

全国测土配方施肥 技术规范

(试行)

全国农业技术推广服务中心

二〇〇五年五月一日

1 范围

本规范规定了测土配方施肥工作中肥料效应田间试验、田间土壤样品采集与制备、田间基本情况调查、土壤样品测试方法、肥料推荐与配方设计方法、施肥建议通知单、测土配方施肥效果反馈与评价、数据汇总和报告撰写等工作的技术内容与操作规程。

本规范适用于不同土壤和不同作物的测土配方施肥技术操作。

2 引用标准

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB15063 复混肥料（复合肥料）

GB18877 有机-无机复混肥料

GB/T6274 肥料和土壤调理剂 术语

NY/T496 肥料合理使用准则 通则

NY/T497 肥料效应鉴定田间试验技术规程

NY/T85 土壤有机质测定 重铬酸钾滴定法

NY/T53 土壤全氮测定法

3 术语和定义

按 GB15063、GB18877 和 GB/T6274、NY/T496、NY/T497 确立的以及下列术语和定义适合本技术规程。

3.1 测土配方施肥技术 fertilizing Technique by soil testing

综合运用现代科技成果，产前根据土壤测试结果、肥料效应、作物需肥规律、土壤供肥特点和农业生产要求，提出有机肥、氮、磷、钾、中量元素、微量元素等肥料数量与配比及其适时、适法施用的科学施肥方法。

3.1 肥料 fertilizer

“以提供植物养分为其主要功效的物料”（GB/T 6274-1997 中 2.1.2）。

3.2 有机肥料 organic fertilizer

主要来源于植物和（或）动物，施于土壤以提供植物营养为其主要功效的含碳物料（GB/T 6274-1997 中 2.1.4）。

3.3 无机[矿质]肥料 inorganic[*mineral*] fertilizer

标明养分呈无机盐形式的肥料,由提取、物理和(或)化学工业方法制成。习惯上归作无机肥料(GB/T 6274-1997 中 2.1.3)。

3.4 单一肥料 straight fertilizer

氮、磷、钾三种养分中,仅具有一种养分标明量的氮肥、磷肥和钾肥的通称。(GB/T 6274-1997 中 2.1.16)。

3.5 大量元素 macro-element

对氮、磷、钾元素的通称。

3.6 中量元素 secondary element

对钙、镁、硫元素的通称。

3.7 微量元素 trace element, 微量养分 micronutrient

植物生长所必需的、但相对来说是少量的元素,例如硼、锰、铁、锌、铜、钼等(GB/T 6274-1997 中 2.1.25.3)。

3.8 氮肥 nitrogenous fertilizer/ nitrogen fertilizer

具有氮(N)标明量,以提供植物氮养分为其主要功效的单一肥料。

3.9 磷肥 phosphate fertilizer/ phosphatic fertilizer

具有磷(P₂O₅)标明量,以提供植物磷养分为其主要功效的单一肥料。

3.10 钾肥 potash fertilizer

具有钾(K₂O)标明量,以提供植物钾养分为其主要功效的单一肥料。

3.11 复混肥料 compound fertilizer

氮、磷、钾三种养分中,至少有两种养分标明量的由化学方法和(或)掺混方法制成的肥料(GB/T 6274-1997 中 2.1.17)。

3.12 复合肥料 complex fertilizer

氮、磷、钾三种养分中,至少有两种养分标明量的仅由化学方法制成的肥料(GB/T 6274-1997 中 2.1.18)。

3.13 掺合肥料 blended fertilizer

氮、磷、钾三种养分中，至少有两种养分标明量的由干混方法制成的肥料，是复混肥料的一种。

3.14 植物养分 plant nutrient

植物生长所必需的化学元素（GB/T 6274-1997 中 2.1.24）。

3.15 肥料养分 fertilizer nutrient

施肥中提供的植物养分（GB/T 6274-1997 中 2.1.25）。

3.16 肥料效应 fertilizer response

肥料效应是肥料对作物产量的效果，通常以肥料单位养分的施用量所能获得的作物增产量和效益表示。

3.17 施肥量 dose rate; dose

施于单位面积耕地或单位质量生长介质中的肥料或土壤调理剂、或养分的质量或体积（GB/T 6274-1997 中 2.1.23）。

3.18 常规施肥 Conventional fertilization

亦称习惯施肥，指当地前三年平均施肥量（主要指氮、磷、钾肥）、施肥品种和施肥方法。

3.19 空白对照 control

指无肥处理，用于确定肥料效应的绝对值，评价土壤自然生产力等。

3.20 配方肥料 formula fertilizer

利用测土配方施肥技术，以各种单质化肥和（或）复合肥料为原料，采用掺混或造粒工艺制成的肥料。

4 肥料效应田间试验

4.1 试验目的

肥料效应田间试验是明确实际生产条件下作物产量对施用某种肥料反应的基本方法。通过试验前土壤基础养分测试、生物统计等方法可直接建立肥料效应函数或土壤养分丰缺指标，从而获得作物经济施肥量及其养分配比。因此，肥效田间试验具有直观、准确的优点，是测土配方施肥的重要环节。

4.2 试验设计

肥料效应田间试验设计的形式和内容，取决于研究目的，通常可分为常规设计和回归

设计两大类。

4.2.1 常规设计

常规设计的形式很多。在施肥试验中，为了取得土壤供肥量、作物吸收养分量、土壤养分丰缺指标等参数，一般把试验设计为 5 个处理：无肥区（CK）、氮磷钾区（NPK）、无氮区（PK）、无磷区（NK）和无钾区（NP）。如欲获得有机肥料的效应，可另加一有机肥处理区（M）。如果检验某种中（微）量元素的效应，则需要在 NPK 基础上，进行加与不加该中（微）量元素处理的比较。试验要求测试土壤养分和植株养分含量，进行考种和计产。设计中，氮、磷、钾、有机肥用量应接近效应函数计算的最高产量施肥量或用其他方法推荐的合理用量。

4.2.2 回归设计

4.2.2.1 三元二次肥料试验设计

在涉及三元以上多因素回归试验设计中，常见的有回归正交设计、最优设计和通用旋转设计等多种设计方法。在进行氮磷钾三因素肥料用量试验时，本技术规程推荐“3414”方案设计，该设计吸收了回归最优设计处理少、效率高的优点，是当前国内外应用较为广泛的肥效试验方案。“3414”是指氮、磷、钾 3 个因素、4 个水平、14 个处理。4 个水平的含义：0 水平指不施肥，2 水平指当地最佳施肥量，1 水平=2 水平×0.5，3 水平=2 水平×1.5（该水平为过量施肥水平）。每个试验设 2 次重复，共 28 个小区。

表 “3414” 试验方案处理

试验编号	处理	N	P	K
1	$N_0P_0K_0$	0	0	0
2	$N_0P_2K_2$	0	2	2
3	$N_1P_2K_2$	1	2	2
4	$N_2P_0K_2$	2	0	2
5	$N_2P_1K_2$	2	1	2
6	$N_2P_2K_2$	2	2	2
7	$N_2P_3K_2$	2	3	2
8	$N_2P_2K_0$	2	2	0
9	$N_2P_2K_1$	2	2	1
10	$N_2P_2K_3$	2	2	3
11	$N_3P_2K_2$	3	2	2
12	$N_1P_1K_2$	1	1	2
13	$N_1P_2K_1$	1	2	1
14	$N_2P_1K_1$	2	1	1

其具体操作见附录“3414”试验设计与统计分析。

4.2.2.2 二元二次肥料试验设计：该设计形成的多项式，其空间图形在空间坐标系中为二次曲面。该试验设计主要包括两种设计，一种为 3×3 回归设计，另一种为 D-饱和最优设计。这些试验设计和数据统计相对复杂一些，可以参照相关的试验设计与统计技术手册。

4.2.2.3 一元肥料的设计：回归设计试验是为了获得肥料效应函数，通过效应函数的计算分析，取得各种施肥参数。一元肥料的回归设计，就是一元肥料的量级试验，肥料用量从低量、中量、高量、一直到过量，肥料用量要采用等间距，间距要适宜，不要过大或过小，最大量应在当地土壤条件下出现负效应。一元肥料效应函数的统计方法包括：直线加平台、二次加平台、平方根加平台、二次型等方法；

4.3 试验实施

4.3.1 试验地选择

试验地应选择地块平坦、整齐、均匀，具有代表性的地块。坡地应选择坡度平缓，肥力差异较小的田块；试验地应避开道路、堆肥场所等特殊地块。

4.3.2 试验作物品种选择

同一作物、不同品种的需肥规律存在一定差异，因此田间试验应明确所用的作物品种，一般应选择当地主栽作物品种或准备推广的品种。

4.3.3 试验准备

整地、设置保护行、试验地区划；小区单灌单排，避免串灌串排；试验前多点采集土壤样品。依测试指标不同，分别制备新鲜或风干混合土样。

4.3.4 试验重复与小区排列

为保证试验精度，减少人为因素、土壤肥力和气候因素的影响，田间试验一般设三个重复（或区组）。采用随机区组排列，区组内土壤、地形等条件应相对一致，区组间允许有差异。

小区面积：大田作物和露地蔬菜作物小区面积一般为 20~50m²，密植作物小些，中耕作物大些；小区宽度，密植作物不小于 3m，中耕作物不小于 4m。设施蔬菜作物一般为 20~30 m²，至少 5 行以上。多年生果树类选择土壤肥力差异小的地块和树龄相同、株形和产量相对一致的单株成年果树进行试验，每个处理不少于 4 株。

4.3.5 试验记载与测试：

- ✓ 试验地基本情况，包括：
 - 地址信息：省、县、乡、村、邮编、地块、农户姓名；
 - 位置信息：经度、纬度、海拔；
 - 土壤分类信息：土类、亚类、土属、土种；
 - 土壤信息：土壤质地（砂土、壤土、粘土）、土层厚度（≥60cm、30-60cm、<30cm）和土壤障碍因素（易旱、易涝、盐害、碱害）。[详见附表。](#)
- ✓ 试验地土壤养分测试：有机质、无机氮、速效磷、速效钾、pH 值、必要的中微量元素等。
- ✓ 试验气象因素：多年平均及当年气温、降水、日照和湿度的候数据。

- ✓ 填写当地习惯施肥表，调查氮肥、磷肥、钾肥、有机肥等肥料种类和价格。
- ✓ 生产管理信息：浇水、中耕等。
- ✓ 田间调查与监测
- ✓ 生育性状调查：因不同作物而异，选择关键生育期调查作物重要生育指标。
- ✓ 收获期采集植株样品、进行考种和经济产量测试：具体见附件或遵照肥料效应鉴定田间试验技术规程（NY/T 497—2002）执行。
- ✓ 植株养分测试：测试方法见附件。

4.4 试验统计分析

常规试验和回归试验的统计分析方法详见附件；

5 土壤样品的采集与制备

5.1 土壤样品采集

土壤样品的采集是土壤测试的一个重要环节，采集有代表性的样品，是如实反映客观情况的先决条件。因此，应选择有代表性的地段和有代表性的土壤采样，并根据不同分析项目采用相关的采样和处理方法。为保证土壤样品的代表性，必须采取以下技术措施控制采样误差。

5.1.1 采样单元：

采样前要详细了解采样地区的土壤类型、肥力等级和地形等因素，将测土配方施肥区域划分为若干个采样单元，每个采样单元的土壤要尽可能均匀一致。

5.1.2 采样单元与代表面积：

平均采样单元为 100 亩（平原区、大田作物每 100~500 亩采一个混合样，丘陵区、园艺作物每 30~80 亩采一个混合样）。为便于田间示范追踪和施肥分区需要，采样集中在典型农户，采样单元相对在中心部位，以一个面积为 1-10 亩的典型地块为主

5.1.3 采样时间：

粮食作物及蔬菜在收获后或播种前采集（上茬作物已经基本完成生育进程，下茬作物还没有施肥），一般在秋后。

5.1.4 采样周期：

同一采样单元，无机氮每季或每年，土壤有效磷钾 2-4 年，微量元素 3-5 年，采集 1 次。

5.1.5 采样点数量：

要保证足够的采样点，使之能代表采样单元的土壤特性。采样点的多少，取决于采样单元的大小、土壤肥力的一致性，一般 7-20 个点为宜。

5.1.6 采样路线：

采样时应沿着一定的线路，按照“随机”、“等量”和“多点混合”的原则进行采样。

一般采用 S 形布点采样，能够较好地克服耕作、施肥等所造成的误差。在地形较小、地力较均匀、采样单元面积较小的情况下，也可采用梅花形布点取样，要避开路边、田埂、沟边、肥堆等特殊部位。

5.1.7 采样点定位：

采样点采用 GPS 或县级土壤图定位，记录经纬度，精确到 0.01”。

5.1.8 采样深度：

对不同作物采样深度不同。一般旱地采样深度为 0-20cm、水田采样深度为 0-15cm；蔬菜地深度为 0-30cm。

5.1.9 采样方法：

每个采样点的取土深度及采样量应均匀一致，土样上层与下层的比例要相同。取样器应垂直于地面入土，深度相同。用取土铲取样应先铲出一个耕层断面，再平行于断面下铲取土；微量元素则需要用不锈钢取土器采样。

5.1.10 样品重量：

一个混和土样以取土 1 公斤左右为宜(用于推荐施肥的 0.5 公斤，用于试验的 2 公斤)，如果样品数量太多，可用四分法将多余的土壤弃去。方法是将采集的土壤样品放在盘子里或塑料布上，弄碎、混匀，铺成四方形，划对角线将土样分成四份，把对角的两份分别合并成一份，保留一份，弃去一份。如果所得的样品依然很多，可再用四分法处理，直至所需数量为止。

5.1.11 样品标记：

采集的样品放入统一的样品袋，用铅笔写好标签，内外各具一张。采样标签样式见附件。

5.2 土壤样品制备

5.2.1 新鲜样品

某些土壤的成分如低价铁、硝态氮、铵态氮等在风干过程中会发生显著变化，必须用新鲜样品进行分析。为了能真实地反映土壤在田间自然状态下的某些理化性状，新鲜样品要及时送回室内进行处理分析，用粗玻璃棒或塑料棒将样品混匀后迅速称样测定。

新鲜样品一般不宜贮存，如需要暂时贮存，可将新鲜样品装入塑料袋，扎紧袋口，放在冰箱冷藏室或进行速冻固定。

5.2.2 风干样品

从野外采回的土壤样品要及时放在样品盘上，摊成薄薄的一层，置于干净整洁的室内通风处自然风干，严禁暴晒，并注意防止酸、碱等气体及灰尘的污染。风干过程中要经常翻动土样并将大土块捏碎以加速干燥，同时剔除土壤以外的侵入体。

风干后的土样按照不同的分析要求研磨过筛，充分混匀后，装入样品瓶中备用。瓶内外各具标签一张，写明编号、采样地点、土壤名称、采样深度、样品粒径、采样日期、采样人及制样时间、制样人等项目。制备好的样品要妥为贮存，避免日晒、高温、潮湿和酸碱等气体的污染。全部分析工作结束，分析数据核实无误后，试样一般还要保存三个月至一年，以备查询。少数有价值需要长期保存的样品，须保存于广口瓶中，用蜡封好瓶口。

5.2.2.1 一般化学分析试样

将风干后的样品平铺在制样板上，用木棍或塑料棍碾压，并将植物残体、石块等侵入体和新生体剔除干净，细小已断的植物须根，可采样静电吸的方法清除。压碎的土样要全部通过 2 毫米孔径筛。未过筛的土粒必须重新碾压过筛，直至全部样品通过 2 毫米孔径筛为止。过 2 毫米孔径筛的土样可供 pH 值、盐分、交换性能以及有效养分等项目的测定。

将通过 2 毫米孔径筛的土样用四分法取出一部分继续碾磨，使之全部通过 0.25 毫米孔径筛，供有机质、全氮，碳酸钙等项目的测定。

5.2.2.2 微量元素分析试样

用于微量元素分析的土样，其处理方法同一般化学分析样品，但在采样、风干、研磨、过筛、运输、贮存等诸环节都要特别注意，不要接触金属器具，以防污染。如采样、制样使用木、竹或塑料工具。过筛使用尼龙网筛等。通过 2 毫米孔径尼龙筛的样品可用于测定土壤中有效态微量元素。

5.2.2.3 颗粒分析试样

将风干土样反复碾碎，使之全部通过 2 毫米孔径筛。留在筛上的碎石称量后保存，同时将过筛的土壤称量，以计算石砾质量百分数，然后将土样混匀后盛于广口瓶内，作为颗粒分析及其他物量性质测定之用。若在土壤中有铁锰结核、石灰结核、铁子或半风化体，不能用木棍碾碎，应细心拣出称量保存。

5 田间基本情况调查

5.1 调查记录内容

在田间取样的同时，调查田间基本情况。主要调查记录内容包括取样地块前茬作物种类、产量水平和施肥水平等。详细内容参见附表

5.2 调查方法

询问陪同取样调查的村组人员和地块所属农户。

6 土壤与植物样品测试分析

见附件

7 推荐施肥方法与肥料配方设计

7.1 基于田块的配方施肥方法与肥料推荐

基于田块的配方施肥方法与肥料推荐首先确定氮磷钾养分的用量，然后确定相应的肥料组合，通过配方施肥通知单指导农民购买相应肥料并按照要求施用。肥料用量的确定方法

主要包括土壤与植株测试推荐施肥方法、肥料效应函数法、土壤养分丰缺指标法和养分平衡法。肥料组合的确定和肥料通知单的填写见第 8 部分。

7.1.1 土壤、植株测试推荐施肥方法

该技术综合了目标产量法、养分丰缺指标法和作物营养诊断法的优点。对于大田作物，在综合考虑有机肥和作物秸秆管理措施的基础上，根据氮磷钾和微量元素养分不同特征采取不同的养分优化调控与管理策略，其中氮素在环境中的变化最为活跃，应根据土壤供氮状况和作物需氮量，进行适时动态监测和精确调控；磷钾肥在土壤中相对损失较少，应通过土壤测试和养分平衡监控施肥，以使其不成为产量限制因子为宜；中微量元素应采用因缺补施的矫正施肥策略。该技术包括包括氮素实时监控、磷钾养分恒量监控和中微量元素养分矫正施肥技术。其他作物也可参照此原理建立相应的技术体系。

(1) 氮素实时监控施肥技术

技术要点：根据目标产量确定吸氮量，以吸氮量的 30-60%作为基肥用量；利用土壤全氮含量参照当地丰缺指标调整基肥比例，一般在全氮含量偏低时，采用吸氮量的 50-60%作为基肥，在全氮含量居中时，采用吸氮量的 40-50%作为基肥，在全氮含量偏高时，采用吸氮量的 30-40%作为基肥；以作物关键生育期的营养状况诊断或土壤硝态氮的测试为依据进行氮肥追肥量的推荐。

测试项目：土壤全氮含量、土壤硝态氮含量或小麦拔节期茎基部硝酸盐浓度、玉米最新展开叶叶脉中部硝酸盐浓度、水稻则采用叶色卡或叶绿素仪读数。

测试频率：土壤全氮含量 4-5 年一次；植株硝酸根浓度或土壤硝态氮含量每季作物测一次，水稻叶色卡比色或叶绿素仪生育期间诊断。

(2) 磷钾养分恒量监控施肥技术

技术要点：根据土壤有效磷和速效钾含量水平，以土壤有效磷钾养分不成为实现目标产量的限制因子为前提，通过土壤测试和养分平衡监控，使土壤有效磷钾含量保持在一定范围内。对于磷肥，基本思路是根据土壤速效磷测试结果和养分丰缺指标进行分级，当速效磷水平处在中等偏上时，可以将目标产量计算的养分携出量（只包括带出田块的收获物）的 100%—110%作为当季磷用量；随着有效磷含量的增加，需要减少磷用量，直至不施；而随着有效磷的降低，需要适当增加磷用量，在极缺磷的土壤上，可以施到携出量的 150—200%。在 2—4 年之后再次测土时，根据土壤速效磷和产量的变化再对磷肥用量进行调整。钾肥首先需要确定施用钾肥是否有效，在有效的基础上，再参照上面方法确定钾肥用量，但需要考虑有机肥和秸秆还田带入的钾量。一般建议大田作物磷钾肥料全部做基肥。

测试项目：根据各地具体条件选取下面一种分析方法。

- ① 通用浸提剂方法：M3-P、M3-K；
- ② 常规方法：土壤 Olsen-P 或 Bray1-P(酸性土壤)；交换性钾；
- ③ ASI-P、K。

(3) 中微量元素养分矫正施肥技术

技术要点：作物对土壤中的中、微量元素养分含量很大，作物对其需要量也各不相同。这主要与土壤特性(尤其是母质)、作物种类和产量水平有关。通过土壤测试评价土壤中微量元素养分的丰缺状况，进行有针对性的因缺补缺的矫正施肥。

测试项目：根据各地具体条件选取下面一种分析方法。

- ① 通用浸提剂方法：M3-Ca,-Mg,-Zn, -Mn, -Cu, -Fe -B、-Mo；
- ② 常规方法：有效 Ca,Mg；DTPA-Zn, -Mn, -Cu, -Fe, 土壤有效硼和钼；
- ③ ASI-Ca,-Mg,-Zn, -Mn, -Cu, -Fe -B、-Mo。

7.1.2 肥料效应函数法

根据田间肥效试验结果建立当地主要作物的肥料效应函数，据此可直接获得某一区域、某种作物的氮、磷、钾及中微量元素肥料的最佳施用量，为肥料配方提供依据。

7.1.3 土壤养分丰缺指标法

通过土壤养分测试结果和田间肥效试验结果，建立不同作物、不同区域的土壤养分丰缺指标，据此提供肥料配方。

土壤养分测定值与作物养分吸收量之间存在一定相关性，选择相关性高的测试方法进行养分测试，同时在该地块布置田间试验。将养分测定值按作物产量的高低划分等级，制成土壤养分丰缺指标及施用肥料数量的检索表。当取得某一土壤养分测定值后，对照检索表就可以了解土壤养分的丰缺状况和推荐施肥量。

在某一区域内采集土壤样品并测定土壤养分含量，同时选择该区域内不同肥力水平土壤进行多点试验。每点设无肥区（CK）、全肥区（NPK）和缺素区（即 NP、NK 和 PK）。收获后计算产量，用缺素区产量占全肥区产量百分数即相对产量的高低来表达土壤养分的丰缺情况。按照我国通用标准相对产量在 50%以下的土壤养分测定值定为极低；相对产量 50%—70%为低；70%—90%为中；大于 90%为高，从而确定出适用于某一区域、某种作物的土壤养分丰缺指标。

为提高精度，应在该区内布置多水平的田间肥料试验，以便更精确地确定肥料适宜用量，做到定量施肥。当土壤养分测定值达到丰富时，说明施肥效果不显著，一般可以不施含

该养分的肥料；在缺乏范围内，则表明施肥效果很显著，应适量施用含该种养分的肥料。

7.1.4 养分平衡法

(1) 基本原理与计算方法

根据作物的计划产量需肥量与土壤供肥量之差估算计划产量的施肥量，通过施肥补足土壤供应不能满足农作物计划产量需要那部分养分。施肥量的计算公式为：

$$\text{施肥量} = \frac{\text{目标产量所需养分总量} - \text{土壤供肥量}}{\text{肥料中养分含量} \times \text{肥料当季利用率}}$$

养分平衡法涉及目标产量、农作物需肥量、土壤供肥量、肥料利用率和肥料中有效养分含量五大参数。目标产量确定后因土壤供肥量的确定方法不同，形成了地力差减法和土壤有效养分校正系数法两种。

地力差减法是根据作物目标产量与基础产量之差来计算施肥量的一种方法。其计算公式为：

$$\text{施肥量} = \frac{(\text{目标产量} - \text{基础产量}) \times \text{单位经济产量养分吸收量}}{\text{肥料中养分含量} \times \text{肥料利用率}}$$

