

## 4,6-ジ-*t*-ブチル-3-メトキシカテコールとマラカイトグリーン を用いるモリブデン(VI)の抽出/吸光光度定量

大島 光子<sup>®</sup>, 西崎 陽子, 本水 昌二\*

(1988年7月15日受理)

Mo(VI)の高感度抽出/吸光光度定量法について検討を行った。pH 1.8から3.5の範囲でMo(VI)と4,6-ジ-*t*-ブチル-3-メトキシカテコール(DBMC)は1価のキレート陰イオンを形成し、マラカイトグリーンとのイオン会合体としてトルエンに抽出される。吸収極大波長635 nmでの見掛けのモル吸光係数は $8.0 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、試薬から試験の吸光度は約0.01であった。又、Mo(VI) 1.92  $\mu\text{g}$ での10回繰り返し実験の相対標準偏差は0.52%であった。通常の金属イオンは定量を妨害しないが、W(VI)及びV(V)は $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ が共存許容濃度である。V(V)はアスコルビン酸を加えることにより $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ まで共存できる。W(VI)は酒石酸添加により $10^{-6} \text{ M}$ までマスキングできたが、これ以上の濃度の場合には補正式を用いた。本法を鉄鋼試料中のMo(VI)の定量に応用し、満足な結果が得られた。

### 1 緒 言

微量のMo(VI)の吸光光度定量法としては、JIS G 1218<sup>1)</sup>にもあるようにチオシアン酸ナトリウム抽出吸光光度法が一般的である。ほかに有機試薬とのキレートあるいはキレート陰イオンと染料陽イオンとのイオン会合体抽出を利用する吸光光度法も報告されている。例えば、ピロカテコールバイオレットと第四級アンモニウム塩<sup>2)3)</sup>、3,4-ジヒドロキシアゾベンゼン<sup>4)</sup>、カテコール<sup>5)</sup>、*p*-クロロマンデル酸<sup>6)</sup>などがある。本研究ではカテコール誘導体である4,6-ジ-*t*-ブチル-3-メトキシカテコール(DBMC)を用い、マラカイトグリーンとのイオン会合体としてトルエンに抽出するMo(VI)の吸光光度定量法を確立した。DBMCは以前著者らによりホウ素の定量に利用したもので<sup>7)</sup>、酸素-酸素配位をとるMo(VI)にも有用な試薬となることを期待して本研究を行った。Mo(VI)とDBMCの反応及び抽出は非常に再現性良く、又試薬から試験の吸光度も低く、感度も高い。本法を鉄鋼試料中のMo(VI)の定量に応用し、W(VI)による妨害を、酒石酸を添加した場合としない場合の吸光度から補正式により補正し、より正確な定量値を得ることができた。

### 2 実 験

#### 2.1 試 薬

Mo(VI)標準溶液：市販特級モリブデン酸アンモニウム(半井化学製)を用いて $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

DBMC：既報<sup>7)</sup>と同様にして合成したものをを用いた。 $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ トルエン溶液とした。

マラカイトグリーン(MG)：和光純薬工業製特級品のシュウ酸塩を用い、 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 水溶液として用いた。その他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

#### 2.2 装 置

吸光度の測定には島津UV-300型自記分光光度計、日立101-10型分光光度計、pHの測定は日立堀場F5-SS型pHメーターを用い、振り混ぜは大洋SR-I型シェーカーにより行った。

#### 2.3 定量操作

25 mlの共栓付き試験管に試料溶液(Moとして4.8  $\mu\text{g}$ 以下)をとり、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 硫酸溶液0.5 ml、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  MG溶液0.5 mlを加え、水を加えて水相を10 mlにする。 $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  DBMCトルエン溶液5 mlを加えて30分間振り混ぜる。有機相の吸光度を635 nmで測定する。

\* 岡山大学理学部：700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

### 2.4 鉄鋼試料溶液の調製

鉄鋼試料 0.1 g をビーカーにとり 2.5 M 硫酸 5 ml を加えて 40~50 °C に加熱し, これに 過酸化水素水 2 ml を徐々に加える. 試料が溶解した後ホットプレート上で穏やかに加熱を続け, 過剰の過酸化水素を除き, 更に 2~3 分間沸騰させる. これをメスフラスコに移し 100 ml にする.

