

第4級アンモニウム塩によるモリブデン(VI)-チロン錯体の抽出およびこれを利用したモリブデン(VI)の吸光光度定量

江見浩一・善木道雄

モリブデン(VI)-チロン錯体のゼフィラミン (tetradecyl dimethyl benzyl ammonium chloride) による抽出吸光光度定量法について検討した。弱酸性領域 (pH 4.6~7.6) でこの錯体は、1,2-dichloroethane に抽出され、400 nm に吸収極大を示す。モリブデン(VI)-チロンとの結合比は水溶液層では1:1であるが、有機層中では1:2である。抽出によって、感度は水溶液のそれよりかなりの増加がみとめられ、最適条件での分子吸光係数は23,000、モリブデン(VI)濃度 $0\sim 4.3\times 10^{-5}\text{M}$ の範囲でベールの法則が成立することをみとめた。また、モリブデン(VI)-チロン-ゼフィラミン錯体の組成比は1:2:2であった。

1. 緒言

チロン (Tiron; Disodium 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate) Fig. 1 は、チタン、鉄の比色試薬として、初めて Yoe¹⁾²⁾ らによって用いられ、その後モリブデン³⁾¹⁵⁾、セリウム⁴⁾、ウラン⁵⁾、スカンジウム⁶⁾、タングステン⁷⁾、ニオブ⁸⁾の吸光光度定量法に利用されている。

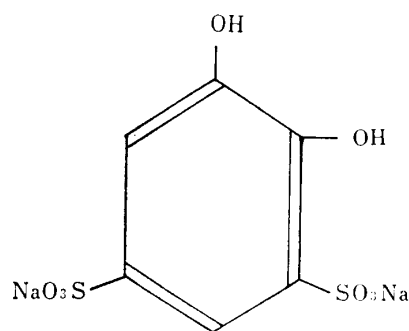


Fig. 1 Tiron

一方、吸光光度定量法における、第4級アンモニウム塩の利用⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾は最近盛んに行なわれ、またその理論的考察¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾も行なわれている。一般に金属-試薬-第4級アンモニウム塩の三元錯体を生成して、有機層中へ抽出されるためには、金属-試薬の陰イオンがかさばっていて、しかも電荷が大きくなり、イオン全体に分散しているものか、もしくは、スルホン基のよ

うな強酸をもった有機試薬（ほとんどがスルホン基一つ）が大部分である。

著者らは、チロンがスルホン基を二つもち、しかも、構造が比較的簡単で安定な錯体を生成することに着目し、モリブデン(VI)-チロン錯体と第4級アンモニウム塩との相互作用について検討した。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

モリブデン(VI)標準溶液：和光純薬製特級モリブデン酸ナトリウムを純水に溶解して、 1×10^{-2} 溶液とした。

チロン溶液：同仁薬化製チロンをそのまま用い、 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 水溶液を調製した。

ゼフィラミン溶液：同仁薬化製ゼフィラミン (tetrahecy dimethyl benzyl ammonium Chloride) を用い、 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ 水溶液を調製した。

以上の試薬は、使用にあたりこれらを適当に希釈して用いた。

1,2-ジクロロエタンおよびその他の試薬は、市販特級品をそのまま用いた。

2.2 装置

吸収スペクトルおよび吸光度の測定は、日立製 124 型自記分光光度計を用い、光路長 1 cm のガラス製セルを用いた。pH の測定は日立一堀場製 M-5 型ガラス電極 pH メーターにより行なった。抽出操作には共せん付き試験管を用い、イワキ式振とう器 V-S 型で行なった。

