

土壤中有效钼的极谱(催化波)测定方法

徐俊祥 朱其清

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中钼的含量很低,根据现有资料,我国土壤中钼的平均含量是1.7ppm,有效态钼的含量更少,一般在0.1ppm以下。为了明确土壤的含钼量和合理施用钼肥来提高农作物产量,有必要测定土壤中有效态钼。过去习用的测定方法是硫氰酸钼比色法和极谱法^[1],测定下限为1ppm,因此取样量大,分离手续烦琐,分析过程冗长,每周每人仅能分析10个左右标本。

邓家祺等^[1](1966)研究钼-杏仁酸(或二苯羟乙酸)-氯酸盐体系的催化波时发现,带苯环的 α -羟基酸能使钼-氯酸盐体系的催化电流提高,约为扩散电流的15,000倍—30,000倍左右,尤其在0.5N硫酸,0.1M苦杏仁酸(即杏仁酸)、25%氯酸钠体系中,灵敏度最高,使钼的检测下限达到0.06ppb左右,而且干扰元素少,又不需除氧。据此建立的钼的测定方法成为所有钼的测定方法中最灵敏的方法,已应用于水的分析^[2]。

为了准确而快速的测定土壤中的钼,我们试用了上述的催化波极谱法。测定石灰性土壤中的有效钼时,以习用的草酸盐溶液提取,破坏草酸盐后,用上述体系的支持电解质溶液溶解残渣,进行极谱测定。测定土壤的全钼时,先用氢氟酸—过氯酸分解试样以 α -安息香肟萃取分离出钼后以上述体系的支持电解质进行极谱测定。同样,植物标本只需消化或灰化后用上述方法直接测定。自1975年以来,应用本法测定土壤中低含量的钼,分析了大量的标本,认为适用于土壤中钼的分析,是一种简便快速而又准确的方法。而在测定酸性土壤中的有效态钼时,由于习用的提取液酸性草酸铵溶液(pH 3.3)同时提取出大量的铁和锰,干扰钼的测定,需要进行分离,按习用的 α -安息香肟沉淀萃取分离法虽能使微量钼与铁、锰等干扰元素分离,但取样量大,费工费时。为此,试用阳离子交换树脂浸泡分离铁锰等干扰元素,取得了满意的结果,使土壤有效态钼的测定方法大为简化。现将交换树脂分离方法的试验结果报告如下,适用于酸性土壤中有效态钼的分离和测定。同时并介绍石灰性土壤中有有效态钼的测定方法。

一、仪器与试剂

1. 匈牙利 OH 104 型极谱仪。滴汞电极为阴极,底汞为阳极。
2. 卧式往复振荡机。频率每分钟 180 次。
3. 732 型强酸性阳离子交换树脂,交换量 ≥ 4.5 毫克当量/克。新树脂经活化再生后使用。用过的树脂收集后进行再生处理。先用 8% 氢氧化钠处理,用水洗净碱后再用 7% 盐酸处理。用水洗净酸后,再用离子交换水洗数次,沥干后备用,1 克干树脂约相当于 2 克浸泡过的树脂。本文所指树脂的用量为干树脂的量。

4. 0.3N 盐酸溶液,用重蒸的恒沸盐酸配制。
5. 2N 硫酸溶液,用优级纯硫酸配制。
6. 0.4M 苦杏仁酸(苯羟乙酸)水溶液。
7. 50% 氯酸钠溶液,用分析纯试剂配制。
8. Tamm 溶液(草酸-草酸铵溶液),称取分析纯,草酸 12.6 克,草酸铵 24.9 克,配制成 1 升, pH 为 3.3。
9. 钼标准溶液,将 0.1500 克的氧化钼 (MoO_3) 溶于 10 毫升 1N 氢氧化钠溶液中。加盐酸酸化,定容成 1 升,成为 100 微克钼/毫升的贮存溶液。或者用 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配制。最后稀释成 0.02 微克钼/毫升的钼标准液备用。

二、实验部分

(一) 铁锰含量对催化极谱法测定钼的影响

首先,为了明确铁锰对测钼的干扰情况,做了如下试验: 分别吸取相当于 1 克土壤中的含钼量,即 0.1 微克的钼溶液和不同量的铁锰于 50 毫升烧杯中蒸干,加 2N 的硫酸溶液 2.5 毫升,待干物质溶解后,加 0.4M 的苦杏仁酸溶液 2.5 毫升,50% 氯酸钠溶液 5 毫升,摇匀。半小时后移至电解杯中在极谱仪上作图,测量其波高。结果见表 1, 2。

