

李朝英,郑路. 土壤 pH 测定的影响因素探讨[J]. 上海农业学报,2021,37(1):47-52.

土壤 pH 测定的影响因素探讨

李朝英¹, 郑路^{1,2*}

(¹ 中国林业科学研究院热带林业实验中心, 凭祥 532600; ² 广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站, 凭祥 532600)

摘要: 为了准确测定土壤 pH, 对不同检测条件下所测的土壤 pH 进行了分析比较。结果表明: 振荡 5 min、静置 60 min 和振荡 30 min 或 60 min、静置 30 min 或 60 min 所测土壤 pH 趋于一致, 悬液静置 120 min 以内完成检测, 检测误差较小。测定搅拌中悬液可提高电极响应速度, 测定结果稳定, 且用时短, 是适宜检测状态。土壤的 pH_{氯化钙}、pH_{氯化钾}、pH_水 有显著差异, 但三者可相互转换计算。pH_水 与 pH_{氯化钙} 的拟合线性方程为 $y = 0.986x + 1.018 (R^2 = 0.990)$; pH_水 与 pH_{氯化钾} 的拟合线性方程为 $y = 1.230x + 0.130 (R^2 = 0.922)$; pH_{氯化钾} 与 pH_{氯化钙} 的拟合线性方程为 $y = 0.744x + 0.952 (R^2 = 0.936)$ 。对于 pH 为 4—9 的土壤, pH_水 受液接电位等因素干扰, 精密度低于 pH_{氯化钾} 和 pH_{氯化钙}。pH_{氯化钾} 和 pH_{氯化钙} 测定干扰小, 精密度较高。pH_{氯化钾} 转换值与 pH_水 的差异较小, 两者的可比性良好。对于 pH 在 5—9 的土壤, pH_{氯化钾} 与 pH_水 差异增大, 两者的可比性欠佳。氯化钙浸提液测定土壤 pH 有利于克服干扰, 测定准确稳定, 可参比性强, 是一种优选的测定方法, 可代替水浸提法测定土壤 pH。

关键词: 土壤; pH; 影响因素; 检测方法

中图分类号: S151.9 文献标志码: A 文章编号: 1000-3924(2021)01-047-06

Discussion on the influence factors of soil pH determination

LI Zhaoying¹, ZHENG Lu^{1,2*}

(¹ Experimental Center of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Pingxiang 532600, China;

² Guangxi Youyiguan Forest Ecosystem Research Station, Pingxiang 532600, China)

Abstract: In order to accurately determine soil pH, the soil pH measured under different detection conditions was analyzed and compared. The results showed that the soil pH values measured by oscillating for 5 min and standing for 60 min, oscillating for 30 min or 60 min and standing for 30 min or 60 min tended to be consistent, and the detection error was small when the suspension was standing within 120 min. The electrode response speed could be improved by measuring the suspension in stirring, the determination result was stable and the time was short, so it was suitable for determination. There were significant differences in soil pH measured by water, potassium chloride and calcium chloride extracts, but they could be calculated by mutual conversion. The fitting linear equation of pH_{water} and pH_{calcium chloride} was $y = 0.986x + 1.018 (R^2 = 0.990)$; the fitting linear equation of pH_{water} and pH_{potassium chloride} was $y = 1.230x + 0.130 (R^2 = 0.922)$; the fitting linear equation of pH_{potassium chloride} and pH_{calcium chloride} was $y = 0.744x + 0.952 (R^2 = 0.936)$. For the soil with pH 4—9, the precision of pH_{water} was lower than those of pH_{potassium chloride} and pH_{calcium chloride} due to the interference of liquid junction potential and other factors. For the soil with pH 5—9, the difference between pH_{potassium chloride} and pH_{water} increased, and their comparability was poor. The determination of soil pH by calcium chloride extract was helpful to overcome the interference, and the determination was accurate and stable with strong reference. It was a preferred method to determine soil pH instead of water extraction method.

