

# T/SXSYSJSXH

## 陕西省有色金属学会团体标准

T/SXSYSJSXH 0003-2024

### 土壤 有效硒的测定

### DTPA 浸提-原子荧光光谱法

Determination of available Selenium in soil

Atomic fluorescence spectroscopy by DTPA Extraction

2024-05-07 发布

2024-05-07 实施

陕西省有色金属学会发布

# 目录

|                    |   |
|--------------------|---|
| 前言 .....           | 1 |
| 1 适用范围 .....       | 2 |
| 2 规范性引用文件 .....    | 2 |
| 3 术语和定义 .....      | 2 |
| 4 方法原理 .....       | 2 |
| 5 干扰和消除 .....      | 2 |
| 6 试剂和材料 .....      | 3 |
| 7 仪器和设备 .....      | 3 |
| 8 样品 .....         | 4 |
| 9 分析步骤 .....       | 4 |
| 10 结果计算 .....      | 5 |
| 11 精密度和准确度 .....   | 5 |
| 12 质量保证和质量控制 ..... | 5 |
| 13 废物处理 .....      | 6 |
| 14 注意事项 .....      | 6 |

# 前言

本标准按照 GB/T1.1-2020 给出的规则起草。

本标准按照 Q/KHY 005-2023 西安科创海光仪器有限公司企业标准起草。

本标准由陕西有色金属学会提出并批准。

本标准起草单位：陕西省有色金属学会、西安西北有色地质研究院有限公司。

本标准主要起草人：展向娟、马熠罡、张浏波、胡平、吴随周、刘亮、石艳琪、黄程裕。

本标准由陕西省有色金属学会负责解释。

本标准首次发布。

联系信息如下：

单位：西安科创海光仪器有限公司

电话：029-85575150

地质：西安市雁塔区西影路 25 号

邮编：710054

## 1 适用范围

本标准规定了用二乙烯三胺五乙酸（DTPA）浸提测定土壤中有有效态元素硒的原子荧光光谱法。

本标准适用于土壤中硒（Se）的有效态元素的测定。

当取样量为 10.0g，浸提液体积为 20ml 时，本方法的检出限为 0.5mg/kg，测定下限为 2.0mg/kg。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- HJ/T166 土壤环境监测技术规范
- HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法
- GB15618-2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准
- GB/T 21191-2007 原子荧光光谱仪
- GB/T 32266-2015 原子荧光光谱仪性能测定方法
- JJG 939-2009 原子荧光光度计

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

土壤有效态元素

土壤中在植物生长期能被植物根系吸收的元素，即在本标准规定的条件下能够被 DTPA 缓冲溶液浸提出来的土壤中的元素。

## 4 方法原理

用二乙烯三胺五乙酸-氯化钙-三乙醇胺（DTPA-CaCl<sub>2</sub>-TEA）缓冲溶液浸提出土壤中有有效态元素硒，用原子荧光光谱法测定其含量。

在 6mol/L 盐酸介质中，将样品中的硒还原为四价硒，用硼氢化钾做还原剂，将四价硒在盐酸介质中还原为硒化氢，由载气带入原子化器中进行原子化，在硒特制空心阴极灯照射下，基态硒原子被激发至高能态，在去活化回到基态时，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与硒含量成正比。

## 5 干扰和消除

5.1 高于一定浓度的铜等过渡金属元素可能对测定有干扰，在本标准的实验条件下，样品中含 100mg/L 以下的 Cu<sup>2+</sup>、50mg/L 以下 Fe<sup>3+</sup>、1mg/L 以下的 Co<sup>2+</sup>、5mg/L 以下的 Pb<sup>2+</sup>和 2mg/L 以下的 Mn<sup>2+</sup>不影响测定。

5.2 常见的阴离子不干扰测定。

5.3 物理干扰消除。选用双层结构石英管原子化器，内外两层均通氩气，外面形成保护层隔绝空气，使待测元素的基态原子不与空气中的氧和氮碰撞，降低荧光淬灭对测定的影响。

## 6 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去离子水或同等纯度的水。

6.1 三乙醇胺 ( $C_6H_{15}NO_3$ ): TEA, 分析纯。

6.2 二乙烯三胺五乙酸 ( $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ ): DTPA, 分析纯。

