

to be 1.5 ng to 100 ng with less than 10.2 % of variation coefficient in five runs and the recoveries were 80 % to 98 % for all crops.

(Received Jan. 24, 1980)

### Keywords

Acrylamide  
Gas chromatography  
Crops

## 非イオン性界面活性剤及びチオシアン酸塩を用いる モリブデンの吸光光度定量

林謙次郎<sup>Ⓐ</sup>, 山本篤夫, 藤村康江\*, 伊藤三郎\*\*

(1980年2月16日受理)

モリブデン-チオシアン酸錯体水溶液に非イオン性界面活性剤であるトリトン X-100 を共存させると、水溶液中におけるその錯体の呈色は安定となり、かつ呈色感度も増加することが分かった。又、この溶液に鉄を共存させ、その作用を調べたところ、鉄は呈色錯体生成の触媒として働くことが分かった。この錯体はプロトンを対イオンとしてトリトン X-100 のミセルに取り込まれると推定される。吸収極大波長は 468 nm にあり、この波長でのモル吸光係数は  $1.7_2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$  であった。これらのことを利用して、モリブデンの吸光光度定量を試みたところ、最適と思われる条件、すなわち、鉄  $2 \text{ mg}/50 \text{ cm}^3$ 、硫酸濃度  $0.22 \text{ mol dm}^{-3}$ 、トリトン X-100 濃度 0.8 %、アスコルビン酸濃度  $0.32 \text{ mol dm}^{-3}$  及びチオシアン酸カリウム濃度  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$  で、 $(1 \sim 233) \mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$  の範囲でベール則が成立した。鉄鋼試料中のモリブデン定量への応用を試みたところ良好な結果が得られた。

### I 緒言

モリブデン(V) とチオシアン酸イオンが反応して黄とう色の  $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]^{2-}$  錯体を生成することを利用したモリブデンの吸光光度法は古くから行われている。スズ(II) によるモリブデン(VI) の還元では一部がモリブデン(III) にまで還元されるが、アスコルビン酸ではモリブデン(V) で止まり、感度が増大するとされている<sup>1)2)</sup>。スズ(II) による還元の場合、鉄が非共存のとき  $\text{Mo}_2^{\text{III}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]_3$  となるが、鉄が共存すると 3 価モリブデンは 5 価になり  $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{CNS})_5]$  が生成して吸光度が増加するとされている<sup>3)</sup>。水溶液中ではこの錯体の呈色は不安定であるが、過塩素酸の高い酸濃度中では安定性は増すことが知られている<sup>2)</sup>。一方、この錯体はイソペンチルアルコール<sup>4)</sup>、酢酸ブチル<sup>5)</sup>、エーテル<sup>6)</sup> あるいは酢酸エチル-四塩化炭素混合溶媒<sup>7)</sup>

などに抽出することができ、又、ゼフィラミン(テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド)<sup>8)</sup> あるいはクリスタルバイオレット<sup>9)</sup> 共存でクロロホルムなどで抽出することもでき、それら抽出された錯体の有機相中での呈色は安定であることも知られている。

一方、水に難溶で有機溶媒に可溶の錯体をトリトン X-100 (以後 TX-100 と略記) のような非イオン性界面活性剤のミセルに可溶化させることを利用した吸光光度定量法がある<sup>10)~12)</sup>。又、TX-100 を共存させて、水溶液中ではほとんど呈色しないコバルト(II)-チオシアン酸錯体を呈色させ<sup>13)</sup>、あるいは、鉄(III)-チオシアン酸錯体の安定性とモル吸光係数を増す方法<sup>14)</sup> も検討されている。

そこで、著者らはモリブデン-チオシアン酸錯体を含む水溶液に TX-100 を共存させて、錯体の安定性と吸光度の向上を試みた。又、アスコルビン酸還元法における鉄イオンの役割については詳しく調べられていないので、その役割についても検討を加え、それらの結果を基にチオシアン酸塩を用いるモリブデンの定量法の改善を

\* 山口大学理学部: 山口県山口市吉田 1677-1

\*\* 工業技術院北海道工業開発試験所: 北海道札幌市豊平区東月寒 17-2-1

試みた。

## 2 試薬及び装置

### 2.1 試薬

モリブデン溶液：特級モリブデン酸アンモニウム四水和物 1.0720 g をひょう取し、温水に溶解し水で正確に 500 cm<sup>3</sup> とした {Mo(VI) : 1.17 mg cm<sup>-3</sup>}。使用に際しては水で適当に希釈して用いた。

