

《土壤检测 第2部分：土壤 pH 的测定》 农业行业标准编制说明 (征求意见稿)

承担单位：农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心

标准负责人：郑磊

联系电话：010-59196343

邮箱：phoehiex@126.com

一、工作简况

(一) 任务来源

根据农质标函〔2025〕96号《关于下达2025年第二批农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》，由农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心(原农业农村部耕地质量监测保护中心)主持承担“整合修订《土壤检测 第2部分：土壤 pH 的测定》标准(NY/T 1121.2-2006、NY/T 1377-2007)”。

(二) 立项必要性和依据

1. 国家政策和技术依据

土壤酸碱度是土壤重要的基本性质之一，土壤中几乎所有的理化过程(养分转化、微生物活性、元素迁移、重金属活性以及植物生长等)都跟土壤的酸碱性和土壤的酸碱性有关，土壤酸碱性被认为是影响土壤物理、化学和生物特性的“主要土壤变量和主控因子”。土壤 pH 值是衡量土壤酸碱度的指标，通常可根据土壤 pH 值的大小将土壤分为以下 7 级：强酸性(<4.5)，酸性($4.5 \sim 5.5$)，弱酸性($5.5 \sim 6.5$)，中性($6.5 \sim 7.5$)，弱碱性($7.5 \sim 8.5$)；碱性($8.5 \sim 9.5$)；强碱性(>9.5)，研究发现土壤 pH 为 $6.5 \sim 7.5$ 有利于作物对各种营养元素的吸收利用与生长发育。pH 过低或过高都不利于养分吸

收，易造成肥料浪费，使土壤失去耕种价值，例如会引起土壤板结、土壤微生物数量减少、不利于有机物分解、土壤养分与有机质含量低等问题。在耕地质量管理工作中，将土壤 pH 做为评价土壤耕地质量的重要指标。

我国人均耕地面积不足 0.093 hm^2 ，不但耕地面积少，而且地力低下。随着经济的快速发展，化肥、农药等农业投入品的大量施用，我国耕地质量下降的问题日益凸显，呈现南酸化北盐碱的趋势。在自然状态下，土壤 pH 值的变化是非常缓慢的，变化一个单位通常需要成百上千年的时间。但快速的城市化进程和不合理的农业生产方式导致土壤酸碱性短时间内发生了明显改变。研究表明，1982~1988 年，英国有 19% 的耕地土壤 pH 下降；2000~2012 年，韩国土壤 pH 增加了 0.3 个单位。我国土壤 pH 下降较明显，1980~2000 年，中国农田耕层土壤 pH 下降了 0.13~0.80 个单位，平均下降 0.5 个单位。而相关研究表明，在 20 世纪 90 年代我国土壤 pH 有加速下降的趋势。

与 30 年前相比，我国南方 14 省(区、市)土壤 pH 小于 6.5 的比例由 52% 扩大至 65%，土壤 pH 小于 5.5 的比例由 20% 扩大至 40%，土壤 pH 小于 4.5 的比例由 1% 扩大至 4%。我国盐渍化面积约 3460 万 hm^2 ，其中盐碱耕地面积 760 万 hm^2 ，近 20% 耕地发生盐碱化，尤其是西北地区，碱化面积 17.033 万 hm^2 ，盐渍化面积占全国耕地盐碱化面积的 27.19%。可见，我国高质量耕地面积在逐渐减少，耕地质量安全问题不容乐观。

土壤酸化以及盐碱化导致耕地质量下降，进而影响了粮食的安全生产。土壤酸化导致营养元素缺乏 (如 P、K、Mg 和 Ca)，有害元素活性增加 (如铝等)，从而限制作物生长。当土壤 pH 为 6.20~6.87，pH 每降低 0.10 个单位，玉米产量平均减产 515 kg/hm^2 。有研究发现如果氮肥投入以每年 1% 的速度增加，预测的土壤平均 pH 下降约 1.00 个单位，预计从 2010~2050 年作物相对产量损失约增加 4%~24%。已有研究表明，当土壤 pH

低于某一阈值时，产量会显著降低，该阈值对土壤酸化改良、提高作物产量具有重要意义。

此外，土壤 pH 不仅影响作物产量，甚至更深层次的影响着水果等农产品的品质，成为地标性农产品的重要因素，土壤 pH 通过影响作物生长的微环境来调控作物抗病虫害的能力。

综上所述，土壤酸碱性是土壤质量的主控因子，精准高效检测土壤 pH，为科学评估农业投入品的合理使用、土壤改良等农业措施提供支撑数据，对保障农产品质量安全，提升农产品质量，守住粮食安全生产的红线具有重要意义。

2. 拟解决的主要问题

现行 NY/T 1121.2-2006《土壤检测第 2 部分：土壤 pH 的测定》和 HJ 962-2018《土壤 pH 值的测定 电位法》只规定了用无二氧化碳水做为浸提剂，缺少 KCl、CaCl₂ 做为浸提剂的测定。NY/T 1377-2007《土壤 pH 的测定》中规定了水、KCl、CaCl₂ 做为浸提剂的测定，但缺少具体适用条件。LY/T1239-1999《森林土壤 pH 值的测定》适用于森林土壤 pH 的测定，规定了用水、1mol/L KCl 和 0.01mol/L CaCl₂ 做为浸提剂的测定，但在数据报告中缺少对数值表示规定，缺少质量控制与保障相关内容。

同时，以上标准均缺少根据土壤酸碱性分级进行测试的规定；缺少批量处理样品的质量控制与质量保障规定。缺少数据报告要求。不利于开展土壤普查、配方施肥、耕地质量评价等工作的开展。

本文件代替合并 NY/T 1121.2-2006《土壤检测 第 2 部分：土壤 pH 的测定》和 NY/T 1377-2007《土壤 pH 的测定》，与 NY/T 1121.16-2006 和 NY/T 1377-2007 相比，除了结构调整和编辑性改动以外，主要技术变化如下：合并了浸提剂种类，优化了搅拌方式、时间和静置时间要求。

增加内容包括：根据土壤酸碱性选择浸提剂；根据土壤有机质含量以及膨胀性选择水土比；增加离心的搅拌静置方式；增加数据报告的信息内容；增加批量处理样品的质量控制与质量保障。

3. 预期效益

标准修订明确了不同浸提剂的适用条件，以及水土比调整的土壤类型，实现土壤 pH 测定的精准、科学，能更真实反映土壤酸碱性现状。

标准修订将能够精准测定土壤 pH，真实反映土壤酸碱性，为土壤改良修复、土壤耕地质量管理提供重要的技术支撑。

（三）国内外相关标准情况

查阅全国农业食品标准公共服务平台，现 LY/T 1239-1999《森林土壤 pH 值的测定》适用于森林土壤 pH 的测定，规定了用水、1mol/L KCl 和 0.01mol/L CaCl₂ 做为浸提剂，以水土比 2.5: 1、5: 1 和 10:1 的条件下，玻璃棒搅拌 1~2min，静置 30min 测试。NY/T 1121.2-2006《土壤检测 第 2 部分：土壤 pH 的测定》适用于各类土壤的 pH 测定，无二氧化碳水做为浸提剂，以水土比 2.5: 1，搅拌器搅拌 1min，静置 30min 测试。NY/T 1377-2007《土壤 pH 的测定》适用于各类土壤的 pH 测定，加入水或 KCl 或 CaCl₂ 做为浸提剂，水土比 2.5:1，剧烈搅拌 5min，静置 1h、3h 后测定。HJ 962-2018《土壤 pH 值的测定 电位法》适用于土壤 pH 的测定，水做为浸提剂，水土比 2.5:1，磁力搅拌器剧烈搅拌 2min 或水平振荡器剧烈振荡 2min，静置 30min，1h 内完成测试。ISO 10390: 2021 土壤 pH《Soil quality- Determination of pH》水土比 5:1，搅拌 60±10min，静置 1h~3h 和美国 EPA 标准 METHOD 9045D《SOIL AND WASTE pH》水土比 1:1，搅拌 5min，静置 1h 或离心过滤。

从上世纪 80 年代后，我国土地利用方式、生产管理水平、农田投入状况和土壤资源数量、质量、生态等特征属性均发生显著变化，综合在已有的分析技术基础，对 NY/T 1121.2-2006《土壤检测 第 2 部分：土壤 pH 的测定》和 NY/T 1377-2007《土壤 pH 的测定》在技术细节和技术要求上进行调整和补充。保留合并了水、KCl、CaCl₂ 做为浸提剂，水土比 2.5:1 的技术要求。保留合并了搅拌时间 1~5min。静置 30min~1h。增加了可调整水土比为 5:1 和 10:1 的适用条件；增加了离心搅拌方式；增加了以 KCl 或 CaCl₂ 做为浸提剂的适用条件。增加了数据报告中需给出水土比、浸提剂种类、数据结果表示要求。增加了质量控制与保障内容。

（四）工作基础

1. 现有工作基础

本标准起草单位汇集了农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、农业农村部环境保护科研监测所等在土壤检测、耕地质量评价、农业标准化等领域具有深厚研究基础和技术优势的单位，具备扎实的工作基础和充分的研制条件。

参与起草单位均长期从事土壤质量检测、农业标准研制、检测技术方法开发等相关工作，拥有完善的实验室设施和先进的仪器设备，具备开展大规模、高精度土壤检测的能力。其中，中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所在农业生物环境工程等学科具备较强国际竞争力，农村部环境保护科研监测所在农业环境监测与污染物分析方面具有丰富经验，中国农业科学院农业资源与农业区划研究所深耕土壤肥力与资源管理研究多年，中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所是国家农业检测标准的权威研制单位，农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心作为全国