2.3 定量操作

共せん付き試験管に $1 \times 10^{-4} \text{M}$ モリブデン (VI) 標準溶液 0~5 ml をとり、pH 5.6 の酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えて pH を一定にしたのち、 $1 \times 10^{-3} \text{M}$ チロン溶液 3.2 ml と $1 \times 10^{-2} \text{M}$ ゼフィラミン溶液 4.8 ml、および、2 M 塩化カリウム溶液 0.8 ml を加え、十分混和し錯体を生成させる。次に、1,2-ジクロロエタン 5 ml を加え、振とう器で 10 分間振りまぜ、有機層中に抽出後、 25°C の恒温水槽中に 30 分間放置して二層の分離を完全にする。有機層を取り出し、無水硫酸ナトリウム少量で脱水後、試薬ブランクを対照液として、400 nm の吸光度を測定する。

3. 実験結果および考察

3.1 吸収スペクトル

三元錯体の抽出にあたり、まず水溶液層における、モリブデン(VI)-チロン錯体の吸収スペク

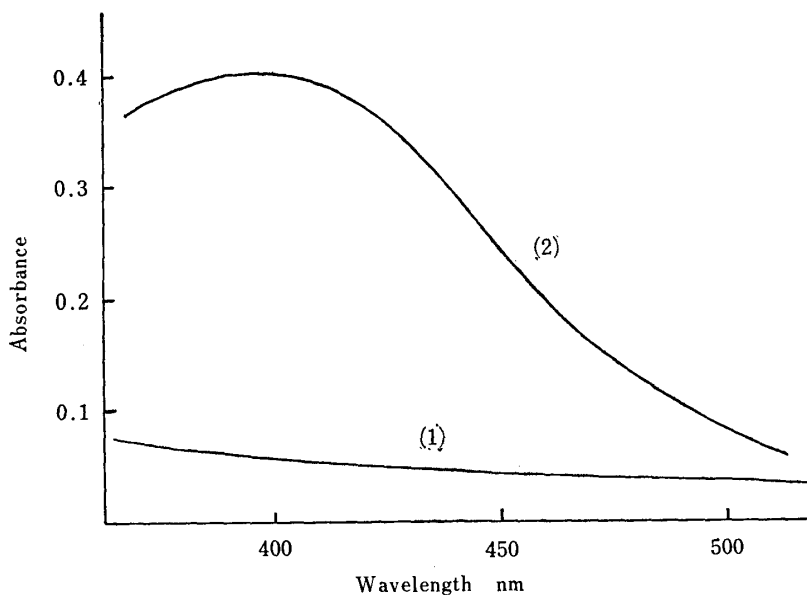


Fig. 2 Absorption spectra of molybdenum (VI) complex

Molybdenum (VI): $1.62 \times 10^{-5} \text{M}$, Tiron: $1.62 \times 10^{-4} \text{M}$, Zephiramine: $2.43 \times 10^{-3} \text{M}$, KCl: 0.1M, pH 5.6 Curve 1: Molybdenum (VI) complex in the absence of zephiramine; Curve 2: Molybdenum (VI) complex in the presence of zephiramine, Reference: Water,

トルを測定した。Fig. 2 に水溶液層および 2・3 の操作法にしたがって得られた有機層中の三元錯体の吸収スペクトルを示す。

水溶液層では最大吸収波長が可視部で認められないのに対し、有機層中のそれは 400 nm にある。すなわち、ゼフィラミンの添加により長波長側にかなりシフトし、吸光度も増大している。これはあとで述べるように、有機層中では、水溶液層におけるよりも高次の錯体が生成するためと推測される。

3.2 pH の影響

操作法に示した水相の pH だけを変化させて抽出を行ない、pH の影響について検討した。Fig. 3 に示すように pH 4.6~7.6 の範囲内で吸光度はほぼ一定で最大となる。