表 1 铁对测钼的影响

Table 1 Influence of iron on molybdenum determination

铁 (μg) Iron	铁为钼的倍数 Ratio of Fe:Mo	波高 (mm) Wave height	波高增加% Percentage increase of wave height
2,500	25,000	37.0	+19.4
2,000	20,000	35.5	+14.5
1,500	15,000	30.0	- 3.2
1,000	10,000	31	0
500	5,000	31	0
0		31	

表 2 锰对测钼的影响

Table 2 Influence of manganese on molybdenum determination

锰 (μg) Manganese	锰为钼的倍数 Ratio of Mn: Mo	波高 (mm) Wave height	波高增加% Percentage increase of wave height
2,000	20,000	33	25
500	5,000	31	17
200	2,000	26	0
100	1,000	26	0
0		26	0

实验证明,催化极谱法测定钼,铁的含量大于钼含量的 15,000 倍,锰含量大于钼含量 2,000 倍时,使钼的催化波明显增高。

对我国 18 个土壤用 Tamm 溶液提取的铁锰进行测定的结果表明, 南方酸性土壤含铁量为 1,100—5,100ppm, 平均 3,300ppm, 含锰量为 23—950 ppm, 平均 200 ppm, 铁的含量为有效态钼含量的数万倍, 锰为数千倍, 大多数标本的铁会干扰钼的测定, 少数标本的锰会干扰钼的测定, 必须分离除去。北方石灰性土壤用 Tamm 溶液提取出的铁在 1200 ppm 以下, 锰更少, 不会干扰钼的测定, 可不经分离直接测定。

(二) 树脂交换分离方法的试验

为了将溶液中的铁、锰与钼分离, 我们采用强酸性阳离子交换树脂, 并为此选择了一种适当的介质, 使铁和锰尽可能被树脂吸附交换, 而钼仍留在介质中, 树脂上所吸附的钼量要尽可能的少, 这样才能达到分离出铁、锰而不损失钼的目的。

Strelow^[5,6] 和 Korkisch 等^[4] 测定了各种无机酸及无机酸—有机溶剂体系中金属离子在阳离子交换树脂上的吸附能力—分配系数 K_d 。利用这个 K_d 值, 可以帮助我们正确地选择分离的适宜介质及浓度。根据他们的测定结果, 选择 0.3 N HCl 作为分离介质, 在这种介质中, 强酸性阳离子交换树脂 Dowe $\times 50 \times 8$ 铁的 K_d 值为大于 10^3 , 锰为 188, 钼为 2。为了适应例行分析工作的要求, 不采用离子交换柱交换分离的方法, 而将树脂直接加入有适当浓度的盐酸的试样溶液中浸泡, 而后倾泻分离, 用同样浓度的盐酸洗涤树脂 7—8 次, 每次 3—5 毫升。为了探求适宜的工作条件, 我们就盐酸的浓度、树脂用量、浸泡的时间对分离铁的效果和对钼极谱催化电流的影响做了如下试验。由于土壤的 Tamm 溶液提取液中主要是铁的干扰, 钼只是少数土壤有干扰, 因此下面以铁为试验对象。

(1) 分别在 10 毫升 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.40, 0.50 N 的盐酸中加入 0.10 微克钼, 和 4 万倍于钼的铁 4 毫克, 加 1 克 732 型强酸性阳离子交换树脂, 放置过夜。取 2 毫升溶液测定铁, 以分离铁的 % 表示, 取 4 毫升溶液用催化极谱法测钼, 以波高表示, 结果见图 1。

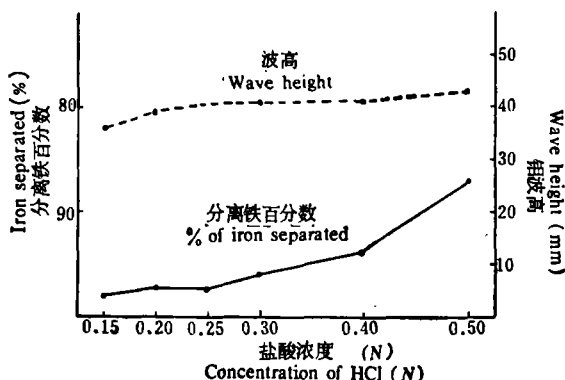


图 1 盐酸的不同浓度分离铁的效果和对测钼的影响

Fig. 1 Effect of concentration of HCl on iron separation and molybdenum determination