耕地质量监测评价的技术牵头单位，在标准推广应用方面具有组织优势。

2. 申报内容

针对国内现有土壤 pH 测定的农业标准方法《土壤检测第 2 部分 土壤 pH 的测定》(NY/T 1121.2-2006)和《土壤 pH 的测定》(NY/T 1377-2007)中存在的以下技术参数不明确的问题：1) 浸提液选择及适用范围；2) 搅拌时间以及静置时间优化确认；3) 结果表述；4) 质量控制与保证。结合现有国内外相关标准、文献以及三普工作中关于土壤 pH 检测中存在的技术问题，将围绕以上四个方面进行技术细节的明确与补充说明。

3. 技术路线

综合国内外土壤 pH 测定的标准方法、文献、三普工作中土壤 pH 测定的技术问题等将技术参数进行调整和补充，并明确适用条件。

土壤 pH 的测定主要技术参数为：浸提剂选择、水土比确定、搅拌方式与时间、静置时间，以及结果表述、质量控制与保证。

根据土壤酸碱性分级，酸性土选择 1mol/L KCl 做为浸提剂，更能反映土壤酸碱性的真实性；碱性土壤建议选择 0.01mol/L CaCl₂ 做为浸提剂；中性土壤选择无二氧化碳水做为浸提剂；

根据土壤类型选择水土比：有机质含量高，膨胀性土壤，当水土比 2.5:1 不能制备足量的悬浊液的情况下（即使离心后也不能获得足够量的待测液），应该加大水土比（5:1 或 10:1），获得足够的测试溶液体积；

搅拌方式与时间、静置时间：根据土壤类型，选择 1~5min 的搅拌时间，以及静置时间 30min-1h，并在 1h-3h 内测完。

结果表述：直接记录仪器读数，保留两位小数；报告中标明：测定温度、浸提剂种类、水土比。

质量控制与保证：

(1) 虽然众多 pH 计均带有温度补偿功能，仍要求环境温度控制在 $25^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，并且校准液与待测液保持相同的环境温度，校准液放置室温后方可进行仪器校准；

(2) 每测 10~20 个样品，使用校准液进行再次校准；测定过程中，保证电极探头浸入液面下悬浊液的固液之间（悬浊液 1/3~2/3 处），并轻轻摇动试样去除水膜，每个试样测完后，清洗电极；

(3) 读数要求，当读数在 5s 内稳定 0.02~0.03 个单位后方可记录数据；

(4) 为保障测试结果的稳定性，建议在大批量处理样品时，可用 pH 试纸对土壤悬浮液进行粗测，而对样品进行分类测试，保证电极读数的稳定性，以及校准溶液校准的连续性；

(5) 对于酸性土壤，重复限性不大于 0.10；再现限性不大于 0.15；对于碱性土壤，重复限性不大于 0.20；再现限性不大于 0.30。

(6) 跟踪评价资料

1) 水土比的优化：随着工业和农业活动的影响，山东省的土壤 pH 呈现逐年递减的现象。山东省于 1980 年第二次土壤普查和土壤耕地地力调查（2005 年）分别使用了土水比 1:1 和 2.5:1 的技术参数进行的土壤 pH 值测定，由于使用的标准方法不一致，给数据结果的比较分析带来困难。于雷等人开展了在不同测定条件下山东省主要农田土壤 pH 转换模型构建，研究结果表明，pH 值测定主要受水土比的影响，随着水土比加大，pH 值增加；因此，根据土壤类型以及研究需求，学者建议对于易于膨胀性土壤，建议加大水土比例 5:1，甚至 10:1（取决于土壤的膨胀性）；同时为了更好的反映土壤田间模拟情况，也建议水土比例为 1:1。不同水土比之

间的数值可通过相关模型而进行转化。

2) 浸提液的选择: 一些学者在研究土壤 pH 测定中, 都提出了使用 1mol/L KCl 或 0.01mol/L CaCl₂ 做为浸提剂, 进行土壤 pH 的测定。随着土壤酸化问题和盐碱化问题的增加, 如何真实反映土壤酸碱性变化和变化程度, 成为研究学者普遍关注的问题。越来越多的学者更加支持, 做为土壤酸化的评价依据, 建议选择 1mol/L KCl 做为浸提剂; 而做为土壤可溶性盐增加, 土壤盐碱化问题, 建议选择 0.01mol/L CaCl₂ 做为浸提剂, 并要求在结果表述中, 标明选择的浸提剂种类以及水土比例。浸提液的选择优化有助于明确和规范方法适用性及范围。

3) 搅拌时间与过滤的选择: 黄翔等人选取 5 种不同耕地用途的土壤, 研究对比《土壤 pH 的测定电位法》国际 ISO 标准和我国农业标准 (NY/T 1121.2-2006、NY/T1377-2007) 的测定结果以及影响因素。结果表明, 水土比显著影响了土壤 pH 的测定结果, 随着水土比例增加, pH 增大。同时研究了震荡时间与过滤两种方式制备土壤悬浮液和上清液, 对测定结果的影响。研究结果表明, 应用过滤或离心方法与土壤悬浊液方法比较, 对测定结果没有显著差异, 并且通过过滤方式, 对电极形成保护, 有利于测定结果的稳定性。搅拌时间在 5-60min 内, 对测定结果没有显著差异。建议在大批量测样中, 可采用 5min 的搅拌时间进行测试。而对于一些土壤样品, 要观察在 5min 内是否能够达到土壤悬浮液稳定, 如果不能需要延长搅拌时间, 制备稳定的土壤悬浮液。同时, 美国 EPA 方法中给出了离心方法, 使用离心获得上清液进行测定土壤 pH。这种方法能够保护电极, 同时也是随着复合电极的使用率推广, 能够保证上清液测定结果的准确可

靠。

4) 静置时间: 于雷等研究表明静置时间在 15min-1h 时间范围内, 测定结果都没有明显变化 (pH 波动范围 0.02)。秦雨等人研究也表明在 30min-1h 内测定结果, 静置时间过长, 由于二氧化碳的引入, 到时结果影响较大。

5) 结果表述: 土壤 pH 结果表述均为仪器直接读数, 由于现在仪器都能做到读数为小数点后两位, 建议报告结果给出小数点后两位。

6) 质量控制保障: 为保障测试结果的稳定性, 有学者建议在批处理样品时, 可用 pH 试纸对土壤悬浮液进行粗测, 而对样品进行分类测试, 保证电极读数的稳定性, 以及校准溶液校准的连续性; 环境温度控制, 虽然众多 pH 计均带有温度补偿功能, 仍要求环境温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, 并且校准液与待测液保持相同的环境温度, 校准液放置室温后方可进行仪器校准; 并且每测 20 个样品, 使用校准液进行再次校准; 测定过程中, 保证电极探头浸入液面下悬浊液的固液之间 (悬浊液 $1/3 \sim 2/3$ 处), 并轻轻摇动试样去除水膜, 每个试样测完后, 清洗电极; 读数要求, 当读数在 5s 内稳定 0.02-0.05 个单位后方可记录数据; 对于酸性土壤, 平行样品不大于 0.15; 对于碱性土壤, 平行样品不大于 0.3。

5.对现有标准方法的修订的必要性与紧迫性

虽然土壤 pH 电极电位法操作方便, 检测高效, 但是国内外的土壤 pH 测定的标准方法在土水比、搅拌时间和静置时间、测定要求和读数稳定性要求等技术参数上不尽相同, 具体技术参数见表 1。不同方法测定的土壤 pH 数值结果之间的是否能够互认? 所测定的数据结果是否真实反映土壤

酸碱性？是否反映了土壤酸化程度趋势？

土壤酸碱性的划分，通常是土壤 pH 在 6.5 以下的土壤称为酸性土壤，pH 在 7.5 以上的称为碱性土壤，而在 pH 在 6.5 ~ 7.5 之间的土壤称为中性土壤。

我国幅员辽阔，耕地面积约 1.3 亿 hm^2 ，占国土面积的 13.5% 左右，作物种植和耕地类型多样，不同耕地类型土壤的 pH 差异也很大，其表层土壤的 pH 为 4.5 ~ 8.5。随着工业和农业实践活动的影响，土壤酸碱性呈现酸化的趋势。有学者在分析了 1980 年中国第一次土壤普查至 2008 年间耕层土壤 pH 数据之后发现，28 年间中国农田土壤 pH 降低了 0.13 ~ 0.80 个单位。而又有学者认为，由于采用了水浸提法测定，测定结果受可溶性盐影响，导致无法准确估计酸化程度，甚至可能略有夸大。同时也有研究表明，从 pH 调查分析方法的角度，认为我国土壤酸化略有夸大。

综上所述，由于现有标准方法在适用范围、土水比、搅拌时间和静置时间、测定要求和读数稳定性要求等技术参数上不尽相同和规定不明确，导致测定结果的应用受到限制，也不能很好的为土壤质量评价管理和土壤修复工作提供有效的、科学的数据支撑。

为此，基于对现有国内外土壤 pH 测定标准方法进行比较研究和相关文献，综合现有标准的技术参数，将不同技术参数进行明确，最终形成适用范围明确，技术参数统一的标准方法，即能对以往数据进行传承使用，也能将适用范围进行明确的规定，使得数据结果具有规范性、科学性和可比性，为土壤质量工作提供有效的科学支撑。

（四）主要起草单位

农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心、中国农业科学院农业

环境与可持续发展研究所、农业农村部环境保护科研监测所、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中国科学院南京土壤研究所、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、四川省耕地质量与肥料工作总站等。参加单位及分工见表 1。