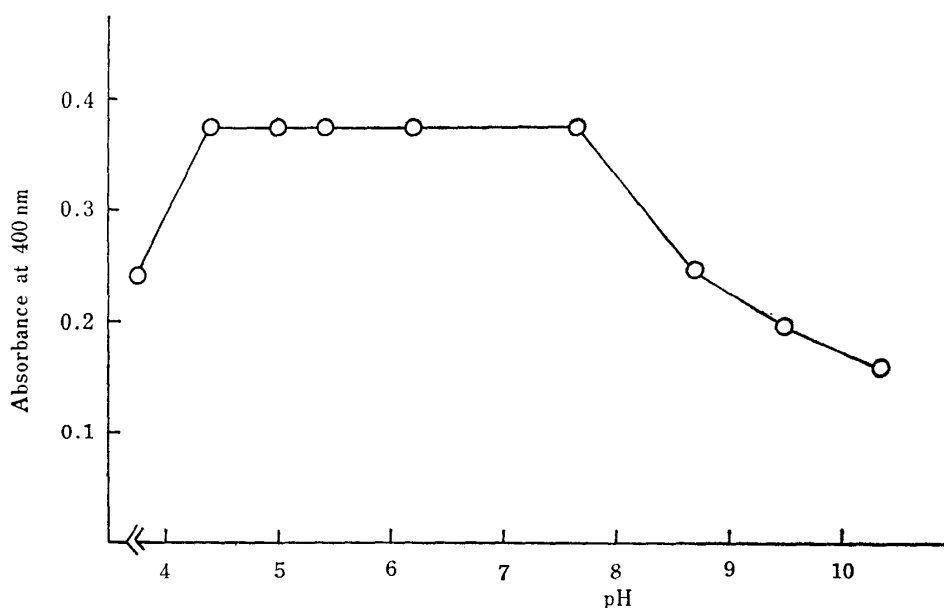


Fig. 3 Influence of pH

Molybdenum (VI): $1.25 \times 10^{-5} \text{M}$, Tiron: $1.25 \times 10^{-4} \text{M}$, Zephiramine: $1.88 \times 10^{-3} \text{M}$, KCl: 0.1M, Reference: reagent blank

3.3 チロン濃度の影響

モリブデン(VI), およびゼフィラミン濃度を一定として、チロン濃度だけを変化させて抽出を行ない、チロン濃度の影響について調べた。

Fig. 4 に示すように、チロン濃度がモリブデン(VI)濃度の4倍以上で吸光度が一定となる。したがって実験では、チロン濃度がモリブデン(VI)濃度の10倍になるよう加えることにした。

3.4 ゼフィラミン濃度の影響

モリブデン(VI), およびチロン濃度を一定として、ゼフィラミン濃度だけを変化させて抽出を行ない、抽出液の吸光度とゼフィラミン濃度との関係を Fig. 5 に示す。

ゼフィラミン濃度がチロン濃度の10倍以上でほぼ一定の吸光度を示すことがわかった。3.7で述べるように、チロンとゼフィラミンの結合は1:1で必要以上の大きな値をとり、また小原¹³⁾