从图 1 可看出, 采用 0.25—0.40 N 盐酸为介质时分离铁的效果良好, 而对钼的催化电流影响小, 盐酸浓度小于 0.25 N 时分离铁的效果有所提高, 但钼的波高明显降低, 盐酸浓度大于 0.4 N 时, 分离铁的效果较差, 钼的催化电流略有增大。所以选择 0.3 N 盐酸作为

732 型阳离子交换树脂分离铁的介质是适宜的。

(2) 按 732 型阳离子交换树脂的交换量 ≥ 4.5 毫克当量/克, 每克树脂可交换铁 81 毫克。Strelow 指出, 在进行树脂交换分离元素时所用树脂交换量应大于所需分离元素当量数的 10 倍, 那么每克树脂可交换铁 8.1 毫克, 由于是加树脂浸泡进行分离而不是通过交换柱来分离, 所以对树脂用量进行了试验。

在含有 0.1 微克钼和 4 万倍于钼的铁 (4 毫克) 的 10 毫升 0.3 N 盐酸溶液中, 分别加入 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 克 732 型阳离子交换树脂, 浸泡过夜, 取 2 毫升溶液用邻啡罗啉法测定铁, 以分离的铁的 % 表示。取 4 毫升用催化极谱法测钼, 钼的量以波高表示 (图 2)。

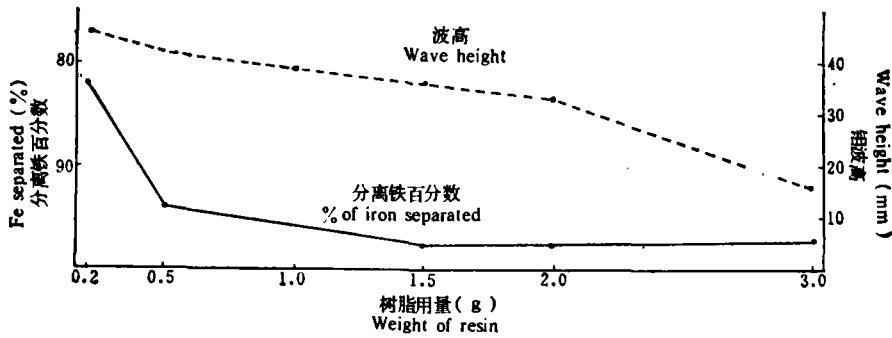


图 2 不同树脂量分离铁的效果和对测钼的影响

Fig. 2 Influence of dose of ion exchange resin on iron separation and molybdenum determination

根据图 2 的结果, 树脂用量 0.5—1.5 克为较适宜。由于树脂数量对钼的测定有些影响, 所以每个样品的树脂用量应尽可能一致。

(3) 为了确定 732 型阳离子交换树脂的浸泡时间对分离铁的效果和对钼的测定的影响, 进行了如下试验。

在 50 毫升 0.3 N 盐酸溶液中含有 60 毫克的铁、2 微克的钼, 放在 150 毫升烧杯中, 加 5 克 732 型阳离子交换树脂, 按不同浸泡时间分别吸取 1 毫升溶液测定铁和钼, 它们的变化分别以分离铁 % 和波高表示 (图 3)。

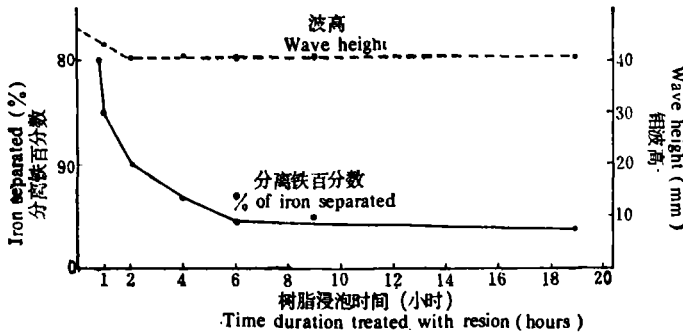


图 3 树脂浸泡时间分离铁的效果和对测钼的影响

Fig. 3 Influence of time duration treated with ion exchange resin on iron separation and molybdenum determination

从图 3 可知,浸泡 6 小时后已达到平衡,实际上浸泡 2 小时后剩余的钼已对钼的测定无影响。

根据以上试验,在用 732 型阳离子交换树脂分离铁、锰测定钼时,取相当于 1 克土壤的提取液,蒸干灰化后加 10 毫升 0.3 N 盐酸作为分离介质,用 1.0 克 732 型阳离子交换树脂浸泡过夜分离样品中的铁和锰(表 3)。

