

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 890—2004

土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定 二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法

Determination of available zinc, manganese, iron, copper in
soil—extraction with buffered DTPA solution

2005-01-04 发布

2005-02-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：中国农业科学院土壤肥料研究所、农业部肥料质量监督检验测试中心(长沙)、农业部肥料质量监督检验测试中心(成都)。

本标准主要起草人：王敏、张跃、刘海荷、刘密、肖瑞芹、刘建安、黄跃蓉。

土壤有效态锌、锰、铁、铜含量的测定

二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提法

1 范围

本标准规定了采用二乙三胺五乙酸(DTPA)浸提剂提取土壤中有效态锌、锰、铁、铜,以原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体发射光谱法加以定量测定的方法。

本标准适用于 pH 大于 6 的土壤中有有效态锌、锰、铁、铜含量的测定。

2 规范性引用文件

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。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

用 pH7.3 的二乙三胺五乙酸—氯化钙—三乙醇胺(DTPA—CaCl₂—TEA)缓冲溶液作为浸提剂,螯合浸提出土壤中有有效态锌、锰、铁、铜。其中 DTPA 为螯合剂;氯化钙能防止石灰性土壤中游离碳酸钙的溶解,避免因碳酸钙所包蔽的锌、铁等元素释放而产生的影响;三乙醇胺作为缓冲剂,能使溶液 pH 保持 7.3 左右,对碳酸钙溶解也有抑制作用。

用原子吸收分光光度计,以乙炔—空气火焰测定浸提液中锌、锰、铁、铜的含量;或者用电感耦合等离子体发射光谱仪测定浸提液中锌、锰、铁、铜的含量。

4 试剂

本标准所用试剂,在未注明其他要求时,均指符合国家标准和分析纯试剂;本标准所述溶液如未指明溶剂,均系水溶液。

4.1 水,GB/T 6682,二级。

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

称取 1.967 g DTPA {[(HOCOCH₂)₂NCH₂·CH₂]₂NCH₂COOH} 溶于 14.92 g (13.3 mL) TEA [(HOCH₂CH₂)₃·N] 和少量水中,再将 1.47 g 氯化钙(CaCl₂·2H₂O)溶于水中,一并转至 1 L 的容量瓶中,加水至约 950 mL,在 pH 计上用盐酸溶液(1+1)或氨水溶液(1+1)调节 DTPA 溶液的 pH 至 7.3,加水定容至刻度。该溶液几个月内不会变质,但用前应检查并校准 pH。

4.3 锌标准贮备溶液:ρ(Zn)=1 mg/mL。

称取 1.000 g 金属锌(99.9%以上)于烧杯中,用 30 mL 盐酸溶液(1+1)加热溶解,冷却后,转移至 1 L 容量瓶中,稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 1 mg 锌。

或用硫酸锌配制:称取 4.398 g 硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O,未风化)溶于水中,转移至 1 L 容量瓶中,加 5 mL 硫酸溶液(1+5),稀释至刻度,即为 1 mg/mL 锌标准贮备溶液。

4.4 锌标准溶液:ρ(Zn)=0.05 mg/mL。

吸取锌标准贮备溶液(4.3)5 mL于100 mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

4.5 锰标准贮备溶液: $\rho(\text{Mn}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

称取1.000 g金属锰(99.9%以上)于烧杯中,用20 mL硝酸溶液(1+1)加热溶解,冷却后,转移至1 L容量瓶中,稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1 mg锰。

或用硫酸锰配制:称取2.749 g已于400 °C~500 °C灼烧至恒重的无水硫酸锰(MnSO_4),溶于水,移入1 L容量瓶中,加5 mL硫酸溶液(1+5),稀释至刻度,即为1 mg/mL锰标准贮备溶液。

4.6 锰标准溶液: $\rho(\text{Mn}) = 0.1 \text{ mg/mL}$ 。

吸取锰标准贮备溶液(4.5)10 mL于100 mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

4.7 铁标准贮备溶液: $\rho(\text{Fe}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

称取1.000 g金属铁(99.9%以上)于烧杯中,用30 mL盐酸溶液(1+1)加热溶解,冷却后,转移至1 L容量瓶中,稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1 mg铁。