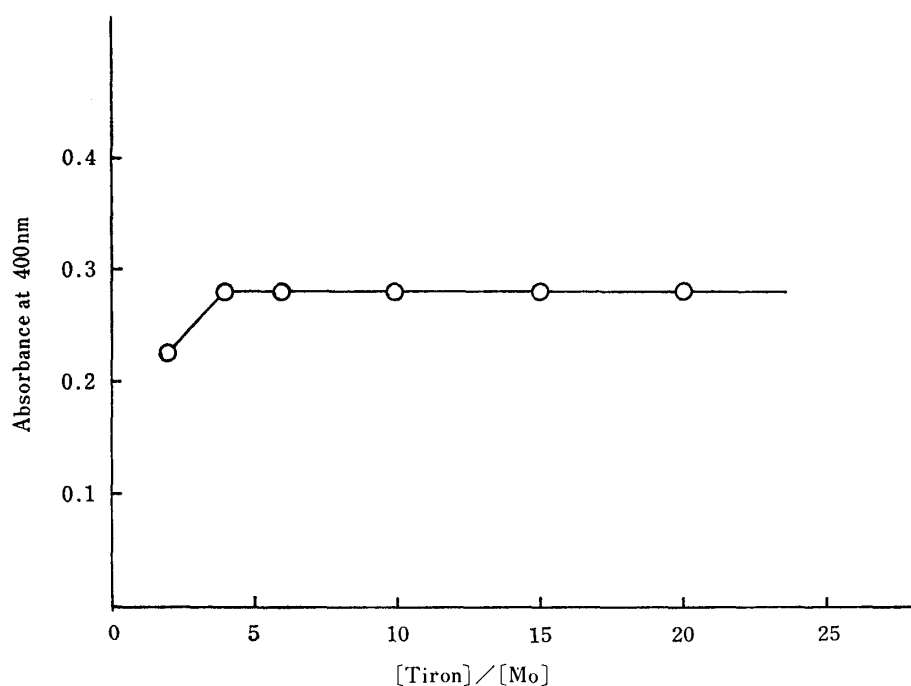


Fig. 4 Effect of Tiron concentration on the absorbance of 1,2-dichloroethane extract
 pH: 5.6, Molybdenum (VI): $1.25 \times 10^{-5} \text{M}$, Zephiramine: $1.88 \times 10^{-3} \text{M}$,
 Reference: reagent blank

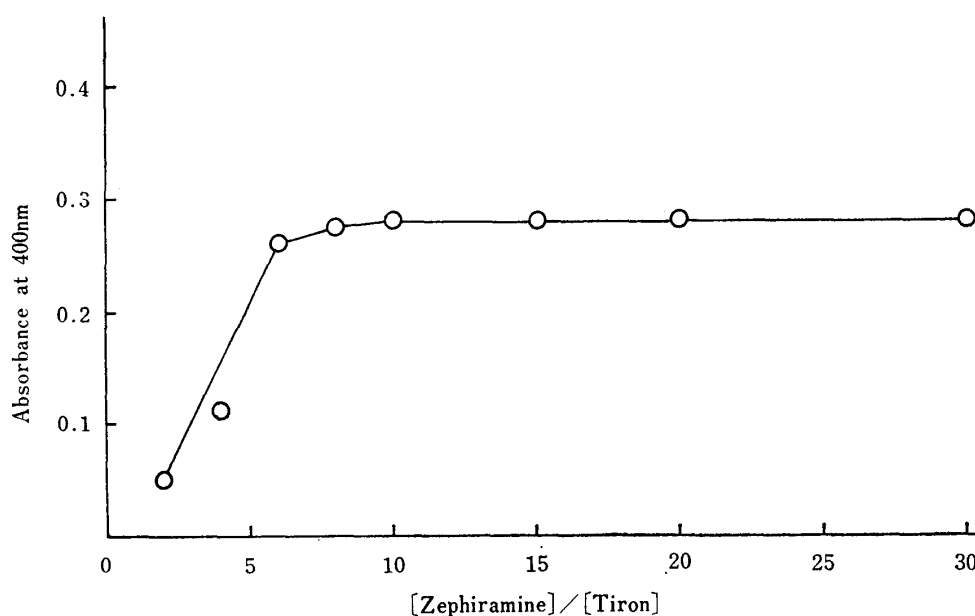


Fig. 5 Effect of Zephiramine concentration on the absorbance of 1,2-dichloroethane extract
 pH: 5.6, Molybdenum (VI): $1.25 \times 10^{-5} \text{M}$, Tiron: $1.25 \times 10^{-4} \text{M}$, Reference:
 reagent blank

