

## F-HZ-DZ-TR-0108

### 土壤—有效钼的测定—催化极谱法

#### 1 范围

本方法适用于森林土壤中有效钼的测定。

测定范围：质量分数为 0.02mg/kg~0.48mg/kg 有效钼。

#### 2 原理

土壤中有有效钼用草酸-草酸铵(Tamm 溶液)浸提。吸取部分浸出液，蒸干并灼烧破坏草酸和有机质后，用硫酸-苯羟乙酸-氯酸钠底液催化极谱法测定钼。此催化波具有很高的灵敏度。这是由于平行催化反应还伴随着络合吸附而产生的特大电流。催化波的波形呈峰形，其峰电位为-0.22V。最低可检出 0.06ng 钼。

铁锰含量高时，干扰钼的测定，可以用阳离子交换树脂除去铁和锰后测定。

#### 3 试剂

3.1 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，稀释至 1000mL，摇匀。pH 应为 3.3，必要时在定容前用 pH 计校准。

3.2 盐酸，1+1； $c(\text{HCl})=0.3\text{mol/L}$ 。

3.3 硫酸， $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{mol/L}$ 。

3.4 苯羟乙酸(苦杏仁酸)， $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH})=0.4\text{mol/L}$ 。

3.5 氯酸钠溶液， $c(\text{NaClO}_3)=500\text{g/L}$ 。

#### 3.6 钼标准溶液

3.6.1 钼标准贮备溶液：100.0 $\mu\text{g/mL}$ ，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。

3.6.2 钼标准溶液：1.00 $\mu\text{g/mL}$ ，吸取 5.00mL 钼标准贮备溶液(100.0 $\mu\text{g/mL}$ )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。

3.6.3 钼标准溶液：0.02 $\mu\text{g/mL}$ ，吸取 10.0mL 钼标准溶液(1.00 $\mu\text{g/mL}$ )于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含 0.02 $\mu\text{g}$  钼。

3.7 732<sup>#</sup>强酸性阳离子交换树脂。新树脂需经过活化后使用；使用过的树脂经过再生处理后可继续使用。再生时先用 2mol/L 氢氧化钠溶液处理，用水洗去碱后，再用 2mol/L 盐酸处理，用水洗净酸，沥干后备用。

#### 4 仪器

极谱仪。

#### 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。

吸取 5.0mL~10.0mL 浸出液(含钼 0.02 $\mu\text{g}$ ~0.24 $\mu\text{g}$ )，移入 50mL 硬质玻璃烧杯中，在电板上低温蒸干，移入高温电炉中，在 450 $^\circ\text{C}$ 灰化 4h，取出冷却。

石灰性土壤或有机质少的砂质土等的浸出液蒸干后，灼烧成的残渣成灰白色或灰黄色时，

可不分离铁、锰，直接加底液测定。

注：酸性土壤或浸出液中铁、锰含量高的土壤，需要用阳离子交换树脂分离铁锰后测定。分离方法如下：经灰化后的残渣加 1mL 盐酸(1+1)溶解，在电热板上蒸发至干。加 10mL 0.3mol/L 盐酸和 1g 732<sup>#</sup>强酸性阳离子交换树脂，摇动数次，放置过夜。次日将清液倾至另一烧杯中，加 3mL~5mL 0.3mol/L 盐酸清洗树脂，洗出液并入烧杯中，如此洗涤 7 次~8 次，将洗出液在电热板上蒸干。然后加底液测定。

6.2.2 极谱测定：加 2.5mL 硫酸(1mol/L)、2.5mL 苯羟乙酸(0.4mol/L)溶液和 5.0mL 氯酸钠(500g/L)溶液溶解残渣。半小时后，移入电解池中，在起始电位为-0.1V 开始记录钼的极谱波，测量峰后波的波高。从工作曲线上查得钼的质量，换算成土壤中有效钼的质量分数。

注：极谱催化波受温度的影响比较大，温度系数为 4.4%，因此极谱测定应在同一温度下进行。

6.3 工作曲线的绘制：吸取 0、0.02、0.04、0.08、0.16、0.24 $\mu$ g 钼标准溶液于 50mL 烧杯中，加 1mL 盐酸(1+1)，在电热板上蒸干，以下按第 6.2.2 条操作步骤加底液进行极谱测定。并绘制工作曲线。

注：若试样铁、锰含量高时，加 1mL 盐酸(1+1)蒸干后，加 10mL 盐酸(0.3mol/L)和 1g 732<sup>#</sup>阳离子交换树脂，标准曲线要与试样一样分离铁、锰后，然后加底液极谱测定。

## 7 结果计算

按下式计算有效钼的含量，以质量分数表示：

$$w_{\text{有效钼}} = \frac{(m_1 - m_0) \times t_s}{m \times k}$$

式中：

$w_{\text{有效钼}}$ ——有效钼的质量分数，mg/kg；

$m_1$ ——从工作曲线上查得试样溶液中有效钼的质量， $\mu$ g；

$m_0$ ——从工作曲线上查得试样空白溶液中有效钼的质量， $\mu$ g；

$t_s$ ——分取倍数， $t_s$ =浸提时所用浸提剂体积(mL)/测定时吸取浸出液体积(mL)；

$m$ ——试样质量，g；

$k$ ——水分系数。

## 8 允许偏差

按下表规定

表 1 允许偏差

测定值 mg/kg 或 $\mu$ g/g	绝对偏差 mg/kg 或 $\mu$ g/g	相对偏差 %
<10	<1.5	13~20
10~50	<5	11~13
50~100	<8	9~11
100~300	<15	5~9

## 9 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.