

3,4-ジヒドロキシアゾベンゼンを用いるモリブデン(VI)の 溶媒抽出-吸光光度定量

若松 義信*

(1979年12月17日受理)

3,4-ジヒドロキシアゾベンゼン(DHAB)を用いる微量のモリブデン(VI)の抽出吸光光度定量法を確立し、標準鉄鋼試料中のモリブデンの定量に応用した。DHABは酸性溶液でモリブデン(VI)と反応して赤紫色の錯体を生成し、ニトロベンゼンに抽出される。抽出錯体は550 nmに吸収の極大を持ち、その組成比は水相のモリブデン(VI)濃度を $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ 、ニトロベンゼン相のDHAB濃度を $(2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}) \text{ M}$ とした場合にモリブデン(VI):DHABが1:2と推定された。検量線は水相のモリブデン(VI)量7.7 $\mu\text{g}/20 \text{ ml}$ 程度までベールの法則に従う。550 nmにおけるモル吸光係数は $1.07 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ となり極めて高感度である。鉄(III)及びタンゲステン(VI)が妨害するが、これらはそれぞれアスコルビン酸及びフッ化ナトリウムを用いることによりマスクングできる。

1 緒言

モリブデン(VI)の高感度な吸光光度定量法として、最近では第4級アンモニウム塩存在下で生成する錯体を利用したステルパゾ法¹⁾、プロモピロガロールレッド法²⁾、ガレイン法³⁾などが報告されている。著者らも塩化セチルトリメチルアンモニウム存在下2-プロモ-4,5-ジヒドロキシアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム(BDAS)を用いた微量のモリブデン(VI)の定量法について報告した⁴⁾。抽出法を利用するものとしては α -ベンゾインオキシム法⁵⁾、クペロン法⁶⁾、ピロカテコールバイオレット法⁷⁾など数多くの定量法が知られている。

本研究では、カテコールのアゾ誘導体であるDHABを用いてモリブデン(VI)を抽出-光度定量するための基礎的諸条件を検討した。DHABはモリブデン(VI)と酸性領域で反応して水に難溶性の赤紫色の錯体を生成する。この錯体はニトロベンゼンに抽出されるので、これをモリブデン(VI)の吸光光度定量に応用したところ、他のモリブデン(VI)の比色試薬に比べ極めて高感度な定量法であることを見いだした。なお、DHABはBartonら⁸⁾及びKuznetsovら⁹⁾によって合成された試薬で、既にゲルマニウムの沈殿試薬¹⁰⁾¹¹⁾、アンチモンの発色剤¹²⁾、あるいは抽出試薬¹³⁾として利用されている。又、Vilkovaら¹⁴⁾によりジルコニウム(IV)との錯形成

反応が研究されている。

2 試薬、装置及び標準操作

2.1 試薬

モリブデン(VI)標準液は特級モリブデン酸ナトリウムを用いて約0.01 M水溶液とし、キレート滴定法¹⁵⁾によって標準した。

DHABはKuznetsovら⁹⁾の方法でカテコールとアニリンとのアゾカップリングにより合成した。元素分析値はC:67.28%, H:4.70%, N:13.08%であり、計算値は $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ としてC:67.54%, H:4.57%, N:12.90%となる。それをニトロベンゼンに溶かし $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 溶液として用いた。

2.2 装置

吸光度の測定には日立124型分光光度計を用い、吸収セルは光路長10 mmの石英セルを使用した。pHの測定には東亜電波HM-5A型ガラス電極pH計を使用した。又、抽出のための振り混ぜはイワキ製V-D型振り混ぜ器によった。測定はすべて $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ で行った。

2.3 標準操作

50 ml分液漏斗に7.7 μg 以下のモリブデン(VI)を含む溶液を採り、これを0.2 M塩酸でpH 1.3に調節し、全量の水で20 mlにする。これに0.01 M DHABニトロベンゼン溶液を10 ml加えて5分間振り混ぜる。約5分間静置した後、有機相を遠心分離して同様に操作した試薬空試験液を対照にして波長550 nmで吸光度を