## 3 結果と考察

### 3.1 定量条件の検討

**3.1.1 pH の影響** 反応及び抽出時の pH の影響について, pH 1~3.5 の範囲で検討を行った結果を Fig. 1 に示した. pH の調整には硫酸を用いた. Fig. 1 から分かるように, pH 1.8 以上で最大かつ一定の吸光度が得られたが, pH が高くなるにつれて試薬から試験の吸光度が大きくなるので, 以後の実験は pH 2 で行った.

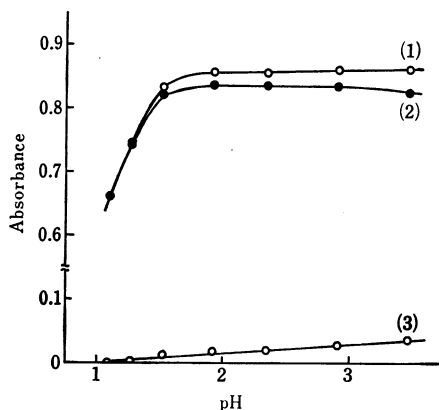


Fig. 1 Effect of pH

(1) and (2) : Mo(VI) 4.80 µg; (3) : reagent blank; References—(1) and (3) : toluene, (2) reagent blank

**3.1.2 MG 濃度の影響** MG 溶液添加量の影響について検討したところ, Fig. 2 に示すように  $2.0 \times 10^{-5}$  M 以上で最高, 一定の吸光度が得られた. 検討した濃度範囲での試薬から試験の吸光度の増加は 0~0.020 とわずかであった. MG 濃度は  $5 \times 10^{-5}$  M とし,  $1.0 \times 10^{-3}$  M 溶液 0.5 ml を添加することにした.

**3.1.3 DBMC 濃度の影響** DBMC は水には溶解しないのでトルエン溶液として用い, その濃度の影響について検討した. Fig. 3 に示すように  $1.2 \times 10^{-2}$  M 以上の濃度で最高, 一定の吸光度を得ることができたの

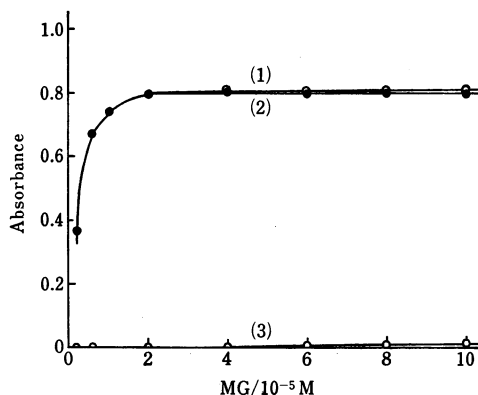


Fig. 2 Effect of Malachite Green (MG) concentration

(1) and (2) : Mo(VI) 4.80 µg, (3) : reagent blank; References—(1) and (3) : toluene, (2) : reagent blank

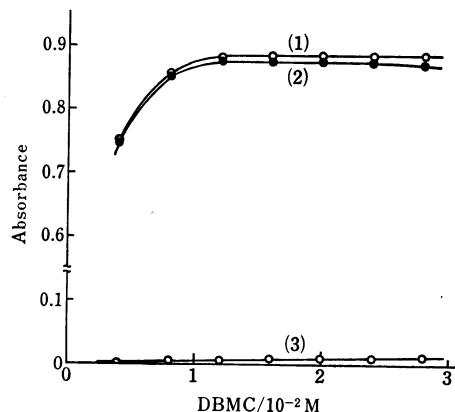


Fig. 3 Effect of 4,6-di-*t*-butyl-3-methoxy-catechol (DBMC) concentration

(1) and (2) : Mo(VI) 4.80 µg, (3) : reagent blank; References—(1) and (3) : toluene, (2) : reagent blank

で,  $1.5 \times 10^{-2}$  M トルエン溶液 5 ml を用いることにした. なお抽出溶媒としては, 試薬から試験値が小さいこと, DBMC の溶解度が大きいことからトルエンを選択した.