鉄溶液：純鉄 2.00 g に硫酸及び過酸化水素を加えて白煙処理し、冷却した後水で正確に 200 cm<sup>3</sup> にした。この溶液 1 cm<sup>3</sup> 中には鉄 10.0 mg を含む。

TX-100 溶液：和光純薬製トリトン X-100 (アルキルフェノールポリオキシエチレンエーテル) を用いた。

その他の試薬：すべて市販の特級品を使用した。なお、アスコルビン酸溶液は使用の都度調製した。

### 2.2 装置

吸光度の測定には恒温セル室付き日立 139 形分光光度計及び光路長 1 cm の石英製セルを用いた。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 TX-100 の役割

モリブデン 140 µg, 鉄 2 mg, (1+4) 硫酸 3 cm<sup>3</sup>, 0.8 mol dm<sup>-3</sup> アスコルビン酸溶液 20 cm<sup>3</sup> 及び 5 mol dm<sup>-3</sup> チオシアン酸カリウム溶液 3 cm<sup>3</sup> をそれぞれ加え、TX-100 が共存する場合と共存しない場合について吸光度の経時変化を最終体積 50.0 cm<sup>3</sup> として調べた (Fig. 1)。TX-100 が共存する場合は反応 10 分後において最大、かつ一定の吸光度を与え、少なくとも 5 日間呈色は安定であった。このときの吸光度は従来法のその約 1.3 倍であった。TX-100 が共存しない場合は呈色速度が小さく、最大吸光度も低く、ある時間を経過すると徐々に退色してくる。

水中の界面活性剤ミセルの内部は有機溶媒の性質とかなり似ているため、水には難溶であるが有機溶媒には可溶の錯体はこのミセル内に可溶化する。一般に、錯体のミセルへの取り込み速度は大であることが知られている<sup>15)</sup>。Fig. 1 の (1) の場合の呈色速度が (2) のそれに比べて大きく、吸光度が著しく高い値を示すのは、生成した錯体が速やかにミセルに取り込まれること、錯体のミセルへの分配が大きいこと、及び従来の溶媒抽出の場合と同様にミセル内で錯体が安定化されるためであるとして理解できよう。

一方、同一の実験条件で TX-100 が共存しない場合には、モリブデン-チオシアン酸錯体はクロホルムに抽出されないが、TX-100 を共存させるとよく抽出される。そこで、TX-100 共存下で錯体を抽出した後、クロ

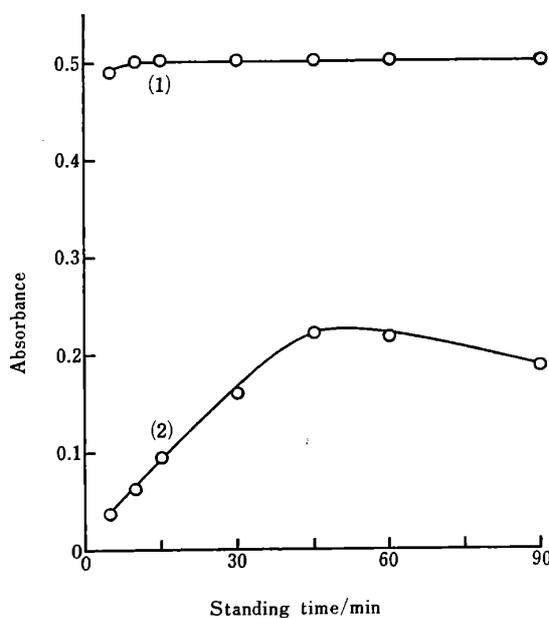


Fig. 1 Effect of standing time on absorbance at  $\lambda_{\max}$

Mo : 140 µg; Fe : 2.0 mg; [Ascorbic acid] : 0.32 mol dm<sup>-3</sup>; [KSCN] : 0.30 mol dm<sup>-3</sup>; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] : 0.22 mol dm<sup>-3</sup>; [TX-100] : (1) 0.8 %, (2) absence;  $\lambda_{\max}$  : (1) 468 nm, (2) 460 nm; Total volume : 50.0 cm<sup>3</sup>; Reference : Reagent blank

