

ICS 号

中国标准文献分类号

团 体 标 准

T/ACEF □□□-20□□

沉积物/湿地土壤营养盐和重金属的薄膜扩散梯度（DGT）法采样与检测技术规程

Technical code for diffusive gradients in thin films (DGT) method for sampling and measurement of nutrients and heavy metals in sediment/wetland soil

（征求意见稿）

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

中华环保联合会 发布

目 次

前 言	I
1 范围	2
2 规范性引用文件	2
3 术语和定义	3
4 基本规定	4
5 采样与检测技术规程	5
附录 A（资料性）DGT 固定膜提取率	8
附件 B（资料性）扩散系数	9
参考文献	10

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华环保联合会提出并归口。

本文件起草单位：中科智感（南京）环境科技有限公司、长江水利委员会水文局、中国科学院地球化学研究所、河海大学、中国科学院南京地理与湖泊研究所、太湖流域水文水资源监测中心、浙江省地质院、中国水利水电科学研究院、中国环境科学研究院、南京信息工程大学、西安建筑科技大学。

本文件主要起草人：丁士明、钱宝、王敬富、孙琴、李财、吴东浩、卢新哲、高博、钟继承、焦立新、袁和忠、徐东昱、张海涵。

沉积物/湿地土壤营养盐和重金属的薄膜扩散梯度（DGT） 法采样与检测技术规程

1 范围

本文件规定了沉积物和（或）湿地土壤营养盐和重金属的薄膜扩散梯度（DGT）法采样与检测的基本规定和技术规程。

本文件适用于海洋、江河、湖泊、水库、养殖塘等水域沉积物和（或）湿地土壤营养盐和重金属的薄膜扩散梯度（DGT）法采样与检测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 3838	地表水环境质量标准
GB 11893	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
GB 17378.5	海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析
GB 18668	海洋沉积物质量
GB/T 603	化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 14581	水质 湖泊和水库采样技术指导
GB/T 20260	海底沉积物化学分析方法
GB/T 39792.2	生态环境损害鉴定评估技术指南 环境要素 第 2 部分：地表水和沉积物
HJ 535	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
HJ 776	水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法
HJ 1300	海水、海洋沉积物和海洋生物质量评价技术规范
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范
HJ/T 345	水质 铁的测定 邻菲罗啉分光光度法
HJ/T 346	水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法

HY/T 147.2	海洋监测技术规程 第 2 部分：沉积物
HY/T 172	海洋沉积物标准物质研制及保存技术规范
T/SSESB 3	土壤和沉积物 冻干法制样技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有效态 labile fraction

在沉积物中具有迁移活性和释放潜力、能够（部分）被生物吸收利用的组分，主要包括溶解态和弱吸附态。

3.2

薄膜扩散梯度技术 diffusive gradient in thin films (DGT) technique

基于自由扩散原理（Fick 第一定律），通过待测目标物在扩散层的梯度扩散，获取目标物在沉积物和（或）湿地土壤中的有效态含量和迁移动力学信息的新型被动采样技术。

3.3

DGT 装置 diffusive gradient in thin films (DGT) device

由 DGT 固定膜、DGT 扩散膜和滤膜及固定它们的外壳组成的装置构型，包括平板式和活塞式，其中平板式 DGT 是用于采集待测目标物在沉积物和（或）湿地土壤中一维（垂向）分布信息的装置构型。

3.4

DGT 固定膜 diffusive gradient in thin films binding gel (DGT binding gel)

