

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

測定土壤中微量鉬的地球化学野外方法

謝 学 錦

(中华人民共和国地質部地球物理探矿研究所)

摘 要

本文敘述了測定土壤中微量鉬的地球化学野外方法。土壤样品用硫酸及硝酸混合液浸溶,以代替碳酸鹽-硝酸鹽溶融的方法。討論了有机物質、銅及其他各种干扰及測定时的条件,从而簡化了分析手續,直接在浸提液中用硫氰化鉀法測定鉬。整个操作系在試管中进行,一个三人小組每日可进行約 150 个測定。

与實驗室方法比較的結果,証明此法在地球化学探矿工作中是适用的。

此法測定鉬含量的范圍为 1 至 40ppm,对分析步驟稍作更动,可使測定范圍增加至 400ppm,如果需要尚可增至 4000ppm。

尚未試驗本法是否适用于測定岩石中的微量鉬。

在大规模的地球化学探矿工作中需要簡單、价廉、灵敏度高而快速的分析方法。分析工作最好在野外临时的實驗站中进行,以便迅速获得結果,及时指导野外工作。

苏联及北欧国家的地質学者过去在地球化学探矿工作中普遍使用光譜半定量方法。美国、英国和加拿大則主要使用化学方法(比色方法)。这些方法各有其优缺点。光譜方法生产量很高,而且可以同时測定多种元素,因此在小比例尺的普查工作中,在找矿对象尚未完全确定的未知地区,光譜方法便於普遍搜索並确定作为找矿标志的元素。光譜方法的缺点除了仪器价值昂貴、設備复杂外,由於仪器搬运不便,並需要电力,故只能在固定實驗室中进行工作,因而使分析工作不能及时指导野外工作的佈置。往往会在沒有希望的地区进行了大量不必要的工作,反而对获得異常的地段不能及时深入研究。光譜方法另外的缺点是对於某些元素,它的重现性和灵敏度都不够要求。因而当異常与背景的比值極低时,光譜方法就要遭到困难。比色法的优点是設備簡單,可在交通不便的荒远地区进行工作,並及时得到分析結果。其灵敏度与重现性对於許多元素而言都比光譜法高。缺点是当需要同时測定多种元素时,它的速度就会远远落在光譜法的后面。同时比色法不能像光譜法那样可以获得保存备查的記錄(光譜像板)。

对於野外使用的快速比色分析方法的研究,美国地質調查所的地球化学家作了最多的工作。大部分已發表的論文以及一部分未發表过的論文都已收集在兩本專著之中^[1,2]。但是这些已制定的方法还有待进一步的檢查与改进,另外也还有許多元素的野

外方法尚未制定。因此我們准备拟定计划有步骤的来改进和检查这些地球化学野外方法,並制定一些新的分析步骤。本文即为此项计划中的一部分。

欲制定适当的测定土壤中钼含量的野外方法时,需要考虑到土壤中一般钼含量的变动范围。可惜这方面的材料极端缺乏。农业学者所作的工作大多只注意钼含量特别高,致使牲畜患病,以及钼含量特别低,致使某些植物患病的局部地区。Виноградов^[3]根据俄罗斯平原53个不同类型土壤样品的测定结果,得出钼在土壤中的平均含量为 2.6 ppm,其变动范围为 1.2—4 ppm。在美国土壤中的钼含量,根据 275 个分析结果为 0.6—31.6 ppm,其中 85% 的分析结果在 1—4 ppm 之間^[4]。

土壤中一般钼含量变动范围不大,是与钼在火成岩中的均匀分佈有关的,钼在火成岩中的含量,根据 Kuroda 及 Sandell 最近的数据^[5]是 1 ± 0.5 ppm。但在沉积岩中,钼含量的变动范围较大。在碳质頁岩中可高达 100 ppm 以上^[5,6]。农业学家所描述的牲畜患有 Teart 病的地区,含钼量最高的土壤可能大多系由沉积岩生成者。尤其是当土壤呈碱性时,土壤中钼含量將較原生岩石中者高得多。英国 Somerset 地区土壤中含钼高达 200 ppm 以上。