土壤有效养分校正系数法是通过测定土壤有效养分含量来计算施肥量。其计算公式为：

$$\text{施肥量}(\text{kg} / \text{亩}) = \frac{\text{作物单位产量养分吸收量} \times \text{目标产量} - \text{土测值} \times 0.15 \times \text{有效养分校正数}}{\text{肥料中养分含量} \times \text{肥料利用率}}$$

(2) 有关参数的确定

① 目标产量

目标产量可采用平均单产法来确定。平均单产法是利用施肥区前三年平均单产和年递增率为基础确定目标产量，其计算公式是：

$$\text{目标产量} = (1 + \text{年递增率}) \times \text{前3年平均单产}$$

一般粮食作物的年递增率为 10%-15% 为宜，露地蔬菜一般为 20%，设施蔬菜为 30%。

② 农作物需肥量

通过对正常成熟的农作物全株养分的化学分析，测定各种作物百公斤经济产量所需养分量（常见作物平均百公斤经济产量吸收的养分量见表）即可获得农作物需肥量。

$$\text{作物目标产量所需养分量}(\text{公斤}) = \frac{\text{目标产量}(\text{公斤})}{100} \times \text{百公斤产量所需养分量}$$

③ 土壤供肥量

土壤供肥量可以通过测定基础产量、土壤有效养分校正系数两种方法估算：

基础产量：不施养分区农作物产量所吸收的养分量作为土壤供肥量。

$$\text{土壤供肥量 (公斤)} = \frac{\text{不施养分区农作物产量 (公斤)}}{100} \times \text{百公斤产量所需养分量}$$

土壤养分校正系数：将土壤有效养分测定值乘一个系数，以表达土壤“真实”供肥量。该系数称为土壤养分的校正系数。

$$\text{校正系数 (\%)} = \frac{\text{缺素区作物地上部分吸收该元素量(公斤/亩)}}{\text{该元素土壤测定值(mg/kg)} \times 0.15}$$

$$\text{或：校正系数 (\%)} = \frac{\text{缺素区亩产量(公斤/亩)} \times \text{该元素单位养分吸收量}}{\text{该元素土壤测定值(mg/kg)} \times 0.15}$$

④ 肥料利用率

肥料利用率可参照当地不同土壤类型、不同作物肥料利用率获得，也可通过以下两种方法测定。

同位素肥料示踪法：将有一定丰度的 ^{15}N 化学氮肥或一定放射性强度的 ^{32}P 化学磷肥或 ^{86}Rb 化合物（代替钾肥）施入土壤，到成熟后分析测定农作物所吸收利用的 ^{15}N 、 ^{32}P 、 ^{86}Rb 量，就可计算出该肥料的利用率。

田间差减法：利用施肥区农作物吸收的养分量减去不施肥区农作物吸收的养分量，其差值视为肥料供应的养分量，再被所用肥料养分量去除，其商数就是肥料利用率。

$$\text{肥料利用率 (\%)} = \frac{\text{施肥区农作物吸收养分量(公斤/亩)} - \text{缺素区农作物吸收养分量(公斤/亩)}}{\text{肥料施用量(公斤/亩)} \times \text{肥料中养分含量(\%)}} \times 100\%$$

⑤ 肥料养分含量

供施肥料包括无机肥料与有机肥料，商品无机、有机肥料含量一定，不明养分含量的有机肥料其养分含量可参照当地不同类型有机肥养分平均含量获得。

7.2 县域肥料配方设计与施肥分区

在 GPS 定位、相对均匀采集土样的基础上，综合考虑行政区划、土地利用现状、土壤类型、土壤质地、气象资料等因素，借助信息技术生成区域土壤养分空间变异图，结合作物

施肥模型进行分区施肥，技术路线参见图 1。

①确定肥料配方研究区：在一个区域内研究肥料配方，主要目的是保证大范围内施肥的相对稳定和科学、便于测土配方施肥技术推广和提高技术到位率。研究区不宜过小，在一个小的行政区域内，如肥料销售的基本单元乡镇，肥料配方太多，针对一种作物，肥料配方超过两种，肥料销售人员很难把握如何推荐某种配方，可操作性差，不能保证技术的到位。所以，建议把县级作为肥料配方研究区，而乡镇是配方肥的基本实施单元，农户间的差异用施肥量来调整。

②GPS 定位土壤样品采集：肥料配方研究的土壤样品采集要求使用 GPS 定位，在研究区内，要求采样点的位置的空间分布相对均匀，如每 100 亩采集一个土壤样品，先在地图上大致确定采样位置，然后在标记位置的附近采集土壤混合样。

③土壤养分空间数据库建立：将土壤样品化验数据和空间位置建立对应关系

④养分分区图制作：插值方法选择

⑤施肥分区图制作：

⑥施肥区域聚合：

⑦肥料配方生成：

⑧肥料配方校验：

肥料配方研究的主要步骤：

①确定肥料配方研究区：在一个区域内研究肥料配方，主要目的是保证大范围内施肥的相对稳定和科学、便于测土配方施肥技术推广和提高技术到位率。研究区不宜过小，在一个小的行政区域内，如肥料销售的基本单元乡镇，肥料配方太多，针对一种作物，肥料配方超过两种，肥料销售人员很难把握如何推荐某种配方，可操作性差，不能保证技术的到位。所以，建议把县级作为肥料配方研究区，而乡镇是配方肥的基本实施单元，农户间的差异用施肥量来调整。

②GPS 定位土壤样品采集：肥料配方研究的土壤样品采集要求使用 GPS 定位，在研究区内，要求采样点的位置的空间分布相对均匀，如每 100 亩采集一个土壤样品，先在地图上大致确定采样位置，然后在标记位置的附近采集土壤混合样。

③土壤养分空间数据库建立：将土壤样品化验数据和空间位置建立对应关系，形成空间数据库，以便能在 GIS 中进行分析。

④养分分区图制作：

插值方法选择：进行土壤养分进行插值，一般使用 Kriging 方法，该方法能在插值的同时，进行误差估计，该方法得到普遍认可。

分级指标建立：结合第二次普查等历史数据和最新的研究成果，建立区域性土壤肥力和各种养分分级指标体系。

建立养分分区图：根据区域土壤肥力和养分分级指标体系，以 GIS 为操作平台制作土壤养分分区图。

⑤施肥分区图制作：

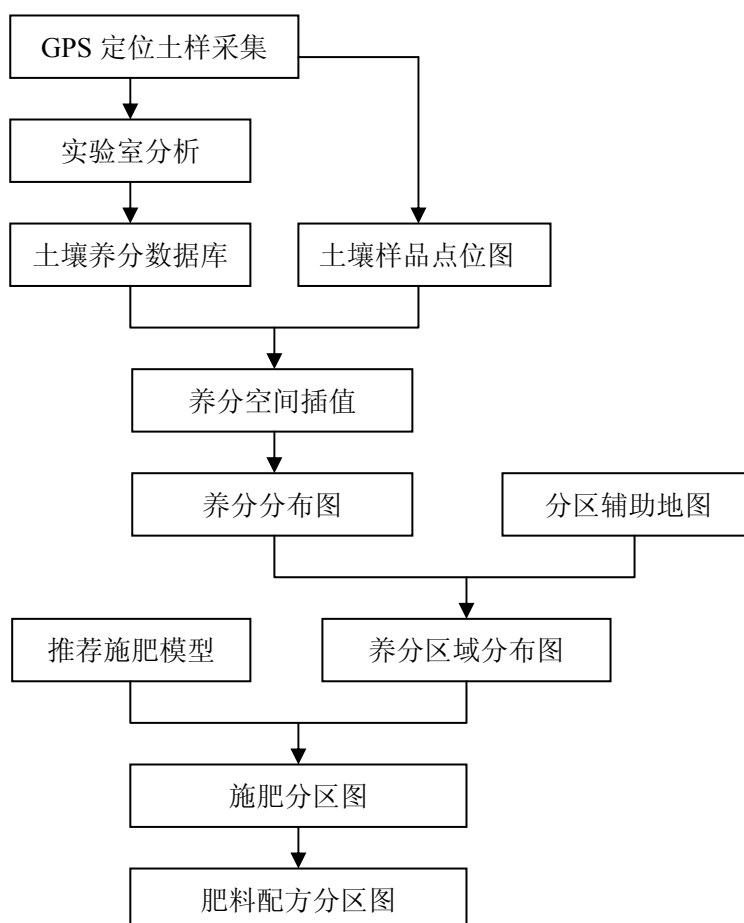
施肥模型定位：针对不同作物的养分吸收规律、不同区域的土壤养分供应特征，选择合适的施肥模型，建立适合某区域的专家决策测土配方施肥系统。

施肥模型和 GIS 的结合：空间数据的施肥模型应用，形成区域施肥分区图。

⑥施肥区域聚合：多维空间数据相似聚合，形成测土配方施肥区域分布图。

⑦肥料配方生成：在相同测土配方施肥区域，依据土壤测试数据的分布规律、作物养分吸收规律和测土施肥模型，生成区域肥料配方。

⑧肥料配方校验：在肥料配方区域内针对特定作物，进行肥料配方校验试验，校验试验成功的配方，在生产上推广。



8 施肥通知单与配方肥料的合理施用

8.1 施肥通知单

参见附表

8.2 配方肥料的合理施用

在养分需求与供应平衡的基础上，坚持有机肥料与无机肥料相结合；坚持大量元素与中量元素、微量元素相结合；坚持基肥与追肥相结合；坚持施肥与其它措施相结合。在确定了肥料用量和肥料配方后，合理施肥的重点是选择肥料种类、确定施肥时期和施肥方法施肥位置等。

8.2.1 配方肥料种类

根据土壤性状、肥料特性、作物营养特性、肥料资源等综合因素确定肥料种类。既可选用单质肥料自行配制配方肥料，也可直接购买配方肥料。

8.2.2 施肥时期

根据肥料性质和植物营养特性，适时施肥。植物生长旺盛和吸收养分的关键时期应重点施肥，有灌溉条件的地区应分期施肥。

8.2.3 施肥方法

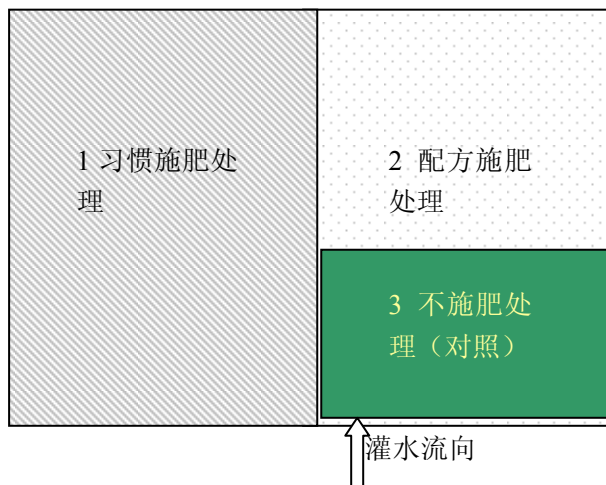
常用的施肥方式有撒施、条施、穴施等方法。应根据作物种类、栽培方式、肥料性质等选择适宜施肥方法。例如氮肥应深施覆土，密植植物可先撒施后浇水；水溶性磷肥应集中施用，难溶性磷肥应分层施用或与有机肥料堆沤后撒施。

9 配方施肥技术效果的反馈与评价

9.1 田间示范试验

9.1.1 试验方案与实施办法

选择 1%以上的测土配方施肥地块（原则上每县每种作物不少于 30 点），进行田间对比示范试验。示范设置常规施肥对照区和配方施肥区两个处理，另外加设一个不施肥的空白处理，其中测土配方施肥、农民常规施肥处理不少于 300 m²、空白（不施肥）处理不少于 66.7m²。其它参照一般肥料试验要求。通过田间示范，综合比较肥料投入、作物产量、经济效益、肥料利用率等指标，客观评价配方肥料施用效果和施肥效益，为测土配方施肥技术参数的校正及进一步优化配方施肥提供依据。田间对比校正试验须完成完整、规范的田间记录档案及试验报告，具体调查内容参见附表。



注：习惯处理完全由农民按照当地管理习惯进行管理；配方处理只是按照试验要求改变施肥方式，其他管理同习惯管理一样；对照处理则不施任何化学肥料，其他管理同习惯管理

9.1.2 结果分析与数据汇总

根据调查结果，可以按下列方法进行结果分析与数据汇总。

对于每一个示范点，可以利用三个处理之间产量、肥料成本、产值等方面的比较从增产和增收等角度进行分析，同时也可以通过配方施肥产量结果与计划产量之间的比较进行参数校验。有关增产增收的分析方法举例如下：

(1) 增产率

配方施肥产量与对照（常规施肥或不施肥处理）产量的差值相对于对照产量的比率或百分数。

增产率（a）一般用百分数(%)表示，按式（1）计算

$$a(\%) = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：a1—配方施肥产量，单位为千克每公顷（kg/hm²）；

a2—对照（常规施肥或不施肥处理）产量，单位为千克每公顷（kg/hm²）。

(2) 测土配方施肥增加收益

可以分两个方面进行分析：

一个方面是测土配方施肥比不施肥处理增加的收益。其计算时，首先根据各处理产量、产品价格、肥料用量和肥料价格计算各处理产值与施肥成本。然后计算配方施肥新增纯收益

(b) 用元/hm²表示，按式（2）计算

$$b = b_1 - b_2 \dots\dots\dots (2)$$

式中： b_1 ——施肥增加的产值，单位为元每公顷（元/ hm^2 ）；用施肥产值减去不施肥处理产值；

b_2 ——肥料增加施用成本，单位为元每公顷（元/ hm^2 ）。

常规施肥新增纯收益也参照这种方法计算。

第二方面可以计算配方施肥比常规施肥增加的收益，可以按（3）式计算：

$$c=c_1 -c_2 \dots\dots\dots(3)$$

式中： c_1 ——配方施肥的新增纯收益，单位为元每公顷（元/ hm^2 ）；

c_2 ——常规施肥的新增纯收益，单位为元每公顷（元/ hm^2 ）。

(3) 产出投入比

简称产投比，是施肥新增纯收益与施肥成本之比。可以同时计算配方施肥的产投比和常规施肥的产投比，然后进行比较。

产投比（ d ）用比值表示，按式（4）计算

$$d=\frac{b_1}{b_2} \dots\dots\dots(4)$$

式中： b_1 与 b_2 的含义与式（2）相同。即：

b_1 ——施肥增加的产值，单位为元每公顷（元/ hm^2 ）；用施肥产值减去不施肥处理产值；

b_2 ——肥料增加施用成本，单位为元每公顷（元/ hm^2 ）。

常规施肥新增纯收益也参照这种方法计算。

除了针对每一个示范点进行分析外，还需要对多点示范结果进行汇总。汇总的方法有多种，一般可以计算平均增产率、增产变异幅度、增产点数占总示范点的比例等，可以参照汇报要求来汇总。

9. 2 农户调查反馈

农户是配方施肥的具体应用者，通过收集农户施肥数据进行分析是评价配方施肥效果与技术准确度的重要手段，也是反馈修正配方施肥技术的基本途径。因此，在配方施肥的实施过程中，需要分县进行农户配方施肥的反馈与评价工作。该项工作也可以由各级配方施肥管理机构组织，进行独立调查，结果可以作为配方施肥执行情况评价的依据之一，也是社会监督和社会宣传的重要途径，甚至可以作为配方技术人员工作水平考核的依据。具体技术规程如下：

9. 2. 1 农户施肥数据的调查

(1) 测土样点农户的调查（见前面样品采集部分）：根据测土配方施肥选点原则，在代表区选择 5—10 户左右农民地块，调查地块施肥情况，填写调查表，根据各地块产量和施肥状况，选择其中有代表性的愿意进行配方施肥的农户地块作为取样地块，进行测土配方施肥推荐。同时，将所调查农户的情况录入农户数据分析系统，作物配方施肥执行前的原始施肥状况。

(2) 反馈农户施肥情况调查：对进行过配方施肥推荐的农户，在每一季作物收获时，均需填写农户配方施肥田块管理记载反馈表（见附表），录入农户数据分析系统，留作配方施肥反馈分析。

(3) 常规施肥农户调查：在做反馈农户调查的同时，选择相邻没有应用配方肥的 2—3 个农民地块，调查施肥和产量情况，填写农户施肥调查表（见附表），录入农户数据分析系统，作为常规施肥状况分析。

9. 2. 2 农户配方施肥的效果评价方法

(1) 配方施肥农户与常规施肥农户的比较：

从测土配方施肥与农民常规施肥的产量、效益比较对测土配方施肥经济效益进行评价，详见附表。

(2) 农户配方施肥前后的比较

从农民执行测土配方施肥前后的产量、效益比较对测土配方施肥经济效益进行评价，详见附表。

(3) 配方施肥准确度的评价

从目标产量与实际产量的吻合度对测土配方施肥技术准确度进行评价，详见附表。

10 测土配方施肥数据汇总与报告撰写

各级测土配方施肥工作承担单位提交本区域年度数据库，包括田间试验数据库、土壤采样数据库、土壤样品测试数据库、测土配方施肥数据库、测土配方施肥效果评价数据库；同时撰写并提交本区域年度工作技术报告。技术总结报告包括以下内容：

- ✓ 种植业概况（来自县统计数据）
- ✓ 测土情况
- ✓ 配方推荐情况
- ✓ 配方校验与示范结果
- ✓ 农民配方施肥反馈结果
- ✓ 配方施肥总体效果
- ✓ 经验与问题

✓ 改进办法

全国农业技术推广服务中心统一提供各类数据库软件，并组织培训。有关表格见附表。

各类附件：

“3414”试验设计与统计分析。

肥料效应鉴定田间试验技术规程（NY/T 497—2002）执行

常规试验和回归试验的统计分析方法详见附件；

附件 1 采样地块基本情况调查表

附件 2 测土配方施肥田间试验结果汇总表

附件 3 配方施肥采样标签格式

附件 4 测土配方施肥通知单

附件 5 测土推荐施肥示范点记载表

附件 6 农户配方施肥田块管理记载反馈表

附件 7 农户施肥调查表

附件 8 农户配方施肥反馈信息统计表

附件 9 土壤与植物样品测试分析

附件 10 主要肥料特性

附件 11 主要作物需肥参数

附件 12 肥料效应田间试验统计方法

附件 1: 采样地块基本情况调查表

编号 (邮编+年份+调查编号 14 位):

农户姓名_____ 家庭人口____人 常年从事农业的人口____人 现有耕地____亩								
地址_____省_____市(县)_____乡(镇)_____村 联系电话_____								
该地块地理坐标: 纬度 N: _____° _____' _____" 经度 E: _____° _____' _____"								
土壤质地 1.砂 2.壤 3.粘 土壤排水性 1.好 2.中 3.差 土壤肥力水平 1.高 2.中 3.低								
土层厚度 1. ≥60 厘米 2.30-60 厘米 3.<30 厘米 土壤障碍因素 1.无 2.易旱 3.易涝 4.盐碱								
地形 1.平原 2.山坡底 3.山坡中 4.山坡顶; 土壤类型: 土类____亚类____土属____土种_____								
前一茬作物_____ 品种_____ 面积____亩 (666.7m ²) 播期或移栽期____年 月 日 种植方式 1. 大田 2. 露地 3. 大棚								
施肥记录	施肥时间	化肥或 有机肥名称	施肥方式				肥料用量 (公斤/亩)	养分含量% N-P ₂ O ₅ -K ₂ O
			撒施	沟施	穴施	浇施		
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
浇水记录	灌水日期	灌水方式					备注	
	____月____日	1.漫灌 2.畦灌 3.喷灌 4.沟灌 5.滴灌						
	____月____日	1.漫灌 2.畦灌 3.喷灌 4.沟灌 5.滴灌						
	____月____日	1.漫灌 2.畦灌 3.喷灌 4.沟灌 5.滴灌						
病虫害发生 1.无 2.轻度(减产 10%) 3.中度(减产 10-30%) 4.重度(减产>30%)								
收获时间____年 月 日 收获方式:1.机械 2.人工 经济单产____公斤/亩								
秸秆去向 1.直接还田 2.田中焚烧 3.堆沤还田 4. 作燃料 5.其它								
前二茬作物_____ 品种_____ 种植面积____亩 播期____年 月 日 种植方式 1. 大田 2. 露地 3. 大棚								
施肥记录	施肥时间	化肥或 有机肥名称	施肥方式				肥料用量 (公斤/亩)	养分含量% N-P ₂ O ₅ -K ₂ O
			撒施	沟施	穴施	浇施		
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
	____月____日							
收获时间____年 月 日 收获方式:1.机械 2.人工 经济单产____公斤/亩								
秸秆去向 1.直接还田 2.田中焚烧 3.堆沤还田 4. 作燃料 5.其它								
调查人	调查单位		调查时间			年 月 日		

附件 2：测土配方施肥田间试验结果汇总表

编号（邮编+年份+试验编号 12 位）：

农户姓名_____ 家庭人口____人 常年从事农业的人口____人 现有耕地____亩 地址_____省_____市(县)_____乡(镇)_____村 联系电话_____									
该地块地理坐标：纬度 N：_____°_____′_____″ 经度 E：_____°_____′_____″ 土壤质地 1.砂 2.壤 3.粘 土壤排水性 1.好 2.中 3.差 土壤肥力水平 1.高 2.中 3.低 土层厚度 1.≥60 厘米 2.30-60 厘米 3.<30 厘米 土壤障碍因素 1.无 2.易旱 3.易涝 4.盐碱 地形 1.平原 2.山坡底 3.山坡中 4.山坡顶 土壤类型：土类_____亚类_____土属_____土种_____									
作物_____ 品种_____ 是否为当地主栽品种 1.主栽品种 2.新品种 3.其它									
土壤 测试 数据	有机质(g/kg)			pH					
	硝态氮(mg/kg)			有效铁(mg/kg)					
	铵态氮(mg/kg)			有效锰(mg/kg)					
	速效磷(mg/kg)			有效铜(mg/kg)					
	速效钾(mg/kg)			有效锌(mg/kg)					
肥料 使用 情况	肥料 分类	肥料 1	肥料 2	第一次追肥		第二次追肥		第三次追肥	
				比例	时间	比例	时间	比例	时间
	氮肥								
	磷肥								
钾肥									
生育 进程	生育期	播期							收获期
	月/日								
试 验 设 计 与 结 果	编 号	代 码	肥料用量（公斤/亩）			经济产量（公斤/亩）			
			N	P2O5	K2O	重复 I	重复 II	重复 III	
	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
	6								
	7								
	8								
	9								
	10								
	11								
	12								
	13								
	14								
	15								
16									
17									
试验人			单位				电话：		

注：试验技术人员除上表外，应保存农事，包括浇水时间、浇水方式、中耕、施肥时间及施

肥方式等；田间观察，包括关键生育期及关键生育期单株干物重、叶面指数、亩穗数；产量构成，如小麦的亩穗数、穗粒数、千粒重等。

附件 3: 配方施肥采样标签格式

统一编码: (和农户调查表编号一致)

邮编

采样时间: 年 月 日 时 分

采样地点: 省 县 乡(镇) 村 地块 农户名

地块在村的(中部、东部、南部、西部、北部、东南、西南、东北、西北)

采样深度: ① 0-20 厘米 ② 0-30 厘米 ③ 其它 _____厘米

经度: _____度____分____秒 纬度: _____度____分____秒

采样人:

联系电话:

附件 4：测土配方施肥通知单

农户姓名：_____ 省_____县（市）_____乡（镇）_____村 编号_____

土壤测试数据	测试项目	测试值	分级指标	评价	备注	
	有机质(g/kg)					
	硝态氮(mg/kg)					
	有效磷(mg/kg)					
	速效钾(mg/kg)					
	有效铁(mg/kg)					
	有效锰(mg/kg)					
	有效铜(mg/kg)					
	有效锌(mg/kg)					
	全氮、pH、B、Mo、					
	铵态氮					
作物			目标产量(公斤/亩)			
	肥料名	用量(公斤/亩)	使用方法			
推荐方案一			注明施肥时间、次数、方式方法等			
推荐方案二						

