

## 亜鉛-ジチオールを用いる吸光光度法による岩石中微量モリブデンの定量

寺 島 滋\*

TERASHIMA, S. (1980) Spectrophotometric determination of molybdenum in rocks by using zinc-dithiol. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 31(4), p. 169-174.

**Abstract:** A simple and rapid method for the determination of molybdenum in rocks with dithiol is described. The interference of iron was cancelled by adding appropriate amounts of iron solution to the samples or/and the standards.

Procedures of the determination in this study are as follows:

(1) Determination of more than 5 ppm of molybdenum. Weigh out the powdered 0.2 g of sample into a 100 ml Teflon beaker, add 1 ml of iron chloride solution (Fe, 20 mg/ml), 2 ml of  $\text{HClO}_4$ , 3 ml of  $\text{HNO}_3$  and 10 ml of HF and mix. Evaporate the mixture on a hot plate at about 200°C. Add 12 ml of HCl (1 + 1) and heat gently to dissolve the salts. Transfer the solution into a 100 ml of separatory funnel, and add 15 ml of water. Add 2 ml of reducing solution (a solution containing 20% of ascorbic acid and 10% citric acid) and 5 ml of 8% of thiourea solution, then mix and allow to stand for 5 min. Add 2 ml of 1% zinc-dithiol solution and mix. After standing for 5 min, add 5 ml of isoamyl acetate, shake vigorously for 4 min. Measure the absorbance of the organic layer at 680 nm against pure isoamyl acetate. Make a series of standards by taking 0-10  $\mu\text{g}$  of molybdenum in Teflon beakers. Add 1.5 ml of iron chloride solution to each beaker and proceed as described above.

(2) Determination of less than 5 ppm molybdenum. Weigh out the powdered 0.5 g of sample, and adjust the iron contents to 20 mg or 50 mg by adding appropriate amounts of iron chloride solution, then continue the procedures described above from the sample decomposition. Make two series of standards with different iron contents by taking 0-2.5  $\mu\text{g}$  of molybdenum. To one series of standards, add 1 ml of iron chloride solution, and to the other one 2.5 ml, then proceed as described above.

The limit of detection is 0.1 ppm in rock samples. The relative standard deviations for molybdenum of 0.3 and 10  $\mu\text{g}$  are 9 and 3% respectively. The method has been applied to USGS and GSJ geochemical standard rocks.

## 1. 緒 言

岩石中の微量モリブデンの定量には吸光光度法, 発光分光分析法, 原子吸光法 (BUTLER and MATHEWS, 1966; KIM *et al.*, 1974), 放射化分析法 (STEINNES, 1971), 質量分析法 (LILLIE and GREENLAND, 1976) などが用いられている。これらの方法のうち吸光光度法は感度が高く, 精度も良好であるため日常分析法として最も適しているとされている。

吸光光度法による微量モリブデンの定量にはチオシアン酸塩を用いる方法 (LILLIE and GREENLAND, 1974) も行われているが, 感度や呈色の安定性の面でジチオールを呈色試薬とする方法がよりすぐれている。

KAWABUCHI and KURODA (1970) は試料を酸分解し, イオン交換法により共存元素との分離を行った後にモリブデン及びタングステンのジチオール錯体を酢酸ブチル

で抽出し, 両元素の同時定量を行った。この方法は同一分解溶液からモリブデンとタングステンの両元素が定量できる利点を有するが, 試料の前処理が煩雑であり, またタングステン含有量の多い試料について微量のモリブデンを精度良く定量することは困難である。QUIN and BROOKS (1975) は試料を硫酸水素カリウムで融解した後希塩酸に溶解し, アスコルビン酸, クエン酸, ヨウ化カリウム, チオグリコール酸を加えて共存元素をマスキングし, モリブデン-ジチオール錯体を酢酸イソアミルで抽出して定量した。この方法は KAWABUCHI and KURODA (1970) の方法に比べて所要時間は短いが多量の試料を処理することが困難であり, 0.5 ppm 以下のモリブデンは定量不可能である。

