

文章编号: 1001—1749(2010)06—0662—03

土壤 pH 平均值计算模型探讨

张固成¹, 杨 奕¹, 郭跃品¹, 张固澜²

(1. 海南省地质调查院, 海南 海口 570206;

2. CNPC 东方地球物理公司 井中地震中心, 河北 涿州 072751)

摘 要: 土壤 pH 平均值计算模型在土壤学界暂未达成共识。这里基于水化学酸碱中和平衡理论和土壤 pH 值测试原理, 针对以往 pH 平均值计算模型原理及其存在的不足, 建立了土壤 pH 平均值计算新模型。对比应用发现, 新模型计算结果准确并易于掌握。

关键词: 土壤; pH 平均值; 计算模型

中图分类号: P 632 **文献标识码:** A

0 前言

pH 值是土壤化学中常用和最重要的检验项目之一, pH 平均值的计算模型也引起土壤学界的广泛重视, 然而暂未达成共识。目前研究发现, 众值、算术平均值、几何平均值又都不能真正反映 pH 平均值的化学意义。因此, 更科学、更方便的 pH 平均值计算模型亟待建立。

目前, 土壤 pH 值的测定一般依据中华人民共和国林业行业标准《森林土壤 pH 值的测定》(LY/T1239-1999): 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。用玻璃棒剧烈搅动 1 min ~ 2 min 并静置 30 min, 然后用 pH 计测定浸出液的 pH 值。由此可见, 土壤的酸碱性是以水(土壤浸出液)的 pH 值来表征的。则土壤 pH 平均值计算模型还是需要在水化学的相关方法的基础上构建。

1 土壤 pH 平均值计算原理

土壤 pH 平均值应该反映的是若干个土壤浸

出液混合后的“混合溶液”的 pH 值。在现实中, 针对土壤化学的海量样本, 不可能将所有的土壤浸出液都混合后再来测 pH 值, 只能通过一定的模型来模拟混合过程, 并计算“混合溶液”的 pH 值。

2 pH 平均值计算模型研究现状

魏复盛^[1]在北方城市降水监测结果中, 比较了五种 pH 平均值计算方法, 最终认为, 国家环保局 1986 年颁布的《环境监测技术规范》(大气与废气)^[2]中规定的降水 pH 平均值计算方法更为科学, 且与国外方法一致, 便于国际资料比较研究与交流。

降水氢离子浓度的雨量加权均值的负对数为:

$$\overline{\text{pH}} = -\log\left(\frac{\sum_{i=1}^n [\text{H}^+]_i \times V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}\right) \quad (1)$$

式中 $[\text{H}^+]_i$ 与 V_i 分别为各降水样品的 H^+ 浓度及体积。

然而, 关镜辉^[3]却指在《环境监测技术规范》(大气与废气)中, pH 平均值的计算有很大的局限

性:它只适用于 pH 值小于 7 的平均值计算。关氏从溶液总 $[H^+]$ 和总 $[OH^-]$ 的中和平衡理论,以及剩余离子浓度的概念着眼,提出如下模型:

剩余离子浓度:

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n [H^+]_i V_i - \sum_{i=1}^n [OH^-]_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (2)$$

式中 $[H^+]_i$ 、 $[OH^-]_i$ 、 V_i 分别为各样品的 H^+ 浓度和 OH^- 浓度及体积。

该样本集合 pH 平均值计算分有以下情况:

(1) 当 $A > 0$ 时:

$$\overline{pH} = -\log\left(\frac{A + \sqrt{A^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2}\right) \quad (3)$$

(2) 当 $A < 0$ 时:

$$\overline{pH} = 14 + \log\left(\frac{-A + \sqrt{A^2 + 4 \times 10^{-14}}}{2}\right) \quad (4)$$

臧宏远等^[7]亦认为, pH 平均值计算应基于酸碱中和平衡理论建立模型,但未提出具体公式,而是采用编程的方法实现求解,难以推广。

林华^[6]通过混合模拟实验实测 pH 值,并与魏复盛、关镜辉、吴松恒^[4]、庄世坚^[5]等推荐的模型计算结果进行对比后最终认为,关氏模型理论依据充分,推导合理,与实际情况符合良好,值得推荐。

但作者认为,关氏模型还是有其不足之处:

(1) 着眼于剩余离子浓度,是逆酸碱中和反应过程的思维,不便理解。

(2) 最终的 pH 平均值计算还要分二种情况分别考虑,不便推广运用。

3 pH 平均值计算新模型的构建

已知 n 个土壤样品的 pH 值, pH_i 、 $[H^+]_i$ 、 $[OH^-]_i$ 分别为各样品的 pH 值、 H^+ 浓度、 OH^- 浓度。求这 n 个样品的 pH 平均值。

由 pH 值定义得公式(5)。

$$pH_i = -\log([H^+]_i) \quad (5)$$

$$\text{即 } [H^+]_i = 10^{-pH_i}, [OH^-]_i = 10^{pH_i-14}$$

依据各单样的酸碱中和平衡得公式(6)。

$$-\log([H^+]_i) - \log([OH^-]_i) = 14 \quad (6)$$

依据酸碱中和平衡理论,在不同 pH 的样品混

合过程中,将达到新的酸碱平衡。而在达到这一平衡的过程中,必定有一部份 H^+ 与 OH^- 中和。假设中和的这部份量为 X (mol/L), 每个土壤浸出液体积均为 V_0 (L)。