Key words: Soil; pH; Influence factor; Detection method

收稿日期: 2019-01-25

基金项目: 广西自然科学基金(2013GXNSFAA019106)

作者简介: 李朝英(1971—), 女, 本科, 实验师, 从事实验室检测分析工作。E-mail: lzying1877@sina.com

* 通信作者, Tel: 0771-8585023

土壤酸碱性受气候、地形、母质、植被、人类活动及盐基饱和度等多种因素影响,是土壤的重要化学性质之一^[1-2]。土壤酸碱性与土壤诸多理化性质密切相关,对土壤养分存在的形态和有效性、微生物活性、营养元素的传递和有效吸收以及植物生长发育有很大影响;同时,土壤酸碱性还是重金属元素吸附和解析及污染物降解的关键因素之一^[3-5]。随着工业和农业的发展,土壤酸化程度日益加剧,随之引发了土壤退化、农作物减产、重金属污染程度加重等诸多问题,制约了土地可持续性发展。土壤酸碱性通常以土壤 pH 衡量,准确测定土壤 pH 对改良土壤、发展农林及保护环境等有着重要的现实意义。土壤 pH 测定方法主要为电位法,其操作方便,检测高效,适用于实验室日常检测分析。但是,不同资料所述电位法中,样品处理时间及静置时间、悬液测定状态等存在差异,至今无统一标准,也未见相关比较讨论^[6-7]。此外,国内标准指出水、氯化钾浸提液用于酸性和中性土壤 pH 测定,氯化钙浸提液用于碱性土壤 pH 测定,而 3 种浸提液测定土壤 pH 的比较及其相关性分析少有报导,如何选择使用并不清楚^[8-10]。目前,多以水浸提液测定 pH,但该方法重复性不好,尤其是检测 pH 变化较大的样品,读数稳定时间偏长,检测误差大。鉴于此,本试验在不同检测条件下测定土壤 pH,探讨土壤 pH 测定的影响因素,并对 3 种浸提液所测土壤 pH 进行比较分析,探讨三者的相关性,以期探寻 pH 测定误差产生的原因,确定适宜的检测条件,为土壤 pH 测定提出一种优选方法,为准确测定土壤 pH 提供可行的参考与指导。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

氯化钾、氯化钙、pH 4.01 标液、pH 6.86 标液均为分析纯;水为去离子水。

pH 计(复合电极)、磁力搅拌器、往复式振荡器。

1.2 样品采集与处理

2018 年 4 月在中国林业科学研究院热带林业实验中心青山实验场人工林样地采集 11 个土壤样品,在广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站设置的伏波实验场人工林样地采集 10 个土壤样品。土壤样品风干后,去除残留的植物残体,压碎过孔径 2 mm 筛,装袋标识。

1.3 试验地概况

试验地位于广西凭祥市(21°57′—22°19′N,106°39′—106°59′E)的青山实验场和伏波实验场,属于南亚热带季风气候,年均气温 21.5℃,年均降水量 1 200—1 400 mm,土壤为花岗岩发育成的赤红壤和红壤。

1.4 试验方法

(1)土壤样 1—9 共称取 9 份,每个样 8 g,9 份土壤均分为 3 组,按液土比 2.5:1 加入 20 mL 水。各组分别振荡 5 min、30 min、60 min 后,分别静置 0 min、30 min、60 min,将转子放入待测液,待转子转动稳定后,将电极放入搅拌中悬液测定土壤 $pH_{\text{水}}$ (表示以水浸提所测 pH)。以上试验重复 3 次。

(2)土壤样 1—9 共称取 5 份,每个样 8 g,按液土比 2.5:1 加入 20 mL 水,振荡 30 min 后,分别静置 30 min、60 min、120 min、180 min、240 min,将电极放入搅拌中悬液测定土壤 pH。

(3)土壤样 1—9 共称取 6 份,每个样 8 g,6 份土壤均分为 2 组,按液土比 2.5:1 加入 20 mL 水,振荡 30 min 后,静置 30 min,一组将电极放入上清液中测定,一组将电极放入搅拌中悬液测定土壤 pH。

(4)土壤样 1—21 共称取 9 份,每个样 8 g,9 份土壤均分为 3 组,3 组分别按液土比 2.5:1 加 1 mol/L 氯化钾浸提液 20 mL、0.01 mol/L 氯化钙浸提液 20 mL、水 20 mL,振荡 30 min 后,静置 30 min,将电极放入搅拌中悬液测定土壤 pH。以氯化钾、氯化钙浸提液所测 pH 分别表示为 $pH_{\text{氯化钾}}$ 、 $pH_{\text{氯化钙}}$ 。

1.5 数据处理

采用 Excel 2013 软件进行数据统计及绘图,使用 SPSS 19.0 软件进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 样品处理及测定初始时间对土壤 pH 测定的影响

由表 1 可见,相同振荡时间下,静置 0 min 所测 pH 的标准偏差(SD)偏高,静置 30 min、60 min 所测 pH 的 SD 均呈下降趋势。振荡 5 min、静置 60 min 所测结果与振荡 30 min、静置 30 min 或 60 min 及振荡

