

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－自動電極法

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

TARI S502.1B

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，利用自動進樣土壤酸鹼值分析儀測定樣品溶液之酸鹼值，將測定之酸鹼值自動記錄於電腦設備中。

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. 自動進樣土壤酸鹼度測定儀：能自動執行酸鹼值分析，可設定添加溶液體積、攪拌時間、樣本添加溶液攪拌後靜置時間和酸鹼值測定儀測定時間，並符合品質管制要求。(或相同設備可執行分析步驟且其 pH 測值符合品質管制者。)
 - (1) 酸鹼值測定儀(pH meter)：讀值至 0.01。
 - (2) 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。

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－自動電極法

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

TARI S502.1B

(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 MΩ.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，且不受到污染，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。

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－自動電極法

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

TARI S502.1B

- (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 測定儀可進行第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) 將秤好土樣的塑膠燒杯，置入自動進樣土壤酸鹼值分析儀中，設定加水量、攪拌時間與靜置時間，待靜置完畢後，再次執行攪拌，將 pH 電極置入樣品內，測定並記錄樣品 pH 數值。
 - a. 秤約 30 g 的土壤樣品。
 - b. 加水量：樣品等重之去離子水(樣品：水=1：1)。
 - c. 攪拌時間：30 秒。
 - d. 靜置時間：1 小時。
 - e. 再次攪拌時間：30 秒。
 - f. pH 電極穩定時間：2 分鐘。
 - (2) 量測 pH 值時應注意下述事項：

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法—自動電極法

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

TARI S502.1B

- 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。
- (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

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－自動電極法

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

TARI S502.1B

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，使用自動進樣土壤酸鹼值分析儀搭載 WTW INOLAB MULTI19630 IDS pH 測定儀(pH 自動電極法)和人員操作 Suntex pH/ORP PC-3110-RS pH 測定儀進行測試(pH 人工電極法)。總樣品數 103 個，共分多批完成。試驗期間 pH 自動電極法校正及查核參數如表一所示。
2. 試驗樣品兩重複間測值差異如圖一所示，均在品管要求之 ± 0.2 pH 單位範圍內。
3. 經由自動進樣土壤酸鹼值分析儀分析(pH 自動電極法)和人員操作(pH 人工電極法)收集 pH 測值比較如圖二。結果顯示同一批樣品以不同方式測定 pH 值，其測值之直線回歸式斜率為 1.0018，截距為 0.0424，顯示自動進樣土壤酸鹼值分析儀法(pH 自動電極法)具有良好之中間精密度。

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－自動電極法

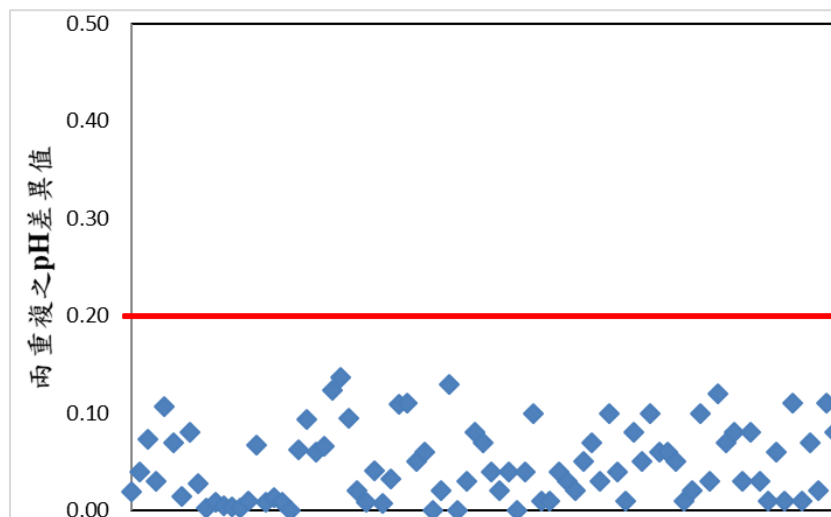
中華民國 112 年 8 月 15 日農試化字第 1122136608 號函發布

TARI S502.1B

表一、試驗期間 pH 測定儀校正與查核參數

批次	斜率值	pH4 電位	pH7 電位	pH10 電位	pH 10 緩衝液 查核值	pH 2 緩衝液 查核值
1	-58.2	167.2	-9.6	-183.1	9.98	1.95
2	-58	166.6	-9.6	-184.0	9.97	-
3	-58.5	167.9	-7.5	-183.5	10.00	-
4	-58	164.6	-12.2	-186.0	9.98	-
5	-58.3	167.1	-10.3	-185.7	9.97	-
6	-58.1	160.8	-15.6	-189.0	9.98	-
7	-58.3	166.5	-9.0	-184.9	10.00	-
8	-58	158.8	-18.0	-189.1	9.98	1.99
9	-57.9	163.3	-11.3	-184.5	10.00	2.01

^Z 當批樣品未有 pH 低於 4 之測值。

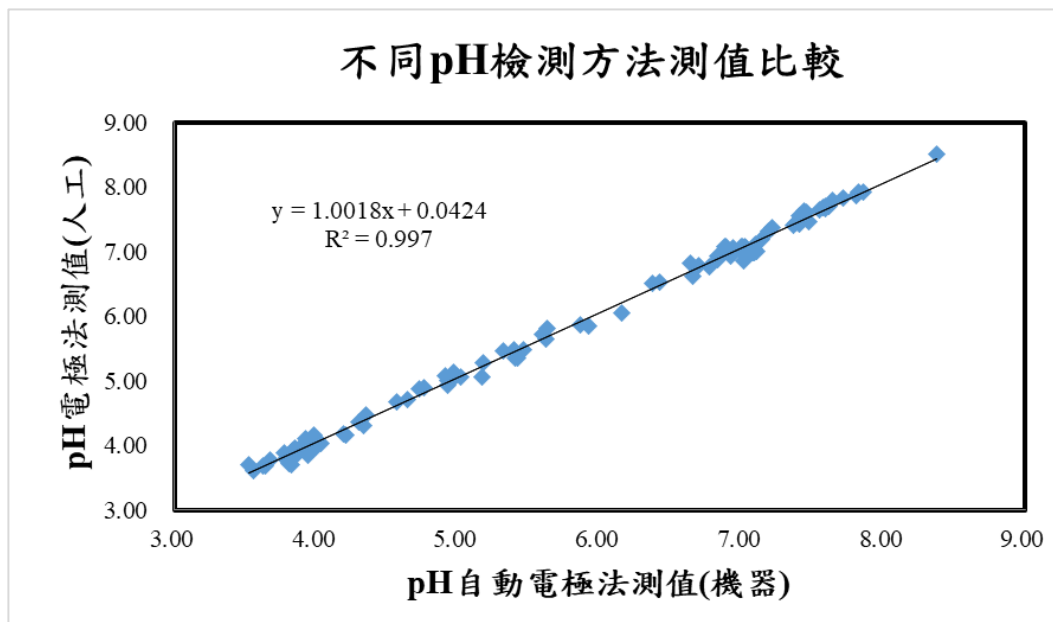


圖一、試驗樣品兩重複之 pH 差異值

土壤酸鹼值(pH 值)測定方法－自動電極法

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

TARI S502.1B



圖二、人工電極法和自動電極法(機器)pH 檢測方法測值相關圖(n=103)