

森林土壤pH值的测定

Determination of pH value in forest soil

本标准适用于森林土壤pH值的测定。

1 电位法

1.1 方法要点

用于浸提的水或盐溶液（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）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。也可用毫伏计测定其电动势值，再换算成pH值。

1.2 试剂

1.2.1 pH4.01标准缓冲液：10.21g在105℃烘过的苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ，分析纯），用水溶解后稀释至1 L，即为0.05 mol/L苯二甲酸氢钾溶液。

1.2.2 pH6.87标准缓冲液：3.39g在50℃烘过的磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ，分析纯）和3.53g无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ，分析纯），溶于水中定容至1 L，即为0.025 mol/L磷酸二氢钾及0.025 mol/L磷酸氢二钠溶液。

1.2.3 pH9.18标准缓冲液：3.80g硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯）溶于无二氧化碳的冷水中定容至1 L，即0.01 mol/L硼砂溶液。此溶液的pH易于变化，应注意保存。

1.2.4 1 mol/L氯化钾溶液：74.6g氯化钾（ KCl ，化学纯）溶于400 ml水中，该溶液pH要在5.5~6.0之间，然后稀释至1 L。

1.2.5 0.01 mol/L氯化钙溶液：147.02g氯化钙（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，化学纯）溶于200 ml水中，定容至1 L，即为1.0 mol/L氯化钙溶液。吸取10 ml 1.0 mol/L氯化钙溶液于500 ml烧杯中加400 ml水，用少量氢氧化钙或盐酸调节pH为6左右，然后定容至1 L即为0.01 mol/L氯化钙溶液。

1.3 主要仪器

酸度计；玻璃电极；饱和甘汞电极；或pH复合电极。

1.4 测定步骤

1.4.1 待测液的制备：称取通过2 mm筛孔的风干土样10 g于50 ml高型烧杯中，加入25 ml无二氧化碳的水或1.0 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等的影响。

1.4.2 仪器校正：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。

1.4.3 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。

1.5 结果计算

一般的pH计可直接读出pH值，不需要换算。

1.6 允许偏差

两次称样平行测定结果允许差为0.1 pH；室内严格掌握测定条件和方法时，精密 pH计的允许差可降至0.02 pH。

- 注：① 使用玻璃电极注意事项：a. 干放的电极使用前在0.1 mol/L 盐酸溶液或水中浸泡12 h以上，使之活化。b. 使用时应先轻轻震动电极，使其内溶液流入球泡部分，防止气泡的存在。c. 电极球泡部分极易破损，使用时必须仔细、谨慎，最好加用套管保护。d. 电极不用时可保存在水中，如长期不用，可放在纸盒内干放。e. 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。不能在强碱及含氟化物的介质中或粘土等胶体体系中停放过久，以免损坏电极或引起电极反应迟钝。
- ② 使用饱和甘汞电极注意事项：a. 电极应随时由电极侧口补充饱和氯化钾内溶液和氯化钾固体。不用时可以存放在饱和氯化钾溶液或前端用橡皮套套紧干放。b. 使用时要将电极侧口的小橡皮塞拔下，让氯化钾溶液维持一定的流速。c. 不要长时间浸在被测溶液中，以防流出的氯化钾污染待测溶液。d. 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。此时应改用双液接的盐桥，在外套管内灌注氯化钾溶液。也可用琼脂盐桥。琼脂盐桥的制备：称取优等琼脂 3 g 和氯化钾 (KCl, 分析纯) 10 g，放于 150 ml 烧杯中，加水 100 ml，在水浴上加热溶解，再用滴管将溶化了的琼脂溶液灌注于直径约为 4 mm 的 U 形管中，中间要没有气泡，两端要灌满，然后浸泡在 1 mol/L 氯化钾溶液中。
- ③ 测定时注意事项：a. 土壤不要磨得过细，以通过 2 mm 孔径筛为宜。样品不立即测定时，最好贮存于有磨口的标本瓶中，以免受大气中氨和其他挥发性气体的影响。b. 加水或 1.0 mol/L 氯化钾溶液后的平衡时间对测得的土壤 pH 值是有影响的，且随土壤类型而异。平衡快者，1 min 即达平衡，慢者可长至 1 h。一般说来，平衡 30 min 是合适的。c. pH 玻璃电极插入土壤悬液后应轻微摇动，以除去玻璃表面的水膜，加速平衡，这对于缓冲性弱和 pH 较高的土壤尤为重要。d. 饱和甘汞电极最好插在上部清液中，以减少由于土壤悬液影响液接电位而造成的误差。