* 八戸工業高等専門学校工業化学科：青森県八戸市田面木字上野平

測定する。

3 結果及び考察

3.1 吸収曲線

2.3 の操作に従って抽出して得られた錯体及び試薬空試験液の吸収曲線を Fig. 1 に示した。錯体は 550 nm に吸収の極大を持ち、水相の pH を変化させても吸収の極大波長は変化しない。試薬空試験液は 440 nm に吸収の極大を持つ。抽出された錯体の吸光度は 30 分間程度までは一定であるが、その後は徐々に減少する。

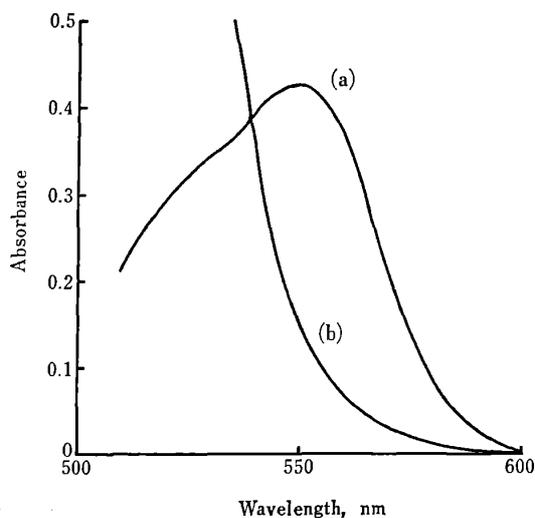


Fig. 1 Absorption of Mo(VI) complex and reagent blank

Mo(VI) : 3.8 μg ; DHAB : 1.0×10^{-2} M; pH : 1.3;
(a) Mo(VI)-DHAB complex (Reference : Reagent blank); (b) Reagent blank (Reference : Nitrobenzene)

3.2 pH の影響

水相の pH と有機相の錯体及び試薬空試験液の吸光度との関係を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。水相の pH が 1~2 の範囲で錯体の吸光度が最大になる。試薬空試験液は pH 1.2 以上からはほぼ一定の吸光度を示すが、それ以下では DHAB を含むニトロベンゼン溶液が赤色となり吸収が大きくなる。

3.3 DHAB 濃度の影響

3.8 μg のモリブデン(VI) に対してニトロベンゼン相の DHAB 濃度を変えたときの抽出挙動を調べた。この結果、DHAB 濃度が 5×10^{-3} M 以上で錯体の吸光度が最大かつ一定になることが分かった。

3.4 振り混ぜ時間の影響及び抽出回数の検討

2.3 の操作で振り混ぜ時間だけを変えて有機相の吸光

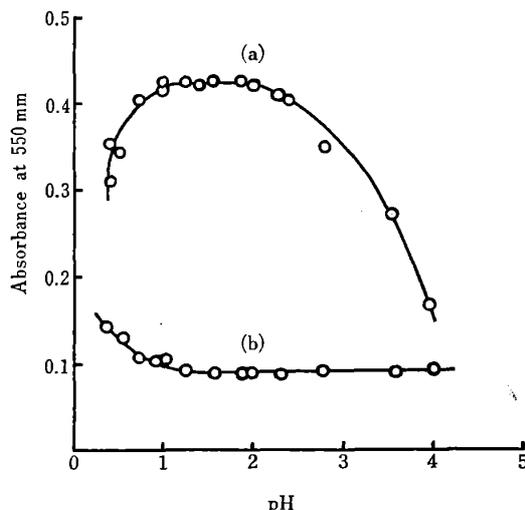


Fig. 2 Effect of pH in aqueous phase on absorbance of Mo(VI) complex and reagent blank

