

# 土壤中有有效钼的示波极谱测定\*

戴自强

(湖南省土壤肥料研究所)

## 摘 要

本文对草酸盐和铁对钼的极谱测定的干扰和消除干扰的方法进行了研究。提出了用  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  破坏草酸盐和消除铁干扰的方法。在本操作条件下,破坏草酸盐操作简便、快速,且允许测定液中铁含量高达1毫克 ( $\text{Fe}/\text{Mo} = 10^5$  倍)仍不干扰钼的测定,免去了分离铁等干扰元素的手续,且破坏草酸盐和消除铁干扰一道操作完成,这不但简化了操作手续,加快了分析速度,而且从试液蒸干,破坏草酸盐到极谱测定都在同一烧杯中进行,试液不经任何转移,分取,定容等操作手续,这样又免使操作中可能造成的污染和引起钼的损失。从而又提高了分析结果的精密度和准确度。

土壤中有有效钼的含量极低,一般在 0.1—0.2 ppm 左右。过去习用的测定钼的硫氰酸钼比色法和极谱法,灵敏度低,取样量大,分离手续冗长,工作效率很低。关于钼-苦杏仁酸(苯羟乙酸)-氯酸盐体系的催化极谱研究已有很多报道<sup>[1,2,3]</sup>,它已成为现有钼的分析方法中最灵敏的方法。但关于钼的催化极谱测定条件,多是在笔录式极谱仪上做的,且测定条件的报道又各有不一。我们利用示波极谱仪具有分析速度快、灵敏度高、准确性好等优点,用国产 JP-1A 型示波极谱仪对钼的催化极谱测定条件进行了研究,确定了最佳测定条件。

近年来催化极谱测钼的方法已应用在土壤有效钼的测定中<sup>[4-6]</sup>,但在测定酸性土壤中有有效钼时,由于习用的浸提剂(草酸-草酸铵溶液, pH 3.3)同时提取了大量铁,严重干扰钼的测定,因此必须在测定前进行铁的分。过去习用的  $\alpha$ -安息香腈沉淀萃取分离铁的方法,取样量大,试剂消耗多,且操作手续十分冗长。四川省农科院土肥所<sup>[4]</sup>和徐俊祥<sup>[6]</sup>等分别提出了用氢氧化钠沉淀分离铁和用阳离子交换树脂浸泡分离铁、锰的方法,使铁的分。分离手续得到简化。但上述方法在从微量钼中分离大量铁时,都不能完全避免对钼的吸附而引起钼的损失,且操作手续仍不甚简便。我们对破坏草酸盐和消除铁的干扰的方法进行了研究,提出了用硝酸-高氯酸破坏草酸盐,又不需预先分离铁而进行钼的测定的方法,测定液中含铁量大于钼的  $10^5$  倍仍不干扰钼的测定。这样大大地简化了分析操作手续,加快了分析速度。对拟定的方法的精密度和准确度的研究和几千个样品的分析结果表明,拟定的方法准确、简便、快速、试剂节省。能直接测定酸性、中性、碱性土壤浸出液中的有效钼,更适用于大批试样的分析。现将研究结果介绍如下。

\* 韩芳同志参加部分工作。

## 一、仪器与试剂

1. 仪器 JP-1A 型示波极谱仪(成都仪器厂), 三电极系统。

2. 试剂 (1) 草酸-草酸铵溶液: 称取草酸(特纯)12.6克和草酸铵(优级纯)24.9克溶于纯水中, 稀释至1升。pH 3.3。(2) 浓硝酸, 比重 1.42。(3) 浓高氯酸, 70—72%。(4) 1:1 盐酸, 用高纯盐酸配制。(5) 2.5 M 硫酸溶液, 用高纯硫酸配制。(6) 0.5 M 苯羟乙酸(苦杏仁酸)溶液, 用分析纯试剂配制(宜新配, 勿久置)。(7) 饱和氯酸钾溶液, 用分析纯试剂配制。(8) 钼标准溶液: 称取 0.1500 克三氧化钼(光谱纯)溶于 10 毫升 1 N 氢氧化钠溶液中, 加盐酸酸化, 用纯水定容成 1 升, 为含钼 100 微克/毫升的贮备溶液。最后稀释成含钼 0.004、0.008、0.012、0.016、0.020 微克/毫升的钼标准液备用。

