

前 言

本标准是对 GB/T 7878—1987《森林土壤有效钼的测定》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

土壤中有有效钼的浸提,可用草酸-草酸铵溶液(Tamm 溶液),该浸提剂的缓冲容量较大,基本上适用于各种反应的土壤。土壤浸出液中钼的测定有比色法、极谱法、原子吸收分光光度法。比色法中以硫氰化钾比色法和二硫酚比色法应用较广,二硫酚法的专一性不强,铜和铁均干扰其测定,必须先行分离后再用二硫酚显色,分析过程较长;硫氰化钾法灵敏度较高,但对显色条件有严格的要求,目前以硫氰化钾法应用较为广泛;极谱法测定钼,由于催波的应用,灵敏度远远地超过了比色法,有取代比色法的趋势;用原子吸收分光光度法测定钼时,由于钼的离解能较高,在使用乙炔-空气火焰时,仅有部分钼原子化,测定的灵敏度较低,并且受碱土金属的干扰,需要用乙炔-一氧化二氮高温火焰,或用分离及浓缩的方法,使钼的浓度提高到能适应原子吸收分光光度法的灵敏度,因此,用此法测定土壤及植物中的微量钼有一定的困难。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7878—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、杨光滢、屠星南、张萍。

森林土壤有效钼的测定

Determination of available molybdenum in forest soil

1 范围

本标准规定了采用草酸-草酸铵浸提-硫氰化钾比色法和极谱法测定森林微量元素分析中有效钼的方法。

本标准适用于森林微量元素分析中有效钼的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

LY/T 1258—1999 森林土壤有效硼的测定

3 草酸-草酸铵浸提-硫氰化钾比色法

3.1 方法要点

土壤中的钼可区分为四部分:水溶性钼、交换性钼、难溶性钼及有机结合态钼,能被植物吸收的钼,可用草酸-草酸铵溶液(Tamm 溶液)浸提,该浸提剂的缓冲容量较大,基本上适用于各种反应的土壤。

土壤浸出液中钼的测定可用比色法、极谱法、原子吸收分光光度法。比色法多用硫氰化钾法,其灵敏度较高,但对显色条件有严格的要求。目前以硫氰化钾法应用较为广泛。

在酸性溶液中,硫氰化钾(KCNS)与五价钼在有还原剂存在的条件下形成橙红色络合物 $\text{Mo}(\text{CNS})_5$ 或 $[\text{MoO}(\text{CNS})_5]^{2-}$,用有机溶剂(异戊醇等)萃取后比色测定。其最大吸收峰在波长 470 nm 处;溶液的酸度和硫氰化钾的浓度都影响颜色的强度和稳定性,盐酸浓度应小于或等于 4 mol/L,硫氰化钾浓度至少应保持 6 g/L。

3.2 试剂

3.2.1 草酸-草酸铵浸提剂:24.9 g 草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,分析纯]与 12.6 g 草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$,分析纯)溶于水,定容成 1 L。酸度应为 pH3.3,必要时在定容前用 pH 计校准。

3.2.2 6.5 mol/L 盐酸溶液:用重蒸馏过的盐酸配制。

3.2.3 异戊醇-四氯化碳混合液:异戊醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{OH}]$,分析纯],加等体积四氯化碳(分析纯)作为增重剂,使密度大于 1 g/mL。为了保证测定结果的准确性,应先将异戊醇加以处理:将异戊醇盛在大分液漏斗中,加少许硫氰化钾和二氯化锡溶液,振荡几分钟,静置分层后弃去水相。

3.2.4 柠檬酸试剂(分析纯)。

3.2.5 200 g/L 硫氰化钾溶液:20 g 硫氰化钾(KCNS,分析纯)溶于水,稀释至 100 mL。

3.2.6 100 g/L 二氯化锡溶液:10 g 未变化的二氯化锡 $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$,分析纯)溶解在 50 mL 浓盐酸中,加水稀释至 100 mL。由于二氯化锡不稳定,应当天配制。

3.2.7 0.5 g/L 三氯化铁溶液:0.5 g 三氯化铁 $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$,分析纯)溶于 1 L 6.5 mol/L 盐酸中。

3.2.8 1 μg/mL 钼标准溶液:0.252 2 g 钼酸钠(Na₂MoO₄·2H₂O,分析纯)溶于水,加入 1 mL 浓盐酸(优级纯),用水稀释成 1 L,成为 100 μg/mL 钼的贮备标准溶液。吸取 5 mL 贮备标准溶液,准确稀释至 500 mL,即为 1 μg/mL 钼的标准溶液。

3.3 主要仪器

往复振荡器;高温电炉;125 mL 分液漏斗;分光光度计;石英或硬质玻璃器皿。

3.4 测定步骤

3.4.1 待测液的制备:称取 25.00 g 风干土(通过 2 mm 尼龙筛),盛在塑料瓶中,加 250 mL 草酸-草酸铵浸提剂。瓶塞盖紧,在振荡机上恒温(25℃)振荡 8 h(振荡机频率每分钟 150~180 次。过滤(用经 6 mol/L 盐酸处理过的滤纸),过滤时弃去最初的 10~15 mL 混浊滤液。