测土施肥推荐单位：_____省_____县土壤肥料工作站（盖章） 责任人（签字）：_____年
月____日

附件 5 测土推荐施肥示范点记载表

编号 (同农田基本情况调查表):

农户姓名_____ 联系电话_____										
地址_____省_____市(县)_____乡(镇)_____村										
作物_____ 品种_____ 面积_____亩 播期或移栽期_____年 月 日 种植方式 1.大田 2.露地 3.大棚										
推荐 施肥 区 记 录	施肥时间	肥料 名称	价格 (元/50 公斤)	施肥方式				肥料用量 (公斤/亩)	养分含量% N-P ₂ O ₅ -K ₂ O	
				撒施	沟施	穴施	浇施			
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
浇 水 记 录	灌水日期		灌水方式						备注	
	___月___日		1.漫灌 2.畦灌 3.喷灌 4.沟灌 5.滴灌							
	___月___日		1.漫灌 2.畦灌 3.喷灌 4.沟灌 5.滴灌							
	___月___日		1.漫灌 2.畦灌 3.喷灌 4.沟灌 5.滴灌							
病虫害发生 1.无 2.轻度(减产 10%) 3.中度(减产 10-30%) 4.重度(减产>30%)										
收获时间_____年 月 日 收获方式:1.机械 2.人工 经济单产_____公斤/亩										
秸秆去向 1.直接还田 2.田中焚烧 3.堆沤还田 4.作燃料 5.其它										
以下为习惯施肥区记录 播期或移栽期_____年 月 日										
施 肥 记 录	施肥时间	肥料 名称	价格 (元/50 公斤)	施肥方式				肥料用量 (公斤/亩)	养分含量% N: P ₂ O ₅ : K ₂ O	
				撒施	沟施	穴施	浇施			
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
	___月___日									
病虫害发生 1.无 2.轻度(减产 10%) 3.中度(减产 10-30%) 4.重度(减产>30%)										
收获时间_____年 月 日 收获方式:1.机械 2.人工 经济单产_____公斤/亩										
秸秆去向 1.直接还田 2.田中焚烧 3.堆沤还田 4.作燃料 5.其它										
调查人		调查单位		调查时间				年	月	日

注: 习惯施肥区和推荐施肥区, 除施肥外品种、播期及栽培措施基本一致。

附件 6 农户配方施肥田块管理记载反馈表

农户编号：_____ 实施年度：_____ 户主：_____ 调查时间：_____

地块 GPS 定位：_____ 土壤类型：_____ 质地：1 砂 2 壤 3 粘 面积(亩 $667m^2$):

作物名称_____ 品种_____ 总产量(公斤) _____

1 施肥记录表

施肥	肥料品种 (包括有机肥)	养分含量			用量 公斤/亩	施肥方式	日期
		N %	P ₂ O ₅ %	K ₂ O %			
底肥							
追肥							

2 灌水记录表

灌水日期	灌水量 (m ³ /亩)	灌水方式(在使用的灌水方式前打√)	备注
___月___日		<input type="checkbox"/> 漫灌 <input type="checkbox"/> 畦灌 <input type="checkbox"/> 喷灌 <input type="checkbox"/> 沟灌 <input type="checkbox"/> 滴灌	
___月___日		<input type="checkbox"/> 漫灌 <input type="checkbox"/> 畦灌 <input type="checkbox"/> 喷灌 <input type="checkbox"/> 沟灌 <input type="checkbox"/> 滴灌	
___月___日		<input type="checkbox"/> 漫灌 <input type="checkbox"/> 畦灌 <input type="checkbox"/> 喷灌 <input type="checkbox"/> 沟灌 <input type="checkbox"/> 滴灌	
___月___日		<input type="checkbox"/> 漫灌 <input type="checkbox"/> 畦灌 <input type="checkbox"/> 喷灌 <input type="checkbox"/> 沟灌 <input type="checkbox"/> 滴灌	
___月___日		<input type="checkbox"/> 漫灌 <input type="checkbox"/> 畦灌 <input type="checkbox"/> 喷灌 <input type="checkbox"/> 沟灌 <input type="checkbox"/> 滴灌	

3 管理表

播期：___月___日	播种方式：	播量： 公斤/亩
主要病虫害发生期及防治方法和效果		
播前和生长期及收获时应注意的地方		

4 本年度购买肥料情况

种类	产地	数量(公斤)	金额(元)	种类	产地	数量(公斤)	金额(元)

附件7 农户施肥调查表（复印多份，相应选择画“√”）

农户编号：_____ 调查年度：_____ 调查人：_____ 调查时间：____
 地块 GPS 定位：_____ 土壤类型：_____ 质地：1砂 2壤 3粘 面积(亩)：__

项 目		第一季				第二季				第三季				
作物	作物名称													
	作物品种													
	种植方式	1 单作, 2 间作				1 单作, 2 间作				1 单作, 2 间作				
	总产(Kg)													
灌溉	次数	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
	数量(方)													
	方 式	1 漫灌, 2 管灌, 3 畦灌, 4 沟灌, 5 喷灌, 6 滴灌				1 漫灌, 2 管灌, 3 畦灌, 4 沟灌, 5 喷灌, 6 滴灌				1 漫灌, 2 管灌, 3 畦灌, 4 沟灌, 5 喷灌, 6 滴灌				
秸秆利用		1 还田, 2 积肥, 3 饲料, 4 燃料, 5 原料, 6 焚烧, 7 弃置乱堆, 8 其它				1 还田, 2 积肥, 3 饲料, 4 燃料, 5 原料, 6 焚烧, 7 弃置乱堆, 8 其它				1 还田, 2 积肥, 3 饲料, 4 燃料, 5 原料, 6 焚烧, 7 弃置乱堆, 8 其它				
有机 无机 肥料 施用 情况	1	肥料名称												
		养分含量	N , P , K , ()				N , P , K , ()				N , P , K , ()			
		肥料用途	1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥			
		施用方法												
	2	肥料名称												
		养分含量	N , P , K , ()				N , P , K , ()				N , P , K , ()			
		肥料用途	1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥			
		施用方法												
	3	肥料名称												
		养分含量	N , P , K , ()				N , P , K , ()				N , P , K , ()			
		肥料用途	1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥			
		施用方法												
	4	肥料名称												
		养分含量	N , P , K , ()				N , P , K , ()				N , P , K , ()			
		肥料用途	1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥			
		施用方法												
	5	肥料名称												
		养分含量	N , P , K , ()				N , P , K , ()				N , P , K , ()			
		肥料用途	1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥			
		施用方法												
	6	肥料名称												
		养分含量	N , P , K , ()				N , P , K , ()				N , P , K , ()			
		肥料用途	1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥				1. 底肥 2. 追肥			
		施用方法												

附件 8 农户配方施肥反馈信息统计表

_____县_____作物配方施肥与常规施肥情况对比表（_____年）

农户类型	样本数	施氮量(公斤/亩)		施磷量(公斤/亩)		施钾量(公斤/亩)		养分比例	
		平均	标准差	平均	标准差	平均	标准差	氮磷比	氮钾比
配方									
常规									

_____县_____作物配方施肥与常规施肥效果对比表（_____年）

农户类型	样本数	施肥成本(元/亩)		产量(公斤/亩)		效益(元/亩)		配方施肥增加%	
		平均	标准差	平均	标准差	平均	标准差	产量	效益
配方									
常规									

(2) 农户配方施肥前后的比较

_____县_____作物农户配方施肥前后施肥情况对比表（_____年）

配方状况	样本数	施氮量(公斤/亩)		施磷量(公斤/亩)		施钾量(公斤/亩)		养分比例	
		平均	标准差	平均	标准差	平均	标准差	氮磷比	氮钾比
配方前									
配方后									

_____县_____作物配方施肥前后施肥效果对比表（_____年）

配方状况	样本数	施肥成本(元/亩)		产量(公斤/亩)		效益(元/亩)		配方施肥增加%	
		平均	标准差	平均	标准差	平均	标准差	产量	效益
配方前									
配方后									

(3) 配方施肥准确度的评价

_____县_____作物农户配方施肥执行情况对比表（_____年）

配方状况	样本数	施氮量(公斤/亩)	施磷量(公斤/亩)	施钾量(公斤/亩)	养分比例

况		平均	标准差	平均	标准差	平均	标准差	氮磷比	氮钾比
配方推 荐									
实际执 行(与推 荐差值)									

_____县_____作物配方施肥执行效果对比表(____年)

配方状 况	样本数	施肥成本(元/亩)		产量(公斤/亩)		效益(元/亩)		配方施肥增加%	
		平均	标准差	平均	标准差	平均	标准差	产量	效益
配方推 荐									
实际执 行(与推 荐差值)									

附件 8:

土壤与植物测试

土壤与植物测试是测土配方施肥的重要环节,也是制订养分配方的重要依据,因此,土壤与植物测试在测土配方施肥工作中起着关键性作用。近二十年来在土壤测试方法研究,特别是土壤有效养分的测试方法方面取得了较大发展,如采用一种浸提剂同时提取多种营养元素,并与现代仪器分析方法相结合,使土壤测试的速度和效率大大提高。Mehlich 3 (M3) 是一种可同时提取土壤有效磷、钾、钙、镁、钠和微量元素养分的通用浸提剂,适合于酸性、中性土壤,而且在石灰性土壤 (CaCO_3 含量小于 15%) 上也取得了较好的效果,有望成为覆盖我国主要区域土壤类型有效磷钾和微量元素养分的重要方法。近十几年来,我国在土壤、植株氮素营养快速测试技术的研究取得了较大进展,建立了小麦、水稻、玉米等作物的氮素营养诊断方法及其指标体系,为氮肥追肥推荐提供依据。

土壤与植物测试包括五部分。第一部分为推荐方法,主要介绍以 M3 为主的土壤测试方法,包括土壤全氮、土壤无机氮、M3 有效磷钾及微量元素的测定方法。通过实施测土配方施肥,建立我国不同区域的 M3 养分指标体系;第二部分主要介绍以 ASI 法;第三部分主要介绍目前采用的常规方法;第四部分为植物分析;第五部分为土壤、植物快速测试方法。在具体应用时可根据选定的测土配方施肥方法的要求和具体条件选择相应的土壤测试方法。

第一部分 推荐方法

一、M3 土壤有效磷、钾、钙、镁、铁、锰、铜、锌的测定

1 方法原理

M3 浸提剂中的 $0.2\text{mol/L HOAc}-0.25\text{mol/L NH}_4\text{NO}_3$ 形成了 pH 2.5 的强缓冲体系,并可浸提出交换性-K、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn 等阳离子; $0.015\text{mol/L NH}_4\text{F}-0.013\text{mol/L HNO}_3$ 可调控 P 从 Ca、Al、Fe 无机磷源中的解吸; 0.001mol/L EDTA 可浸出螯合态 Cu、Zn、Mn、Fe 等,因此 M3 浸提剂可提取土壤中有效的磷、钾、钙、镁、铁、锰、铜、锌等养分。

2 试剂配制:

2.1 $\text{NH}_4\text{F}-\text{EDTA}$ 贮备液: 称取 NH_4F (分析纯) 138.9g 溶于约 600ml 去离子水中,摇动,再加入 EDTA (分析纯) 73.1g,溶解后用去离子水定容至 1000ml,充分混匀后贮存于塑料瓶中(在冰箱内可长期使用),可供 5000 个样次使用,如工作量不大可按比例减小贮备液数量。

2.2 M3 浸提剂: 用 1000ml 或 2000ml 容量瓶准确量取 2000ml 去离子水, 加入 5000ml 塑料桶中, 称取 NH_4NO_3 (分析纯) 100.0g, 使之溶解, 加入 20.00ml NH_4F -EDTA 贮备液, 再加入冰醋酸 (即 17.4mol/L, 分析纯) 57.5ml 和浓 HNO_3 (即 15.8mol/L, 分析纯) 4.10ml, 用 1000ml 容量瓶加水定容至 5000ml, 充分混合均匀。此液 pH 应为 2.5 ± 0.1 , 贮存于塑料瓶中备用^[1]。

2.3 钼锑抗试剂: 称取酒石酸氧锑钾 ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 分析纯) 0.5g 溶于 100ml 去离子水中, 配制成 0.5% 的溶液。另称取钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 10.0g 溶于 450ml 水中, 慢慢地加入 153ml 浓 H_2SO_4 (分析纯), 边加边搅动。再将 100ml 0.5% 酒石酸氧锑钾溶液加入钼酸铵溶液中, 最后加水至 1000ml, 充分摇匀, 贮存于棕色瓶中, 此为钼锑贮备液。

临用前 (当天), 称取抗坏血酸 (即维生素 C, 分析纯) 1.5g, 溶于 100ml 钼锑贮备液中, 混匀, 此为钼锑抗试剂, 有效期 24 小时, 如保存于冰箱中则有效期较长。上试剂中 H_2SO_4 的浓度为 5.5mol/L ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$), 钼酸铵为 1%, 酒石酸氧锑钾为 0.05%, 抗坏血酸为 1.5%。

2.4 5 mg/L P 标准溶液: 称取 105°C 烘干 2 小时的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 分析纯) 0.2195g, 置于 400ml 去离子水中, 加入浓 H_2SO_4 5ml (防长霉菌, 可使溶液长期保存), 转入 1000ml 容量瓶中, 用水定容。此溶液为 50mg/L P 标准溶液。准确吸取此贮备溶液 25.00ml, 稀释至 250ml, 即为 5mg/L P 标准溶液 (此稀溶液不宜久存)。

2.5 K 标准贮备液 [$c(\text{K})=100\text{mg/L}$]: 准确称取氯化钾 (KCl , 105-110°C 干燥 2 小时, 分析纯) 0.1907g, 溶于去离子水中, 定容至 1000ml, 摇匀后待用。

如果要测定 M3 有效中、微量元素养分含量, 需配制系列试剂。

2.6 Ca 标准贮备液 [$c(\text{Ca})=100\text{mg/L}$]: 准确称取碳酸钙 (CaCO_3 , 110°C 干燥 4 小时, 分析纯) 0.2497g, 溶于 1.0 mol/L HCl 溶液中, 煮沸赶走 CO_2 , 用去离子水洗入 1000ml 容量瓶中, 定容。

2.7 Mg 标准贮备液 [$c(\text{Mg})=100\text{mg/L}$]: 准确称取 0.1000g 金属镁 (光谱纯) 溶于少量 6 mol/L HCl 溶液中, 用去离子水洗入 1000ml 容量瓶中, 定容。

2.8 Fe 标准溶液: 准确称取 0.1000g 铁丝 (光谱纯) 或硫酸亚铁铵 ($(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) 0.7023g, 溶于 20ml 0.6mol/L HCl 溶液种, 必要时加热使之溶解, 转入 1000ml 容量瓶中, 用去离子水定容。此为 100mg/L Fe 贮备标准液。

2.9 Mn 标准溶液: 将 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 150°C 下烘干, 移入高温电炉中于 400°C 灼烧 6 小时后成为无水 MnSO_4 。准确称取无水 MnSO_4 0.2479g, 溶于水中, 加入

1ml 浓硫酸，用去离子水定容至 1000ml，即得 100mg/L Mn 贮备标准液。

2.10 Cu 标准溶液：准确称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （分析纯，未风化的）0.3928g，溶于 1.0mol/L ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 溶液中，并用 1.0mol/L ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 溶液定容至 1000ml，即得 100mg/L Cu 贮备标准液。

2.11 Zn 标准溶液：取少许金属锌粒（分析纯）于表面皿上，用 10% HCl 将其表面的氧化物溶去，再用去离子水将 HCl 洗净，最后用无水乙醇（分析纯）洗 2-3 次，放在干燥器（氯化钙作干燥剂）中干燥 24 小时。准确称取 0.1000g 金属锌，放在 1000ml 容量瓶中，加 50ml 去离子水和 1ml 浓 H_2SO_4 溶解，加水定容，即得 100mg/L Zn 贮备标准液。或准确称取 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （分析纯，未风化的）0.4398g，溶于去离子水中，加几滴 HCl 酸化，定容至 1000ml，即得 100mg/L Zn 贮备标准液。

3 浸提步骤

用量器量取 5.00mL 风干土壤（过 2mm 尼龙筛），同时称量并记录其质量，于 100-200ml 塑料瓶[注 2]中，加入 50ml Mehlich 3 浸提剂，盖严后于往复振荡机（振荡强度为 180 转/分钟）上振荡 5 分钟。然后干过滤，收集滤液^[3]于 50ml 塑料瓶中。整个浸提过程应在恒温条件下进行，温度控制在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ^[4]。

4 浸出液中有效养分的定量：

4.1 M3 有效磷的测定

准确吸取 2.00-10.00ml 土壤浸出液（依肥力水平而异）于 50ml 容量瓶中，加水至约 30ml，加入 5.00ml 钼锑抗试剂显色，定容摇匀^[5]。显色 30 分钟后，在 880nm 处比色。如冬季气温较低时，注意保持显色时温度在 15°C 以上，最好在恒温室内显色，以加快显色速度。测定的同时做空白校正^[6]。

工作曲线：准确吸取 5mg/L P 标准溶液 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml，分别放入 50ml 容量瓶中，加水至约 30ml，加入 5.00ml 钼锑抗试剂显色，定容摇匀。显色 30 分钟后，在 880nm 处比色。

结果计算

土壤有效 P, mg/L = $\frac{c(\text{P}) \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{V_0}$

式中： $c(\text{P})$ ——待测液中 P 浓度 (mg/L)；

显色液体积——50ml；

分取倍数——浸出液体积 / 吸取滤液体积；

V_0 ---土样体积，L。

4.2 M3 速效钾的测定

M3 浸出液^[7]中钾可直接用火焰光度计测定。

工作曲线 准确吸取 100mg/L K 标准贮备液 0、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00ml，分别放入 50ml 容量瓶中，用 Mehlich 3 浸提剂定容，摇匀，即得 0、2.00、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00mg/L K 标准系列溶液。

结果计算

土壤有效 K, mg/L = $c(K) \times V / V_0$

式中： $c(K)$ ---待测液中 K 浓度 (mg/L)；

V ---浸提剂体积，ml；

V_0 ---土样体积，L。

4.3 M3 有效钙、镁的测定

M3 浸出液适当稀释后^[8]可直接用原子吸收分光计 (AAS)^[9]测定。

工作曲线: Ca 标液浓度范围: 0-24mg/L, 用 M3 浸提剂定容; 测定波长: 422.67nm。

Mg 标液浓度范围: 0-6mg/L, 用 M3 浸提剂定容; 测定波长: 285.21nm。

结果计算

土壤有效 Ca 或 Mg, mg/L = $c(\text{Ca 或 Mg}) \times f \times V / V_0$

式中： $c(\text{Ca 或 Mg})$ ---待测液中 Ca 或 Mg 的浓度 (mg/L)；

f ---稀释倍数；

V ---浸提剂体积，ml；

V_0 ---土样体积，L。

4.4 M3 有效微量元素含量的测定

M3 浸出液适当稀释^[11]后可直接用原子吸收分光计 (AAS) 测定。

工作曲线:

Fe: 0-10mg/L, 用 M3 浸提剂定容; 测定波长: 248.3nm。

Mn: 0-5mg/L, 用 M3 浸提剂定容; 测定波长: 279.5nm。

Cu: 0-4mg/L, 用 M3 浸提剂定容; 测定波长: 324.8nm。

Zn: 0-1mg/L, 用 M3 浸提剂定容; 测定波长: 213.8nm。

结果计算

土壤有效微量元素(铁或锰、铜、锌), $\text{mg/L} = c(\text{元素}) \times f \times V/V_0$

式中: $c(\text{元素})$ ——待测液中某一元素的浓度 (mg/L);

f ——稀释倍数;

V ——浸提剂体积, ml ;

V_0 ——土样体积, L 。

5 注释

5.1 为了避免 F^- 以 CaF_2 形态沉淀和磷的再吸附, 应将 Mehlich 3 浸提液的 pH 控制在 2.9 以下。配制 Mehlich 3 浸提剂时应尽量准确, 这样可不必每次都测定 pH 值。因为溶液中的 F 容易对玻璃电极或复合电极造成损坏。

5.2 玻璃器皿不会造成污染, 但橡皮塞尤其是新塞子会严重引起 Zn 的污染, 建议最好使用塑料瓶盛试液。如果同时测定大量与微量元素, 玻、塑器皿最好事先用 0.2% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 8-10% HCl 溶液中浸泡过夜, 洗净后备用, 以防微量元素的污染。

5.3 M3 法的土壤浸出液常带颜色, 有粉红色、淡黄色或橙黄色, 深浅不一, 因土而异。粉红色可能与 Mn 含量高或浸提出的某些有机物质有关, 黄色可能与 Fe 含量高或有机物质有关。溶液颜色可加入活性 C 脱色, 但会对 Zn 造成污染, 故以不加活性 C 为宜。

5.4 注意浸提温度的控制。冬季气温较低时, 可采取一些保温措施。

5.4 比色液中 NH_4^+ 和 EDTA 终浓度高时对 P 比色均有干扰, NH_4^+ 多时生成兰色沉淀, EDTA 多时不显色或生成白色沉淀 (EDTA 酸)。试验表明, 在一般钼锑抗比色法的条件下 NH_4^+ 不得大于 0.01mol/L , EDTA 不得大于 1mmol/L (0.001mol/L)。

5.6 研究发现, 若在工作曲线中分别加入一定量的 M3 浸提剂, 显色后很快会在较高 P 浓度的各点出现沉淀, 从而影响测定结果的准确性。故选用空白校正的方法消除试剂的误差, 即: 根据未知样品吸取浸出液的体积数, 相应地做空白测定, 再从未知样品的结果中扣除掉空白值。

5.7 若浸出液中钾的浓度超过测定范围, 应用 M3 浸提剂稀释后再测定。

5.8 使用 AAS 法测定有效 Ca、Mg 时, 浸出液需要用 M3 浸提剂适当稀释 1-20 倍后方可测定, 可根据具体情况确定稀释倍数。

5.9 如果条件具备, 可直接用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 进行测定, 而不需要稀释; 而且在同一浸出液中可同时测定 P、K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu、Zn、B 等多种元素。

5.10 应特别注意浸提过程的标准化。同时应进行空白测定。

5.11 使用 AAS 法测定有效微量元素 Fe、Mn、Cu、Zn 时, 浸出液需要用 M3 浸提剂适当稀释后方可测定。一般测 Fe 时, 可能稀释 1-10 倍; 测 Mn 时, 可能稀释

2-10 倍；测 Cu、Zn 时一般不需要稀释。可根据具体情况确定稀释倍数。

二、土壤全氮的测定

1 适用范围

本方法适用于各类土壤全氮含量的测定。

2 测定原理

样品在加速剂的参与下，用浓硫酸消煮时，各种含氮有机化合物，经过复杂的高温分解反应，转化为铵态氮。碱化后蒸馏出来的氨用硼酸吸收，以酸标准溶液滴定，求出土壤全氮含量（不包括全部硝态氮）。

包括硝态和亚硝态氮的全氮测定，在样品消煮前，需先用高锰酸钾将样品中的亚硝态氮氧化为硝态氮后，再用还原铁粉使全部硝态氮还原，转化成铵态氮。

3 主要仪器设备

- 3.1 土壤样品粉碎机；
- 3.2 玛瑙研钵；
- 3.3 土壤筛：孔径 1.0mm、0.25mm；
- 3.4 分析天平：感量为 0.0001g；
- 3.5 硬质开氏烧瓶：容积 50ml、100ml；
- 3.6 半微量定氮蒸馏装置；
- 3.7 半微量测定管：容积 10ml、25ml；
- 3.8 锥形瓶：容积 150ml；
- 3.9 电炉：300W 变温电炉。