表 1 主要起草单位及分工

单位	单位名称	职责分工
1	农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心	主持起草、组织讨论、组织开展方法验证及征求意见
2	中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所	负责资料收集、文本编制、方法验证方案起草、数据处理，开展方法研究和验证
3	中国农业科学院农业资源与农业区划研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
4	农业农村部环境保护科研监测所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
5	四川省耕地质量与肥料工作总站	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
6	中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议
7	中国科学院南京土壤研究所	开展方法验证，参与方法研讨和提出修改建议

（五）主要起草过程

2025 年 2-3 月 完成人员团队组建、人员分工，制定项目实施方案。

2025 年 4-6 月 完成方法的技术参数的合并和优化，形成检测方法初稿。

2025 年 7-8 月,组织 5 家单位中国科学院南京土壤研究所(实验室 1)、四川省耕地质量与肥料工作总站（实验室 2）、农业农村部环境保护科研监测所（实验室 3）、农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心（实验室 4）中国农业科学院农业资源与农业区划研究所（实验室 5）、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所（实验室 6）、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所（实验室 7）等 7 家单位，参与 8 个样品（标准样品 3 个）、6 次平行测定的方法验证工作。

2025 年 9-11 月，组织 4 家单位吉林省同正检测技术有限公司、辽宁

华电环境检测有限公司、广西壮族自治区产品质量检验研究院、农业农村部肥料质量检验测试中心（南宁）对 8 份实际样品涵盖酸、中、碱性土壤类型进行方法验证。

2025 年 11-12 月，参考国内外相关技术标准和文献，以及结合《国家第三次土壤普查技术规范》，初步完成标准文本表写和编制说明编写。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据，修订行业标准时，还包括修订前后技术内容的对比

（一）标准的编写原则

本标准的编写制定过程中以提高方法的适用性为目的，合理的修订方法检出限、定量限、精密度和准确度为总原则，反映当前检测技术的先进成果和先进经验。

本标准的编写是按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》等要求编写的。

（二）标准主要内容

1. 方法原理

当把 pH 玻璃电极和甘汞电极浸入土壤悬浊液时，构成一电池反应，两者之间产生一个电位差，由于参比电极的电位是固定的，因而该电位差的大小决定于试液中的氢离子活度，其负对数即为 pH，在 pH 计上直接读出。

2. 测定步骤

准确称取 10.00g 试样于 50mL 的高型烧杯，并加入去除 CO₂ 的水 25mL，用搅拌器搅拌 1min，静置 30 min，在 1 h 内完成测定。

注 1：可根据测试需求，选择浸提剂种类。酸性土壤可以选择 1mol/L KCl 做为浸提剂。碱性土壤可以选择 0.01mol/L CaCl₂ 做为浸提剂。

注 2：一些土壤，如果以 1: 2.5 水土比无法获得足够多的浸提液进行测试，可以根据情况，选择离心方式获得足够多的浸提液；或者提高水土比 1:5 或 1:10，并在报告中给予标注。

pH 计的校准：依据被测土壤样品 pH 范围，至少使用两种 pH 标准缓冲溶液进行 pH 计的校准。先用 pH 6.86 (25℃)标准缓冲溶液 (5.9)，再用 pH 4.01 (25℃)标准缓冲溶液 (5.8) 或 pH 9.18 (25℃)标准缓冲溶液(5.10)校准。

注 3：长时间存放不用的玻璃电极需要在水中浸泡 24h，使之活化后才能使用。暂时不用的可浸泡在水中，长期不用时，要干燥保存。玻璃电极表面收到污染时，需进行处理。甘汞电极腔内要常满饱和氯化钾溶液，在室温下应该有少许氯化钾结晶存在，但氯化钾结晶不宜过多，以防堵塞电极与被测溶液的通路。玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极内电极和多空陶瓷末端芯之间不得有气泡。

注 4：控制标准缓冲溶液温度在 (25 ± 1) °C，若手动温度补偿的仪器，用温度计测量缓冲溶液（或土壤悬浊液）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，此步骤可省略。

注 5：电极性能核查，使用标准缓冲溶液校准仪器时，记录每一个标准溶液的 pH 值所对应的电位差，计算每改变 1 个 pH 单位所对应的电位差变化值。如果电位差变化值 $\geq 55\text{mV}$ ，则说明电极性能优良；如果电位差值变化值 $< 55\text{mV}$ ，则电极性能不佳，不能继续使用。

注 6：将电极插入缓冲溶液中，待读数稳定后读取 pH 示值，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 7：每个点的标准缓冲溶液校正完移出电极，用水冲洗，以滤纸吸干，再进行下一个点校正。反复几次，直至仪器稳定。

注 8：读数要求，当读数在 5s 内稳定 0.02 个单位后方可记录数据。

注 9：温度影响电极电位和水的电离平衡。测定时，要用温度补偿器调节至于标准缓冲溶液、待测试液温度保持一致。标准溶液 pH 随温度稍有变化，校准仪器时可参

照表1。

注10：测定pH时，环境保持恒温、干净，且避免酸碱蒸汽浸入。

试样溶液 pH 的测定：测量试样溶液的温度，试样溶液的温度与标准缓冲溶液的温度之差不应超过 1℃。将电极浸入试样的悬浊液，玻璃电极球泡下部位于土液界面处，甘汞电极（或复合电极的液络部）位于上部上清液中，轻轻转动烧杯以去除电极的水膜，促使快速平衡。静置片刻，待读数稳定后记下 pH 值。

每份试样测完后，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。每测 20 个样品后需用标准溶液核查，仪器示值与标准溶液的 pH 值之差应 $\leq 0.2\text{pH}$ 单位。

注 11：批量样品测定时，需要用 pH 试纸先粗测样品试液的 pH 值，并按酸碱性进行排序测试，在酸性样品到碱性样品过度中，重新进行 pH 计的校准。

注 12：在连续测量 $\text{pH} > 7.5$ 以上的样品后，建议将玻璃电极在 0.1mol/L 盐酸溶液中浸泡一下，防止电极由碱引起的响应迟钝。

3. 结果计算与表述：

直接读取 pH 值，结果保留两位小数。

4. 精密度和准确度：

重复试验结果允许绝对相差：中性、酸性土壤 $\leq 0.2\text{pH}$ 单位，碱性土壤 $\leq 0.3\text{pH}$ 单位。

5. 质量保证和质量控制：

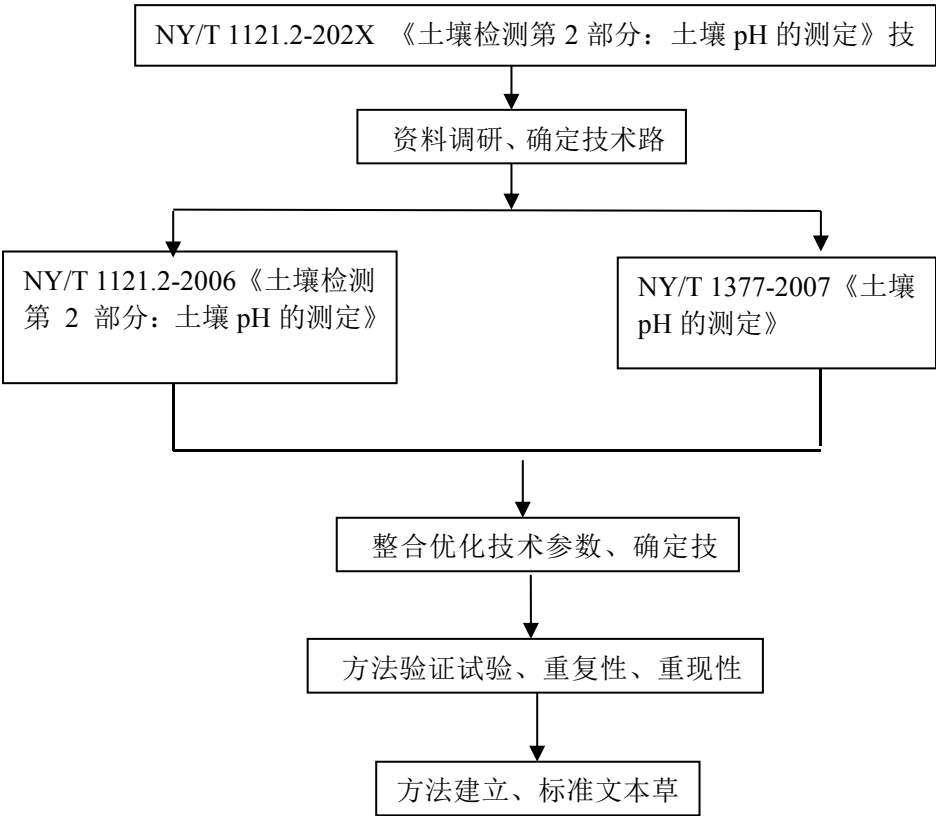
每批样品测定前应对仪器进行校准，同一批次样品中酸性、碱性样品需要分开独立测定。每测 20 个样品后需用标准缓冲溶液检查，以防仪器读书漂移。每连续测定 20 个样品或每批次（ ≤ 20 个样品/批）应分析 1

个有证标准样品或标准物质，测定结果应落在证书给出的标准值范围内，否则应重新校准，重新测定该批次样品。每 20 个样品或每批次（≤20 个样品/批）应分析 1 个平行样品，平行样品测定结果应满足方法精密度要求。

（三）技术路线

1. 技术路线

对国内外相关标准及文献进行了充分调研，确定了标准制修订技术路线（见图 1）。方法将严格按照标准制修订技术规范充分论证重现性、精密度和准确度等。



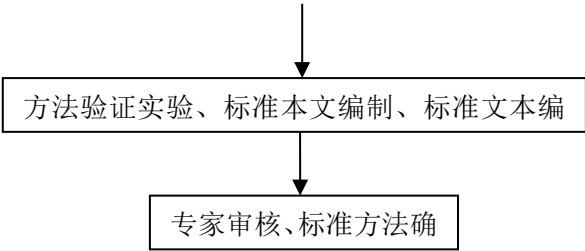


图 1 技术路线

(四) 新旧标准对比 (适用于修订标准的情况)

