

# Tamm 溶液提取-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中有效钼

辜洋建<sup>1</sup>,高玉花<sup>1</sup>,陈璐<sup>1</sup>,张同生<sup>1</sup>,宋传洪<sup>2\*</sup>,毕建玲<sup>1</sup>,王玉环<sup>1</sup>

(1.山东省物化探勘查院,山东省地矿局中心实验室,山东省地质勘查工程技术研究中心,地下资源环境高精度探测山东省工程研究中心,山东 济南 250013;2.济南大学化学化工学院,山东 济南 250022)

**摘要:**提出了 Tamm 溶液提取-石墨炉原子吸收光谱法对土壤样品中有效钼的测定方法。有效钼标准曲线的相关系数为 0.9995,方法检出限为 0.005 mg/kg,定量限为 0.018 mg/kg;采用有证标准物质对方法适用性进行了考察,本方法测定值与认定值基本一致,且相对误差(RE)不大于 4.17%,相对标准偏差(RSD)不大于 7.87%,本方法检出限低、精密度和正确度较好,满足土壤样品测试工作的要求,简化了工作流程,提高了工作效率,适用于批量土壤样品中有效钼的测定。

**关键词:**有效钼;土壤;石墨炉原子吸收光谱法

**中图分类号:**O657.31

**文献标识码:**A

**doi:**10.12128/j.issn.1672-6979.2024.02.007

**引文格式:**辜洋建,高玉花,陈璐,等.Tamm 溶液提取-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤有效钼[J].山东国土资源,2024,40(2):40-43. GU Yangjian, GAO Yuhua, CHEN Lu, et al. Determination of Available Molybdenum in Soil by Tamm Solution Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Shandong Land and Resources, 2024, 40(2): 40-43.

## 0 引言

钼是生物体内重要的微量元素之一,具有多种关键功能和作用。钼在植物中参与部分酶的合成,参与氮代谢过程中的关键反应,如硝酸还原酶和亚硝酸还原酶的活性依赖于钼离子的存在。这些酶在植物体内催化磷和氮的转化,将无机磷和无机氮转化为有机磷和有机氮,从而使植物能够利用土壤中的磷、氮等元素,从而保证植物体正常生长和发育<sup>[1-2]</sup>。另外,钼还参与了植物光合作用,是光合色素中辅助色素的组成部分,它参与叶绿素合成和光合色素的组装,对光合作用的效率和稳定性起到重要调节作用。提高植物体光合作用效率,从而保证植物的生长,提高农产品产量、品质及增强作物抗逆性。在动物体内,钼参与氨基酸代谢和维生素合成等重要生化反应,参与调控糖类、脂肪、蛋白质等,因

此,合理补充和利用钼对于动植物的健康和发展至关重要<sup>[3-7]</sup>。

土壤中的钼形态大致可分为 4 类,即水溶性钼、交换性钼、矿物态钼和有机结合态钼。而土壤有效钼通常指的是土壤中能够被植物吸收的钼。主要为水溶性钼和交换性钼,可用 Tamm 溶液(草酸-草酸铵溶液)提取,Tamm 溶液缓冲容量大,适用于酸性、中性及石灰性等各类土壤<sup>[8-9]</sup>。土壤有效钼常见测定方法主要有催化极谱法<sup>[10]</sup>、分光光度法<sup>[11]</sup>、石墨炉原子吸收光谱法<sup>[12]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[13]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[8]</sup>等。其中,催化极谱法和分光光度法分离富集程序冗长,操作过程较为复杂,受土壤基体干扰严重,灵敏度较低<sup>[14]</sup>。电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法易受提取液中盐分影响,盐分经高温等离子体分解后形成碳粒沉积在矩管,影响等离子体的稳定运行和测定,基

收稿日期:2023-10-21;修订日期:2023-11-06;编辑:王敏

基金项目:2023 年度院科技攻关项目(KY202307)

作者简介:辜洋建(1994-),男,江西南昌人,工程师,主要从事地球化学及岩矿测试工作;E-mail:gyjgeo@163.com

\* 通讯作者:宋传洪(1969-),男,湖北恩施人,讲师,主要从事实验教学工作;E-mail:chm\_songch@ujn.edu.cn

体效应明显<sup>[15-16]</sup>。本文采用石墨炉原子吸收光谱法对土壤有效钼进行测定,操作简单,数据可靠,适用于批量土壤样品中有效钼的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