3.4.2 测定:取 200 mL 滤液(含钼不超过 6 μg)在烧杯中,于电炉上蒸发至小体积,移入石英蒸发皿或 50 mL 硬质玻璃烧杯中,继续蒸发至干。加强热破坏部分草酸盐后,移入高温电炉中于 450℃灼烧,破坏草酸和有机物。冷却后加 10 mL 6.5 mol/L 盐酸溶解残渣。移入 125 mL 分液漏斗中,加水至体积约为 45 mL。

加 1 g 柠檬酸和 2~3 mL 异戊醇-四氯化碳混合液。摇动 2 min。静置分层后弃去异戊醇-四氯化碳层。加入 3 mL 硫氰化钾溶液,混合均匀,于是溶液呈现 Fe(CNS)₃ 的血红色。加 2 mL 二氯化锡溶液,混合均匀,这时红色逐渐消失。准确加入 10.0 mL 异戊醇-四氯化碳混合液,振动 2~3 min,静置分层后,用干滤纸将异戊醇-四氯化碳层过滤到比色槽中,在波长 470 nm 处比色测定。

3.4.3 工作曲线的绘制:吸取 1 μg/mL 钼标准溶液 0,0.1,0.3,0.5,1.0,2.0,4.0,6.0 mL 分别放入 125 mL 分液漏斗中,各加 10 mL 0.5 g/L 三氯化铁溶液,按上述步骤显色和萃取比色(系列比色液的浓度为 0~0.6 μg/mL 钼),绘制工作曲线。

3.5 结果计算

$$W_{\text{Mo}} = \frac{c \times V \times t_s}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:W_{Mo}——有效钼(Mo)含量,mg/kg;

c——由工作曲线查得比色液中钼的浓度,μg/mL;

V——显色液体积,10 mL;

t_s——分取倍数[t_s=浸提时所用浸提剂体积(mL)/测定时吸取浸出液体积(mL)=250/200];

m——土壤样品质量,25 g。

3.6 允许偏差

按 LY/T 1258—1999 中第 7 章的规定。

注

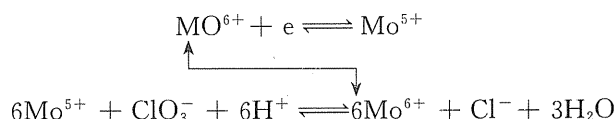
- 1 由于有机溶液中络合物的颜色比在水溶液中稳定,并且试样含钼量一般都很低,常用有机溶剂如异戊醇、异戊醇乙酯、甲基异丁酮、乙酸乙酯或乙醚萃取浓缩。为了萃取操作方便,常以四氯化碳作为增重剂,将四氯化碳与其他有机溶剂混合,使混合液的密度大于 1 g/mL。测定的结果与使用单一的有机溶剂时相同。在异戊醇或异戊醇-四氯化碳中钼含量在 0.16~6 μg/mL 时符合比尔定律。
- 2 显色时溶液的酸度应严格控制,只有在文中所述的酸度下,过量的二氧化锡才会使 Mo⁶⁺还原成 Mo³⁺。在更高的酸度时则 Mo⁵⁺会进一步被还原,Mo³⁺的络合物是无色的。酸度的变化对颜色的稳定性影响很大,应尽量保持一致。
- 3 显色时试剂加入的顺序不宜改变,硫氰化钾必须先加入,其浓度至少应当保持在 6 g/L;而后加入二氯化锡。如果先加入二氯化锡,则形成了钼的含氯络合物,可能是 K₂(MoOCl₅)、K₂(MoO₂Cl₃)或 K₃(MoCl₆),即使再加入硫氰化钾也难于使其转化成硫氰酸钼。
- 4 Fe³⁺被还原成 Fe²⁺,不但不干扰钼的测定,反而会使硫氰酸钼的颜色加深,并可以增加五价钼的稳定性。因此,在测定不含铁或含铁很少的试样时,应加入三氯化铁溶液,溶液的含铁量或三氯化铁的加入量,应当等于或大于溶液的含钼量。钨的干扰则可加入柠檬酸消除。

4 极谱法

4.1 方法要点

利用钼-苯乙酸-氯酸盐-硫酸体系的极谱催化波来测定微量钼的效果很好,测定结果远较硫氰化钾(KCNS)比色法灵敏(最低可检出 0.06 ng 钼),稳定而且易于掌握。

Mo^{6+} 在滴汞电极上被还原成 Mo^{5+} , Mo^{5+} 立即又被 ClO_3^- 氧化成 Mo^{6+} 。由于苯环的存在,大大地提高了被 ClO_3^- 氧化成 Mo^{6+} 的反应速度,从而使扩散电流大大增强。 Mo^{5+} 起着催化活性物质的作用,其主要反应如下:



同时,钼与苯乙酸等形成的络合物在电极上有一定的吸附浓集现象,与电极发生强烈的吸附作用,产生吸附电流,更进一步地提高了灵敏度。这样,电极反应与化学反应反复进行,从而获得很大的催化电流。催化波的波形呈峰形,其峰值电位为 -0.22 V 。

