報 文

塩化トリオクチルメチルアンモニウムを保持したシリカゲルを捕集剤とする水中のモリブデン(VI)の定量

佐藤 公俊^{®*}, 鈴木 基之^{*}, Kusdiana HILMAN^{*}, 後 藤 尚^{*}

Determination of molybdenum(VI) in aqueous solution using trioctylmethylammonium chloride loaded silica gel

Kimitoshi SATO, Motoyuki SUZUKI, Kusdiana HILMAN and Takashi GOTO

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Nihon University,
1, Nakagawara, Tokusada, Tamura, Koriyama-shi, Fukushima 963

(Received 23 August 1995, Accepted 9 November 1995)

Separation and preconcentration of trace molybdenum(VI) from aqueous solution for graphite furnace atomic absorption spectrometric determination (GF-AAS) was studied using silica gel loaded with trioctylmethylammonium chloride (Capriquat). A sample solution of 100~500 ml containing Mo(VI) was mixed with 100 mg of Capriquat loaded silica gel under stirring for 10 min using an ultrasonic bath. The solution was then passed through a membrane filter (pore size 0.45 μm). The Mo(VI) collected on the Capriquat loaded silica gel together with the membrane filter is eluted with 10 ml of 0.03 M perchloric acid and then determined by GF-AAS. In this method, over 99% of the Mo(VI) was adsorbed at about pH 4.0. The calibration curve was linear from 0.05 to 3.0 μg of Mo(VI). The proposed method has been applied to the determination of Mo(VI) in tap water and river water.

Keywords : molybdenum(VI); Capriquat loaded silica gel; graphite furnace AAS; river water.

1 緒 言

天然水中のモリブデンの濃度は極めて低いので、定量するときには、モリブデンを濃縮する必要がある。水中の微量モリブデンの定量方法には、濃縮分離として、共沈剤を用いてモリブデンを共沈分離して蛍光 X 線分析法で定量する方法¹⁾や、活性炭で吸着分離して原子吸光法で定量する方法²⁾、8-キノリノールを用いて抽出して黒鉛炉原子吸光法³⁾や誘導結合プラズマ発光分析法⁴⁾で

定量する方法などが報告されている。

モリブデン(VI)のイオン会合系溶媒抽出で高分子量アミンを抽出剤とする方法が報告されている。この方法で抽出するには、モリブデン(VI)を錯陰イオンとする必要から塩酸溶液⁵⁾、硫酸溶液⁶⁾、シュウ酸溶液⁷⁾、マロン酸溶液⁸⁾からの抽出やチオシアン酸錯体⁹⁾としての抽出法が報告されている。一方、塩化トリオクチルメチルアンモニウム(カプリコート)をシリカゲルに保持させ捕集剤とし、海水中的のカドミウム(II)を塩酸溶液から捕集して定量した報告¹⁰⁾がある。著者らもカプリコートを保持させたシリカゲルを用いて試料溶液の pH の差

* 日本大学工学部工業化学科: 963 福島県郡山市田村町徳定字中河原 1

でクロム(VI)とクロム(III)の分別定量¹¹⁾する方法を報告した。

今回は、水中のモリブデン(VI)の濃縮分離に、カブリコートを持続させたシリカゲルを用いてモリブデン(VI)の捕集を試みた結果、モリブデン(VI)を含む溶液のpHを4付近に調整することで捕集することができた。分離には0.03 M 過塩素酸溶液を用いることで分離できた。この分離液中のモリブデン(VI)を黒鉛炉原子吸光法で定量した。本法を水道水、河川水中のモリブデン(VI)の定量に適用して、簡便、迅速に高感度に定量することができたので、その結果を報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

モリブデン(VI)標準溶液: 1000 ppm 原子吸光分析用モリブデン標準溶液(和光純薬製)を用い、使用時に適宜純水で希釈して用いた。

塩化トリオクチルメチルアンモニウム(カブリコート)溶液: 同仁化学製のドータイトカブリコートを用いて、キシレンに溶解して10%カブリコートキシレン溶液として用いた。

