

柠檬酸提取土壤有效钼新方法的研究

朱端卫 刘雄德

(华中农业大学, 430070)

A NEW EXTRACTION APPROACH OF SOIL AVAILABLE MOLYBDENUM BY CITRIC ACID

Zhu Duanwei and Liu Xiongde

(Huazhong Agricultural University, 430070)

长期以来,人们总想寻找一个更为适合的土壤有效钼测试方法,其主要原因有两个,一方面常规方法如 Tamm 液提取法提取的土壤有效钼往往偏高,在许多缺钼的酸性土壤的测试中,该法提取的土壤钼量不能较好地反映植物需钼的实际情况^[1]。另一方面,土壤有效钼含量极低,普通的分析方法在测定土壤有效钼时,很不容易做到准确、快速。如用分光光度法测钼,需要的土壤样品量大,且要通过萃取浓缩后才能达到测定的灵敏度^[2],而使用极谱催化波法,要破坏大量的草酸盐和克服铁、锰等离子的干扰^[3,4],使得土壤有效钼的测定很不方便。本文从以上存在的主要问题出发,提出选用比酸性草酸铵更为合适的柠檬酸缓冲溶液作为土壤有效钼新的提取剂,不仅使土壤有效钼与植物吸收钼具有较好的相关性,而且避免了使用 Tamm 液给催化极谱法测定土壤钼所带来的许多不便,利用示波极谱可以直接快速地测定土壤有效钼。

一、仪器与试剂

JP-1A 型示波极谱仪(成都仪器厂)。

钼标液:用光谱纯三氧化钼配制成 100ppm 钼贮备液,使用时稀释成 0—40ppb 浓度的溶液。

酸性草酸铵溶液(Tamm 液)。

柠檬酸缓冲溶液: 0.50 mol L^{-1} (使用时新鲜配制,配制时往柠檬酸溶液中加入少量氢氧化钠,调至 $\text{pH} = 3.3$)。

苯羟乙酸溶液: $0.5—1.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。

氯酸钠溶液: 40—100%。

硫酸溶液: $1.5—7.5 \text{ mol L}^{-1}$ 。

本实验均采用 G.R. 或 A.R. 试剂,溶液配制和测定过程均使用二次去离子水。

二、催化极谱法测定条件选择

取 20ppb 标准钼溶液 1 毫升于 15 毫升电解杯中,加入 0.50 mol L^{-1} 柠檬酸缓冲溶液

($\text{pH} = 3.3$) 2.5 毫升, 硫酸溶液 1 毫升, 苯羟乙酸溶液 1 毫升, 氯酸钠溶液 3 毫升, 于示波极谱仪上测定钼催化波峰高 (i_p), 从中进行条件选择。

(一) 酸度的选择

酸度对 Mo(VI)-苯羟乙酸-氯酸盐体系催化波灵敏度影响很大, 图 1 是在柠檬酸底液下, 酸度对这一催化波峰电流的影响。以最佳条件下体系峰高为 100%, 得出不同条件下体系峰高的百分数(相对峰高为%, 下同) 酸度为 1.5 molL^{-1} 时, 体系峰电流最大。酸度过高会使得钼与苯羟乙酸形成的络合物加速离解。酸度太低, 氯酸盐的氧化能力就会降低, 结果都会造成峰电流大幅度下降。在实验中, 我们选择 1 毫升 $1.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 为体系的酸度。

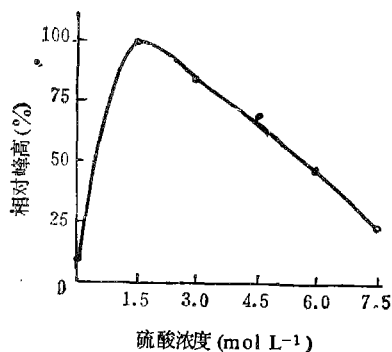


图 1 酸度对测钼灵敏度的影响

由图 2 可以看出, 较高浓度的苯羟乙酸对钼催化波贡献很大, 在浓度高于 1.0 molL^{-1} 后, 峰电流不再增加。但在低温下, 高浓度的苯羟乙酸溶液易析出晶体, 给操作带来不便。为此, 在实际操作时, 加入 2 毫升 0.5 molL^{-1} 苯羟乙酸最为恰当。