或用硫酸铁铵配制:称取8.634 g硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,溶于水,移入1 L容量瓶中,加10 mL硫酸溶液(1+5),稀释至刻度,混匀,即为1 mg/mL铁标准贮备溶液。

4.8 铁标准溶液: $\rho(\text{Fe}) = 0.1 \text{ mg/mL}$ 。

吸取铁标准贮备溶液(4.7)10 mL于100 mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

4.9 铜标准贮备溶液: $\rho(\text{Cu}) = 1 \text{ mg/mL}$ 。

称取1.000 g金属铜(99.9%以上)于烧杯中,用20 mL硝酸溶液(1+1)加热溶解,冷却后,转移至1 L容量瓶中,稀释至刻度,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。此溶液1 mL含1 mg铜。

或用硫酸铜配制:称取3.928 g硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,未风化),溶于水中,移入1 L容量瓶中,加5 mL硫酸溶液(1+5),稀释至刻度,即为1 mg/mL铜标准贮备溶液。

4.10 铜标准溶液: $\rho(\text{Cu}) = 0.1 \text{ mg/mL}$ 。

吸取铜标准贮备溶液(4.9)10 mL于100 mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

5 仪器

5.1 分析实验室通常使用的仪器设备。

5.2 恒温往复或旋转式振荡器,或普通振荡器及 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的恒温室。振荡器应能满足 $(180 \pm 20) \text{ r/min}$ 的振荡频率。

5.3 原子吸收分光光度计,附有空气—乙炔燃烧器及锌、锰、铁、铜空心阴极灯;或等离子体发射光谱仪。

6 试样的制备

6.1 去杂和风干(仅对未风干的新鲜土样)

首先应剔除土壤以外的侵入体,如植物残根、昆虫尸体和砖头石块等,之后将样品平铺在干净的纸上,摊成薄层,于室内阴凉通风处风干,切忌阳光直接暴晒。风干过程中应经常翻动样品,加速其干燥。风干场所应防止酸、碱等气体及灰尘的污染。当土壤达到半干状态时,须及时将大土块捏碎,以免干后结成硬块,不易压碎。

6.2 磨细和过筛

用四分法分取适量风干样品,用研钵研磨至样品全部通过2 mm孔径的尼龙筛。过筛后的土样应充分混匀,装入玻璃广口瓶、塑料瓶或洁净的土样袋中,备用。

7 分析步骤

7.1 土壤有效锌、锰、铁、铜的浸提

准确称取10.00 g试样,置于干燥的150 mL具塞三角瓶或塑料瓶中,加入 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的DTPA浸

提剂 20.0 mL,将瓶塞盖紧,于 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下,以 $180\text{ r/min} \pm 20\text{ r/min}$ 的振荡频率振荡 2 h 后立即过滤。保留滤液,在 48 h 内完成测定。

如果测定需要的试液数量较大,则可称取 15.00 g 或 20.00 g 试样,但应保证样液比为 1:2,同时浸提使用的容器应足够大,确保试样的充分振荡。

7.2 空白试液的制备

除不加试样外,试剂用量和操作步骤与 7.1 相同。

7.3 试样溶液中锌、锰、铁、铜的测定

7.3.1 原子吸收分光光度法

7.3.1.1 标准工作曲线绘制

按表 1 所示,配制标准溶液系列。吸取一定量的锌、锰、铁、铜标准溶液(4.4、4.6、4.8、4.10),分别置于一组 100 mL 容量瓶中,用 DTPA 浸提剂稀释至刻度,混匀。

测定前,根据待测元素性质,参照仪器使用说明书,对波长、灯电流、狭缝、能量、空气—乙炔流量比、燃烧头高度等仪器工作条件进行选择,调整仪器至最佳工作状态。

以 DTPA 浸提剂校正仪器零点,采用乙炔—空气火焰,在原子吸收分光光度计上分别测量标准溶液中锌、锰、铁、铜的吸光度。以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,分别绘制锌、锰、铁、铜的标准工作曲线。

表 1 采用原子吸收分光光度法的标准溶液系列

序号	Zn		Mn		Fe		Cu	
	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.50	0.25	1.00	1.00	1.00	1.00	0.50	0.50
3	1.00	0.50	2.00	2.00	2.00	2.00	1.00	1.00
4	2.00	1.00	4.00	4.00	4.00	4.00	2.00	2.00
5	3.00	1.50	6.00	6.00	6.00	6.00	3.00	3.00
6	4.00	2.00	8.00	8.00	8.00	8.00	4.00	4.00
7	5.00	2.50	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00	5.00