ロホルム相中のカリウム及び鉄の定量を行ったところ、抽出されたモリブデン量に相当するカリウム及び鉄は検出されなかった。又、モリブデン-チオシアン酸錯体に 4 級アンモニウム塩である臭化セチルトリメチルアンモニウムを添加して生じた沈殿は、TX-100 の添加で溶解することを確認した。これらのことから、TX-100 共存下においてモリブデン-チオシアン酸錯体はプロトンに対イオン [H<sub>2</sub><sup>+</sup>, Mo<sup>VO</sup>(CNS)<sub>3</sub><sup>2-</sup>] としてミセルに取り込まれることが考えられる。

### 3.2 鉄の触媒作用

モリブデン 140 µg, 鉄 0~0.8 mg, (1+4) 硫酸 3 cm<sup>3</sup>, 0.8 mol dm<sup>-3</sup> アスコルビン酸 20 cm<sup>3</sup> をメスフラスコに採り、よくかきまぜた後、10 % TX-100 溶液 4 cm<sup>3</sup> と 5 mol dm<sup>-3</sup> チオシアン酸カリウム溶液 3 cm<sup>3</sup> を順次加えて蒸留水で全容を 50.0 cm<sup>3</sup> とする。モリブデンのみを含まない空試験液を対照として 468 nm における吸光度の経時変化を調べた。液温は 25 °C とした。平衡時の吸光度を  $A_{\infty}$ ,  $t$  分後の吸光度を  $A_t$  として  $\ln\{(A_{\infty} - A_t)(A_{\infty})^{-1}\}$  を時間  $t$  に対してプロットしたところ、少なくとも全反応の 80 % にわたって直線となった。この直線の傾きから種々の鉄濃度におけるそれぞれの見掛けの速度定数 ( $k_{\text{obs}}$ ) を求め、鉄濃度 ( $C$ ) に

対してプロットしたものを Fig. 2 に示す。両者の間にはよい直線関係が認められたが、その直線は原点を通らなかった。モリブデン-チオシアン酸錯体には鉄イオンは含まれていなかったことから、鉄イオンは呈色反応について正触媒作用があることが分かった。又、Fig. 2 における直線は原点を通らず切片を持つことから、鉄(III)がなくとも進む反応経路があることも分かる。この反応機構については別に報告する予定である。

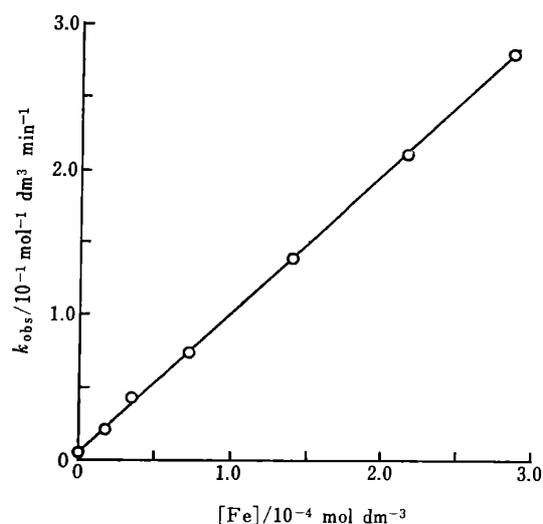


Fig. 2 Plots of  $k_{\text{obs}}$  against iron concentrations

[Mo]:  $2.91 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>; [Ascorbic acid]: 0.32 mol dm<sup>-3</sup>; [TX-100]: 0.8%; [KSCN]: 0.30 mol dm<sup>-3</sup>; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0.22 mol dm<sup>-3</sup>; Temp.: 25 °C

### 3.3 界面活性剤共存によるモリブデンの定量

TX-100 を共存させることにより水溶液中のモリブデン-チオシアン酸錯体は安定となり、感度も従来法の約 1.3 倍に増大することが分かったので、TX-100 共存下におけるモリブデンの定量条件について検討した。

**3.3.1 酸濃度の影響** 50 cm<sup>3</sup> のメスフラスコにモリブデン 140 μg 及び鉄 1 mg を採り、アスコルビン酸、TX-100 及びチオシアン酸カリウムの最終濃度がそれぞれ 0.32 mol dm<sup>-3</sup>, 0.8% 及び 0.3 mol dm<sup>-3</sup> の場合について硫酸濃度の影響を調べた (Fig. 3)。酸濃度が高いほど呈色速度は大きくなるが、0.18 mol dm<sup>-3</sup> 以上になると 15 分間放置で最大、かつ一定の吸光度に達する。

**3.3.2 鉄濃度の影響** 硫酸の最終濃度を 0.22 mol dm<sup>-3</sup> とし、鉄濃度を変化させる以外は 3.3.1 と同一の実験条件にして鉄濃度の影響を調べたところ、1.5 mg 以上の鉄が共存すれば 10 分後には最大、かつ一定の吸光度に達することが分かった。