4 试剂

- 4.1 硫酸（GB625—77）：化学纯；
- 4.2 硫酸（GB 625—77）或盐酸（GB622—77）：分析纯，0.005mol/L 硫酸或 0.01mol/L 盐酸标准溶液；
- 4.3 氢氧化钠（GB629—81）：工业用或化学纯，10 mol/L 氢氧化钠溶液；
- 4.4 硼酸—指示剂混合液；
 - 4.4.1 硼酸（GB628—78）：分析纯，2%溶液（W / V）；
 - 4.4.2 混合指示剂：0.5g 溴甲酚绿（HG3—1220—79）和 0.1g 甲基红（HG3—958—76）于玛瑙研钵中，加入少量 95%乙醇，研磨至指示剂全部溶解后，加 95%乙醇至 100ml。使用前，每升硼酸溶液中加 20ml 混合指示剂，并用稀碱调节至红紫色（pH 值约 4.5）。此液放置时间不宜过长，如在使用过程中 pH 值有变化，需随时用稀酸或稀碱调节之。
- 4.5 加速剂：100g 硫酸钾（HG3—920—76，化学纯），10g 五水合硫酸铜（GB665—78，化学纯），1g 硒粉（HG3—926—76）于研钵中研细，必须充分混合均匀。
- 4.6 高锰酸钾溶液：25g 高锰酸钾（GB643—77）溶于 500ml。无离子水，贮于棕色瓶中；
- 4.7 1:1 硫酸溶液；
- 4.8 还原铁粉：磨细通过孔径 0.15mm 筛；
- 4.9 辛醇：化学纯。

5 土壤样品的制备

将通过孔径 2mm 筛的土样，在牛皮纸上铺成薄层，划分成多个小方格。用小勺于每个方格中，取等量的土样（总量不得少于 20g）于玛瑙研钵中研磨，使之全部通过 0.25mm 筛，混合均匀后备用。

6 分析步骤

6.1 称样

称取通过 0.25mm 孔径筛的风干土样 1.0g(精确到 0.0001g, 含氮约 1mg), 同时测定土样水分含量。

6.2 土样消煮

6.2.1 不包括硝态和亚硝态氮的消煮: 将土样送入干燥的开氏瓶底部, 加少量无离子水(约 0.5~1ml) 湿润土样后, 加入 2g 加速剂和 5mL 浓硫酸, 摇匀。将开氏瓶倾斜置于 300W 变温电炉上, 用小火加热, 待瓶内反应缓和时(约 10~15min), 加强火力使消煮的土液保持微沸, 加热的部位不超过瓶中的液面, 以防瓶壁温度过高而使铵盐受热分解, 导致氮素损失。消煮的温度以硫酸蒸气在瓶颈上部 1/3 处冷凝流回为宜。待消煮液和土粒全部变为灰白稍带绿色后, 再继续消煮 1h, 冷却, 待蒸馏。在消煮土样的同时, 做两份空白测定, 除不加土样, 其他操作皆与测定土样时相同。

6.2.2 包括硝态和亚硝态氮的消煮: 将土样送入干燥的 50ml 开氏瓶底部, 加 1ml 高锰酸钾溶液, 摇动开氏瓶, 缓缓加入 2ml 1:1 硫酸, 不断转动开氏瓶, 然后放置 5min, 再加入 1 滴辛醇。通过长颈漏斗将 0.5g ($\pm 0.01g$) 还原铁粉送入开氏瓶底部, 瓶口盖上小漏斗, 转动开氏瓶, 使铁粉与酸接触, 待剧烈反应停止时(约 5min), 将开氏瓶置于电炉上缓缓加热 45min (瓶内土液应保持微沸, 以不引起大量水分丢失为宜)。停火, 待开氏瓶冷却后, 通过长颈漏斗加 2g 加速剂和 5ml 浓硫酸, 摇匀。按 6.2.1 的步骤, 消煮至土液全部变为黄绿色, 再继续消煮 1h, 冷却, 待蒸馏。在消煮土样的同时, 做两份空白测定。

6.3 氨的蒸馏

6.3.1 蒸馏前先检查蒸馏装置是否漏气, 并通过水的馏出液将管道洗净。

6.3.2 待消煮液冷却后, 用少量无离子水将消煮液定量地全部转入蒸馏器内, 并用水洗涤开氏瓶 4~5 次(总用水量不超过 30~35mL)。

于 150ml 锥形瓶中, 加入 5ml 2% 硼酸-指示剂混合液, 放在冷凝管末端, 管口置于硼酸液面以下, 以免吸收不完全。然后向蒸馏室内缓缓加入 20ml 10mol/L 氢氧化钠溶液, 通入蒸汽蒸馏, 待馏出液体积约 50ml 时, 蒸馏完毕。用少量已调节至 pH4.5 的水洗涤冷凝管的末端。

6.3.3 用 0.005mol/L 硫酸(或 0.01mol/L 盐酸) 标准溶液滴定馏出液由蓝绿色至刚变为红紫色。记录所用酸标准溶液的体积。空白测定所用酸标准溶液的体积, 一般不得超过 0.40ml。

7 结果计算

$$\text{土壤全氮}(\%) = (V - V_0) \times c \times 0.014 \times 0.014 / m$$

式中:

V ——滴定试液时所用酸标准溶液的体积, ml;

V_0 ——滴定空白时所用酸标准溶液的体积, ml;

c ——酸标准溶液的浓度, mol/L;

0.014——氮原子的毫摩尔质量;

m ——风干土样质量, g。

平行测定结果, 用算术平均值表示, 保留小数点后三位。

8 精密度

平行测定结果的相差:

土壤全氮含量(%)	允许绝对相差(%)
>0.1	≤0.005
0.1~0.06	≤0.004
<0.6	≤0.003

9 注释

9.1 试样的粒径, 这里采用 0.25mm 孔径筛, 但如果含氮量高, 称量<0.5g 时, 则应通过 0.149mm 孔径筛。

9.2 一般土壤中硝态氮含量不超过全氮量的 1%, 故可忽略不计。如硝态氮含量高, 则要用高锰酸钾和铁粉预处理, 硝态氮的回收率在 90%以上。

9.3 消煮的温度应控制在 360~400°C 范围内, 超过 400°C, 能引起硫酸铵的热分解而导致氮素损失。

三、土壤硝态氮含量的测定--紫外分光光度法

1 适用范围

本方法适用于各类土壤硝态氮含量的测定。

2 方法原理

土壤浸出液中的 NO_3^- , 在紫外分光光度计波长为 210nm 处, 有较高的吸光度, 而浸出液中的其它物质, 除 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_2^- 、 Fe_3^+ 和有机质等外, 吸光度均很小。将浸出液加酸中和酸化, 即可消除 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的干扰。 NO_2^- 一般含量极少, 也较易消除^[1]。因此, 用校正因数法消除有机质的干扰后, 即可用紫外分光光度法直接测定 NO_3^- 的含量。

待测液酸化后, 分别在 210nm 和 275nm 处测读吸光度。 A_{210} 是 NO_3^- 和以有机质为主的杂质的吸光度; A_{275} 只是有机质的吸光度, 因为 NO_3^- 在 275nm 处已无吸收。但有机质在 275nm 处的吸光度比在 210nm 处的吸光度要小 R 倍, 故将 A_{275} 校正为有机质在 210nm 处应有的吸光度后, 从 A_{210} 中减去, 即得 NO_3^- 在 210nm 处的吸光度 (ΔA)。

3 主要仪器设备

3.1 紫外-可见分光光度计;

3.2 往复式振荡机;

3.3 塑料瓶: 200ml。

3.4 分析天平: 感量为 0.01g;

3.5 锥形瓶: 容积 50ml, 150ml。

4 试剂

4.1 10%(V/V) H_2SO_4 溶液: 1+9 H_2SO_4 (分析纯);

4.2 NO_3^- 标准贮备液 [$c(\text{N})=100\text{mg/L}$]: 0.7221g 干燥的 KNO_3 (分析纯) 溶于水, 定容 1L, 存放于冰箱中;

4.3 NO_3^- -N 标准工作溶液 [$c(\text{N})=10\text{mg/L}$] 用水将 100mg/L N 标准液稀释 10 倍。

5 操作步骤

称取新鲜土样 20.0g, 放入 250ml 三角瓶中, 加入 100ml 饱和 CaSO_4 溶液 (V), 用橡皮塞紧, 振荡 30min, 过滤。可用饱和 CaSO_4 溶液制备待测液。如需同时测定土壤 NH_4^+ -N, 可选用 2 mol/L KCl 或 1 mol/L NaCl 溶液制备待测液。约测, 用浸提液稀释后, 吸取 25.00ml 待测液放在 50ml 三角瓶中, 加 1.00ml 10%

H₂SO₄ 溶液，摇匀。用滴管将此液装入 1cm 光径的石英比色槽中，分别在 210nm 和 275nm 两处测读吸光度为 A₂₁₀ 和 A₂₇₅ 以酸化的浸提剂为参比溶液，调节仪器的零点。大批样品测定时，可先测完各液（包括浸出液和标准系列溶液）的 A₂₁₀ 值，再测 A₂₇₅ 值，以减免逐次改变波长所产生的仪器误差。NO₃⁻ 的吸光度 (ΔA) 可由下式求得， $\Delta A = A_{210} - A_{275} \times R$ ，式中 R 为校正因数，是土壤浸出液中杂质（主要是有机质）在 210nm 和 275nm 处的吸光度的比值即 $R = A_{210}/A_{275}$ 。根据 15 个北京和河北石灰性土壤的平均 R 值为 3.6，不同土类的 R 值略有差异。

6 结果计算

土壤 NO₃⁻-N, mg/kg = $c(N) \times (V/m) \times f$

式中 $c(N)$ —从校准曲线或回归方程求得测定液中 NO₃-N 的浓度，mg/L；

V—浸提剂体积，ml；

m—烘干土样质量，g（称样扣除水分）；

f—浸出液稀释倍数，若不稀释则 f=1。

7 注释

7.1 一般土壤中 NO₂⁻ 含量很低，实际上不干扰 NO₃⁻ 的测定。如果含量高时，可用氨基磺酸消除 (HNO₂ + NH₂SO₃H = N₂ + H₂SO₄ + H₂O)，它在 210nm 处无吸收，不干扰 NO₃⁻ 测定；

7.2 2mol/L KCl 溶液本身 210nm 处吸光度较高，因此同时测定土壤 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 时，选用吸光度较小的 1mol/L NaCl 溶液为浸提剂；

7.3 浸出液的盐浓度较高，操作时应尽量避免溶液溢出槽外，污染槽的外壁，影响其透光性。最好用滴管吸取注入槽中；

7.4 如果吸光度很高 (A>1 时)，可从比色槽中吸出一半待测液，再加一半水稀释，重新测读吸光度，如此稀释直至吸光度小于 0.8 止。按约测的稀释倍数，用水将浸出液准确稀释。若用校正因数法消除有机质干扰时，应用 1mol/L NaCl 溶液稀释，以消除 NaCl 浓度不同引起吸光度的变化

四、土壤水分的测定

1 适用范围

本方法适用于除石膏性土壤和有机土（含有机质 20% 以上的土壤）以外的各类土壤的水分含量测定。

2 测定原理

土壤样品在恒温干燥箱中以 105±2℃ 烘至恒重，由土壤质量变化计算土壤含水量。

3 主要仪器设备

3.1 土钻；

3.2 土壤筛：孔径 1mm；

3.3 铝盒：小型的直径约 40mm，高约 20mm；
大型的直径约 55mm，高约 28mm；

3.4 分析天平：感量为 0.001g 和 0.01g；

3.5 小型电热恒温烘箱；

3.6 干燥器：内盛变色硅胶或无水氯化钙。

4 试样的选取和制备

4.1 风干土样：选取有代表性的风干土壤样品，压碎，通过 2mm 筛，混合均匀后备用。

4.2 新鲜土样：在田间用土钻取有代表性的新鲜土样，刮去土钻中的上部浮土，将土钻中部所需深度处的土壤约 20g，捏碎后迅速装入已知准确质量的大型铝盒内，盖紧，装入木箱或其他容器，带回室内，将铝盒外表擦拭干净，立即称重，尽早测定水分。

5 分析步骤

5.1 风干土样水分的测定

取小型铝盒在 105℃ 恒温箱中烘烤约 2h，移入干燥器内冷却至室温，称重，准确至 0.001g。用角勺将风干土样拌匀，舀取约 5g，均匀地平铺在铝盒中，盖好，称重，准确至 0.001g。将铝盒盖揭开，放在盒底下，置于已预热至 105±2℃ 的烘箱中烘烤 6h。取出，盖好，移入干燥器内冷却至室温（约需 20min），立即称重。每一样品应做两份平行测定。

5.2 新鲜土样水分的测定

将盛有新鲜土样的大型铝盒在分析天平上称重，准确至 0.01g。揭开盒盖，放在盒底下，置于已预热至 105±2℃ 的烘箱中烘烤 12h。取出，盖好，在干燥器中冷却至室温（约需 30min），立即称重。每一样品应做三份平行测定。

6 结果计算

6.1 计算公式

$$\text{水分（分析基，\%）} = (m_1 - m_2) \times 100 / (m_1 - m_0)$$

$$\text{水分（干基，\%）} = (m_1 - m_2) \times 100 / (m_2 - m_0)$$

式中： m_0 ——烘干空铝盒质量，g；

m_1 ——烘干前铝盒及土样质量，g；

m_2 ——烘干后铝盒及土样质量，g。

6.2 平行测定的结果用算术平均值表示，保留小数后一位。

7 精密度

平行测定结果的相差，水分小于 5% 的风干土样不得超过 0.2%，水分为 5~25% 的潮湿土样不得超过 0.3%，水分大于 15% 的大粒（粒径约 10mm）粘重潮湿土样不得超过 0.7%（相当于相对差不大于 5%）。

五、土壤酸碱度的测定 电位法

1 适用范围

本方法适用于各类土壤 pH 的测定。

2 测定原理

采用电位法测定土壤 pH 是将 pH 玻璃电极和甘汞电极（或复合电极）插入土壤悬液或浸出液中，测定其电动势值，再换算成 pH 值。在酸度计上测定，经过标准溶液定值后则可直接读取 pH 值。水土比例对 pH 值影响较大，尤其对于石灰性土壤稀释效应的影响更为显著，以采取小水土比为宜，本法规定土壤 pH 为 1:1 的水土比例。同时，酸性土壤除测定水浸土壤 pH 值外，还应测定盐浸 pH 值，即以 1mol/L 氯化钾溶液浸取土壤 H^+ 后用电位法测定。

3 主要仪器设备

3.1 酸度计；

3.2 pH 玻璃电极；

3.3 饱和甘汞电极；

(或复合电极)

3.4 搅拌器。

4 试剂

4.1 1mol/L 氯化钾溶液：称取 74.6g 氯化钾（化学纯）溶于 800ml 水中，用稀氢氧化钾和稀盐酸调节溶液 pH 为 5.5~6.0，稀释至 1L；

4.2 pH4.01(25℃)标准缓冲溶液：称取经 110~120℃烘干 2~3h 的邻苯二甲酸氢钾 10.21g 溶于水，移入 1L 容量瓶中，用水定容，贮于聚乙烯瓶；

4.3 pH6.87(25℃)标准缓冲溶液：称取经 110—130℃烘干 2~3h 的磷酸氢二钠 3.533g 和磷酸二氢钾 3.388g 溶于水，移入 1L 容量瓶中，用水定容，贮于聚乙烯瓶；

4.4 pH9.18(25℃)标准缓冲溶液：称取经平衡处理的硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 3.800g 溶于无 CO_2 的水中，移入 1L 容量瓶中，用水定容，贮于聚乙烯瓶；

硼砂的平衡处理：将硼砂放在盛有蔗糖和食盐饱和水溶液的干燥器内平衡两昼夜。

5 分析步骤

5.1 仪器校准

各种 pH 计和电位计的使用方法不尽一致，电极的处理和仪器的使用按仪器说明书进行。将待测液与标准缓冲溶液调到同一温度，并将温度补偿器调到该温度值。用标准缓冲溶液校正仪器时，先将电极插入与所测试样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准缓冲溶液，启动读数开关，调节定位器使读数刚好为标准液的 pH 值，反复几次至读数稳定。取出电极洗净，用滤纸条吸干水分，再插入第二个标准缓冲溶液中，两标准液之间允许偏差 0.1 pH 单位，如超过则应检查仪器电极或标准液是否有问题。仪器校准无误后，方可用于测定样品。

5.2 土壤水浸液 pH 的测定

称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 20g（精确至 0.1g）于 50ml 高型烧杯中，加去除 CO_2 的水 20ml，以搅拌器搅拌 1min，使土粒充分分散，放置 30min 后进行测定。将电极插入待测液中（注意玻璃电极球泡下部位于土液界面处，甘汞电极插入上部清液），轻轻摇动烧杯以除去电极上的水膜，促使其快速平衡，静置片刻，按下读数开关，待读数稳定时记下 pH 值。放开读数开关，取出电极，以水洗将，用滤纸条吸干水分后即可进行第二个样品的测定。每测 5—6 个样品后需用标准液检查定位。

5.3 土壤的氯化钾盐浸提液 pH 的测定

当土壤水浸 pH 值 < 7 时，应测定土壤盐浸提液 pH 值。测定方法除将 1mol/L 氯化钾溶液代替无 CO_2 水以外，液土比为 1:1，其它测定步骤与水浸 pH 测定相同。

6 结果计算

用酸度计测定 pH 时，可直接读取 pH 值，不需计算。

7 精密度

平行测定结果允许绝对相差：中性、酸性土壤 $\leq 0.1\text{pH}$ 单位，碱性土壤 $\leq 0.2\text{pH}$ 单位。

8 注释

8.1 长时间存放不用的玻璃电极需要在水中浸泡 24h，使之活化后才能进行正常反应，暂时不用的可浸泡在水中，长期不用时，应干燥保存。玻璃电极表面受到污染时，需进行处理。甘汞电极腔内要充满饱和氯化钾溶液，在室温下应有少许氯化钾结晶存在，但氯化钾结晶不宜过多，以防堵塞电极与被测溶液的通路。玻璃电极的内电极与球泡之间、甘汞电极内电极和陶瓷芯之间不得有气泡。

8.2 电极在悬液中所处的位置对测定结果有所影响，要求将甘汞电极插入上部清液中，尽量避免与泥浆接触，以减少甘汞电极液接电位的影响。

8.3 pH 读数时摇动烧杯会使读数偏低，应在摇动后稍加静止再读数。

8.4 操作过程中避免酸碱蒸汽侵入。

8.5 标准缓冲溶液在室温下一般可保存 1—2 个月，在 4℃ 冰箱中可延长保存期限。用过的标准液不要倒回原液中混存，发现浑浊、沉淀，就不能再使用。

8.6 温度影响电极电位和水的电离平衡，温度补偿器、标准缓冲液、待测温度要一致。标准溶液 pH 值随温度稍有变化，校准仪器时可参照表 1。

表 1 pH 缓冲溶液在不同温度下的变化

℃	pH 值		
	标准液 4.01	标准液 6.87	标准液 9.18
0	4.003	6.984	9.464
5	3.999	6.951	9.395
10	3.998	6.923	9.332
15	3.999	6.900	9.276
20	4.002	6.881	9.225
25	4.008	6.865	9.180
30	4.015	6.853	9.139
35	4.024	6.844	9.102
38	4.030	6.840	9.081
40	4.035	6.838	9.068
45	4.047	6.834	9.038

8.7 测定批量样品时，最好按土壤类型等将 pH 值相差大的样品分开测定，可避免因电极响应迟钝而造成的测定误差。

8.8 如测定密度小的样品，可适当改变水土比，但必须注明。

第二部分 ASI 土壤养分测定方法

一、ASI 土壤有机质的测定

1 测定原理

土壤有机质有 90%以上是腐殖质组成的，土壤的腐殖质中的胡敏酸和富啡酸均溶于碱，且呈棕褐色，当用碱提取土壤中的腐殖质时，在一定的浓度范围内，腐殖质的量与其颜色呈正比，即提取液的颜色越深，土壤有机质的含量越高。在一定的波长条件下，进行比色，可测定土壤有机质的含量。

2 试剂配制

2.1 浸提剂的配制

称取 160g NaOH、74.4g EDTA 二钠，放入 1000mL 烧杯中，加水溶解，倒入已加水 5 L 的 25 L 塑料桶中，再加入 400 ml 甲醇，最后加水至 20 L，摇匀。最后各成份的浓度为 0.2mol/L NaOH-0.01 mol/L EDTA-2%甲醇

2.1 Superfloc127 溶液

将已溶解的 0.5g Superfloc127，加水定容至 10 L。

3 操作步骤

取 1 ml 土样，放入样品杯中，用浸提剂加液器加入 25 ml 浸提剂，在搅拌器上 10min，然后再加入 25 ml Superfloc127 溶液，摇匀后放置 20min。再用专用稀释加器取 2 ml 上清液，加 10 ml 水，用 1cm 光径的比色杯，在 420 nm 波长处读其吸光度。

4 结果计算

在 ASI 方法中，可用以下公式计算土壤有机质含量：

$$OM(\%) = 7.296A$$

式中:OM 是土壤有机质含量，单位为%；A 为吸光度。

5 注释

在必要时，可自己进行土壤有机质标准曲线的标定，其方法是，称取在 105℃下烘干 4h 的纯腐殖酸 0.5g（如果纯度不是 100%时，换算成 0.5g 纯腐殖酸所需的重量），放入 500ml 容量瓶中，加入浸提剂 250ml，再用 Superfloc 127 溶液定容至 500ml，该溶液相当于 5%的土壤有机质含量。然后用移液管分别吸取该溶液 10ml、8ml、6ml、4ml、2ml 和 0ml 于不同的土样杯中，再各分别吸取 0ml、1ml、2ml、3ml、4ml 和 5ml 浸提液和 Superfloc 127 溶液于上述土样杯中，此时土样杯中的有机质含量分别相当于 5%、4%、3%、2%、1%和 0%。然后，用专用稀释加器取上述标准系列 2 ml，加 10 ml 水，用 1cm 光径的比色杯，在 420 nm 波长处比色，分别读其吸光度。再用过原点线性方程拟合有机质含量与吸光度的关系。

二、ASI 土壤有效磷、钾、钙、镁、铁、锰、铜、锌、硼的测定

1 浸提原理

在土壤系统研究法(ASI 法)中, 使用其专用设备不仅可以提高分析的效率, 还实现了土壤养分的测定的系列化操作。该方法可测定土壤中的速效 P、K、Ca、Mg、S、B、Cu、Fe、Mn、Zn 等元素。

其主要成份为 NaHCO_3 、EDTA、 NH_4F 和 Superfloc127。其中的 HCO_3^- 离子, 是石灰性土壤中有效 Ca-P 的理想提取剂, 也能提取部分 Fe-P 和 Al-P; EDTA 对 Fe、Al、Ca 均具有螯合力; F 离子, 是 Al-P 的强力提取剂, 其次是 Fe-P, 再次才是 Ca-P。 NH_4^+ 可有效提取土壤中的 K^+ 。在浸提剂中的 Superfloc127 可有效阻止可见 ASI 浸提剂对不同形态的 P 皆具有提取作用, 可作为一种通用浸提剂。EDTA 作为螯合剂可把 Cu、Zn、Mn、Fe 浸提出来, 然后用 AA 测定。该方法与我国土壤测定的常规化学方法^[7]呈显著相关^[8]。

2 浸提剂

称取 210g NaHCO_3 、37.2g EDTA 二钠、3.7g NH_4F , 加水溶解, 再加入 0.5g 已溶解的 Superfloc 127, 最后, 加水定容至 10 L, 摇匀。浸提剂中各成份的最终含量为: 0.25 mol/L NaHCO_3 -0.01 mol/L EDTA-0.01 mol/L NH_4F 。

3 有效养分的浸提

取 2.5ml 土样, 用浸提剂加液器加入 25ml ASI 浸提剂, 在搅拌器上搅拌 10min 后, 用定量滤纸过滤。注意搅拌速度不要过高, 以每分钟 300~315 转为宜, 否则使 Superfloc127 的链断裂, 降低其效果。

