钼锑抗混合液出现绿色的原因 及其改进配法的探讨

张英利 安战士 吴守仁

(西北农业大学农化系, 陕西杨陵·712100)

摘 要 对硫酸钼锑溶液加抗坏血酸后, 溶液有时出现草绿色或蓝色的现象进行研究表
明: 去离子水中的可溶性硅是主要影响因素; 采用将钼酸铵直接溶于硫酸溶液中的改进方法
是克服这一现象的有效措施; 溶解钼酸铵的硫酸溶液酸度在 $3.32\sim 8.55\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 时, 对
所配试剂质量均无影响。

关键词 硫酸钼锑抗溶液, 去离子水, 硅钼杂多酸

中图分类号 O652.3, S158.3

在用钼蓝法比色测定土壤中磷素时, 采用 3.25 或 3.75 mol L^{-1} 的硫酸钼锑溶液中加入
抗坏血酸作为混合显色剂。配好的显色剂应呈淡黄色, 但有时却出现草绿色甚至深蓝色,
以致不能使用, 造成浪费。有人认为该现象与硫酸试剂中的杂质有关^[1], 但也有人认为是
因水中的还原性杂质所致^[2]。作者结合本实验室用水对此做了较详细的研究。

1 材料与方法

仪器 UV-120-02分光光度计; DDS-11A 型电导率仪。

试剂 抗坏血酸(AR), $50\text{ }\mu\text{g g}^{-1}\text{ Si}$ 标准液^[3], 3.25 mol L^{-1} 硫酸钼锑抗溶液, 5% 钼酸
铵溶液, 4% 草酸溶液, 3% 硫酸亚铁铵溶液, 0.5 mol L^{-1} 硫酸溶液。后5种试剂配法参见文
[4]。

去离子水 由本校纯水制备室用离子交换树脂制备。

蒸馏水 用电热蒸馏水器制备。

测试方法 磷的显色采用钼锑抗法^[4], 水溶性硅采用硅钼蓝法(硫酸亚铁铵还原)^[4],
化学需氧量采用酸性高锰酸钾法^[5], 电导率用电导率仪测定。

2 结果与讨论

2.1 水中可溶性硅对硫酸钼锑抗溶液颜色的影响

用同样的试剂及配制方法, 蒸馏水配制的硫酸钼锑抗溶液从未出现过草绿色, 而用去
离子水配制时, 有时会出现草绿色甚至深蓝色。陈宝山认为, 这是由于水中含有一定量的
还原性杂质将钼酸还原为较低价钼的化合物, 这种较低价钼的黄色化合物可进一步为测
磷还原剂还原而生成蓝色化合物^[2]。为此, 作者对自制蒸馏水和本校去离子水(所配制的

收稿日期: 1994-09-17.

硫酸铝铈抗溶液呈草绿色)还原物总量进行了测定,其化学需氧量分别为 0.5072mgL^{-1} 和 0.5080mgL^{-1} ,二者基本没有差异。两种水的电导率变化范围也基本相同。据此看来,上述论点是值得怀疑的。

与此同时,检测发现,去离子水中含有一定量的可溶性 Si。据作者推断可能是由于 Si 的作用,为此将 $50\mu\text{g g}^{-1}$ Si 的标准液用蒸馏水稀释不同倍数,再采用这些含硅溶液配制硫酸铝铈抗溶液。在此过程中发现,当钼酸铵溶于此水中时,溶液即呈微黄色,并随硅浓度增大而加深。将其与硫酸溶液混合配成硫酸铝铈溶液,再给此溶液加入抗坏血酸后,溶液便呈明显的草绿色,且随硅浓度的增大而加深。结果见表1。

表1 不同浓度硅溶液配制的钼酸铵溶液及硫酸铝铈抗溶液光密度

Si 浓度($\mu\text{g g}^{-1}$)	钼酸铵溶液 ¹⁾	硫酸铝铈抗溶液 ²⁾	Si 浓度($\mu\text{g g}^{-1}$)	钼酸铵溶液	硫酸铝铈抗溶液
0(蒸馏水)	0.000	0.000	2.5	0.010	0.154
0.25	0.003	0.021	3.0	0.014	0.170
0.5	0.005	0.034	4.0	0.017	0.232
1.0	0.007	0.064	5.0	0.021	0.276
1.5	0.008	0.108	去离子水 ³⁾	0.006	0.080
2.0	0.006	0.123			

注:1) $\lambda=437\text{nm}$; 2) $\lambda=660\text{nm}$; 3)测得该水含 Si $0.98\mu\text{g g}^{-1}$ 。