石墨炉原子吸收光谱仪(美国珀金埃尔默股份有限公司,AAAnalyst600);电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司,BSA124S,感量 0.1mg);超纯水机(德国 Merck 公司,Milli-Q);水浴恒温振荡器(天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂,SHA-C)。

钼标准储备溶液:1000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;土壤有效态分析标准物质 HTSB-1(陕西塬土)、HTSB-2(陕西黑垆土)、HTSB-3(宁夏灌淤土)、HTSB-6(新疆棕漠土),由陕西省地质矿产实验研究所研制;土壤有效态分析标准物质 NSA-6(广州韶关红壤)、ASA-18(吉林通化棕壤),由地球物理地球化学勘查研究所研制。

草酸、草酸铵、氨水、抗坏血酸,均为优级纯,国药集团化学试剂有限公司。高纯氩气,纯度均不小于 99.999%;实验用水为超纯水(由超纯水机制备,电阻率大于 18 MΩ·cm)。

### 1.2 仪器工作条件

石墨炉原子吸收光谱仪主要工作参数见表 1。

表 1 石墨炉原子吸收光谱仪工作参数

光源		钨空心阴极灯
波长/nm		313.3
灯电流/mA		7
狭缝/nm		0.4
载气		Ar
进样体积/ $\mu$ L		20
基体改进剂		1%抗坏血酸,5 $\mu$ L
背景扣除		塞曼方式
干燥	温度/ $^{\circ}$ C	150
	时间/s	15
灰化	温度/ $^{\circ}$ C	900
	时间/s	20
原子化	温度/ $^{\circ}$ C	2600
	时间/s	4
除残	温度/ $^{\circ}$ C	2800
	时间/s	2

### 1.3 实验方法

草酸-草酸铵提取剂(Tamm 溶液)配置:称取 24.9 g草酸铵和 12.6 g 草酸溶于 950 mL 水,再用草酸和氨水调节溶液 pH 为 3.3,最后用水定容至 1 L。

准确称取样品 10.00 g(精确至 0.01 g)加入 250 mL塑料瓶内,加入 100 mL 草酸-草酸铵提取剂(Tamm 溶液),盖紧瓶盖,在环境室温 25 $^{\circ}$ C 条件下,用往复恒温振荡器振荡 30 min,放置过夜,用滤纸过滤提取液,弃去 20 mL 初始滤液后收集滤液待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 灰化温度与原子化温度选择

为确定合适的灰化温度,选取 400~1 200  $^{\circ}$ C 作为灰化温度区间,研究灰化温度和吸光度的关系(图 1),结果表明,当灰化温度为 400~900  $^{\circ}$ C 时,吸光值基本稳定,当温度大于 900  $^{\circ}$ C 时,吸光值随温度升高而降低,钼测定值降低,因此为充分灰化掉基体中干扰成分,最佳灰化温度为 900  $^{\circ}$ C。

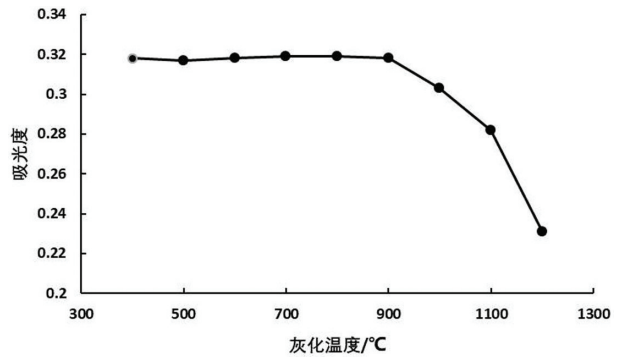


图 1 灰化温度和吸光度关系曲线

为确定合适的原子化温度,选取 1 800~2 900 $^{\circ}$ C 作为原子化温度区间,研究原子化温度和吸光度的关系(图 2),结果表明,当原子化温度为 1 800~2 600 $^{\circ}$ C 时,吸光值随温度升高而升高,当原子化温度为 2 600~2 900  $^{\circ}$ C 时,吸光值随温度升高而降低。原子化温度为 2 600  $^{\circ}$ C 时,吸光值达到最大,为 0.423,因此最佳原子化温度为 2 600  $^{\circ}$ C。

