 | 分析纯 | |
| | pH 4.01 标准缓冲溶液 | Thermo Scientific、500ml/瓶 | | 进口 |
| | pH 7.00 标准缓冲溶液 | Thermo Scientific、500ml/瓶 | | 进口 |
| | pH 9.18 标准缓冲溶液 | Thermo Scientific、500ml/瓶 | | 进口 |
| 苏州市环境监测中心 | 石英砂 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 500g | 分析纯 | |
| | 氯化钾 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 500g | 分析纯 | |
| | 氯化钙 | 国药集团化学试剂有限公司 500g | 分析纯 | |
| | 邻苯二甲酸氢钾 (pH 4.01 标准缓冲溶液) | 中国计量科学研究院 | | pH 标准物质 |
| | 混合磷酸盐 (磷酸二氢钾与无水磷酸氢二钠, pH 6.87 标准缓冲溶液) | 中国计量科学研究院 | | pH 标准物质 |
| | 四硼酸钠 (pH 9.18 标 | 中国计量科学研究院 | | pH 标准 |

| | 准缓冲溶液) | | | 物质 |
|----------------|--------------------------|-----------------------------|-----------|----|
| 江苏康达检测技术股份有限公司 | 石英砂 | 天津市科密欧化学试剂有限公司 500g | 分析纯 | / |
| | 氯化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g | GR | / |
| | 氯化钙 | 国药集团化学试剂有限公司 500g | AR | / |
| | 邻苯二甲酸氢钾 (pH 4.01 标准缓冲溶液) | 天津市科密欧化学试剂有限公司 | / | / |
| | 磷酸二氢钾 (pH 6.87 标准缓冲溶液) | 天津市科密欧化学试剂有限公司 | / | / |
| | 无水磷酸氢二钠 (pH 6.87 标准缓冲溶液) | 天津市科密欧化学试剂有限公司 500g | / | / |
| | 四硼酸钠 (pH 9.18 标准缓冲溶液) | 天津市科密欧化学试剂有限公司 | / | / |
| 苏力环境科技有限责任公司 | 石英砂 | 天津市福晨化学试剂厂 500g | 分析纯 | |
| | 氯化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g | 分析纯 | |
| | 氯化钙 | 西陇化工股份有限公司 500g | 分析纯 | |
| | pH 4.01 标准缓冲溶液 | 江苏省科学器材有限公司 50mL (25℃) | 分析纯 | |
| | pH 7.00 标准缓冲溶液 | 江苏省科学器材有限公司 50mL (25℃) | 分析纯 | |
| | pH 10.00 标准缓冲溶液 | 江苏省科学器材有限公司 50mL (25℃) | 分析纯 | |
| 江苏省地质调查研究院 | 石英砂 | 天津市福晨化学试剂厂 500g | 分析纯 | |
| | 氯化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 500g | 分析纯 | |
| | 氯化钙 | 西陇化工股份有限公司 500g | 分析纯 | |
| | 邻苯二甲酸氢钾 (pH 4.00 标准缓冲溶液) | 上海雷磁创益仪器仪表有限公司 250 ml (25℃) | 分析纯 | |
| | 混合磷酸盐 (pH 6.86 标准缓冲溶液) | 上海雷磁创益仪器仪表有限公司 250 ml (25℃) | 分析纯 | |
| | 四硼酸钠 (pH 9.18 标准缓冲溶液) | 上海雷磁创益仪器仪表有限公司 250 ml (25℃) | 分析纯 | |
| 上海实朴检测技术服务有限公司 | 石英砂 | 国药集团化学试剂有限公司 | 分析纯 | |
| | 氯化钾 | 国药集团化学试剂有限公司 | 优级纯 | |
| | 氯化钙 | 国药集团化学试剂有限公司 | 分析纯 | |
| | 邻苯二甲酸氢钾 (pH 4.01 标准缓冲溶液) | 上海市计量测试技术研究院 | 批号 151105 | |
| | 磷酸二氢钾 (pH 6.87 标准缓冲溶液) | 上海市计量测试技术研究院 | 批号 151105 | |
| | 无水磷酸氢二钠 (pH 6.87 标准缓冲溶液) | 上海市计量测试技术研究院 | 批号 151105 | |
| | 四硼酸钠 (pH 9.18 标准缓冲溶液) | 上海市计量测试技术研究院 | 批号 151103 | |