**3.1.4 振り混ぜ時間の検討** 振り混ぜ時間について 10~60 分の間で検討したところ, 20 分以上で吸光度は一定となった. 安全を見込んで 30 分間振り混ぜることにした. 又振り混ぜ後のトルエン相の吸光度の安定性についても検討したところ, 4 時間後でも吸光度にほとんど変化は見られなかった.

**3.1.5 水相体積の影響** 抽出濃縮を期待して水相体積の検討を行った。結果を Fig. 4 に示す。トルエン相の体積は 5 ml とした。水相の全容積 11.0 ml までほぼ一定の吸光度が得られた。水相体積が小さい場合に試薬から試験値が大きいのは、相対的に塩濃度が濃くなるためと思われる。容量の大きい抽出管、例えば分液漏斗などを用いると更に高度の濃縮も可能であると思われる。ここでは水相全容積 10 ml で行った。

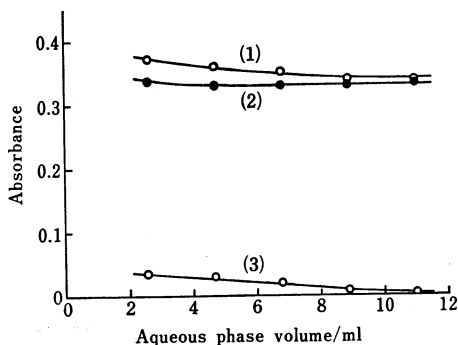


Fig. 4 Effect of volume of aqueous phase

(1) and (2) : Mo(VI) 1.92 µg; (3) : reagent blank; References—(1) and (3) : toluene, (2) : reagent blank; Organic phase :  $1.5 \times 10^{-2}$  M DBMC toluene solution 5 ml

**3.1.6 検量線** 2.3 の定量操作法に従って検量線を作成した。トルエン相中でのイオン会合体及び試薬から試験溶液の吸収極大波長は 635 nm にあり、測定は 635 nm で行った。Mo(VI) 0~4.8 µg の範囲で良い直線関係が得られ、見掛けのモル吸光係数は  $8.0 \times 10^4$  l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>、試薬から試験の吸光度は 0.01, Mo(VI) 1.92 µg での 10 回繰り返し実験の平均吸光度は 0.334, 相対標準偏差は 0.52% であった。

### 3.2 実際試料への応用

**3.2.1 共存イオンの影響** 本法を実際試料に応用するに当たり、共存イオンの影響について検討した結果を Table 1 に示す。W(VI) と V(V) 以外は比較的高濃度で共存しても本定量法を妨害しないことが分かる。V(V) はアスコルビン酸を  $1.3 \times 10^{-3}$  M 添加することにより、 $2.5 \times 10^{-5}$  M まで許容できることが分かった。又実際試料として鉄鋼試料中の Mo(VI) を定量する際、多量に存在する Fe(III) イオンが問題となるが、 $5.0 \times 10^{-3}$  M まではアスコルビン酸を  $5 \times 10^{-3}$  M 添加し Fe(II) イオンに還元することによりマスキングできた。

Table 1 Effect of foreign ions

Ions	Tolerable concn.†/M
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$2 \times 10^{-1}$
Cl <sup>-</sup>	$4 \times 10^{-2}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	$2 \times 10^{-2}$
Br <sup>-</sup>	$2 \times 10^{-3}$
Ca <sup>2+</sup>	$1 \times 10^{-3}$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4 \times 10^{-4}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , As(V), Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	$2 \times 10^{-4}$
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , B(III)	$1 \times 10^{-5}$
W(VI), V(V)	$2 \times 10^{-7}$