在矿体上方的土壤中,钼含量一般均增高。在斑状铜矿上的土壤中,钼的异常值一般为 10—20 ppm^[4],在钼矿床上方土壤中的钼一般为数十至数百 ppm^[7]。

微量的钼可用硫氰化钾、苯胼、二硫酚、乙基黄酸钾等加以测定^[8]。硫氰化钾法可能仍为最灵敏並最为特效的方法^[8,9],因而最适于作为制定野外方法的基础。

在 Ward^[10]所提出的测定钼的野外方法中,选用了硫氰化钾法进行比色,並使用碳酸钠与硝酸钾混合熔剂对样品进行熔融。在野外工作条件下, Ward 建議熔融在 Pyrex 試管中进行,每次熔融后即將試管棄去。这样作法不但不經濟,而且麻煩。苏联矿床地质矿物岩石与地球化学研究所(ИИЕМ)所用的野外测定钼的方法^[11],用王水浸熔样品,但手續麻煩,不合快速分析的要求。

最近在 North 的测定钨和钼的地球化学野外方法的論文中^[12],改用二硫酚作为比色試剂,仍用碳酸钠与硝酸钾的混合熔剂来分解样品。North 的方法並沒有显出比硫氰化钾法优越之处,相反的是手續更为煩杂。

在本文所敘述的方法中,仍採用硫氰化钾作为比色試剂,但改用硫酸与硝酸的混合液来浸熔样品。

吳博仪、陈久龙兩同志协助作者进行了实验工作。

試剂及設備*

硫氰化钾 化学純, 10% 水溶液。

* 本节內所注明的仪器设备数量,系一个三人小組每日进行 150 个分析所用者。

氯化亞錫 化學純，10 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 100 毫升 2 規度鹽酸中。每周配制新鮮者。

乙醚 未處理過者。

乙醚 處理過者，在使用之日先用等量 10% 硫氰化鉀溶液及 10% 氯化亞錫的 2 規度鹽酸溶液處理過。硫氰化鉀與氯化亞錫混合液的體積約為所處理乙醚體積的 1/10。

標準鉬的儲存溶液 0.01%，稱 0.075 克純 MoO_3 溶於少量苛性鈉稀溶液中，用水稀釋，加入鹽酸直至溶液呈酸性，稀釋至 500 毫升。

標準鉬的工作溶液 0.0001%，取 1 毫升儲存溶液用 0.1 規度鹽酸稀釋至 100 毫升。

鐵鹽溶液 1 毫克/毫升，稱取純鐵絲 0.1 克溶於少量硝酸中，蒸發至干，加入 1:1 硫酸 30 毫升，加水稀釋至 100 毫升。

硫酸 化學純，sp. gr. 1.84。

硝酸 化學純，sp. gr. 1.42。

硫脲 化學純，10% 水溶液。

酒石酸鈉 化學純，10% 水溶液。

溶解管 硬質玻璃普通試管，16×150 毫米，在 5、10、15、20、25 毫升處有刻度。200 支。

比色管 16×150 毫米，具磨砂口玻塞及刻度，刻度自 1 至 25 毫升。200 支。

分液管 為方便計，可在 16×150 毫米之比色管底部接一玻璃活塞。200 支。

溶解架 上層為一圓形或方形薄鐵片，下層為一圓形或方形鐵板，中焊一鐵棒所制成。鐵片上有 20 孔，可插入 20 支溶解管。在鐵板上亦有 20 個小於 16 毫米之孔，使插於其中的試管底部，能直接曝露於加熱火焰中（如果進行王水提取，則在鐵板上不鑽孔）。4 個。