NY/T 1121.2-2006《土壤检测 第 2 部分：土壤 pH 的测定》和 NY/T 1377-2007《土壤 pH 的测定》与新标准文本中技术参数的比较，见表 2。

表 2 新旧标准对比

序号	标准内容	NY/T 1121.2-2006 《土壤检测 第 2 部分：土壤 pH 的测定》	NY/T 1377-2007 《土壤 pH 的测定》	合并与优化	修订说明
1	样品采集	无	<p>6.1 风干</p> <p>采集的新鲜土壤样品进行风干。将样品平铺在干净的纸上，摊成薄层，于室内阴凉通风处风干，切忌阳光直接暴晒。风干过程中应经常翻动样品，加速其干燥。风干场所应防止酸、碱等气体及灰尘的污染。当土样达到半干状态时，宜及时将大土块捏碎。</p> <p>6.2 磨细和过筛</p> <p>用四分法分取适量风干样品，除去土壤样品中的动植物残体、石子等，再用圆木棍将土壤碾碎，使研磨后的样品全部通过 2mm 孔径的试验筛，充分混匀，装入玻璃广口瓶、塑料瓶或洁净的土样袋中，备用。</p>	<p>7.1 样品采集与保存</p> <p>土壤样品的采集和保存按照 NY/T 1121.1 规定的方法进行。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。</p> <p>7.2 样品的制备</p> <p>采集的新鲜土壤样品进行风干。将样品平铺在干净的纸上，摊成薄层，于室内阴凉通风处风干，切忌阳光直接暴晒。风干过程中应经常翻动样品，加速其干燥。风干场所应防止酸、碱等气体及灰尘的污染。当土样达到半干状态时，宜及时将大土块捏碎。用四分法分取适量风干样品，除去土壤样品中的动植物残体、石子等，再用圆木棍将土壤碾碎，使研磨后的样品全部通过 2mm 孔径的试验筛，充分混匀，装入玻璃广口瓶、塑料瓶或洁净的土样袋中，备用。</p>	增加土壤采集和制备要求
2	称样量	10g(精确至 0.01g)	10.0g±0.1g	10.00g	10.00g
2	浸提剂	25mL 无二氧化碳水	25mL 无二氧化碳水 (可根据测试目的选择氯化钾和氯化钙)	25mL 无二氧化碳水, (可根据测试目的选择氯化钾和氯化钙)	基于一些科研和特殊需求，可以选用不同浸提剂。
3	水体比	1:2.5	1:2.5	1:2.5	1:2.5

4	搅拌方式	搅拌器 1min	振荡器或搅拌器，剧烈振荡 5min	磁力搅拌器 1min；必要时离心	一些土壤类型 膨胀，需要离 心
5	静置时间	30min	1h-3h	30min，1h 测完,必要离心	30min 即可平衡
6	pH 校准	将仪器温度补偿器调节到试液、标准缓冲溶液同一温度值。将电极插入 pH4.01 的标准缓冲溶液中，调节仪器，使标准溶液的 pH 值与仪器标示值一致。一处电极用水冲洗，以滤纸吸干，插入 pH6.87 标准缓冲溶液中，检查仪器读数，两标准溶液之间允许绝对差值 0.1pH 单位，反复几次，直至仪器稳定。如超过规定允许差，则要检查仪器电极或标准液是否有问题。当仪器校准无误后，方可用于样品测定。	依照仪器说明书，至少使用两种 pH 标准缓冲溶液进行 pH 计的校正。将盛有缓冲溶液并内置搅拌子的烧杯置于磁力搅拌器上，开启磁力搅拌器。用温度计测量缓冲溶液（或土壤悬浊液）的温度，并将 pH 计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，此步骤可以省略。搅拌平稳后将电极插入缓冲溶液中，待读数稳定后读取 pH。	依据被测土壤样品 pH 范围，至少使用两种 pH 标准缓冲溶液进行 pH 计的校准。先用 pH 6.86(25℃)标准缓冲溶液（5.9），再用 pH 4.01(25℃)标准缓冲溶液（5.8）或 pH 9.18(25℃)标准缓冲溶液(5.10)校准。 注 3：控制标准缓冲溶液温度在(25±1)℃，若手动温度补偿的仪器，用温度计测量缓冲溶液（或土壤悬浊液）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，此步骤可省略。	在校准中增加 细节和要求
7	电极位置	玻璃电极球泡下部位位于土液界面处，甘汞电极插入上部清液。避免与泥浆接触	无	玻璃电极球泡下部位位于土液界面处，甘汞电极（或复合电极的液络部）位于上部上清液中，轻轻转动烧杯以去除电极的水膜，促使快速平衡。静置片刻，待读数稳定后记下 pH 值。	
8	读数结果	直接读数	保留一位小数	直接读数保留两位小数	
9	质量控制	中性酸性土壤≤0.1pH 单位； 碱性土壤≤0.2pH 单位	重复条件下获得的两侧独立测定结果的绝对差值不大于 0.1；不同实验室测定结果的绝对差值不大于 0.2	重复试验结果允许绝对相差：中性、酸性土壤≤0.2pH 单位，碱性土壤≤0.3pH 单位。	基于三普工作经验，建议质量控制评价数值
10	报告			结果报告中至少给出以下几个方面的内容 ——报告编号 ——试验日期 ——样品编号 ——方法名称、仪器型号 ——结果（标注浸提剂种类、水土比） ——观察到异常现象 ——质控结果	

11	注意事 项	<p>长时间存放不用的玻璃电极需要在水中浸泡 24h，使之活化后才能使用。暂时不用的可浸泡在水中，长期不用时，要干燥保存。玻璃电极表面收到污染时，需进行处理。甘汞电极腔内要常满饱和氯化钾溶液，在室温下应该有少许氯化钾结晶存在，但氯化钾结晶不宜过多，以防堵塞电极与被测溶液的通路。玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极内电极和多空陶瓷末端芯之间不得有气泡。</p>	无	<p>长时间存放不用的玻璃电极需要在水中浸泡 24h，使之活化后才能使用。暂时不用的可浸泡在水中，长期不用时，要干燥保存。玻璃电极表面收到污染时，需进行处理。甘汞电极腔内要常满饱和氯化钾溶液，在室温下应该有少许氯化钾结晶存在，但氯化钾结晶不宜过多，以防堵塞电极与被测溶液的通路。玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极内电极和多空陶瓷末端芯之间不得有气泡。</p>	保留
		<p>温度影响电极电位和水的电离平衡。测定时，要用温度补偿器调节至于标准缓冲溶液、待测试液温度保持一致。标准溶液 pH 随温度稍有变化，校准仪器时可参照表 1</p>	<p>控制标准缓冲溶液温度在 $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$，若手动温度补偿的仪器，用温度计测量缓冲溶液（或土壤悬浊液）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，此步骤可省略。</p>	<p>温度影响电极电位和水的电离平衡。测定时，要用温度补偿器调节至于标准缓冲溶液、待测试液温度保持一致。标准溶液 pH 随温度稍有变化，校准仪器时可参照表 1</p>	合并保留
12	测试环 境要求	<p>测定 pH 时，环境保持恒温、干净，且避免酸碱蒸汽浸入。</p>	无	<p>测定 pH 时，环境保持恒温、干净，且避免酸碱蒸汽浸入。</p>	

三、试验验证的分析、综述报告、技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

（一）试验或验证的分析、综述报告

1. 搅拌时间与静置时间技术参数的确定

合并修订 NY/T 1121.2-2006《土壤检测 第 2 部分：土壤 pH 的测定》和 NY/T 1377-2007《土壤 pH 的测定》，两个标准的技术参数主要不同点在于搅拌时间和静置时间。因此实验室选取酸性土壤（ASA-12a，GBW(E)070357）、中性土壤和碱性土壤（ASA-8a，GBW07459a）三种标准土壤样品，设定搅拌时间 1 分钟、5 分钟，静置时间 30min、1h-3h 处理，通过测定数据结果与标准值之间的比较，确定搅拌时间和静置时间

技术参数。

设置搅拌时间和静置时间共 6 个处理,考察同一个样品不同处理下数据与标准样品证书值之间的差异性。

分析了标准土壤样品（ASA-6b，GBW070334）的 6 个处理的测定结果，见表 3。结果表明，搅拌时间在 1min、5min，静置时间在 30min、1h、3h 时，所测得的结果平均值均在证书值 6.45-6.61 范围内。

表 3 土壤标准物质 ASA-6b pH 相对误差汇总表

标准物质	ASA-6b GBW070334					
平行	搅拌 1min 静置 30min	搅拌 1min 静置 1h	搅拌 1min 静置 3h	搅拌 5min 静置 30min	搅拌 5min 静置 1h	搅拌 5min 静置 3h
1	6.49	6.52	6.47	6.51	6.49	6.46
2	6.50	6.47	6.49	6.52	6.51	6.48
3	6.45	6.49	6.48	6.54	6.48	6.47
4	6.46	6.45	6.50	6.54	6.52	6.50
5	6.45	6.46	6.45	6.52	6.51	6.46
6	6.45	6.51	6.47	6.55	6.59	6.48
平均值 x	6.46	6.48	6.48	6.53	6.52	6.48
标准值±不确定度	6.53±0.08					
相对误差 RE (%)	-1.02	-0.71	-0.82	0.00	-0.20	-0.84
标准偏差 S	0.027	0.028	0.018	0.015	0.039	0.015
相对标准偏差 RSD (%)	0.41	0.43	0.27	0.24	0.60	0.23