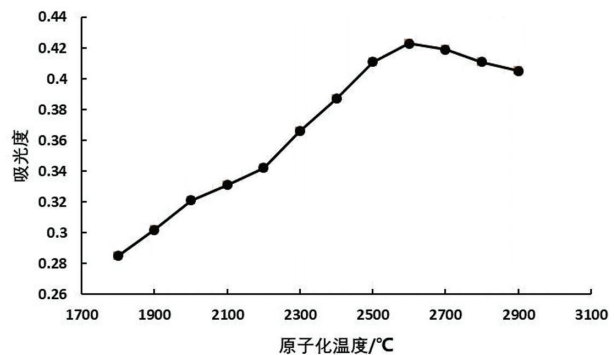


图 2 原子化温度和吸光度关系曲线

## 2.2 提取方式选择

为确定 Tamm 溶液提取有效钼的最佳方式,以有证标准物质 HTSB-3(宁夏灌淤土)、HTSB-6(新疆棕漠土)、ASA-18(吉林通化棕壤)作为实验样品,分别考察不振荡静置过夜、振荡 8 h、振荡 30 min 后静置过夜共 3 种方式提取效果,平行测定 6 次取平均值,测试结果见表 2。由表 2 可知,不振荡静置过夜方法提取的有效钼测定值与认定值偏差大,该方法提取有效钼不可行,振荡 8h 方法提取的有效钼测定值与认定值稍有偏差,而振荡 30 min 后静置过夜方法提取的有效钼测定值在标准值范围内,表明该方法可以作为土壤有效钼提取方式,且该方法振荡时间短,对振荡仪器损耗更小,振荡时间成本更低,适合大批量样品的处理。

## 2.3 标准曲线及检出限

在仪器最佳工作条件下,对系列钼标准溶液 0.00  $\mu\text{g/L}$ 、5.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$  进行测定,以钼的质量浓度( $x$ ,

表 3 目标元素质量浓度线性范围、线性方程、相关系数

目标元素	质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性方程	相关系数	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	定量限/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
钼	0~100	$y=0.0081x+0.0116$	0.9995	0.005	0.018

## 2.4 精密度和正确度

选取有证标准物质 HTSB-1(陕西塬土)、HTSB-2(陕西黑垆土)、HTSB-3(宁夏灌淤土)、HTSB-6(新疆棕漠土)、NSA-6(广州韶关红壤)、ASA-18(吉林通化棕壤),按 1.3 实验方法平行测定 12 次,计算样品分析值的相对标准偏差(RSD)以及测定平均值与认定值的相对误差(RE),确定方法的正确度和精密度,测试结果见表 4。从表 4 可知,有效钼相对误差(RE)不大于 4.17%,相对标准偏差(RSD)不大于 7.87%。

表 4 土壤有证标准物质中有效钼测定结果( $n=12$ )

标准物质	HTSB-1	HTSB-2	HTSB-3	HTSB-6	NSA-6	ASA-18
认定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.27	0.10	0.12	1.06	0.19	0.55
测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.26	0.10	0.12	1.06	0.20	0.54
RD	0.013	0.007	0.009	0.012	0.013	0.012
RSD/%	4.96	6.42	7.87	1.09	6.52	2.23
RE/%	2.16	4.17	4.17	0.31	3.95	1.82

$\mu\text{g/L}$ )为自变量,以吸光度( $y$ )为因变量进行线性回归,计算线性方程和相关系数;对样品空白溶液平行测定 7 次得到其质量浓度,以称样质量为 10 g、提取液 100 mL 计算相应质量分数,以 3 倍标准偏差对应的元素质量分数作为检出限,以 10 倍标准偏差对应的元素质量分数作为定量限,结果见表 3。结果表明:钼在 0~100  $\mu\text{g/L}$  的线性范围内,表现出良好的线性关系,线性方程为  $y=0.0081x+0.0116$ ,线性相关系数  $r=0.9995$ ,检出限为 0.005  $\text{mg/kg}$ ,定量限为 0.018  $\text{mg/kg}$ 。

表 2 测试结果( $n=6$ )

标准物质	认定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		
		不振荡静置过夜	振荡 8h	振荡 30min 后静置过夜
HTSB-3	0.12 $\pm$ 0.01	0.03	0.10	0.12
HTSB-6	1.06 $\pm$ 0.08	0.22	0.89	1.07
ASA-18	0.55 $\pm$ 0.07	0.11	0.53	0.54