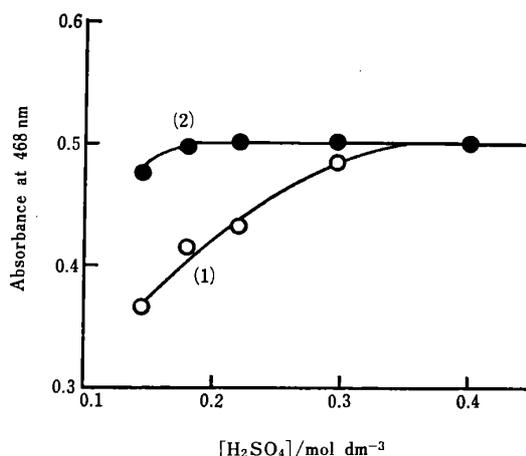


Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on absorbance

Mo: 140 μg; Fe: 1.0 mg; [Ascorbic acid]: 0.32 mol dm<sup>-3</sup>; [TX-100]: 0.8%; [KSCN]: 0.30 mol dm<sup>-3</sup>; Total volume: 50.0 cm<sup>3</sup>; Standing time: (1) 5 min, (2) 15 min; Reference: Reagent blank

**3.3.3 TX-100 濃度の影響** 鉄を 2.0 mg 加え、TX-100 濃度を変化させる以外は 3.3.2 と同一の実験条件にして TX-100 濃度の影響を調べた。TX-100 濃度が (0.2~1.6)% の範囲で溶液調製して 10 分以上経てば最大、かつ一定の吸光度が得られた。TX-100 濃度が (0.02~0.1)% の範囲では溶液が乳濁して透明な均一溶液は得られなかった。

**3.3.4 アスコルビン酸濃度の影響** TX-100 の最終濃度を 0.8% とし、アスコルビン酸濃度のみを変化させて 3.3.3 に従って吸光度変化を調べた。アスコルビン酸濃度が (0.08~0.48) mol dm<sup>-3</sup> の範囲においては、溶液調製後 10 分以上で最大、かつ一定の吸光度が得られた。

**3.3.5 チオシアン酸カリウム濃度の影響** アスコルビン酸の最終濃度を 0.32 mol dm<sup>-3</sup> とし、チオシアン酸カリウム濃度のみを変化させて吸光度を調べた (Fig. 4)。チオシアン酸カリウム濃度が高いほど呈色反応は大となるが、その濃度が 0.25 mol dm<sup>-3</sup> 以上では 10 分間放置で最大、かつ一定の吸光度に達し、以後の経時変化は認められなかった。チオシアン酸塩の濃度が 0.1 mol dm<sup>-3</sup> の場合においても、かなりの時間放置しておけば最大、かつ一定の吸光度に達してくる。

**3.3.6 検量線** 以上の検討結果より、鉄 2.0 mg を加え、硫酸、アスコルビン酸、TX-100 及びチオシアン酸カリウム濃度がそれぞれ 0.22 mol dm<sup>-3</sup>, 0.32 mol dm<sup>-3</sup>, 0.8% 及び 0.30 mol dm<sup>-3</sup> になるように加え体積を 50 cm<sup>3</sup> にして、空試験液を対照にモリブデンの

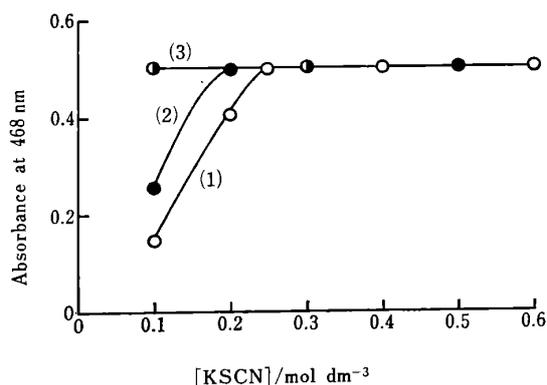


Fig. 4 Effect of thiocyanate concentration on absorbance

Mo: 140  $\mu\text{g}$ ; Fe: 2.0 mg;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : 0.22 mol dm<sup>-3</sup>;  $[\text{Ascorbic acid}]$ : 0.32 mol dm<sup>-3</sup>;  $[\text{TX-100}]$ : 0.8%; Total volume: 50.0 cm<sup>3</sup>; Standing time: (1) 10 min, (2) 60 min, (3) 18 h; Reference: Reagent blank

