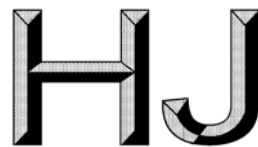


附件四：



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法

Soil quality Determination of exchangeable acidity in
potassium chloride extracts -neutralization titration

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	3
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	4
9 精密度	5
10 质量保证和质量控制.....	5

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中可交换酸度的监测方法，制定本标准。

本标准规定了土壤中可交换酸度的氯化钾提取-滴定法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：营口市环境监测中心站。

本标准验证单位：鞍山市环境监测中心站、大连市环境监测中心、铁岭市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、盘锦市环境保护站。

本标准环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中可交换酸度的氯化钾提取-滴定法。

本标准适用于土壤中可交换酸度的测定。

当取 5.0g 试样提取定容至 250ml 时，本方法的检出限为 0.016mmol/kg，测定下限为 0.064mmol/kg，测定上限为 125 mmol/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

提取原理：用适量氯化钾溶液反复淋洗土壤样品，使得土壤胶体上可交换铝和可交换氢被钾离子交换，形成三价铝离子和氢离子进入溶液。其交换过程用下式表示：



可交换酸度的测定：提取完样品后，取一部分土壤淋洗液，用氢氧化钠标准溶液直接滴定，所得结果为可交换酸度。

可交换铝的测定：提取完样品后，另取一部分土壤提取液，加入适量氟化钠溶液，使氟离子与铝离子形成络合物， Al^{3+} 被充分络合。再用氢氧化钠标准溶液滴定，所得结果为可交换氢。可交换酸度与可交换氢的差值为可交换铝。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的无二氧化碳水。

4.1 无二氧化碳水（有无检验方法？）

将蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发（蒸发量 10%），冷却后备用。无二氧化碳水应临用现配。

4.2 盐酸：c（HCl）=1mol/L。

取 83ml 浓盐酸（ $d=1.19\text{g/ml} \sim 12\text{mol/L}$ ）用水稀释到 1000ml。

4.3 氯化钾溶液： $c(\text{KCl}) = 1\text{mol/L}$ 。

称取 74.55g 氯化钾，溶于水中，移入 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

4.4 邻苯二甲酸氢钾标准溶液： $c(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4) = 0.01\text{mol/L}$

称取已通过 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥的基准试剂邻苯二甲酸氢钾 0.5106g，溶于适量水中，移入 250ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

4.5 氢氧化钠标准溶液， $c(\text{NaOH}) = 0.01\text{mol/L}$

称取 0.4g 氢氧化钠溶于适量水中，待溶液冷却后移入 1000 ml 容量瓶，稀释至标线，混匀，贮存于聚乙烯塑料容器中。用邻苯二甲酸氢钾标准溶液（4.4）进行标定。

标定方法：吸取邻苯二甲酸氢钾标准溶液（4.4）25.00ml 于烧杯中，在烧杯中放入搅拌条，设置磁力搅拌器的速度。插入电极时用氢氧化钠溶液（5.6）滴定。直到 pH 值达到 7.8 ± 0.08 ，稳定 30 秒。同时作空白试验。按下式计算氢氧化钠的浓度。取三次标定结果的平均值。

氢氧化钠标准溶液浓度（mol/L），按照公式（1）进行计算。

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中： c_1 —— 氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

c_2 —— 邻苯二甲酸氢钾溶液的浓度，mol/L；

V_0 —— 空白试验消耗氢氧化钠溶液的体积，ml；

V_1 —— 标定时消耗氢氧化钠溶液的体积，ml；

V_2 —— 邻苯二甲酸氢钾溶液的体积，ml。

4.6 氟化钠溶液， $c(\text{NaF}) = 1.0\text{mol/L}$

称取 42.0g 氟化钠溶于水中并稀释到大约 900ml，用盐酸溶液（4.2）调节至 pH 为 7.0，将溶液移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

4.7 用于校准 pH 计的缓冲溶液。

4.7.1 缓冲溶液 pH=4.00（ 25°C ）：

邻苯二甲酸氢钾 0.05mol 溶解于 250mL 水中。

4.7.2 缓冲溶液 pH=6.86(25°C)：

混合磷酸盐 0.025mol 溶解于 250mL 水中。

5 仪器和设备

- 5.1 土壤筛：孔径为 2.0 mm。
- 5.2 pH计。
- 5.3 磁力搅拌器。
- 5.4 微量滴定管：最小刻度为 0.02 ml。
- 5.5 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。用梅花点法采集混合土壤样品，采样深度为 0~20 cm，避免在田边、路边、沟边、肥堆等地方采集。

6.2 样品的风干和制备

将采集的土壤样品盛放在木盘或塑料布中，摊成 2~3 cm 的薄层，适时地压碎、翻动，拣出碎石、砂砾、植物残体，置于室内通风阴干。风干场所要求干燥通风、防止酸蒸气、氨气、灰尘等的污染。