Mo(VI) : 3.8 μg ; DHAB : 1.0×10^{-2} M; (a) Mo(VI) complex (Reference : Reagent blank); (b) Reagent blank (Reference : Nitrobenzene)

度を調べた結果、1 分間以上の振り混ぜで抽出平衡に達することが分かった。抽出の安全を期し、操作として 5 分間振り混ぜた。又、DHAB を含んだニトロベンゼン 10 ml ずつを用いて抽出回数について調べた結果、1 回の抽出操作でほぼ完全にモリブデン(VI) が抽出された。

3.5 水相の容積変化の影響

2.3 の操作で DHAB を含んだニトロベンゼン相 5 ml に対して、水相の全容積を 5 ml から 35 ml までそれぞれ変化させたときの吸光度を調べた。その結果、いずれの場合にも同じ吸光度が得られた。

3.6 抽出溶媒の選択

1-ブタノール、2-ブタノール、イソペンチルアルコールなどのアルコール系溶媒ではモリブデン(VI)-DHAB 錯体が解離し、吸光度が低くなる。又、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、四塩化炭素などの溶媒には錯体はほとんど溶けない。従って、錯体の溶解性がよく、その吸光度も大きいニトロベンゼンを抽出溶媒として用いた。

3.7 検量線

以上の結果を基にしてモリブデン(VI) の検量線を作成した。水相のモリブデン(VI) 量が 0~7.7 $\mu\text{g}/20$ ml

の範囲で有機相の吸光度との間により直線関係が得られる。検量線より抽出錯体の見掛けのモル吸光係数を求めると 550 nm で $1.07 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる。又、吸光度 0.001 に対する感度を求めると $9 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となる。この感度に該当するモリブデン(VI)の吸光度定量法は他に見当たらない。なお、モリブデン(VI)量 $3.8 \mu\text{g}$ を 8 回分析した平均吸光度は 0.428 となり、このときの変動係数は 0.9% となった。

3.8 共存イオンの影響

モリブデン(VI)の定量に及ぼす種々の陰イオンの影響について調べた結果を Table 1 に示した。塩化物イオン、硝酸イオン、及び EDTA, CyDTA のような錯化剤は多量存在してもモリブデン(VI)の定量にほとんど誤差を与えない。又、アスコルビン酸はモリブデン(VI)に対しモル比で 2500 倍程度存在しても誤差を与えないことが分かった。

Table 1 Effect of anions or complexing agents

Anion or complexing agent	Mole ratio to Mo(VI)	Mo(VI) found (μg)
NO_3^-	5000	3.8 ₄
F^-	1000	3.8 ₂
	5000	3.4 ₄
	10000	2.5 ₄
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	100	2.7 ₂
SO_4^{2-}	5000	3.8 ₄
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	5000	3.3 ₂
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	5000	3.1 ₂
PO_4^{3-}	5000	3.7 ₂
EDTA	500	3.8 ₄
CyDTA	500	3.8 ₄

Mo(VI) in aqueous phase : $3.8_4 \mu\text{g}$ ($2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$); pH : 1.3; DHAB : $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

Table 2 は共存する陽イオンの影響について調べた結果である。2 価金属イオンの影響はほとんどない。鉄(III)の共存はモリブデン(VI)に対しモル比で 25 倍程度であればモリブデン(VI)の定量に誤差を与えないが、それ以上の共存では負の誤差を与える。しかしながら、アスコルビン酸を加えることによりモリブデンに対しモル比で 1000 倍程度の鉄(III)の影響を除くことができる。タングステン(VI)の共存による正の誤差はモリブデン(VI)に対し等モル程度であればフッ化ナトリウムで除去できる。

