

附件五：

《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》

编制说明（征求意见稿）

《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》编制组

二〇一〇年十月

项目名称：土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法

项目统一编号：1027

项目承担单位：营口市环境监测中心站

编制组主要成员：韩凌、刘晗、商利旗、夏阳、安乐、郭鑫

标准所项目负责人：武婷

标准处项目负责人：何俊

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	酸性土壤的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3	现行土壤可交换酸度测定方法的最新进展	3
3	国内外相关分析方法研究	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	3
3.2	国内相关分析方法研究	3
4	标准制订的基本原则和技术路线	4
4.1	标准制订的基本原则	4
4.2	标准制订的技术路线	4
5	方法研究报告	5
5.1	方法研究的目标	5
5.2	方法原理	6
5.3	试剂和材料	6
5.4	仪器和设备	6
5.5	样品采集和制备	7
5.6	试样制备的条件优化	8
5.7	分析步骤	10
5.8	检出限	11
5.9	精密度	12
5.10	结果计算与表示	14
6	方法验证	15
6.1	方法验证方案	15
6.2	方法验证过程	15
7	与开题报告的差异说明	16
	附件一 方法验证报告	17

《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) 根据原国家环境保护总局办公厅《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制订项目工作的通知》(环办函[2008] 44 号),《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾法》标准列入 2008 年标准制订工作计划,项目统一编号为 1027。

(2) 由营口市环境监测中心站承担本标准的制定任务。参加本标准的方法验证单位:鞍山市环境监测中心站、大连市环境监测中心、锦州市环境监测中心站、盘锦市环境保护站、丹东市环境监测站和铁岭市环境监测中心站。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制小组

2008 年 3 月,营口市环境监测中心站接到原国家环境保护总局编制《土壤可交换酸度的测定 氯化钾法》任务,于 2008 年 4 月成立标准编制小组,并根据需要对组内成员进行分工。小组成员为从事多年环境监测人员,具有从事土壤分析的相关工作经验及完成该课题的能力。

(2) 查询国内外相关标准和文献资料

2008 年 5-8 月,根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定,检索、查询和收集了中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论文全文数据库,检索了国际标准化组织、美国等国内外相关标准和文献资料,包括标准方法的改进情况、仪器设备的普及情况、实际工作中不同单位遇见的问题以及具体的解决办法。初步编写标准草案。

(3) 开题论证,确定标准制订的技术路线

2009 年 6 月 17 日在北京召开本标准开题论证会,与会专家通过咨询、讨论,认为本标准定位准确,适用范围合理,主要内容及编制标准的技术路线可行,同时提出具体修改意见。论证意见主要有:标准名称改为《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》,经过调研进一步明确方法适用范围同时注意与《土壤 可交换酸度的测定 氯化钡提取滴定法》的区别、细化质量保证和质量控制的措施和控制指标、实验室内验证选择具有代表性土壤样品,实验室间验证选择 2 种以上代表性土壤样品。

（4）开展实验研究工作，组织方法验证

标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。组织 6 家有资质的实验室对方法进行方法验证，编写方法验证报告。

（5）编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

在前期研究工作的基础上，按照《国家环境标准制修订工作管理办法》，标准编制组在明确了该项目方法建立的法律依据和地位的基础上，通过多种信息平台搜集了国内外与该项目相关的信息与资料：ISO14254（土壤性质—在氯化钡提取液中测定可交换态酸性）、ISO11260（土壤性质—用氯化钡测定有效态阳离子的交换能力和基本饱和水平）、GB/T 6379（测量方法与结果的准确度）、ISO3696-1987（分析实验用水—规范和监测方法）、GB/T 8170（数据修约规则与极限数值的表示与判定）、ISO11464（土壤质量—物理化学分析用样品的预处理）、ISO11465（土壤性质—以质量为基础测定土壤中的干重和含水量—重量分析）、LY/T1239-1999《森林土壤 pH 值的测定》、GB/T7860-1987《森林土壤交换性酸的测定》等国际、国家标准，经过反复讨论和修正确定了技术路线并部署拟定工作内容。

标准编制组于 2010 年 9 月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，待公开征求意见。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 酸性土壤的环境危害

（1）土壤酸性和土壤可交换酸度的基本含义

土壤酸性是土壤的重要理化性质之一，是土壤在其形成过程中受气候、地质、水文、生物等因素的综合作用所具有的重要属性。我国热带、亚热带地区，广泛分布着各种红色或黄色的酸性土壤。

土壤可交换酸度是酸性土壤的重要性质之一，指由吸附于土壤胶体表面的 H^+ 和 Al^{3+} 形成的，它们通过交换作用进入土壤溶液中产生 H^+ ，使土壤显酸性。土壤可交换酸度主要来自土壤胶体表面可交换氢和可交换 Al^{3+} 的水解作用产生的 H^+ ，还有极少部分来自水解了的和非交换性的 Al 盐的水解作用和部分有机物上弱酸基团产生的 H^+ 。

