



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 631-2011

土壤 可交换酸度的测定 氯化钡提取-滴定法

Soil -Determination of exchangeable acidity

by barium chloride extraction - titration method

标准正在出版过程中，本电子文本为发布稿，内容供参考，标准内容以正式出版文本为准。

2011-12-06发布

2012-03-01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 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
13 废物处理.....	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测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中可交换酸度的氯化钡提取-滴定法。

本标准为首次发布。

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：扬州市环境监测中心站。

本标准验证单位：南通市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、连云港市环境监测中心站、盐城市环境监测中心站和仪征市环境监测站。

本标准环境保护部 2011 年 12 月 6 日批准。

本标准自 2012 年 3 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 氯化钡提取-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钡提取-滴定法。

本标准适用于酸性土壤中可交换酸度的测定。

当试样量为 2.50g，提取定容至 100ml 时，本标准的方法检出限为 0.50mmol/kg，测定下限为 2.00mmol/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，所得结果称为可交换酸度。

4 方法原理

用适量氯化钡溶液提取土壤试样，使得土壤胶体中可交换铝和可交换氢被钡离子交换，形成三价铝离子和氢离子进入溶液。取一部分试料，用氢氧化钠标准溶液直接滴定，所得结果为可交换酸度。另取一部分试料，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。

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，实验用水为新制备的无二氧化碳水。

5.1 无二氧化碳水

将蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发(蒸发量约 10%)，冷却后备用，电导率 $\leq 0.20\text{mS/m}(25^\circ\text{C})$ 。用时现配。

5.2 盐酸溶液 (HCl): 1+5。

5.3 氯化钡溶液: $c(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.10 \text{ mol/L}$

称取 24.43g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1000 ml 水中，混匀，移入聚乙烯瓶中保存。

5.4 氢氧化钠标准溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$

称取 110g 氢氧化钠溶于 100ml 水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置至溶液清亮。量取上清液 5.4ml 置于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，移入聚乙烯瓶中保存。

标定：称取于 105℃~110℃ 恒温干燥箱中干燥至恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾 0.75g（准确至 0.0001g），加入 50ml 水使之溶解，加 2 滴酚酞指示剂（5.7），用待标定的氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色，并保持 30s 不褪色。同时用水做空白试验。氢氧化钠标准溶液的浓度（mol/L），按照公式（1）进行计算。

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2) \times 204.22} \quad (1)$$

式中：

$c(\text{NaOH})$ —— 氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

m —— 邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V_1 —— 标定邻苯二甲酸氢钾标准溶液时消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

V_2 —— 标定空白溶液时消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

204.22 —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，g/mol。

注：每批样品分析前均需对氢氧化钠标准溶液进行标定。

5.5 氢氧化钠标准溶液： $c(\text{NaOH}) = 0.0020 \text{ mol/L}$

准确量取 10.00ml 氢氧化钠标准溶液（5.4）至 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。贮于聚乙烯瓶中保存。

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

称取 42.0 g 氟化钠溶于水中，稀释至约 900ml，用盐酸溶液（5.2）调节 pH 值至 7.0，用水定容至 1000ml。

5.7 酚酞指示剂

称取 1 g 酚酞溶于少量乙醇（95%）中，用乙醇（95%）稀释至 100 ml。

6 仪器和设备

6.1 pH 计。

6.2 恒温干燥箱：恒温控制，能保持 105℃~110℃。

6.3 振荡器：振幅为 20mm，可调速。

6.4 离心机：转速可达 4000 r/min，具 50 ml 聚乙烯离心管。

6.5 磁力搅拌器。

6.6 天平：精度为 0.0001 g。

6.7 土壤筛：孔径为 2.0 mm。

6.8 碱式滴定管：50 ml。

6.9 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 试样的制备

按照 HJ/T166 的相关规定制备风干样品。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，一份备用，另一份交样品库存放。