分析了标准土壤样品（ASA-12a，GBW070357）的 6 个处理的测定结果，见表 4。结果表明，搅拌时间在 1min、5min，静置时间在 30min、1h、3h 时，所测得的结果平均值均在证书值 4.52-4.72 范围内。

表 4 土壤标准物质 ASA-12a pH 相对误差汇总表

标准物质	ASA-12a GBW (E) 070357					
平行	搅拌 1min 静置 30min	搅拌 1min 静置 1h	搅拌 1min 静置 3h	搅拌 5min 静置 30min	搅拌 5min 静置 1h	搅拌 5min 静置 3h
1	4.61	4.57	4.55	4.63	4.59	4.55
2	4.63	4.58	4.59	4.64	4.61	4.56
3	4.63	4.56	4.57	4.64	4.6	4.57
4	4.62	4.59	4.56	4.65	4.58	4.56

5	4.64	4.57	4.60	4.63	4.63	4.55
6	4.63	4.57	4.56	4.65	4.62	4.58
平均值 x	4.63	4.57	4.57	4.64	4.61	4.56
标准值±不确定度	4.62±0.10					
相对误差 RE (%)	0.14	-1.01	-1.05	0.43	-0.32	-1.26
标准偏差 S	0.010	0.010	0.019	0.0089	0.019	0.012
相对标准偏差 RSD (%)	0.22	0.23	0.42	0.19	0.41	0.26

分析了标准土壤样品（ASA-8a，GBW07459a）的 6 个处理的测定结果，见表 5。结果表明，搅拌时间在 1min、5min，静置时间在 30min、1h、3h 时，所测得的结果平均值均在证书值 8.26-8.48 范围内。

表 5 土壤标准物质 ASA-8a pH 相对误差汇总表

标准物质	ASA-8a GBW07459a					
平行	搅拌 1min 静置 30min	搅拌 1min 静置 1h	搅拌 1min 静置 3h	搅拌 5min 静置 30min	搅拌 5min 静置 1h	搅拌 5min 静置 3h
1	8.36	8.4	8.34	8.37	8.41	8.31
2	8.38	8.41	8.32	8.38	8.42	8.34
3	8.39	8.38	8.38	8.40	8.39	8.38
4	8.40	8.38	8.35	8.43	8.39	8.37
5	8.39	8.41	8.32	8.38	8.42	8.33
6	8.41	8.43	8.34	8.39	8.38	8.35
平均值 x	8.39	8.40	8.34	8.39	8.40	8.35
标准值±不确定度	8.37±0.11					
相对误差 RE (%)	0.22	0.38	-0.34	0.26	0.38	-0.28
标准偏差 S	0.017	0.019	0.022	0.021	0.017	0.026
相对标准偏差 RSD (%)	0.21	0.23	0.27	0.25	0.21	0.31

选择三类代表性土壤，分别用搅拌时间 1min、5min，静置时间 30min、1h 和 3h，重复测定 6 次，获得了 108 个数据，每个数据都落在了标准证书数据范围内，相对误差 RE(%)、标准偏差 S 和相对标准偏差 RSD(%) 在 0.0089~0.60 范围内，表明以上技术参数均能获得准确的测定结果。

考虑时间效率、与国家土壤普查数据的延续性和可比性，将搅拌 1min 和静置 30min 做为推荐技术参数。

2. 浸提试剂的选择

测定土壤 pH 值所选择的浸提剂，对土壤 pH 值的影响较大，在技术参数确认过程中，实验室对酸性土壤样品 1 和样品 2 进行了浸提剂的比较，土壤样品选择偏酸性土壤，水浸提液与氯化钾浸提液相差在 0.23-0.30 个 pH 单位。另根据环保部土壤 pH 编制说明中，选择 pH 值跨度从 4-9 的土壤样品，对于氯化钾浸提测定结果，与水浸提结果差异值在 0.50-1.15，本研究补充了土壤 pH 类型 pH2-3。

表 6 不同浸提剂对 pH 值的影响（酸性土）

测定次数	样品编号	水	1mol/KCL
1	样品 1	2.82	3.06
2		2.76	3.08
3		2.79	3.09
1	样品 2	3.20	3.43
2		3.19	3.49
3		3.18	3.38

实验室对碱性土壤样品 3 和 4 进行了浸提剂的比较，两种浸提液的差异在 0.27-0.35 之间，环保部的土壤样品跨度从 6.96-8.29 之间，差异在 0.32-0.86 之间。

由于选择氯化钾和氯化钙作为浸提剂与无二氧化碳水作为浸提剂的结果之间差异没有规律性，并且均超出质控 0.30 的范围，因此，在选择二者作为浸提剂时，应在结果后面标明浸提剂的种类。

表 7 不同浸提剂对 pH 值的影响（中碱性土壤）

测定次数	样品编号	水	0.01mol/CaCl ₂
------	------	---	---------------------------

1	样品 3	7.12	6.84
2		7.17	6.90
3		7.07	6.76
1	样品 4	7.33	7.01
2		7.30	6.99
3		7.35	7.00

3. 技术验证方案设计

由中国科学院南京土壤研究所（实验室1）、四川省耕地质量与肥料工作总站（实验室2）、农业农村部环境保护科研监测所（实验室3）、农业农村部耕地质量和农田工程监督保护中心（实验室4）、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所（实验室5）、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所（实验室6）、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所（实验室7）等7家单位对8个样品（3个标准样品）进行了方法的验证工作；

在此基础上，组织了吉林省同正检测技术有限公司、辽宁华电环境检测有限公司、广西壮族自治区产品质量检验研究院、农业农村部肥料质量检验检测中心（南宁）对8种土壤pH跨度较大，补充具有代表性的实际样品测试，进行了方法的验证工作。

表8 7家实验室的验证实验用的8种供试土壤性质

样品编号	样品性质	土壤采样地点和类型	pH
1号	实际样品1	广西赤红壤	/
2号	实际样品2	江苏潮土	/
3号	实际样品3	甘肃灌淤土	/
4号	实际样品4	吉林黑土	/
5号	实际样品5	内蒙古黑钙土	/
6号	标准样品 GBW07414b(ASA-3a)	四川紫色土	8.15±0.10
7号	标准样品 GBW07459a(ASA-8a)	新疆栗土	8.37±0.11

8号	标准样品 GBW07458(ASA-7)	黑龙江黑土	6.14±0.07
----	-------------------------	-------	-----------

表9 4家实验室的验证实验用的8种供试土壤性质

样品编号	样品性质	土壤采样地点和类型	pH
S ₂	吉林	冲积壤土	≤7.5
S ₄	广西	—	≤7.5
S ₅	广西	—	≤7.5
S ₆	吉林	黑土	≤7.5
S ₇	吉林	黑土	≤7.5
J ₁	吉林	水田土	>7.5
J ₂	四川	紫色土	>7.5
J ₃	吉林	水田土	>7.5

3.1正确度和室内精密度验证试验

3.1.1数据分布图

本标准编制过程中组织了两次方法验证活动。其中第一次是7家实验室对三个土壤标准样品和5个实际样品进行了正确度和精密度的确认验证，第二次活动是4家实验室对8个具有代表性土壤样品进行了实验室内和实验室间精密度的确认验证。

二次验证活动共收集到（336+189）份数据，对数据分布情况进行如图2和图3所示：

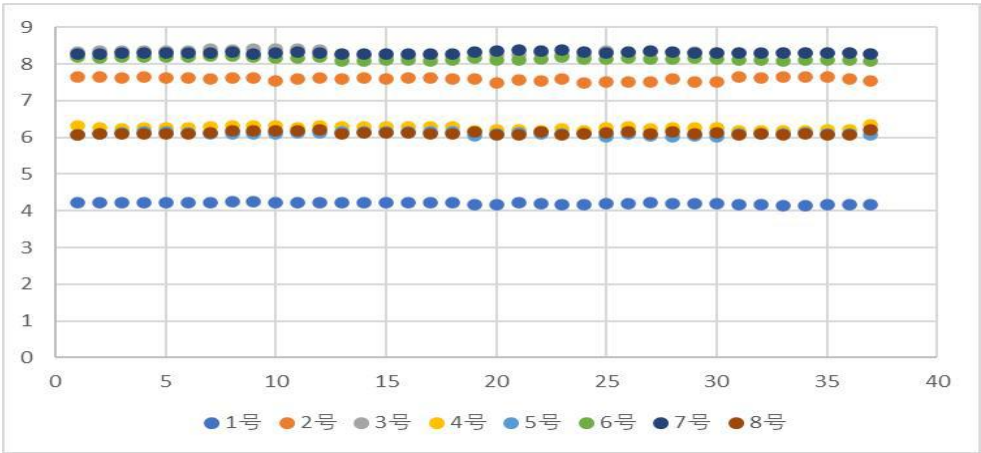
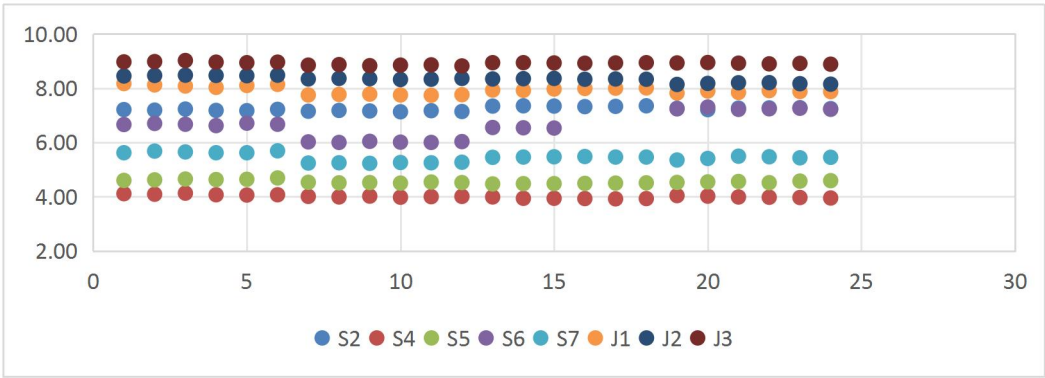