天平 精確度千分之一，一架。

移液管 1 毫升，2 支。

移液管 2 毫升，1 支。

移液管 具 0.1、0.2、0.3 毫升刻度，2 支。可取 1/4 吋的玻璃管自制，在末端安一小段橡皮管或一橡皮頭。

滴管 在 0.3 毫升處有刻度，1 支，加入硫氰化鉀用。

滴管 在 1 毫升處有刻度，3 支，可用 1 毫升具刻度的移液管代替，加入試劑用。

滴管 在 1、1.5 及 2 毫升處有刻度，2 支，可用 2 毫升具刻度的移液管代替。

滴定管 50 毫升，2 支。

滴定管 10 毫升，1 支。

試管架 可安放 20 支試管者，10 個。

火油爐 亦可用炭爐代替，2 架。

分析步驟

称土壤样品 (80—100 篩孔)¹⁾ 1 克移入溶解管中, 加入 3 毫升濃硫酸与 2 毫升濃硝酸, 將 20 支試管插在溶解架上, 在火油爐上加熱, 直至白色濃烟出現。冷却后稀釋至 20 毫升, 攪勻后停置澄清 (最好过夜)。取澄清液 1 毫升於帶塞分液管中, 加水稀釋至 2 毫升, 加入 2 毫升未处理过的乙醚, 搖盪半分鐘, 待液面分清后, 將試液放至帶塞之比色管中, 加入 1 毫升 20% 酒石酸鈉溶液, 1 毫升 7.2 規度硫酸溶液, 用蒸餾水稀釋至 5 毫升刻度处, 加入 0.3 毫升 10% 硫氰化鉀。搖勻后加入 1—1.5 毫升氯化亞錫的 2 規度鹽酸溶液, 搖盪至硫氰化鐵顏色消失。加入 1 毫升处理过的乙醚, 搖盪半分鐘。待液面分清后, 在白紙襯托下与标准溶液比較乙醚層的颜色。

标准系列的配制法如下: 用 10 毫升滴定管在分液管中分別放入 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2 毫升标准溶液, 加水稀釋至 2 毫升, 加入 2 滴濃硫酸, 加入 2 毫升未处理过的乙醚, 搖盪半分鐘。待液面分清后, 將試液放入帶塞的比色管中。加入 1 毫升 10% 酒石酸鈉溶液, 加入 1 毫升 7.2 規度硫酸。加入 0.5 毫升鐵鹽溶液, 用蒸餾水稀釋至 5 毫升刻度处。加入 0.3 毫升 10% 硫氰化鉀溶液, 搖勻后加入 1 毫升 10% 氯化亞錫的 2 規度鹽酸溶液, 搖盪使硫氰化鐵的紅色消失。加入 1 毫升处理过的乙醚, 搖盪半分鐘。所得系列各含有 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2 微克的鉬。当取 1 毫升試液比色时, 將相应於标准系列的数值乘以 20, 即得土壤中鉬含量的 ppm 数。

按照上述步驟的測定范围为 1—40 ppm。

如果試液中的鉬含量超过标准系列范围不能比色时, 可另取試液 0.1 毫升, 測定范围可扩展至 400 ppm。如此时个别試液的乙醚液顏色仍比标准深得多, 可將測定范围再加扩展。步驟如下: 繼續加入乙醚稀釋, 每次加入 1 毫升, 加入后搖盪混勻, 直至提取液顏色深度系在标准系列中間部分。傾出約 1 毫升乙醚液於另一試管中, 試管內盛水 6 毫升, 將傾出的乙醚液与标准系列进行比色。如此可將測定范围扩展至 4000 ppm。

討 論

1. 用不同溶剂提取土壤中的鉬 在进行工作时, 曾試用了各种强烈浸溶的方法, 其目的是尽可能完全的提取土壤中的鉬。至於那些目的是仅提取土壤中某一部分鉬的地球化学方法, 因不在本工作范围之內, 故未进行实验。所使用的溶剂包括王水、濃硫酸、濃硫酸与濃硝酸的混合液。用此三种溶剂进行了两个地区 24 个土壤样品的分析。採用的分析步驟与上文所述略同, 惟將样品事先置馬弗爐中灼燒至 500°C 15—30 分鐘, 以

1) 在本試驗中皆使用 100 篩孔样品。事实上根据实验証明, 使用 40 篩孔样品所得結果大致相同。

破壞樣品中的有機物質。並將澄清試液直接移入比色管中，略去事先加入乙醚搖盪的步驟。用硫酸提取時加入濃硫酸 3 毫升。用王水提取時，加入濃鹽酸 3 毫升，濃硝酸 1 毫升，並在試液中加入濃鹽酸 0.4 毫升，以控制最後酸度在 5%—10% 之間。對溶液中可能殘余的硝酸根不予考慮，因根據 Barshad^[13] 的研究結果，少量硝酸根的存在不致使顏色淺褪。