DGT 技术中用于富集待测目标物的薄膜，由凝胶配置而成，厚度一般为 0.40 mm，组装到 DGT 装置的最内层。

注：ZrO-Chelex 作为固定膜的 DGT 装置可同步采集和检测沉积物和（或）湿地土壤中 16 种离子，包括磷(P(V))、砷(As(III)/As(V))、铬(Cr(VI))、钼(Mo(VI))、锑(Sb(V))、硒(Se(VI))、钒(V(V))、钨(W(VI))、铁(Fe(II))、镉(Cd(II))、钴(Co(II))、铜(Cu(II))、锰(Mn(II))、镍(Ni(II))、铅(Pb(II))和锌(Zn(II))。AMP-TH 作为固定膜的 DGT 装置可同步采集和检测沉积物和（或）湿地土壤中的氨氮(NH₄-N)与硝酸盐氮(NO₃-N)。

3.5

DGT 扩散膜 diffusive gradient in thin films diffusive gel (DGT diffusive gel)

DGT 技术中用于待测目标物扩散的薄膜，由琼脂糖或聚丙烯酰胺制作而成，厚度一般为 0.80 mm，组装在 DGT 装置的中间层。

3.6

滤膜 filter

DGT 技术中用于保护 DGT 扩散膜和固定膜的薄膜，采用聚偏氟乙烯或硝酸纤维素制作而成，组装在 DGT 装置的最外层。

注：本文件中滤膜厚度为 0.10 mm，孔径为 0.45 μm 。

3.7

DGT 扩散层 diffusive gradient in thin films diffusive layer (DGT diffusive layer)

由 DGT 扩散膜和滤膜构成的复合层。

3.8

DGT 扩散系数 diffusive gradient in thin films diffusive coefficient (DGT diffusive coefficient)

待测目标离子在单位时间每单位浓度梯度的条件下，垂直通过单位面积 DGT 扩散层的质量或摩尔数。

4 基本规定

4.1 方法原理

DGT 装置选择性吸收沉积物和（或）湿地土壤孔隙水中溶解态营养盐和重金属，造成固相弱结合态离子的解吸和向孔隙水中的释放，并持续被 DGT 装置吸收。

DGT 装置通过采集和检测溶解态和固相弱结合态的营养盐和重金属，获取沉积物和（或）湿地土壤中两类目标物有效态含量和迁移动力学信息。

4.2 试剂和材料

4.2.1 采样装置与材料

平板式 DGT 装置、氮气、海绵、塑料保护薄膜、尼龙线、重力投放器、浮标、手持式 GPS 仪、温度计、塑封袋、切片刀、离心管等。

4.2.2 试剂

本文件使用的实验用水应符合 GB/T 6682 中规定的一级水，使用的 1.00 mol/L HNO_3 、0.20 mol/L NaOH -0.50 mol/L H_2O_2 和 0.01 mol/L NaCl 等试剂按 GB/T 603 的规定配置。

4.3 仪器设备

紫外分光光度计或者微孔板分光光度计、电感耦合等离子体质谱仪、原子荧光光谱仪等。

5 采样与检测技术规程

5.1 DGT 装置的准备

DGT 装置的组装与保存步骤如下：

1) 依次将固定膜、扩散膜和滤膜叠加，组装成平板型 DGT 装置。

2) 将 DGT 装置放在装有少量 0.01 mol/L NaCl 溶液的自封袋中，保持湿润，在室温下密封保存，防止装置受到污染。

3) 在使用前，DGT 装置应充高纯氮气 16 h 以上。

5.2 DGT 装置投放与回收

5.2.1 沉积物或湿地土壤样品 DGT 装置的投放

将 DGT 装置垂直插入沉积物或湿地土壤样品中，保留 2~4 cm 暴露窗口在水-土界面以上，一般静置 24 h。

5.2.2 野外原位 DGT 装置的投放

对于水深较浅（30 cm 以内）的水域和湿地，将 DGT 装置垂直插入沉积物和湿地土壤中。对于水深较深（30 cm 以上）的水域和湿地，可借助投放器，将 DGT 装置插入沉积物和湿地土壤。DGT 装置一般静置 24 h。通过浮标确定投放地点的位置，同时进行 GPS 定位，记录投放时间、水温、水深等常规参数。