4 土壤有效养分的定量

4.1 ASI-磷的测定

(1) 试剂配制

磷溶液 “A”

①称 0.45g 三氧化二锑于 1000ml 烧杯中, 加 5ml 浓 HCl 将其溶解, 再加 300~400ml 水 (溶液呈乳状), 然后将烧杯浸于冷水中, 边搅拌, 边小心加入 145ml 浓 H_2SO_4 。

②将 7.5g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于 300ml 水中。

③上述两种溶液冷却至室温后, 混合, 定容至 1000ml (在冰箱中可保存 10 周)。

磷溶液 “B”

将 7g 无磷明胶溶解于 500ml 热水中, (如明胶含磷, 冷却后使其通过阴离子

交换树脂，再用 2000ml 无离子水把明胶洗净即可)，稀释至 10 l，加入 10ml 0.01 mol/L AgNO₃，以防止微生物生长。

磷显色液 “C”

测定的当天，将 150ml 磷溶液 “A” 加到 1000ml 磷溶液 “B” 中，并加入 1g 抗坏血酸，溶解后便可使用。

磷标准溶液

①1000 mg /L 磷 (P) 标准储备液：称取 4.07gCaH₄(PO₄)₂·H₂O，溶解在 500ml 水中，加入 5ml 浓 HCl，定容 1000ml。

②用移液管分别吸取 1000mg/l 的磷标准液 0ml、0.25ml、0.5ml、1.0ml 和 2.0ml 放入 100ml 容量瓶中，用 ASI 浸提剂定容至刻度。即为含磷为 0.0、2.5、5.0、10.0、20.0mg/L 的标准系列。

(2) 操作步骤

用加液稀释器取 1ml 滤液，加 9ml 水和 10ml 磷显色液 “C” 于样品杯中，混匀，半小时后用分光光度计（波长 680nm）测定磷含量。同时做标准曲线。

测磷前，也可用原子吸收分光光度计测定显色液中 K 含量。

(3) 结果计算

$$P(\text{mg} / \text{L}) = \frac{A \times K \times 25}{V}$$

式中：P 为土壤有效磷含量，单位为 mg/L。

A 为吸光度。

K 为标准系列中拟合的转换系数，当不过原点中，应加上截距。

25 为浸提剂的体积 (ml)。

V 为土壤样品的体积 (ml)。

4.2 ASI-钾的测定

(1) 方法原理

溶液中钾离子的测定一般采用发射光谱法进行，其基本原理是：用压缩空气使溶液喷成雾状，与乙炔或其它气体混合燃烧，溶液中的钾离子可发射特定波长的光，光强度的大小与其含量成正比，用单色器分离后，由光电转换器将光能转化为电流，再由检流计检出光电流的强度，然后通过标准曲线相比较，计算出溶液中钾离子的含量。

通过这个原理，溶液中钾离子的测定可在原子吸收分光光度计上进行，也可以用火焰光度计测定。这里主要介绍原子吸收分光光度计测定溶液中钾的方法，

(2) 试剂配制

由于采用发射光谱分析，除标准系列外，基本不需要其它试剂，这里主要绍

钾标准系列的配制方法。

①1000 mg /L 钾标准储备液:称取经 110°C 烘干 2h 的 KCl 1.9068g 于 1000ml 容量瓶中,溶解后用纯水定容至 1000ml。

②标准系列的配制:用移液管分别吸取 1000mg/L 的钾标准液 0ml、0.5ml、1.0ml、2.0ml 和 4.0ml 放入 100ml 容量瓶中,用 ASI 浸提剂定容至刻度。即为含钾为 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0mg/L 的标准系列。

具体操作时,可将磷和钾配制成混合标准系列,与土壤磷的测定同时进行。

(3) 操作步骤

在钾的测定中,往往和磷的测定同时进行,即用加液稀释器取 1ml 滤液,加 9ml 水和 10ml 磷显色液“C”于样品杯中,混匀,即可在原子吸收分光光度计上测定钾含量。同时做标准曲线。

在钾的测定中,火焰采用空气—乙炔焰,波长为 766.5nm,狭缝宽 0.7nm,其线性范围为 2.0mg/L。

测定完钾后,溶液可再用分光光度计测定溶液中的磷含量。

(4) 结果计算

$$K(\text{mg/L}) = \frac{C \times 25}{V}$$

式中: K 为土壤速效钾含量,单位为 mg/L。

C 为待测液中 K 的浓度,可从原子吸收分光光度计直接读出。

25 为浸提剂的体积 (ml)。

V 为土壤样品的体积 (ml)。

4.3 ASI-铜、铁、锰、锌的测定

(1) 方法原理

溶液中铜、铁、锰、锌离子的测定一般采用吸收光谱法进行,其基本原理是:用压缩空气使溶液喷成雾状,与乙炔或其他气体混合燃烧,溶液中的铜、铁、锰、锌等离子可形成原子蒸汽,当光源辐射出具有待测元素特征谱线的光通过原子蒸汽时,原子蒸汽中的待测元素则会吸收这种具有特征谱线的光,由辐射特征谱线光的减弱程度来测定试样中的元素含量。所以,测定的元素不同,所用的辐射特征谱线的光源也不同。光强度的减弱程度与其含量成正比,再用单色器分离后,由光电转换器将光能转化为电流,再由检流计检出光电流的强度,然后通过与标准曲线相比较,计算出溶液中各离子的含量。

(2) 试剂配制

同测定钾一样,在原子吸收分光光度计上测定土壤中的铜、铁、锰、锌离子时,仅需配制其标准溶液和标准系列即可。这些元素的标准溶液也可从市场上购

到，也可自行配制。

① 铜 (Cu)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、锌 (Zn) 标准储备液：用盐酸溶解纯金属元素，配制 1000 mg/L 的标准储备液。或购买 1000 mg/L 的铜 (Cu)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、锌 (Zn) 标准溶液。用移液管分别吸取铜标准液 10ml、铁标准液 50ml、锰标准液 20ml 和锌标准液 10ml 于 100ml 容量瓶中，用无离子水稀释至刻度，即为含铜 (Cu)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、锌 (Zn) 的浓度分别为 100 mg/L、500 mg/L、200 mg/L、100 mg/L 的混合标准储备液。

② 标准系列的配制：用移液管分别吸取上述混合标准液 0、0.5、1.0、2.0ml 于 100ml 容量瓶中，ASI 浸提剂定容至刻度。其中各元素的含量示于表 6-1。

表 铜、铁、锰、锌工作曲线浓度系列

系列	Cu(mg/L)	Fe(mg/L)	Mn(mg/L)	Zn(mg/L)
[1]	0.0	0.0	0.0	0.0
[2]	0.5	2.5	1.0	0.5
[3]	1.0	5.0	2.0	1.0
[4]	2.0	10.0	4.0	2.0

(3) 操作步骤

用原滤液在原子吸收分光光度计上分别测定铜、铁、锰、锌离子含量即可，同时作标准曲线。所有元素均采用空气—乙炔火焰，在铜测定中，波长为 324.8nm，狭缝宽 0.7nm，其线性范围为 4.0mg/L；在铁测定中，波长为 248.3nm，狭缝宽 0.2nm，其线性范围为 5.0mg/L；在锰测定中，波长为 279.5nm，狭缝宽 0.2nm，其线性范围为 2.5mg/L；在锌的测定中，波长为 313.9nm，狭缝宽 0.7nm，其线性范围为 1.0mg/L；

(4) 结果计算

$$M(\text{mg/L}) = \frac{C \times 25}{V}$$

式中： M 为土壤有效铜、铁、锰、锌含量，单位为 mg/L。

C 为待测液中有效铜、铁、锰、锌的浓度，可从原子吸收分光光度计直接读出。

25 为浸提剂的体积 (ml)。

V 为土壤样品的体积 (ml)。

三、ASI 土壤交换性酸、铵态氮、有效钙和镁的测定

土壤胶体上吸附的 H^+ 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子在 K^+ 的代换作用下，可进入到溶液中。然后，分别采用碱滴定、比色和吸收光谱分析等手段测定其含量，由于这些离子采用一种浸提剂即能满足要求，所以，将它们放在一起介绍。

1 土壤交换性酸的测定

(1) 浸提剂

称取 745g KCl 溶解在约 5000ml 的纯水中，并加 0.25g 预先溶解的 Superfloc 127，再加纯水至 10 L，摇匀。最终 KCl 的浓度为 1 mol/L 。

(2) 试剂配制

0.01 mol/L 的标准碱溶液 称取 0.40g NaOH 用无离子水溶解定容至 1000ml。然后用苯二甲酸氢钾标定。

标准碱溶液的标定方法为：在分析天平上称取经 105℃ 烘干过的苯二甲酸氢钾（分析纯）2.0422g，溶于水中，最后定容到 1000ml，即为 0.0100mol/l 的苯二甲酸氢钾标准溶液。吸取该溶液 10ml 3 份于 100ml 三角瓶中，用待标定的氢氧化钠溶液滴定，以酚酞作指示剂，由无色至微红色，保持半分钟不褪色即为终点，然后计算出氢氧化钠溶液的准确浓度。

或者，直接称取经 105℃ 烘干过的苯二甲酸氢钾（分析纯）少许，于 100ml 三角瓶中，用 25ml 水溶解后，以酚酞作指示剂，用待标定的氢氧化钠溶液滴定至终点，计算出氢氧化钠溶液的准确浓度。

酚酞指示剂 称取 0.05g 酚酞溶解于 50ml 乙醇（或甲醇）中，再加入 50ml 水即可。

(3) 浸提

用 2.5ml 量土器量取 2.5mL 土样，放入土样杯中，用浸提剂加液器加入 25mL 1 mol/L KCl 浸提剂，放入搅拌器上搅拌 10 分钟，然后过滤。该滤液用于测定土壤潜在酸、铵态氮和有效钙镁。

(4) 滴定步骤

用溶液稀释器取 10ml 滤液，加入 15ml 去离子水于另一排样品杯中，再加入 3~4 滴酚酞指示剂，边搅边用 0.01 mol/l NaOH 滴定至粉红色。注意，在滴定时，可在样品杯下方垫上一张白纸，以利于观察终点。

(5) 结果计算

$$\text{交换性酸}(\text{mmol/L}) = \frac{N \times V \times 2.5}{W} \times C$$

式中： N 为氢氧化钠溶液的准确浓度。

V 为滴定用去氢氧化钠溶液的体积(ml)。

2.5 为分取倍数，即从 25ml 滤液中吸取了 10ml 用于滴定交换性酸。

W 为样品体积 (ml)。

C 为经验校正系数，一般采用 1.2~1.5。

2 ASI 土壤铵态氮的测定

(1) 方法原理

土壤浸提剂中的 NH_4^+ ，在强碱性介质中与次氯酸盐和苯酚反应，生成水溶性染料靛酚蓝，其深浅与溶液中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量呈正比，线性范围为 0.05~0.5mg/l 之间。

(2) 试剂配制

NaOH 溶液 将 27g NaOH、3g EDTA 二钠、5g 醋酸钠溶解于 1000mL 水中，储存于聚乙烯瓶中备用。其中 EDTA 二钠作为金属离子的掩蔽剂，防止干扰。醋酸钠可增加颜色的稳定性。

90% 苯酚溶液 将 90g 苯酚溶解于 100ml 水中。注意苯酚易潮解结块，不便取用，可在新购苯酚时把它配成 90% 苯酚溶液，用前摇匀。

碱性苯酚溶液 测定当天，将 12ml 90% 苯酚溶液，加到 250mL NaOH 溶液中，混匀。

次氯酸钠(NaOCl)溶液 在 4 l 的水中加入 1000mlNaOCl 溶液即可。

(3) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、Ca、Mg、Na 标准液的配制

①标准储备液的配制：称取 3.82g NH_4Cl (65°C 烘 4h)、27.745g CaCl_2 (105°C 烘 4h)、20.91g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (新购试剂)、5.08g NaCl (105°C 烘 4h) 于 1000ml 容量瓶中，加水定容至刻度。该溶液含 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、Ca、Mg 和 Na 的浓度分别为 1000mg/l、10000mg/l、2500mg/l、2000mg/l。

②用移液管分别吸取上述混合标准液 0、0.5、1.0、2.0 和 4.0ml 于 100ml 容量瓶中，用 1 mol/lKCl 浸提剂定容至刻度，该溶液各元素的浓度列于表配制工作曲线，其浓度系列示于下表。

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、Ca、Mg、Na 工作曲线浓度系列

系列	$\text{NH}_4^+ - \text{N}(\text{mg/l})$	Ca(mg/l)	Mg(mg/l)	Na(mg/l)
----	---	----------	----------	----------

[1]	0.0	0	0.0	0.0
[2]	5.0	50	12.5	10.0
[3]	10.0	100	25.0	20.0
[4]	20.0	200	50.0	40.0
[5]	40.0	400	100.0	80.0

(4) 操作步骤

用加液稀释器取 3ml 滤液，加入 4ml 碱性苯酚溶液于样品杯中，再用加液器加入 10ml 次氯酸钠溶液，放置 3min 后，用分光光度计在 630nm 处比色，读取吸光度。同时用混合标准液做标准曲线。

(5) 结果计算

$$N(\text{mg/L}) = \frac{A \times K \times 25}{V}$$

式中：N 为土壤铵态氮含量，单位为 mg/l。

A 为吸光度。

K 为标准系列中拟合的转换系数，当不过原点时，应加上截距。

25 为浸提剂的体积 (ml)。

V 为土壤样品的体积 (ml)。

3 土壤有效钙、镁的测定

(1) 方法原理

溶液中钙、镁离子测定同样采用吸收光谱法进行，其基本原理同铜、铁、锰、锌等的测定。但与它们不同的是，溶液中的钙、镁离子容易与 P、Al、Si、S 及其它阴离子形成稳定化合物，这些化合物不能在火焰上部分分解或不同全部分解，这样就会减少参与吸收或发射的被测元素的原子数目，所以在测定过程中往往加一些释放剂，其作用是让释放剂与干扰的阴离子进行反应来阻止它与被测元素共同开成的稳定化合物。在钙、镁离子的测定中，主要使用镧盐或锶盐作为释放剂。

(2) 试剂配制

1% 镧溶液 称取 59g La₂O₃ 放入 1000mL 烧杯中，加入约 50 mL 水，然后小心加入 250 mL 浓 HCl，使之溶解。注意加 HCl 时动作一定要慢，并把烧杯放在冷水中冷却，否则溶液会沸腾溢出，最后定容至 5 L。该试剂为抗干扰剂，也可

用氯化锶溶液代替。

(3) 操作步骤

用加液稀释器吸取 1mL 滤液，加 9 mL 水，10mL 1% 镧溶液，混匀，用原子吸收分光光度计测定 Ca、Mg 含量。同时作标准曲线。两种元素均采用空气—乙炔火焰，在钙测定中，波长为 422.7nm，狭缝宽 0.7nm，其线性范围为 4.0mg/L；在镁测定中，波长为 285.2nm，狭缝宽 0.7nm，其线性范围为 0.3mg/L。

(4) 结果计算

$$M(\text{mg/L}) = \frac{C \times 25}{V}$$

式中： M 为土壤有效钙、镁含量，单位为 mg/L。

C 为待测液中有效钙、镁浓度，可从原子吸收分光光度计直接读出。

25 为浸提剂的体积 (ml)。

V 为土壤样品的体积 (ml)。

四、ASI 土壤有效硫、硼的测定

1 ASI 土壤有效硫、硼的浸提

(1) 浸提剂的配制

称取 20.2g $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 放入 1000ml 烧杯中，加约 800ml 水，加入 10 ml 浓 HCl 使之溶解，再加入 0.5g 已溶的 Superfloc 127，然后再加入 10 ml 0.0141 mol/l AgNO_3 ，以防止微生物生长。最后定容至 10 l，注：硝酸银是适量的，如有一些氯化银沉淀出来无碍。

(2) 浸提过程

用量土器量取 5 ml 土样，置于样品杯中，用浸提剂加液器加入 25 ml 浸提剂，在搅拌机上 10min，过滤。该滤液用于测定土壤有效硫和有效硼。

2 土壤有效硫的测定

(1) 方法原理

溶液中硫含量的测定采用比浊法，其基本原理为：经提取进行溶液中的硫基本上以 SO_4^{2-} 的形式存在，在酸性介质中， SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 作用生成溶解度很小的 BaSO_4 白色沉淀，当沉淀量较小时，形成的 BaSO_4 白色沉淀以极细的颗粒悬浮在溶液中，当一定波长的光通过溶液时，沉淀颗粒会对光有一种阻碍作用，即使

通过的光量减少,沉淀颗粒越多,对光的阻碍作用越大,光的衰减量与沉淀颗粒的数量呈正比,通过检测光的衰减量,可间接计算出溶液中 SO_4^{2-} 的含量。由于 BaSO_4 沉淀的颗粒大小与沉淀时的温度、酸度、 BaCl_2 的局部浓度、静止时间长短等条件有关,所以测试样品的条件应尽可能一致,以减小误差。

(2) 试剂配制

混合酸溶液 在 500 ml 水中加入 130 ml 浓 HNO_3 , 400 ml 冰醋酸, 10g 已溶解的聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30), 最后加 6 ml 1000mg/l SO_4^{2-} -S (如工作曲线或土壤样品中 S 的含量低, 浓度低时标准曲线不成直线, 故加入等量 S 溶液, 使 S 浓度提高), 定容至 2 l。

冰醋酸溶液 将 120 ml 冰醋酸加入已盛有纯水的 1000ml 容量瓶中, 定容至刻度。

BaCl_2 溶液 将 15.0g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 ml 上述冰醋酸溶液中。该溶液需当天配制。根据所测样品量计算所需配 BaCl_2 溶液体积。

(3) 硫、硼混合标准溶液配制

① 标准溶液原液配制: 称取 8.154g K_2SO_4 (105°C 烘 4h)、0.5720g 干燥的优级纯 H_3BO_3 于 1000ml 容量瓶中, 加水溶解后定容刻度。该溶液中 S 和 B 的浓度分别为 1500mg/l 和 100mg/l

②用移液管分别吸取上述标准液 0、0.5、1.0、2.0ml 于 100ml 容量瓶中, 用浸提剂定容至刻度。该系列溶液各元素的浓度列于下表。

S 和 B 工作曲线浓度系列

系列	S(mg/l)	B(mg/l)
[1]	0.0	0.0
[2]	7.5	0.5
[3]	15.0	1.0
[4]	30.0	2.0

(4) 操作步骤

用专用稀释加液器取 7 ml 滤液, 加 9 ml 混合酸溶液和 4 ml BaCl_2 溶液, 混匀。放置 10min 后, 在分光光度计上以 535nm 的波长比浊, 读取吸光度, 在 30min 内比浊完毕。同时作做标准曲线。注意, 测硫时的所有溶液不应低于 23°C, 否则沉淀不理想。

(5) 结果计算

$$S(\text{mg/L}) = \frac{A \times K \times 25}{V}$$

式中：S 为土壤中硫的含量，单位为 mg/L。

A 为吸光度。

K 为标准系列中拟合的转换系数，当不过原点时，应加上截距。

25 为浸提剂的体积（ml）。

V 为土壤样品的体积（ml），这里为 5。

3 土壤中有效硼的测定

(1) 方法原理

溶液中硼的测定采用比色法，其基本原理是硼的测定，采用姜黄素比色法，也是在酸性条件下进行。姜黄素以酮型和烯醇型存在，它可与硼络合形成玫瑰花青苷，呈橙黄色，其颜色的深浅与溶液中的硼的含量呈正比。通过比色，可测定出溶液中的含硼量。注意，显色时应严格控制显色条件，以保证玫瑰花青苷的形成，否则重现性不好。注意在硼的测定中，所用的器皿不应含硼。

(2) 试剂配制

姜黄素溶液 称取 0.75g 姜黄素，加入 20 ml 乙二醇，混匀，再加 1000ml 的冰醋酸，摇动使姜黄素溶解。该溶液需每周新配。

浓硫酸 比重 1.84 的浓硫酸。

甲醇 无水甲醇。

(3) 操作步骤

用专用溶液稀释器吸取 0.5 ml 滤液，加 3.5 ml 姜黄素溶液，混匀；再用加液器加入 1 ml 浓硫酸（加浓硫酸时产生热量，应使用聚乙烯烧杯，烧杯应倾斜，使硫酸能直接加到溶液中），混匀，放置 1.5h；然后再用专用加液器加入 15 ml 甲醇，混匀。放置 25min 后，在分光光度计上用 555nm 的波长进行比色，读取吸光度，并在 60min 内比色完毕。用同样方法做标准曲线。

(4) 结果计算

$$B(\text{mg/L}) = \frac{A \times K \times 25}{V}$$

式中：B 为土壤硼的含量，单位为 mg/l。

A 为吸光度。

K 为标准系列中拟合的转换系数，当不过原点时，应加上截距。

25 为浸提剂的体积（ml）。

V 为土壤样品的体积 (ml)，这里为 5。

五、ASI 土壤酸碱度的测定

1 方法原理

土壤 pH 测定的方法大致可分为电位法和比色法两大类，随着分析仪器的进展，土壤实验室基本上都采用了电位法，电位法有准确、快速、方便等优点。在 ASI 方法采用了电位法，其基本原理是：用 pH 计测定土壤悬浊液的 pH 时，由于玻璃电极内外溶液 H^+ 离子活度的不同产生电位差，即：

$$E = 0.0591 \log \frac{a_1}{a_2}$$

式中： a_1 为玻璃电极内溶液 H^+ 离子活度，该值是固定不变的。

a_2 为玻璃电极外溶液 H^+ 离子活度，即待测溶液中 H^+ 的活度。

通过上式可以看出，玻璃电极内外的电位差仅决定于试液中 H^+ 的活度，其负对数值即为 pH。通过酸度计上的转换，可直接从酸度计上读出溶液的 pH。

2 试剂配制

pH4.01 标准缓冲溶液 称取经 105℃ 烘干过的苯二甲酸氢钾 ($KHC_8H_4O_4$ ，分析纯) 10.21g 于 1000ml 容量瓶中，溶解后定容至刻度。

pH6.87 标准缓冲溶液 称取经 50℃ 烘干过的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 ，分析纯) 3.39g 于 1000ml 容量瓶中，溶解后定容至刻度。

pH9.18 标准缓冲溶液 称取硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ，分析纯) 3.39g 于 1000ml 容量瓶中，溶解后定容至刻度。

3 操作步骤

(1) 仪器校准

用标准缓冲液检查 pH 计时，必须用两个不同 pH 的缓冲液，一个为 pH4.01，一个为 pH6.87，或一个为 pH6.87，一个为 pH9.18，视测定土壤的 pH 而定，以接近土壤的这 pH 为宜。检查时，先将电极插入一个缓冲液中，开启电源，调节零点和温度补偿后，将挡板拨至 pH 档，用“定位”调节旋钮调节读数至标准缓冲液的 pH，这次调节的是电极不对称电位，经过一次缓冲液校正后，如电极完好或仪器已在正常情况下工作，则用第二个缓冲液检查时，允许的偏差应在 0.02 以内 ($pH7.00 \pm 0.02$)。如果产生较大的偏差，则必须更换电极并检查仪器。

(2) 土壤 pH 的测定

用量样器取 10 ml 土样放入样品杯中，用浸提液加液器加入 25 ml 经煮沸冷却后的纯水，在搅拌机上搅拌 10min，放置 30min，然后用 pH 计测定 pH。直接读取读数即为土壤 pH。

第三部分 土壤养分常规分析方法

一、土壤有机质测定

1 适用范围

本方法适用于测定土壤有机质含量在 15%以下的土壤。

2 测定原理

用过量的重铬酸钾—硫酸溶液，在油浴加热条件下，使土壤中的有机碳氧化，剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液滴定，根据消耗的重铬酸钾量和氧化校正系数，计算出有机碳量，再乘以换算系数 1.724，即为土壤有机质含量。