表 3 732 型树脂分离铁和锰的效果

Table 3 Separation of Fe and Mn by ion exchange resin

标本号 Sample number	分离前含量 ($\mu\text{g/g}$) Concentration before separation	分离后含量 ($\mu\text{g/g}$) Concentration after separation	分离百分数 Removed %
Fe			
1378002	3,500	120	97
1378007	2,750	80	97
1378021	3,650	95	97
城 1	6,600	135	98
城 2	8,900	195	98
Mn			
1078091	68	9	87
1078094	109	7	94
1078093	520	50	90

从表 3 结果看出,用本法分离铁、锰的效果是良好的,铁的分效率在 97% 以上,锰的分效率也在 90% 左右,溶液中残留的铁少于钼的 2000 倍,锰少于钼的 500 倍。对钼的测定不再产生干扰,完全达到分离铁锰的目的。

(三) 离子交换树脂分离法与萃取分离法的比较

从表 4 可看出,离子交换树脂分离法测定的结果与习用的 α -安息香肟沉淀萃取分离法^[3]的测定结果一致。本法远较萃取分离法快速,适用于成批样品分析。

表 4 732 型树脂分离与 α -安息香肟分离两法的比较

Table 4 Comparison between separation methods

标本号 Sample number	树脂分离测得的含钼量 ($\mu\text{g/g}$) Mo content by ion exchange resin separat	α -安息香肟分离测得的含钼量 ($\mu\text{g/g}$) Mo content by α -benzoinoxime
1378007	0.114	0.116
1378021	0.117	0.112
1378037	0.078	0.077
1378002	0.056	0.058

(四) 回收试验

从表 5 看出,本法回收试验的结果是满意的。因此在测定铁、锰多的酸性土壤中的有效钼时,离子交换分离法要比 α -安息香肟分离法简便快速,工效提高 6—7 倍,同时省去萃取步骤,节省了大量的试剂,使分析成本大大降低。

表 5 732 型离子交换树脂分离后钼的回收

Table 5 Recovery rate of molybdenum after separation with ion exchange resin

标 本 号 Sample number	土壤提取液含钼量(μg) Mo content	加入钼量 (μg) Mo added	测得钼量 (μg) Mo recovered	回收率(%) Recovery rate
1277030	0.036	0.080	0.115	99
1277015	0.041	0.080	0.123	103
1277029	0.032	0.040	0.070	95
1277029	0.032	0.080	0.118	108
781048	0.214	0.120	0.328	95
781099	0.108	0.120	0.226	98
781083	0.196	0.240	0.438	101

(五) 树脂处理对工作曲线的影响

在 0.3 N 盐酸溶液中钼的分配系数 $K_d \sim 2^{[4]}$ 也就是在树脂处理过程中,可能有小量的钼会吸附在树脂上,因而经过树脂处理的工作曲线的斜率有些改变。因此在测定试样的同时应按同样方法将标准溶液用离子交换树脂处理,并保持其工作条件的完全一致。

三、分析步骤

称取 5 克通过 20 目筛的风干土,于 150 毫升的三角瓶中,加 Tamm 溶液(草酸-草酸铵溶液) 50 毫升。在往复振荡机上振荡 8 小时,离心或过滤出清液。吸取 10 毫升提取液到 50 毫升 GG-17 玻璃烧杯中,于低温下蒸干。移入高温电炉中在 450°C 下灰化 4 小时。取出冷却。

石灰性土壤或是有机质少的砂土等,烧成的残渣成灰白色或灰黄色,可直接加支持电解质测定钼。酸性土壤及提取液含铁锰高的土壤必须分离铁、锰。

经灰化后的残渣加 1 毫升 1:1 的盐酸溶解,在电炉上于低温下蒸发至干。此时温度不宜太高,蒸干后立即取下,否则会成氧化铁难于溶解。加 10 毫升 0.3N 的盐酸,1 克 732 型阳离子交换树脂,摇动数次,放置过夜。第二天把清液倾泻至另一只烧杯中,再每次加约 3—5 毫升 0.3N 盐酸清洗树脂 7—8 次,洗出液并入烧杯中,在电炉上于低温下蒸干。加底液(2N 硫酸 2.5 毫升,0.4M 苦杏仁酸 2.5 毫升,50% 氯酸钠 5 毫升),摇匀。移入电解杯中,半小时后在极谱仪上于 -0.1V 处作催化波极谱图。测量波高。在经过树脂同样处理过的工作曲线上查得含钼量,再换算成在土壤中的含量,以 ppm 表示之。