本研究では, 簡単な操作で0.1 ppm までのモリブデンを定量するため QUIN and BROOKS (1975) の方法をもとに試料の分解方法ほかの前処理及び共存成分のマスキング方法などを改良し, 分析法を確立した。本法によれば

\*技 術 部

0.1 ppm 以上のモリブデンの定量が可能であり、各種地球化学的標準岩石試料の分析を行って良好な結果を得た。

## 2. 試薬及び装置

### 2.1 試薬

標準モリブデン溶液 (0.1 mg/ml): モリブデン酸アンモニウム (4 水塩) 0.185 g を水に溶解して 1,000 ml とした。

亜鉛-ジチオール溶液 (1%, 毎日調製): 水酸化ナトリウム 1 g を約 10 ml の水に溶解した後エチルアルコール約 25 ml, チオグリコール酸 0.5 ml を加えて混合し、これに亜鉛-ジチオール (東京化成工業製) 0.5 g を加えて溶解した後水で 50 ml とし、冷蔵庫中に保存した。

鉄溶液 (20 mg/ml): 純鉄 (99.5%) 2 g を濃硝酸に加熱溶解した後水及びアンモニア水を加えて水酸化鉄を沈殿させ、汙別後塩酸 (1+1) 100 ml に溶解した。

アスコルビン酸-クエン酸溶液 (20-10%, 毎日調製): アスコルビン酸 20 g とクエン酸 10 g を水に溶解して 100 ml とした。

チオ尿素溶液 (8%): チオ尿素 40 g を水に溶解して 500 ml にした。

試薬類はいずれも特級品を、水はイオン交換水を使用した。

### 2.2 装置

分光光度計は平間式 6 B 型、セルは 10 mm 及び 50 mm (セミマイクロサンプル用)、振とう器はイワキ式 (10 個掛) を使用した。

## 3. 実験

### 3.1 試料の分解方法

岩石中のモリブデンの定量のための試料の分解法としては、水酸化ナトリウム (STEINNES, 1971) や硫酸水素カリウム (QUIN and BROOKS, 1975) を用いる融解法と、硫酸、硝酸、ふっ化水素酸 (KAWABUCHI and KURODA, 1970) あるいは過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸 (LILLIE and GREENLAND, 1974) などによる強酸分解法とがある。これらのうち融解法は多量の試料処理がむずかしく、また溶媒抽出に先だってけい酸などの不溶解物質を除去する操作を必要とする。強酸分解法のうち硫酸を用いる方法は蒸発乾固が遅く、生成する硫酸塩が溶解しにくいなどの欠点を有するため、本研究では硫酸を使わない過塩素酸、硝酸、ふっ化水素酸による強酸分解法を採用した。ほとんどの岩石試料はこの強酸分解法により完全に分解したが、超塩基性岩では残さとして少量の黒色物質が認

められた。そこでこの残さを汙別し、アルミナルツボを用いて少量の過酸化ナトリウムで融解し、水で溶解した後抽出し、モリブデンを定量した結果、残さ中のモリブデン含量は検出限界以下 (0.1 ppm) であったため試料の分解後、黒色残さが認められても残さ処理は行わないことにした。

### 3.2 モリブデンの抽出条件

モリブデン-ジチオール錯体の抽出において、酢酸イソアミル (QUIN and BROOKS, 1975) は酢酸ブチル (河淵, 1965), 四塩化炭素 (田中ほか, 1970) などに比べて抽出時間が短い利点を有するためこの溶媒を選定した。

抽出時の水溶液の塩酸濃度は 1-8 M で抽出可能であったが、塩酸濃度が高い場合タングステンとのマスクング効果が悪くなること及びアスコルビン酸による鉄(III)の還元が不十分になるため、本研究では約 2 M となるようにした。また、抽出時における水溶液の量を 20-50 ml に変化させて検討したが、抽出率はほとんど変化しなかった。その他各種試薬の添加量、静置時間などについてはいくつかの予備実験と岩石試料中の各元素の存在量を考慮して抽出条件を定めた。