60 min、静置 30 min 或 60 min 的 SD 趋于一致,且小于 0.12,说明以上条件下检测稳定,精密度良好。长时间振荡后立即测定或者较短时间振荡后静置时间不足均会对测定结果有一定影响,说明振荡与静置对测定的作用并不等同,两者不能相互取代。不同振荡时间下,悬液静置 0 min 所测 pH 与静置 30 min、60 min 均有显著差异,静置 30 min、60 min 所测 pH 无显著差异。

由表 2 可见,振荡时间与静置时间交互作用 $Sig. = 0.996 (P > 0.05)$,说明两者交互无显著性影响。可见,振荡 5 min、静置 60 min 后可开始检测,振荡 30 min、静置 30 min 后可开始检测,这两种做法的样品准备时间短,检测结果准确稳定。

表 1 不同振荡时间与静置时间所测土壤 pH
Table 1 Soil pH measured by different oscillation time and standing time

样品	振荡 5 min			振荡 30 min			振荡 60 min		
	静置 0 min	静置 30 min	静置 60 min	静置 0 min	静置 30 min	静置 60 min	静置 0 min	静置 30 min	静置 60 min
样 1	4.18 ± 0.15 ab	4.13 ± 0.11 ab	4.15 ± 0.10 ab	4.08 ± 0.15 ab	4.13 ± 0.02 ab	4.14 ± 0.05 ab	4.00 ± 0.10 a	4.07 ± 0.06 ab	4.27 ± 0.03 b
样 2	4.19 ± 0.14 a	4.19 ± 0.08 a	4.18 ± 0.09 a	4.19 ± 0.11 a	4.23 ± 0.03 a	4.23 ± 0.03 a	4.09 ± 0.05 a	4.20 ± 0.04 a	4.22 ± 0.04 a
样 3	4.38 ± 0.09 ab	4.41 ± 0.07 ab	4.48 ± 0.07 b	4.28 ± 0.17 ab	4.39 ± 0.11 ab	4.33 ± 0.04 ab	4.19 ± 0.09 a	4.29 ± 0.03 ab	4.24 ± 0.02 ab
样 4	5.12 ± 0.05 a	5.10 ± 0.06 a	5.01 ± 0.05 a	5.04 ± 0.08 a	5.08 ± 0.06 a	5.12 ± 0.05 a	5.11 ± 0.11 a	5.10 ± 0.01 a	5.07 ± 0.06 a
样 5	4.91 ± 0.22 a	4.89 ± 0.14 a	5.04 ± 0.09 a	5.02 ± 0.09 a	4.95 ± 0.04 a	4.94 ± 0.07 a	4.99 ± 0.08 a	4.96 ± 0.08 a	4.97 ± 0.04 a
样 6	4.84 ± 0.12 a	5.02 ± 0.09 ab	5.14 ± 0.08 b	5.09 ± 0.16 b	5.20 ± 0.03 b	5.22 ± 0.07 b	5.22 ± 0.12 b	5.19 ± 0.06 b	5.24 ± 0.08 b
样 7	6.65 ± 0.16 a	6.49 ± 0.08 a	6.54 ± 0.10 a	6.68 ± 0.08 a	6.51 ± 0.09 a	6.57 ± 0.09 a	6.57 ± 0.04 a	6.53 ± 0.07 a	6.59 ± 0.05 a
样 8	6.51 ± 0.18 a	6.54 ± 0.13 a	6.71 ± 0.06 ab	6.78 ± 0.04 b	6.65 ± 0.06 ab	6.68 ± 0.08 ab	6.87 ± 0.14 b	6.85 ± 0.04 b	6.71 ± 0.07 ab
样 9	6.84 ± 0.11 a	6.89 ± 0.08 ab	7.05 ± 0.05 b	7.16 ± 0.10 b	6.99 ± 0.04 ab	7.01 ± 0.02 ab	7.26 ± 0.08 b	7.06 ± 0.07 b	7.02 ± 0.04 ab

注:数据为测定值 ± SD ;同行数据后不同字母表示具有显著差异 ($P < 0.05$),下同。

表 2 振荡时间与静置时间对土壤 pH 测定结果的影响
Table 2 Effects of oscillation time and standing time on soil pH determination results

来源	df	均方	F	$Sig.$
振荡时间	2	0.010	0.007	0.993
静置时间	2	0.069	0.054	0.948
振荡时间 × 静置时间	4	0.057	0.044	0.996
误差	72	1.286		