3 主要仪器设备

3.1 分析天平：感量 0.0001g；

3.2 油浴锅：用紫铜皮做成或用高度约 20~30cm 的铝锅代替，内装甘油（工业用）或固体石蜡（工业用）。

3.3 硬质试管：25×200mm；

3.4 铁丝笼：大小和形状与油浴锅配套，内有若干小格，每格内可插入一支试管。

3.5 定时钟；

3.6 自动调零滴定管：10.00、25.00mL；

3.7 小型日光滴定台；

3.8 温度计：300℃；

4 试剂

除特别注明者外，所用试剂皆为分析纯。

4.1 重铬酸钾（GB642—77）；

4.2 硫酸（GB 625—77）；

4.3 硫酸亚铁（GB664—77）；

4.4 硫酸银（HG3-945—76）：研成粉末；

4.5 二氧化硅(Q/HG22-562-76)：粉末状；

4.6 邻菲罗啉指示剂：称取 1.490g 邻菲罗啉溶于含有 0.700g 硫酸亚铁(4.3)的 100mL 水溶液中。此指示剂易变质，应密闭保存于棕色瓶中备用。

4.7 0.4mol/L 重铬酸钾—硫酸溶液：称取重铬酸钾（4.1）39.23g，溶于 600~800mL 蒸馏水中，待完全溶解后，加水稀释至 1L，将溶液移入 3L 大烧杯中；另取 1L 比重为 1.84 的浓硫酸(4.2)，慢慢地倒入重铬酸钾水溶液内，不断搅动，为避免溶液急剧升温，每加约 100mL 硫酸后稍停片刻，并把大烧杯放在盛有冷水的盆内冷却，待溶液的温度降到不烫手时再加另一份硫酸，直到全部加完为止。

4.8 0.2000mol/L 重铬酸钾标准溶液：称取经 130℃烘 1.5h 的重铬酸钾（优级纯）9.807g，先用少量水溶解，然后移至 1 L 容量瓶中，加水定容。此溶液浓度 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.2000 \text{ mol/L}$ 。

4.9 0.2 mol/L 硫酸亚铁标准溶液：称取硫酸亚铁（4.3）56 g，溶解于 600-800 mL 水中，加浓硫酸(4.2) 20 mL，搅拌均匀，加水定容至 1L（必要时过滤），贮于棕色瓶中保存。此溶液易受空气氧化，使用时必须每天标定一次准确浓度。

硫酸亚铁标准溶液的标定：吸取重铬酸钾标准溶液（4.8）20 mL，放入 150 mL 三角瓶中，加浓硫酸(4.2) 3 mL 和邻菲罗啉指示剂(4.6) 3~5 滴，用硫酸亚铁标准溶液滴定，根据硫酸亚铁标准溶液的消耗量，计算硫酸亚铁标准溶液浓度 c_2 。

$$c_2 = c_1 V_1 / V_2$$

式中：

c_2 —硫酸亚铁标准溶液浓度，mol/L；

c_1 —重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

V_1 —吸取重铬酸钾标准溶液体积，mL；

V_2 —滴定时消耗硫酸亚铁标准溶液体积，mL。

5 分析步骤

准确称取通过 0.25mm 孔径筛风干试样 0.05~0.5g（精确到 0.0001g，称样量根据有机质含量范围而定，见表 1），放入硬质试管中，然后从自动调零滴定管准确加入 10.00ml 0.4mol/L 重铬酸钾—硫酸溶液，摇匀，并在每个试管口插一小玻璃弯颈漏斗。将试管逐个插入铁丝笼中，再将铁丝笼沉入已在电炉上加热至 185~190℃的油浴锅内，使管中的液面低于油面，要求放入后油浴温度下降至 170~180℃，等试管中的溶液沸腾时开始计时，此刻必须控制电炉温度，不使溶液剧烈沸腾，其间可轻轻提起铁丝笼在油浴锅中晃动几次，以使液温均匀，并维持在 170~180℃， 5 ± 0.5 min 后将铁丝笼从油浴锅中提出，冷却片刻，擦去试管外的油（蜡）液。把试管内的消煮液及土壤残渣无损地转入 250ml 三角瓶中，用水冲洗试管及小漏斗，洗液并入三角瓶中，使三角瓶内溶液的总容积控制在 50~60ml，加 3 滴邻菲罗啉指示剂，用 0.2mol/L 硫酸亚铁标准溶液滴定至棕红色为终点。溶液的变色过程是橙黄→蓝绿→棕红。

如果滴定所用硫酸亚铁溶液的毫升数不到空白试验所耗硫酸亚铁溶液毫升数的 1/3，则应减少土壤称样量重测。

每批分析时，必须同时做 2 个空白试验，即取大约 0.2gSiO₂ 粉末代替土样，其他步骤与土样测定相同。

表 1 不同土壤有机质含量的称样量

有机质含量，%	试样质量，g
2 以下	0.4~0.5
2~7	0.2~0.3
7~10	0.1
10~15	0.05

6 结果计算

$$\text{土壤有机质}(\%) = c_2 \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.724 \times 100 / m$$

式中：

V_0 ——空白试验所消耗硫酸亚铁标准溶液体积，ml；

V ——试样测定所消耗硫酸亚铁标准溶液体积，ml；

c_2 ——硫酸亚铁标准溶液的浓度，mol/L；

0.003——1/4 碳原子的毫摩尔质量，g / m mol；

1.724——由有机碳换算成有机质的系数；

m ——风干试样的质量，g。

平行测定结果用算术平均值表示，保留三位有效数字。

7 精密度

平行测定结果的允许相差：

有机质含量(%)

<1

允许绝对相差(%)

≤0.05

1~4	≤0.10
4~7	≤0.30
>10	≤0.50

8 注释

8.1 测定土壤有机质必须采用风干样品，因为水稻土及一些长期渍水的土壤，由于有较多的还原性物质存在，可消耗重铬酸钾，使结果偏高。

8.2 本方法不宜用测定含氯化物较高的土壤。

8.3 开始加热时，产生的 CO₂ 气泡不是真正沸腾，只有在真正沸腾时才能开始计算时间。

二、土壤全氮含量测定

(见第一部分)

三、土壤有效磷测定

(一) 碳酸氢钠提取—钼锑抗比色法

1 适用范围

本方法适用于石灰性土壤有效磷含量的测定，碱性或中性土壤也可参照使用。

2 测定原理

用 0.50mol/L 碳酸氢钠溶液浸提土壤有效磷。碳酸氢钠可以抑制溶液中 Ca²⁺ 的活度，使某些活性较大的磷酸钙盐被浸提出来；同时也可使活性磷酸铁、铝盐水解而被浸出。浸出液中的磷不致次生沉淀，可用钼锑抗比色法定量。测定值与作物对磷肥反应的相关性高。

3 主要仪器设备

3.1 土壤筛：1mm 方孔筛；

3.2 分析天平：感量为 0.01g；

3.3 锥形瓶：50 和 150mL，带橡皮塞；

3.4 漏斗：7cm；

3.5 滤纸：11cm，不含磷；

3.6 移液管：5、10 和 20mL；

3.7 吸量管：5mL；

3.8 量筒：50mL；

3.9 容量瓶：50mL；

3.10 分光光度计：可在 880nm 波长处测读吸光度；

3.11 恒温往复振荡机，或普通往复振荡机及 25±1℃ 的恒温室。振荡频率约 180r/min，但在 150~250r/min 的振荡机都可使用

4 试剂

分析中仅能用蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 碳酸氢钠 (GB640, 分析纯)；

4.2 氢氧化钠 (GB629, 化学纯)；50%(m/V)溶液；

4.3 活性炭 (H3-1290, 化学纯)；

4.4 盐酸 (GB622, 化学纯)；1+1 溶液；

4.5 钼酸铵 (GB657, 分析纯)；

4.6 硫酸(GB625, 分析纯)；

4.7 酒石酸氧锑钾[K(SbO)C₄H₄O₆ · 1/2H₂O, 分析纯]：0.30%(m/V)溶液；

4.8 抗坏血酸(C₆H₈O₆, 左旋, 比旋光度+21~+22° , 分析纯)；

4.9 磷酸二氢钾(GB1274, 分析纯);

4.10 浸提剂 (0.50mol/L NaHCO₃, pH=8.5)。将 42.0g 碳酸氢钠 (4.1) 溶于约 800mL 水中, 稀释至 1L, 用氢氧化钠溶液(4.2)调节 pH 至 8.5(用 pH 计测定)。贮存于聚乙烯或玻璃瓶中, 用塞塞紧。如贮存期超过 20 天, 使用时必须检查并校准 pH;

4.11 无磷活性炭粉: 如果所用活性炭(4.3)含磷, 应先用 1+1 盐酸(4.4)浸泡 12h 以上, 然后移放在平板漏斗上抽气过滤, 用水淋洗 4—5 次, 再用浸提剂 (4.10) 浸泡 12h 以上, 在平板漏斗上抽气过滤, 用水洗净碳酸氢钠, 并至无磷为止, 烘干备用;

4.12 钼锑贮备液: 10.0g 钼酸铵(4.5)溶于 300mL 约 60℃的水中, 冷却。另取 181mL 硫酸(4.6)缓缓注入约 800mL 水中, 搅匀, 冷却。然后将稀硫酸注入钼酸铵溶液中, 随时搅匀; 再加入 100mL 酒石酸氧锑钾溶液(4.7); 最后用水稀释至 2L, 盛于棕色瓶;

4.13 显色剂: 0.50g 抗坏血酸(4.8)溶于 100mL 钼锑贮备液 (4.12) 中。此试剂有效期在室温下为 24h, 在 2—8℃冰箱中可贮存 7 天;

4.14 磷标准贮备溶液[c(P)=100mg/L]: 称取 105℃烘干的磷酸二氢钾(4.9)0.4394g, 溶于约 200mL 水中, 加入 5mL 硫酸 (4.6), 转入 1L 容量瓶中, 用水定容。此贮备溶液可以长期保存;

4.15 磷标准工作溶液[c(P)=5mg/L]: 将磷标准贮备溶液 (4.14) 用浸提剂 (4.10) 准确稀释 20 倍。此工作溶液不宜久存。

5 测定步骤

5.1 土壤有效磷的浸提

称取通过 1mm 筛的风干土样 2.50g, 置于干燥的 150mL 锥形瓶中, 加入 25±1℃的浸提剂 (4.10) 50.0mL, 用橡皮塞塞紧, 在 25±1℃的液温下, 于往复振荡机上振荡 30±1min, 立即用无磷滤纸过滤入干燥的 150mL 锥形瓶中。

5.2 滤出液中磷的定量

在浸提土样的当天, 吸取滤出液 10.00mL¹⁾ (含 1—25ug P) 放入干燥的 50mL 锥形瓶中, 加入显色剂(4.13)5.00mL, 慢慢摇动, 使二氧化碳逸出。再加入 10.00mL 水, 充分摇匀, 逐尽二氧化碳。在室温高于 15℃处放置 30min 后, 用 1cm 光径比色槽²⁾ 在 880nm 波长处比色³⁾, 测读吸光度, 以空白溶液[10.00mL 浸提剂(4.10)代替土壤滤出液, 同上处理]为参比液, 调节分光光度计的零点。

5.3 校准曲线的绘制或线性回归方程的计算

在土样测定的同时, 吸取磷标准工作溶液(4.15)0、1.50、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00mL, 分别放入 50mL 容量瓶中, 并用浸提剂 (4.10) 定容。此标准系列溶液中磷的浓度依次为 0、0.15、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50mg/LP。吸取标准系列溶液各 10.00mL, 同上(5.2)处理显色, 测读系列溶液的吸光度。然后以上述标准系列溶液的磷浓度为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线, 或计算两个变量的直线回归方程。

6 结果计算

土壤有效磷含量 X (P,mg/kg) 按下式计算:

$$X=c \times 20$$

式中:

c——从校准曲线或回归方程求得土壤滤出液中磷的浓度, mg/kg P;

20——浸提时的液土比。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果

7 精密度

平行测定结果的允许差:

测定值, mg/kg P	允 许 差
<10	绝对差值<0.5mg/kg P
10~20	绝对差值<1.0mg/kg P
>20	相对差 5%

8 注释

8.1 如果土壤有效磷含量较高, 应改吸取较少量的滤出液, 并加浸提剂(4.10)补足至 10.00mL 后显色。

8.2 比色溶液中的磷浓度很低时, 可与标准系列显色溶液 (5.3) 一起改用 2 或 3cm 光径比色槽比色。

8.3 如果没有 880nm 波长的分光光度计, 而滤出液的颜色又较深, 或滤出液显色后浑浊时, 可改在土壤浸提振荡 30min 后, 在过滤之前, 向土壤悬浊液中加入约 0.3-0.5g 活性炭粉 (4.11), 摇匀后立即过滤, 在比色时可用 660-720nm 波长或红色滤光片比色。

(二) 氟化铵—盐酸提取—钼锑抗比色法

1 适用范围

本方法适用于酸性土壤有效磷含量的测定。

2 测定原理

酸性土壤中的磷主要以 Fe-P 和 Al-P 形态存在, 利用 F^- 在酸性溶液中络合 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的能力, 使一定量的比较活性的磷酸铁、磷酸铝中的磷释放出来, 同时由于 H^+ 的作用亦溶解出部分活性较大的 Ca-P 中的磷。所提取出的有效磷以钼锑抗比色法测定。

本方法严格规定土液比为 1:10, 浸提温度为 20~25℃, 振荡提取时间为 30min。

3 主要仪器设备

3.1 土壤筛: 2mm 方孔筛;

3.2 分析天平: 感量为 0.01g;

3.3 塑料瓶: 150mL;

3.4 滤纸: 11cm, 不含磷;

3.5 分光光度计: 可在 880nm 波长处测读吸光度;

3.6 恒温往复振荡机, 或普通往复振荡机及 25±1℃ 的恒温室。振荡频率约 180r/min, 但在 150~250r/min 的振荡机都可使用。

4 试剂

4.1 5%(V/V)硫酸溶液: 吸取 5mL 浓硫酸缓缓加入 90ml 水中, 冷却后以水稀释至 100mL;

4.2 0.5%(m/V)酒石酸锑钾溶液: 称取酒石酸锑钾 ($K_2SbOC_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$, 化学纯) 0.5g 溶于 100mL 水中;

4.3 硫酸钼锑贮备液: 量取 126ml 浓硫酸 (密度 1.84), 缓缓倒入约 400ml 水中, 搅拌冷却。另称取 10.0g 钼酸铵溶于约 60℃ 的 300mL 水中, 冷却。然后将硫酸溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中。再加入 100ml 0.5% 酒石酸锑钾溶液, 冷却后, 加水稀释至 1L, 摇匀, 贮于棕色试剂瓶中。此贮备液含钼酸铵 1%, 硫酸 2.25mol/L;

4.4 钼锑抗显色剂: 称取 1.5g 抗坏血酸 (左旋, 旋光度 +21~22°) 溶于 100mL 钼锑贮备液中, 此溶液有效期 1 天, 须随配随用;

4.5 磷标准贮备液: 准确称取经 105℃ 烘干 2h 的磷酸二氢钾 (优级纯) 0.4390g, 用水溶解后, 加入 5ml 浓硫酸, 转入 1L 容量瓶中, 用水定容。即为 100ug/ml 磷标准贮备液, 在冰箱中可以长期保存。

4.6 5ug/mL 磷标准溶液: 吸取 5.00ml 磷标准贮备液放入 100ml 容量瓶中, 加水定容, 即为

5ug/ml 磷标准溶液，此溶液不宜久存。

4.7 二硝基酚指示剂：称取 0.2g 2,4-二硝基酚或 2, 6-二硝基酚溶于 100mL 水中。

4.8 1:3 氨水溶液；

4.9 0.03mol/L 氟化铵-0.025mol/L 盐酸提取液：称取 1.11g 氟化铵，溶于 800ml 水中，加 25ml 1mol/L 盐酸溶液，用水稀释至 1L，贮于塑料瓶中；

4.10 3%(m/V)硼酸溶液：称取 30.0g 硼酸，溶于约 900ml 热水中，冷却后稀释至 1L。

5 分析步骤

称取通过 2mm 筛的风干试样 5g（精确至 0.01g）置于 150mL 塑料瓶中，加入 50.0ml 0.03mol/L 氟化铵—0.025mol/L 盐酸提取液，在 20~25℃ 恒温条件下振荡 30min（浸提剂温度亦须 20~25℃，振荡机速率 160~200r/min），取出后立即用无磷滤纸干过滤于塑料瓶中。同时作空白试验。

准确吸取滤液 5.00-10.00ml(含 P5.00-20.00ug)于 50ml 容量瓶中，加入 10ml 3%硼酸溶液，摇匀，加水至 30ml 左右，再加入二硝基酚指示剂 2 滴，用 5%硫酸溶液和 1+3 氨水溶液调节溶液刚显微黄色。加入 5.00ml 钼锑抗显色剂，用水定容，在室温 20℃ 以上的条件下，放置 30min。

显色后的样品溶液在分光光度计上，用 700nm 波长、2cm 光径比色皿，以空白试验溶液为参比液调零，进行比色，读取吸光度。从标准曲线上查得相应的含磷量或通过回归方程计算出样品显色液中含磷量。

标准曲线的绘制：吸取 5ug/ml 磷标准溶液 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00ml 于 25ml 比色管中，加入浸提剂 10.00ml，显色剂 5.00ml，慢慢摇动，使 CO₂ 逸出，现以水稀释至刻度，充分摇动，逐尽 CO₂，定容，即为含磷 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60ug/ml 磷标准系列溶液。在室温高于 20℃ 处放置 30min 后，按上述样品待测液分析步骤、条件进行比色，测量吸光度，绘制标准曲线或建立回归方程。

6 结果计算

$$\text{有效磷 (mg/kg)} = c \cdot V \cdot D \times 1000 / m \times 1000$$

式中：

c——从标准曲线上查得或回归方程求得显色液磷浓度，ug/ml；

V——显色液体积，25ml；

D——分取倍数，即试样提取液体积 / 显色时分取体积，本试验为 50/10；

1000——将 ug 换算为 mg 和将 g 换算为 kg；

m——风干试样质量，g。

平行测定结果以算术平均值表示，保留小数点后一位。

7 精密度

平行测定结果的允许差：

测定值 (P, mg/kg)	允许差 (P, mg/kg)
<10	绝对值 ≤ 0.5
10~20	绝对值 ≤ 1.0
>20	相对相差 ≤ 5%

8 注释

在本方法所规定的酸度及钼酸铵浓度下，钼锑抗法显色温度以 20~40℃ 为宜，如室温低于 20℃，可放置在 30~40℃ 烘箱中保温 30min，取出冷却后比色。

四、土壤交换性钾的测定

（乙酸铵提取—火焰光度法）

1 适用范围

本方法适用于测定各类土壤的速效钾含量。

2 测定原理

以中性 1mol/L 乙酸铵溶液为浸提剂时， NH_4^+ 与土壤胶体表面的 K^+ 进行交换，连同水溶性钾一起进入溶液。浸出液中的钾可直接用火焰光度计测定。

3 主要仪器设备

- 3.1 火焰光度计；
- 3.2 往复式振荡机；
- 3.3 塑料瓶：200ml。

4 试剂

- 4.1 1mol/L 中性乙酸铵溶液：称取 77.08g 乙酸铵（化学纯）溶于近 1L 水中，用稀乙酸或稀氨水调节 pH 为 7.0，用水稀释至 1L；
- 4.2 钾标准系列溶液：称取 0.1907g 氯化钾（110℃烘 2h）溶于 1mol/L 中性乙酸铵溶液中，并用其定容至 1L，即为 100ug/mL 钾标准溶液。

5 分析步骤

5.1 样品测定

称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 5g（精确至 0.01g）于 200ml 塑料瓶中，加 50ml 1mol/L 中性乙酸铵溶液，用橡皮塞塞紧，在 20~25℃下振荡 30min，过滤，用滤液直接在火焰光度计上测定钾，同时做空白试验。

5.2 校准曲线的绘制或线性回归方程的计算

分别吸取 100ug/ml 钾标准溶液 0、2.00、5.00、10.00、15.00、20.00ml 分别放入 50ml 容量瓶中，用 1mol/L 乙酸铵定容，即得 0、4、10、20、30、40ug/ml 钾标准系列溶液。用火焰光度计测定，绘制标准曲线或以电子计算器求得一元线性回归方程。

6 结果计算

$$\text{速效钾}(\text{mg}/\text{kg}) = c \cdot V/m$$

式中：

c ——从标准曲线上查得或从线性回归方程求得待测液中钾的浓度，ug/mL；

V ——加浸提剂体积，本试验为 50ml；

m ——风干试样质量，g。

平行测定结果用算术平均值表示，结果取整数。

7 精密度

平行测定结果允许相对相差≤5%。

8 注释

含乙酸铵的钾标准溶液不能久放，以免长霉影响测定结果。

五、土壤有效硼测定

(一) 甲亚胺—H 比色法

1 应用范围 本方法适用于各类土壤中有效硼含量的测定。

2 方法提要 土壤中有效硼采用沸水提取，提取液用 EDTA 消除铁、铝离子的干扰，用高锰酸钾消褪有机质的颜色后，以甲亚胺—H 比色法测定提取液中的硼量。

3 主要仪器设备

- 3.1 分光光度计；
- 3.2 石英三角烧瓶，250ml；
- 3.3 石英回流冷凝装置。

4 试剂

- 4.1 10%硫酸镁溶液：称取 10.0 硫酸镁溶于水中，稀释至 100ml；
4.2 酸性高锰酸钾溶液（当天现配）：0.2mol/L 高锰酸钾溶液与 3 mol/L 硫酸等体积混合；
4.3 10%（m/V）抗坏血酸溶液（当天现配）：称取 10g 抗坏血酸溶于水中，稀释至 100ml；

5 分析步骤

5.1 样品的制备及测定：称取 2mm 孔径尼龙筛的风干试样 10g（精确至 0.01g）于 250ml 石英三角瓶中，加入 20.00ml 水，装好回流冷凝管器，文火煮沸并微沸 5min，移开热源，继续回流冷凝 5min(准确计时)，取下三角瓶，冷却。同时做空白试验。

在煮沸过的样品溶液中加入 2 滴硫酸镁溶液加速澄清，一次倾入滤纸上（或离心），滤液承接于塑料或石英杯中（最初滤液浑浊时可弃去）。

吸取 4.00ml 滤液于 10ml 比色管中，加入 0.5ml 酸性高锰酸钾溶液，摇匀，放置 2-3min，加入 0.5ml 10%抗坏血酸溶液，摇匀，待紫红色消褪且褪色的二氧化锰沉淀完全溶解后，加 5.00ml 混合显色剂，摇匀，放置 1h 后于波长 415nm 处，用 2cm 光径比色皿，以试剂空白调零，比色测定。

5.2 标准曲线绘制：分别吸取 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 μ g/ml 硼标准系列溶液 4.00ml 于 10ml 比色管中，以下同样品分析分析操作。

6 结果计算

$$\text{有效硼, mg/kg} = m_1 \cdot D \times 1000 / m \times 10^3$$

式中： m_1 ——由标准曲线查得显色液中硼的含量， μ g；

m ——试样质量，g；

10^3 和 1000——换算系数；

D ——分取倍数，20/4。

平行测定结果以算术平均值表示，保留两位小数。

7 精密度 平行测定结果允许绝对相差：

有效硼含量，mg/kg	允许绝对相差，mg/kg
<0.2	≤ 0.03
0.2~0.5	≤ 0.05
>0.5	≤ 0.06

8 注释 甲亚胺系在水溶液中显色，灵敏度虽较姜黄素法为低，但操作较简便快速，可利用自动分析仪代替手工操作，也适合较高浓度范围的测定。

(二) 姜黄素比色法

- 1 应用范围 本方法适用于各类土壤中有效硼含量的测定。
- 2 方法提要 土壤中有有效硼用沸水浸提，浸提出的硼用姜黄素比色法测定。
- 3 试剂
 - 3.1 95%乙醇；
 - 3.2 硫酸镁溶液：称取 10.00g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中，稀释至 100ml；
 - 3.3 姜黄素—草酸溶液：同全硼测定。
- 4 主要仪器设备
 - 4.1 分光光度计；
 - 4.2 四联或六联电炉；
 - 4.3 恒温水浴；
 - 4.4 石英三角烧瓶，250ml；
 - 4.5 石英蒸发皿，50ml；
 - 4.6 回流冷凝装置。