### 3.3 共存成分の影響

共存成分の影響としては、鉄(III)、タングステン(VI)、銅(II)、その他の元素の妨害が知られている。これらの妨害を除去するためあらかじめ共存成分との分離を行う方法 (河淵, 1965; KAWABUCHI and KURODA, 1970) も行われているが、分析所要時間が長くなるため本研究ではマスクング試薬を添加して抑制する方法について検討した。

QUIN and BROOKS (1975) は、アスコルビン酸、クエン酸、ヨウ化カリウム、チオグリコール酸を添加することによりすべての妨害元素の影響は除去できると報告した。しかし、QUIN and BROOKS (1975) の方法に比べて 5 倍の試料を本研究による方法で処理した溶液にヨウ化カリウムを添加すると玄武岩質岩石では黒色のヨウ素と思われる物質が遊離し、一部が有機相に抽出されて正の誤差を与えた。そこで本研究では、アスコルビン酸、クエン酸 (又は酒石酸)、チオ尿素を用いる方法 (田中ほか, 1970; 山根ほか, 1970) を採用することにした。

本研究の方法で通常の岩石試料について分析を行う場合の問題点は多量の鉄(III)の共存であった。鉄(III)はアスコルビン酸によって還元され鉄(II)になるとジチオール錯体を生成しないので抽出されない。しかし、操作中にその一部が空気酸化を受けて鉄(III)になり抽出されるが 680 nm における吸収は無視できる程度であるとする報告 (QUIN and BROOKS, 1975) と正の誤差を与えるとの

第1表 モリブデンの定量における鉄の影響  
Effect of iron on the determination of molybdenum.

Mo, $\mu\text{g}$	Fe, mg	Absorbance at 680 nm*
0	0	0.002
0	10	0.007
0	30	0.017
0	50	0.030
0	100	0.062
2	0	0.406
2	10	0.428
2	30	0.467
2	50	0.490

\*50 mm cells used.

報告(山根ほか, 1970)がある。本研究で50mmのセルを使用して検討した結果では、鉄(III)を還元するに十分なアスコルビン酸を添加してもその影響を完全に除去することはできず、第1表に示す吸収が認められた。また、鉄(III)はモリブデン-ジチオール錯体の吸光度をわずかに増加させる効果をも示した(第1表)。

鉄(III)の影響を除去するため、鉄をマスクングする方法、抽出後の有機相を洗じようする方法などについて検討したが良好な結果は得られなかった。そこで、本研究では試料と検量線に一定量の鉄を添加し、両者の鉄含有量をほぼ一致させて分析することにした。通常のけい酸塩岩石中には、1-10%の鉄が含有されており、試料0.2gを採取すると2-20mgの鉄が含まれることになる。一方、第1表によれば鉄10mgはモリブデン0.05 $\mu\text{g}$ 程度の吸光度を示すにすぎない。従って1 $\mu\text{g}$ 以上のモリブデンの定量における鉄10mgによる誤差は5%程度に見積ることができる。このためモリブデン含有量の多い試料(5ppm以上)の場合には試料に20mgの鉄を添加して試料中に最初から含まれる鉄を合わせると22-40mg

程度の鉄が含まれるようにし、検量線には30mgの鉄が含まれる条件で分析することにした(3.4.1に詳述)。そして、モリブデン含有量の少ない試料(5ppm未満)については、試料の鉄含有量に応じて一定量の鉄を添加して、20mg又は50mgの鉄が含まれるようにし、検量線にも同じ量の鉄を添加して分析する(3.4.2に詳述)。

その他の妨害元素のうちタングステンはクエン酸によりマスクングでき、銅その他はチオ尿素を添加すること及び一般岩石中の存在量が少ないことなどによって特に妨害とはならない。ただし、本研究の方法で白金ざらを使用すると白金がわずかに溶出して正の誤差を与え、また試料中に多量の有機物が含まれる場合は酸分解では完全に除去できずモリブデンの回収率が低下するためあらかじめ試料の空焼きを行った後に分析する必要がある。

### 3.4 定量方法

#### 3.4.1 モリブデン含有量 5 ppm 以上の場合

1) 粉末試料0.2gをテフロンビーカー(100ml)にはかり取り、鉄溶液1mlを添加する(もし試料に0.1%以上の有機物炭素が含まれる場合はあらかじめ空焼きを行って除去しておく)。