图2 7家实验室对8种土壤样品的6次平行测定的pH值分布图



种土壤样品的6次平行测定的pH值分布图

图
3
4家
实
验
室
对8

3.1.2正确度和室内精密度验证试验

对7家实验室的3种标准土壤样品和5种实际土壤样品进行6次重复测定，共收到336份数据，取平均值，结果见表10和表11，其中，对于标准土壤样品，各实验室测定的均值均落在有证数据范围内，统计的室内相对标准偏差范围在0.00%- 1.04%，实验室间相对标准偏差RSD范围为0.38%-1.12%，符合正确度和精密度要求。

表10 7家实验室对3个土壤标准样品pH测定的方法准确度和室内精密度验证数据（单位：无）

实验室	6号样品		7号样品		8号样品	
	pH值	RSD(%)	pH值	RSD(%)	pH值	RSD(%)
1	8.19	0.14	8.29	0.10	6.09	0.10
2	8.20	0.33	8.31	0.28	6.08	0.41
3	8.09	0.14	8.26	0.00	6.12	0.09
4	8.15	0.38	8.35	0.20	6.10	0.61
5	8.14	0.18	8.32	0.19	6.13	0.33
6	8.11	0.21	8.30	0.13	6.08	0.08
7	8.14	0.16	8.27	0.08	6.15	0.84
实验室间平均值	8.14		8.30		6.12	
证书值	8.15±0.10		8.37±0.11		6.14±0.07	
符合性判断	符合		符合		符合	
实验室间标准偏差SD	0.040		0.032		0.034	
实验室间	0.50		0.38		0.55	

RSD(%)						
--------	--	--	--	--	--	--

表11 7家实验室对5个样品pH测定方法的重复性再现性技术验证数据（单位：无）

实验室	1号样品		2号样品		3号样品		4号样品		5号样品	
	pH值	RSD (%)	pH值	RSD (%)	pH值	RSD (%)	pH值	RSD (%)	pH值	RSD (%)
1	4.21	0.10	7.63	0.19	8.35	0.08	6.26	0.47	6.12	0.43
2	4.23	0.33	7.60	0.35	8.40	0.21	6.30	0.32	6.10	0.22
3	4.23	0.13	7.61	0.07	8.22	0.07	6.30	0.09	6.14	0.00
4	4.18	0.41	7.54	0.55	8.25	0.36	6.20	0.39	6.09	0.46
5	4.20	0.19	7.53	0.42	8.32	0.26	6.27	0.28	6.04	0.43
6	4.16	0.29	7.64	0.27	8.30	0.15	6.19	0.22	6.11	0.13
7	4.09	1.04	7.49	0.33	8.21	0.41	6.30	0.56	6.09	0.66
实验室间 平均值	4.19	/	7.58	/	8.29	/	6.26	/	6.10	/
实验室间 平均值标 准偏差SD	0.047	/	0.057	/	0.071	/	0.047	/	0.031	/
实验室间 (RSD%)	1.12	/	0.75	/	0.86	/	0.74	/	0.51	/

表 12 4 家实验室对 8 个代表性样品 pH 测定的方法重复性再现性技术验证数据（单位：无）

	S2 号	RSD (%)	S4 号	RSD (%)	S5 号	RSD (%)	S6 号	RSD (%)	S7 号	RSD (%)	J1 号	RSD (%)	J2 号	RSD (%)	J3 号	RSD (%)
实验室1	7.20	0.33	4.09	0.66	4.64	0.66	6.67	0.48	5.65	0.57	8.11	0.60	8.47	0.14	8.97	0.30
实验室2	7.16	0.26	4.00	0.37	4.52	0.31	6.02	0.27	5.25	0.27	7.76	0.19	8.34	0.20	8.85	0.21
实验室3	7.34	0.16	3.94	0.63	4.49	0.33	6.54	0.15	5.46	0.19	7.97	0.47	8.34	0.14	8.93	0.09
实验室4	7.26	0.35	3.99	0.82	4.55	0.63	7.25	0.44	5.43	0.92	7.87	0.42	8.17	0.33	8.92	0.25
实验室间 平均值	7.24	/	4.01	/	4.55	/	6.62	/	5.45	/	7.93	/	8.33	/	8.92	/
实验室间 标准偏差 SD	0.079	/	0.061	/	0.065	/	0.51	/	0.16	/	0.15	/	0.12	/	0.052	/
实验室间 RSD(%)	1.09	/	1.52	/	1.42	/	7.64	/	2.98	/	1.87	/	1.46	/	0.59	/

3.1.3曼德尔h统计量图与k统计量图检验

根据GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》要求，采用曼德尔h统计量图和k统计量图来检查结果的一致性检查和离群情况判断。曼德尔h统计量图见图4和图5、曼德尔k统计量图见图6和图7。