（2）土壤可交换酸度的环境危害

土壤交换性酸指土壤胶体表面吸附的交换性氢、铝离子总量，属于潜在酸而与溶液中氢

离子(活性酸)处于动态平衡,是土壤酸度的容量指标之一。土壤交换性酸控制着活性酸,因而决定着土壤的 pH;同时过量的交换性铝对大多数植物和有益微生物均有一定的抑制或毒害作用。土壤酸碱性是土壤一项重要的基本性质,也是影响土壤肥力的因素之一,它对土壤的肥力状况,微生物活动及作物的生长都有着密切的关系,在 pH 为 6~7 的微酸条件下,土壤养分的有效性最好,最有利于植物生长。在酸性土壤中容易引起钾、钙、镁、磷等元素的短缺,酸性土壤一般不利于细菌的活动,根瘤菌、褐色固氮菌、氨化细菌和硝化细菌大多生长在中性土壤中,它们在酸性土壤中难以生存,很多豆科植物的根瘤常因土壤酸度的增加而死亡。同时土壤酸碱性与很多项目的分析方法和分析结果也都有着密切的联系,是审查其它项目结果的一个依据。了解土壤的可交换态酸性对改良利用土壤,指导土壤的施肥有重要的实际意义。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前,我国现行的测定土壤酸度的相关标准有 LY/T1239-1999《森林土壤 pH 值的测定》、GB/T7860-1987《森林土壤交换性酸的测定》两项,其中标准 LY/T1239-1999 仅适用于土壤活性酸的测定。标准 GB/T7860-1987 可测定土壤的可交换性酸度,但其适用范围较小,且标准制定的时间久远,已无法跟上当今分析手段的发展速度,对于环境土壤质量状况的测定无法起到指导性作用。测定土壤可交换酸度,可以了解土壤酸化程度,了解土壤铝的毒害程度,为地方环境保护主管部门开展环境管理工作提供强有力的技术支撑。

2.3 现行土壤可交换酸度测定方法的最新进展

标准编制组通过调查,查阅到 ISO14254(土壤性质—在氯化钡提取液中测定可交换态酸性)、ISO11260(土壤性质—用氯化钡测定有效态阳离子的交换能力和基本饱和水平)、LY/T1239-1999《森林土壤 pH 值的测定》、GB/T7860-1987《森林土壤交换性酸的测定》等国家和国家标准,针对目前国内环保行业中尚无“土壤可交换性酸度的测定”的国家标准方法,标准编制组经过对比分析和实验验证,确定用氯化钾作提取物,建立了该标准方法。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前,国际上主要采用氯化钡提取法测定土壤中可交换酸度。ISO 标准方法 ISO14254:2001(E)采用 BaCl_2 浸提土壤,此方法目前被德国、英国等多个国家采用。

3.2 国内相关分析方法研究

国内对于土壤可交换酸度测定方法研究也比较多,目前国内有 pH 8.2 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -TEA 法、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ 法、 CaCl_2 、KCl 提取等方法。也制定了一些特定标准,如森林土壤交换

性酸的测定（LY/T1240-1999）等。到目前为止，尚未有针对全国各地区土壤可交换酸度的统一测定标准。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

（1）方法的测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

环境监测分析方法标准的制定应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准编写规则》（GB/T 20001-2001）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ/T168-2010）的要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

（3）本方法需要用的仪器、试剂等都是较为普遍的，易于使用和推广。

4.2 标准制订的技术路线

- （1） 成立标准编制组；
- （2） 文献资料调研，初步开展实验预研究工作；
- （3） 开题论证，确定标准制订研究技术方案；
- （4） 开展实验研究工作，组织方法验证；
- （5） 编写标准文本和编制说明形成征求意见稿；
- （6） 修改完善标准草案及编制说明形成送审稿；
- （7） 修改完善标准草案及编制说明形成报批稿；
- （8） 标准管理部门行政审查、批准、编号、发布。