らの理論によるミセル形成濃度 (C. M. C) の約 3 倍である。この原因は遊離のチロンがゼフィラミンと結合して、有機層中へ抽出されるためと考えられる。

3.5 振トウ時間および呈色の安定性

モリンデン (VI)-チロン-ゼフィラミン錯体の抽出における振トウ時間の影響について、250

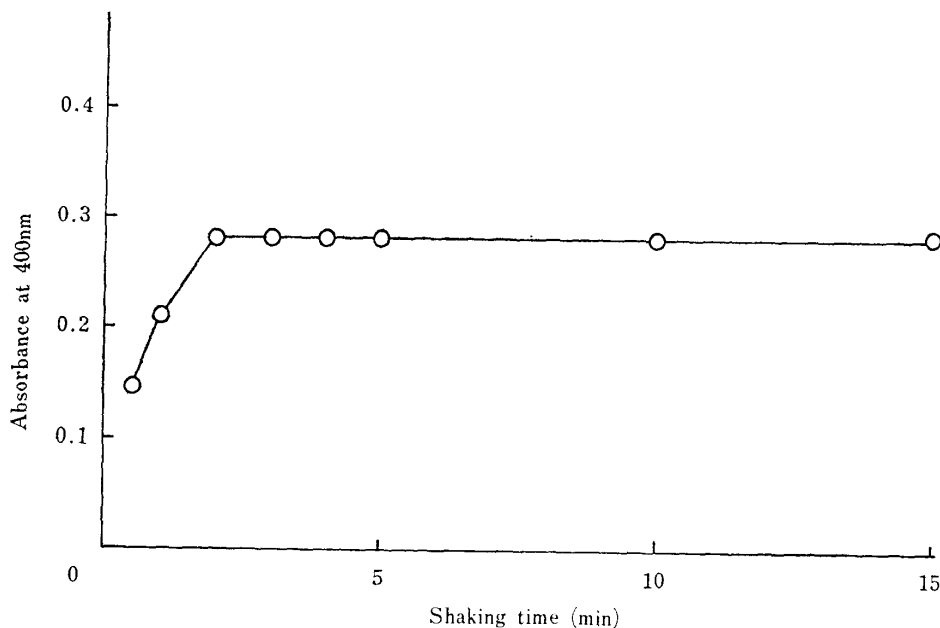


Fig. 6 Effect of shaking time

pH: 5.6, Molybdenum (VI): $1.25 \times 10^{-5} M$, Tiron: $1.25 \times 10^{-4} M$,
Zephiramine: $1.88 \times 10^{-3} M$, Reference: reagent blank

rpm で検討を行なったところ、2分以上振とうすることにより一定の吸光度が得られた (Fig. 6).

また呈色の安定性についても検討を行なったところ、少なくとも24時間は吸光度が一定で安定しており、測定上問題のないことがわかった。

3.6 溶媒の選択

抽出を行なう有機溶媒の選択にあたって、比較的誘電率の大きいものを選んで検討した。1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、イソアミルアルコール、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼン、n-ブタノール、トルエン、キシレンについて調べたところ、1,2-ジクロロエタンが一番吸光度が大きく、二層の分離もよいことがわかった。