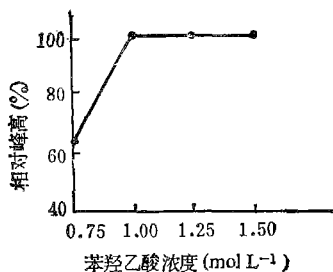


图 2 苯羟乙酸浓度对钼灵敏度影响

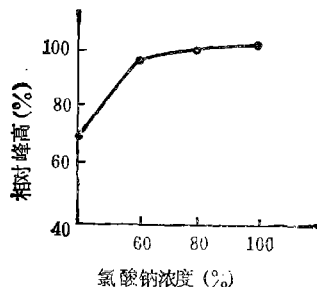


图 3 氯酸钠浓度对测钼灵敏度的影响

(三) 氯酸钠浓度的选择

实验发现, 氯酸钠浓度越高, 所得峰电流越大(图 3), 但氯酸钠浓度太高, 消耗大量试剂, 且测定的空白电流也急剧上升, 在不影响测定的灵敏度前提下, 我们选择 60% 的氯酸钠作为底液。

三、准确度和精密度实验

(一) 共存离子的干扰实验

为了了解 Mo(VI)-苯羟乙酸-氯酸盐催化液体系在柠檬酸存在下的抗干扰能力, 我们参照土壤经柠檬酸提取后可能带入体系的金属离子及其含量, 进行了共存离子的干扰实验(表 1), 结果 Fe, Mn, Zn, Cu 等金属离子不发生干扰, 峰电流回收率良好。

表 1 共存离子的干扰实验

Mo(12ng $i_p = 17.5$ 格)

加入 Fe			加入 Mn			加入 Zn			加入 Cu		
μg	i_p	回收率 (%)	μg	i_p	回收率 (%)	μg	i_p	回收率 (%)	μg	i_p	回收率 (%)
125	17.5	100	250	16.5	94	25	17.0	97	25	17.5	100
250	16.5	94	500	18.0	103	50	18.0	103	50	18.0	103
375	18.0	103	750	19.0	109	75	18.0	103	75	17.5	100
500	16.5	94	1000	18.5	106	100	17.0	97	100	18.5	106

(二) 土壤回收实验

从表 2 可以看出,用柠檬酸浸提土壤钼,在浸提液中加入 15 纳克的标准钼,其峰电流回收率在 95—115% 之间,说明土壤提取液中其它离子对钼的测定干扰很小。我们选用 20 个酸度和质地都有较大差异的土样,用柠檬酸缓冲液重复三次提取土壤钼,结果测定值的平均变异系数小于 6%,这进一步证明,用柠檬酸缓冲溶液提取土壤有效钼这一方法是可行的。

表 2 柠檬酸提取土壤有效钼的回收实验

外加 Mo 15ng, 净增 $i_p = 10.0$ 格

土样号	2			3			4		
重复	提取 Mo i_p	外加 Mo 后 i_p	回收率 (%)	提取 Mo i_p	外加 Mo 后 i_p	回收率 (%)	提取 Mo i_p	外加 Mo 后 i_p	回收率 (%)
1	11.0	21.0	100	14.5	25.0	105	13.0	23.0	100
2	12.0	22.0	100	14.0	24.5	105	12.5	23.0	105
3	10.0	21.0	110	14.5	26.0	115	13.0	23.5	105
土样号	5			6			8		
重复	提取 Mo i_p	外加 Mo 后 i_p	回收率 (%)	提取 Mo i_p	外加 Mo 后 i_p	回收率 (%)	提取 Mo i_p	外加 Mo 后 i_p	回收率 (%)
1	18.0	28.0	100	20.0	31.0	110	15.5	25.0	95
2	10.0	20.0	100	25.0	36.5	115	15.0	25.5	105
3	11.0	20.5	95	20.0	30.0	100	15.0	24.5	95

(三) 测定提取液中钼的精密度

在测定灵敏度允许的范围内,我们对同一土壤提取液进行了钼的平行测定的精密度实验,测定结果的变异系数小于 5% (表 3),所以,用于测定土壤提取液中痕量钼,催化极谱法是可靠的。

表 3 同一提取液含钼量的平行测定结果

土样号	平行测定钼 (ppb)						平均值 (\bar{x})	标准偏差 (s)	变异系数 ($cv\%$)
	1	2	3	4	5	6			
9	186.6	189.6	193.0	186.6	186.6	189.6	188.7	2.584	1.4
10	39.6	41.5	36.7	39.6	41.5	41.5	40.1	1.894	4.7