シリカゲル: 和光純薬製ワコーゲルB-0を用いた。シリカゲル中の不純物を6 M 塩酸溶液で処理した後、水洗し乾燥して用いた。

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液(pH 4): 酢酸ナトリウム18.5 gと酢酸71.5 mlを純水に溶解し、全容を500 mlとした。

過塩素酸: ナカライトスク製精密分析用を希釈して用いた。

その他の試薬: 市販特級品をそのまま用いた。

2・2 装 置

モリブデン(VI)の定量には、日立製Z-7000型黒鉛炉原子吸光度計を用いた。なお、最適な測定条件を検討してTable 1に示す条件で測定した。pHの測定は、堀場製F-12型を用いた。超音波槽は、本田電子製W-230型超音波洗浄機を用いた。捕集剤の分離には、東洋濾紙製のメンブランフィルター(MF)、硝酸セルロース製、孔径0.45 μm 、直径25 mmを用いた。

2・3 塩化トリオクチルメチルアンモニウム/シリカゲル捕集剤の調製

共栓付き三角フラスコ(100 ml)に10 gのシリカゲルを採り、カブリコート溶液25 mlを加え、2時間超音波槽中で振動を与えた後、シャーレに移しキシレンを揮

Table 1 Operating conditions for atomization of molybdenum(VI)

Wavelength	313.3 nm
Lamp current	15 mA
Slit	1.3 nm
Cuvette	pyrolytic tube
Argon gas flow rate	200 ml/min
Sample volume	20 μl
Heating program	
Drying	80~120°C/50 s
Ashing	1200°C/50 s
Atomizing	2900°C/10 s
Cleaning	3000°C/ 3 s

発させ、更に赤外線乾燥器を用いて90°C付近で乾燥させる。乾燥後、ポリ容器に保存して用いた(これを捕集剤と略す)。

2・4 定量操作

所定量のモリブデン(VI)を含む試料溶液をビーカーに採り、希塩酸を加えてpHを3~4付近にし、pH 4の緩衝溶液5 mlを加え、溶液のpHを4付近に調整する。純水で全量を100 mlにする。これに捕集剤100 mgを加え、超音波槽中で10分間振動を与えた後、捕集剤をMFで濾過した後、少量の純水で洗う。濾液中に残留するモリブデン(VI)を定量して捕集率を求めた。

モリブデン(VI)の分離は、MFと捕集剤をビーカー(20 ml)に移し、90°Cで乾燥した後、0.03 M 過塩素酸溶液10 mlを加え、5分間かき混ぜてモリブデン(VI)を分離する。これを桐山濾紙で濾過し、濾液中のモリブデン(VI)をTable 1の測定条件で定量する。

3 結果と考察

3・1 捕集に及ぼすpHの影響

モリブデン(VI)20 μg を含む溶液100 mlを採り、希塩酸、希水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 1~7の範囲で変化させて捕集に及ぼすpHの影響を検討した。その結果をFig. 1に示す。

pH 3~4.5の範囲で99%の捕集率が得られた。このことから捕集時のpHを4付近に設定した。pH 4付近の調整でモリブデン(VI)を捕集することができることは、モリブデン(VI)の溶存化学種はpHで異なり、酸性溶液では $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ 、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ などとして存在し、pH 4付近では $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ で存在している¹²⁾。このことから、pH 4付近ではモリブデン(VI)は $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ の多価陰イオンとして存在する

Fig. 1 Effect of pH on the collection of molybdenum(VI)

Mo(VI): 20 μ g; Adsorbent: 100 mg

Fig. 2 Effect of stirring time on the collection of molybdenum(VI)