注:标准溶液系列的配制可根据试样溶液中待测元素含量的多少和仪器灵敏度高低适当调整。

7.3.1.2 试液的测定

与标准工作曲线绘制的步骤相同,依次测定空白试液和试样溶液中锌、锰、铁、铜的浓度。

试样溶液中测定元素的浓度较高时,可用 DTPA 浸提剂相应稀释,再上机测定。有时亦可根据仪器使用说明书,选择灵敏度较低的共振线或旋转燃烧器的角度进行测定,而不必稀释。

7.3.2 等离子体发射光谱法

7.3.2.1 标准工作曲线的绘制

按表 2 所示,配制锌、锰、铁、铜的混合标准溶液系列。吸取一定量的锌、锰、铁、铜标准溶液或标准贮备溶液(4.4、4.5、4.7、4.10),置于同一组 100 mL 容量瓶中,用 DTPA 浸提剂稀释至刻度,混匀。

测定前,根据待测元素性质,参照仪器使用说明书,对波长、射频发生器频率、功率、工作气体流量、观测高度、提升量、积分时间等仪器工作条件进行选择,调整仪器至最佳工作状态。

以 DTPA 溶液为标准工作溶液系列的最低标准点,用等离子体发射光谱仪测量混合标准溶液中锌、锰、铁、铜的强度,经微机处理各元素的分析数据,得出标准工作曲线。

7.3.2.2 试液的测定

与标准工作曲线绘制的步骤相同,以 DTPA 浸提剂为低标,标准溶液系列中浓度最高的标准溶液(应尽量接近试样溶液浓度并略高一些)为高标,校准标准工作曲线,然后依次测定空白试液和试样溶液中锌、锰、铁、铜的浓度。

表 2 采用等离子体发射光谱法的混合标准溶液系列

序号	Zn		Mn		Fe		Cu	
	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$	加入标准溶液体积 mL	相应浓度 $\mu\text{g/mL}$
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.50	0.25	0.50	5.0	1.00	10.0	0.50	0.50
3	1.00	0.50	1.00	10.0	2.50	25.0	1.00	1.00
4	2.50	1.25	2.50	25.0	5.00	50.0	2.50	2.50
5	5.00	2.50	5.00	50.00	10.00	100.0	5.00	5.00

注:标准溶液系列的配制可根据试样溶液中待测元素含量高低适当调整。

7.4 结果计算

土壤有效锌(锰、铁、铜)含量 ω ,以质量分数表示,单位为毫克每千克(mg/kg),按式(1)计算:

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \cdot D}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ ——试样溶液中锌(锰、铁、铜)的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- ρ_0 ——空白试液中锌(锰、铁、铜)的浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
- V ——加入的 DTPA 浸提剂体积的数值,单位为毫升(mL);
- D ——试样溶液的稀释倍数;
- m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

有效锌、铜的计算结果表示到小数点后两位,有效锰、铁的计算结果表示到小数点后一位,但有效数字位数最多不超过三位。

7.5 允许差

有效锌、有效铜测定结果的允许差应符合表 3 的要求:

表 3

有效锌(以 Zn 计)或有效铜(以 Cu 计)的质量分数	平行测定允许差值	不同实验室间测定允许差值
$< 1.50 \text{ mg/kg}$	绝对差值 $\leq 0.15 \text{ mg/kg}$	绝对差值 $\leq 0.30 \text{ mg/kg}$
$\geq 1.50 \text{ mg/kg}$	相对相差 $\leq 10\%$	相对相差 $\leq 30\%$

有效锰、有效铁测定结果的允许差应符合表 4 的要求:

表 4

有效锰(以 Mn 计)或 有效铁(以 Fe 计)的质量分数	平行测定允许差值	不同实验室间测定允许差值
<15.0 mg/kg	绝对差值 \leq 1.5 mg/kg	绝对差值 \leq 3.0 mg/kg
\geq 15.0 mg/kg	相对相差 \leq 10%	相对相差 \leq 30%