3.7 錯体の組成

抽出種の組成を検討する前に、水溶

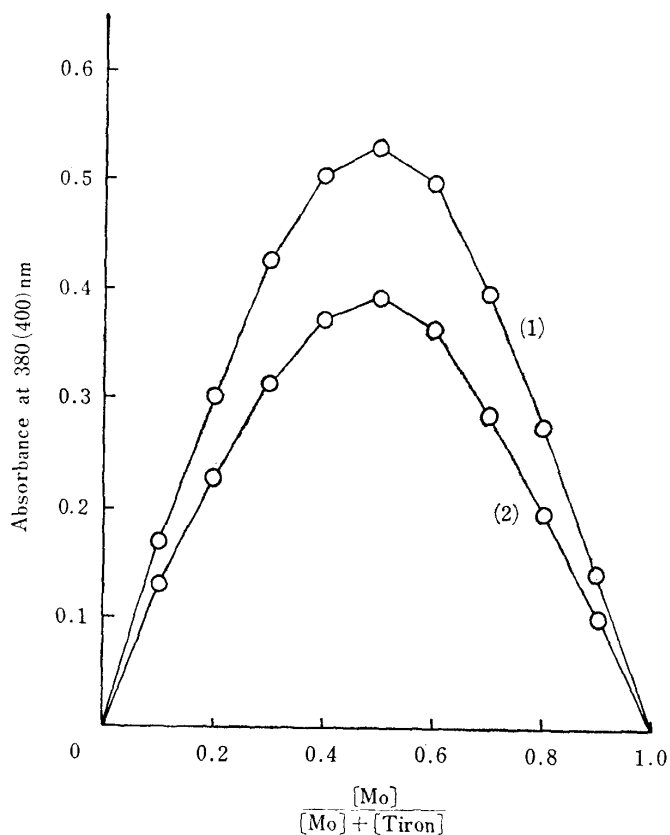


Fig. 7 Composition of molybdenum (VI)-Tiron complex in aqueous solution

[Molybdenum (VI)]+[Tiron] = $7.7 \times 10^{-4} M$,
pH: 4.9, wavelength: (1) 380nm (2) 400nm,

液層におけるモリブデン(VI)-チロン錯体の組成を連続変化法により調べた。Fig. 7 に示すように、モリブデン：チロン=1：1の錯体が生成していることが確認された。これは Busev¹⁵⁾ の値と一致した。

次に、ゼフィラミンにより1,2-ジクロルエタンに抽出された錯体の組成を連続変化法で検討した。Fig. 8 にモリブデン(VI)-チロン、Fig. 9 にモリブデン(VI)-ゼフィラミンの結果を示す。

Fig. 8, Fig. 9 より、モリブデン(VI)：チロン=1：2で、これは明らかに水溶液層より高次の錯体が生成していることが確認される¹⁶⁾。また、モリブデン(VI)-ゼフィラミンの組成比は予想した1：4でなく1：2であった。このことは、チロンの二つのスルホン基のどちら一方が、ゼフィラミンとイオン対を生成し、他のスルホン基は遊離のまま存在していると考えらるよ

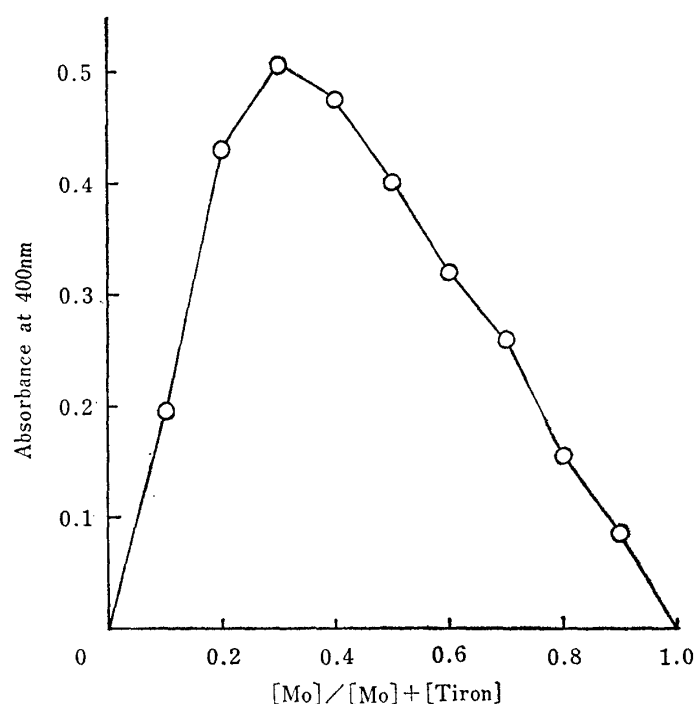
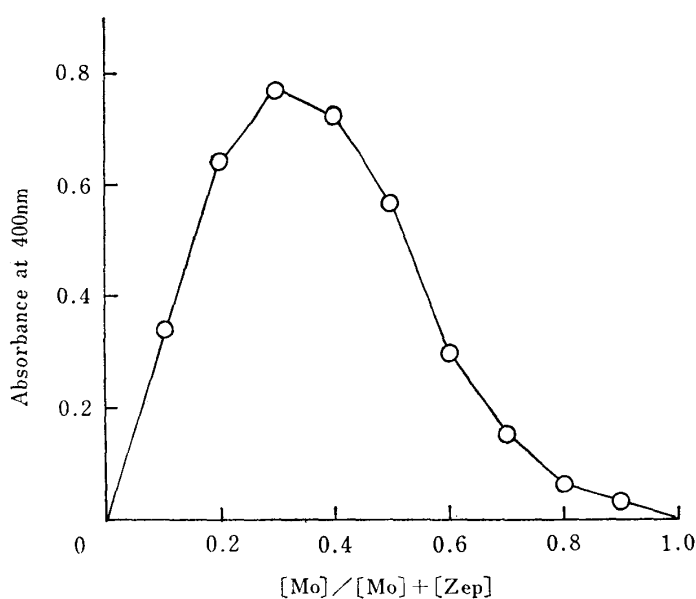