2 比色法

2.1 方法要点

根据混合指示剂与 pH 4.0~8.0 的标准缓冲液系列产生的颜色，用各种有色的无机试剂溶液，按不同比例混合成模拟的 pH 永久色阶的贮存液，标明其 pH 值（每个间隔为 0.2 pH 单位），然后与待测液进行目视比色，确定待测液的 pH 值。

2.2 试剂

2.2.1 pH 混合指示剂：0.1 g 甲基红置于玛瑙研钵中，加少量无水酒精研磨，配成 100 ml 酒精溶液，加 7.4 ml 0.050 mol/L 氢氧化钠溶液，用水稀释到 500 ml；另称取 0.1 g 溴百里酚蓝，溶于 52 ml 无水酒精中，加 3.2 ml 0.050 mol/L 氢氧化钠溶液，用水稀释到 250 ml。将 1 份甲基红溶液和 2 份溴百里酚蓝溶液混合，即为 pH 混合指示剂。此液宜存放在深色滴瓶中。

2.2.2 氯化钴溶液：59.5 g 氯化钴 ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 分析纯) 溶于 1 L 1% (V/V) 盐酸溶液中。

2.2.3 氯化铁溶液：45.05 g 氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 分析纯) 溶于 1 L 1% 盐酸溶液中。

2.2.4 氯化铜溶液：400 g 氯化铜 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 分析纯) 溶于 1 L 1% 盐酸溶液中。

2.2.5 硫酸铜溶液：200 g 硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 分析纯) 溶于 1 L 1% 硫酸溶液中。

将上述配好的溶液按表 1 中的比例混合，并加入一定量的水配制成 pH 永久色阶。各级溶液分别贮存于平底试管（要求规格一致）中，标明 pH 值，并加塞堵封保存。

表 1 pH永久色阶溶液的配制

pH	CoCl ₂ ml	FeCl ₃ ml	CuCl ₂ ml	CuSO ₄ ml	H ₂ O ml
4.0	9.6	0.30	—	—	0.10
4.2	9.15	0.45	—	—	0.40
4.4	8.05	0.65	—	—	1.30
4.6	7.25	0.90	—	—	1.85
4.8	6.05	1.50	—	—	2.45
5.0	5.25	2.80	—	—	1.95
5.2	3.85	4.00	—	—	2.15
5.4	2.60	4.70	—	—	2.70
5.6	1.65	5.55	—	—	2.80
5.8	1.35	5.85	0.05	—	2.75
6.0	1.30	5.50	0.15	—	3.05
6.2	1.40	5.50	0.25	—	2.85
6.4	1.40	5.00	0.40	—	3.20
6.6	1.40	4.20	0.70	—	3.70
6.8	1.90	3.05	1.00	0.40	3.65
7.0	1.90	2.50	1.15	1.05	3.40
7.2	2.10	1.80	1.75	1.10	3.25
7.4	2.20	1.60	1.80	1.90	2.50
7.6	2.20	1.10	2.25	2.20	2.25
7.8	2.20	1.05	2.20	3.10	1.45
8.0	2.20	1.00	2.10	4.00	0.70

2.3 测定步骤

取10ml水浸出液(水:土为2.5:1)置于平底试管中,加入12滴pH混合指示剂,摇匀后马上与永久色阶进行目视比色,确定其pH值。

2.4 允许偏差

两次平行测定结果允许差为0.5pH。

附加说明:

本标准由中华人民共和国林业部提出,由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准由中国科学院林业土壤研究所,中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室负责起草。