1.2 方法精密度测试数据

向六家实验室发放 2 代表性土样（样品 1 湖南黄壤， 样品 2 贵州紫色土），分别进行 6 次样品平行测试，按照方法全程序测试计算标准偏差。各实验室精密度原始数据见表 1-4~1-9。

表 1-4 精密度测试数据

验证单位：湖南省环境监测中心站

测试日期：2015 年 12 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|-----------------|---|------------------|-------|------------------|-------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 1 | 4.68 | 4.05 | 5.79 | 4.39 | 6.77 | 7.51 | |
| | 2 | 4.73 | 4.25 | 5.86 | 4.26 | 6.67 | 7.50 | |
| | 3 | 4.71 | 4.13 | 5.81 | 4.28 | 6.72 | 7.49 | |
| | 4 | 4.69 | 4.08 | 5.78 | 4.32 | 6.75 | 7.51 | |
| | 5 | 4.72 | 4.19 | 5.83 | 4.35 | 6.69 | 7.52 | |
| | 6 | 4.69 | 4.20 | 5.78 | 4.30 | 6.70 | 7.48 | |
| 平均值 \bar{x}_i | | 4.70 | 4.15 | 5.81 | 4.32 | 6.72 | 7.50 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.020 | 0.077 | 0.032 | 0.048 | 0.038 | 0.015 | |
| 相对标准偏差 | | 0.4% | 1.8% | 0.5% | 1.1% | 0.6% | 0.2% | |

表 1-5 精密度测试数据

验证单位：苏州市环境监测中心

测试日期：2015 年 12 月 16 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|-----------------|---|------------------|-------|------------------|-------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 1 | 4.45 | 4.04 | 5.89 | 4.08 | 6.62 | 7.52 | |
| | 2 | 4.45 | 4.01 | 5.93 | 4.08 | 6.60 | 7.55 | |
| | 3 | 4.43 | 4.01 | 5.93 | 4.07 | 6.61 | 7.50 | |
| | 4 | 4.45 | 4.02 | 5.91 | 4.09 | 6.65 | 7.51 | |
| | 5 | 4.45 | 4.03 | 5.94 | 4.08 | 6.63 | 7.52 | |
| | 6 | 4.47 | 4.03 | 5.91 | 4.05 | 6.63 | 7.50 | |
| 平均值 \bar{x}_i | | 4.45 | 4.02 | 5.92 | 4.08 | 6.62 | 7.52 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.013 | 0.012 | 0.018 | 0.015 | 0.018 | 0.019 | |
| 相对标准偏差 | | 0.3% | 0.3% | 0.3% | 0.4% | 0.3% | 0.3% | |

表 1-6 精密度测试数据

验证单位：江苏康达检测技术股份有限公司

测试日期：2015 年 11 月 21 日

| 平行号 | | 试样 | | | | | | 备注 |
|------|---|------------------|------|------------------|------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 1 | 4.77 | 4.02 | 6.00 | 4.16 | 6.62 | 7.52 | |
| | 2 | 4.78 | 4.05 | 6.07 | 4.18 | 6.65 | 7.51 | |
| | 3 | 4.76 | 4.02 | 6.02 | 4.19 | 6.70 | 7.49 | |
| | 4 | 4.81 | 4.10 | 6.05 | 4.16 | 6.69 | 7.54 | |
| | 5 | 4.78 | 4.07 | 6.02 | 4.17 | 6.63 | 7.51 | |
| | 6 | 4.79 | 4.05 | 6.03 | 4.18 | 6.65 | 7.53 | |

| | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| 平均值 \bar{x}_i | 4.78 | 4.05 | 6.03 | 4.17 | 6.66 | 7.52 | |
| 标准偏差 S_i | 0.020 | 0.030 | 0.020 | 0.010 | 0.030 | 0.020 | |
| 相对标准偏差 | 0.4% | 0.8% | 0.4% | 0.3% | 0.5% | 0.2% | |