5.2.3 DGT 装置的回收和保存

从沉积物和湿地土壤中取出 DGT 装置，标记水-土界面位置，用去离子水清洗装置表面。将 DGT 装置中的固定膜取出，装入自封袋内，滴入少量去离子水保湿后，密封保存待分析。

5.3 DGT 样品分析步骤

5.3.1 DGT 固定膜切片与提取

将固定膜按一维（垂向）方向切成长条状（宽度 1-5 mm），并依次置于离心管中进行提取。对于 ZrO-Chelex 固定膜，先加入 1.0 mol/L HNO₃ 提取金属阳离子，室温静置 16 h 以上，然后加入 0.20 mol/L NaOH-0.50 mol/L H₂O₂ 提取氧化型阴离子，在 4℃ 条件下静置 3-5 h；对于 AMP-TH 固定膜，加入 1.00 mol/L NaCl 用于提取氨氮(NH₄-N)与硝酸盐氮(NO₃-N)，室温静置 16 h 以上。取出固定膜后，保存提取液待测定。

5.3.2 提取液测定

用紫外分光光度计或者微孔板分光光度计法测定磷(P(V))、氨氮(NH₄-N)、硝酸盐氮(NO₃-N)和铁(Fe(II))，用电感耦合等离子体质谱仪测定重金属元素，包括砷(As(III)/As(V))、铬(Cr(VI))、钼(Mo(VI))、锑(Sb(V))、硒(Se(VI))、钒(V(V))、钨(W(VI))、镉(Cd(II))、钴(Co(II))、铜(Cu(II))、锰(Mn(II))、镍(Ni(II))、铅(Pb(II))、锌(Zn(II))。

1) 磷(P(V))测定流程

根据 GB 11893 规定的钼酸铵分光光度法测定 DGT 提取液中磷(P(V))：吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中，加入显色剂，待显色稳定后，在 700 nm 波长下读取微孔板的吸光值，扣除微孔板的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度，根据标线换算成提取液中磷(P(V))的浓度。

2) 氨氮(NH₄-N)测定流程

根据 HJ 535 规定的纳氏试剂分光光度法测定 DGT 提取液中氨氮(NH₄-N)：吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中，加入显色剂，待显色稳定后，在 420 nm 波长下读取微孔板的吸光值，扣除微孔板的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度，根据标线换算成提取液中氨氮(NH₄-N)的浓度。

3) 硝酸盐氮(NO₃-N)测定流程

根据 HJ/T 346 规定的紫外分光光度法测定 DGT 提取液中硝酸盐氮(NO₃-N)：吸取适量溶液样品至 96 孔石英酶标板微孔中，加入盐酸，在 210 nm 波长下读取吸光值，扣除微孔板的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度，根据标线换算成提取液中硝酸盐氮(NO₃-N)的浓度。

4) 铁(Fe(II))测定流程

根据 HJ/T 345 规定的邻菲罗啉分光光度法测定 DGT 提取液中铁(Fe(II))：吸取适量溶液样品至 96 孔酶标板微孔中，加入显色剂和还原剂，待显色稳定后，在 520 nm 波长下读取吸光值，扣除微孔板的空白吸光值后得到每个微孔中溶液的吸光度，根据标线换算成提取液中铁(Fe(II))的浓度。注意：亚铁易氧化，样品取出后应尽快测定，且测试全程需要用去氧水，包括试剂配制。

5) 重金属测定

根据 HJ 776 规定的电感耦合等离子体发射光谱法测定 DGT 提取液中的重金属。

5.4 数据计算

5.4.1 固定膜中营养盐和重金属累积量的计算

累积量的计算按照公式 (1) 进行:

$$M = \frac{C_e(V_e+V_g)}{f_e} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M ——DGT 固定膜中目标物的累积量, 单位为毫克 (mg);

C_e ——提取液中目标物的浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

V_e ——提取液体积, 单位为毫升 (mL);

