



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 962-2018

土壤 pH 值的测定 电位法

Soil — Determination of pH — Potentiometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-07-29 发布

2019-01-01 实施

生态环境部 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.....	2
8 结果表示.....	3
9 精密度.....	3
10 质量保证和质量控制.....	3
11 注意事项.....	3
附录 A （资料性附录）不同 pH 标准缓冲溶液（25℃）	4

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，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。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、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、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。

本标准生态环境部2018年7月29日批准。

本标准自2019年1月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

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

以水为浸提剂，水土比为 2.5:1，将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和分析纯试剂。

4.1 实验用水：去除二氧化碳的新制备的蒸馏水或纯水。

将水注入烧瓶中，煮沸 10 min，放置冷却。临用现制。

4.2 邻苯二甲酸氢钾（ $C_8H_5KO_4$ ）。

使用前 110℃~120℃烘干 2 h。

4.3 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）。

使用前 110℃~120℃烘干 2 h。

4.4 无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ）。

使用前 110℃~120℃烘干 2 h。

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

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。

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

称取 10.12 g 邻苯二甲酸氢钾（4.2），溶于水中，于 25℃下在容量瓶中稀释至 1 L。也可直接采用符合国家标准的标准溶液。

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

分别称取 3.387 g 磷酸二氢钾（4.3）和 3.533 g 无水磷酸氢二钠（4.4），溶于水中，于

25℃下在容量瓶中稀释至 1 L。也可直接采用符合国家标准的标准溶液。

4.8 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 3.80 g 四硼酸钠 (4.5), 溶于水中, 于 25℃下在容量瓶中稀释至 1 L, 在聚乙烯瓶中密封保存。也可直接采用符合国家标准的标准溶液。

注: 上述 pH 标准缓冲溶液于冰箱中 4℃冷藏可保存 2~3 个月。发现有混浊、发霉或沉淀等现象时, 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, 或 pH 复合电极。

5.3 磁力搅拌器或水平振荡器: 具有温控功能。

5.4 土壤筛: 孔径 2 mm (10 目)。

5.5 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 的相关规定进行土壤样品的制备, 包括样品的风干、缩分、粉碎和过筛 (5.4)。制备后的样品不立刻测定时, 应密封保存, 以免受大气中氨和酸性气体的影响, 同时避免日晒、高温、潮湿的影响。

6.3 试样的制备

称取 10.0 g 土壤样品置于 50 ml 的高型烧杯或其他适宜的容器中, 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 或用水平振荡器 (5.3) 剧烈振荡 2 min。静置 30 min, 在 1 h 内完成测定。

7 分析步骤

7.1 校准

至少使用两种 pH 标准缓冲溶液对 pH 计进行校准。先用 pH 6.86 (25℃) 标准缓冲溶液 (4.7), 再用 pH 4.01 (25℃) 标准缓冲溶液 (4.6) 或 pH 9.18 (25℃) 标准缓冲溶液 (4.8) 校准。校准步骤如下:

a) 将盛有标准缓冲溶液并内置搅拌子的烧杯置于磁力搅拌器 (5.3) 上, 开启磁力搅拌器。

b) 控制标准缓冲溶液的温度在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 用温度计测量标准缓冲溶液的温度, 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) 将电极插入标准缓冲溶液中，待读数稳定后，调节仪器示值与标准缓冲溶液的 pH 值一致。重复步骤 a 和 b，用另一种标准缓冲溶液校准 pH 计，仪器示值与该标准缓冲溶液的 pH 值之差应 ≤ 0.02 个 pH 单位。否则应重新校准。

注：用于校准 pH 的两种标准缓冲溶液，其中一种标准缓冲溶液的 pH 值应与土壤 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位。若超出范围，可选择其他 pH 标准缓冲溶液，参见附录 A。

7.2 测定

控制试样（6.3）的温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ，与标准缓冲溶液的温度之差不应超过 2°C 。将电极插入试样的悬浊液，电极探头浸入液面下悬浊液垂直深度的 $1/3 \sim 2/3$ 处，轻轻摇动试样。待读数稳定后，记录 pH 值。每个试样测完后，立刻用水冲洗电极，并用滤纸将电极外部水吸干，再测定下一个试样。

8 结果表示

测定结果保留至小数点后 2 位。当读数小于 2.00 或大于 12.00 时，结果分别表示为 pH < 2.00 或 pH > 12.00 。

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 值平均值为 4.62，实验室内相对标准偏差为 0.12%~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 值平均值为 5.83，实验室内相对标准偏差为 0.30%~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% 的平行双样，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差值为 0.3 个 pH 单位。

11 注意事项

11.1 pH 计应参照仪器说明书使用和维护。

11.2 电极应参照电极说明书使用和维护。

11.3 温度对土壤 pH 值的测定具有一定影响，在测定时，应按要求控制温度。

11.4 在测定时，将电极插入试样的悬浊液，应注意去除电极表面气泡。

附录 A
(资料性附录)
不同 pH 标准缓冲溶液 (25℃)

标准缓冲溶液	标准物质名称	分子式	标准溶液浓度 (mol·kg ⁻¹)	配制 1 L 标准溶液所需标准物质的质量 (g)
pH 1.68	四草酸钾	KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.05	12.61
pH 3.56	酒石酸氢钾	KHC ₄ H ₄ O ₆	25℃ 饱和约为 0.034	>7
pH 4.01	邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	0.05	10.12
pH 6.86	磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	0.025	3.533
	磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	0.025	3.387
pH 7.41	磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	0.03043	4.303
	磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	0.008695	1.179
pH 9.18	四硼酸钠	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0.01	3.80
pH 12.46	氢氧化钙	Ca(OH) ₂	25℃ 饱和约为 0.020	>2