2.2 样品测定时限对土壤 pH 测定的影响

由图 1 可见,振荡 30 min 后,悬液静置 30 min、60 min、120 min、180 min 所测 pH 趋于一致,悬液静置 240 min 所测 pH 有明显波动。静置 30—60 min、静置 30—120 min 所测 pH 变幅分别为 0—0.07、0—0.09,静置 30—180 min 所测 pH 变幅为 0—0.13,静置 30—240 min 所测 pH 变幅为 0.02—0.29,其中有 4 个样品的 pH 变幅超过 0.15,说明悬液静置 120 min、180 min、240 min 所测结果的稳定性依次下降。本试验在 28 °C 室温下进行,pH 计开启了温度补偿功能,可排除温度对测定的影响,说明悬液随静置时间延长发生的变化影响了测定结果。以上结果表明,为了保证测定结果的准确稳定,悬液静置时间在 30—120 min 为宜。

2.3 测定状态对土壤 pH 测定结果的影响

由表 3 可见,pH 小于 6 的样品,测定上清液、搅拌中悬液的 pH 差值在 0.13 以内, SD 分别为 0.01—0.16、0.02—0.11。pH 大于 6 的样品,两种状态的 pH 差值为 0.10—0.48, SD 分别为 0.06—0.20、0.04—0.09。可见,pH 小于 6 的样品两种状态的测定结果差异小于 pH 大于 6 的样品,搅拌中悬液所测 pH 精密度高于上清液。方差分析表明,pH 小于 6 的样品两种测定状态的 pH 无显著差异,pH 大于 6 的样品两种测定状态的 pH 有显著差异,说明不同测定状态对 pH 不同的样品测定结果有不同影响。

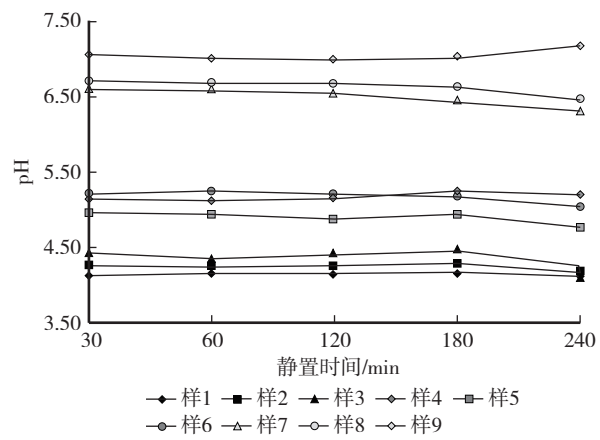


图 1 悬液静置不同时间的测定结果
Fig. 1 Determination results of suspension standing for different time

由图 2 可见,样 3、样 7、样 8、样 9 在搅拌中悬液所测结果稳定用时在 20—60 s,上清液所测结果稳定用时在 80—100 s,说明电极在搅拌中悬液的响应速度快于上清液,更有利于 pH 检测分析。

表 3 两种不同测定状态所测土壤 pH ($n=3$)
Table 3 Soil pH measured by different determination status of samples ($n=3$)

样品	测定上清液	测定搅拌中悬液	测定结果差异
样 1	4.17 ± 0.01 a	4.13 ± 0.02 a	0.04
样 2	4.21 ± 0.03 a	4.23 ± 0.03 a	0.02
样 3	4.49 ± 0.16 a	4.39 ± 0.11 a	0.10
样 4	5.06 ± 0.13 a	5.08 ± 0.06 a	0.02
样 5	5.04 ± 0.10 a	4.95 ± 0.04 a	0.09
样 6	5.32 ± 0.04 a	5.20 ± 0.03 a	0.12
样 7	6.03 ± 0.06 a	6.51 ± 0.09 b	0.48
样 8	6.55 ± 0.20 a	6.65 ± 0.06 a	0.10
样 9	6.76 ± 0.19 a	6.99 ± 0.04 b	0.23