2) 過塩素酸2ml、硝酸3ml、ふっ化水素酸10mlを加え、常温に約30分間静置した後約200 $^{\circ}\text{C}$ の熱板上で加熱し蒸発乾固する。

3) 塩酸(1+1)12mlを加え、沸点近くで3-4分間加熱して溶解して分液ロート(100ml)に移す。水15mlでビーカーを洗い、これも分液ロートに加える。

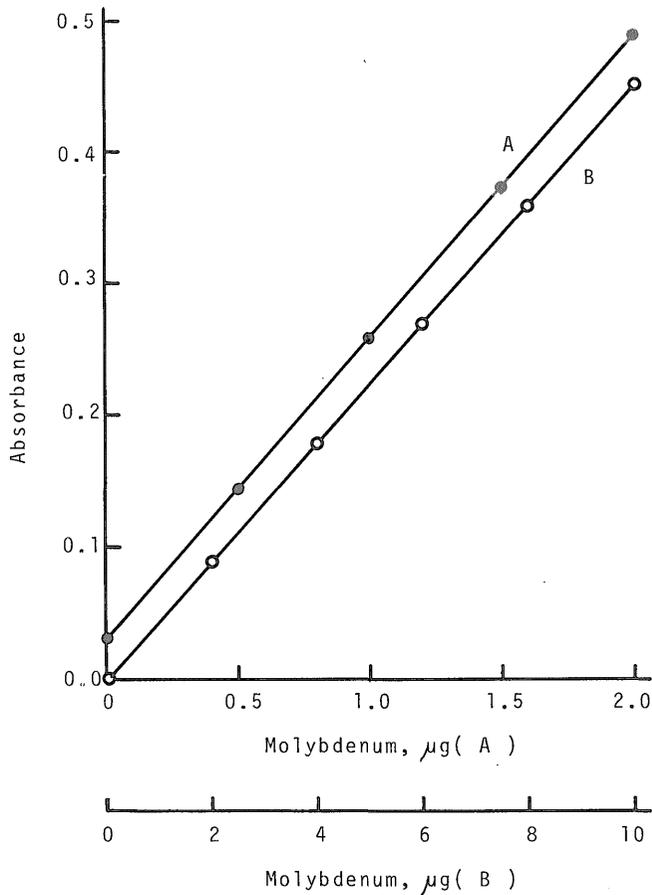
4) アスコルビン酸-クエン酸溶液2ml、チオ尿素溶液5mlを加えてよく混合し、約5分間静置する。もし、試料中にタングステン100 $\mu\text{g}$ 以上が含まれる場合はクエン酸をタングステン1mgについて1gの割合で追加し溶解する。

5) 亜鉛-ジチオール溶液2mlを加えてよく混合し、約5分間静置する。酢酸イソアミル5mlを加え、振とう

第2表 分析精度及び回収率  
Precision and recovery in the determination of molybdenum.

Sample	Taken (g)	Mo, $\mu\text{g}$		Sr (%)	Recovery (%)
		Added	Found*		
JA-1	0.5	0.0	0.43	5	—
"	0.5	1.0	1.45	5	102
"	0.5	10.0	10.58	2	101
JB-2	0.5	0.0	0.27	9	—
"	0.5	1.0	1.24	5	97
"	0.5	10.0	10.20	3	99

\*Average (n = 5). Sr: Relative standard deviation.



第1図 モリブデンの検量線  
Calibration curves for molybdenum.

器を用いて約4分間はげしく振り混ぜ抽出する。

6) 約5分間静置して2層に分離し、水相を捨て、有機相の680 nmにおける吸光度を酢酸イソアミルを対照液として測定する。モリブデン量が2 µg未満の場合は50 mmのセルを、2 µg以上の場合は10 mmのセルを使用する。7)の操作によりあらかじめ作成した検量線からモリブデン含有量を求める。

7) 標準モリブデン溶液の一定量(10 µg以下)を数個のテフロンビーカーに取り、鉄溶液1.5 mlを加え、以下試料と同様な操作を行って吸光度を測定し、検量線を作成する。