所得結果與室內法結果的比較見表 1。室內法採用 Sandell 的測定岩石中微量鉍修改了的硫氰化鉀法^[5]，惟在使用碳酸鈉熔融前，先在馬弗爐內灼燒至 500°C 二小時，並改用異戊醇作為顯色時的提取液。比色時用一 Unicam 型光電比色計及藍色濾光片。

為了便於比較，將所得結果分別繪於雙對數紙上。以室內法結果為縱坐標，野外法結果為橫坐標（圖 1）。從圖上可以看出，三種提取方法都能得到很好的結果。絕大多數數據與室內法所得結果相差小於 50%，因而完全可以使用濕法提取來代替熔融的方法。在本文的分析步驟中，建議使用硫酸硝酸混合液提取方法，除因此法可以更完全地

表 1 使用不同溶劑的野外法測定鉍的結果與室內法結果的比較

樣品號碼	野 外 方 法 M_0			室內法 ppm M_0^*
	濃硫酸及濃硝酸混合液浸溶	濃硫酸浸溶	王 水 浸 溶	
1	6	4	4	7.1
2	7	4	4	6.3
3	4	3	4	4.7
4	7	4	4	6.3
5	7	6	4	8.7
6	5	4	4	4.9
7	30	25	—	29.1
8	50	50	—	47.1
9	16	16	—	15.7
10	6	4	4	5.3
11	4	2	—	5.7
12	1.5	1	1	1.0
13	1	1	1	1.2
14	1	1.2	0	1.4
15	5	1	2	3.7
16	30	25	28	26.8
17	30	25	30	29.0
18	3	2	0	4.0
19	28	22	20	23.2
20	14	16	18	17.4
21	4	3	6	7.0
22	30	25	30	—
23	70	70	50	50.6
24	20	25	25	36.6

* 樣品 №1—11, 15, 22, 24 系兩次分析結果的平均值。誤差皆在 ±10% 以內。

提取鉬以外，尚因它可破坏大部分有机物質，因而在与乙醚事先提取步骤联合使用时，可以省去在野外条件下極困难的灼燒操作。

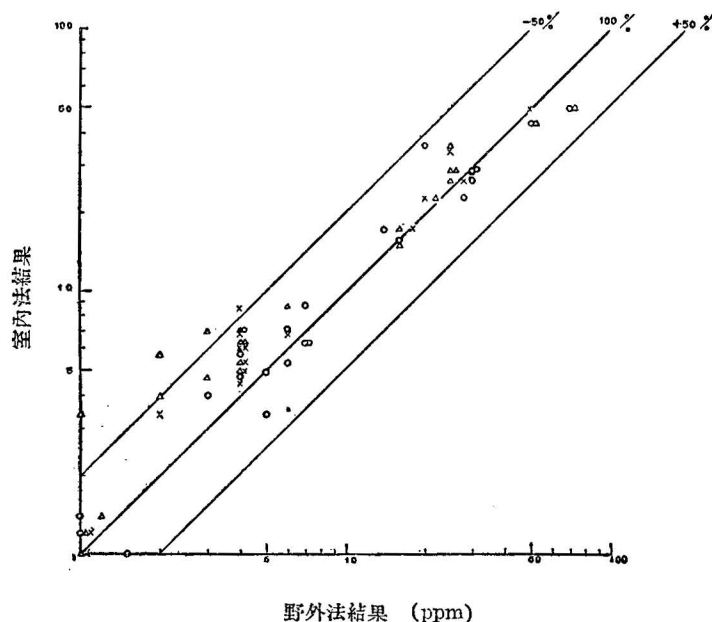


圖 1. 不同溶剂提取結果与室内法結果(ppm)的比較(以对数尺度表示)