3.9 鉄鋼中のモリブデンの定量

タングステンを含まない鉄鋼標準試料 (JSS 153-1, 154-1) 及び 1.76% のタングステンを含んでいる標準

Table 2 Effect of metal ions

Metal ion	Mole ratio to Mo(VI)	Mo(VI) found (μg)
Co(II)	100	3.8 ₀
Cu(II)	100	3.8 ₄
Fe(II)	100	3.8 ₄
Mn(II)	100	3.7 ₆
Ni(II)	100	3.8 ₄
Al(III)	100	3.8 ₄
Cr(III)	100	3.8 ₄
Fe(III)	25	3.8 ₄
	100	2.6 ₄
	500	3.8 ₄ ^{a)}
Ga(III)	100	3.7 ₆
In(III)	100	3.8 ₄
Zr(IV)	10	3.9 ₂
W(VI)	1	4.5 ₆
	1	3.8 ₄ ^{b)}

Mo(VI) in aqueous phase : $3.8_4 \mu\text{g}$ ($2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$); pH : 1.3; DHAB : $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; a) 4 ml of 0.1 M ascorbic acid was added. b) 1 ml of 0.4 M NaF was added.

試料 (NBS-153 a) 中のモリブデンの定量に本法を応用した。試料約 0.1 g を精ひょうして濃塩酸 20 ml, 濃硝酸 6 ml の混酸で加熱分解する。不溶成分を取り除き、水で 100 ml にする。更なるその溶液をモリブデン量に応じて (1~10) ml を水で 100 ml に希釈する。この適当量を分液漏斗に採り、フッ化ナトリウム及びアスコルビン酸をそれぞれ 0.02 M になるように加えて 2.3 の操作に従って抽出する。フッ化ナトリウム, アスコルビン酸共存下でのモリブデン(VI)の検量線よりモリブデン量を求める。その結果を Table 3 に示した。

Table 3 Analytical results of molybdenum in steels

Sample	Sample taken (g)	Certified value (%)	Mo(VI) found (%)
JSS 153-1	0.1219	1.26	1.24
JSS 154-1	0.1034	0.68	0.66
NBS 153-a	0.0991	8.85	8.85

JSS : Japan Iron and Steel Standard Sample; NBS : National Bureau of Standards

3.10 錯体の組成

pH 1.3 で抽出される錯体の組成について調べた。DHAB 濃度を $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲で変化させ、それぞれの抽出錯体の吸光度よりモリブデン(VI)の分配比を求め、DHAB 濃度の対数とその分配比の対数との関係をプロットすると、Fig. 3 のようにこう配 2 の直線関係が得られる。又、モリブデン(VI) $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, DHAB $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, あるいはモリブデン(VI) $2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, DHAB $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の条件で水相の pH とモリブデン(VI)の分配比の対数との関係をプ