7.3 水分的测定

准确称取适量风干试样，按照 HJ 613 的规定测定其水分含量。

8 分析步骤

8.1 试料的制备

在 50ml 聚乙烯离心管中加入 2.50 g 试样 (7.2) 和 30.00ml 氯化钡溶液 (5.3)，放入振荡器上振荡 1h，然后在离心机上以转速 3000 r/min 离心 10min，取下离心管。将上清液移入 100ml 容量瓶中。再重复提取两次，并将所有上清液合并至上述 100ml 容量瓶中，最后用氯化钡溶液 (5.3) 定容至 100ml，待测。

注：当试料中有少量动、植物残体时，可过滤后测定。

8.2 空白试料的制备

不加试样，按照 8.1 相同步骤，制备空白试料。

8.3 可交换酸度的测定

量取 50.00ml 试料 (8.1) 于 100ml 烧杯中，加入磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入 pH 计电极，直接用氢氧化钠标准溶液 (5.5) 滴定至 pH=7.8；或使用酚酞做指示剂，滴定至颜色刚刚变为粉红色，并保持 30s 不变色时为终点。记录消耗氢氧化钠标准溶液的用量 V_1 (ml)。同时，量取 50.00ml 空白试料 (8.2) 代替试料做空白试验，记录消耗氢氧化钠标准溶液的用量 $V_{空}$ (ml)。

8.4 可交换氢的测定

量取 50.00ml 试料 (8.1) 于 100ml 烧杯中，加入磁力搅拌子，置于磁力搅拌器上，插入 pH 计电极，加入 2.5ml 氟化钠溶液 (5.6)，用氢氧化钠标准溶液 (5.5) 滴定至 pH=7.8；或使用酚酞做指示剂，滴定到颜色刚刚变为粉红色，并保持 30s 不变色时为终点。记录消耗氢氧化钠标准溶液的用量 V_2 (ml)。同时，量取 50.00ml 空白试料 (8.2) 代替试料做空白试验，记录消耗氢氧化钠标准溶液的用量 V_0 (ml)。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤样品的可交换酸度 (mmol/kg)，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 —— 土壤样品的可交换酸度，mmol/kg；

V_1 —— 直接滴定试料消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

$V_{空}$ —— 直接滴定空白试料消耗氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

c_{NaOH} —— 氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V —— 提取液的定容体积，ml；

V_s —— 直接滴定时量取试料的体积，ml；

m —— 试样量, g;

w —— 试样所含水分, %。

土壤样品的可交换氢 (mmol/kg) 按照公式 (3) 进行计算。

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

式中:

E_{H^+} —— 土壤样品的可交换氢, mmol/kg;

V_2 —— 加入氟化钠后滴定试料时消耗氢氧化钠标准溶液的体积, ml;

V_0 —— 加入氟化钠后滴定空白试料消耗氢氧化钠标准溶液的体积, ml。

其他参数的含义见公式 (2)。

9.2 结果表示

测定结果有效数字最多保留3位, 小数点后最多保留2位。

10 精密度

5 家实验室分别对可交换酸度为 6.90 mmol/kg、11.5 mmol/kg 和 27.5 mmol/kg 的统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 3.0%~8.0%, 5.3%~7.0%, 3.4%~4.2%; 实验室间相对标准偏差分别为: 3.5%, 3.6%, 3.0%; 重复性限分别为: 1.29mmol/kg, 2.02 mmol/kg, 2.81 mmol/kg; 再现性限分别为: 1.36 mmol/kg, 2.17 mmol/kg, 3.43 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 mmol/kg~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 计使用前应用 pH 标准缓冲溶液进行校准。

12 注意事项

12.1 如测定结果低于 2.00mmol/kg 或大于 400mmol/kg, 试样量可适当增加或减少。

12.2 氯化钡为高毒物质, 操作人员应做好个人防护, 避免氯化钡溶液接触皮肤和摄入口腔。

12.3 若选择酚酞做指示剂滴定终点, 应在检测报告中注明。

13 废物处理

实验过程中产生的废液可加入硫酸钠反应后, 使用安全掩埋法处置, 或置于密闭容器中保存, 委托相关单位进行处理。