検量線を作成した。モリブデン濃度が (1~233) $\mu\text{g}$  の間でベール則が成り立ち、そのモル吸光係数は  $1.7_2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ 、感度は  $0.005_8 \mu\text{g Mo cm}^{-2}$  であった。

**3.3.7 共存イオンの影響** 塩素、フッ素、ヨウ素、硝酸、過塩素酸、酢酸、リン酸、ナトリウム、アンモニウム、マグネシウムイオンは  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 、マンガン及びカドミウムイオンは  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  程度では妨害しない。50 cm<sup>3</sup> の溶液中、ニッケルイオン 30 mg、コバルトイオン 12 mg、タングステン(VI)イオン 2 mg、銅、亜鉛及びバナジウム(V)イオンはそれぞれ 3 mg までの共存は妨害しない。クロム(VI)イオンは溶液調製後 (10~30) 分で測定すれば 5 mg までの共存が許容できる。鉄(III)はアスコルビン酸により鉄(II)に還元されるが、TX-100 が共存すると溶媒抽出法における場合と同様に一部が赤色の鉄(III)-チオシアン酸錯体となるため、大過剰に共存する場合は妨害となる。鉄濃度が 50 cm<sup>3</sup> 中 0~30 mg の範囲で、共存鉄量とともに空試験液の 468 nm における吸光度 (水対照) は増加し、鉄 2 mg 当たり 0.003 の吸光度を与えた。

**3.2.8 応用例** 3.2.7 で検討したとおり、共存イオンの影響は従来法の場合と大差がなかったが、多量の鉄の共存はプラスの誤差を与えた。しかし、空試験液にはほぼ同量の鉄を加えておけばこの妨害は防げたので、鉄鋼中のモリブデン定量を試みた。鉄鋼試料約 (0.1~0.2) g を精ひょうし、硫酸及び過酸化水素を用いて加熱分解する。白煙発生後冷却し水で約 25 cm<sup>3</sup> にする。この溶液をろ過し 100 cm<sup>3</sup> のメスフラスコに移し定容とする。この溶液の適量を正確にビーカーに採り、水酸化ナトリ

ウム溶液を用いて pH を 2 付近にした後、3.3.6 の操作に従いモリブデンを定量する。ただし、空試験液には試料溶液とほぼ同量の鉄を加えた。この結果は Table 1 に示すとおりで、いずれも満足な結果を得た。

Table 1 Determination of molybdenum in steel

Sample	Mo content (%)	
	Certified value	This method (n=8)
JSS 151-4†	0.054	av.: 0.055 <sub>8</sub> s.d.: 0.0006
JSS 153-4†	1.33	av.: 1.31 <sub>7</sub> s.d.: 0.003
JSS 155-4†	0.39	av.: 0.38 <sub>2</sub> s.d.: 0.002

JSS Chemical Standards for Calibration (The Iron and Steel Institute of Japan)

#### 4 結 語

モリブデンをチオシアン酸錯体として吸光光度定量する方法は広く利用されている。この場合、溶液の酸濃度が低いと呈色錯体の生成が不十分であり、又退色現象も認められる。そのため、 $1.8 \text{ mol dm}^{-3}$  過塩素酸媒質中などで錯体を生成させている。

非イオン性界面活性剤 TX-100 を共存させると、 $0.22 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸酸性溶液中でも呈色錯体を定量的に生成させ、かつ長時間にわたってその呈色を安定化させることができる。更にモル吸光係数は  $1.7_2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$  で従来法の約 1.3 倍の値を示し、非水溶媒中におけるそれと一致した。

共存する鉄(II)は呈色錯体生成反応に対し正触媒作用を示し、錯生成速度定数  $k_{\text{obs}}$  と鉄(II)濃度  $C$  との間に次の関係があることが分かった。

$$k_{\text{obs}} = a + bC$$

TX-100 共存で呈色錯体をクロロホルムに抽出した場合、対イオンとしての鉄(II)イオンやカリウムイオンは有機相中に存在しないこと、及び呈色錯体の 4 級アンモニウム塩沈殿が TX-100 の添加により可溶化することを確認した。更に呈色錯体のクロロホルム溶液並びに TX-100 共存の呈色錯体水溶液について、それらの吸収スペクトル及び見掛けのモル吸光係数を調べたところ両者よく一致した。これらのことより呈色錯体のモル吸光係数が TX-100 共存で増大するのは、 $\text{H}_2\text{MoO}(\text{CNS})_5$  が界面活性剤ミセル内部に取り込まれること、水溶液中