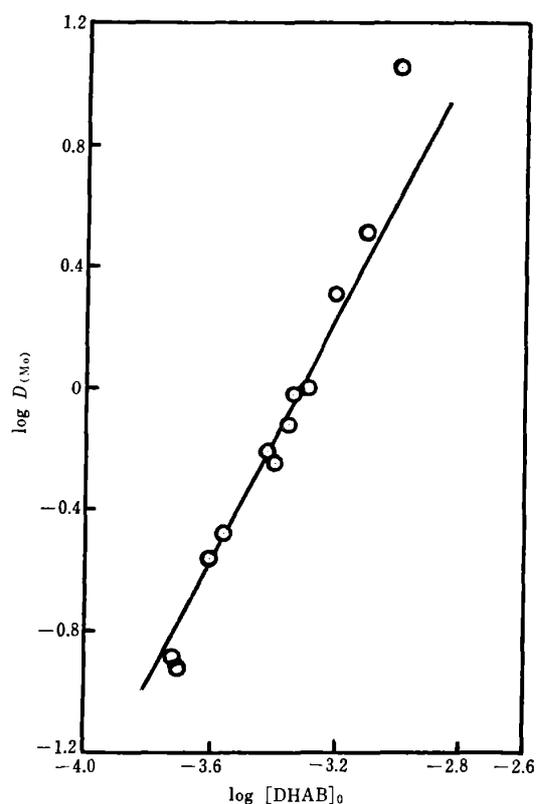


Fig. 3 DHAB concentration dependence of $\log D_{(\text{Mo})}$

Mo(VI) : 2.0×10^{-6} M; pH : 1.3; Wavelength : 550 nm; Reference : Reagent blank

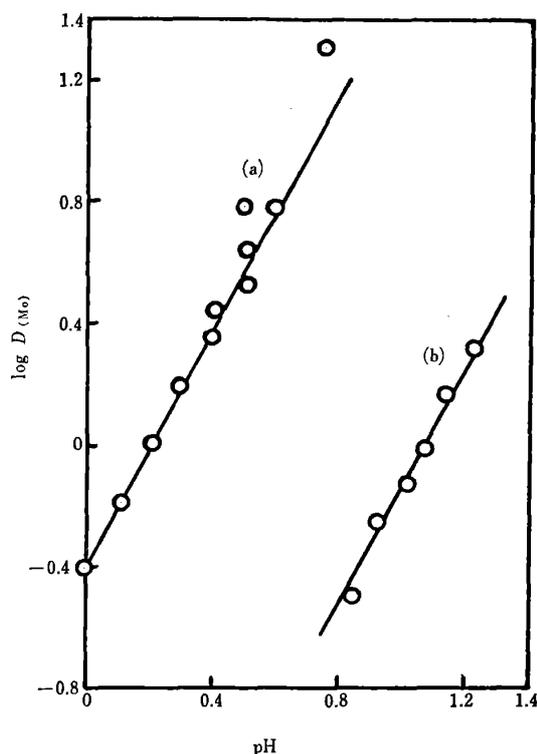


Fig. 4 pH dependence of $\log D_{(\text{Mo})}$

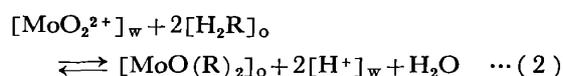
Wavelength : 550 nm; Reference : Reagent blank;
(a) Mo(VI) : 2.0×10^{-6} M; DHAB : 6.0×10^{-3} M;
(b) Mo(VI) : 2.0×10^{-5} M; DHAB : 8.0×10^{-4} M

ロットすると、Fig. 4 のようにいずれもこう配2の直線関係が得られる。なお、分配比は水相のモリブデン(VI)が完全に抽出されたときの有機層の吸光度(A_{100})及び $x\%$ 抽出されたときの有機相の吸光度(A_x)をそれぞれ測定し、次式より求めた。

$$\text{分配比} = \frac{A_x}{A_{100} - A_x} \frac{V_w}{V_o} \quad (1)$$

V_w , V_o はそれぞれ水相及び有機相の体積を表す。

これらのことより、既報のモリブデン(VI)-BDAS系の場合と同様に⁴⁾水相におけるモリブデン(VI)の溶存状態を MoO_2^{2+} とすると式(2)の抽出平衡が考えられる。すなわち、抽出錯体の組成は $\text{MoO}(\text{R})_2$ (RはDHABの残基)と推定される。



H_2R は DHAB (Rは残基)を表す。

4 結 言

DHABを用いるモリブデン(VI)の溶媒抽出-吸光度定量法の基礎的諸条件を明らかにした。フッ化ナトリウム、アスコルビン酸存在下での本法は選択性に優れ、又、高感度な定量法であり、鉄鋼標準試料中のモリブデンの定量に応用できる。水相のモリブデン(VI)濃度 2.0×10^{-6} M, 有機相のDHAB濃度 ($2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$) M の範囲で抽出種のモリブデン(VI)とDHABの組成比は1:2と推定された。

終わりに、本研究を行うに当たり御討議をいただいた名古屋工業大学小友 允博士に感謝します。

(1978年10月、本会第25年会において一部発表)