## 二、结果与讨论

### (一) 底液组分浓度的影响

1. 硫酸浓度: 在钼 0.0016 微克/毫升-0.05 M 苯羟乙酸-4.8% 氯酸钾溶液中, 将硫酸浓度从 0.05 M 增加到 1.50 M。峰电流起初随硫酸浓度增加而增大, 在 0.25—0.375 M 间达到最大, 硫酸浓度再继续增加, 峰电流反而随之下降。因此测定条件选择控制硫酸浓度在 0.25 M 处。

2. 苯羟乙酸浓度: 在钼 0.0016 微克/毫升-0.25 M 硫酸-4.8% 氯酸钾溶液中, 将苯羟乙酸浓度由 0.02 M 增加到 0.20 M。峰电流起初随苯羟乙酸浓度增大而增大, 在 0.05 M 处峰电流最大。苯羟乙酸浓度再继续增加, 峰电流反而随之下降。因此测定时应控制苯羟乙酸浓度为 0.05 M。

3. 氯酸钾浓度: 在钼 0.0016 微克/毫升-0.05 M 苯羟乙酸-0.25 M 硫酸溶液中, 将氯酸钾浓度从 0.6% 增至 4.8%。峰电流随氯酸钾浓度增加而增大, 峰电流和氯酸钾浓度之间大致成正比关系。为了增大峰电流, 测定时应尽量使用最大浓度的氯酸钾。在 10 毫升底液中, 除了 2.5 M 硫酸和 0.5 M 苯羟乙酸各 1 毫升外, 其余 8 毫升都加入饱和氯酸钾溶液。

### (二) 催化波的性质

试验结果表明, 峰高和汞柱高度(在 30—60 厘米间)呈线性关系, 符合吸附电流公式  $i_a = Kh$ 。加入表面活性物质动物胶, 峰电流随动物胶加入量增加而逐渐下降, 以上都表明此催化波具有吸附性质。在 10—40°C 范围内, 峰电流随温度升高而增大, 平均温度系数为  $5.92\% \cdot 1^\circ\text{C}^{-1}$ , 表明此催化波具有动力波和吸附波的双重特性。但在同一温度条件下, 峰电流和钼的浓度之间却保持良好的线性关系(表 1)。这表明只要试样分析和工作曲线的绘制在同一温度条件下进行, 亦可消除温度变化时对测定的影响。

### (三) 峰电流与钼浓度之间的关系

在上述底液中, 钼浓度在  $0.4—2 \times 10^{-3}$  微克/毫升(0.4—2 ppb) 与峰电流成良好线性关系。扣除空白是一条通过零点的直线。

### (四) 破坏草酸盐和消除铁干扰的方法

表 1 温度变化对峰电流(格)的影响

Table 1 Influence of change in temperature on peak current

Mo 含量 ( $\mu\text{g}$ )	温度( $^{\circ}\text{C}$ ) Temperature						
	10	15	20	25	30	35	40
$4 \times 10^{-3}$	4.0	5.5	8.0	11.0	14.5	17.5	23.0
$8 \times 10^{-3}$	7.5	11.0	16.0	21.0	28.0	35.0	45.5
$12 \times 10^{-3}$	12.0	16.0	24.0	31.0	42.5	52.0	69.0
$16 \times 10^{-3}$	16.0	21.5	32.0	42.0	56.0	70.0	91.5
$20 \times 10^{-3}$	19.5	27.5	40.0	52.5	69.5	88.0	115.0

