

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法—電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B

一、方法概要

土壤樣品與去離子水或 0.01 M 氯化鈣溶液混合，利用酸鹼值測定儀(pH meter)測定樣品溶液之酸鹼值。

二、適用範圍

本方法適用於一般土壤樣品之酸鹼值測定。

三、干擾

1. 樣品之酸鹼值太高或太低可能導致儀器不正確之測定值。樣品實際之酸鹼值若大於 10，所測得之酸鹼值可能會偏低。此時可使用低鈉誤差電極(low-sodium-error-electrode)減低誤差。酸鹼值小於 1 之強酸溶液，則可能測得偏高之酸鹼值。
2. 溫度變動可造成測值之誤差，可利用溫度補償降低誤差。
3. 電極被不潔物所覆蓋時，可能產生誤差，如不潔物是油質，並且無法沖洗乾淨時，可使用超音波水浴(ultrasonic bath)洗淨或用清潔劑清洗，並用去離子水沖洗數次後，將電極下方的三分之一部份浸泡在 1:10 之鹽酸水溶液內，再用去離子水沖洗乾淨。

四、設備及材料

1. 研磨器：以瑪瑙、氧化鋯、木桿或其他不干擾分析的材質製成。可將乾燥土壤、底泥等樣品研磨至粒徑小於 2 mm 且容易清理者。
2. 標準篩網：孔目為 2 mm(10 mesh)，以不銹鋼或尼龍材質製成。
3. 酸鹼值測定儀(pH meter)：具有自動溫度或手動溫度補償功能，讀值至 0.01。
 - (1) 電極：可使用下列任一種(電極應依照儀器操作手冊之說明進行保存及維護)
 - a. 分離式電極：
 - (a) 玻璃電極：指示用電極。
 - (b) 參考電極：銀-氯化銀或其他具有固定電位差之參考電極。
 - (c) 溫度補償探棒：熱電阻、熱電偶或其它電子式溫度探棒，用以測量溶液溫度以補償因溫度不同而產生的電位差變化。
 - b. 組合式電極(Combination electrodes)：由玻璃電極、參考電極及溫度補償探

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法—電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B

棒組合而成。

4. 電子天平：可精秤至 0.01g。
5. 塑膠燒杯：50 mL。
6. 定量瓶：1000 mL。
7. 分注器：50 mL。
8. 微量吸管：最小刻度 0.1 mL。
9. 玻棒或塑膠棒。

五、試劑

1. 去離子水：需經常檢查其雜質，水質達 $15\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。
2. 市售 pH2、pH4、pH7 及 pH10 標準校正溶液，須有追溯至國家標準或同等級以上之證明文件(Certificate of Analysis, COA)。校正溶液包裝上標示之保存期限為未開封下之最長期限，開封後應標示開封日期並另訂定適當之使用期限。
3. 1M 氯化鈣儲備溶液：秤取 147.02 g 氯化鈣($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)並溶於適量之去離子水中，待冷卻後，定量至 1000 mL 並混合均勻。
4. 3M 氯化鉀電極儲存溶液：秤取 223.65 g 氯化鉀(KCl)並溶於適量之去離子水中，待冷卻後，定量至 1000 mL 並混合均勻。

六、步驟

1. 待測樣前處理：

土壤經風乾後，通過 2 mm 孔目篩網(10 mesh)，確保待測物完全均勻混合，分析能代表全部待測物的成分，且不受污染，確保其穩定性。

2. pH 測定儀校正：

- (1) 依使用之 pH 測定儀型式及所設定之校正模式選用正確標準校正溶液。
- (2) 檢查電極狀況是否良好，必要時打開鹽橋封口，再依 pH 測定儀和附屬設備使用手冊規定進行校正。
- (3) pH 測定儀應先以 7.0 ± 0.05 之中性標準校正溶液進行零點校正，再以相差 2~4 個 pH 值單位之酸性或鹼性標準校正溶液進行斜率校正，此二校正點宜涵蓋欲

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法—電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B

測樣品之 pH 值，若樣品 pH 值不在校正範圍時，可採以下方式處理：

- a. 如 pH 測定儀可進行三點校正且能涵蓋樣品 pH 值時，則進行三點校正。
 - b. 如 pH 測定儀只能進行二點校正，應使用另一能涵蓋欲測範圍之標準校正溶液查核，其測定值與標準值之差應在 ± 0.05 個單位以內。
- (4) 市售 pH 測定儀，依其功能可分為自動溫度補償、手動溫度補償及自動校正或手動校正，其進行步驟如下：
- a. 溫度補償與校正：pH 測定儀具自動溫度補償功能時，可直接測定溫度後，自動校正至該溫度下校正溶液之 pH 值；溫度探棒須每 3 個月進行校正，誤差在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以內，並記錄之。採用手動溫度補償時，則以經校正之溫度計先測定溫度，於設定 pH 測定儀之溫度補償鈕至該溫度後，分別調整零點電位及斜率調整鈕至該溫度下校正溶液之 pH 值。
 - b. 確認：選擇 pH 值在校正範圍內之校正溶液進行確認，測定值與 pH4.0、pH7.0 校正溶液之標準值在該溫度下 pH 之差值應在 ± 0.05 pH 單位以內。