四、柠檬酸法与酸性草酸铵法的相关分析

本文提出的柠檬酸法与酸性草酸铵法(简称 Tamm 法)对 20 种土壤的有效钼的测定值列于表 4。我们对这两种方法进行了相关分析,其回归方程为 y (柠檬酸法测定值) = $0.401 \times (\text{Tamm 法测定值}) + 21.90$ ($n = 20, r = 0.78^{**}$), 对于 $\text{pH} < 7.5$ 的 8 种土壤,其回归方程为 y (柠檬酸法测定值) = $0.716 \times (\text{Tamm 法测定值}) - 52.98$ ($n = 8, r = 0.91^{**}$)。以上两方程都表明柠檬酸法与 Tamm 法的相关性均达到极显著水准,两法之间紧密相关。从测定结果看,柠檬酸法测定值普遍低于 Tamm 法,对于酸性土壤,柠檬酸法要比 Tamm 法低 2—3 倍,当土壤 $\text{pH} > 8$ 时,两方法所得结果较为接近。

表 4 两种方法对不同酸度土壤的有效钼测定值

土样号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH(1:1 水提)	8.35	8.53	5.15	6.26	8.45	8.35	5.35	8.21	6.67	7.91
Tamm法 Mo(ppb)	194	73	139	178	61	45	206	44	311	100
柠檬酸法 Mo(ppb)	140	45	58	52	43	86	79	61	189	40
土样号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
pH(1:1 水提)	7.42	8.34	6.00	8.23	7.50	8.23	6.79	8.18	6.61	8.42
Tamm法 Mo(ppb)	267	89	94	67	317	80	256	167	194	117
柠檬酸法 Mo(ppb)	161	58	34	43	121	41	97	131	79	75

五、土样分析步骤

称取过 20 目筛的风干土样 2.00 克于 100 毫升三角锥瓶中,加入 0.50molL^{-1} 柠檬酸缓冲溶液($\text{pH}=3.3$)20 毫升,塞紧后于 25°C 左右保温振荡 1 小时,静置过夜后滤出清液。吸取 2.5 毫升滤液于 15 毫升的电解杯中,加入 1 毫升二次去离子水,1 毫升 1.5molL^{-1} 硫酸,2 毫升 0.5molL^{-1} 苯羟乙酸和 3 毫升 60% 氯酸钠,轻轻摇匀,在示波极谱仪 -0.23 伏

处测定溶液的峰电流。

工作曲线绘制: 分别吸取 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ppb 浓度的标准钼溶液 1.0 毫升于电解杯中, 加入 2.5 毫升 0.50molL^{-1} 柠檬酸缓冲溶液, 1 毫升 1.5molL^{-1} 硫酸, 2 毫升 0.5molL^{-1} 苯羟乙酸和 3 毫升 60% 氯酸钠, 摇匀后测定其峰电流。以标准钼加入量(纳克)为横坐标, 以峰电流(格)为纵坐标作出工作曲线或直接计算出回归方程。

参 考 文 献

- [1] 袁可能编著, 1983: 植物营养元素的土壤化学。567—569 页, 科学出版社。
[2] 中国土壤学会农业化学专业委员会编, 1983: 土壤农业化学常规分析方法。159—162 页, 科学出版社。
[3] 徐俊祥、朱其清, 1983: 土壤中有效钼的极谱(催化波)测定方法。土壤学报, 第 20 卷第 2 期, 197—203 页。
[4] 戴自强, 1986: 土壤中有效钼的示波极谱测定。土壤学报, 第 23 卷第 1 期, 82—87 页。

· 新书介绍 ·

Scaling in Soil Physics: Principles and Applications

(《土壤物理中的比尺问题: 原理及其应用》)

D. Hillel 和 D.E. Elrick 编著

此书为美国土壤学会 1990 年出版的新书, 由著名的土壤物理学家 Hillel 和 Elrick 编写。该书主要论述了相似理论和比尺方法在应用土壤物理中使用的原理, 即将所研究的基本变量用有关方程联结起来, 并归类、化简成无量纲的形式, 求出通用方程。只要预研究系统内涵相似, 即可将上述通用方程用于实际问题的求解之中, 它将有助于空异问题的分析和解决。同时, 本文回顾了土壤系统中相似理论和比尺方法的应用, 并且综述了它们的最新发展; 其内容将有助于土壤学和地质学工作者了解并掌握这个全新的概念。

(王学锋)