在土壤有效钼的极谱测定中,破坏草酸盐和分离铁等干扰元素是影响分析速度和精度的技术关键。土壤有效钼通用的浸提剂是草酸-草酸铵溶液。但草酸盐却严重干扰钼的极谱测定,测定前必须除去。习用的方法是在  $450^{\circ}\text{C}$  下灼烧 4 小时,这不但费时长,有时操作不当还易引起污染。我们采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  作氧化剂破坏草酸,收到很好效果(表 2)。

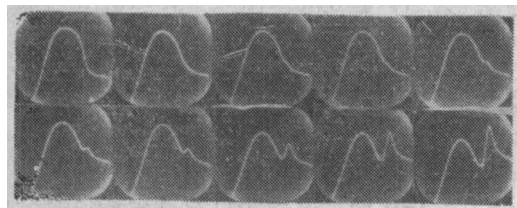
表 2 用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  破坏草酸盐的效果Table 2 Effect of  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  on destroying oxalate

Mo ( $\mu\text{g}$ )	峰电流(格) Peak current		
	I	II	III
$4 \times 10^{-3}$	6.5	0.5	6.3
$8 \times 10^{-3}$	13.0	1.5	13.0
$12 \times 10^{-3}$	20.0	2.5	20.0
$16 \times 10^{-3}$	26.0	3.5	26.0
$20 \times 10^{-3}$	32.0	4.5	32.0

注: I 为不含草酸盐; II 为含草酸盐,不破坏草酸盐; III 为含草酸盐,用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  破坏草酸盐。

此法破坏草酸盐完全,且费时大大缩短,加快了分析速度。

铁严重干扰钼的极谱测定,现有的研究报道都是铁使钼的催化波波高明显增高,从而使钼的测定结果偏高<sup>[3,4,6]</sup>。但我们在示波极谱仪上观察到的铁干扰现象却如图 1 所示。



Mo:  $0.010 \mu\text{g}/10 \text{ml}$

Fe: 从左至右: 上: 0, 50, 75, 100, 150

下: 200, 250, 500, 750, 1000  $\mu\text{g}/10 \text{ml}$

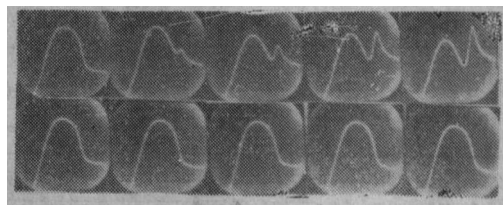
图 1 铁对钼测定的影响(照片:周亚平摄)

Fig. 1 Influence of iron on molybdenum determination

当测定液中铁含量大于 50 微克 ( $\text{Fe}/\text{Mo} = 5 \times 10^3$  倍)时,开始可见铁的干扰现象,波形上表现为后腿不平滑,随铁含量继续增加,后腿开始明显弯曲,铁含量再继续增加,可见一明显铁干扰峰,其峰高随铁含量增加而增高。这样在铁含量低时,由于后腿弯曲,使峰电流读数偏低,铁含量高时,由于后腿不平无法读数。我们曾对我省 20 个酸性土壤的草酸-草

酸铵浸出液中铁含量进行了测定。结果表明浸出液中铁含量为 56.4—512.8 ppm (相当土壤含量为 564—5128 ppm), 平均为 224.2 ppm (相当土壤含量为 2242 ppm), 这远远大于上述铁出现干扰的含量范围。因此铁的干扰测定前必须予以消除。