表 1-7 精密度测试数据

验证单位：苏力环境科技有限责任公司

测试日期：2015.12.09

| 平行号 | | 试 样 | | | | | | 备注 |
|-----------------|---|------------------|-------|------------------|-------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 1 | 4.57 | 4.03 | 5.62 | 4.27 | 6.53 | 7.28 | |
| | 2 | 4.50 | 4.06 | 5.69 | 4.28 | 6.52 | 7.32 | |
| | 3 | 4.49 | 4.06 | 5.72 | 4.23 | 6.55 | 7.24 | |
| | 4 | 4.48 | 4.05 | 5.68 | 4.23 | 6.57 | 7.27 | |
| | 5 | 4.50 | 4.05 | 5.67 | 4.24 | 6.54 | 7.29 | |
| | 6 | 4.49 | 4.05 | 5.66 | 4.25 | 6.51 | 7.26 | |
| 平均值 \bar{x}_i | | 4.51 | 4.05 | 5.67 | 4.25 | 6.54 | 7.28 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.033 | 0.011 | 0.033 | 0.021 | 0.022 | 0.027 | |
| 相对标准偏差 (%) | | 0.7% | 0.3% | 0.6% | 0.5% | 0.3% | 0.4% | |

附表 1-8 精密度测试数据

验证单位：江苏省地质调查研究院

测试日期：2015.12.11

| 平行号 | | 试 样 | | | | | | 备注 |
|-----------------|---|------------------|------|------------------|------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 1 | 4.68 | 3.99 | 5.95 | 4.16 | 6.57 | 7.36 | |
| | 2 | 4.69 | 3.98 | 5.96 | 4.17 | 6.61 | 7.41 | |
| | 3 | 4.68 | 3.99 | 5.92 | 4.17 | 6.63 | 7.40 | |
| | 4 | 4.68 | 3.99 | 5.94 | 4.16 | 6.61 | 7.41 | |
| | 5 | 4.69 | 3.99 | 5.93 | 4.15 | 6.62 | 7.41 | |
| | 6 | 4.69 | 3.99 | 5.96 | 4.14 | 6.61 | 7.40 | |
| 平均值 \bar{x}_i | | 4.69 | 3.99 | 5.94 | 4.16 | 6.61 | 7.40 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | |
| 相对标准偏差 | | 0.1% | 0.1% | 0.3% | 0.3% | 0.3% | 0.3% | |

附表 1-9 精密度测试数据

验证单位：上海实朴检测技术服务有限公司

测试日期：2015.12.11

| 平行号 | | 试 样 | | | | | | 备注 |
|------|---|------------------|------|------------------|------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 1 | 4.69 | 4.12 | 5.48 | 4.21 | 6.49 | 7.24 | |
| | 2 | 4.49 | 4.08 | 5.59 | 4.21 | 6.45 | 7.20 | |
| | 3 | 4.58 | 4.06 | 5.61 | 4.18 | 6.43 | 7.20 | |
| | 4 | 4.56 | 4.05 | 5.64 | 4.18 | 6.47 | 7.20 | |
| | 5 | 4.55 | 4.03 | 5.68 | 4.19 | 6.48 | 7.22 | |
| | 6 | 4.53 | 4.01 | 5.72 | 4.18 | 6.49 | 7.23 | |

| | | | | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|--|
| 平均值 \bar{x}_i | 4.57 | 4.06 | 5.62 | 4.19 | 6.47 | 7.22 | |
| 标准偏差 S_i | 0.07 | 0.04 | 0.08 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | |
| 相对标准偏差 | 1.5% | 1.0% | 1.5% | 0.4% | 0.4% | 0.2% | |

2 方法验证数据汇总

表 2-1 实验室间精密度测试数据汇总

验证单位： 6 个验证单位

测试日期： 2015.6

| 平行号 | | 试 样 | | | | | | 备注 |
|-----------------|------|------------------|------|------------------|------|-------------------|-------------------|----|
| | | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | 样品 4 | |
| | | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | CaCl ₂ | CaCl ₂ | |
| 测定结果 | 单位 1 | 4.70 | 4.15 | 5.81 | 4.32 | 6.72 | 7.50 | |
| | 单位 2 | 4.45 | 4.02 | 5.92 | 4.08 | 6.62 | 7.52 | |
| | 单位 3 | 4.78 | 4.05 | 6.03 | 4.17 | 6.66 | 7.52 | |
| | 单位 4 | 4.51 | 4.05 | 5.67 | 4.25 | 6.54 | 7.28 | |
| | 单位 5 | 4.69 | 3.99 | 5.94 | 4.16 | 6.61 | 7.40 | |
| | 单位 6 | 4.57 | 4.06 | 5.62 | 4.19 | 6.47 | 7.22 | |
| 平均值 \bar{x}_i | | 4.62 | 4.05 | 5.83 | 4.20 | 6.60 | 7.41 | |
| 标准偏差 S_i | | 0.13 | 0.05 | 0.16 | 0.08 | 0.09 | 0.13 | |
| 相对标准偏差 | | 2.7% | 1.3% | 2.8% | 2.0% | 1.3% | 1.8% | |