表1表明,实验用水中硅含量的多寡,直接影响钼铈抗溶液颜色的深浅。当 Si 浓度为 $0.25\mu\text{g g}^{-1}$ 时,所配制的钼铈抗溶液微呈草绿色,其光密度为0.021;而在 $0.5\mu\text{g g}^{-1}$ 时,即有很明显的草绿色,光密度为0.034。根据以上结果,作者认为,钼酸铵溶液的黄色是可溶性 Si 与钼酸铵作用形成的硅钼杂多酸的缘故。据报道,这一络合物形成的适宜酸度为 $0.1\sim 0.2\text{mol L}^{-1}\text{H}^{+}$ ^[3]。酸度小时颜色深,酸度大时颜色浅。硅钼杂多酸经抗坏血酸还原成为硅钼蓝,而硅钼蓝在酸度为 $0.6\sim 9.0\text{mol L}^{-1}\text{H}^{+}$ 时颜色较稳定^[6]。

根据硅钼杂多酸形成的酸度条件,作者做了试验:用 Si 标准液与钼酸铵作用,酸度控制在 $0.1\text{mol L}^{-1}\text{H}^{+}$ 左右,此时,溶液呈现黄色。再加硫酸至酸度为 $0.65\sim 1.2\text{mol L}^{-1}\text{H}^{+}$ 时,其黄色依然存在。说明在低酸度下形成的黄色硅钼杂多酸不因酸度增加而被分解破坏。但若向上述试验的 Si 标准液事先加入一定量的硫酸,再加入等量的钼酸铵溶液后,酸度约为 $1.2\text{mol L}^{-1}\text{H}^{+}$,其溶液中无黄色出现。加水定容后酸度亦为 $0.65\text{mol L}^{-1}\text{H}^{+}$,再加硫酸亚铁铵也无蓝色出现。这说明,在此酸度下,硅钼杂多酸不能形成。所以,用含微量 Si 的水配制硫酸铝铈溶液时,钼酸铵溶液中即有硅钼杂多酸生成,虽再与硫酸混合后的最终酸度为 3.25mol L^{-1} (或 3.75mol L^{-1}) H_2SO_4 ,该黄色物质依然存在,故而再加入抗坏血酸时被还原成为硅钼蓝而使溶液呈现草绿色。

根据这一现象,若将固体钼酸铵直接溶于硫酸溶液中,酸度抑制了硅钼杂多酸的形成,所以,配制的硫酸铝铈抗溶液就不会出现草绿色(表2)。

表2表明,采用上法配制的硫酸铝铈抗溶液不受水中含硅量的影响,即使 Si 浓度为 $5\mu\text{g g}^{-1}$ 时,所配制的硫酸铝铈抗溶液及硫酸铝铈抗溶液的光密度与蒸馏水也基本一致。

有关资料认为在配制硫酸铝铈抗溶液时,应将钼酸铵水溶液徐徐加入硫酸溶液中,如相反操作,则可导致显色不充分^[5]。那么,将固体钼酸铵直接溶于硫酸溶液中配成钼铈抗试剂对磷的显色是否会有影响?作者用含 Si 蒸馏水,按固体钼酸铵直接溶于硫酸溶液中

的方法,与用蒸馏水(无 Si)按传统方法分别配制钼锑抗试剂,对含 P 溶液进行显色、测定光密度(表3),结果表明,该法配制的硫酸钼锑抗溶液对磷的显色无影响。即使水中 Si 浓度为 $3\mu\text{g g}^{-1}$ 时,所测得的光密度也基本一致。

表2 硫酸钼锑抗溶液及硫酸钼锑抗溶液光密度

Si 浓度($\mu\text{g g}^{-1}$)	硫酸钼锑抗溶液	硫酸钼锑抗溶液	Si 浓度($\mu\text{g g}^{-1}$)	硫酸钼锑抗溶液	硫酸钼锑抗溶液
0(蒸馏水)	0.000	0.000	2.5	0.001	0.000
0.25	0.000	0.002	3.0	0.000	0.002
0.5	0.001	0.001	4.0	0.001	0.002
1.0	0.000	0.000	5.0	0.001	0.000
1.5	0.001	0.000	去离子水 (含 Si $0.98\mu\text{g g}^{-1}$)	0.000	0.001
2.0	0.000	0.000			

2.2 溶解钼锑抗所用硫酸的适宜酸度

据报道,溶解钼锑抗的硫酸溶液酸度在 $0.5\sim 5\text{mol L}^{-1}\text{H}^+$ 范围内效果较好^[2]。作者用蒸馏水配成含 Si $2\mu\text{g g}^{-1}$ 的溶液,分别取此液200,300,400,……,800mL,均加入181mL浓硫酸,使之成为不同酸度的硫酸溶液。再分别用其溶解固体钼锑抗并配成 3.25mol L^{-1} 硫酸钼锑抗溶液,将其用于磷的显色测定,结果见表4。