关于铁干扰消除的方法, 近已有用氢氧化钠或离子交换树脂分离铁的方法<sup>[4,6]</sup> 这两种分离铁的方法与过去习用的  $\alpha$ -安息香肟沉淀萃取分离法比较, 虽使分离手续得到简化, 但从微量钼中分离大量铁, 两法都不可完全避免对钼的吸附而引起钼的损失, 且操作手续仍不甚简便。我们发现在用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  破坏草酸盐的操作条件下, 铁含量高达 1 毫克 ( $\text{Fe}/\text{Mo} = 10^5$  倍) 仍不干扰钼的测定。不论在标准钼液中加入铁的试验中或样品测定中, 经本操作处理后(操作方法详见后面分析方法), 上述铁的干扰现象完全消失, 催化波波形完全恢复正常(图 2)。



Mo:  $0.01\mu\text{g}/10\text{ml}$   
 Fe: ( $\mu\text{g}/10\text{ml}$ ) (从左至右)  
 上: 0, 250, 500, 750, 1000 (未消除 Fe 干扰)  
 下: 0, 250, 500, 750, 1000 (按本操作处理后, Fe 的干扰已消除)

图 2 用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  处理消除铁干扰的效果(照片: 周亚平摄)

Fig. 2 Effect of  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  on elimination of iron interference

在含不同钼量的试液中, 加入不同量的铁, 再按本操作处理, 进行钼的回收试验(表 3)。

表 3 钼的回收试验

Table 3 Recovery rate of molybdenum without separation of iron

加入 Fe ( $\mu\text{g}$ ) Fe added	Mo ( $\mu\text{g}$ )									
	$4 \times 10^{-3}$		$8 \times 10^{-3}$		$12 \times 10^{-3}$		$16 \times 10^{-3}$		$20 \times 10^{-3}$	
	测得值 ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收率 (%) Recovery rate	测得值 ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收率 (%) Recovery rate	测得值 ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收率 (%) Recovery rate	测得值 ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收率 (%) Recovery rate	测得值 ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收率 (%) Recovery rate
0	$4 \times 10^{-3}$		$8 \times 10^{-3}$		$12 \times 10^{-3}$		$16 \times 10^{-3}$		$20 \times 10^{-3}$	
250	$4 \times 10^{-3}$	100.0	$8 \times 10^{-3}$	100.0	$11.8 \times 10^{-3}$	97.0	$15.6 \times 10^{-3}$	97.5	$20 \times 10^{-3}$	100.0
500	$3.6 \times 10^{-3}$	90.0	$7.8 \times 10^{-3}$	97.5	$11.6 \times 10^{-3}$	96.7	$15.8 \times 10^{-3}$	98.8	$20 \times 10^{-3}$	100.0
750	$3.8 \times 10^{-3}$	95.0	$7.3 \times 10^{-3}$	91.3	$11.4 \times 10^{-3}$	95.0	$16.3 \times 10^{-3}$	101.6	$19.3 \times 10^{-3}$	96.5
1000	$3.5 \times 10^{-3}$	87.5	$7.5 \times 10^{-3}$	93.8	$11.5 \times 10^{-3}$	95.8	$15.8 \times 10^{-3}$	98.8	$19.8 \times 10^{-3}$	99.0

结果表明, 按本法操作, 铁的干扰现象完全消失, 不需分离铁, 钼的回收率都在 90% 以上, 表明此操作处理不但可消除铁对钼测定的干扰, 而且又不影响钼的测定。这样破坏草酸盐和消除铁的干扰一道操作完成, 节省了试剂和时间, 加快了分析速度。在本操作中从试液的蒸干, 破坏草酸盐和消除铁的干扰, 极谱测定都在同一小烧杯中进行, 不经任何转移、分取、定容等操作, 这样免使操作中可能造成污染和引起钼的损失, 提高了分析结果的精密度和准确度。

另在我们的试验中, 测定液中加入高达 1 毫克锰 ( $\text{Mn}/\text{Mo} = 10^5$  倍) 仍未发现锰对

钼测定的干扰。

### (五) 土壤有效钼的不同浸提时间的比较

用草酸-草酸铵 (pH 3.3) 作浸提剂, 浸提土壤有效钼的浸提时间, 有连续振荡 1 小时<sup>[6]</sup>、8 小时<sup>[6]</sup>、10 小时<sup>[7]</sup> 和振荡 30 分钟静置过夜<sup>[5]</sup> 等多种介绍。我们取不同含钼量的样品, 对上述不同浸提时间进行了比较试验 (表 4)。