3. 酸鹼值測定：

- (1) 置入約 30 g 通過 2mm 孔目篩網的風乾土壤樣品於 50 mL 的塑膠燒杯內，加入與樣品等量之去離子水(樣品：水=1：1)，以玻棒攪拌後，靜置 1 小時，靜置期間偶爾攪拌之，測定前再以玻棒攪拌。
- (2) 量測 pH 值時應注意下述事項：
 - a. 確認使用正確的校正溶液。
 - b. 注意執行溫度補償及溫度探棒校正。
 - c. 調整電極在架上的位置，使玻璃電極和參考電極皆浸在樣品的懸浮液中；使用組合式電極時，將玻璃圓頭部份及參考電極之液接介面浸入樣品的懸浮液中，以建立良好的電導接觸。
 - d. 待測定儀讀值達到平衡後，再記錄 pH 值。
 - e. 依 pH 測定儀使用之校正參數，記錄：
 - (a) 零點電位(mV)或零電位 pH 值。
 - (b) 斜率(-mV / pH)或%靈敏度。
- (3) 如需測定氯化鈣溶液中土壤酸鹼值之樣品另加入 1 M 氯化鈣溶液 0.3 mL 至土壤懸浮液中並攪拌均勻，靜置 1 小時後，再次攪拌懸浮液，執行 pH 量測。

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B

(4) 分析後之電極應以去離子水洗淨拭乾後套入內含 3 M 氯化鉀之電極保護套。

七、結果處理

報告結果為去離子水中土壤之酸鹼值(pH)及/或 0.01 M 氯化鈣水溶液中之土壤酸鹼值(pH(CaCl₂))，並應註明測定溫度。

八、品質管制

1. 儀器查核校正

(1) 電極校正參數須符合以下管制範圍：

- a. 零點電位介於-25~25mV 之間，或零電位 pH 介於 6.55~7.45 之間。
- b. 斜率介於-56~61(mV/pH)之間，或靈敏度介於 95~103%之間。

(2) 如有樣品測值低於 pH 4，需以 pH 2 市售標準校正溶液進行電極查核，允收標準應落在 pH 2.00 ± 0.05 範圍以內

2. 例行性 pH 7、重覆及品管查核樣品分析

(1) 批次規則說明：以 24 個樣品數為一個分析批次，不足 24 個樣品則仍以一個批次計。

(2) pH 7 樣品分析：每批樣品至少要做 1 個 pH 7 緩衝液，所得緩衝液分析值應落於 pH 7.0 ± 0.2 範圍以內。

(3) 重複樣品分析：至少每批樣品應執行 1 個重複樣品分析。重複樣品兩次測值差異應落在±0.2 pH 範圍以內。

(4) 查核樣品分析：實驗室應自行準備查核標準品或標準參考物質，並以此作為品管查核樣品。每批樣品至少要做 1 個品管查核樣品分析。品管查核樣品分析值與品管查核樣品基準比較，應在容許誤差±0.3 pH 範圍以內

九、精密度及準確度

1. 本方法經單一實驗室進行兩重複分析，並使用 WTW pH3000 + Multiplex 3000(德國，3 點校正，具溫度補償，可讀至小數點後 3 位)及 Radiometer pH M210(法國，2 點校正，具溫度補償，可讀至小數點後 2 位)兩種不同廠牌型號 pH 測定儀。總樣品數 77 個，共分多批完成。試驗期間 pH 測定儀校正及查核參數如表一所示。

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B

2. 試驗樣品二重複測值差異如圖一所示，均在品管要求 ± 0.2 pH 單位範圍內。
3. 不同廠牌型號 pH 測定儀測值比較如圖二所示。結果顯示同一批樣品以不同 pH 測定儀測定，其測值之直線回歸式斜率為 0.9987，截距為 0.0117，顯示本方法中間精密度佳。

十、參考資料

1. 吳正宗，第二章土壤酸鹼度(電位測定法). In *土壤與肥料分析手冊(一)土壤化學性質分析*，中華土壤肥料學會: **2008**.
2. 現行藥品優良製造規範－分析確效作業指導原則. 行政院衛生署: **2000**.
3. 行政院環境保護署，土壤酸鹼值（pH 值）測定方法－電極法 NIEA S410.62C，中華民國 98 年。。
4. Thomas, G. W. Soil pH and Soil Acidity. In *Methods of Soil Analysis part 3 Chemical Methods*, **1996**; p 475-490.