标准制订具体技术路线图，见图 1。

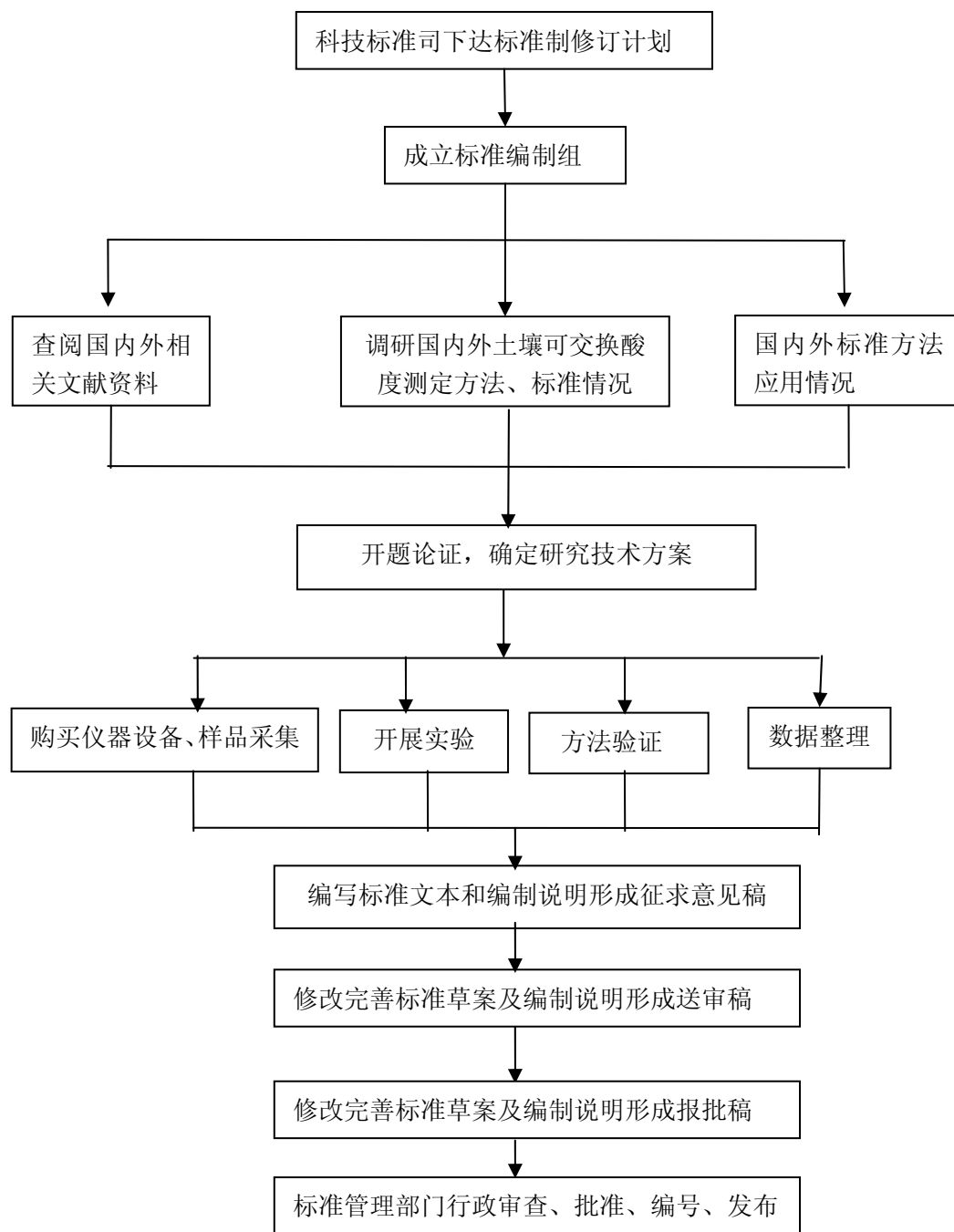


图1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

通过实验和方法验证，总结出本标准方法能满足相关环保工作要求的方法检出限、定量测定范围。能满足各项方法特性要求，如方法的精密度等。方法包括样品提取、分析、数据处理和质量管理等方面的内容，详细说明实验材料、试剂、仪器以及具体操作步骤，并就质量控制和质量保证方面的内容进行详细阐述，对分析工程中每个环节可能存在的污

染和干扰问题进行严格控制，以便于在分析实施过程中加强管理、保证数据质量。

5.2 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。

5.3 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。

5.3.1 无二氧化碳水

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。

5.3.2 盐酸（HCl）（1+5）溶液。

5.3.3 氯化钾溶液， $c(\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.10 \text{ mol/L}$

称取 24.426g 氯化钡（ $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）溶于少量水中，移入 1000 ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

5.3.4 邻苯二甲酸氢钾标准溶液（ $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ，基准试剂）， $c = 0.02 \text{ mol/L}$

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 1.0211g，溶于适量无二氧化碳水，移入 250ml 容量瓶中，加无二氧化碳水稀释至标线，混匀。

5.3.5 氢氧化钠标准溶液， $c(\text{NaOH}) = 0.02 \text{ mol/L}$

称取 0.8g 氢氧化钠溶于适量无二氧化碳水中，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（5.3.4）进行标定。

标定方法：吸取邻苯二甲酸氢钾标准溶液（5.3.4）25.00ml 于 150ml 锥形瓶中，加入 1~2 滴酚酞指示剂（5.3.7），用待标定的 0.02 mol/L 氢氧化钠标准溶液（5.3.5）滴定至无色变为浅红色，溶液颜色在 30 s 内保持不变时为终点。记录氢氧化钠标准溶液用量，同时做空白试验。

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。

5.3.6 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，用稀盐酸调节至 pH 为 7.0，将溶液移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。

5.3.7 酚酞指示剂

称取 1.0g 酚酞溶于 100ml 乙醇中。

5.4 仪器和设备

实验用仪器设备主要有土壤筛、pH 计、磁力搅拌器，微量滴定管等。

5.5 样品采集和制备

5.5.1 样品的选择

我国土壤大多数 pH 在 4.0~9.0 之间，在地理分布上有“东南酸而西北碱”的规律性，大致可以长江为界（北纬 33°），长江以南的土壤多为酸性或强酸性，pH 值大多为 4.5~5.5 之间。南方高温多雨，成土过程中矿物的风化淋溶作用强烈，盐基物质大量淋失，是导致土壤酸化的主要原因。