表 2-2 精密度测试数据汇总表

| 实验室号 | 土壤 1 (H ₂ O) | | | 土壤 1 (KCl) | | | 土壤 2 (H ₂ O) | | | 土壤 2 (KCl) | | | 土壤 3 (CaCl ₂) | | | 土壤 4 (CaCl ₂) | | |
|-----------|-------------------------|-------|---------|-------------|-------|---------|-------------------------|-------|---------|-------------|-------|---------|---------------------------|-------|---------|---------------------------|-------|---------|
| | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i | \bar{x}_i | S_i | RSD_i |
| 1 | 4.7 | 0.02 | 0.40 | 4.15 | 0.08 | 1.80 | 5.81 | 0.03 | 0.50 | 4.32 | 0.05 | 1.10 | 6.72 | 0.04 | 0.60 | 7.5 | 0.01 | 0.20 |
| 2 | 4.45 | 0.01 | 0.27 | 4.02 | 0.01 | 0.30 | 5.92 | 0.02 | 0.30 | 4.08 | 0.02 | 0.37 | 6.62 | 0.02 | 0.27 | 7.52 | 0.02 | 0.25 |
| 3 | 4.78 | 0.02 | 0.36 | 4.05 | 0.03 | 0.76 | 6.03 | 0.02 | 0.38 | 4.17 | 0.01 | 0.29 | 6.66 | 0.03 | 0.48 | 7.52 | 0.02 | 0.23 |
| 4 | 4.51 | 0.03 | 0.73 | 4.05 | 0.01 | 0.27 | 5.67 | 0.03 | 0.59 | 4.25 | 0.02 | 0.49 | 6.54 | 0.02 | 0.33 | 7.28 | 0.03 | 0.38 |
| 5 | 4.69 | 0.01 | 0.12 | 3.99 | 0.00 | 0.10 | 5.94 | 0.02 | 0.27 | 4.16 | 0.01 | 0.28 | 6.61 | 0.02 | 0.31 | 7.4 | 0.02 | 0.26 |
| 6 | 4.57 | 0.07 | 1.48 | 4.06 | 0.04 | 0.96 | 5.62 | 0.08 | 1.48 | 4.19 | 0.01 | 0.35 | 6.47 | 0.02 | 0.38 | 7.22 | 0.02 | 0.24 |
| \bar{x} | 4.62 | | | 4.05 | | | 5.83 | | | 4.20 | | | 6.60 | | | 7.41 | | |
| S' | 0.13 | | | 0.05 | | | 0.16 | | | 0.08 | | | 0.09 | | | 0.13 | | |
| RSD' | 2.7% | | | 1.3% | | | 2.8% | | | 2.0% | | | 1.3% | | | 1.8% | | |
| 重复性限 r | 0.10 | | | 0.11 | | | 0.11 | | | 0.06 | | | 0.07 | | | 0.06 | | |
| 再现性限 R | 0.37 | | | 0.18 | | | 0.46 | | | 0.24 | | | 0.26 | | | 0.37 | | |

3 方法验证结论

(1) 取 4 个不同类型的土壤样品，在六个实验室分别用水、氯化钾溶液、氯化钙溶液测定土壤 pH 值，每个实验室平行测定 6 次。平均值分别为 4.62，4.05，5.83，4.20，6.60，7.41；实验室内相对标准偏差分别为 0.1%~1.5%、0.1%~1.8%、0.3%~1.5%、0.3%~1.1%、0.3%~0.6%、0.2%~0.4%；实验室间标准偏差分别为 0.13，0.05，0.16，0.08，0.09，0.13；实验室间相对标准偏差分别为 2.7%、1.3%、2.8%、2.0%、1.3%、1.8%；重复性限分别为 0.10、0.11、0.11、0.06、0.07、0.06；再现性限分别为 0.37、0.18、0.46、0.24、0.26、0.37。

(2) 方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。