文 献

- 1) 小沢敏夫, 奥谷忠雄, 内海 諭: 分化, **22**, 1592 (1973).
- 2) 出口正一, 飯塚雅樹, 屋敷幹雄: 分化, **23**, 760 (1974).
- 3) 桜庭 建: 分化, **22**, 270 (1973).
- 4) 若松義信: 分化, **26**, 470 (1977).
- 5) P. G. Jeffery: *Analyst* (London), **81**, 104 (1956).
- 6) S. H. Allen, M. B. Hamilton: *Anal. Chim. Acta*, **7**, 483 (1952).
- 7) 小原人司, 石橋信彦, 安部清実: 分化, **19**, 48

- (1970).
- 8) D. H. R. Barton, W. H. Linnell, N. Senior: *Quart. J. Pharm. Pharmacol.*, **18**, 41 (1945); Chem. Abstr., **39**, 4852.
 - 9) V. I. Kuznetsov, A. A. Nemodruk: *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, **2**, 1378 (1953); Chem. Abstr., **48**, 10347.
 - 10) Arakel Tchakirian, Pierre Bevilard: *Compt. rend.*, **233**, 1033 (1951); Chem. Abstr., **46**, 7463.
 - 11) Jerzy Krynicki, Danuta Hanus: *Rudy Metale Niezelazne*, **10**, 475 (1965); Chem. Abstr., **64**, 4668.
 - 12) A. Hemmeler, E. Boni: *Studi Urbinati, Fac. farm.*, **30**, 18 (1956); Chem. Abstr., **54**, 22144.
 - 13) R. Kazlauskas, L. Naruskevicius, J. Skadauskas: *Chem. Chem. Technol.*, **12**, 15 (1970); Chem. Abstr., **76**, 67684.
 - 14) O. M. Vilkova, V. M. Ivanov, A. I. Busev: *Zh. Anal. Khim.*, **33**, 716 (1978).
 - 15) 矢口裕彦, 梶原 武: *分化*, **14**, 785 (1965).

☆

Solvent extraction and spectrophotometric determination of molybdenum(VI) with 3,4-dihydroxyazobenzene. Yoshinobu WAKAMATSU (Department of Industrial Chemistry, Hachinohe Technical College, Uenotaira, Tamonoki, Hachinohe-shi, Aomori)

A highly sensitive extraction-spectrophotometric method for the determination of molybdenum(VI) with 3,4-dihydroxyazobenzene (DHAB) has been established. Molybdenum(VI) can be quantitatively extracted from aqueous solution of pH 1~2 with DHAB in nitrobenzene. The extracted complex has an absorption maximum at 550 nm and is stable for at least

30 min. A constant absorbance was obtained when the concentration of DHAB in nitrobenzene was more than 5×10^{-3} M. The analytical procedure is as follows: the sample solution containing less than 7.7 μg of molybdenum(VI) in a 50 ml separatory funnel is acidified to pH 1.3 with 0.2 M hydrochloric acid and diluted to 20 ml with water. It is shaken for 5 min with 10 ml of 0.01 M DHAB solution of nitrobenzene. After equilibration, the absorbance of the extracted complex is measured at 550 nm against the reagent blank. Under the experimental conditions, the calibration curve is linear over the range 0~7.7 μg of molybdenum(VI) in the aqueous phase. The apparent molar absorptivity of the extracted complex is $1.07 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ at 550 nm. The interferences from less than 1000-fold molar amounts of iron(III) and less than an equimolar amount of tungsten(VI) could be eliminated by addition of ascorbic acid and sodium fluoride, respectively. When the concentration of molybdenum(VI) in the aqueous phase was 2×10^{-6} M and of DHAB in the nitrobenzene phase was ($2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$) M, the molar ratio of molybdenum(VI) and DHAB in the extracted complex was estimated to be 1:2. The method was successfully applied to the determination of molybdenum in reference steel samples.

(Received Dec. 17, 1979)

Keywords

3,4-Dihydroxyazobenzene

Molybdenum(VI)

Solvent extraction

Spectrophotometric analysis