

土壤有效态铜、锌、铁、锰的测定

DTPA 浸提—原子吸收分光光度法

1 方法提要

用 pH7.3 的 DTPA-TEA-CaCl₂ 缓冲溶液作为浸提剂，螯合浸提出土壤中有效态锌、锰、铜、铁，用原子吸收分光光度法直接测定。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止作用。

2 应用范围
本方法适用于 pH 大于 6 的土壤中有效态铜、锌、铁、锰的测定，其他土壤也可参照使用。

3 主要仪器设备

- 1) 原子吸收分光光度计（包括铜、锌、铁、锰元素空心阴极灯）；
- 2) 酸度计；
- 3) 恒温往复或旋转式振荡机，或普通振荡器及恒温室，满足 180r/min±20r/min 的振荡频率或达到相同效果；
- 4) 带盖塑料瓶：200 mL。

4 试剂

4.1 DTPA 浸提剂 [$c(\text{DTPA})=0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{CaCl}_2)=0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{TEA})=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH7.30]: 称取 1.967g 二乙三胺五乙酸 (DTPA)，溶于 14.92g (约 13.3mL) 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 1:1 盐酸溶液或 1:1 氨水调节 pH 至 7.3，用水定容，贮于塑料瓶中。此溶液可保存几个月，但用前需校准 pH 值。

4.2 铜标准贮备液 [$\rho(\text{Cu})=1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$]: 称取 1.0000g 金属铜 (优级纯)，溶解于 20mL 1:1 硝酸溶液，移入 1L 容量瓶中，用水定容；

或用硫酸铜配制：称取 3.928g 硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O，未风化)，溶于水中，移入 1L 容量瓶中，加 5mL 1:5 硫酸溶液，稀释至刻度，混匀；

4.3 铜标准溶液 [$\rho(\text{Cu})=50\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$]: 吸取铜标准贮备液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中，用水定容；

4.4 锌标准贮备液[$\rho(\text{Zn})=1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]: 称取 1.0000g 金属锌 (优级纯), 用 40mL 1: 2 盐酸溶液溶解, 移入 1L 容量瓶中, 用水定容;

或用硫酸锌配制: 称取 4.398g 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 溶于水中, 移入 1L 容量瓶中, 加 5mL 1: 5 硫酸溶液, 稀释至刻度, 混匀;

4.5 锌标准溶液[$\rho(\text{Zn})=50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]: 吸取锌标准贮备液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用水定容;

4.6 铁标准贮备液[$\rho(\text{Fe})=1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]: 称取 1.0000g 金属铁 (优级纯), 溶解于 40mL 1: 2 盐酸溶液中 (加热溶解), 移入 1L 容量瓶中, 用水定容;

或用硫酸铁铵配制: 称取 8.634g 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 1L 容量瓶中, 加 10mL 1: 5 硫酸溶液, 稀释至刻度, 混匀;

4.7 铁标准溶液[$\rho(\text{Fe})=50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]: 吸取铁标准贮备液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用水定容, 即为含 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铁标准溶液;

4.8 锰标准贮备液[$\rho(\text{Mn})=1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]: 称取 1.0000g 金属锰 (优级纯), 用 20mL 1: 1 硝酸溶液溶解, 移入 1L 容量瓶中, 用水定容;

或用硫酸锰配制: 称取 2.749g 已于 $4005^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的无水硫酸锰 (MnSO_4) 溶于水中, 移入 1L 容量瓶中, 加 5mL 1: 5 硫酸溶液, 稀释至刻度, 混匀;

4.9 锰标准溶液[$\rho(\text{Mn})=50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$]: 吸取锰标准贮备液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中, 用水定容。

5 分析步骤

称取通过 2mm 孔径尼龙筛的风干试样 10.00g 于 200mL 塑料瓶中, 加入 DTPA 浸提剂 20mL, 盖好瓶盖, 摇匀, 在 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的条件下, 以 $180\text{r}/\text{min} \pm 20\text{r}/\text{min}$ 的频率振荡 2 小时, 立即过滤。以 DTPA 浸提剂校正仪器零点, 滤液直接上原子吸收分光光度计。

校准曲线绘制: 分别吸取 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铜、锌、铁、锰标准溶液一定体积于 6 个 100mL 容量瓶中, 用 DTPA 浸提剂定容, 即为铜、锌、铁、锰混合标准系列溶液 (分取体积及系列浓度见下表, 与样品同条件上机测定, 读取吸光度, 分元素绘制校准曲线。

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。

铜锌铁锰混合标准系列溶液配制

容	Cu	Zn	Fe	Mn
---	----	----	----	----

量 瓶 编 号	加入标 准溶液 量(mL)	配成 浓度 (μ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加入标 准溶液 量(mL)	配成 浓度 (μ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加入标 准溶液 量(mL)	配成 浓度 (μ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加入标 准溶液 量(mL)	配成 浓度 (μ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0
2	1.00	0.5	1.00	0.5	4.00	2.0	4.00	2.0
3	2.00	1.0	2.00	1.0	8.00	4.0	8.00	4.0
4	3.00	1.5	3.00	1.5	12.00	6.0	12.00	6.0
5	4.00	2.0	4.00	2.0	16.00	8.0	16.00	8.0
6	5.00	2.5	5.00	2.5	20.00	10.0	20.00	10.0

注：标准系列的配制可根据仪器灵敏度和试样溶液中待测元素含量高低适当调整。

6 结果计算

$$\text{有效铜（锌、铁、锰）, } \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{\rho \cdot V \cdot D}{m \times 10^3} \times 1000$$

式中：

ρ ——查校准曲线或求回归方程而得测定液中 Cu (Zn、Fe、Mn) 的质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;

V——浸提液体积, mL;

D——浸提液稀释倍数, 若不稀释则 D=1;

10^3 和 1000——分别将 μg 换算成 mg 和将 g 换算为 kg;

m——试样质量, 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 精密度

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
$< 1.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	绝对差值 $\leq 0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	绝对差值 $\leq 0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\geq 1.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	相对相差 $\leq 10\%$	相对相差 $\leq 30\%$

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
$< 15.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	绝对差值 $\leq 1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	绝对差值 $\leq 3.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\geq 15.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	相对相差 $\leq 10\%$	相对相差 $\leq 30\%$

8 注释

1) DTPA 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 值应严格控制在 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。

2) 测试时若需稀释，应用 DTPA 浸提液稀释，以保持基体一致，并在计算时乘上稀释倍数。

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

4) 所用玻璃器皿应事先在 10% HNO_3 溶液中浸泡过夜，洗净后备用。