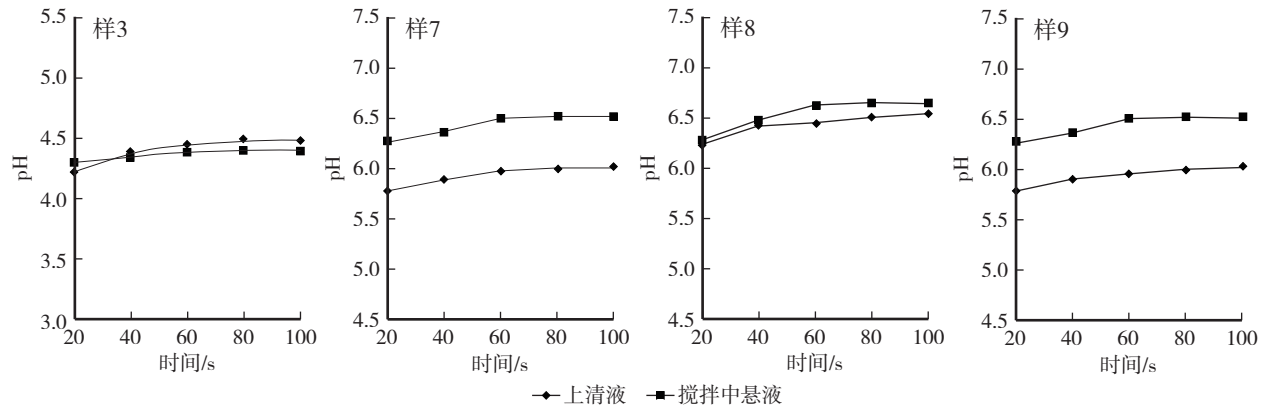


图 2 四个样品在两种测定状态不同时间点的测定结果

Fig. 2 Determination results of 4 samples of two determination status at different time points

2.4 不同浸提液所测土壤 pH 比较

由图 3 可见, $pH_{\text{水}}$ 高于 $pH_{\text{氯化钾}}$ 、 $pH_{\text{氯化钙}}$, $pH_{\text{水}}$ 与 $pH_{\text{氯化钾}}$ 、 $pH_{\text{氯化钙}}$ 的差值分别在 0.61—1.70、0.81—1.15, 3 种浸提液所测 pH 有显著差异。

对 3 种浸提液所测土壤 pH 进行相关性分析, $pH_{\text{水}}$ 与 $pH_{\text{氯化钾}}$ 的拟合线性方程为 $y = 1.230x + 0.130$ ($R^2 = 0.922$), $pH_{\text{水}}$ 与 $pH_{\text{氯化钙}}$ 的拟合线性方程为 $y = 0.986x + 1.018$ ($R^2 = 0.990$), $pH_{\text{氯化钾}}$ 与 $pH_{\text{氯化钙}}$ 的拟合线性方程为 $y = 0.744x + 0.952$ ($R^2 = 0.936$)。三种浸提液所测 pH 趋势一致, 具有显著相关性, 所拟合的线性方程具有良好相关性, 说明三者测定值之间可以进行转换计算。其中 $pH_{\text{水}}$ 与 $pH_{\text{氯化钙}}$ 的相关性较高, 两者转换计算的误差较小。

由表 4 可见, 21 个土壤样品根据 $pH_{\text{水}}$ 与 $pH_{\text{氯化钙}}$ 和 $pH_{\text{氯化钾}}$ 的拟合线性方程, 测得的 $pH_{\text{氯化钙}}$ 和 $pH_{\text{氯化钾}}$ 转换计算为水浸提液的 pH, 分别为 $pH_{\text{氯化钙转换值}}$ 、 $pH_{\text{氯化钾转换值}}$ 。 $pH_{\text{氯化钙转换值}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 的差值在 0.03—0.30, 差值大于 0.20 的样品占 14%, 差值在 0.10—0.19 的样品占 38%, 差值小于 0.10 的样品占 48%。 $pH_{\text{氯化钙}}$ 的 SD 在 0.04 以内。 $pH_{\text{氯化钾转换值}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 的差值在 0.02—1.34, 差值大于 0.20 样品占 67%, 差值在 0.10—0.19 的样品占 9.5%, 差值小于 0.10 的样品占 23.5%。 $pH_{\text{氯化钾}}$ 的 SD 在 0.11 以内。 $pH_{\text{水}}$ 的 SD 在 0.02—0.32, 高于 $pH_{\text{氯化钙}}$ 、 $pH_{\text{氯化钾}}$ 。在同样检测条件下, $pH_{\text{氯化钙}}$ 、 $pH_{\text{氯化钾}}$ 读数稳定时间均在 30 s 以内, 较 $pH_{\text{水}}$ 的稳定时间短, 说明 $pH_{\text{氯化钙}}$ 、 $pH_{\text{氯化钾}}$ 干扰因素小, 精密度较高, 测定稳定, 重复性良好; $pH_{\text{水}}$ 测定结果变异较大, 精密度欠佳。21 个土壤样品的 pH 在 4—9, $pH_{\text{氯化钙转换值}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 差值较小。 pH 小于 5 的土壤, $pH_{\text{氯化钾转换值}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 接近, 两者差值小于 0.45; pH 在 5—9 的土壤, $pH_{\text{氯化钾转换值}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 差值有增大趋势, 说明