为保证试验样品具有代表性，课题组人员经过大量调查研究，选择江西鹰潭和辽宁丹东两个地方采集样品。

5.5.2 样品的采集和保存

按照《土壤环境监测技术规范》(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。

5.5.3 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。

5.5.4 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。

5.5.5 空白试样的制备

用无二氧化碳水代替土壤样品，按照与试样制备相同步骤，制备空白样品提取液。

5.5.6 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，%）。

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

5.6 试样制备的条件优化

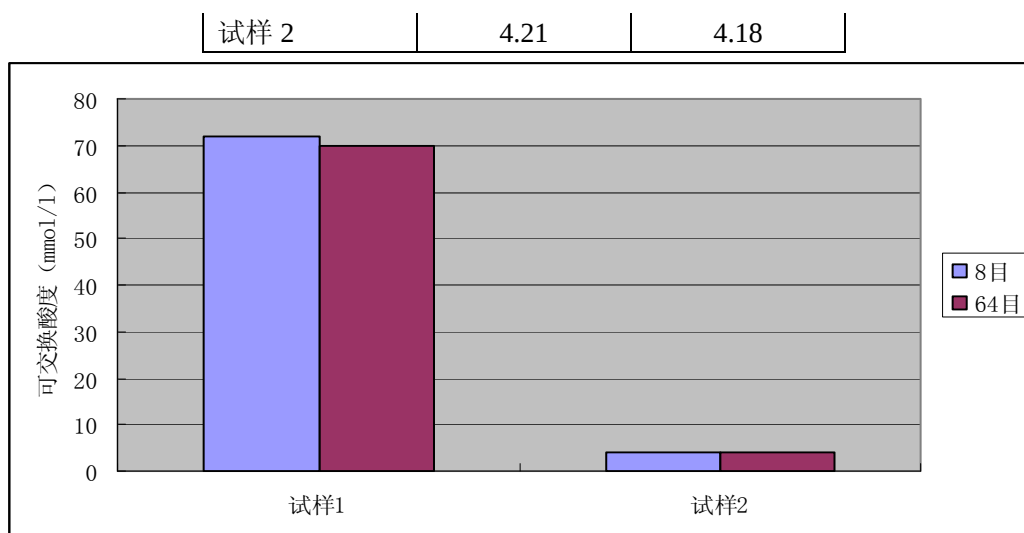
试样制备过程较为复杂，为提高试样制备的可操作性和适用性，对试样制备过程的土壤粒度、提取液选择及提取方法等条件进行优化试验。为使实验样品具有代表性，选取 2 个不同浓度样品开展试验，分别取江西鹰潭和辽宁丹东两个地方土壤样品。采用试样制备的方法（5.5.4），每份样品平行测定 3 次，取其平均值进行统计。

5.6.1 土壤粒度优化

固定提取过程中其他条件不变，改变土壤粒度进行测定。选择 2 种不同浓度的土壤，将土壤研磨到粒度分别为 8 目和 64 目进行测定。由表 1 和图 2 可知，在 8 目和 64 目之间，数据相对稳定。土壤粒度的变化，对土壤可交换酸度值影响较小。参考相关资料，结合实验结果，选择过 8 目土壤筛样品已经达到实验要求，即土壤研磨过 2mm 土壤筛即可。

表 2 不同粒度条件下土壤可交换酸度（mmol/kg）

粒度（目数）	8	64
试样 1	72.1	70.1



5.6.2 提取液及提取方法的选择优化

选择 8 目的土壤粒度，分别用氯化钾振荡和淋洗两种不同的方法进行测定。由表 2 和图 3 可知，采用 KCl 淋洗法比振荡法对可交换酸度的交换比率高。

选择 8 目的土壤粒度，分别用氯化钡振荡和氯化钾淋洗两种不同的方法进行测定。由表 3 和图 4 可知，采用 KCl 淋洗法比氯化钡振荡法对可交换酸度的交换比率高。

另外淋洗方法较振荡方法还有以下优势:

a 省时间

淋洗方法:淋洗时间大约为 40 分钟

振荡方法:振荡 1 小时,3 此离心时间 45 分钟.一共用小时 45 分钟.

b 避免了草根等漂浮物的影响

淋洗方法: 由于土壤盛放在漏斗中,所以土壤中的草根等漂浮物不会进入浸出液中.

振荡方法: 振荡后的土壤经离心后,漂浮物质仍旧在浸出液中,在滴定时会造成一定程度的干扰.

结合相关资料，土壤提取液选择氯化钾淋洗达到分析要求。

表 2 不同提取方法测得土壤可交换酸度 (mmol/kg)