5 分析步骤

5.1 样品的制备及测定：称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 10g（精确至 0.01g）于 250ml 石英三角瓶中，加入 20.00ml 水，装好回流冷凝器，文火煮沸并微沸 15min，移开热源，继续回流冷凝 5min（准确计时），取下三角瓶，冷却。同时做空白试验。

在煮沸过的样品溶液中加入 2 滴硫酸镁溶液加速澄清，一次倾入滤纸上(或离心)，滤液承接于塑料杯中（最初滤液浑浊时可弃去）。

吸取 100ml 滤液于 50ml 石英（或瓷）蒸发皿内，加入 4.00ml 姜黄素—草酸溶液，置于恒温水浴（皿底部全部接触水面）在 $55 \pm 3^\circ\text{C}$ 的蒸发至干，自呈现玫瑰红色时开始计时继续烘焙 15min，取下冷却至室温，加入 20ml 95%乙醇，用塑料棒搅动至残渣完全溶解。用中速滤纸过滤到具塞容器内（此溶液放置时间不要超过 3h），以 95%乙醇溶液调零，在分光光度计上选用 550nm 波长，用 1cm 光径比色皿比色，测定吸光度。

5.2 标准曲线绘制：分别吸取含 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 硼标准系列溶液 1.00ml 于 50ml 石英蒸发皿中，以下同样品测定。以吸收值为纵坐标，含硼量 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 $\mu\text{g/m}$ 为横坐标，绘制标准曲线。

6 结果计算

$$\text{有效硼, mg/kg} = m_1 \cdot D \times 1000 / m \times 10^3$$

式中： m_1 ——显色液中硼的含量， μg ；

m ——称取试样质量， g 。

10^3 和 1000——换算系数；

D ——分取倍数；本试验为 $20 / 1 = 20$

平行测定结果以算术平均值表示，保留两位小数。

7 精密度 平行测定结果允许绝对相差：

有效硼含量, mg/kg	允许绝对相差, mg/kg
<0.20	≤ 0.03
0.20~0.50	≤ 0.05
>0.50	≤ 0.06

8 注释 水提取液中若硝酸盐超过 20 $\mu\text{g/l}$ 须加氢氧化钙蒸发至干并灼烧来破坏硝酸盐，再用 0.1 mol/L 盐酸溶解残渣后过滤，吸取滤液进行测定。

六、土壤有效 Fe、Mn、Cu、Zn 的测定

(DTPA 浸提—原子吸收光谱法)

1 应用范围 本方法适用于石灰性土壤中有效铜、锌、铁、锰的测定，中性和酸性土壤也可以应用。

2 方法提要 样品经 DTPA—TEA—CaCl₂ 提取后，用原子吸收光谱法直接测定。

3 试剂

3.1 DTPA (二乙三胺五乙酸) (HOCOCH₂N[CH₂CH₂N(CH₂COOH)₂]₂)

3.2 氯化钙 (CaCl₂ · 2H₂O)。

3.3 三乙醇胺 (TEA) (HOCH₂CH₂)₃N。

3.4 盐酸 (HCl), P=1.19g/ml。

3.5 盐酸溶液, 1: 1。

3.6 DTPA 浸提剂: 其成分为 0.005mol/L DTPA—0.01mol/L CaCl₂—0.1mol/L TEA, pH7.3。

称取 1.967g 二乙三胺五乙酸 (DTPA), 溶于 14.92g 三乙醇胺 (TEA) 和少量水中, 再将 1.47g 氯化钙 (CaCl₂ · 2H₂O) 溶于水后, 一并转入 1L 容量瓶中, 加水至约 950ml; 在酸度计上用 6mol/L 盐酸溶液调节 pH 值至 7.3, 用水定容, 贮于塑料桶中。

3.7 铜、锌、铁、锰标准贮备液: 同上节铜、锌、铁、锰全量测定。

4 主要仪器设备

4.1 原子吸收分光光度计 (包括铜、锌、铁、锰元素空心阴极灯);

4.2 酸度计;

4.3 往复式振荡机;

4.4 带盖塑料瓶 (容量为 50-100ml)。

5 分析步骤

5.1 样品的制备及测定: 称取通过 2mm 孔径尼龙筛的风干试样 10g (精确到 0.01g) 于塑料瓶中, 加入 DTPA 浸提剂 20ml, 盖好瓶盖, 在 25±2℃ 的条件下, 以 180r/min 的速度振荡 2h, 过滤。滤液直接上原子吸收分光光度计测定。同时做空白试验。

5.2 标准曲线绘制: 参照标准系列溶液的配制方法, 但不加 1+2 盐酸溶液, 用 DTPA 浸提剂定容。与样品同条件上机测定。读取浓度值或吸光度, 绘制标准曲线。

6 结果计算

有效铜(锌、铁、锰), mg/kg = $c \cdot V \times 1000 / m \times 10^3$

式中: c——直接读取或由标准曲线查出样品测定液中元素的浓度, ug/ml;

V——浸提液体积, ml;

10³ 和 1000——换算系数;

m——试样质量, g。

平行测定结果以算术平均值表示, 保留两位小数。

7 精密度 平行测定结果允许相对相差 ≤ 10%。

8 注释

①DTPA 提取是一个非平衡体系提取, 因而提取条件必须标准化。包括土样的粉碎程度、振荡时间、振荡强度、提取液的酸度、提取温度等。DTPA 提取液的 pH 值应控制在 7.3, 为了准确控制提取液的酸度, 在调节溶液 pH 时使用酸度计校准。

浸提时的温度应保持在 25±2℃, 以免影响各元素的测定结果。

②测试时若需稀释, 应用 DTPA 浸提液稀释, 并在计算时乘上稀释倍数。

七、土壤阳离子交换量的测定

(乙酸铵交换法)

1 适用范围

本方法适用于中性、酸性土壤中阳离子交换量的测定。

2 测定原理

用 1mol/L 中性乙酸铵溶液反复处理土壤，使土壤为 NH_4^+ 饱和。过量的乙酸铵用乙醇洗除，加入氧化镁蒸馏。蒸馏出的氨被硼酸溶液吸收，通过盐酸标准溶液滴定氨量后，计算土壤阳离子交换量。

3 主要仪器设备

3.1 电动离心机：转速 3000-5000r/min；

3.2 离心管：100ml；

3.3 定氮蒸馏装置；

3.4 滴定装置；

3.5 开氏瓶。

4 试剂

4.1 1mol/L 乙酸铵溶液：称取 77.09g 乙酸铵（化学纯）溶于近 1L 水中。以稀乙酸或 1+1 氨水调节 pH 至 7.0，转移入 1000ml 容量瓶中，加水定容摇匀。

4.2 95%乙醇（工业用，须无铵离子）；

4.3 20g/L 硼酸溶液：称取 20.00g 硼酸（化学纯），溶于近 1L 水中。用稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5，转移入 1000ml 容量瓶中，加水定容摇匀。

4.4 氧化镁：将氧化镁在高温电炉中经 600℃ 灼烧 0.5h，冷却后贮存于密闭的玻璃瓶中；

4.5 液体石蜡：化学纯；

4.6 0.05mol/L 盐酸标准溶液：吸取浓盐酸 4.17ml 加水稀释至 1L，充分摇匀后进行标定，标定方法参照 GB601—88；

4.7 pH10 缓冲溶液：称取氯化铵（化学纯）33.75g 溶于无 CO_2 水中，加新开瓶的浓氨水（化学纯，密度 0.90）285ml，用水稀释至 500ml；

4.8 钙镁混合指示剂：称取 0.5g 酸性铬蓝 K 与 1.0g 萘酚绿 B，加 100g 氯化钠，在玛瑙研钵中充分研磨混匀，贮于棕色瓶中备用；

4.9 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂：称取 0.5g 溴甲酚绿和 0.1g 甲基红于玛瑙研钵中，加入少量 95%乙醇，研磨至指示剂全部溶解后，加 95%乙醇至 100ml；

4.10 纳氏试剂：称取 10.0g 碘化钾溶于 5ml 水中，又称取 3.5g 二氯化汞溶于 20ml 水中（加热溶解），将二氯化汞溶液慢慢地倒入碘化钾溶液中，边加边搅拌，直至出现微红色的少量沉淀为止。然后加 70ml 30% 氢氧化钾溶液，并搅拌均匀，再滴加二氯化汞溶液至出现红色沉淀为止。搅匀，静置过夜，倾出清液贮于棕色瓶中，放置暗处保存。

5 分析步骤

5.1 称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 2g（精确至 0.01g），放入 100ml 离心管中，加入少量 1mol/L 乙酸铵溶液，用带橡皮头玻璃棒搅拌样品，使成均匀泥浆状，再加 1mol/L 乙酸铵溶液至总体积约 60ml，充分搅拌，然后用 1mol/L 乙酸铵溶液洗净橡皮头玻璃棒与离心管壁，将溶液收入离心管内。

5.2 将离心管成对地放在粗天平两盘上，加入乙酸铵溶液使之平衡，再对称地放入离心机中离心 3~5min，转速 3000r/min 左右，弃去离心管中清液，对样品按上述离心处理步骤反复进行 3~5 次，直至检查提取液中无钙离子存在为止（检查方法见注释）。

5.3 向载有样品的离心管中加入少量 95%乙醇，用橡皮头玻璃棒充分搅拌，使土样成均匀泥浆状，再加 95%乙醇约 60ml，用橡皮头玻璃棒充分搅匀，将离心管成对地放于粗天平两

盘上，加乙醇使之平衡，再对称地放入离心机中离心 3~5min，转速 3000r/min，弃去乙醇清液，如此反复 3~4 次，洗至无铵离子为止（以纳氏试剂检查）。

5.4 向管内加入少量水，用橡皮头玻璃棒将铵离子饱和土搅拌成糊状，并无损洗入 150ml 开氏瓶中，洗入体积控制在 60ml 左右。在蒸馏前向开氏瓶内加入 1g 氧化镁和 2ml 液体石蜡，立即将开氏瓶置于蒸馏装置上。

5.5 向盛有 25ml 20g/L 硼酸吸收液的三角瓶内加入 2 滴甲基红—溴甲酚绿指示剂，用缓冲管接在冷凝管的下端。打开螺丝夹，通入蒸汽，摇动开氏瓶内溶液使其混合均匀。接通冷凝水，蒸馏约 20min 后，检查蒸馏是否完全。检查时可取下缓冲管，在冷凝管下端取 1 滴馏出液于白色瓷板上，加纳氏试剂 1 滴，如无黄色，表示蒸馏已完全，否则应继续蒸馏，直至蒸馏完全为止。

将缓冲管连同三角瓶一起取下，用少量蒸馏水冲洗缓冲管，洗液收入三角瓶内，以盐酸标准溶液滴定。同时做空白试验。

6 结果计算

$$\text{阳离子交换量, (c mol(+)/kg)} = c \cdot (V - V_0) \times 1000/m \times 10$$

式中：

c——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定样品待测液所耗盐酸标准溶液量，ml；

V₀——空白滴定耗盐酸标准溶液量，ml；

m——风干样品质量，g；

10——将 m mol 换算成 c mol 的倍数；

1000——换算成每 kg 中的 c mol。

平行测定结果用算术平均值表示，保留小数点后一位。

7 精密度

平行测定结果允许相差：

测定值，c mol/kg	允许差，c mol/kg
>50	≤5.0
50~30	2.5~1.5
30~10	1.5~0.5
<10	≤0.5

8 注释

8.1 用乙醇洗剩余的铵离子时，一般三次即可，但洗个别样品时可能出现混浊现象，应增大离心机转速，使其澄清。

8.2 蒸馏时使用氧化镁而不用氢氧化钠，因后者碱性强，能水解土壤中部分有机氮素成铵态氮，致使结果偏高。

8.3 检查钙离子的方法：取澄清液 20ml 左右，放入三角瓶中，加 pH10 缓冲液 3.5ml，摇匀，再加数滴钙镁指示剂混合，如呈蓝色，表示无钙离子，如呈紫红色，表示有钙离子存在。

八、其它项目测定

可参照相关国家标准、行业标准或相关土壤分析技术规范分析。

第四部分 植物分析

一、植株样的采集与制备

1、采样要求

粮食作物样品分析的可靠性受样品数量、采集方法及分析部位的影响，因此，采样必须具有：

(1) 代表性：采集足够数量的样品能符合群体情况，采样量一般为 1kg。

(2) 典型性：采样的部位要能反映所要了解的情况。

(3) 适时性：根据研究目的，在不同生长发育阶段，定期采样。

(4) 粮食作物一般在成熟后收获前采集籽实部分及秸秆；发生偶然污染事故时，在田间完整地采集整株植株样品；水果及其它植株样品根据研究目的确定采样要求。

2、采样前的准备工作

(1) 选择具有采样经验，明确采样方法和要领，对采样区域农业环境情况熟悉的技术人员负责采样。

(2) 备有采样区域的地形图、土壤分布图、污染源分布图、粮食作物分布图、交通行政图。同时准备采样工具、采样袋（布袋、纸袋或塑料袋）、采样记录等。

(3) 进行野外实地考察，调查各种环境因素，核实合理布点。发现问题立即纠正并绘制样点分布图，制订采样计划，抓住农时及时采样。

3、样品采集

(1) 粮食作物样品采集

由于粮食作物生长的不均一性，一般采用多点取样，避开田边 2m，按梅花形（适用于采样单元面积小的情况）或“S”形采样法采样。在采样区内采取 10 个样点的样品组成一个混合样。采样量根据检测项目而定，籽实样品一般 1kg 左右，用纸袋或布袋盛装。完整的植株样品可以稍多采些，约 2kg 左右，应用塑料纸包扎好。

(2) 水果样品采集

在平坦果园中采样时，可采用对角线法布点采样，由采样区的一角向另一角引一对角线，在此线上等距离布设采样点（点的多少视采样区域面积、地形及检测目的而定）。在山地果园应按不同海拔高度均匀布点，采样点一般不应少于 10 个。对于树型较大的果树，采样时应在果树的上、中、下、内、外部及果实着生方位（东南西北）均匀采摘果实 1kg 左右。将各点采摘的果品进行充分混合，按四分法缩分，根据检验项目要求，最后分取所需份数，每份 1kg 左右，分别装入袋内，粘贴标签，扎紧袋口。

采摘时要注意树龄、长势、载果数量等。

市场水果取样，应按类按批从堆放部位以多点分层法（分上、中、下三层）取样，缩分后留取所需样品量。

(3) 蔬菜样品的采集

蔬菜品种繁多，可按叶菜、根菜、瓜果等大致分成三类。按需要确定采样对象。

在菜地采样可按对角线或“S”形法布点。采样点不应少于 10 个。采样量视样本个体大小而异。一般每个点的采样量不少于 1kg。从多个采集的蔬菜样，按四分法进行缩分，其中个体大的样本，如大白菜等可纵向对称切成四份或八份，取其 2 份的方法进行缩分，最后分取 3 份，每份约 1kg，分别装入塑料袋，粘贴标签，扎紧袋口。

如需用鲜样进行测定，在采样时，最好连根带土一起挖出，用湿布或塑料袋装，不使其萎蔫。采集根部样品时，在抖落泥土或洗净泥土过程中应尽量保持根系的完整。

市场采样，可参照市场水果取样进行。

(4) 烟茶样品采样

在烟地茶园中采集烟叶和茶叶样品时可参照田间蔬菜样品的布点采样方法进行。

(5) 标签内容为：采样序号、采样地点、样品名称、作物品种、采样日期、采样人；

现场采样记载内容：采样序号、采样地点、样品名称、作物品种、土壤名称（或当地俗称）、成土母质、地形地势、耕作制度、前茬作物及产量、化肥农药施用情况、灌溉水源、采样点地理位置简图。果树要记载树龄、长势、载果数量等。

4 植株样品处理与保存

(1) 粮食籽实样品及时晒干脱粒，充分混匀后用四分法缩分至所需量。当必要洗涤时，注意洗涤时间不宜过长并及时风干。为了防止样品变质，虫咬，需要定期进行风干状态处理。使用不污染样品的工具和筛将稻谷去壳制成糙米。把糙米、麦粒、玉米粒等籽实粉碎，过 0.5mm 筛制成待测样品。测定重金属元素的含量时，不要使用金属器械或如钢制粉碎机、金属筛等，推荐使用竹、木和石质、瓷质、塑料制品。

(2) 完整的植株样品先洗干净，根据不同污染物和粮食作物生物学特性差异，采用能反映特征的植株部位。用不污染待测元素的工具剪碎样品，充分混匀用四分法缩分至所需的量，制成鲜样或于 60℃ 烘箱中烘干后粉碎备用。

(3) 在田间（或市场）所采集的新鲜水果、蔬菜、烟叶和茶叶样品若不能马上进行分析测定，应暂时放入冰箱保存。

二、植物水分的测定

（常压加热干燥法）

1 适用范围

适合于植株、籽粒等新鲜或风干样品水分含量的测定。

2 方法提要

将制备好的植物样品在常压于 105℃ 恒温干燥箱中烘干一定时间，样品的烘干过程的质量损失即为其水分量。样品在高温烘烤时，可能有部分易焦化、分解或挥发的成分损失，也可能有部分油脂等被氧化而增重造成误差。但在严格控制操作条件的情况下，对多数植物样品来说，本法仍是测定植物水分最常用的较准确的方法。常压加热干燥法适用于不含有易热解和易挥发成分的植物样品。

3 主要仪器设备

恒温干燥箱

4 分析步骤

鲜植物样：新鲜植物样品一般含水量较高，不宜直接高温烘烤^{〔1〕}，通常是先称取较多一些（例如 100g）且由各株（颗）的一部分组成代表性混合样品（ m_1 ）（叶子须剪碎；粗茎则须砍开剪碎；根要洗净，用吸纸吸净表面水，砍开剪碎；水果、蔬菜等样品须切成薄片或细条，必要时均须杀酶），于 60~70℃ 的干燥箱中烘干^{〔2〕} 5-10h，称量（ m_2 ），然后磨碎，通过 1mm 筛，混匀，此为风干样品，贮于磨口瓶中备用。

风干样品：称取上述试样约 2.000~5.000g（连同盒重为 m_3 ），放在预先于 105℃ 烘至恒重^{〔3〕}（ m_0 ）的铝盒内，摊开，盖好。把干燥箱预热至 115℃ 左右，将铝盒盖揭开，放在盒底，置于干燥箱中，于 105±2℃ 下烘干 8h。取出，盖好盒盖，在干燥器中冷却至室温（约 20~30min），立即称量（ m_4 ）。

5 结果计算^{〔4〕}：

风干样品水分的质量分数为：

$$\omega(\text{H}_2\text{O}), \% = (m_3 - m_4) \times 100 / (m_3 - m_0)$$

鲜样水分的质量分数为：

$$\begin{aligned}\omega(\text{H}_2\text{O}), \% &= [m_2(m_3 - m_4) / (m_3 - m_0) + (m_1 - m_2)] \times 100 / m_1 \\ &= [m_1(m_3 - m_0) - m_2(m_4 - m_0)] \times 100 / [m_1(m_3 - m_0)]\end{aligned}$$

式中： m_0 ——空铝盒质量(g)；

m_1 ——新鲜植物样品总质量(g)；

m_2 ——风干植物样品总质量(g)；

m_3 ——风干植物称样及铝盒质量(g)；

m_4 ——烘干植物称样及铝盒质量(g)。

三、植物全氮含量测定

(一) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 消煮法

1 适用范围

本方法不包括硝态氮的植物全氮测定，适合于含硝态氮低的植物样品的测定。

2 方法提要

植物中的氮、磷大多数以有机态存在，钾以离子态存在。样品经浓 H_2SO_4 和氧化剂 H_2O_2 消煮，有机物被氧化分解，有机氮和磷转化成铵盐和磷酸盐，钾也全部释出。消煮液经定容后，可用于氮、磷、钾等元素的定量。采用 H_2O_2 为加速消煮的氧化剂，不仅操作手续简单快速，对氮、磷、钾的定量没有干扰，而且具有能满足一般生产和科研工作所要求的准确度。但要注意遵照操作规程的要求操作，防止有机氮被氧化成 N_2 气或氮的氧化物而损失。

3 试剂

(1) 硫酸(化学纯，比重 1.84)；

(2) 30% H_2O_2 (分析纯)^[1]。

4 主要仪器设备

消煮炉

定氮蒸馏器

5 操作步骤

称取植物样品(0.5mm)0.3~0.5g⁽²⁾ (称准至 0.0002g) 装入 100ml 开氏瓶或消煮管的底部，加浓 H_2SO_4 5ml，摇匀(最好放置过夜)，在电炉或消煮炉上先小火加热，待 H_2SO_4 发白烟后再升高温度，当溶液呈均匀的棕黑色时取下。稍冷后加 10 滴 H_2O_2 ⁽³⁾，再加热至微沸，消煮约 7~10min，稍冷后重复加 H_2O_2 ，再消煮。如此重复数次，每次添加的 H_2O_2 应逐次减少，消煮至溶液呈无色或清亮后，再加热约 10min，除去剩余的 H_2O_2 。取下冷却后，用水将消煮液无损地转移入 100ml 容量瓶中，冷却至室温后定容(V_1)。用无磷钾的干滤纸过滤，或放置澄清后吸取清液测定氮、磷、钾。每批消煮的同时，进行空白试验，以校正试剂和方法的误差。

6 注释

6.1 所用的 H_2O_2 应不含氮和磷。 H_2O_2 在保存中可能自动分解，加热和光照能促使其分解，故应保存于阴凉处。在 H_2O_2 中加入少量 H_2SO_4 酸化，可防止 H_2O_2 分解。

6.2 称样量决定于 NPK 含量，健壮茎叶称 0.5g，种子 0.3g，老熟茎叶可称 1g，若新鲜茎叶样，可按干样的 5 倍称样。称样量大时，可适当增加浓 H_2SO_4 用量。

6.3 加 H_2O_2 时应直接滴入瓶底液中，如滴在瓶颈内壁上，将不起氧化作用，若遗留下来还会影响磷的显色。

(二) 水杨酸-锌粉还原- H_2SO_4 -加速剂消煮法

1 适用范围

包括硝态氮的植物全氮测定，适合于硝态氮含量较高的植物样品的测定

2 方法原理

样品中的硝态氮在室温下与硫酸介质中的水杨酸作用，生成硝基水杨酸，再用硫代硫酸钠及锌粉使硝基水杨酸还原为氨基水杨酸。然后按 H_2SO_4 -加速剂消煮法(见第一部分土壤全氮测定)进行消煮样品，使样品中全部氮转化为铵盐。

3 试剂

3.1 固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ；

3.2 还原锌粉 (AR)；

3.3 水杨酸-硫酸:30g 水杨酸溶于 1L 浓硫酸中。也可以该用含苯酚的浓硫酸:40g 苯酚溶于 1L 浓硫酸中。

4 仪器设备

同上。

5 操作步骤

称取磨细烘干样品(过 0.25mm 筛)0.1000~0.2000g 或新鲜茎叶样品 1.000~2.000g,置于 100mL 开氏瓶或消煮管中,先用水湿润瓶内样品(烘干样),然后加水杨酸-硫酸 10mL,摇匀后室温放置 30min,加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 约 1.5g, 锌粉 0.4g 和水 10mL, 放置 10min, 待还原反应完成后, 加入混合加速剂 2g, 按土壤全氮测定方法进行消煮, 消煮完毕, 取下冷却后, 用水将消煮液无损地转移入 100ml 容量瓶中, 冷却至室温后定容(V_1)。用干滤纸过滤, 或放置澄清后吸取清液测定氮。每批消煮的同时, 进行空白试验, 以校正试剂和方法的误差。