表3 两种方法配制的硫酸钼锑抗溶液显色光密度值

P 浓度 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	新配法 Si 浓度($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	传统配法	0	1.5	3
0	0.000	0.000	0.000	0.000
0.1	0.047	0.045	0.046	0.047
0.3	0.142	0.142	0.142	0.141
0.4	0.192	0.195	0.194	0.193

表4 硫酸溶液溶解钼锑抗对硫酸钼锑抗质量的影响

酸度 (mol L^{-1} H_2SO_4)	硫酸钼锑抗 溶液光密度	含 P 溶液显色光密度 P 浓度($\mu\text{g g}^{-1}$)	
		0.1	0.3
8.55	0.001	0.048	0.140
6.77	0.000	0.048	0.140
5.61	0.000	0.047	0.140
4.78	0.001	0.047	0.140
4.17	0.000	0.047	0.138
3.70	0.000	0.048	0.139
3.32	0.000	0.048	0.141

表4结果表明,用 $3.32\sim 8.55\text{mol L}^{-1}$ 硫酸溶液溶解钼锑抗,对配成的硫酸钼锑抗质量没有影响。用于不同浓度磷的显色,其光密度值也无差异。众知,浓硫酸与水比例不同,混合后酸溶液的温度便有不同。据报道,用 100°C 范围的硫酸溶液溶解钼锑抗,试剂也能正常显色^[2]。据作者测定当酸度为 6.77mol L^{-1} (酸:水为1:1.66),混合之后温度约 100°C 。因此,采用的硫酸溶液酸度以不超过此值为宜。

2.3 改进的硫酸钼锑抗溶液配制方法

综上所述,为避免去离子水中的 Si 使硫酸钼锑抗出现草绿色(或蓝色),建议用下法配制:量取300~700mL水,缓缓加入181mL浓硫酸(若硫酸钼锑抗酸度为 3.75mol L^{-1} ,应加208.3mL),然后将20.00g钼锑抗溶于此温热的酸溶液中;另称0.5g酒石酸锑钾,用少量水溶解后并入钼锑抗溶液中,冷至室温,定容至1000mL,此溶液酸度为 3.25mol L^{-1} 硫酸。再按1.5%加入抗坏血酸后,溶液颜色正常。这样操作手续既简便,又避免了水中可溶性 Si 的干扰。

2.4 去离子水中可溶性 Si 存在的原因

自来水中含有诸多的阴离子,如 HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HSiO_3^- 等。从强碱性阴离子交换树脂对主要阴离子交换亲合力的顺序来看, HSiO_3^- 的亲合力最差^[7,8], 而弱碱性阴离子交换树脂对 HSiO_3^- 根本不能交换。因此, 当阴离子交换树脂交换容量降低时, 或者在交换周期接近工作交换容量时, 可能有部分 HSiO_3^- 不能被交换而仍存在于水中。合格的去离子水不仅要定期监测电导率和一些其他离子, 测磷所用水质必须监测可溶性 Si, 要求 SiO_2 含量小于 10ng/mL ^[5]。

参 考 文 献

- 1 于天仁, 王振权. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988. 121
- 2 陈宝山. 钼酸铵溶液配制方法的探讨. 化学通报, 1981, (10): 16~19
- 3 南京农学院主编. 土壤农化分析. 北京: 农业出版社, 1983. 155, 63~64
- 4 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海: 科学技术出版社, 1978, 97, 389
- 5 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 151~132, 136, 5
- 6 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983. 129
- 7 成都工学院分析化学教研室. 水质污染分析. 北京: 水利电力出版社, 1983. 129
- 8 汤鸿霄. 用水废水化学基础. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979. 823

Discussion on the Causes of Occurrence of Green Color in the Mixtural Solution of H_2SO_4 - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ -Vc and Its Improved Prescriptive Method

Zhang Yingli An Zhanshi Wu Shouren

(Department of Soil Science and Agrochemistry, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract This paper studies the phenomena that when ascorbic acid is added to the mixtural solution of sulphuric acid, ammonium molybdate and potassium antimony tartrate, grass green color or blue color occurs in the solution. It has been detected that the soluble silica in the deionist water is the main influencing factor. Directly adding ammonium molybdate into sulphuric acid solution is an effective way to prevent the occurrence of green color in the mixtural solution. When the acidity of sulphuric acid solution ranges from 3.32 to 8.55 mol L^{-1} H_2SO_4 , it has no effect upon the quality of prepared mixtural reagent.

Key words mixtural solution of mixtural solution of H_2SO_4 - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ -Vc deionist water, silica and molybdenum heteropoly acid