Mo(VI): 20 μ g; Adsorbent: 100 mg

ことから, この化学種でカプリコートと反応すると考えられる。

3・2 捕集に及ぼす振動時間の影響

モリブデン(VI) 20 μ g を含む溶液 100 ml に, 捕集剤 100 mg を加え, 捕集するときのかき混ぜには超音波槽を用い, 振動時間を 3~30 分の間で検討した。その結果を Fig. 2 に示す。5 分間以上の振動を与えることで一定の捕集率が得られた。捕集する振動時間は 10 分間とした。

3・3 溶離液の検討

モリブデン(VI) を捕集した捕集剤からモリブデン(VI) を溶離させる溶離液に, 塩酸, 硝酸, 硫酸及び過塩素酸を検討した。過塩素酸以外の酸は, 溶離率が 20% 以下であった。過塩素酸ではほぼ溶離されたので, 溶離の条件を調べた。

モリブデン(VI) 1 μ g を用いて, 捕集操作で捕集して溶離液に過塩素酸を用いて, その濃度を 0.012~0.12 M の間で溶離して, Table 1 の測定条件で測定した。その結果を Fig. 3 に示す。

0.03~0.09 M の濃度で一定の吸光度が得られたので, 0.03 M 過塩素酸を用いることにした。溶離に要する時間を 3~30 分間で調べた結果, いずれも一定の吸光度

Fig. 3 Effect of perchloric acid concentration on the elution of molybdenum(VI)

Mo(VI): 1.0 μ g; Adsorbent: 100 mg; Perchloric acid volume: 10 ml

が得られたので, 溶離時間は 5 分間とした。

3・4 検量線

以上の検討結果からモリブデン(VI) の検量線を 2・4

Fig. 4 Effect of sample volume on the collection of molybdenum(VI)

Mo(VI): 1.0 μg , Adsorbent: 100 mg

の定量操作に従って作成した。その結果、モリブデン(VI)は0.05~3.0 μg まで直線性を示した。検出限界は(3 σ) 0.028 $\mu\text{g/l}$ であった。又、1 μg のときの相対標準偏差は2.6%であった。

3.5 試料液量の影響

天然水中のモリブデン(VI)は極めて微量であるので、定量時には試料を濃縮する必要がある。モリブデン(VI)の捕集に及ぼす試料液量の影響を検討した。試料溶液100~1000 mlを採り、それぞれに1 μg のモリブデン(VI)を加えて2.4の定量操作に従い捕集定量した。その結果をFig. 4に示す。500 ml以下の試料溶液で一定の吸光度が得られ、それを超えると低下した。500 mlの試料溶液を用いたときの濃縮倍率は50倍である。

3.6 共存イオンの影響

共存イオンの検討として、モリブデン(VI)1 μg を含む溶液100 mlに11種の陽イオンを個別にそれぞれ100倍量を共存させ、2.4の定量操作に従って、その影響を検討した。結果をTable 2に示す。著しく妨害したのは、Cr(VI)、V(V)、Fe(II)、Cr(III)であった。他の金属イオンはわずかに妨害を与える。

4 水試料への応用

本法を用いて、水道水、河川水中のモリブデン(VI)

Table 2 Effect of foreign ions on determination of molybdenum(VI)

Foreign ion	Added / μg	Mo(VI) found / μg	Relative error, %
None	—	1.0 ₀	—
Na(I)	100	1.0 ₀	0.0
Al(III)	100	1.0 ₂	+2.0
Mg(II)	100	0.9 ₉	-0.5
Ca(II)	100	0.9 ₉	-0.5
Cu(II)	100	0.9 ₈	-2.0
V(V)	100	0.9 ₁	-8.8
Ni(II)	100	0.9 ₉	-0.9
Fe(III)	100	1.0 ₁	+1.0
Fe(II)	100	0.9 ₀	-9.5
Cr(VI)	100	1.1 ₂	+12.0
Cr(III)	100	1.0 ₈	+8.0