提取液	KCl 淋洗	KCl 振荡
试样 1	72.1	46.0
试样 2	4.21	4.16

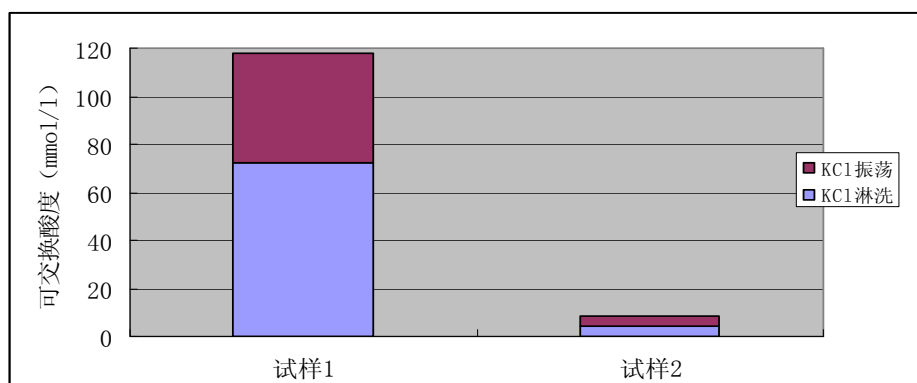
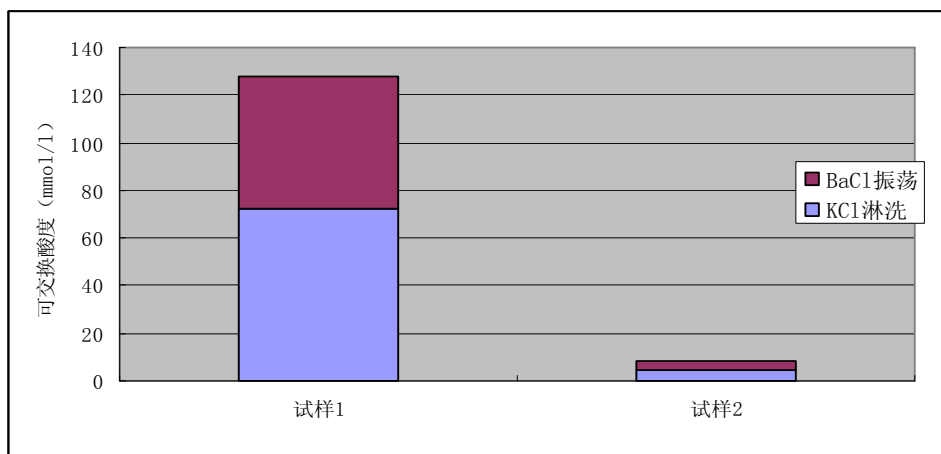


表 3 不同提取液测得下土壤可交换酸度 (mmol/kg)

提取液	KCl 淋洗	BaCl 振荡
试样 1	72.1	55.7
试样 2	4.21	3.96



5.7 分析步骤

(1) 分析步骤

a. 可交换酸度的测定

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。

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 $V_{空}$ 的用量。

b. 可交换氢的测定

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。

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。

5.8 检出限和测定下限

滴定法的检出限测定根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积来计算，根据方法的计算公式如下：

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

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。

以 4 倍 MDL 为 RQL，即 4 倍检出限浓度作为测定下限。

表 5 检出限、测定下限测试数据表

测定数据		含水率		方法检出限		测定下限	
		试样 1	试样 2	试样 1	试样 2	试样 1	试样 2
实验室	1#	1.98%	1.38%	0.02	0.02	0.08	0.08
	2#	2.06%	1.35%	0.02	0.02	0.08	0.08
	3#	2.11%	1.46%	0.02	0.02	0.08	0.08
	4#	1.89%	1.32%	0.02	0.02	0.08	0.08
	5#	2.21%	1.54%	0.02	0.02	0.08	0.08
	6#	2.24%	1.60%	0.02	0.02	0.08	0.08

注：试样 1 为辽宁省丹东土壤；试样 2 为江西省鹰潭土壤

各验证实验室使用标准编制组提供的统一方法，按操作步骤及流程进行分析操作，最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。由表 5 确定该方法检出限为 0.02mmol/kg。

以 4 倍方法检出限作为测定下限，该方法测定下限 0.08mmol/kg。以 25.00ml 滴定管滴定，测定上限为 124 mmol/kg。

5.9 精密度

实验室内相对标准测定：对某一水平浓度的样品在第*i*个实验室内进行*n*次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \tag{5}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \tag{6}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \tag{7}$$

式中：

x_k——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

x_i——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

取 2 个不同浓度样品开展实验室内精密度测试，每个样品每天平行测定 6 次测定 5 天，结果见表 6。

表 6 实验室内精密度

		试样 1					试样 2				
实验天数		第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 5 天	第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 5 天
总交换酸 测定结果 (mmol/kg)	1	4.44	4.29	4.39	4.39	4.67	72.9	72.8	72.3	71.2	73.3
	2	4.70	4.44	4.85	4.55	4.47	72.1	71.3	72.7	73.5	72.1
	3	4.34	4.55	4.39	4.60	4.67	73.3	74.0	72.0	72.8	73.7
	4	4.44	4.65	4.45	4.65	4.52	72.8	72.5	72.0	72.8	72.9
	5	4.70	4.49	4.34	4.44	4.47	72.1	72.1	72.4	71.6	73.6
	6	4.60	4.44	4.48	4.60	4.52	72.9	72.4	72.7	71.6	72.2
平均值 (mmol/kg)		4.54	4.48	4.48	4.54	4.55	72.7	72.5	72.4	72.2	73.0
标准偏差 (mmol/kg)		0.15	0.12	0.19	0.10	0.09	0.48	0.89	0.33	0.91	0.71
相对标准偏差 (%)		3.34%	2.70%	4.16%	2.24%	2.04%	0.66%	1.22%	0.46%	1.26%	0.97%
总体均值 (mmol/kg)		4. 52					72.6				
总体标准偏差 (mmol/kg)		0. 13					0.66				
重现性精密度 (mmol/kg)		0. 13					0.70				
相对标准偏差 (%)		2.87%					0.96%				
最大允许误差 Ir		0.37					1.98				