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B

表一、試驗期間 pH 測定儀校正及查核參數

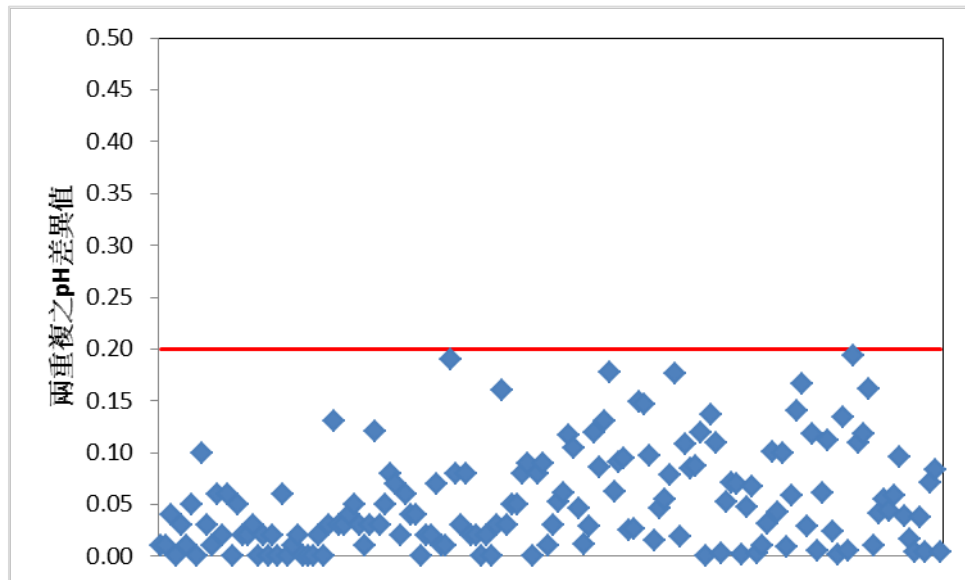
批次	pH 4~7		pH 7~10		pH 10 緩衝液	pH 2 緩衝液
	零點電位	斜率	零點電位	斜率	查核值	查核值
1	-5.2	-57.9	-5.2	-57.4	10.000	1.989
2	-8.0	-58.6	-8.0	-57.8	10.001	2.044
3	-6.0	-59.0	-6.0	-57.4	9.999	1.962
4	-4.8	-58.7	-4.8	-56.9	9.999	2.023
5	-5.5	-59.0	-5.5	-57.2	10.000	1.971
6	-7	-58.1	-7	-58.2	9.99	1.98
7	-5	-58.2	-6	-58.2	9.99	1.96
8	-6	-58.3	-7	-58.2	9.99	1.96
9	-6	-58	-7	-57.3	10.01	1.97
10	-6	-58	-7	-57.3	10.01	1.95
11	-6	-57.9	-5	-57.9	10.00	1.98
12	-7	-57.5	-8	-57.4	10.03	- ^z
13	-8	-57.3	-7	-57.4	10.03	-
14	-8	-58	-10	-57.5	10.00	-
15	-7	-58.2	-7	-58.1	10.00	-
16	-2	-57.9	-2	-57.9	10.01	1.97
17	-3	-58.4	-3	-57.9	10.00	-

^z 當批樣品未有 pH 低於 4 測值。

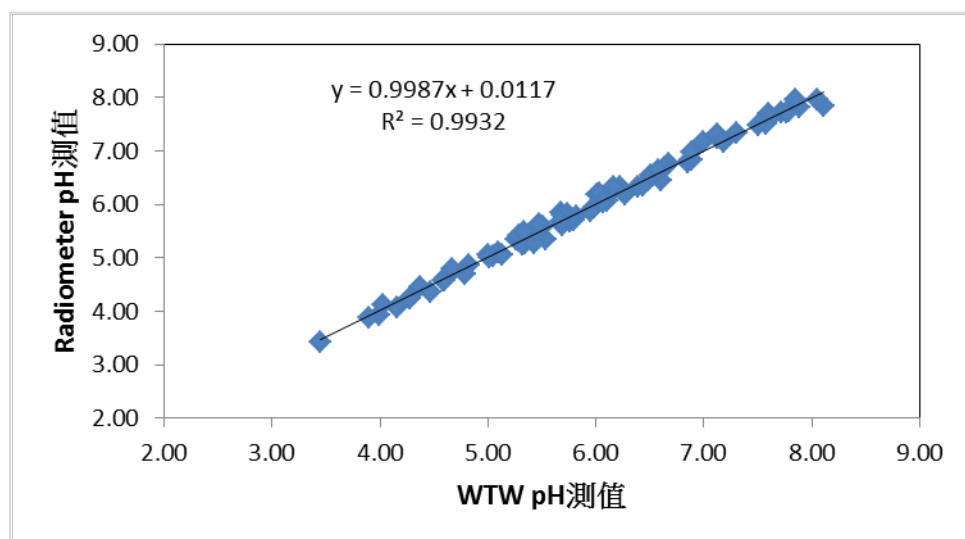
土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－電極法

中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S501.1B



圖一、試驗樣品二重複測值差異



圖二、不同廠牌型號 pH 測定儀測值比較(n=77)