V_g ——DGT 固定膜体积, 单位为毫升 (mL);

f_e ——DGT 固定膜中目标物的提取率 (附录 A)。

5.4.2 DGT 有效态含量的按照公式 (2) 进行:

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DA t} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C_{DGT} ——DGT 有效态含量, 单位为毫克每升 (mg/L);

Δg ——扩散层厚度, 单位为毫米 (cm);

D ——目标离子在扩散层中扩散系数 (附录 B), 单位为平方厘米每秒 (cm²/s);

A ——固定膜切片的面积, 单位为平方厘米 (cm²);

t ——DGT 装置的静置时间, 单位为秒 (s)。

5.5 质量保证与控制要求

DGT 浓度计算时应扣除 DGT 空白值得到样品的准确浓度。

附录 A

(资料性)

DGT 固定膜提取率

DGT 固定膜提取率见表 A.1。

表 A.1 DGT 固定膜提取率

固定膜类型	目标物	提取率
ZrO-Chelex	钒(V(V))	0.754
	铬(Cr(VI))	0.948
	砷(As(III)/As(V))	0.741
	硒(Se(VI))	0.963
	钼(Mo(VI))	0.981
	锑(Sb(V))	0.512
	钨(W(VI))	0.780
	磷(P(V))	0.862
	锰(Mn(II))	0.967
	钴(Co(II))	0.975
	镍(Ni(II))	1.05
	铜(Cu(II))	1.03
	锌(Zn(II))	0.88
	镉(Cd(II))	0.938
	铅(Pb(II))	0.955
铁(Fe(II))	0.889	
AMP-TH	氨氮(NH ₄ -N)	0.843
	硝酸盐氮(NO ₃ -N)	1.03

注：来源于 Wang et al., 2017 和 Ren et al., 2017。

附件 B

(资料性)

扩散系数

B.1 营养盐和重金属离子在 DGT 扩散层中的扩散系数 (25°C) 见表 B.1。

表 B.1 待测目标物在 DGT 扩散层中的扩散系数

目标物	扩散系数(×E-6 cm ² /s, 25°C)
钒(V(V))	8.64
铬(Cr(VI))	7.95
砷(As(III)/As(V))	6.56
硒(Se(VI))	6.75
钼(Mo(VI))	6.90
锑(Sb(V))	6.69
钨(W(VI))	7.47
磷(P(V))	6.86
锰(Mn(II))	5.91
钴(Co(II))	6.53
镍(Ni(II))	6.54
铜(Cu(II))	6.59
锌(Zn(II))	6.89
镉(Cd(II))	6.38
铅(Pb(II))	8.41
铁(Fe(II))	6.40
氨氮(NH ₄ -N)	20.00
硝酸盐氮(NO ₃ -N)	6.29
注：来源于 Wang et al., 2017 和 Ren et al., 2017。	

B.2 不同温度下待测目标物的扩散系数按照公式 B.2 进行。

$$\log D_t = \frac{1.37023(t-25)+8.36 \times 10^{-4}(t-25)^2}{109+t} + \log \left(\frac{D_{25}(272+t)}{298} \right) \dots \dots \dots (B.2)$$

式中：

D_t ——目标物在环境温度下的扩散系数，单位为平方厘米每秒 (cm²/s)；

t ——环境温度，单位为开尔文 (K)；

D_{25} ——表示目标物在 25°C 下的扩散系数，单位为平方厘米每秒 (cm²/s)。

参考文献

- Wang Yan, Ding Shiming, Shi Lei, Gong Mengdan, Xu Shiwei, Zhang Chaosheng. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972: 1-11;
- Ren Mingyi, Ding Shiming, Shi Dan, Zhong Zhiling, Cao Jingxin, Yang Liyuan, Tsang Daniel C.W., Wang Dan, Zhao Doonghua, Wang Yan. A new DGT technique comprised in a hybrid sensor for the simultaneous measurement of ammonium, nitrate, phosphorus and dissolved oxygen [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138447.