工作曲线的绘制: 分别取 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 微克的钼于 50 毫升烧杯中,蒸干。加 0.3N 盐酸 10 毫升。加阳离子交换树脂 1 克。以下按样品同样步骤操作。以波高

为纵坐标,钼的微克数为横坐标作工作曲线。

由于温度对钼的催化电流影响较大,温度系数为 $4.4\% \text{度}^{-1}$ ^[1],因此作极谱图时应在恒温条件下进行,并且样品的工作条件应与工作曲线的工作条件完全相同。

四、小 结

1. 本文提出了用催化极谱法测定土壤有效态钼的简便快速的方法。石灰性土壤中有有效钼可用提取液蒸干,灰化后加底液直接测定,不需要分离。

2. 对于酸性土壤等则在极谱测定前,用阳离子交换树脂分离干扰元素。根据 Strelow 和 Korkisch 等人测定的阳离子交换树脂的 K_d 值,和我们的实验,选定 $0.3N$ 盐酸作为分离介质,将 732 型阳离子交换树脂直接加入到试样溶液中进行交换,简便易行,大大提高了分析速度,适用于成批样品的分析。测定结果与习用的 α -安息香脒分离方法所得的结果一致。

参 考 文 献

- [1] 邓家祺、汪乃兴、陈剑锋, 1966: 催化极谱的研究 III. 钼-杏仁酸(或二苯羟乙酸)-硝酸盐体系的催化波。复旦大学学报(自然科学), 第 11 卷第二期, 197—202 页。
- [2] 北京大学化学系分析化学教研室, 1974: 水中微量汞、钼、砷的测定。化学通报, 第 1 期, 第 16 页。
- [3] 刘铮, 1964: 土壤与植物中微量元素的极谱测定。中国科学院微量元素研究工作会议汇刊, 第 206—213 页, 科学出版社。
- [4] Korkisch J. and S. S. Ahluwalis, 1967: Cation-exchange behaviour of several elements in hydrochloric acid-organic solvent media. *Talanta* 14(2): 155—169.
- [5] Strelow, F. W. E., 1960: An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients. *Anal. Chem.*, 32(9): 1185—1188.
- [6] Strelow, F. W. E. et al., 1965: Ion exchange selectivity scales for cation in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin. *Anal. Chem.*, 37(1): 106—110.

POLAROGRAPHIC (CATALYTIC WAVE) DETERMINATION OF AVAILABLE MOLYBDENUM IN SOIL

Xu Junxiang and Zhu Qiqing

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing*)

Summary

A polarographic method for determination of molybdenum in soil was developed. In supporting electrolytic solution of sulphuric acid, sodium chlorate and amygdalic acid, a catalytic wave of molybdenum can be formed with a detection limit below 1 ppb. Since 1975, large amount of soil samples have been analyzed and it is proved satisfactory.

For determination of available molybdenum in calcareous soils 5g of soil sample is extracted with 50 ml of ammonium oxalate and oxalic acid solution (pH 3.3), shake for 8 hours as conventional way. Transfer 10 ml of the extract into a small beaker (GG—17 glass) Evaporate to dryness. Ignite to destroy oxalate. Dissolve the residue with 2.5 ml of 2N sulphuric acid and 2.5 ml of 0.4M amygdalic acid, and then add 5.0 ml of 50% sodium chlorate, and mix evenly. Record the polarographic wave from $-0.1V$. Removal of oxygen is unnecessary.

When determination of available molybdenum of acid soils, large amount of iron and manganese in the extract will interfere the catalytic wave and must be removed. Interference of iron and manganese and the method of their separation were studied. The iron and manganese can be separated by cation exchange resin. It is proved that this method is simpler than the α -benzoinoxime/chloroform method.

The available molybdenum in acid soil can also be extracted with oxalate as described above. After destroy the oxalate, dissolve the residue with 1 ml of HCl (1:1). Evaporate just to dryness. Add 10 ml of 0.3N HCl and 1 g of 732 cation exchange resin. Shake for several times and let it stand overnight. Transfer the solution into a beaker. Add 3—5 ml of 0.3N HCl to rinse for 7—8 times. Evaporate the combined HCl to dryness. Dissolve the residue in supporting electrolyte solution as described above, record the polarographic wave.