Sample volume: 100 ml

Table 3 Analytical result for molybdenum(VI) in tap water and river water

Sample	Mo(VI) added / μg	Mo(VI) found / μg	Mo(VI) in sample, ppb	Recovery, %
Tap water ¹⁾	0.0	0.03 ₅	0.18	—
	0.1	0.13 ₅	0.18	100
River water ²⁾	0.0	0.06 ₈	0.34	—
	0.1	0.17 ₇	0.38	109
River water ³⁾	0.0	0.18 ₄	0.92	—
	0.05	0.23 ₈	0.94	108
River water ⁴⁾	0.0	0.35 ₃	1.76	—
	0.1	0.44 ₇	1.74	94
	0.3	0.68 ₁	1.90	109

Sample solution: 200 ml($n = 6$), 1) Koriyama-shi, 2) Abukuma river, 3) Ouse river, 4) Sasahara river

の定量を試みた。採水した試料水は、MF(孔径0.45 μm)を用いて不溶解物を濾過したものを検水とし、試料200 mlを採り、本法で6回繰り返し測定した。同様にして試料溶液にモリブデン(VI)を加えて、その回収率を求めた。これらの結果をTable 3に示す。ppbレベルのモリブデン(VI)を簡便に定量することができた。

シリカゲルにカブリコートを持続させた捕集剤を用いて、水道水及び河川水中のモリブデン(VI)の捕集を検討した。その結果、試料溶液をpH 4付近に調整して捕集する。次に0.03 M 過塩素酸溶液で溶離することで微

量のモリブデン(VI)を簡便, 迅速な操作で定量することができた。

文 献

- 1) 渡辺 勇, 柴田則夫, 小瀬 豊, 高橋三祝: 日本化学会誌, **1986**, 1079.
- 2) 木村 優, 後藤千晴, 谷 桃子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 529 (1989).
- 3) S. Gohoda, H. Yamazaki, T. Shigemitsu: *Anal. Sci.*, **2**, 37 (1986).
- 4) 鈴木康弘, 白崎俊浩, 中口 譲, 小池祐一, 平木敬三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 1127 (1994).
- 5) 中川元吉: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **12**, 787 (1963).
- 6) S. Komiya, M. Tokutomi, Y. Matsuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 407 (1967).
- 7) 矢ヶ崎憲児, 南 晋一: 日本化学会誌, **1983**, 1045.
- 8) R. R. Rao, S. M. Kuopkar: *Analyst* (London), **108**, 346 (1983).
- 9) Y. Shijo, K. Ide, K. Sakai: *Bunseki Kagaku*, **32**, E353 (1983).
- 10) 澤田 清, 大掛 賢, 小林倫子, 鈴木俊雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 741 (1993).
- 11) K. Hilman, 後藤 尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 921 (1995).
- 12) E. Pungor, A. Halasz: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1187 (1990).

要 旨

水中の微量モリブデン(VI)の分離濃縮に塩化トリオクチルメチルアンモニウム(カプリコート)をシリカゲルに保持させて捕集剤を調製した。この捕集剤を用いモリブデン(VI)の捕集と溶離条件を調べ、黒鉛炉原子吸度分析で定量方法を検討した。モリブデン(VI)を含む溶液のpHを4付近に調整して、捕集剤100 mgを加え10分間超音波槽で振動させることで99%の捕集率が得られた。捕集したモリブデン(VI)の溶離は0.03 M 過塩素酸溶液10 mlで溶離できた。検量線はモリブデン(VI) 0.05~3.0 μg まで良好な直線性を示した。モリブデン(VI) 1 μg ($n=7$)の繰り返し精度は2.6%であった。本法による濃縮倍率は50倍であった。共存イオンの妨害はバナジウム(V), クロム(VI), 鉄(II)は正の妨害をした。本法を水道水, 河川水中のモリブデン(VI)の定量に適用して満足できる結果が得られた。