由表 6 可知，土壤可交换酸度浓度平均值分别为 4.52mmol/kg 和 72.6 mmol/kg 的两个不同浓度样品，实验室内标准偏差分别为 0.13 mmol/kg、0.66 mmol/kg；实验室内相对标准偏差分别为 2.87%、0.96%。

实验室间相对标准偏差：对某一水平浓度的样品在 l 个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \quad (8)$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{l-1}} \quad (9)$$

$$RSD' = \frac{S'}{\bar{x}} \times 100\% \quad (10)$$

式中： $\bar{x}_i$ —— 第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$\bar{x}$ —— l 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S' —— 实验室间标准偏差；

RSD' —— 实验室间相对标准偏差。

取 2 个不同浓度土壤样品，在 6 个实验室测定可交换酸度，每个实验室平行测定 6 次。平均值分别为 4.10mmol/kg、70.2mmol/kg；实验室间标准偏差分别为 0.12mmol/kg、0.61mmol/kg；实验室间相对标准偏差分别为 4.55%、1.72%。结果见表 7。

表 7 实验室间精密度

试样 实验室编号	样品 1			样品 2		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1#	4.35	0.18	4.14	70.4	0.46	0.66
2#	4.04	0.11	2.82	70.9	0.75	1.06
3#	3.94	0.13	3.36	70.7	0.70	0.98
4#	3.96	0.07	1.86	70.2	0.74	1.06
5#	4.18	0.14	3.35	71.0	0.31	0.43
6#	4.14	0.11	2.65	67.9	0.71	1.05
$\bar{x}$ (mmol/kg)	4.10			70.2		
S' (mmol/kg)	0.12			0.61		
RSD' (%)	4.55			1.72		

再现性 R (mmol/kg)	0.19	1.20
最大允许误差 IR	0.54	3.40

5.10 结果计算与表示

5.10.1 结果计算

土壤样品中的可交换酸度 (mmol/kg), 按照公式 (11) 进行计算。

$$E_A = \frac{(V_1 - V_0) \times C_{NaOH} \times 1000 \times V}{V_s \times m} \times \frac{100 + w}{100} \quad (11)$$

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 (mmol/kg) 和可交换铝 (mmol/kg), 按照公式 (12) 和 (13) 进行计算。

$$E_{H^+} = \frac{(V_2 - V_0) \times C_{NaOH} \times 1000 \times V}{V_s \times m} \times \frac{100 + w}{100} \quad (12)$$

$$E_{Al} = E_A - E_{H^+} \quad (13)$$

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 (10)。

5.10.2 结果表示

当测定结果小于10 mmol/kg时，保留到小数点后两位；大于等于10 mmol/kg时，保留三位有效数字。

4 方法验证

6.1 方法验证方案

(1) 验证单位及人员情况

有 6 家单位参加了方法验证，验证单位有鞍山市环境监测中心站、大连市环境监测中心、锦州市环境监测中心站、盘锦市环境保护站、丹东市环境监测站和铁岭市环境监测中心站。参加验证的人员情况见表 8。

表 8 参加人员情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	工作单位
韩子平	女	48	工程师	化工	28 年	鞍山市环境监测中心站
王屹	女	41	工程师	化学	20 年	大连市环境监测中心
辛宏斌	男	30	分析室副主任工程师	环境工程	5 年	锦州市环境监测中心站
张绍冰	男	38	高级工程师	环境学	15 年	盘锦市环境保护站
宁梅	女	43	高级工程师	环境工程	19 年	丹东市环境监测站
元红	女	43	教授级高级工程师	环境工程	21 年	铁岭市环境监测中心站

(2) 方法验证方案

验证方法、参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况详见方法验证方案。

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》(HJ/T168)的规定，组织 6 家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按 HJ/T168 中附录 D 的要求完成方法验证报告。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

《方法验证报告》，见附件一。

方法精密度统计结果能满足方法特性指标要求。

5 与开题报告的差异说明

(1) 根据开题论证会意见，标准名称改为《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》；

(2) 《土壤 可交换酸度的测定 氯化钾提取-滴定法》和《土壤 可交换酸度的测定 氯化钡提取-滴定法》主要区别：提取液不同、提取步骤不同。氯化钾-提取液主要用 1.0mol/L 氯化钾少量多次淋洗土壤，氯化钡-提取法主要用 0.1mol/L 氯化钡反复振荡土壤。

附件一

方法验证报告

方法名称： 土壤 可交换酸度的测定 氯化钡提取-
滴定法

项目主编单位： 营口市环境监测中心站

验证单位：（请补充）

项目负责人及职称： 韩凌 高级工程师

通讯地址： 营口市站前区金牛山大街西 3 号

电话： 15840702176 0417-2830645

报告编写人及职称： 韩凌 高级工程师

报告日期： 2010 年 7 月 15 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份	验证方法名称
韩子平	女	48	工程师	化工	28 年	鞍山市环境监测中心站
王屹	女	41	工程师	化学	20 年	大连市环境监测中心
辛宏斌	男	30	分析室副主任工程师	环境工程	5 年	锦州市环境监测中心站
张绍冰	男	38	高级工程师	环境学	15 年	盘锦市环境保护站
宁梅	女	40	高级工程师	环境工程	20 年	丹东市环境监测站
元红	女	43	教授级高级工程师	环境工程	21 年	铁岭市环境监测中心站