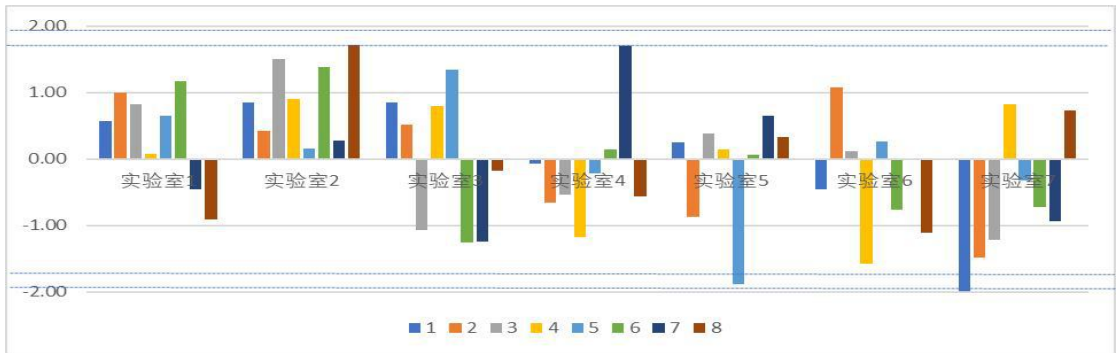


图4 7家实验室对8种土壤样品6次平行测定的pH值曼德尔统计量h图

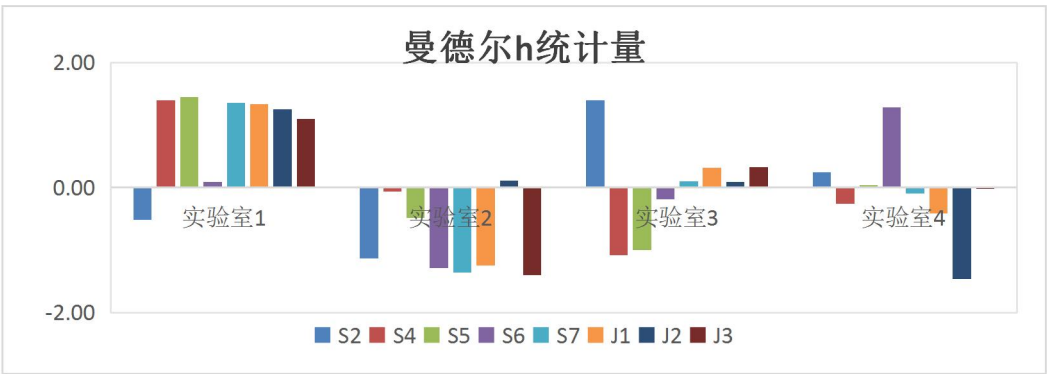


图5 4家实验室对8种土壤样品6次平行测定的pH值曼德尔统计量h图

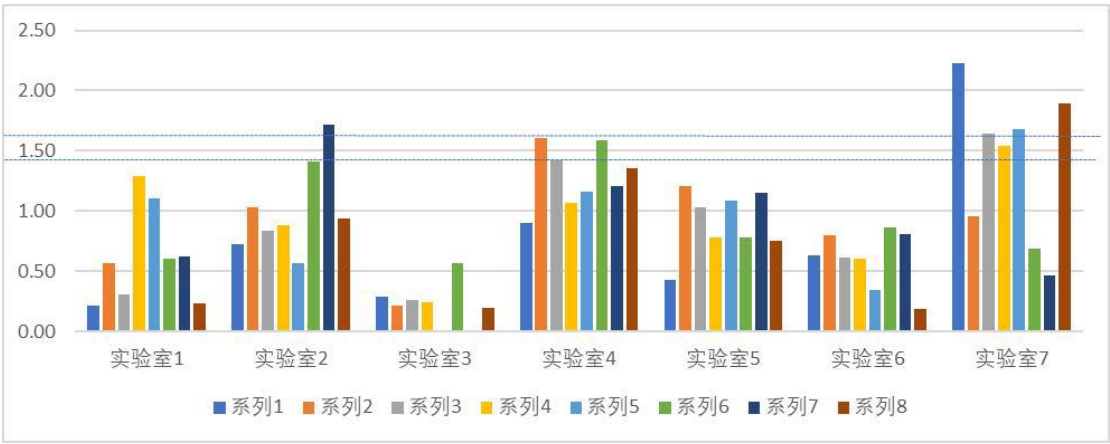


图6 7家实验室对8种土壤样品6次平行测定的pH值曼德尔统计量k图

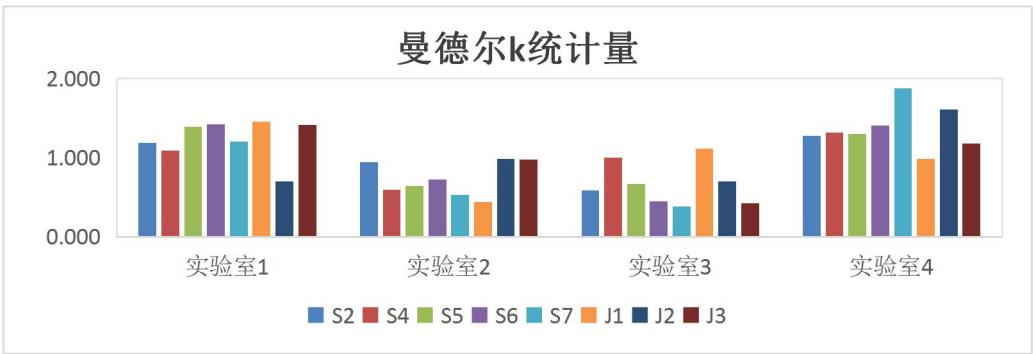


图
7 4
家
实
验
室
对8

种土壤样品6次平行测定的pH值曼德尔统计量K图

对组织的两次方法验证活动收集数据进行曼德尔h统计量图和曼德尔k统计量图进行分析，考察数据结果的一致性和离群情况。

在曼德尔h统计量图分析中，实验室2在4号和8号样品检测中、实验室5在5号样品检测中出现超过显著水平为5%时曼德尔h统计量的临界值，视为岐离值。实验室7在1号样品 检测中出现超过显著水平为1%的曼德尔h统计量的临界值，视为离群值。

表13 7家实验室方法验证数据的曼德尔h图一致性和离群值检验结果汇总

实验室	1号样品	2号样品	3号样品	4号样品	5号样品	6号样品	7号样品	8号样品
1								
2				*				*
3								

4								
5					*			
6								
7	**							

*超过显著水平为5%时曼德尔h统计量的临界值，岐离值

**超过显著水平为1%时曼德尔h统计量的临界值，离群值

在曼德尔k统计量分析中，实验室2在7号样品、实验室7在1号样品、3号样品、5号样品和7号样品中出现超过1%时曼德尔k统计量的临界值，视为离群值。实验室4在6号样品、实验室7在3号样品中出现超过显著水平为5%曼德尔k统计量的临界值，视为岐离值。

表14 7家实验室方法验证数据的曼德尔统计量k图一致性检验和离群值检验汇总

实验室	1号样品	2号样品	3号样品	4号样品	5号样品	6号样品	7号样品	8号样品
1								
2							**	
3								
4		*				*		
5								
6								
7	**		**	*	**		**	

*超过显著水平为5%时曼德尔k统计量的临界值，岐离值

**超过显著水平为1%时曼德尔k统计量的临界值，离群值

将上述曼德尔h统计量分析中和曼德尔k统计量分析中视为离群值和岐离值数据与该样品平均值进行比较分析，见表15，发现各个检测数据与平均值差异非常小（<0.1）。结合土壤pH测定的质量控制要求，表明该检测实验室检测数据结果与平均值是一致的。

表15 离群值和岐离值与平均值比较表

实验室	1号样品	2号样品	3号样品	4号样品	5号样品	6号样品	7号样品	8号样品
1								
2				*6.30			**8.31	*6.08
3								
4		*7.54				*8.15		
5					*6.04			
6								

7	**4.09		**8.21	*6.30	**6.09		**8.27	
平均值	4.19	7.58	8.29	6.26	6.10	8.14	8.30	6.12

对4家实验室对8个代表性实际土壤样品进行曼德尔h统计量和曼德尔k统计量分析，见表16和表17。

表 16 4 家实验室 8 种土壤重复 6 次测定 pH 值数据的曼德尔 h 统计量检验

实验室	S ₂	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	J ₁	J ₂	J ₃
1			*					
2								
3								
4							*	

*超过显著水平 5%曼德尔 h 统计量的临界值（1.42），出现歧离情况

**超过显著水平 1%曼德尔 h 统计量的临界值（1.49），出现离群情况

表 17 4 家实验室 8 种土壤重复 6 次测定 pH 值数据的曼德尔 k 统计量检验

实验室	S ₂	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	J ₁	J ₂	J ₃
1				*		*		*
2								
3								
4				*	**		**	

*超过显著水平为 5%时曼德尔 k 统计量的临界值（1.40），测定结果出现歧离情况

**超过显著水平为 1%时曼德尔 k 统计量的临界值（1.55），测定结果出现离群情况

如表 15、16 所示，在曼德尔 h 统计量分析中，实验室 1 对 S5、实验室 4 对 J2 样品检测数据结果出现超过显著水平 5%的曼德尔 h 统计量的临界值，出现歧离情况，在进行曼德尔 k 统计量分析中，实验室 1 对 S6、J1、J3 样品实验室 4 对 S6 样品的检测结果出现超过显著水平 5%时曼德尔 k 统计量的临界值，视为歧离值，实验室 4 对样品 S7、J2 样品的检测结果出现超过显著水平 1%时曼德尔 k 统计量的临界值，视为离群值。

将上述曼德尔h统计量分析中和曼德尔k统计量分析中视为离群值和歧离值数据与该样品平均值进行比较分析，见表16,发现除样品S6之外(样

品量不够，一些实验室提交数据重复次数为3次，将S6样品不参与统计中)各个检测数据与平均值差异非常小（<0.2）。结合土壤pH测定的质量控制要求，表明该检测实验室检测数据结果与平均值是一致的。

表18 离群值和岐离值与平均值比较表

实验室	S ₂	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	J ₁	J ₂	J ₃
1			*4. 64	*6. 67		*8. 11		*8. 97
2				6. 02				
3								
4				*7. 25	**5. 43		**8. 17	
平均值			4. 55	6. 62	5. 45	7. 93	8. 33	8. 92

3. 1. 4柯克伦与格拉布斯检验考察实验室内变异性

对7家实验室8个样品测试结果应用柯克伦检验对和格拉布斯检验对各个实验室内变异进行检验，经过柯克伦检验统计量表明实验室4的部分数据和实验室7的数据根据柯克伦检验应该给予剔除，结合格拉布斯检验，对7家实验室的数据使用格拉布斯检验，结果见表19。一个离群观测值检验统计，所有结果均小于5%临界值，视为正确值，对两个离群观测值的检测，所有结果均大于5%临界值，未出现岐离和离群情况。综合观察7家实验室各个样品的实验室标准偏差，对柯克伦检验的离群和岐离值给予保留。

表19 不同样品pH平均值的格拉布斯检验

水平		1号样品	2 号样品	3 号样品	4 号样品	5 号样品	6 号样品	7 号样品	8 号样品	临界值1%	临界值5%
1个离群观测值	GP	0.852	1.079	1.501	0.900	1.343	1.379	1.696	1.716	2.139	2.020
	G1	1.987	1.487	1.214	1.570	1.880	1.261	1.246	1.113		
2个离群观测值	G _{最大}	0.662	0.500	0.331	0.651	0.499	0.237	0.268	0.224	0.0308	0.0708
	G _{最小}	0.107	0.321	0.388	0.107	0.232	0.500	0.439	0.517		

对4家实验室8个样品测试结果应用柯克伦检验和格拉布斯检验对各

个实验室内变异进行检验，考察每一个样品pH测定值中标准差最大的实验室进行单侧离群值检验，找出测定结果标准差最大数值，汇总如下：

表20 4家实验室8个样品测定结果标准差最大的数值汇总

	S2 号	RSD (%)	S4 号	RSD (%)	S5 号	RSD (%)	S6 号	RSD (%)	S7 号	RSD (%)	J1 号	RSD (%)	J2 号	RSD (%)	J3 号	RSD (%)
实验室1					4.64	0.66	6.67	0.48			8.11	0.60			8.97	0.30
实验室2																
实验室3																
实验室4	7.26	0.35	3.99	0.82					5.43	0.92			8.17	0.33		

对表 20 标准差最大数值进行柯克伦检验，结果表明数值均在 1%临界线范围内。

表21 4家实验室8个样品测定结果标准差的柯克伦检验结果

柯克伦检验								
样品编号	S2	S4	S5	S6	S7	J1	J2	J3
S_{max}	0.000647	0.00108	0.000937	0.00102	0.00251	0.00239	0.000718	0.000737
统计量 C	0.382	0.407	0.431	0.426	0.653	0.469	0.571	0.443

对 4 家实验室 8 个样品实验结果的平均值进行排序，取最大和最小平均值，计算一个观测室的格拉布斯统计量 G_p 和 G_l （表 22）。对于一个离群值观测情形，经检验未发现实验室间存在歧离或离群。

表22 土壤pH格拉布斯检验结果

格拉布斯检验								
样品编号	S2	S4	S5	S6	S7	J1	J2	J3
G_p	1.479	1.448	1.303	1.316	1.492	1.379	1.775	1.937
G_l	1.559	2.106	2.297	1.407	1.647	1.803	1.365	2.062

3.2 重复现性和再现性验证

3.2.1 7家实验室8个样品测定结果的重复现性和再现性验证

根据 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法》，在剔除异常值后计算标准样品与实际样品每组数据的平均值和标准偏差，并计算每个水平的重复性方差 S_r^2 、实验室间方差 S_L^2 、再现性方差 S_R^2 和标准差 S_r 、 S_R ，2.8倍的 S_r 、 S_R 即为重复性限 r 和再现性。

综合考虑，7家实验室数据均采纳使用，进行方法的再现性和重复现性的检验。通过再现性和重复现性检验，8种土壤样品的pH值在4.19-8.30之间，重复性标准差Sr在0.013-0.027之间，与水平相关性不显著，再现性标准差在0.03-0.07之间，与水平相关性显著。