表 4 不同浸提方法的比较(单位: ppm)

Table 4 Comparison between extraction methods

处 理 Treatment	样品号 Sample No.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
振荡 1 小时	0.029	0.104	0.166	0.205	0.345	0.275	0.317	0.521
振荡 30 分钟放置过夜	0.021	0.122	0.208	0.203	0.414	0.310	0.315	0.739
振荡 8 小时	0.023	0.127	0.203	0.208	0.417	0.310	0.320	0.718
振荡 10 小时	0.029	0.129	0.216	0.208	0.431	0.313	0.330	0.739

表 5 不同样品的多次重复测定结果

Table 5 Determination results of soil samples

样品号 Sample No.	n	$\bar{x}$	s	CV
1	12	0.025	0.0009	3.67
2	12	0.053	0.0020	3.77
3	12	0.076	0.0026	3.42
4	12	0.133	0.0071	5.34
5	12	0.177	0.0033	1.86

表 6 土壤试样中钼的回收试验

Table 6 Recovery rates of molybdenum in soils

样号 Sample No.	加入 Mo ( $\mu\text{g}$ ) Added	测得 Mo ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收 Mo ( $\mu\text{g}$ ) Recovery	回收率 (%) Recovery rate	样号 Sample No.	加入 Mo ( $\mu\text{g}$ ) Added	测得 Mo ( $\mu\text{g}$ ) Determined	回收 Mo ( $\mu\text{g}$ ) Recovery	回收率 (%) Recovery rate
161	0	0.0036			148	0	0.0119		
	0.005	0.0089	0.0053	106.0		0.005	0.0170	0.0051	102.0
	0.010	0.0146	0.0110	110.0		0.010	0.0220	0.0101	101.0
	0.015	0.0196	0.0160	106.7		0.015	0.0268	0.0149	99.3
	0.020	0.0232	0.0196	98.0		0.020	0.0315	0.0196	98.0
123	0	0.0083			147	0	0.0147		
	0.005	0.0131	0.0048	96.0		0.005	0.0196	0.0049	98.0
	0.010	0.0181	0.0098	98.0		0.010	0.0250	0.0103	103.0
	0.015	0.0226	0.0143	95.3		0.015	0.0295	0.0148	98.7
	0.020	0.0274	0.0191	95.5		0.020	0.0339	0.0192	96.0

结果表明, 振荡 1 小时对低含钼量样品可提取完全, 而高含量样品结果明显偏低。而连续振荡 8 小时、10 小时和振荡 30 分钟静置过夜这三种方法, 却得到大致相同的结果。但振荡 30 分钟后静置过夜在操作上更为方便。

### (六) 不同样品的重复测定结果

取不同样品进行多次重复测定。结果表明,标准差在 0.0009—0.0071 之间,变异系数在 1.86—5.34% 之间(表 5)。表明方法精密度良好。

### (七) 土壤试液中钼的回收试验

取不同土样进行钼的回收试验。结果表明,回收率在 95.3—110% 之间(表 6),表明方法准确可靠。

## 三、分析方法

称取通过 1 毫米筛孔的风干土样 2 克,于 50—100 毫升有塞三角瓶中(或塑料瓶),加入 20 毫升草酸-草酸铵浸提液,振荡 8 小时(或振荡 30 分钟后静置过夜)。过滤,吸取 1 毫升滤液于 25 毫升烧杯中,置于电砂浴上(或盖有细砂的电热板,下同),在较低温度下蒸发至干。