铁锰含量高时,干扰钼的测定,可以用阳离子交换树脂除去铁和锰后用本法测定。铁锰含量不高时,则可取 5~10 mL 土壤浸出液,破坏草酸盐和有机质后,不经分离,直接用本法测定。

4.2 试剂

4.2.1 草酸-草酸铵浸提剂:同 3.2.1。

4.2.2 6 mol/L 盐酸溶液:即 1:1 盐酸溶液。

4.2.3 0.3 mol/L 盐酸溶液:24.6 mL 浓盐酸,加水至 1 L,摇匀。

4.2.4 钼标准溶液:同 3.2.8。

4.2.5 1 mol/L 硫酸溶液:56.0 mL 浓硫酸(优级纯)逐滴加到水中,稀释至 1 L。

4.2.6 0.4 mol/L 苯乙酸(苦杏仁酸,分析纯)。

4.2.7 500 g/L 氯酸钠溶液(分析纯)。

4.2.8 732[#]强酸性阳离子交换树脂。新树脂需经过活化后使用;使用过的树脂经过再生处理后可继续使用。再生时先用 2 mol/L 氢氧化钠溶液处理,用水洗去碱后,再用 2 mol/L 盐酸处理,用水洗净酸,沥干后备用。

4.3 主要仪器

极谱仪;余同 3.3。

4.4 测定步骤

4.4.1 土壤有效钼浸提同 3.4.1。吸取 5.0~10.0 mL 浸出液(含钼 0.02~0.24 μg),移入 50 mL 硬质玻璃烧杯中,在电炉上于低温下蒸干,移入高温电炉中,在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下灰化 4 h,取出冷却。

石灰性土壤或是有机质少的砂质土等的浸出液蒸干后,灼烧成的残渣成灰白色或灰黄色时,可不分离铁、锰,直接加 2.5 mL 1 mol/L 硫酸、2.5 mL 0.4 mol/L 苯乙酸溶液和 5.0 mL 500 g/L 氯酸钠(NaClO_3)溶液溶解残渣。半小时后,移入电解杯中,在极谱仪上从 -0.1 V 开始记录钼的极谱波,测量峰后波的波高。从工作曲线上查得钼的浓度,换算成土壤中的有效钼含量,以 mg/kg 表示。

4.4.2 酸性土壤或浸出液中铁、锰含量高的土壤,需要分离铁锰后测定。

阳离子交换树脂法,经灰化后的残渣加 1 mL 1:1 盐酸溶解,在电炉上于低温下蒸发至干。加 10 mL 0.3 mol/L 盐酸和 1 g 732[#]强酸性阳离子交换树脂,摇动数次,放置过夜,次日将清液倾至另一只烧杯中。加 3~5 mol/L 盐酸清洗树脂,洗出液并入烧杯中。如此洗涤 7~8 次,将洗出液在电炉上于低温下蒸干,按 4.4.1 的步骤测定。

4.4.3 工作曲线的绘制:将 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钼标准溶液用水稀释成 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钼标准溶液;分别吸取含 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.24 μg 钼的标准溶液于 50 mL 烧杯中,加 1 mL 1:1 盐酸,在电炉上于低温下

蒸干,加 10 mL 0.3 mol/L 盐酸和 1 g 732[#] 阳离子交换树脂(如按 4.4.1 直接测定钼时,则此处也不加树脂),按 4.4.2 的同样步骤操作。以波高为纵坐标,钼含量(μg)为横坐标,绘制工作曲线。

4.5 结果计算

$$W_{\text{Mo}} = \frac{c \times t_s}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中: W_{Mo} ——有效钼(Mo)含量,mg/kg;

c ——由工作曲线查得钼的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

t_s ——分取倍数[$t_s = \text{浸提时所用浸提剂体积}(\text{mL}) / \text{测定时吸取浸出液体积}(\text{mL})$];

m ——土壤样品质量,g。

4.6 允许偏差

按 LY/T 1258—1999 中第 7 章的规定。

注

- 1 极谱催化波受温度的影响比较大,温度系数为 4.4%,因此极谱测定应在同一温度下进行。
- 2 用阳离子交换树脂分离铁锰时,盐酸的浓度应保持为 0.3 mol/L,树脂的用量也要控制在 1 g(干树脂)左右。标准溶液必须同样用树脂处理。
- 3 草酸-草酸铵溶液所浸提的钼在 0.15~2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下时,在酸性土壤上的豆科植物对钼肥可能有一定的反应。对于其他植物来说,上述临界有待进一步验证。除植物种类以外,在评价分析结果时,有必要同时考虑土壤酸度,不同的土壤酸度下,钼的可给性不同。植物所吸收的钼随土壤 pH 的增高而迅速增多。有的研究者认为,在酸性土壤上,可用下述“钼值”作评价土壤中钼的供给情况的指标:

$$\text{土壤的钼值} = \text{pH 值} + \text{有效钼含量}(\text{mg}/\text{kg} \times 10)$$

土壤的钼值小于 6.2 时,表示钼的供给不足,6.2~8.2 之间,表示钼的供给中等;大于 8.2 时,表示钼的供给充足。