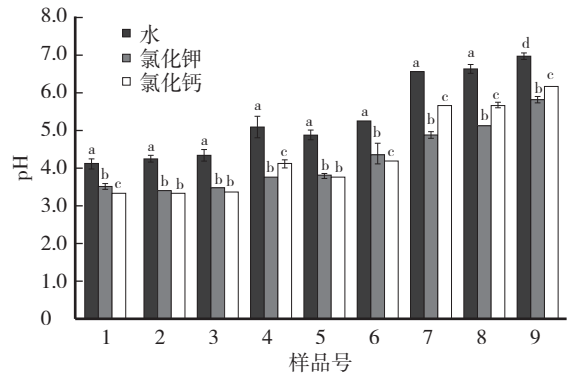


图 3 三种浸提液所测土壤 pH 结果的比较

Fig. 3 Comparison of soil pH measured by 3 kinds of extracts

氯化钙浸提液可用于多种土壤 pH 测定,氯化钾浸提液适用土壤范围有限。所测 $\text{pH}_{\text{氯化钙}}$ 稳定快捷,与 $\text{pH}_{\text{水}}$ 接近。因此,采用氯化钙浸提液测定土壤 pH 具有明显优势。

表 4 三种浸提液所测土壤 pH 的转换计算及差异比较 ($n=3$)

Table 4 Conversion calculation and difference comparison of soil pH measured by 3 kinds of extracts ($n=3$)

样品	$\text{pH}_{\text{氯化钙}}$	$\text{pH}_{\text{氯化钾}}$	转换计算值		$\text{pH}_{\text{水}}$ (实测值)	差值	
			$\text{pH}_{\text{氯化钙转换值}}$	$\text{pH}_{\text{氯化钾转换值}}$		$\text{pH}_{\text{氯化钙转换值}} - \text{pH}_{\text{水}}$	$\text{pH}_{\text{氯化钾转换值}} - \text{pH}_{\text{水}}$
样 1	3.33 ± 0.03	3.43 ± 0.05	4.30	4.35	4.13 ± 0.02	0.17	0.24
样 2	3.35 ± 0.01	3.35 ± 0.01	4.32	4.25	4.23 ± 0.03	0.09	0.02
样 3	3.40 ± 0.01	3.43 ± 0.01	4.37	4.35	4.39 ± 0.11	0.02	0.04
样 4	4.14 ± 0.02	3.78 ± 0.03	5.10	4.78	5.08 ± 0.06	0.02	0.30
样 5	3.77 ± 0.03	3.67 ± 0.02	4.73	4.64	4.95 ± 0.04	0.22	0.29
样 6	4.18 ± 0.02	3.76 ± 0.10	5.14	4.76	5.20 ± 0.03	0.06	0.44
样 7	5.67 ± 0.01	5.24 ± 0.09	6.61	6.58	6.51 ± 0.09	0.10	0.07
样 8	5.68 ± 0.01	5.25 ± 0.07	6.62	6.59	6.65 ± 0.06	0.03	0.06
样 9	6.18 ± 0.01	5.53 ± 0.04	7.11	6.93	6.99 ± 0.04	0.12	0.06
样 10	5.92 ± 0.03	5.19 ± 0.05	6.85	6.67	6.81 ± 0.02	0.04	0.14
样 11	5.36 ± 0.03	5.32 ± 0.01	6.30	6.51	6.12 ± 0.11	0.18	0.39
样 12	5.73 ± 0.02	5.97 ± 0.05	6.67	7.47	6.88 ± 0.09	0.21	0.59
样 13	5.78 ± 0.03	5.81 ± 0.02	6.71	7.28	6.91 ± 0.19	0.20	0.37
样 14	6.01 ± 0.02	6.42 ± 0.03	6.94	8.03	7.07 ± 0.32	0.13	0.96
样 15	6.02 ± 0.01	6.35 ± 0.02	6.95	7.95	6.76 ± 0.24	0.19	1.19
样 16	4.45 ± 0.01	4.63 ± 0.05	5.40	4.82	5.27 ± 0.18	0.13	0.45
样 17	4.36 ± 0.02	4.51 ± 0.03	5.32	4.83	5.34 ± 0.08	0.02	0.51
样 18	4.45 ± 0.02	3.88 ± 0.03	5.40	5.05	5.52 ± 0.10	0.12	0.47
样 19	4.12 ± 0.02	5.32 ± 0.05	5.08	4.90	5.17 ± 0.15	0.09	0.27
样 20	5.78 ± 0.01	5.72 ± 0.04	6.72	7.17	6.69 ± 0.04	0.03	0.18
样 21	7.82 ± 0.01	7.83 ± 0.02	8.72	9.76	8.42 ± 0.09	0.30	1.34