### 3.4.2 モリブデン含有量 5 ppm 以下の場合

1) 試料中の鉄含有量が不明の試料についてはなんらかの方法を用いてあらかじめ鉄を定量する。0.1%以上の有機物炭素が含まれる場合はあらかじめ空焼きを行って除去しておく。

2) 粉末試料0.5 gをテフロンビーカーにはかり取る。

一定量の鉄溶液を添加し、試料に含まれる鉄量が20 mg未満の場合は20 mg、21-50 mgの場合は50 mgの鉄が含まれるようにする。以下3.4.1と同様な操作を行って吸光度を測定し、鉄量に応じてそれぞれ下記3)の操作によって作成した検量線からモリブデン含有量を求める。

3) 鉄溶液1 ml及び2.5 mlをそれぞれ数個のテフロンビーカーに取り、それぞれに標準モリブデン溶液の一定量(2.5 µg以下)を添加する。以下3.4.1と同じ操作を行って50 mmのセルを用いて吸光度を測定し、鉄含有量が20 mg及び50 mgの場合の検量線を作成する。

### 3.5 定量結果

3.4.1 7)及び3.4.2 3)の操作によって作成した検量線の一例を第1図に示した。50 mmのセルを使用した場合は0-2 µg、10 mmのセルでは0-10 µgの範囲でほぼ直線の検量線が得られた。

確立した分析法の精度及び回収率について検討するため、岩石標準試料JA-1(安山岩)、JB-2(玄武岩)の0.5

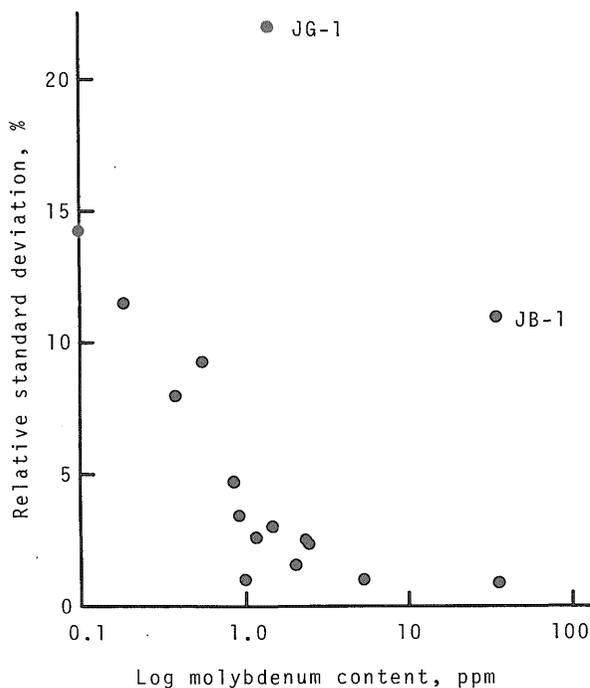
亜鉛-ジチオールを用いる吸光度法による岩石中微量モリブデンの定量 (寺島 滋)

第3表 標準岩石中のモリブデンの定量結果

Molybdenum content of some USGS and GSJ standard rocks (ppm).

Rock	This study*	LILLIE and GREENLAND (1974)	STEINNES (1971)	KAWABUCHI and KURODA (1970)
USGS AGV-1 Andesite	1.97±0.03	2.02	1.71	1.66
BCR-1 Basalt	1.38±0.04	1.42	1.15	1.21
BHVO-1 Basalt	0.89±0.03	0.95		
G-2 Granite	0.26±0.03	<0.2	0.13	0.15
GSP-1 Granodiorite	0.37±0.03	0.37	0.27	0.30
MAG-1 Marine mud	0.99±0.01			
QLO-1 Quartz latite	2.40±0.06	2.41		
RGM-1 Rhyolite	2.34±0.06	2.44		
SCo-1 Cody shale	1.15±0.03			
SDC-1 Mica schist	0.07±0.01			
SGR-1 Oil shale	35.0±0.3			
STM-1 Nepheline syenite	5.15±0.05	4.98		
GSJ JA-1 Andesite	0.85±0.04			
JB-1 Basalt	34.4±3.8	8-48**		
JB-2 Basalt	0.54±0.05			
JG-1 Granodiorite	1.46±0.32	1.0-2.3**		

\*Average (n = 3-5) ± Standard deviation. \*\*Values taken from ANDO *et al.* (1974).



