

## F-HZ-DZ-TR-0107

### 土壤—有效钼的测定—硫氰酸钾光度法

#### 1 范围

本方法适用于土壤及森林土壤中有效钼量的测定。

测定范围：质量分数为 0.005mg/kg~0.3mg/kg 钼。

#### 2 原理

土壤中的钼有四种形态：水溶性钼、交换性钼、难溶性钼及有机结合态钼。土壤有效钼含量通常在 0.02mg/kg~0.2mg/kg，包括交换性钼和水溶性钼。有效态钼一般呈六价，五价及五价以下钼对植物无效，能被植物吸收的钼(有效钼)可用 pH3.3 的草酸-草酸铵溶液(Tamm 溶液)浸提。

分取部分浸出液，蒸发至干并灼烧破坏草酸和有机物后，在酸性溶液中，硫氰酸钾与五价钼在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-四氯化碳等)萃取后光度法测定。其最大吸收峰在波长 470nm 处。溶液的酸度和硫氰酸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 4mol/L。在异戊醇-四氯化碳中钼含量在 0.16 $\mu\text{g}$ ~6 $\mu\text{g}$  符合比尔定律。

#### 3 试剂

##### 3.1 柠檬酸。

3.2 草酸-草酸铵浸提剂：24.9g 草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 与 12.6g 草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶于水，并稀释至 1L。pH 应为 3.3，必要时在稀释刻度前用 pH 计校准。

3.3 盐酸 $[\text{c}(\text{HCl})=6.5\text{mol/L}]$ ：用重蒸馏过的盐酸配制。

3.4 异戊醇-四氯化碳混合液：异戊醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{OH}]$ 加等体积四氯化碳 $(\text{CCl}_4)$ 作为增重剂，使密度大于 1g/mL。为了保证测定结果的准确性，应先将异戊醇中水溶性钼除去：将异戊醇盛在大分液漏斗中，加少许硫氰酸钾和二氯化锡溶液，振荡几分钟，静置分层后，弃去水相。

3.5 硫氰酸钾溶液 $[\rho(\text{KCNS})=200\text{g/L}]$ ：20g 硫氰酸钾溶于 100mL 水中。

3.6 二氯化锡溶液 $[\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{g/L}]$ ：10g 二氯化锡溶于 50mL 浓盐酸中，加水稀释至 100mL(现用现配)。

3.7 三氯化铁溶液 $[\rho(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=0.5\text{g/L}]$ ：0.5g 三氯化铁溶于 1L 盐酸(6.5mol/L)中。

##### 3.8 钼标准溶液

3.8.1 钼标准贮备溶液：100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，称取 0.1500g 预先在 500 $^\circ\text{C}$ 灼烧过的三氧化钼 $(\text{MoO}_3)$ ，光谱纯)溶于 10mL 氢氧化钠溶液(1mol/L)中，用 1mol/L 盐酸酸化，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 100.0 $\mu\text{g}$  钼。

3.8.2 钼标准溶液：1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，吸取 5.00mL 钼标准贮备溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 1.00 $\mu\text{g}$  钼。

#### 4 仪器

分光光度计。

#### 5 试样制备

风干粉末土样，粒度应小于 2mm。称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

#### 6 操作步骤

6.1 空白试验：随同试样的分析步骤做空白试验。

##### 6.2 试样的测定

6.2.1 待测液的制备：称取 25.0g 风干土样，精确至 0.01g。置于 500mL 塑料瓶中，加 250mL

草酸-草酸铵浸提剂，盖紧瓶塞。在振荡机上振荡 3h 或放置过夜(15h)。用预先经 6mol/L 盐酸处理过的滤纸过滤，过滤时弃去最初的 10mL~15mL 浑浊滤液。

取 200mL 滤液(含钼不超过 6 $\mu$ g)置于烧杯中，于电热板上蒸发至小体积，移入石英蒸发皿中，继续蒸发至干。在电炉上加强热破坏部分草酸后，移入高温电炉中于 450 $^{\circ}$ C 灼烧，破坏草酸盐和有机物。冷却后加 10mL 盐酸(6.5mol/L)溶解残渣。移入 125mL 分液漏斗中，加水至体积约为 45mL。

6.2.2 萃取及测量吸光度：加 1g 柠檬酸消除钨的干扰。加 2mL~3mL 异戊醇-四氯化碳混合液，摇动 2min。静置分层后弃去异戊醇-四氯化碳层。加入 3mL 硫氰酸钾溶液，混合均匀，溶液呈现 Fe(CNS)<sub>3</sub> 的血红色。加 2mL 二氯化锡溶液，混合均匀，红色逐渐消失。准确加入 10.0mL 异戊醇-四氯化碳混合液，振摇 2min~3min，静置分层后，干过滤，滤液储于 10mL 带塞比色管中，于波长 470nm 处测量有机相的吸光度。从工作曲线查得相应的钼量。

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，常用有机溶剂和异戊醇、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 1g/mL。测定的结果与使用单一的有机溶剂时相同。

注 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，过量的二氯化锡才会使 Mo<sup>6+</sup>还原成 Mo<sup>3+</sup>。在更高的酸度时则 Mo<sup>5+</sup>会进一步被还原，Mo<sup>3+</sup>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。

注 3：显色时试剂加入的顺序不宜改变，硫氰酸钾必须先加入，其浓度至少应当保持在 0.6%；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 K<sub>2</sub>(MoOCl<sub>5</sub>)、K<sub>2</sub>(MoO<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>)或 K<sub>3</sub>(MoCl<sub>6</sub>)，即使再加入硫氰酸钾也难于使其转化成硫氰酸钼。

注 4：Fe<sup>3+</sup>被还原成 Fe<sup>2+</sup>，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。

6.3 工作曲线的绘制：分别吸取 0、0.10、0.30、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00mL 钼标准溶液(1.00 $\mu$ g/mL)置于一组分液漏斗中，各加 10mL 盐酸(6.5mol/L)和 10mL 三氯化铁溶液(0.5g/L)，加水至体积为 45mL。以下按第 6.2.2 条操作步骤萃取和测量吸光度。并绘制工作曲线。此标准系列溶液的质量浓度为 0、0.010、0.030、0.050、0.100、0.200、0.400、0.600 $\mu$ g/mL 钼。

## 7 结果计算

按下式计算有效钼的含量，以质量分数表示：

$$W_{\text{有效 Mo}} = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times t_s}{m \times k}$$

式中：

$w_{\text{有效 Mo}}$ ——有效钼的质量分数，mg/kg；

$\rho$ ——从工和曲线上查得测定液中钼的质量浓度， $\mu$ g/mL；

$\rho_0$ ——从工作曲线上查得试样空白溶液中钼的质量浓度， $\mu$ g/mL；

$V$ ——显色液体积，10mL；

$t_s$ ——分取倍数， $t_s = \text{浸提时所用浸提液体积(mL)} / \text{测定时吸取浸出液体积(mL)} = 250/200$ ；

$m$ ——试样质量，25g；

$k$ ——水分系数。

## 8 参考文献

[1] GB7878-87. 森林土壤有效钼的测定[S]. 北京：中国标准出版社，1987.