



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 649-2013

土壤 可交换酸度的测定

氯化钾提取-滴定法

**Soil — Determination of exchangeable acidity by potassium chloride
extraction — Titration method**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-06-03发布

2013-09-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

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

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测定的氯化钾提取-滴定法。

本标准适用于酸性土壤中可交换酸度的测定。

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、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：大连市环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、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 2013 年 6 月 3 日批准。

本标准自 2013 年 9 月 1 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。

本标准适用于酸性土壤中可交换酸度的测定。

当取 5.00g 试样提取定容至 250ml 时，方法检出限为 0.10mmol/kg，方法测定下限为 0.40mmol/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 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

可交换酸度 exchangeable acidity

用中性盐溶液提取土壤，将土壤胶体上吸附的氢离子和铝离子交换下来，使之进入溶液，然后用氢氧化钠标准溶液滴定，滴定结果称为可交换酸度。

4 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，形成氢离子和三价铝离子进入溶液。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。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新鲜煮沸蒸馏水。

5.1 新鲜煮沸蒸馏水

将蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发（蒸发量 10%），加盖冷却后密封备用，应现用现制。

5.2 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1.0\text{mol/L}$

取 83ml 浓盐酸（ $\rho = 1.19\text{g/ml}$ ）用水稀释到 1L。

5.3 氯化钾溶液： $c(\text{KCl}) = 1.0\text{mol/L}$

称取 74.55g 氯化钾，溶于水中，移入 1L 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

5.4 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（5.1）稀释至标线，混匀。

5.5 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 1L 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（5.4）进行标定。

标定方法：吸取邻苯二甲酸氢钾标准溶液（5.4）25.00ml 于烧杯中，在烧杯中放入搅拌子，插入电极时用氢氧化钠溶液（5.5）滴定。直到 pH 值达到 7.80 ± 0.08 ，稳定 30 秒。同时做空白试验。连续测定三次，取三次标定结果的平均值。

氢氧化钠标准溶液浓度按照公式（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。

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

称取 42.0g 氟化钠溶于水并稀释到大约 900ml，用盐酸溶液（5.2）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。

5.7 石英砂：30-60 目，使用前在 300℃ 加热 2h。

6 仪器和设备

6.1 土壤筛：孔径为 2.0 mm。

6.2 pH 计：精度为 0.01 个 pH 单位。

6.3 磁力搅拌器。

6.4 微量滴定管：最小刻度为 0.02 ml。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 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。

7.2 样品的风干和制备

按照 HJ/T166 的要求制备风干样品。将风干样品过孔径 2mm 土壤筛，充分搅拌混匀，采用四分法取其两份，一份交样品库存放，另一份备用。

7.3 试样的制备

称取 5.00g 风干的土样，放在已铺好滤纸的漏斗内，用氯化钾溶液（5.3）少量多次地淋洗，每次加入氯化钾溶液必须待漏斗中的滤液滤干后再进行。滤液承接在 250mL 容量瓶中，近刻度时用 1 氯化钾溶液（5.3）定容。

7.4 空白试样的制备

用石英砂代替土壤样品，按照与试样制备相同步骤，制备空白样品提取液。

7.5 含水率的测定

按照 HJ613 的规定测定其含水率。

8 分析步骤

8.1 可交换酸度的测定

8.1.1 测定

移取 100ml 试样提取液至烧杯中，煮沸 5min，使可能存在于溶液中的二氧化碳挥发，冷却至室温，以 pH 计为指示，用氢氧化钠溶液滴定至 pH 值为 7.80 ± 0.08 ，记录消耗氢氧化钠溶液体积 V_1 的毫升数。

8.1.2 空白试验

用 8.1.1 方法同时滴定 100ml 空白试样提取液（7.4），记录消耗氢氧化钠溶液体积 $V_{空}$ 的用量。

8.2 可交换氢的测定

8.2.1 测定

移取 100ml 试样提取液至烧杯中，加入 2.5ml 氟化钠溶液（5.6），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 7.80 ± 0.08 ，记录消耗氢氧化钠溶液体积 V_2 的毫升数。

8.2.2 空白试验

用 8.2.1 方法同时滴定 100ml 空白样品提取液（7.4），记录消耗氢氧化钠溶液体积 V_0 的毫升数。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤样品中的可交换酸度按照公式（2）进行计算。

$$E_A = \frac{(V_1 - V_{空}) \times C_{NaOH} \times 1000 \times V}{V_s \times m} \times \frac{100 + w}{100} \quad (2)$$

式中： E_A —烘干土壤中可交换酸度，mmol/kg；

V_1 —直接滴定土壤样品消耗氢氧化钠体积，ml；

$V_{空}$ —空白样品所消耗氢氧化钠体积，ml；

C_{NaOH} —氢氧化钠溶液浓度，mol/L；

V —提取液最终定容体积，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和可交换铝，按照公式（3）和（4）进行计算。

$$E_{H^+} = \frac{(V_2 - V_0) \times c_{NaOH} \times 1000 \times V}{V_s \times m} \times \frac{100 + w}{100} \quad (3)$$

$$E_{Al} = E_A - E_{H^+} \quad (4)$$

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（2）。

9.2 结果表示

当测定结果小于 1.0 mmol/kg 时，保留到小数点后两位；大于等于 1.0 mmol/kg 时，保留三位有效数字。

10 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。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品至少做 2 个空白试验。

11.2 每批样品至少做 10% 平行样品。当测定值 ≤ 10.0 mmol/kg，最大允许相对偏差为 $\pm 20\%$ ；测定值在 10.0~100mmol/kg，最大允许相对偏差为 $\pm 10\%$ ；测定值 ≥ 100 mmol/kg，最大允许相对偏差为 $\pm 5\%$ 。

11.3 pH 计使用前必须用 pH 标准缓冲溶液进行校正。

12 注意事项

12.1 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。

12.2 土壤样品的保存与风干过程应在通风无污染的环境中。

12.3 控制滴定速度，应尽快稳定至 pH 值在 7.80 左右。