第2図 変動係数とモリブデン含有量との関係

Relation between relative standard deviation and molybdenum contents of the samples (Data taken from Table 3).

gをテフロンピーカーに取り、これに1  $\mu\text{g}$  又は10  $\mu\text{g}$ のモリブデンを添加し、以下3.4の操作によって定量した結果を第2表に示した。0.2-10  $\mu\text{g}$ のモリブデンの定量における変動係数は9%以下、回収率は97-102%でともに良好な結果が得られた。

米国及び日本の地質調査所から発行されている岩石標準試料16種についてモリブデンを定量した結果を第3表に、第3表の標準偏差から計算した変動係数とモリブデン含有量との関係を第2図に示した。第2図によれば、変動係数はモリブデン含有量の増加にしたがって減少する傾向を示す。JG-1及びJB-1についての変動係数は他の同程度のモリブデン含有量の試料に比較して大きい。これは、この2試料の粉末粒度が他の試料よりも粗いことも一つの原因と思われる。

第3表に示した文献値のうち、LILLIE and GREENLAND (1974)の値はチオシアン酸塩吸光光度法、STEINNES (1971)の値は中性子放射化分析法、KAWABUCHI and KURODA (1970)の値は亜鉛-ジチオール吸光光度法によって得られたものであり、本法の値はこれら文献値とほぼ良好な一致を示している。

#### 4. 結 言

亜鉛-ジチオールを呈色試薬とする吸光光度法により各種岩石中0.1 ppmまでのモリブデンが定量できる方法を確立した。本法によれば1日に約30試料の分析が可能であり、1 ppmレベルのモリブデンの定量における変動係数は5%以下である。各種地球化学的岩石標準試料の分析を行って良好な結果を得た。

#### 文 献

- ANDO, A., KURASAWA, H., OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974) 1974 compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 granodiorite and JB-1 basalt. *Geochem. J.*, vol. 8, p. 175-192.
- BUTLER, L. R. P. and MATHEWS, P. M. (1966) The determination of trace quantities of molybdenum by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, vol. 36, p. 319-327.
- 河淵計明(1965) ジチオール法による鉄鋼中のモリブデン、タングステンの同時定量. 分析化学, vol. 14, p. 52-56.
- KAWABUCHI, K. and KURODA, R. (1970) Anion-exchange separation and spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in silicate rocks. *Talanta*, vol. 17, p. 67-73.
- KIM, C. H., OWENS, C. M. and SMYTHE, L. E. (1974) Determination of traces of Mo in soils and geological materials by solvent extraction of the molybdenum-thiocyanate complex and atomic absorption. *Talanta*, vol. 21, p. 445-454.
- LILLIE, E. G. and GREENLAND, L. P. (1974) Spectrophotometric determination of molybdenum in rocks with thiocyanate. *Anal. Chim. Acta*, vol. 69, p. 313-320.
- and ————— (1976) Molybdenum in USGS standard rocks, U.S. *Geol. Surv. Prof. Paper*, 840, p. 47-48.
- QUIN, B. F. and BROOKS, R. R. (1975) The rapid colorimetric determination of molybdenum with dithiol in biological, geochemical and steel samples. *Anal. Chim. Acta*, vol. 74, p. 75-84.
- STEINNES, E. (1971) Determination of molybdenum in rocks by epithermal neutron activation analysis. *Anal. Chim. Acta*, vol. 57, p. 249-255.
- 田中 克・高木信幸(1970) ジチオールによるモリブデン光度定量法の改良. 分析化学, vol. 19, p. 790-794.
- 山根 兵・飯田啓紀・向山朝之・深沢 力(1970) 亜鉛-ジチオールによるタンタル中の極微量モリブデンの吸光光度定量. 分析化学, vol. 19, p. 808-812.

(受付: 1979年12月12日; 受理: 1979年12月21日)