6.3 二水合氯化钙 ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ), 分析纯。

6.4 盐酸:  $\rho(HCl) = 1.19g/ml$ , 优级纯。

6.5 硝酸:  $\rho(HNO_3) = 1.42g/ml$ , 优级纯。

6.6 高氯酸:  $\rho(HClO_4) = 1.68g/ml$ , 分析纯。

6.7 氢氧化钾 (KOH), 分析纯。

6.8 硼氢化钾 ( $KBH_4$ ), 分析纯。

6.9 硼氢化钾溶液:  $\rho = 20g/L$  称取 0.5g 氢氧化钾 (6.6) 放入盛有 100mL 实验室用水的烧杯中, 玻璃棒搅拌待完全溶解后再加入称好的 1.0g 硼氢化钾, 搅拌溶解。此溶液当日配制。

注: 也可以用氢氧化钠、硼氢化钠配置硼氢化钠溶液。

6.10 硝酸-高氯酸混合溶液: 将硝酸 (6.5) 与高氯酸 (6.6) 等体积混合。

6.11 盐酸溶液: 1+1, 用盐酸 (6.4) 配制。

6.12 盐酸溶液: 5+95, 移取 25mL 盐酸 (6.4) 用实验室用水稀释至 500mL。

6.13 硝酸溶液: 1+1, 用硝酸 (6.5) 配制。

6.14 硝酸溶液: 2+98, 用硝酸 (6.5) 配制。

6.15 浸提液:  $c(TEA) = 0.1mol/L$ ,  $c(CaCl_2) = 0.01mol/L$ ,  $c(DTPA) = 0.005mol/L$ : pH 值为 7.3。

在烧杯中依次加入 14.92g (精确至 0.0001g) 三乙醇胺 (6.1), 1.967g (精确至 0.0001g) 二乙烯三胺五乙酸 (6.2), 1.470g (精确至 0.0001g) 二水合氯化钙 (6.3), 加入水并搅拌使其完全溶解, 继续加水稀释至约 800ml, 用盐酸溶液 (6.11) 调整 pH 值为  $7.3 \pm 0.2$  (用 pH 计测定), 转移至 1000ml 容量瓶中定容至刻度, 摇匀。

6.16 硒 (Se) 标准溶液

6.16.1 硒标准贮备液:  $\rho = 100.0mg/L$

购买市售有证标准物质/有证标准样品, 或称取 0.1000g 高纯硒粉, 置于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 硝酸 (6.5) 低温加热溶解后冷却至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀。

6.16.2 硒标准中间液:  $\rho = 1.00mg/L$

移取硒标准贮备液 (6.16.1) 5.00mL, 置于 500mL 的容量瓶中, 用实验用水定容至标线, 混匀。

6.16.3 硒标准使用液:  $\rho = 100.0\mu g/L$

移取硒标准中间液 (6.16.2) 10.00mL, 置于 100mL 容量瓶中, 用实验室用水定容至标线, 混匀。用时现配。

6.17 载气: 氩气 (纯度  $\geq 99.99\%$ )。

## 7 仪器和设备

7.1 氢化物发生-原子荧光光度计: 符合 GB/T21191 规定, 配备砷元素空心阴极灯。

7.2 有效态前处理装置 (西安科创海光仪器有限公司 YXT-001): 频率可控制在 160-200r/min, 温度可控制在 15-50℃, 程序自动停止在 30-180min。

- 7.3 pH 计：分度为 0.1pH。
- 7.4 分析天平：精度为 0.0001g 和 0.01g。
- 7.5 漏斗架：3×6 位。
- 7.6 试管架：3×6 位。
- 7.7 浸提瓶：100ml。
- 7.8 中速定量滤纸。
- 7.9 尼龙筛：孔径 2.0mm（10 目）。
- 7.10 一般实验室常用仪器设备。

## 8 样品

### 8.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定采集和保存土壤样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

### 8.2 干物质含量的测定

土壤样品干物质含量的测定按照 HJ613 执行。

### 8.3 样品制备

除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，按照 HJ/T 166 的要求，将采集的样品在实验室进行风干、粗磨、细磨至过孔径 2.0mm（10 目）尼龙筛（7.9）。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

### 8.4 试样的制备

称取 10.0g（准确至 0.01g）样品，置于 100ml 浸提瓶（7.7）。加入 20.0ml 浸提液（6.15），将瓶盖盖紧。在  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  条件下，以 160-200r/min 的振荡频率振荡 2h，沉淀静置 30min。将浸提液缓慢倾入装有中速滤纸（7.8）的漏斗架（7.5）内，重力过滤后于 48h 内进行测定。