将风干后的样品倒在有机玻璃板或玛瑙研钵里，研碎，拣出杂质，混匀，过孔径 2 mm 土壤筛。过筛后的样品全部置无色聚乙烯薄膜上，充分搅拌混匀，采用四分法取样备用。

6.3 试样的制备

称取 5.0g 风干的土样，放在已铺好滤纸的漏斗内，用 1mol/L 氯化钾溶液少量多次地淋洗土壤样品，滤液承接在 250mL 容量瓶中，近刻度时用 1 mol/L 氯化钾溶液定容。

6.4 空白试样的制备

用实验用水代替土壤样品，按照与试样制备相同步骤，制备空白样品提取液。

6.5 含水率的测定

用已知重量的称量瓶称取 20.00g 土壤样品，105~110℃烘 4h 后放在干燥器中冷却至室温，称重。按照公式（2）计算土壤的含水率（w，%）。

$$w = \frac{\text{干燥前样品重量} - \text{干燥后样品重量}}{\text{干燥前样品重量}} \times 100\% \quad (2)$$

7 分析步骤

7.1 可交换酸度的测定

7.1.1 移取 100ml 氯化钾淋洗液（6.3）至烧杯中，煮沸 5min，赶出二氧化碳，冷却至室温，以 pH 计为指示，用氢氧化钠溶液滴定至 pH 值为 7.8 ± 0.08 ，记录消耗氢氧化钠溶液体积 V_1 的毫升数。

7.1.2 同时滴定 100ml 空白样品淋洗液（6.4），记录消耗氢氧化钠溶液体积 $V_{\text{空}}$ 的用量。

7.2 可交换氢的测定

7.2.1 移取 100ml 氯化钾淋洗液（6.3）于烧杯中，加入 2.5ml 氟化钠溶液（4.6），煮沸 5min，赶出二氧化碳，冷却至室温，以 pH 计为指示，用氢氧化钠溶液滴定至 pH 值为 7.8 ± 0.08 ，记录消耗氢氧化钠溶液体积 V_2 的毫升数。

7.2.1 同时滴定 100ml 空白样品提取液（6.4），记录消耗氢氧化钠溶液体积 V_0 的毫升数。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

土壤样品中的可交换酸度（mmol/kg），按照公式（4）进行计算。

$$E_A = \frac{(V_1 - V_{\text{空}}) \times c_{\text{NaOH}} \times 1000 \times V}{V_s \times m} \times \frac{100 + w}{100} \quad (4)$$

式中：

E_A ——土壤样品的可交换酸度，mmol/kg；

V_1 ——直接滴定土样消耗氢氧化钠体积，ml；

$V_{\text{空}}$ ——空白样品消耗氢氧化钠体积，ml；

c_{NaOH} ——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

V ——提取液的定容体积，ml；

V_s ——滴定时移取的提取液体积，ml；

m ——风干土质量，g；

w ——风干土壤含水率，质量分数。

土壤样品中的可交换氢（mmol/kg）和可交换铝（mmol/kg），按照公式（5）和（6）进行计算。

$$E_{H^+} = \frac{(V_2 - V_0) \times c_{\text{NaOH}} \times 1000 \times V}{V_s \times m} \times \frac{100 + w}{100} \quad (5)$$

$$E_{\text{Al}} = E_A - E_{H^+} \quad (6)$$

式中：

E_{H^+} ——土壤样品的可交换酸氢，mmol/kg；

E_{Al} ——土壤样品的可交换铝，mmol/kg；

V_2 ——加入氟化钠后土样消耗氢氧化钠体积，ml；

V_0 ——加入氟化钠后空白样品消耗氢氧化钠体积，ml；

其他参数的含义见公式（4）。

8.2 结果表示

当测定结果小于10.0 mmol/kg时，保留到小数点后两位；大于等于10.0 mmol/kg时，保留三位有效数字。

9 精密度

6 个实验室对可交换酸度分别为 4.52 mmol/kg 和 72.6 mmol/kg 的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~4.2%，0.5%~1.3%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.9%~4.1%，0.4%~1.0%；

重复性限分别为：0.13 mmol/kg，0.70mmol/kg；

再现性限分别为：0.19 mmol/kg，1.20 mmol/kg。

10 质量保证和质量控制

10.1 平行双样的测定

测定每批样品要求至少做 1 个空白实验。

10.2 合理制定允许差

根据确定的误差允许范围，对本方法的误差进行核查和控制，以控制实验室的分析质量。

10.3 分析测试人员

分析测试人员对本专业有足够的技术知识，对承担的测试项目要做到理解原理，正确操作，严守规程，准确无误。

10.4 实验器皿互较和仪器校准

实验器皿均使用 A 级或一等的器皿，实验前进行互较；仪器要在有效检定周期内使用，并按厂家说明校准；方法验证前，对参加验证的操作人员进行适当的培训和方法练习。

11 注意事项

11.1 为保证数据的精确性 pH 计在使用前应校准。

11.2 土壤样品浸提后应尽快滴定，避免长时间暴露在空气中，造成误差。

11.3 试剂配制用水应先煮沸以去除溶解的二氧化碳。

11.4 土壤样品的保存与风干过程应在特定的通风无污染的环境中。

11.5 控制滴定速度，应尽快稳定至 pH 值在 7.8 左右。