Mo(VI) : 1.92 µg/10 ml. † Concentrations which give less than ±0.01 absorbances

**3.2.2 W(VI) による影響の除去** W(VI) はアスコルビン酸ではマスキングできなかったため、更に酒石酸、シュウ酸、クエン酸を用いて検討した。 $2.5 \times 10^{-3}$  M シュウ酸及びクエン酸は Mo(VI) をかなりマスキングしてしまうことが分かったため、既報<sup>1)</sup>を参考にして酒石酸を用いてマスキング効果を詳しく検討した。W(VI) を完全にマスキングすれば必ず Mo(VI) も一部マスキングされることが分かったため、多量に存在する W(VI) の影響については以下のように補正を行うことにした。Fig. 5 に Mo(VI) 共存下で、W(VI) が吸光度に及ぼす影響について、酒石酸を  $2.5 \times 10^{-3}$  M 加えた場合と加えない場合を示す。なお、鉄鋼試料に適用する場合の Fe(III) イオンの影響を考慮してアスコ

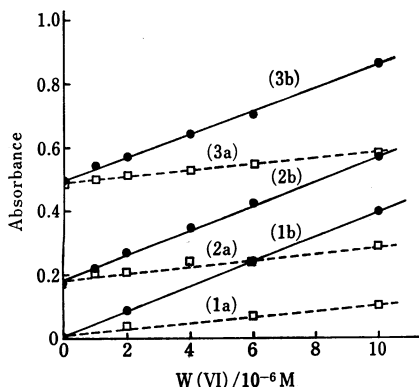


Fig. 5 Effect of co-existing W(VI) with or without tartaric acid on various Mo(VI) concentration

Concentration of Mo(VI) : (1) 0 M, (2)  $2 \times 10^{-6}$  M, (3)  $6 \times 10^{-6}$  M; a : with  $2.5 \times 10^{-3}$  M tartaric acid, b : without tartaric acid; Ascorbic acid ( $5 \times 10^{-3}$  M) was added in all cases.

ルビン酸  $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  も添加して検討した. 酒石酸添加により W(VI) はかなりマスキングされるが, 完全とは言えない. 又, Fig. 5 より Mo(VI) の濃度が異なってもその傾き, つまり W(VI) の見掛けのモル吸光係数は変わらないことが分かる. そこで次のような補正式を用いて W(VI) の影響を補正することにした.

Mo(VI) 及び W(VI) が共存するとき得られる吸光度は次式(1), (2) のように表せる.

$$\text{Abs} = \epsilon_{\text{Mo}} \times C_{\text{Mo}} + \epsilon_{\text{W}} \times C_{\text{W}} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Abs}' = \epsilon'_{\text{Mo}} \times C_{\text{Mo}} + \epsilon'_{\text{W}} \times C_{\text{W}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで式(1) の Abs,  $\epsilon_{\text{Mo}}$ ,  $\epsilon_{\text{W}}$  は Mo(VI) 及び W(VI) の酒石酸が存在しない場合の吸光度と見掛けのモル吸光係数を表し,  $C_{\text{Mo}}$  及び  $C_{\text{W}}$  はそれぞれ Mo(VI) 及び W(VI) の濃度を表す. 式(2) は酒石酸を加えた場合のものである. 試料溶液各々について酒石酸を添加した場合としない場合の吸光度を測定し, あらかじめ求めておいた酒石酸を添加しない場合のそれぞれのモル吸光係数  $\epsilon_{\text{Mo}} = 8.00 \times 10^4$ ,  $\epsilon_{\text{W}} = 3.9 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  及び添加した場合のそれぞれのモル吸光係数  $\epsilon'_{\text{Mo}} = 7.92 \times 10^4$ ,  $\epsilon'_{\text{W}} = 0.94 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を用いて  $C_{\text{Mo}}$  及び  $C_{\text{W}}$  を求める. なお Fig. 5 から, W(VI) 濃度が  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  以下の場合には式(2)のみから Mo(VI) 濃度を求めればよいことが分かる.