附表1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	备注
pH 计	pHS-3E	600708120037	良好	
磁力搅拌器	HJ-3	0600806	良好	
微量滴定管 (最小刻度为 0.02ml)	5ml		良好	

附表1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	规格型号	纯化处理方法	备注
氯化钾	分析纯	无	
邻苯二甲酸氢钾	基准试剂	无	
氟化钠	分析纯	无	
氢氧化钠	优级纯	无	
盐酸	优级纯	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

测试日期： 2010.4.

测定数据		含水率		方法检出限		测定下限	
		试样 1	试样 2	试样 1	试样 2	试样 1	试样 2
实验室	1#	1.98%	1.38%	0.02	0.02	0.08	0.08
	2#	2.06%	1.35%	0.02	0.02	0.08	0.08
	3#	2.11%	1.46%	0.02	0.02	0.08	0.08
	4#	1.89%	1.32%	0.02	0.02	0.08	0.08
	5#	2.21%	1.54%	0.02	0.02	0.08	0.08
	6#	2.24%	1.60%	0.02	0.02	0.08	0.08

1.3 方法精密度测试数据

附表1-5 精密度测试数据

测试日期： 2010.4.

平行号		土壤样品					
		试样 1			试样 2		
		E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}	E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}
测定结果 (mmol/kg)	1	4.51	2.25	2.26	70.6	5.31	65.3
	2	4.21	2.19	2.02	69.8	5.55	64.3
	3	4.31	2.25	2.06	71.0	5.46	65.5
	4	4.36	2.25	2.11	70.5	5.21	65.33
	5	4.60	2.4	2.20	69.8	5.75	64.1
	6	4.12	2.12	2.01	70.6	5.60	65.0
平均值 $\bar{X}_1$ (mmol/kg)		4.35	2.24	2.11	70.4	5.48	64.9
标准偏差 S_1 (mmol/kg)		0.18	0.09	0.10	0.46	0.20	0.60
相对标准偏差 $RSD_1\%$		4.14%	4.12%	4.90%	0.66%	3.60%	0.92%
最大允许偏差		0.510	0.262	0.292	1.315	0.558	1.686
注 1: 土壤样品浓度 1#为辽宁省土壤、2#为江西省土壤				注 2: 1 为实验室编号			

附表1-6 精密度测试数据

测试日期： 2010.4.

平行号		土壤样品					
		试样 1			试样 2		
		E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}	E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}
测定结果 (mmol/kg)	1	4.14	2.44	1.7	72.0	5.16	66.9
	2	3.99	2.41	1.58	70.9	5.60	65.3
	3	4.04	2.42	1.62	69.8	5.90	63.9
	4	4.09	2.33	1.76	70.4	5.80	64.6
	5	4.14	2.52	1.62	71.3	5.55	65.7
	6	3.84	2.30	1.54	70.8	5.89	64.9
平均值 $\bar{X}_2$ (mmol/kg)		4.04	2.40	1.64	70.9	5.65	65.2
标准偏差 S_2 (mmol/kg)		0.11	0.08	0.08	0.75	0.28	1.01
相对标准偏差 $RSD_2\%$		2.82%	3.29%	4.91%	1.06%	4.98%	1.55%
最大允许偏差		0.323	0.224	0.228	2.128	0.796	2.869
注 1: 土壤样品浓度 1#为辽宁省土壤、2#为江西省土壤				注 2: 2 为实验室编号			

附表1-7 精密度测试数据

测试日期: 2010.4.

平行号		土壤样品					
		试样 1			试样 2		
		E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}	E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}
测定结果 (mmol/kg)	1	4.11	2.55	1.56	71.3	5.63	65.7
	2	3.82	2.32	1.50	70.5	6.06	64.4
	3	3.97	2.35	1.62	69.9	5.63	64.3
	4	4.06	2.4	1.66	71.5	5.87	65.6
	5	3.77	2.25	1.52	71.0	5.63	65.4
	6	3.92	2.42	1.50	69.9	5.77	64.1
平均值 $\bar{X}_3$ (mmol/kg)		3.94	2.38	1.56	70.7	5.77	64.9
标准偏差 S_3 (mmol/kg)		0.13	0.10	0.07	0.70	0.17	0.72
相对标准偏差 $RSD_3\%$		3.36%	4.29%	4.29%	0.98%	3.03%	1.11%
最大允许偏差		0.375	0.289	0.189	1.967	0.495	2.040
注 1: 土壤样品浓度 1#为辽宁省土壤、2#为江西省土壤				注 2: i 为实验室编号			

附表1-8 精密度测试数据

测试日期: 2010.4.