○ 硫酸硝酸混合液提取； △ 硫酸提取； × 王水提取。

2. 測定时的条件 許多作者都討論过使用硫氰化鉀測定鉬时的酸度以及氯化亞錫的剂量問題。根据 Hurd 及 Allen 的意見^[14]，在水溶液中显色时，酸度的影响極大，因而認為鹽酸酸度必須严格控制在 5%。Dick 与 Bingley^[15] 認為酸度为 3% 时結果最稳定。酸度增加，顏色加深，但淺褪亦加速。他們建議显色后立即用有机液提取，如此顏色可保持稳定 120 小时。但 Perrin^[8] 認為显色后 90 分鐘用異戊醇提取仍無影响，不过他強調要把酸度控制在 1 ± 0.2 規度之間。Johnson 及 Arkley^[16] 使用異戊醇与四氯化碳的混合液，他們認為显色的最适合酸度为 0.72—1.8 規度（~6%—15%）。在 Ward^[10] 的野外法中，酸度控制在 1 規度（使用異丙醚作为提取剂）。根据 Виноградова^[9] 的看法，在有机溶剂中比色时，酸度的变化對於硫氰化鉬絡合物顏色的影响並不显著，但对稳定性影响很大。以上作者都是使用鹽酸溶液。根据作者的經驗，在硫酸溶液中用有机溶剂提取鉬的絡合物，結果極為稳定。在 1%，3%，5% 及 10% 的硫酸溶液中（不計氯化亞錫溶液中的鹽酸酸度），用乙醚提取硫氰化鉬絡合物，顏色最大相差不超过 3%，並且經過 5 小时，顏色最大变化不超过 7%。这样在野外步骤中就可以不必考虑溶解样品时硫酸的損失多寡，也不必来严格調节酸度。在使用王水提取时，亦只須將酸度調节在 5—10% 之間即可得到滿意的結果。

氯化亞錫用量影响較小^[14]，但根据 Crouthamel、Johnson^[17] 及 Виноградова^[9] 的看法，过量的氯化亞錫将会引起五价鉬的还原而使顏色減褪。在高量鉄存在下，这个影响不致很严重。在野外步驟中，可加入氯化亞錫至硫氰化鉄顏色消失，並再稍加过剩（不超过 0.5 毫升）即可。

在使用王水的提取步驟中，硝酸根的存在不致影响測定的精确度。按照 Grimaldi 及 Wells^[18]，在試液中硝酸根超过 0.3% 以上將引起褪色。但硝酸根在 0.3% 以下，氯化亞錫有过剩的情况下反而可以增加鉬絡合物的穩定性^[13]。將样品与王水在試管中煮沸 20—30 分鐘至褐色烟消失，最后殘余硝酸根的量不过 0.1—0.2 克，这相当於在試液中硝酸根含量約在 0.1% 左右。因而在野外方法中，並不需要蒸干以驅去硝酸根的手續。

3. 干擾 Perrin 及 Sandell 曾詳細研究了用硫氰化鉀測定鉬时的干扰問題^[8]。Ward^[10] 亦討論了野外法中的干扰。由於这些作者大都採用熔融及用水溶液提取的方法，某些干扰元素在提取时已被移去（如鈦）因而在採用强酸浸溶法时，及在現所拟定的比色条件下（对水液与有机液層不加分离直接比色），必須对干扰問題重作檢查。另外在 Ward 的野外法中，对某些物質的干扰並未完全解决（銅、有机物質），因而亦須加以考虑。

实验証明，在最后試液中，超过下列的量即开始有干扰：鉻 2 毫克（4%）¹⁾，銅 0.025—0.05 毫克（0.05%—0.1%），鎢 0.2 毫克（0.4%），钼 0.5 毫克（1%），鈦 1.5 毫克（3%）。

銅含量在試液中达 0.025 毫克时，在乙醚与水液交界面上即有硫氰化銅的白色沉淀出現，达 0.05 毫克时極混濁，仅能勉强讀数，达 0.075 毫克时即無法讀出。在大多数地球化学探矿工作中，可能不会遇到此种程度的干扰，但在少数特殊情况下，此种干扰仍可能严重地妨碍鉬的測定。作者在用野外方法分析萊源地区採来土壤样品时，即遇到此种情况。此时可加硫脲（10%）1 毫升，即可免除此种干扰。在野外工作中可不必先加硫脲，待个别試液在用乙醚提取后發生白色沉淀时再加硫脲，搖盪后沉淀即会消失。