若测定所需的浸提液体积较大，可适当增加取样量，但应保证样品和浸提液比为 1:2（m/v），同时应使用与之体积匹配的浸提瓶，确保样品充分振荡。

### 8.5 实验室空白试样的制备

不加样品，按照与试样的制备（8.4）相同的步骤制备实验室空白试样。

### 8.6 试料的制备

分取 10mL 试液（8.4）置于 50mL 烧杯中，加入 2mL 混合消解液（6.10），在电热板上加热至冒白烟，取下烧杯。加入 5-10mL 实验用水，5mL 盐酸（6.4），继续加热至微沸，取下冷却至室温，将试样转入 50mL 容量瓶中，用纯水定容、摇匀。

## 9 分析步骤

### 9.1 原子荧光光度计的调试

原子荧光光度计开机预热，按照仪器使用说明书设定灯电流、负高压、载气流量、屏蔽气流量等工作参数，参考条件如下：灯电流 40~80mA，负高压 260~320V，载气流量 300~400mL/min。

### 9.2 标准系列

分别移取 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 硒标准使用液（6.16.3）于 50mL 容量瓶中，加入 5.0mL 盐酸（6.4），用实验用水定容至标线，混匀。此标准系列溶液浓度依次为：0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 $\mu\text{g/L}$ 。

### 9.3 标准曲线的绘制

以硼氢化钾溶液（6.9）为还原剂、盐酸溶液（6.12）为载流，由低浓度到高浓度顺序测定标准系列溶液的原子荧光强度。用扣除零浓度空白的校准系列原子荧光强度为纵坐标，溶液中相对应的元素浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制标准曲线。

#### 9.4 测定

将制备好的试料导入原子荧光光度计中，按照与绘制标准曲线相同的仪器工作条件进行测定，如果被测元素浓度超过标准曲线范围，应稀释后重新进行测定。

同时将制备好的空白试料导入原子荧光光度计中，按照与绘制校准曲线相同仪器工作条件进行测定。

## 10 结果计算

### 10.1 计算公式

土壤样品中有效态硒的含量  $\omega$ （ $\text{mg/kg}$ ），按照公式（1）计算：

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_0 \times V_2}{m \times w_{\text{dm}} \times V_1} \times 10^{-3} \dots \dots \dots (1)$$

式中： $\omega$ ——土壤中有效态元素的含量， $\text{mg/kg}$ ；

$\rho$ ——由标准曲线查得的测定试液中元素的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$\rho_0$ ——空白溶液中元素的测定浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

$V_0$ ——浸提液体积， $\text{mL}$ ；

$V_1$ ——分取试液的体积， $\text{mL}$ ；

$V_2$ ——分取后测定试液的定容体积， $\text{mL}$ ；

$m$ ——称取样品的质量， $\text{g}$ ；

$w_{\text{dm}}$ ——样品的干物质含量， $\%$ ；

### 10.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

6家实验室分别对3个不同含量水平的统一土壤标准样品和2个不同浓度的实际土壤样品进行了6次平行测定。

### 11.2 准确度

6家实验室分别对3个不同含量水平的土壤有证标准样品进行了6次平行测定，对2个不同浓度的实际土壤样品进行了6次加标回收率测定。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少做2个实验室空白试样，其测定结果均应低于测定下限。

12.2 每次分析应建立标准曲线，其相关系数应不小于0.999。每20个样品或每批次（少于18个样品/批）样品，应分析一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应不大于10%，否则应查找原因或重新建立标准曲线。

12.3 每批样品至少按10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定一

个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应不大于 20%。

12.4 每批样品至少分析 1 个有证土壤有效态标准物质，测定结果应在其给出的不确定度范围内。

### 13 废物处理

实验中产生的废物和废液应分类收集和保管，送有资质的单位处理。

### 14 注意事项

14.1 实验室所用的玻璃器皿须用硝酸溶液（6.14）浸泡 24h，依次用自来水和实验用水冲洗干净，置于干净的环境中晾干。新使用或疑似受污染的容器，应用热的盐酸溶液（6.12）浸泡（温度高于 80℃，低于沸腾温度）2h 以上，并用热的硝酸溶液（6.14）浸泡 2h 以上，依次用自来水和实验用水冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

14.2 仪器点火后，应预热 30min 以上，以防波长漂移。

14.3 配制标准溶液和制备试样时，应使用同一批配制浸提液。