3 结论与讨论

土壤 pH 取决于土壤溶液中 H^+ 、 Al^{3+} 与 OH^- 的差值大小。土壤悬液中交换性离子与土壤颗粒表面交换性 H^+ 、 Al^{3+} 与 OH^- 的交换情况以及电极的液接电位变化等均可造成 pH 的偏移。此外,有研究发现,未引入 H^+ 的条件下,土壤盐分量变化也会引起 pH 的明显变化。可见,影响土壤 pH 的机理较为复杂^[11-12]。

为了使土壤悬液达到平衡,保证 pH 测定准确,林业行标提出振荡 1—2 min、静置 30 min 后测定;农业行标提出搅拌 5 min、静置 60—180 min 测定;国际标准指出振荡 60 min、静置 60—180 min 测定;环境行标及土壤普查技术规范指出振荡或搅拌 2 min、静置 30 min,在 60 min 内完成检测。本试验表明,振荡 5 min、静置 30 min,所测 pH 不稳定;振荡 5 min、静置 60 min,以及振荡 30 min 或 60 min、静置 30 min 或 60 min,在 120 min 以内完成检测,所测 pH 稳定,是适宜的检测条件。本试验提出的样品处理时间及静置时间与现行农业行标、国际标准的要求一致,与环境行标及林业行标有所不同^[13-14]。

现有资料对于土壤 pH 待测液状态有不同说法,如测定搅拌中的悬液、上清液和滤液等,关于待测液状态对测定结果的影响存在分歧^[14-15]。本试验表明,电极置于搅拌中悬液测定,能迅速甩掉电极玻璃球上的水膜,减小液接电位的影响,提升电极的响应速度及灵敏度,较测定上清液更易于保证测定结果的准确性^[16-18]。这与林业行标所述不同,但与农业行标与国际标准所述一致。本试验还表明,pH 小于 6 的土壤样品在两种测定状态下所测结果差异较小,pH 大于 6 的土壤样品在两种测定状态下所测结果差异大于 0.3。液接电位导致的 pH 变化一般小于 0.3,说明除了液接电位外,还受其他因素影响。现有资料对此未见相关报导,有待于进一步探讨^[19-20]。

国内标准方法指出水与氯化钾浸提液用于酸性和中性土壤 pH 测定,氯化钙浸提液限于碱性土壤的测定。本试验表明, $\text{pH}_{\text{氯化钾}}$ 、 $\text{pH}_{\text{氯化钙}}$ 均小于 $\text{pH}_{\text{水}}$,三者存在显著性差异,但三者有良好的相关性,可进行转换计算。尤其是 $\text{pH}_{\text{氯化钙}}$ 与 $\text{pH}_{\text{水}}$ 拟合的线性方程斜率接近 1,相关系数 R^2 大于 0.98,两者相关性较高。由于氯化钙、氯化钾浸提液的离子强度较高,电极响应速度迅速,液接电位影响减小,检测结果重复性好;水

的离子强度较弱,电极响应速度慢,液接电位影响明显,易造成读数偏移,检测结果重复性差。 $pH_{\text{水}}$ 的精密密度低于 $pH_{\text{氯化钾}}$ 、 $pH_{\text{氯化钙}}$ 。试验表明,所测 $pH_{\text{氯化钙}}$ 根据 $pH_{\text{氯化钙}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 的线性方程转换计算值与 $pH_{\text{水}}$ 的差异较小,两者有较强的可比性及参考性。 pH 小于 5 的土壤, $pH_{\text{氯化钾}}$ 的转换计算值与 $pH_{\text{水}}$ 差异较小, pH 在 5—9 的土壤, $pH_{\text{氯化钾}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 差异增大,两者可比性欠佳。可见,氯化钙浸提液所测 $pH_{\text{氯化钙}}$ 精度高,误差小,适用于酸性、弱酸性及中性土壤的 pH 测定,是土壤 pH 测定的优选方法,可代替水浸提法测定土壤 pH ^[21-23]。本试验所述与国内标准所述有所不同,但与国际标准提出的土壤 pH 通用测定方法一致。本试验样地所属区域为典型南亚热带气候,土壤多为酸性、中性,所用土壤样中碱性土壤少,其 $pH_{\text{水}}$ 与 $pH_{\text{氯化钙}}$ 有待进一步研究比较。