Fig. 8 Continuous variation method applied at pH 5.6

[Molybdenum](VI)-+[Tiron] =
 $9.35 \times 10^{-5} \text{M}$,
 Zephiramine: $1.88 \times 10^3 \text{M}$,
 KCl: 0.1M,
 Reference: reagent blank

Fig. 9 Continuous variation method applied at pH 5.6

[Molybdenum(VI)]+[Zephiramine]=
 $3.75 \times 10^{-3} \text{M}$,
 Tiron: $3.75 \times 10^{-2} \text{M}$,
 KCl: 0.1M,
 Reference: reagent blank



り、スルホン基の電荷が高次錯体形成のため錯体全体に移動し、あたかも一価の大きな陰イオンとして作用し、ゼフィラミンとイオン対を生成し、有機層中へ抽出されたと推測する。

3.8 検量線

2.3の操作法にしたがって、検量線を作成した。結果を Fig. 10 に示す。モリブデン(VI)濃度が $0 \sim 4.3 \times 10^{-5} \text{M}$ の範囲でベールの法則にしたがって、直線関係が得られた。分子吸光係数は 23,000 であった。

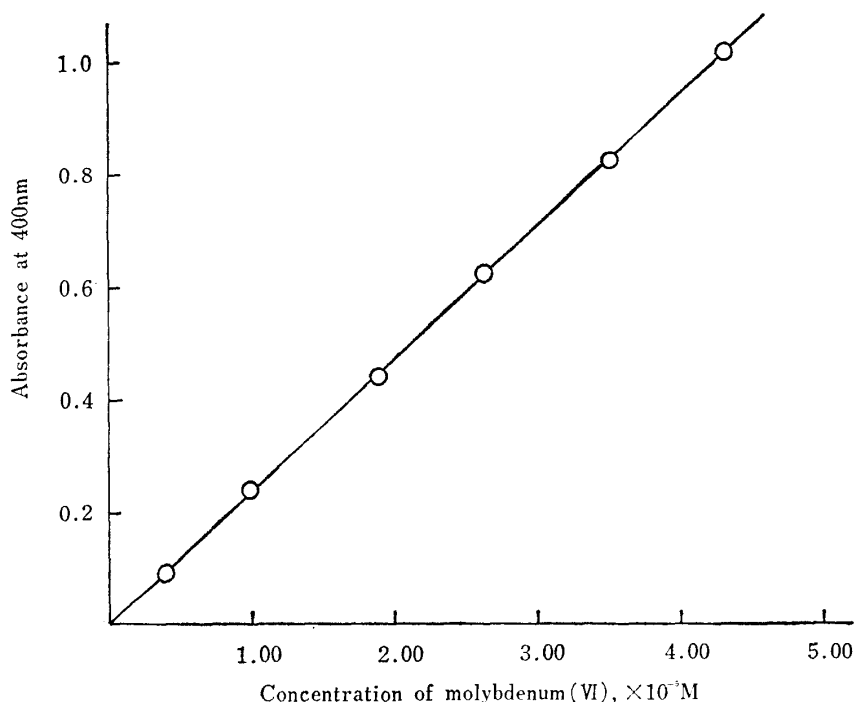


Fig. 10 Calibration curve

pH: 5.6, Tiron: $1.25 \times 10^{-4} \text{M}$, Zephiramine: $1.88 \times 10^{-3} \text{M}$, Reference: reagent blank

