

F-HZ-DZ-TR-0039**土壤—交换性酸度的测定—氯化钾交换法**

1 范围

本方法适用于酸性土壤交换性酸度的测定。

2 原理

在土壤酸碱度测定中，还需测定土壤交换性酸度，交换性酸度是对农作物最有害的一种土壤酸度形态，它的存在表明土壤中交换性盐基十分贫乏，而代替其位置的是交换性氢和铝离子，是改良酸性土壤时确定石灰施用量的重要指标。通常采用氯化钾交换法测定土壤交换性酸度，用氯化钾溶液淋洗酸性土壤时，土壤永久负电荷引起的酸度（交换性 H^+ 和 Al^{3+} ）被钾离子交换而进入溶液，当用氢氧化钠标准溶液滴定时，不但滴定了土壤原有的交换性 H^+ ，也滴定了交换性 Al^{3+} 水解产生的 H^+ ，为交换性 H^+ 和 Al^{3+} 的总和，称为交换性酸总量。另取一份浸出液，加入氟化钠溶液与 Al^{3+} 络合而防止水解，再用氢氧化钠标准溶液滴定而测得交换性 H^+ 。两者之差为交换性 Al^{3+} 。

3 试剂

3.1 氯化钾溶液：1mol/L，称取 74.55g 氯化钾，溶于水，加水稀释至 1000mL。溶液 pH 应为 5.5~6.0，如不在此范围，可用稀氢氧化钾溶液或稀盐酸溶液调节。

3.2 氢氧化钠标准溶液：0.02mol/L，称取 0.8g 氢氧化钠，用无二氧化碳的水（煮沸后刚冷却的水）溶解，并稀释至 1000mL。

标定：称取 1.0211g 于 110℃ 烘干的邻苯二甲酸氢钾（ $KHC_8H_4O_4$ ），精确至 0.0001g，用少量水溶解，再加水稀释至 250mL，得 0.0200mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液。吸取 25.00mL 邻苯二甲酸氢钾标准溶液置于 150mL 锥形瓶中，加 1 滴~2 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液由无色变为微红色，并在 30s 内不褪色为止。同时做空白试验。氢氧化钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$C = \frac{C_1 \times V_1}{V_2 - V_0}$$

式中：

C ——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

C_1 ——邻苯二甲酸氢钾标准溶液浓度，mol/L；

V_1 ——邻苯二甲酸氢钾标准溶液体积，mL；

V_2 ——氢氧化钠标准溶液用量，mL；

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL。

3.3 酚酞指示剂：称取 1g 酚酞，溶于 20mL 乙醇中，再加入 80mL 水。

3.4 氟化钠溶液：称取 3.5g 氟化钠，溶于无二氧化碳的水中，以酚酞作指示剂，用稀氢氧化钠溶液或稀盐酸溶液调节至微红色（pH 8.3），再用无二氧化碳的水稀释至 100mL，贮于塑料瓶中。

4 仪器

4.1 锥形瓶，250mL。

4.2 容量瓶，250mL。

5 操作步骤

5.1 待测液的制备：称取通过 2mm 筛孔的风干土样 5.00g（精确至 0.01g），置于已铺有慢速

滤纸的漏斗内，用 1mol/L 氯化钾溶液少量多次地淋洗土样，滤液承接在 250mL 容量瓶中，近刻度时用 1mol/L 氯化钾溶液稀释至刻度，摇匀。

5.2 吸取 100.00mL 滤液置于 250mL 锥形瓶中，加热煮沸 5min 赶除二氧化碳。加入 1 滴~2 滴酚酞指示剂，趁热用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色，并在 30s 内不褪色为止。同时做空白试验。

5.3 另吸取 100.00mL 滤液置于 250mL 锥形瓶中，加热煮沸 5min 赶除二氧化碳。趁热加入 1mL 氟化钠溶液。冷却后加入 1 滴~2 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色，并在 30s 内不褪色为止。同时做空白试验。

注 1：氯化钾交换剂是中性盐溶液，它不与水解性酸起作用，用氯化钾溶液处理土样所测得的结果才是交换性酸度。

用 250mL 氯化钾溶液淋洗，可将土样中交换性氢和交换性铝基本洗出。如淋洗体积过大或淋洗时间过长，有可能将部分水解性酸洗出。

注 2：氟化钠溶液的用量可根据计算取得：

$$\text{氟化钠溶液加入量(mL)} = \frac{V \times C \times 6}{0.83 \times 3}$$

式中：

C——滴定交换性酸总量时氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定交换性酸总量时氢氧化钠标准溶液用量，mL；

0.83——氟化钠溶液浓度，mol/L；

3——1mol F 与 1mol 1/3Al³⁺反应；

6——[AlF₆]³⁻中 Al 与 F 的比。

6 结果计算

土壤交换性酸总量按（1）式计算，交换性氢量按（2）式计算，交换性铝量按（3）式计算：

$$\text{交换性酸总量} = \frac{(V_1 - V_0) \times C \times t}{m \times K \times 10} \times 1000 \dots\dots(1)$$

$$E(\text{H}^+) = \frac{(V_2 - V'_0) \times C \times t}{m \times K \times 10} \times 1000 \dots\dots(2)$$

$$E(1/3\text{Al}^{3+}) = \text{交换性酸总量} - E(\text{H}^+) \dots\dots(3)$$

式中：

交换性酸总量——cmol(H⁺+1/3Al³⁺)/kg；

E(H⁺)——交换性氢量，cmol(H⁺)/kg；

E(1/3Al³⁺)——交换性铝量，cmol(1/3Al³⁺)/kg；

V₁——滴定交换性酸总量消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

V₂——滴定交换性氢消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

V₀——交换性酸总量空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

V'₀——交换性氢空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积，mL；

C——氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L

t——分取倍数（浸出液总体积 250mL/吸取浸出液体积，mL）；

m——风干土样质量，g；

K——风干土样换算成烘干土样的水分换算系数；

10——m mol 换算成 c mol 倍数。

7 允许差

试样进行两份平行测定，取其算术平均值，取一位小数。两份平行测定结果允许差按表

1 规定。

表 1 交换性酸总量测定允许差

交换性酸总量 c mol/kg	允许差 c mol/kg
>30	>3
10~30	1~3
1~10	0.2~1
<1	<0.2

8 参考文献

- [1] LY/T1240-1999.森林土壤交换性酸的测定.
- [2] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社. 1996, 28.
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社. 1999, 16.