当前对土壤 pH 测定方法的研究及选择通常忽视了土壤复杂多样的情况对测定结果的影响,很少提及测定干扰的排除。本试验对土壤 pH 测定方法中的主要检测条件进行了分析,对检测条件进行了优化,提出了土壤 pH 准确测定的方法。然而土壤 pH 的检测条件只是准确测定的基本前提,并不能完全避免液接电位、土壤可溶盐等干扰而引发的检测误差,以及检测重复性差、精密密度差的问题。氯化钙浸提液测定土壤 pH ,避免了水浸提测定存在的液接电位、电极响应慢以及土壤可溶盐等方面的干扰,提高了检测准确性。尤其是酸性及中性土壤的 $pH_{\text{氯化钙}}$ 与 $pH_{\text{水}}$ 有良好的可比性,为准确测定土壤 pH 及深入研究土壤提供了可行的参考。

参 考 文 献

- [1] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社,2000:12-16.
- [2] 陈秀玲,李志忠,靳建辉,等. 福州城市土壤 pH 、有机质和磁化率特征研究[J]. 水土保持通报,2011,31(5):176-181.
- [3] 景丽洁,王敏. 不同类型土壤对重金属的吸附特性[J]. 生态环境,2008,17(1):245-248.
- [4] 李晓军,李培军,蔺昕. 土壤中难降解有机污染物锁定机理研究进展[J]. 应用生态学报,2007,18(7):1624-1630.
- [5] 张晶,濮励杰,朱明,等. 如东县不同年限滩涂围垦区土壤 pH 与养分相关性研究[J]. 长江流域资源与环境,2014,23(2):225-230.
- [6] 周冰,范莉茹,魏亚楠. 土壤 pH 测定中的影响因素初探[C]//2014 中国环境科学学会学术年会论文集. 成都:不详,2014.
- [7] 林丽仙,张庆美,黄飏. 土壤 pH 测定影响因素探讨及蓝莓种植园土壤 pH 的测定[J]. 福建热作科技,2013,38(4):22-26.
- [8] 中华人民共和国农业部. 土壤 pH 的测定:NY/T 1121. 2—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [9] 中华人民共和国农业部. 土壤 pH 的测定:LY/T 1239—1999[S]. 北京:中国标准出版社,1999.
- [10] 中华人民共和国农业部. 土壤 pH 的测定:NY/T 1377—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [11] MILLER R O, KISSEL D E. Comparison of soil pH methods on soils of North America[J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, 74:310-316.
- [12] 王媛华,段增强,董金龙,等. 温室土壤酸化评估的不同 pH 测定方法比较研究[J]. 农业环境科学学报,2014,33(11):2164-2170.
- [13] 中华人民共和国生态环境部. 土壤 pH 的测定 电位法:HJ 962—2018[S]. 北京:中国环境出版社,2018.
- [14] 李强,文唤成,胡彩荣. 土壤 pH 的测定国际国内方法差异研究[J]. 土壤,2007,39(3):488-491.
- [15] 中华人民共和国水利部. 土工试验规程 酸碱度试验:SL 237-062—1999[S]. 北京:中国水利水电出版社,1999.
- [16] 周锦帆,黄伟. pH 测量原理及注意事项[J]. 检验检疫科学,2003,13(1):51-53.
- [17] 宣家祥,于天仁. 土壤电化学性质的研究 IV. 悬液效应的产生原因[J]. 土壤学报,1964,12(3):307-319.
- [18] 季国亮,于天仁. 土壤电荷对盐桥的液接电位的长距离影响[J]. 土壤学报,1983,20(4):445-447.
- [19] 彭芳伟. 影响土壤 pH 测定的因素及解决方法[J]. 江西建材,2016(2):233.
- [20] 于天仁,王振权. 土壤分析学[M]. 北京:科学出版社,1988.
- [21] AITKEN R L, MOODY P W. Interrelations between soil pH measurements in various electrolyte and soil solution pH in acidic soils[J]. Australian Journal of Soil Research, 1991, 29(4):483-491.
- [22] HENDERSON B L, BUI E N. An improved calibration curve between soil pH measured in water and $CaCl_2$ [J]. Australian Journal of Soil Research, 2002, 40(8):1399-1405.
- [23] AHM C R, BAKER D E, AITKEN R L. Models for relating pH measurements in water calcium chloride for a wide range of pH , soil types and depths[J]. Plant and Soil, 1995, 171(1):47-52.

(责任编辑:闫其涛)