

土壤 pH 测定方法

(电位法 pH 计)

一、概要

pH 是土壤重要的基本性质，也是影响肥力的因素之一。它直接影响土壤养分的存在状态、转化和有效性。例如，土壤中的磷酸盐在 pH 6.5 ~ 7.5 时有效性最大，当 pH 超过 7.5 时形成磷酸钙沉淀，在 pH 低于 6.5 时又因磷酸铁、铝的出现而降低其肥效。pH 对土壤中的硝化作用和有机质的矿化也有很大的影响，在盐碱土中测定 pH，可以大致了解是否含有碱金属的碳酸盐和发生碱化，作为改良和利用土壤的参考依据。同时在一系列的理化分析中，土壤 pH 值与很多项目的分析方法和分析结果有密切的联系，也是审查其它项目结果的一个依据。

二、方法原理

用电位测定法测定溶液或土壤悬浊液的 pH 时，常用的指示电极为 pH 玻璃电极，参比电极有甘汞电极和银—氯化银电极。现在实验室一般使用 pH 复合玻璃电极（将玻璃电极和甘汞电极以及温度补偿器三合一体）。

当以 pH 玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，插入试液或土壤悬浊液中时，构成一电池反应，两都之间产生一个电位差，由于参比电极的电位是固定的，因而该电位差的大小决定于玻璃电极内外溶液中 H^+ 浓度的不同。由于玻璃电极内溶液的 H^+ 活度固定不变，因而电位差的大小仅决定于待测液中 H^+ 活度，将测得的电位差在电位计上经过改算以 pH 刻度显示出来，测得 pH 值。

三、仪器

1. 赛多利斯 PB-10 pH 计或其它型号酸度计。
2. 赛多利斯 PB-10 pH 复合玻璃电极。pH 复合玻璃电极长期浸泡在饱和氯

化钾溶液进行活化，使用前用蒸馏水清洗，用软纸擦干，即可使用。

四、试剂

1. pH 4.01 的标准缓冲液：称取在 105 °C 烘过的苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.2000g，用蒸馏水溶解后稀释至 1 L，即 pH 值为 4.01，浓度 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯二甲酸钾溶液。

2. pH 6.86 标准缓冲液：称取在 45 °C 烘过的磷酸二氢钾 3.3900 g 和无水磷酸氢二钠 3.5300 g（或用带 12 个结晶水的磷酸氢二钠于干燥器中放置二周，使成为 2 个结晶水的磷酸氢二钠，再经 130°C 烘干成无水磷酸氢二钠备用）。溶解在蒸馏水中，定容至 1L。

3. pH 9.18 标准缓冲液：称取 3.8000 g 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中，定容至 1 L。此缓冲液容易变化，应注意保存。

4. $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钾溶液：称取氯化钾 74.60 g 溶于 400 mL 蒸馏水中，用 10% 氢氧化钾和盐酸调节 pH 5.5 ~ 6.0，然后稀释至 1 L。

5. 盐桥的制备：称取 3.00 g 琼脂和 10.00 g 氯化钾（分析纯），放入 150 mL 烧杯中，加蒸馏水 100 mL。然后在水浴上加热溶解，再用吸管将热的琼脂溶液装入两端较细、直径为 3 ~ 5 mm 的 U 型管中（应装满、无气泡），使其冷却后凝固即成盐桥。在盐桥中选用氯化钾，是因氯离子和钾离子的移动速度几乎相等，因而在测定过程中盐桥与待测液之间的扩散电位很小，可忽略不计。

五、操作步骤

1. 称取 10g 通过 2mm 筛孔的风干样品于一次性塑料杯中，按照土：水=1:2.5 的比例加入 25ml 无二氧化碳蒸馏水。

2、用事先洗干净的玻璃棒持续搅拌 1min，使土体充分散开，静置 30min 后使其澄清，此时应避免空气中有氨或挥发性酸，然后将 pH 复合玻璃电极的插到上部清液中，并且轻轻摇动，以去除玻璃表面的水膜，使电极电位达到平衡。（这对缓冲性弱的土壤和 pH 较高的土壤特别重要。）随后在 pH 计上测定 pH 值。

3、上述测定方法每测一个样品要用洗瓶轻轻将 pH 复合玻璃电极表面或盐桥顶端所粘着的土粒洗去。并用滤纸轻轻将吸附的水吸干。再进行第二个样品的测定，每测定 10~15 个样品后，应用 pH 标准缓冲液校正一次。