のプロトンと TX-100 分子との相互作用のために、低い酸濃度の下でもこの錯体の分配比が著しく大きくなるためであると推定される。

共存イオンによる妨害の程度は従来法と大差がなかった。ただし、多量の鉄イオンはアスコルビン酸共存にもかかわらずわずかに鉄(III)-チオシアン酸錯体の生成が認められた。しかし、この妨害は空試験液中の鉄含量を試料溶液中のそれとほぼ同程度にすることによって除くことができる。鋼中のモリブデン定量に本法を応用したところ極めて満足すべき結果を得た。

### 文 献

- 1) I. Adamiec : *Chem. Anal.*, **11**, 1183 (1966).
- 2) 前川静弥, 加藤清敏, 佐々木明 : 分化, **19**, 1975 (1970).
- 3) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 646 (1959), (Interscience Pub. Inc., New York).
- 4) A. T. Dick, J. B. Bingley : *Nature*, **158**, 516 (1946).
- 5) 上原文男, 古野明義 : 分化, **19**, 183 (1970).
- 6) R. Bock : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **133**, 110 (1951).
- 7) 後藤秀弘, 池田重良 : 日化, **77**, 82 (1956).
- 8) 松尾 博, 茶木正吉 : 分化, **16**, 551 (1967).
- 9) L. I. Ganago, I. F. Ivanova : *Zh. Anal. Khim.*, **27**, 713 (1972).
- 10) 林謙次郎, 道勸寿子, 山本篤夫 : 分化, **27**, 405 (1978).
- 11) 林謙次郎, 佐々木義明, 中西三千男, 伊藤三郎 : 分化, **19**, 1673 (1968).
- 12) 渡辺寛人, 山口信夫 : 分化, **28**, 154 (1979).
- 13) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 伊藤和晴, 鈴木光泰 : 分化, **27**, 204 (1978).
- 14) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 原田京子, 岡村恵子 : 分化, **27**, 338 (1978).
- 15) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一 : 分化, **27**, 334 (1978).

☆

**Spectrophotometric determination of molybdenum with non-ionic surfactant and thiocyanate.**  
Kenjiro HAYASHI, Atsuo YAMAMOTO, Yasue FUJIMURA\*

and Saburo Iro\*\* (\*Faculty of Science, Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi; \*\*Government Industrial Development Laboratory, 17-2-1, Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Although the molybdenum(V)-thiocyanate complex is quite stable in non-aqueous solvent such as ether, the complex in dilute acidic solution is unstable. However, this unstable complex was stabilized remarkably by addition of some non-ionic surfactant such as Triton X-100 (alkylphenolpolyoxyethylene ether). The application of this stabilizing effect of the surfactant to the photometric determination of trace amounts of molybdenum with thiocyanate resulted in an increase in the sensitivity. The rate of formation of the Mo(V)-SCN complex was affected by the presence of ferrous ion and its rate constant was proportional to the concentration of Fe(II). The stabilizing effect of the surfactant on the yellowish orange coloration can be understood if we assume that the Mo(V)-SCN complex is incorporated into the micelles of Triton X-100 as  $[H_2^+, MoO(CNS)_5^{2-}]$ . The optimum condition for the determination of molybdenum is as follows: concentration of sulfuric acid,  $0.22 \text{ mol dm}^{-3}$ ; Triton X-100, 0.8 %; ascorbic acid,  $0.32 \text{ mol dm}^{-3}$ ; thiocyanate,  $0.30 \text{ mol dm}^{-3}$ ; iron,  $40 \text{ mg dm}^{-3}$ ; standing time for coloration, 10 min and more. Beer's law was obeyed over the range (1~233)  $\mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$ . The molar absorption coefficient at 468 nm was  $1.7_2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ . The maximum permissible limits of foreign ions ( $\text{mg}/50 \text{ cm}^3$ ) were as follows: Ni(30); Co(12); W(VI) (2); Cu, Zn, V(V) (3); Cr(VI) (5). Large amounts of iron interfered, but this interference was removed by addition of the same amount of iron to the reagent blank. Trace amounts of molybdenum in steel was determined by this method with satisfactory results.

(Received Feb. 16, 1980)

### Keywords

Molybdenum  
Non-ionic surfactant  
Spectrophotometry  
Thiocyanate  
Triton X-100