取下烧杯,往蒸干的残渣中加入 10 滴(每滴 0.05 毫升,下同)浓硝酸和 2 滴浓高氯酸,置于电砂浴上,在较高温度下(电砂浴或电热板先预热约 1 小时)蒸发,使试液在 1—2 分钟左右立即沸腾,随后试液被蒸干,并继续加热至烟冒尽(此项操作应在通风柜内进行)。取下稍冷,再往蒸干的残渣中加入 5 滴 1:1 盐酸,在电砂浴上于低温蒸发干(此时温度不宜太高,蒸发至湿盐状态后立即取下,不可在较高温度下继续灼热沉淀,否则将影响消除铁干扰的效果)。取下冷却后,依次加入 1 毫升 2.5 M 硫酸,1 毫升 0.5 M 苯羟乙酸,8 毫升饱和氯酸钾溶液。在 JP-1A 示波极谱仪上进行测定。记录电流倍率和峰电流值(格或微安),从工作曲线上查出试液中钼含量,再换算成土样中有效钼含量。样品测定同时进行空白试验。

工作曲线绘制: 分别吸取含钼 0.004, 0.008, 0.012, 0.016, 0.020 微克/毫升标准液各 1 毫升于 25 毫升烧杯中,各补加 1 毫升草酸-草酸铵浸提剂。同时取 1 毫升纯水加 1 毫升浸提剂作空白。置于电砂浴上在较低温度下蒸发至干,以下按上述样品试液同样手续进行测定。以测得的峰电流(扣除空白值)作图。

由于温度对钼的催化电流影响较大,工作曲线和样品测定应在同一温度条件下进行。

## 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)-氯酸盐体系的催化波。复旦大学学报(自然科学), 第 11 卷 2 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] 姚在永, 1980: 生物样品中微量钼的催化波极谱测定。分析化学, 第 8 卷 1 期, 第 97 页。
- [4] 四川农科院土壤肥料研究所, 1976: 应用催化极谱测定土壤有效钼。分析化学, 第 4 卷 3 期, 第 192 页。
- [5] 王志忠、彭琳, 1983: 石灰性土壤有效钼的极谱催化波测定。陕西农业科学, 第 1 期, 33—34 页。
- [6] 徐俊祥、朱其清, 1983: 土壤有效钼的极谱(催化波)测定方法。土壤学报, 第 20 卷 2 期, 197—204 页。
- [7] 方肇伦, 1983: 仪器分析在土壤学和生物学中的应用。第 365 页, 科学出版社。
- [8] Почвенный ИН-Т, АН СССР, 1975: Агрохимические Методы Исследования Почв. стр. 426-431, М. «Наука»。

## OSCILLOSCOPIC POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF AVAILABLE MOLYBDENUM IN SOIL

Dai Ziqiang

*(Hunan Institute of Soil and Fertilizer)*

### Summary

This paper deals mainly with method of elimination of interference of iron and oxalate by nitric acid-perchloric acid for polarographic determination of available molybdenum in soil. The procedure is described briefly as follows: 2g of soil sample is extracted with 20 ml of ammonium oxalate and oxalic acid solution (pH 3.3), shake for 8 hours as conventional way (or shake for 30 minutes and allow it to stand over night). Transfer 1 ml of the extract into a 25 ml beaker. Evaporate to dryness. Add 10 drops of nitric acid (0.05 ml per drop) and 2 drops of perchloric acid. Evaporate to dryness at higher temperature. Cool and dissolve the residue with 5 drops of hydrochloric acid (1:1). Evaporate just to dryness, cool and dissolve the residue with 1 ml of 2.5 M sulphuric acid and 1 ml of 0.5 M phenylhydroxyacetic acid, and then add 8 ml of saturated solution of potassium chlorate, and mix evenly. Measure the peak height with JP-1 A polarograph.

The procedure is very simple and rapid with satisfactory accuracy and precision. The method can be used for direct determination of available molybdenum in acid, neutral, and alkaline soils without separating iron.