**3.2.3 鉄鋼試料中の Mo(VI) の定量** 実際試料として鉄鋼中の Mo(VI) を定量した. 操作法は次のようである. 2.4 の鉄鋼試料溶液 1 又は 2 ml を 25 ml 共栓付き試験管にとり,  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  アスコルビン酸溶液 1 ml を加え, (1) 酒石酸を加えないもの, (2)  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  酒石酸溶液 0.5 ml を加えたものについて, 2.3 の定量操作に従い, 硫酸溶液を加えるところから操作, 定量する. 得られた(1), (2)の吸光度から 3.2.2 の補正式を用いて Mo(VI) 量を計算する. 結果を Table 2 に示す.

Table 2 Analytical results of steel samples

Sample	Found <sup>a)</sup> , %		Certified value, %	
	Without correction <sup>b)</sup>	Correction <sup>c)</sup>	Mo(VI)	W(VI)
NBS 361	0.194	0.189	0.19	0.017
NBS 362	0.0701	0.0664	0.068	0.20
NBS 364	0.514	0.508	0.49	0.10
JSS 160-3	0.170	0.166	0.16	—

a) mean value of three measurements; b) obtained in the presence of  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  tartaric acid, without correction; c) obtained using the Eq. (1) and (2)

今回用いた試料では W(VI) 含量はあまり大きくないため, 補正は大して重要ではないが, それでも補正值のほうが表示値とよく一致している. 本法の補正式を用いれば,  $10^{-5} \text{ M}$  程度の W(VI) が共存する場合にも十分適用可能であると思われる.

文 献

- 1) JIS G 1218, 鉄及び鋼中のモリブデン定量方法 (1980).
- 2) B. W. Bailey, J. E. Chester, R. M. Dagnall, T. S. West: *Talanta*, **15**, 1359 (1968).
- 3) 小原人司, 石橋信彦, 安部清実: 分析化学, **19**, 48 (1970).
- 4) 若松義信: 分析化学, **29**, 472 (1980).
- 5) M. Vrchlabsky, L. Sommer: *Talanta*, **15**, 887 (1968).
- 6) S. Sato, M. Iwamoto, S. Uchikawa: *Talanta*, **34**, 419 (1987).
- 7) M. Oshima, K. Shibata, T. Gyouten, S. Motomizu, K. Tôei: *Talanta*, **35**, 351 (1988).

☆

**Extraction/spectrophotometric determination of molybdenum(VI) with 4,6-di-*t*-butyl-3-methoxycatechol and Malachite Green.**

Mitsuko OSHIMA, Youko NISHIZAKI and Shoji MOTOMIZU (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700)

Mo(VI) forms an chelate anion with 4,6-di-*t*-butyl-3-methoxycatechol (DBMC) and the ion associate between the chelate anion and Malachite Green (MG) is extracted into toluene in the pH range from 1.8 to 3.5. DBMC was synthesized according to our previous work. The standard procedure was as follows: transfer a sample solution {Mo (VI) < 4.8 µg} into a 25 ml test tube with stopper, and add 0.5 ml each of  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  sulfuric acid and  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  MG solution. If necessary, add masking agent solution (ascorbic acid and tartaric acid). After adding water to make up to 10 ml, add 5 ml of  $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  DBMC toluene solution, then shake for 30 min. Measure the absorbance of the organic phase at 635 nm. Apparent molar absorptivity was  $8.0 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  and the absorbance of the reagent blank was 0.01. The relative standard deviation of 10 measurements of 1.92 µg of Mo(VI) was 0.52%. The present method was applied to steel samples with satisfactory results. The effect of W(VI) coexisting at concentrations over  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  was corrected by the equations using apparent molar absorptivities of Mo(VI) and W(VI) obtained with or without the masking agent ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  tartaric acid).

(Received July 15, 1988)

**Keyword phrases**

determination of Mo; 4,6-di-*t*-butyl-3-methoxycatechol; Malachite Green; extraction/spectrophotometry; steel.