(三) 植物全氮的测定

(半微量蒸馏法)

1 适用范围

适合于各种植物样品消煮液中氮的定量。

2 方法原理

植物样品经开氏消煮、定容后, 吸取部分消煮液碱化, 使铵盐转变成氨, 经蒸馏, 用 H_3BO_3 吸收, 硼酸中吸收的氨可直接用标准酸滴定, 以甲基红-溴甲酚绿混合指示剂指示终点。

3 试剂

(1) 400g/L NaOH 溶液;

(2) 20g/L H_3BO_3 -指示剂溶液;

(3) 酸标准溶液 ($c(\text{HCl}$ 或 $1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01\text{mol/L}$)

4 仪器设备

5 蒸馏

检查蒸馏装置是否漏气和管道是否洁净后, 吸取定容后的消煮液 5.00~10.00mL (V_2 , 含 $\text{NH}_4\text{-N}$ 约 1mg), 注入半微量蒸馏器的内室。另取 150ml 三角瓶, 内加 5ml 2% H_3BO_3 -指示剂溶液, 放在冷凝管下端, 管口置于 H_3BO_3 液面以上 3~4cm 处, 然后向蒸馏器内慢慢加入约 3ml 400g/L NaOH 溶液(若为包括硝态氮的待测液, 应加约 6ml 的 400g/L NaOH 溶液), 通入蒸气蒸馏(注意开放冷凝水, 勿使馏出液的温度超过 40℃)。待馏出液体积约达 50~60mL 时, 停止蒸馏, 用少量已调节至 pH4.5 的水冲洗冷凝管末端。用酸标准溶液滴定馏出液至由蓝绿色突变为紫红色(终点的颜色应和空白测定的滴定终点相同)。与此同时进行空白测定的蒸馏、滴定, 以校正试剂和滴定误差。

6 结果计算:

$$\omega(\text{N}), \% = c(V - V_0) \times 0.014 \times 100 / (m \times V_2 / V_1);$$

式中: $\omega(\text{N})$ ——植物全氮的质量分数, %;

c ——酸标准溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定试样所用的酸标准液体积, mL;

V_0 ——滴定空白所用的酸标准液, mL;

0.014——N 的摩尔质量, kg/mol;

m ——称样量, g;

V_1 ——消煮液定容体积, mL;

V_2 ——吸取测定的消煮液体积, mL。

四、植物全磷的测定

(一) 钒钼黄吸光光度法

1 适用范围

适合于含磷量较高的植物样品样品的测定（如籽粒样品）。

2 方法原理

植物样品经浓 H_2SO_4 消煮使各种形态的磷转变成磷酸盐。待测液中的正磷酸与偏钒酸和钼酸能生成黄色的三元杂多酸，其吸光度与磷浓度成正比，可在波长 400~490nm 处用吸光光度法测定。磷浓度较高时选用较长的波长，较低时选用较短波长⁽¹⁾。

此法的优点是操作简便，可在室温下显色，黄色稳定⁽²⁾。在 HNO_3 、 $HClO_4$ 和 H_2SO_4 等介质中都适用，对酸度和显色剂浓度的要求也不十分严格⁽³⁾，干扰物少⁽⁴⁾。在可见光范围内灵敏度较低，适测范围广（约为 1~20mg/L P），故广泛应用于含磷较高而且变幅较大的植物和肥料样品中磷的测定。

3 试剂

3.1 钒钼酸铵溶液：25.0g 钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ ，分析纯）溶于 400mL 水中。另将 1.25g 偏钒酸铵 (NH_4VO_3) ，分析纯）溶于 300mL 沸水中，冷却后加入 250mL 浓 HNO_3 （分析纯）。将钼酸铵溶液缓缓注入钒酸铵溶液中，不断搅匀，最后加水稀释至 1L，贮于棕色瓶中。

3.2 6mol/L NaOH 溶液：24g NaOH 溶于水，稀释至 100mL。

3.3 2g/L 二硝基酚指示剂：0.2g 2,6-二硝基酚或 2,4-二硝基酚溶于 100mL 水中。

3.4 磷标准溶液 $(\rho(P)=50mg/L)$ ：0.2195g 干燥的 KH_2PO_4 （分析纯）溶于水，加入 5mL 浓 HNO_3 ，于 1L 容量瓶中定容。

4 主要仪器设备

分光光度计。

5 分析步骤

准确吸取定容、过滤或澄清后的消煮液 5~20mL (V_2 ，含 P 0.05~0.75mg) 放入 50mL 容量瓶中，加 2 滴二硝基酚指示剂，滴加 6mol/L NaOH 中和至刚呈黄色，加入 10.00mL 钒钼酸铵试剂，用水定容 (V_3)。15min 后，用 1cm 光径的比色槽在波长 440nm 处进行测定，以空白溶液（空白试验消煮液按上述步骤显色），调节仪器零点。

校准曲线或直线回归方程：准确吸取 50mg/L P 标准液 0, 1, 2.5, 7.5, 10, 15mL 分别放入 50mL 容量瓶中，按上述步骤显色，即得 0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 15mg/L P 的标准系列溶液，与待测液一起进行测定，读取吸光度。然后绘制校准曲线或求直线回归方程。

6 结果计算：

$$\omega(P) = \rho(P) \times (V_1 / m) \times (V_3 / V_2) \times 10^{-4}$$

式中： $\omega(P)$ ——植物磷的质量分数，%；

$\rho(P)$ ——从校准曲线或回归方程求得的显色液中磷的质量浓度，mg/L；

V_3 ——显色液体积，mL；

V_2 ——吸取测定的消煮液体积，mL；

V_1 ——消煮液定容体积，mL；

m ——称样量，g；

10^{-4} ——将 mg/L 浓度单位换算为百分含量的换算因数。

7 注释

7.1 显色液中 $\rho(P)=1\sim 5mg/L$ 时，测定波长用 420nm；5~20mg/L，用 490nm。待测液中 Fe^{3+} 浓度高应选用 450nm，以清除 Fe^{3+} 干扰。校准曲线也应用同样波长测定绘制。

7.2 一般室温下, 温度对显色影响不大, 但室温太低(如 $<15^{\circ}\text{C}$)时, 需显色 30min。稳定时间可达 24h。

7.3 如试液为 HCl 、 HClO_4 介质, 显色剂应用 HCl 配制; 试液为 H_2SO_4 介质, 显色剂也用 H_2SO_4 配制。显色液酸的适宜浓度范围为 $0.2\sim 1.6\text{mol/L}$, 最好是 $0.5\sim 1.0\text{mol/L}$ 。酸度高显色慢且不完全, 甚至不显色; 低于 0.2mol/L 易产生沉淀物, 干扰测定。钼酸盐在显色液中的终浓度适宜范围为 $1.6\times 10^{-3}\sim 10^{-2}\text{mol/L}$, 钒酸盐为 $8\times 10^{-5}\sim 2.2\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 。

7.4 此法干扰离子少。主要干扰离子是铁, 当显色液中 Fe^{3+} 浓度超过 0.1% 时, 它的黄色有干扰, 可用扣除空白消除。

(二) 钼锑抗吸光光度法

1 适用范围

适合于含磷量较低的植物样品的测定(如茎秆样品等)。

2 方法提要

植物样品经浓 H_2SO_4 消煮使各种形态的磷转变成磷酸盐。在一定酸度下, 待测液中的正磷酸与钼酸铵和酒石酸锑钾生成一种三元杂多酸, 后者在室温下能迅速被抗坏血酸还原为蓝色络合物, 可用吸光光度法测定。

3 试剂

(1) 6mol/L NaOH 溶液

(2) 0.2% 二硝基酚指示剂

(3) 2mol/L ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 硫酸溶液: 5.6ml 浓 H_2SO_4 加水至 100ml 。

(4) 钼锑贮存液: 浓 H_2SO_4 (分析纯) 126ml 缓慢地注入约 400ml 水中, 搅拌, 冷却。 10.0g 钼酸铵(分析纯) 溶解于约 60°C 的 300ml 水中, 冷却。然后将 H_2SO_4 溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中, 再加入 100ml 0.5% 酒石酸锑钾($\text{KSbO}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 溶液, 最后用水稀释至 1L , 避光贮存。此贮存液含钼酸铵为 1% , 酸浓度为 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=4.5\text{mol/L}$ 。

(5) 钼锑抗显色剂: 1.50g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 左旋, 旋光度 $+21\sim +22$, 分析纯) 溶于 100ml 钼锑贮存液中。此液须随配随用, 有效期一天, 冰箱中存放, 可用 $3\sim 5$ 天。

(6) 磷标准工作液 ($\rho(\text{P})=5\text{mg/L}$): 吸取 100mg/L P 标准贮存液稀释 20 倍, 即为 5mg/L P 标准工作溶液, 此溶液不宜久存。

4 主要仪器设备

5 分析步骤

吸取定容过滤或澄清后的消煮液 $2.00\sim 5.00\text{mL}$ (V_2 , 含 P $5\sim 30\mu\text{g}$) 于 50ml 容量瓶中, 用水稀释至约 30ml , 加 $1\sim 2$ 滴二硝基酚指示剂, 滴加 6mol/L NaOH 溶液中和至刚呈黄色, 再加入 1 滴 2mol/L ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 溶液, 使溶液的黄色刚刚褪去, 然后加入钼锑抗显色剂 5.00ml , 摇匀, 用水定容 (V_3)。在室温高于 15°C 的条件下放置 30min 后, 用 1cm 光径比色槽在波长 $700\text{nm}^{(1)}$ 处测定吸光度, 以空白溶液为参比调节仪器零点。

校准曲线或直线回归方程: 准确吸取 $\rho(\text{P})=5\text{mg/L}$ 标准工作溶液 $0, 1, 2, 4, 6, 8\text{ml}$, 分别放入 50ml 容量瓶中, 加水至 30ml , 同上步骤显色并定容, 即得 $0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8\text{mg/L}$ P 标准系列溶液, 与待测液同时测定, 读取吸光度。然后绘制校准曲线或直线回归方程。

6 结果计算: 同(1)。

7 注释

根据分光光度计性能，可选用 650~890nm 波长处测定，880~890 处灵敏度高。

五、植物全钾的测定——火焰光度法

1 适用范围

适合于植物样品消煮液中钾含量的测定。

2 方法提要

植物样品经消煮或浸提，并经稀释后，待测液中的 K 可用火焰光度法测定。

3 试剂

K 标准溶液 ($\rho(K)=100\text{mg/L}$) :0.1907g KCl(分析纯，在 105 ~110℃干燥 2h)溶于水，于 1L 容量瓶中定容，存于塑料瓶中。

4 主要仪器设备

火焰光度计。

5 分析步骤

吸取定容后的消煮液⁽¹⁾ 5.00~10.00ml (V_2) 放入 50mL 容量瓶中，用水定容 (V_3)。直接在火焰光度计上测定，读取检流计读数⁽²⁾。

校准曲线或直线回归方程:准确吸取 100mg/L K 标准溶液 0, 1, 2.5, 5, 10, 20mL, 分别放入 50ml 容量瓶中，加入定容后的空白消煮液 5 或 10mL(使标准溶液中的离子成分和待测液相近)，加水定容。即得 0, 2, 5, 10, 20, 40mg/L K 的标准系列溶液。以浓度最高的标准溶液定火焰光度计检流计的满度(一般只定到 90)，然后从稀到浓依次进行测定，记录检流计读数。以检计读数为纵坐标，钾浓度为横坐标绘制校准曲线或求直线回归方程。

6 结果计算:

$$\omega(K) = \rho(K) \times (V_3 / m) \times (V_1 / V_2) \times 10^{-4}$$

式中: $\omega(K)$ ——植物钾的质量分数, %;

$\rho(K)$ ——从校准曲线或回归方程求得的测读液中 K 的浓度, mg/L;

V_1 ——消煮液定容体积, ml;

V_2 ——消煮液吸取体积, ml;

V_3 ——测读液定容体积, ml;

m ——干样质量, g;

10^{-4} ——将 mg/L 浓度单位换算为百分含量的换算因数。

六 植物微量元素含量的测定

第五部分 土壤、植物氮素快速测试方法

一、土壤无机氮测试

1. 土壤硝态氮田间快速测试

1.1 所需工具:

取土工具、天平(1/100)、称量勺、称量纸、定性滤纸、胶卷盒或小烧杯、量筒、封口袋或振荡瓶、反射仪、硝酸盐试制

测定步骤

1.2 土样采集

用土钻按取样深度分层取土,一般为30cm一层(参考土壤样品采集)。将采集的新鲜土壤在田间捏碎混匀或储存在冰盒内带回室内过5mm筛备用。

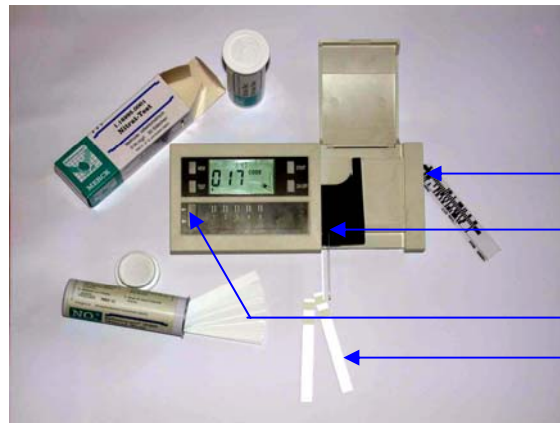
1.3 浸提过滤

称取混匀好的新鲜土壤样品50g,放入封口带或振荡瓶中,加50g去离子水按1:1水土比浸提,振荡半个小时,若田间也可人工上下左右晃动2次,每次2分钟,中间静置1分钟。定性滤纸过滤到小烧杯或胶卷盒中,留滤液备用。

1.4 硝酸盐测定

用反射仪测定滤液中的硝酸盐含量,具体步骤如下:

- 按 ON/OFF 键,打开反射仪。
- 打开硝酸盐试纸的包装盒,找出其中的校正条(如右图所示),插入校正条插口,反射仪会自动校正。
- 按 START 键,屏幕显示 60



- 秒的时间。把硝酸盐试纸条下端浸入待测溶液,同时再按 START 键。试纸条充分湿润后,拿出用手不断摇动,使尽快干燥,同时屏幕上的数字不断减少。
- 时间剩最后5秒钟时,左手把试纸条插口右边的黑色把手向右扳,右手把试纸条显色端插入试纸条插口中,放开左手,反射仪读数后记录。注意试纸条的显色端插入时朝左。(操作不熟练时最好提前10秒钟插入)
- 反射仪的读数范围是0—100ppm,超出此范围必须把样品重新稀释后测定。同时尽量使读数位于中间范围,过高和过低的读数误差比较大。

1.5 硝态氮计算

反射仪测定值为滤液中硝酸盐的含量,必须换算成硝态氮,根据土壤水分含量和土壤容重计算土壤硝态氮的含量。

2. 流动分析测定土壤无机氮 (N_{min})

2.1 所需工具: 取土工具、封口袋冰盒、天平 (1/100)、称量勺、称量纸、5mm 筛子、牛皮纸、定性滤纸、胶卷盒或小烧杯、加样器或容量瓶、标签纸、振荡瓶、振荡机、流动分析仪

2.2 土样采集: 用土钻按取样深度分层取土, 一般为 30cm 一层 (参考土壤样品采集)。将采集的新鲜土样混合后装入封口袋, 并记录土样详细名称, 取样时间、地点等, 储存在冰盒内带回室内过 5mm 筛备用。

2.3 浸提过滤: 称取混匀好的新鲜土壤样品 12g, 放入振荡瓶, 加 100 ml 0.01mol/L CaCl₂ 浸提液充分混匀后放入振荡机振荡 1 个小时, 用定性滤纸过滤到小烧杯或胶卷盒中, 留滤液约 20ml 备用, 每批样做一个空白。同时称取 20-30 g 鲜土放入铝盒中 105℃ 下烘干测定土壤水分。剩余土样自然风干后保存。

2.4 土壤铵态氮、硝态氮测定

胶卷盒中的滤液上流动分析测定溶液中的铵态氮和硝态氮含量 (专门的试验人员负责)

2.5 土壤 N_{min} 的计算

流动分析测定的是溶液中的铵态氮和硝态氮含量, 根据土壤水分含量和土壤容重计算土壤 N_{min}。(换算公式见附送的 Excel 表格)

二、冬小麦/夏玉米植株硝酸盐的测定

1. 工具准备:

反射仪一台、硝酸盐试纸、压汁钳一把、加样枪和枪头、剪刀一把、吸水纸若干、记录纸、干净的白纸若干、干净的胶卷盒、蒸馏水、手套

2. 冬小麦硝酸盐的测定

田间取样: 取试验小区内长势比较均一的样品若干株 (每小区至少取 3 处地方以减少田间变异), 冬小麦主茎 (非分蘖茎) 不能少于 30 株 (如果样品汁液较少, 样品量相应增加)。

样品的处理: 将所取样品的分蘖去掉, 并把主茎的下部小叶及根部去掉。完成后把所有样品的下端对齐, 用剪刀把下部 1cm 部分剪下来放在白纸上, 并在白纸上记录下样品的处理号。

榨汁: 把剪下的 1cm 部分小心放入压汁钳里, 用力挤压, 将挤出的汁液滴在胶卷盒内, 如果汁液太少则需要多压几次, 并将胶卷盒贴上写处理好号的标签。用过的压汁钳要及时清洗, 便于下一样品的测定。

稀释: 用加样枪吸取 100 微升的汁液至另一个胶卷盒里, 加 1 毫升的蒸馏水稀释。用过的吸取汁液的枪头要及时还掉。



反射仪测定:

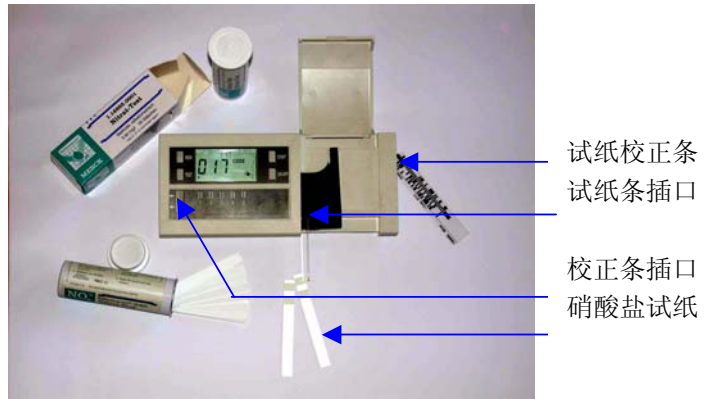
a. 按 ON/OFF 键, 打开反射仪。

b. 打开硝酸盐试纸的包装盒, 找出其中的校正条(如右图所示), 插入校正条插口, 反射仪会自动校正。

c. 按 START 键, 屏幕显示 60 秒的时间。把硝酸盐试纸条下端浸入待测溶液, 同时再按 START 键。试纸条充分湿润后, 拿出用手不断摇动, 使尽快干燥, 同时屏幕上的数字不断减少。

d. 时间剩最后 5 秒钟时, 左手把试纸条插口右边的黑色把手向右扳, 右手把试纸条显色端插入试纸条插口中, 放开左手, 反射仪读数后记录。注意试纸条的显色端插入时朝左。(操作不熟练时最好提前 10 秒钟插入)

e. 反射仪的读数范围是 0~100ppm, 超出此范围必须把样品重新稀释后测定。同时尽量使读数位于中间范围, 过高和过低的读数误差比较大。



3. 夏玉米硝酸盐的测定

田间取样: 取试验小区内长势均一的植株的最新完全展开叶。最好是每小区取 3 行, 每行随机取 10 片叶片。

样品的处理: 将所取样品的分蘖去掉, 并把主茎的下部小叶及根部去掉。完成后把所有样品的下端对齐, 用剪刀把下部 1cm 部分剪下来放在白纸上, 并在白纸上记录下样品的处理号。

榨汁: 把剪下的 1cm 部分小心放入压汁钳里, 用力挤压, 将挤出的汁液滴在胶卷盒内, 如果汁液太少则需要多压几次, 并将胶卷盒贴上写处理好号的标签。用过的压汁钳要及时清洗, 便于下一样品的测定。

稀释: 同上。

反射仪测定: 同上。

4. 注意事项:

(1) 硝酸盐的测定最好能结合 SPAD 的测定一起进行。(可行的工作方式是: 两人负责进行 SPAD 的测定, 测定完毕的叶片马上进行处理, 剪取榨汁部分榨汁测定)

(2) 每用一盒新的硝酸盐试纸都要以盒中所附校正塑料条进行校正。

(3) 硝酸盐试纸常温下不宜长时间存放, 长时间不用要在冰箱中保鲜储存。

(4) 野外工作使用加样枪不方便时, 可用滴管吸取, 计算滴数来确定稀释倍数(每滴 0.05ml)。

但此方法不推荐施用。

(5) 榨汁钳在每次榨汁后一定要以去离子水进行清洗，以吸水纸擦干备用。

(6) 反射仪长时间不用要将电池取下并妥善保管。

四、冬小麦/夏玉米植株叶片叶绿素（SPAD）的测定

我们目前采用的叶绿素仪多为日本 Minolta 公司近年来推出的便携式叶绿素仪（SPAD-502），可以在田间无损检测植物叶片的叶绿素含量。

其工作原理是：叶绿素 a 和 b 在可见光波段的红光区都有最大吸收峰，而在红外区则几乎没有。SPAD 采用双波长 LED 光源，一为 650 nm 红光 LED，一为 940 nm 红外光 LED。仪器的光线接收系统为硅光二极管，它将光信号转换为模拟电信号，经放大器放大后再由 A/D 转化为数字信号，微处理器自动将通过样品的两种光的光密度比值进行计算得到 SPAD 值。



SPAD 值是一个无量纲的数值，其大小与作物叶绿素含量成正相关。叶绿素仪读数也受到许多因素的影响，如品种差异、叶片厚度、种植密度、生育时期等许多因素的影响，因此在应用 SPAD 叶绿素仪判断作物氮素营养状况时要进行综合考虑。

1. 冬小麦叶片 SPAD 的测定

1.1 田间样品的采集：取试验小区内长势比较均一的样品若干株（每小区至少取 3 处地方以减少田间变异），冬小麦主茎（非分蘖茎）不能少于 30 株。

1.2 样品的处理：将所取样品的分蘖去掉，只留冬小麦的主茎备测。

1.3 叶绿素仪的使用

(1) 开关打到 ON 键，出现 CAL 字样（如右图）。

按住 SPAD 右上方手柄三秒钟，屏幕出现 N=0，并有三条下划线。

(2) 将茎叶片的最新完全展开叶中间部分置于两只测试手柄中间测试孔正上方（叶片正面朝上），按住手柄约两秒钟，读数后记录。如数据异常，按“1 DATA DELETE”键删除后重测。

(3) 完成后，按“AVERAGE”键，读取并记录平均值。按“ALL DATA CLEAR”键，准备下一



小区的测定。

2. 夏玉米叶片 SPAD 的测定

2.1 田间样品的采集：取试验小区内长势均一的植株的最新完全展开叶。最好是每小区取 3 行，每行随机取 10 片叶片。

2.2 样品测定：其他步骤同小麦的测定一致，玉米叶片的测定部位是叶片的中上部三分之一处。

3. 注意事项：

- (1) 叶片必须完全盖住测试孔，否则会因测试孔见光而不能读取或读取有偏差。
- (2) 如果测试样品比较多，请及时清理测试孔及其周围区域。
- (3) 叶片上如果有水则需干燥后测定。
- (4) SPAD 测定最好与硝酸盐的测定结合进行。

五、水稻氮营养快速诊断

第六部分 化验质量控制