3.9 妨害イオン

チロンと呈色する金属はほとんど妨害する。すなわち、鉄、チタン、セリウム、スカンジウム、ニオブは少量存在しても大きな誤差を与え、鉛、ランタンモリブデン(VI)にたいし10倍程度存在すると妨害する。一方、アルカリ金属、アルカリ土類金属、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、チオシアンイオン、過塩素酸イオンなどは、10倍存在しても妨害しないことがわかった。

4. 結 言

モリブデン(VI)は、ゼフィラミンの存在下でチロンと錯体を生成し、1,2-ジクロロエタンに抽出される。この錯体は400nmに極大吸収波長を示し、呈色はきわめて安定で、 $0 \sim 4.3 \times 10^{-5} \text{M}$ の範囲でモリブデン(VI)を定量することが出来る。分子吸光係数は23,000であった。また、モリブデン(VI):チロン:ゼフィラミンの組成比は1:2:2であった。

終りに実験に際し、井口継夫氏の御協力を得た。ここに記して感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) J. H. Yoe, A. L. Jones: *Ind. Eng. Chem, Anal. Ed.*, **16**, 111 (1944)
- 2) J. H. Yoe, A. R. Armstrong: *ibid.*, **19**, 100 (1947)
- 3) J. H. Yoe, F. Will: *Anal. Chim. Acta.*, **6**, 450 (1952)
- 4) B. Sarma: *ibid.*, **15B**, 696 (1956); *C. A.*, **51**, 17572 (1957)
- 5) B. Sarma, et al: *ibid.*, **16B**, 80 (1957); *C. A.*, **51**, 11168 (1957)
- 6) H. Hamaguchi, et al: *Talanta.*, **9**, 563 (1962)
- 7) 清水恒雄, 加藤公子, 大山佐久子, 細原匡一: *分析化学* **15**, 120 (1966)
- 8) H. Flaschka, E. Lassner: *Mikrochim. Acta.*, **778** (1956)
- 9) V. Svoboda, V. Chromy: *Talanta.*, **12**, 431 (1965)
- 10) 武内次夫, 四条好雄: *分析化学*, **15**, 473 (1966)
- 11) 石橋信彦, 小原人司: *同上* **15**, 1137 (1966)
- 12) B. W. Bailey, T. S. West, et al: *Talanta.*, **15**, 1359 (1968)
- 13) 小原人司, 石橋信彦: *分析化学*, **19**, 467 (1970)
- 14) 上野景平: *同上* **20**, 736 (1971)
- 15) A. I. Busev: *Zh. Anal. Khim.*, **19(5)**, 569 (1964)
- 16) 船田俊祐, 松尾 力: *分析化学第20年会講演要旨集* 1971年10月(東京)

Summary

Spectrophotometric determination of molybdenum (VI) by extracting
of molybdenum (VI)-Tiron complex with quaternary
ammonium chloride.

Koichi EMI. Micho ZENKI

The extraction of molybdenum (VI)-Tiron complex with quaternary ammonium chloride has been investigated for the determination of molybdenum (VI). The complex extracted into 1,2-dichloroethane has an absorption maximum at 400 nm, with a constant absorption in the pH range from 4.6 to 7.6. The molar ratio of molybdenum (VI) to Tiron in the complex is estimated to be 1 to 1 for aqueous phase, and 1 to 2 for organic phase. By extracting into organic phase with tetradecyldimethyl ammonium chloride (Zep), the complex, $\text{Mo} \{(\text{Tiron})_2 (\text{Zep})_2\}$, whose molar absorptivity is 23,000 at 400nm is formed. Beer's Law is obeyed within the limits of $0 \sim 4.3 \times 10^{-3} \text{M}$.