表23 实验室间的重复现性和再现性验证

样品号	总平均值	重复性标准差s	再现性标准差 s_R
1	4.19	0.019	0.05
2	7.58	0.026	0.06
3	8.29	0.021	0.07
4	6.26	0.023	0.05
5	6.10	0.024	0.04
6	6.14	0.019	0.04
7	8.30	0.013	0.03
8	6.12	0.027	0.04

3.2.2 实验室间重复性与再现性

通过对上表的数据检查，pH 值在 4.01~8.92 之间，重复性标准差 Sr 在 0.018~0.036 之间，与水平^的相关性不明显，再现性标准差在 0.055-0.545 之间，与水平^相关性不明显。

电位法测定土壤 pH 值的重复性标准差与再现性标准差以上数据结果中拟合度差，与 pH 值的水平在以上数据中相关性不明显。

表 24 实验室间的重复现性和再现性验证

实验室数	水平	总平均值 ^	重复性标准差 S	再现性标准差 S_R
4	S2	7.24	0.021	0.081
4	S4	4.01	0.026	0.065
4	S5	4.55	0.023	0.068
4	S6	6.63	0.026	0.545
4	S7	5.45	0.031	0.164
4	J1	7.93	0.036	0.151
4	J2	8.33	0.018	0.123
4	J3	8.92	0.020	0.055

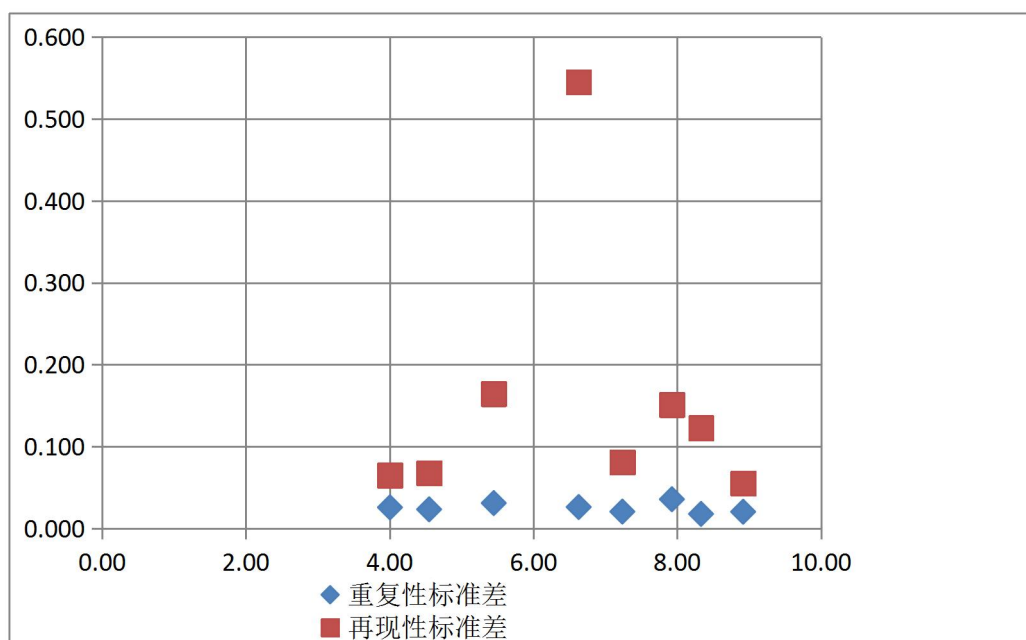


图8 表24中数据S和SR与^的拟合关系图

(二) 预期的经济效益、社会效益和生态效益

技术经济可行性: 本技术路径成熟度较高,适用于批量样本检测场景。基础设备配置要求较低(酸度计、pH 电极即可满足)。化学试剂(标准缓冲溶液等)采购成本经济,设备初期投入具有可控性,长期运维成本及人力消耗均处于较低水平。特别适用于大范围土壤普查项目,可实现高效数据产出,为精准农业战略实施提供科学决策依据。测定土壤 pH 具有多方面的意义和作用。

经济效益: 通过准确测定土壤 pH 值,可以指导农民合理施肥,显著降低因化肥过量施用导致的水体富营养化风险。土壤 pH 值直接影响土壤中养分的有效性,了解土壤的酸碱度有助于农民根据农作物的需求调整施肥方案,提高肥料利用率,减少不必要的化肥投入,降低农业活动对环境的负面影响。

社会效益: 土壤酸碱度是衡量土壤酸性和碱性程度的一个重要指标。系统了解土壤酸碱度,可以为我国土壤科学研究与农业技术创新提供基础数据支持,提高农业生产效率和资源利用效率。系统性提升耕地质量监测

能力，切实保障国家粮食安全战略。同步构建环保监管数据基础，为乡村振兴战略和精准扶贫工程提供技术支撑。

生态效益：对土壤 pH 的测定，可以预防土壤退化，因为长期耕作、施肥和灌溉等活动可能导致土壤酸碱度失衡，进而引发土壤退化问题。通过定期测定，可以及时发现并采取措施合理调整土壤酸碱度，预防土壤退化；酸碱度失衡还可能引发土壤重金属污染等问题，长期跟踪测定有助于评估土壤环境质量，确保农产品安全，促进土壤生态系统的平衡和稳定，为农业的可持续发展提供有力支持。测定土壤酸碱度对于了解土壤性质、指导农业生产、预防土壤退化、应对全球气候变化、推动环境保护与可持续发展以及科学研究与技术创新等方面都具有重要意义和作用。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

土壤 pH 值作为表征土壤溶液中氢离子活度的指标，是众多土壤物理化学性质中的关键参数。通常，通过制备土壤悬浊液并使用水处理方法进行测定。众多西欧及前苏联的学者推荐采用中性盐溶液，尤其是氯化钾溶液（浓度为 1.0 mol/L 来测定土壤 pH 值。我国部分实验室亦采用此法测定强酸性土壤（pH 值 <5.5 ）。近期，部分西欧国家开始采用氯化钙溶液（浓度为 0.01 mol/L）进行土壤 pH 值的测定。然而，土壤在氯化钾或氯化钙溶液中的 pH 值通常低于其在水中的值，因此在报告测定结果时必须明确指出，并在解释数据时考虑这种差异性。

土壤 pH 值的测定方法主要分为电位法和比色法两大类。随着分析仪器技术的不断进步，我国多数土壤分析实验室目前普遍采用电位法。该方法具有高准确度（0.02 pH）、快速和便捷的特点。相比之下，比色法虽然无需昂贵的仪器设备，受测量条件的限制较少，便于现场操作，但其准确度较低（0.5 pH），对于需要精确到 0.5 pH 单位的测量而言，其精度尚不足以满足要求。

在土壤 pH 值的测定过程中，选择适宜的水土比例至关重要。水土比例的增加会导致土壤 pH 值的升高。国际土壤科学联合会推荐的水土比例为 2.5:1，而我国在常规分析中通常采用 1:1、2.5:1、5:1 的比例。为了使测定结果更贴近实际土壤状况，建议采用 1:1 或 2.5:1 的水土比例，甚至饱和泥浆状态。对于盐碱土，适宜采用 5:1 的水土比例。此外，随着耐腐蚀玻璃电极的发明，对于一般水分含量的田间土壤，原位测定成为可能。随着分析仪器技术的不断进步，我国多数土壤分析实验室目前普遍采用电位法。该方法具有高准确度（0.02 pH）、快速和便捷的特点。相比之下，比色法虽然无需昂贵的仪器设备，受测量条件的限制较少，便于现场操作，但其准确度较低（0.5 pH），对于需要精确到 0.5 pH 单位的测量而言，其精度尚不足以满足要求。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

本标准在起草过程中未采纳引进的国际标准，其制定的国家标准原理与国际标准保持一致，但内容更为全面，更贴合我国实际推广应用的需求。本标准的制定符合《中华人民共和国标准化法》及《国家标准管理办法》的相关规定。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

目前，我国尚未制定关于土壤 pH 测定的国家标准。在行业标准方面，存在农业行业标准和环境行业标准，然而，由于这些标准发布时间较早，不可避免地存在一些与当前技术发展不相适应之处。尽管如此，这些行业标准与本项目标准中的总体原理和基本操作方法仍保持一致。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

无

八、涉及专利的有关说明

无

九、实施国家标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

本标准系检测类标准，未涵盖涉及国家安全、人体健康与人身财产安全保护、环境质量要求等相关领域的强制性地方标准或强制性条文。对标准贯彻的建议：本标准规定了土壤 pH 的测定方法，是土壤学研究中的一项目基础性标准。该标准的实施，将对土壤学的研究工作产生重要的指导作用。为此，建议标准编制组负责组织标准的宣传贯彻工作，并向相关方面提供必要的技术咨询服务。

十、其他应予说明的事项

无

主要参考文献：

于 蕾，董艳红，张乐乐，等.不同测定条件下山东省主要农田土壤 pH 转换模型构建[J]. 山东农业工程学院学报，2023(46): 22-26

刘静文. 电位法测定土壤 pH 的精密度与准确度[J]. 山西化工, 2023 (7): 54-56

黄翔, 陈 钢, 洪 娟, 等. 耕地土壤 pH 测定方法比较研究 [J]. 湖北农业科学, 2021, 60(19): 106-109

王媛华, 段增强, 董金龙, 等. 可溶性盐对土壤 pH 测定的影响及消除初探, 土壤学报, 2014(51)6 期: 1298-1307

Guo J H, Liu XJ, Zhang Y, et al. Significant acidification in most Chinese croplands Science, 2010, 327: 1008-1010