其它元素（Cr, V, W, Ti 等）引起干扰的量，在地球化学探矿工作中不会遇到，故可不予考虑。

土壤中的有机物質如果未被完全破坏，在乙醚提取时可使乙醚層呈黃色，無法比色。通常可將样品在坩鍋中灼燒至 500°C，以破坏有机物。但此种方法在大規模的野外操作中極不方便。在採取硫酸硝酸混合液提取时，大部分有机物已被破坏，可按前文所述的步驟先用未处理过的乙醚將殘余有机物質移去，再进行显色，即可完全免除有机物的干扰。

4. 重現性 在地球化学野外法中，重現性比准确度更为重要。因为地球化学探矿工作中，只要求得異常与背景之間的相对数值，以便正确地圈出異常。表 4 列出 6 个样品的重复分析結果，从而可看出这个方法的重現性是足够地球化学工作的要求的。

1) 括弧內表示該元素在样品中足以引起干扰的相应的含量。

表 2 在野外法比色条件下各种元素之干扰

加入干扰元素	加入 鉬 (微克)	测 出 鉬 (微克)	备 註
0.5毫克 Cr	0.4	0.4	
2毫克 Cr	0.4	0.4	水液呈暗綠色。
5毫克 Cr	1.0	—	水液呈極深的暗綠色影响乙醚層的彩色，不能讀数。
0.025毫克 Cu	1.6	1.6	乙醚与水液交界面呈白色混濁。
0.05毫克 Cu	1.6	1.6	混濁增加，勉强讀数。
0.075毫克 Cu	1.6	—	無法讀数。
2.5毫克 Cu	0.2	0.2	加入 1 毫升硫脲。
15毫克 Cu	0.2	0.2	，，
0.2毫克 W	2.0	2.0	
0.4毫克 W	2.0	—	乙醚層呈黃色。
0.3毫克 V	1.6	1.6	
0.6毫克 V	1.6	—	乙醚層呈黃色。
1.5毫克 Ti	1.4	1.4	
2毫克 Ti	1.4	—	乙醚層呈黃色。
1毫克 Cr, 0.5毫克 V, 0.025毫克 Cu, 0.4毫克 W, 1.5毫克 Ti	1.4	1.4	色正常。
1毫克 Cr, 0.5毫克 V, 15毫克 Cu, 0.4毫克 W, 1.5毫克 Ti	0.6	0.6	加入 1 毫升硫脲，色正常。

表 3 用灼燒方法及用乙醚提取方法去除有机物質所得測定結果的比較(硫酸硝發混合液浸溶)

样 品 号	灼 燒 方 法	乙 醚 提 取 方 法	样 品 号	灼 燒 方 法	乙 醚 提 取 方 法
1	6	6	13	1	1.4
2	7	6	14	1	0.4
3	4	4	15	5	4
4	7	6	16	30	24
5	7	—	17	30	22
6	5	6	18	3	—
7	30	28	19	28	28
8	50	44	20	14	14
9	16	16	21	4	4
10	6	6	22	30	24
11	4	4	23	72	64
12	1.6	1	24	20	24

表 4 重复分析的结果

样 品 号	测 出 M_0 ppm	最 高	最 低	平 均	室内法結果 ppm M_0
12	1, 0.6, 0.8, 1, 0.8, 1, 1, 0.8	1	0.6	0.9	1.0
15	5, 5, 6, 6, 3, 5, 3, 5	6	3	5	3.4
16	28, 30, 27, 27, 24, 25, 27, 27	30	24	27	26.8
20	16, 17, 16, 15, 16, 17, 16, 16	17	15	16	17.4
21	7, 6, 6, 6	7	6	6	7.0
25	220, 240, 220, 220	240	220	220	—