则混合溶液平衡前 H^+ 与 OH^- 平均浓度分别为 E 、 F :

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n ([H^+]_i V_0)}{n V_0} = \frac{\sum_{i=1}^n [H^+]_i}{n} \quad (7)$$

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n ([OH^-]_i V_0)}{n V_0} = \frac{\sum_{i=1}^n [OH^-]_i}{n}$$

由新的酸碱平衡得公式(8)。

$$-\log(E - X) - \log(F - X) = 14 \quad (8)$$

求解公式(8)得公式(9):

$$\left(X - \frac{E + F}{2}\right)^2 = \left(\frac{E - F}{2}\right)^2 + 10^{-14} \quad (9)$$

由于 X 为中和的量,则 $0 < X < [E, F]_{\min}$ 即得:

$$0 < X < \frac{E + F}{2} \quad (10)$$

由公式(9)和公式(10)求解,得中和的量:

$$X = \frac{E + F}{2} - \sqrt{\left(\frac{E - F}{2}\right)^2 + 10^{-14}} \quad (11)$$

由公式(8)及公式(11)求得平衡后的 pH 值为:

$$\overline{pH} = -\log\left(\frac{E - F}{2} + \sqrt{\left(\frac{E - F}{2}\right)^2 + 10^{-14}}\right) \quad (12)$$

公式(12)即为所求 n 个土壤样品的 pH 平均值。

4 pH 平均值计算新模型的应用与讨论

作者在本文中,选取了海南岛多目标区域地球化学调查项目中二十个土壤样品,其 pH 值如下:

十个偏酸性样本的 pH 值分别为:2.86、2.87、3.06、3.15、3.16、3.23、3.26、3.3、3.35、3.47。

十个偏碱性样本的 pH 值分别为:9.31、9.35、9.52、9.57、9.63、9.65、9.74、9.86、10.15、

10.33。

分别利用公式(12)及关氏模型,计算偏酸性样本,偏碱性样本,以及全体样本的 pH 平均值,并用公式(11)计算中和的量 X ,见表 1。

表 1 pH 平均值及中和的量计算结果
Tab.1 Calculating result of pH average value

公 式		偏酸性样本	偏碱性样本	全体样本
X	公式(11)	2.71×10^{-12}	9.39×10^{-11}	3.41×10^{-5}
$\overline{\text{pH}}$	关氏一式	3.13	9.83	3.47
	关氏二式	3.13	9.83	3.47
	公式(12)	3.13	9.83	3.47

注:关氏一式、二式分别为 $A > 0$ 和 $A < 0$ 时的关氏模型关于 pH 平均值的计算公式

由表 1 可知:

(1)中和的量(X)现实存在,并能具体量化。当样本集合全为偏酸性或偏碱性样本时, X 均较小;而样本集合中酸性、碱性样本均有时, X 较大。这充分反映出新模型基于酸碱中和平衡理论的科学性与合理性。

(2)公式(12)与关氏公式的计算结果完全一致,而关氏公式计算结果的准确性,已经为林华等^[6]通过实验证明。由此推论公式(12)的计算结果是准确的。

(3)无论 $A > 0$ 或 $A < 0$,关氏一式、关氏二式其计算结果是完全一致的。因此,关氏模型没有必要分为二部份。但因其着眼的变量为剩余离子浓度,导致其不得不分类讨论。新模型着眼于中和的量,计算公式只有一个,易于掌握和应用。

5 存在问题及结论

(1)由于客观条件限制,新模型未能通过模拟

试验验证,只是通过与关氏模型比较,间接证明了其准确性。

(2)pH 平均值(尤其是背景值)计算,还涉及样本代表性等诸多因素,为突出主题,这里暂不详述。

(3)新模型基于水化学的酸碱中和理论,应用于“土壤浸出液”的 pH 平均值计算,也同样适用于水的 pH 平均值计算。

(4)新模型理论依据充分,计算方法简便,计算结果准确,值得推广。

成稿过程中得到何玉生、潘静玲等同志的帮助与指导,在此表示衷心的感谢!

参考文献:

[1] 魏复盛. 降水平均 pH 计算方法的比较研究 [J]. 中国环境科学,1989,9(6):466.
[2] 国家环保局. 环境监测技术规范(第二册) [M]. 北京:国家环保总局,1986.
[3] 关镜辉. 论 pH 均值的算法 [J]. 中国环境监测,1991,7(4):57.
[4] 吴松恒. pH 单项评价指数的探讨 [J]. 中国环境监测,1991,7(1):62.
[5] 庄世坚. 关于 pH 平均值的正确算法 [J]. 中国环境监测,1990,6(4):55.
[6] 林华. pH 均值计算述评及验证 [J]. 环境科学导刊,2007,26(4):86.
[7] 臧宏远. 现行 pH 值平均值计算方法的不足与改进 [J]. 中国环境监测,2004,20(4):25.

作者简介:张固成(1982-),男,本科,工程师,主要从事生态地球化学研究工作。