平行号		土壤样品					
		1#			2#		
		E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}	E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}
测定结果 (mmol/kg)	1	4.00	2.70	1.30	70.7	5.30	65.4
	2	3.9	2.64	1.26	71.0	5.54	65.5
	3	4.01	2.69	1.31	69.6	5.78	63.8
	4	3.95	2.62	1.33	70.2	5.49	64.7
	5	4.05	2.64	1.41	69.1	5.49	63.6
	6	3.85	2.59	1.26	70.7	5.88	64.8
平均值 $\bar{X}_4$ (mmol/kg)		3.96	2.65	1.31	70.2	5.58	64.6
标准偏差 S_4 (mmol/kg)		0.07	0.04	0.06	0.74	0.21	0.79
相对标准偏差 $RSD_4\%$		1.86%	1.58%	4.24%	1.06%	3.81%	1.21%
最大允许偏差		0.208	0.118	0.157	2.098	0.602	2.222
注 1: 土壤样品浓度 1#为辽宁省土壤、2#为江西省土壤				注 2: 4 为实验室编号			

附表1-9 精密度测试数据

测试日期: 2010.4.

平行号		土壤样品					
		1#			2#		
		E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}	E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}
测定结果 (mmol/kg)	1	4.39	2.69	1.70	71.4	5.59	65.8
	2	4.29	2.64	1.65	71.0	5.78	65.3
	3	4.14	2.51	1.63	70.9	5.93	65.0
	4	4.14	2.59	1.55	71.1	6.02	65.1

	5	4.10	2.54	1.56	70.5	5.98	64.5
	6	4.00	2.48	1.52	70.8	5.64	65.2
平均值 $\bar{X}_5$ (mmol/kg)		4.18	2.58	1.60	71.0	5.82	65.2
标准偏差 S_5 (mmol/kg)		0.14	0.08	0.07	0.31	0.18	0.42
相对标准偏差 $RSD_5\%$		3.35%	3.11%	4.32%	0.43%	3.12%	0.65%
最大允许偏差		0.396	0.227	0.196	0.869	0.513	1.190
注 1: 土壤样品浓度 1#为辽宁省土壤、2#为江西省土壤				注 2: 5 为实验室编号			

附表1-10 精密度测试数据

测试日期: 2010.1._____

平行号		土壤样品					
		试样 1			试样 2		
		E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}	E_A	E_H^+	E_{Al}^{3+}
测定结果 (mmol/kg)	1	4.14	2.79	1.35	67.4	5.74	61.7
	2	4.19	2.73	1.46	67.0	5.54	61.4
	3	4.24	2.83	1.41	68.0	5.56	62.4
	4	3.95	2.64	1.31	68.3	5.51	62.8
	5	4.24	2.79	1.45	69.0	5.47	63.6
	6	4.10	2.71	1.39	67.9	5.64	62.2
平均值 $\bar{X}_6$ (mmol/kg)		4.14	2.75	1.40	67.9	5.58	62.3
标准偏差 S_6 (mmol/kg)		0.11	0.07	0.06	0.71	0.10	0.77
相对标准偏差 $RSD_6\%$		2.65%	2.50%	4.15%	1.05%	1.76%	1.24%
最大允许偏差		0.310	0.195	0.164	2.017	0.278	2.182
注 1: 土壤样品浓度 1#为辽宁省土壤、2#为江西省土壤				注 2: i 为实验室编号			

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、测定下限汇总

附表2-1 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.02	0.08
2	0.02	0.08
3	0.02	0.08
4	0.02	0.08
5	0.02	0.08
6	0.02	0.08

结论: 经过 6 家实验室验证, 该方法检出限为 0.02mmol/kg, 以 4 倍方法检出限作为测定下限, 该方法测定下限 0.08mmol/kg。以 25.00ml 滴定管滴定, 测定上限为 125 mmol/kg。

2.2 方法精密度数据汇总

附表2-2精密度测试数据汇总表

表 7

实验室间精密度

试样 实验室编号	样品 1			样品 2		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1#	4.35	0.18	4.14	70.4	0.46	0.66
2#	4.04	0.11	2.82	70.9	0.75	1.06
3#	3.94	0.13	3.36	70.7	0.70	0.98
4#	3.96	0.07	1.86	70.2	0.74	1.06
5#	4.18	0.14	3.35	71.0	0.31	0.43
6#	4.14	0.11	2.65	67.9	0.71	1.05
$\bar{x}$ (mmol/kg)	4.10			70.2		
S (mmol/kg)	0.12			0.61		
RSD (%)	4.55			1.72		
再现性 R (mmol/kg)	0.19			1.20		
最大允许误差 IR	0.54			3.40		

结论：取 2 个不同浓度土壤样品，在 6 个实验室测定可交换酸度，每个实验室平行测定 6 次。平均值分别为 4.10mmol/kg、70.2mmol/kg；实验室间标准偏差分别为 0.12mmol/kg、0.61mmol/kg；实验室间相对标准偏差分别为 4.55%、1.72%。方法验证符合要求。

3 方法验证结论

- (1) 方法检出限为 0.02mmol/kg，方法测定下限为 0.08mmol/kg。
- (2) 实验室间标准偏差分别为 0.12 mmol/kg、0.61mmol/kg，实验室间相对标准偏差分别为 4.55%、1.72%。
- (3) 方法各项特性指标达到预期要求。