## 3 结论

本文建立了 Tamm 溶液提取,石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中有效钼的方法,取样品 10.00 g,加入 100 mL Tamm 溶液,在环境室温条件下,用往复式恒温振荡器振荡 30 min,放置过夜,用滤纸过滤提取液,弃去 20 mL 初始滤液后收集滤液采用石墨炉原子吸收光谱法测定。实验过程振荡时间短,过程简单高效,采用有证标准物质对方法适用性进行了评价,结果表明本方法检出限低、精密度和正确度较好,满足土壤样品测试工作的要求,简化了工作流程,提高了工作效率,适用于批量土壤样品中有效钼的测定。

## 参考文献:

- [1] 李国萍.阿勒泰地区土壤有效钼对农作物的影响及对策[J].新疆农业科学,2008(S1):204-206.
- [2] 李朋飞,吴衡,管后春,等.淮北平原农用地土壤钼测定与分布特征及影响因素[J].岩矿测试,2023,42(2):361-370.
- [3] 李春霞.锰、铁和钼肥处理种子与叶面喷施对小麦生长与吸收的影响及其机制[D].咸阳:西北农林科技大学,2019:2-9.

- [4] 张俊,郝西,刘娟,等.钼肥拌种量对旱薄地花生发育及氮素积累的影响[J].河南农业科学,2021,50(3):59-66.
- [5] Syaifudin M.不同钼源对油菜和冬小麦光合作用和花粉发育的影响[D].武汉:华中农业大学,2021:2-6.
- [6] 徐守俊.大豆钼高效品种筛选及其高效吸收利用钼的机制研究[D].武汉:华中农业大学,2019:4-8.
- [7] 熊燕,宁增平,刘意章,等.西南燃煤型地方病区煤炭和土壤中氟、钼的地球化学行为[J].地球与环境,2021,49(5):570-577.
- [8] 柴爽爽,许萍,陈铭学,等.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中的有效钼[J/OL].中国无机分析化学,https://kns.cnki.net/kcms2/detail/11.6005.06.20230731.1152.004.html.
- [9] 鲍士旦.土壤农化分析(第三版)[M].北京:中国农业出版社,2019:141-142.
- [10] 曹世欣,李延辉,高平,等.催化极谱法测定水中痕量钼[J].山东国土资源,2013,29(6):75-76.
- [11] 蔡邦宏,涂常青,温欣荣.水杨基荧光酮-溴化十六烷基吡啶分光光度法测定土壤中有有效钼[J].冶金分析,2007,27(6):61-63.
- [12] 苏启英,张健康,袁宇,等.石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中有有效钼[J].理化检验(化学分册),2009,45(3):359.
- [13] 叶冰洁,刘岩,郭利攀,等.超声提取-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的有效钼[J].现代农业科技,2018(23):198-202.
- [14] 邓岿,秦斌,杨林静,等.AB-DTPA提取ICP-MS法分析土壤中有有效钼的研究[J].干旱环境监测,2019,33(4):163-166.
- [15] 伍爱梅,陈永锐,张宏涛.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中有有效钼的方法改进[J].化工管理,2018(12):92-93.
- [16] 孙朝阳,贺颖婷,龚祖星,等.地质样品中稀土元素的分析方法研究进展[J].山东国土资源,2015,31(11):63-68.

## Determination of Available Molybdenum in Soil by Tamm Solution Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

GU Yangjian<sup>1</sup>, GAO Yuhua<sup>1</sup>, CHEN Lu<sup>1</sup>, ZHANG Tongsheng<sup>1</sup>, SONG Chuanhong<sup>2</sup>, BI Jianling<sup>1</sup>, WANG Yuhuan<sup>1</sup>

(1. Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Central Laboratory of Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Shandong Provincial Geological Exploration Engineering Technology Research Center, Shandong Provincial Engineering Research Center for High Precision Detection of Underground Resources and Environment, Shandong Ji'nan 250013, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering College of Ji'nan University, Shandong Ji'nan 250022, China)

**Abstract:** A method for the determination of available molybdenum in soil samples by Tamm solution extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry has been presented. The correlation coefficient of available molybdenum standard curve is 0.9995, the detection limit is 0.005mg/kg, and the quantitation limit is 0.018mg/kg. The applicability of the method has been investigated by using certified reference materials. The measured value of the method is basically consistent with the certified value, the relative error (RE) is less than 4.17%, and the relative standard deviation (RSD) is less than 7.87%. The detection limit of the method is low, the precision and accuracy are good, which will meet the requirements of soil sample testing and simplified the work flow. The work efficiency has been improved. It is suitable for the determination of available molybdenum in batch soil samples.

**Key words:** Available molybdenum; soil; graphite furnace atomic absorption spectrometry