

**F-HZ-DZ-TR-0106**

土壤—全钼的测定—硫氰酸钾光度法

1 范围

本方法适用于土壤中全钼量的测定。

测定范围：质量分数为 0.1mg/kg~6mg/kg 钼。

2 原理

土壤经硝酸-高氯酸消煮后，各种形态钼均被溶解，在酸性溶液中，硫氰酸钾与五价钼在还原剂存在下形成琥珀色螯合物  $\text{Mo}(\text{CNS})_5$  或  $[\text{MoO}(\text{CNS})_5]^{2-}$ ，用异戊醇-四氯化碳萃取后光度法测定。钼含量在 0.16 $\mu\text{g}$ ~6 $\mu\text{g}$  时符合比尔定律。

3 试剂

3.1 柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )。

3.2 硝酸( $\rho$  1.42g/mL，优级纯)。

3.3 高氯酸( $\rho$  1.66g/mL，优级纯)。

3.4 盐酸  $c(\text{HCl})=6.5\text{mol/L}$ 。

3.5 异戊醇-四氯化碳混合液：异戊醇 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}]$ 加入等体积的四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )作为增重剂，使密度大于 1g/mL。为了保证测定结果的准确性，应先将异戊醇在分液漏斗中加少许硫氰酸钾和氯化亚锡萃取，弃去水溶性钼。

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

3.7 二氯化锡溶液 $[\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{g/L}]$ ：称取 10g 二氯化锡溶于 100mL 盐酸(1+1)中。(现用现配)。

3.8 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 6.5mol/L 盐酸中。

3.9 钼标准溶液

3.9.1 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。

3.9.2 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 0.147mm。在称样测定时，另称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 1.0g 风干土样，精确至 0.0001g，置于 50mL 三角瓶内，加 10mL 浓硝酸和 15mL 高氯酸，在电炉上加热，氧化有机物质直到土壤样品颜色变白(或灰白)。沿瓶壁加 1mL~2mL 高氯酸，继续加热，蒸至糊状。取下三角瓶稍冷后，加 15mL 水，过滤。滤液搜集在 150mL 烧杯内，用 6.5mol/L 盐酸洗残渣三次，每次用量 10mL~15mL，滤液在电热板上蒸干，用 10mL 6.5mol/L 盐酸溶解残留物。移入 125mL 分液漏斗中，加水至体积为 45mL。

6.2.2 萃取分离，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，振摇 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 (200g/L)，混合均匀，溶液呈红色，再加 2mL 二氯化锡溶液(100g/L)，混合均匀后红色逐渐消失。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, 从工作曲线查出相应的钼量。

注: 显色萃取过程中加入溶液的顺序必须严格遵守。

6.3 工作曲线的绘制: 吸取 0、0.10、0.30、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00mL 钼标准溶液(1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 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。此标准系列溶液质量浓度为 0、0.010、0.030、0.050、0.100、0.200、0.400、0.600 $\mu\text{g}/\text{mL}$  钼。

注:  $\text{Fe}^{3+}$ 被还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 会使硫氰酸钼颜色加深, 且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, 其量应等于或大于溶液的含钼量。

## 7 结果计算

按下式计算钼的含量

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

式中:

$w_{\text{Mo}}$ ——钼的质量分数, mg/kg;

$\rho$ ——从工作曲线上查得测定液中钼的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;

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

$V$ ——测定液体积, mL;

$m$ ——试样质量, g;

$k$ ——水分系数。

## 8 参考文献

[1] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996. 57.