結 論

本文所述測定鉬的野外方法，其測定範圍為 1—40 ppm，對步驟稍作更動，可將測定範圍擴展至 400 ppm，必要時尚可擴展至 4000 ppm。

本法的精密度與準確度可以滿足地球化學探礦工作的要求。方法簡單快速，一個三人小組每日約可進行 150 個測定。

參 考 文 獻

- [1] Lakin, H. W., Almond, H., and Ward, F. N., 1952. Compilation of Field Methods Used in Geochemical Prospecting by the U. S. Geological Survey. *Geol. Surv. Circ.*, 161.
- [2] Additional Field Methods Used in Geochemical Prospecting by the U. S. Geological Survey. *Geol. Surv. Open File Rept.*, № 208, 1953. (未見到原文)
- [3] Виноградов, А. П., 1950. Геохимия Редких и Рассеянных Химических Элементов в Почвах. *АН СССР*.
- [4] Warren, H. A., Delavanit, R. E., 1956. Soils in Geochemical Prospecting. *Min. Eng.*, 8, 992.
- [5] Kuroda, P. K., and Sandell, E. B., 1954. Geochemistry of Molybdenum. *Geochim et Cosmochim. Acta.*, 6, 35.
- [6] Goldschmidt, V. M., 1954. Geochemistry, p. 560. Oxford University Press, London.
- [7] Виноградов, А. П., 1954. Поиски Рудных Месторождений по Растениям и Почвам. *Труды Биогеохим Даб.*, X.
- [8] Sandell, E. B., 1950. Colorimetric Determinations of Traces of Metals, 2nd Ed., pp. 453—469. Interscience Publisher Inc., New York.
- [9] 維諾格拉多夫主編(朱兆良譯), 1956. 微量元素測定方法. pp. 51—62, 科學出版社.
- [10] Ward, F. N., 1951. Determination of Molybdenum in Soils and Rocks, A Geochemical Semi-micro Field Method. *Anal Chem.*, 23, 788.
- [11] Ускоренный Метод Определения Свинца, Цинка, Меди, Вольфрама, Молибдена и Серебра в Полевых Условиях. (苏联 ИГЕМ 未發表的材料)
- [12] North, A. A., 1956. Geochemical Field Method for the Determination of Tungsten and Molybdenum in Soils. *Analyst.*, 81, 660.
- [13] Barshad, I., 1949. Molybdenum Determination in Plant Materials. *Anal Chem.*, 21, 1148.
- [14] Hurd, L. C., and Allen, H. O., 1935. Colcrimetric Determination of Molybdenum. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 396.
- [15] Dick, A. T., and Bingley, J. B., 1947. The Determination of molybdenum in plant and in animal tissues. *Australian J. Biol. Med. Sci.*, 25, 193.
- [16] Johnson, C. M., and Arkley, T. H., 1954. Determination of Molybdenum in Plant Tissue. *Anal Chem.*, 26, 572.
- [17] Crouthamel, C. E., and Johnson, C. E., 1954. Thiocyanate Spectrophotometric Determination of Molybdenum and Tungsten. *Anal Chem.*, 26, 1284.
- [18] Grimaldi, F. S., and Wells, R. C., 1943. Determination of Small Amounts of Molybdenum in Tungsten and Molybdenum Ores. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 315.

GEOCHEMICAL FIELD METHOD FOR THE DETERMINATION OF TRACES OF MOLYBDENUM IN SOILS

(Abstract)

Hsieh Hsüeh-chin

(*Ministry of Geology, People's Republic of China*)

A Geochemical field method for the determination of traces of molybdenum in soils is described.

The soil samples are decomposed by boiling with concentrated sulfuric-nitric acid mixture in test tubes instead of fusion with carbonate-nitrate flux. After diluting to a definite volume, aliquots of the extracts are taken, and determinations are made by extraction of the molybdenum-thiocyanate complex with ether in the presence of stannous chloride and then by visual comparison of the color intensities of the ether layers with standards.

Possible interference by moderate amount of copper can be prevented by adding 1 ml 10% solution of thiourea. Organic substances when present, may impart a yellow color to the ether layer thus making the comparison difficult or impossible. Boiling with concentrated sulfuric-nitric acid mixture for 20—30 min. may destroy most parts of the organic substances. The remaining parts can be completely removed by a preliminary ether extraction prior to determination, thus eliminating the interference and avoid the troubles of igniting soil samples in the field.

Comparison of the results by field method with that obtained by laboratory procedure shows that the method is sufficient accurate and precise to fulfill the requirements of geochemical prospecting.

By taking a 1 ml aliquot, molybdenum in soils can be determined within the range 1—40 ppm. By taking a 0.1 ml aliquot, the range of determination can be extended to 400 ppm. When necessary, some simple modifications of the procedure can extend the range of determination to 4000 ppm.

The method is rapid and simple. A three men team can make some 150 determinations per day.

The method has not been tested for rock samples.