

チオシアン酸錯体生成による微量モリブデンの 抽出一吸光度定量法

熊 坂 繁 太 郎

1. はじめに

生物体中の微量モリブデンの役割については、1930年Bortels¹⁾によって、モリブデンが窒素菌の成長にとって必須栄養素であることが報告された。その後、モリブデンはすべての窒素固定生物および *Aspergillus niger*²⁾ にとって必須なものであり、すべての動植物中に低濃度ではあるが常に存在している³⁾ ことがわかつた。すなわち、モリブデンはキサンチンオキシターゼというフラボン蛋白酵素中に存在し金属酵素を形成している。^{4,5)} このようなモリブデンの trace characterization の研究の前提として、まず微量定量法の確立が重要な意味をもつことになる。

微量モリブデンの定量法については、吸光分析法⁶⁻⁹⁾・原子吸光分析法¹⁰⁻¹⁴⁾・電気化学的諸法¹⁵⁻¹⁷⁾・および放射化学分析法¹⁸⁾などが用いられている。中でもモリブデン-チオシアン酸 (Mo-SCN) 錯体の呈色を利用した吸光分析法は、モリブデンの定量法として1863年 C. D. Braun¹⁹⁾以来種々報告²⁰⁻²⁹⁾がある。

本研究では、吸光分析法を用い、自然界における微量モリブデンの定量を目的として、定量法の基礎的な検討を行った。すなわち、まず、アスコルビン酸を還元剤とし塩化第一銅とチオシアン酸カリウムを加え塩酸酸性水溶液中で生成した Mo-SCN 錯体を、tri-*n*-オクチルアミンを含むシクロヘキサン溶液で抽出³⁰⁾し、その溶液の吸光度を測定するという微量モリブデンの定量法を検討した。

2. 実験

2-1 試薬

(1) 5%tri-*n*-オクチルアミン-シクロヘキサン

和光純薬製1級 tri-*n*-オクチルアミン（以下TNOAと略す）を、減圧蒸留で精製する。³¹⁾ 減圧蒸留装置は本研究室製を用い、加熱は塩浴（硝酸カリウムと硝酸ナトリウムを1対1の割合で混合したもの）を用いた。これを特級シクロヘキサンに溶解し、1MHClと1MNaOHとで交互に振盪し最後に Cl⁻型として使用した。³²⁾

(2) モリブデン標準液

0.1441g の MoO₃ に少量の濃アンモニアを加えて水浴上で加熱溶解した。蒸発乾固ののち水で希釈し弱塩酸酸性にして、全容100mlの標準溶液とした。すなわち、この溶液は、10m-MMo₃ に相当する。これを適宜希釈して用いた。

(3) 塩化第一銅塩酸溶液

0.0350g の CuCl を 25ml の濃塩酸に溶解した。すなわち、この溶液は、13.3mMCuCl に相当する。

(4) その他の試薬類

他の試薬類は、和光純薬または関東化学製特級を用いた。また蒸留水は、脱イオン水を2回蒸留して使用した。

2-2 操作法³⁰⁾

100ml 分液ロートを用い、所定条件に調整した 50ml の水相から 5%TNOA-シクロヘキサン溶液 10ml で抽出し、少量の EDTA、アスコルビン酸水溶液でそれぞれ洗浄し、共存している鉄を除く。²⁷⁾ 有機相は、乾燥したろ紙または、最近市販されている分離器セパルターを通して 1cm 吸収セルに移す。吸光度は 470nm で測定する。対照液は抽出溶媒を用いた。

3. 結果と考察

モリブデンが塩酸酸性溶液で、チオシアニ酸イオンと反応して錯体を形成し、橙赤色に呈色する。本研究においては、TNOA-シクロヘキサン溶媒に抽出した錯体を吸光光度法によって測定し、生成機構と定量条件もあわせて検討した。

3-1 定量条件の検討

3-1-1 モリブデンチオシアニ酸錯体の吸収曲線

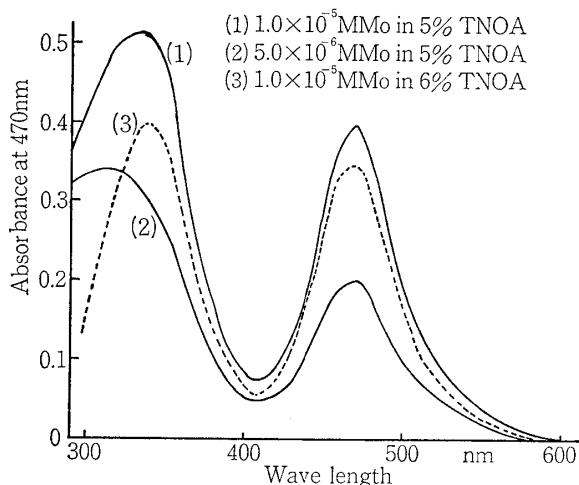


Fig. 1 Absorption spectra of Molybdenum complex of SCN in 5% and 6% TNOA-cyclohexane.

Mo-SCN 錯体は、TNOA-シクロヘキサン溶媒中で Fig. 1 のような吸収曲線を示す。図中の(1)と(2)の曲線は、同一組成の溶媒（5% TNOA-シクロヘキサン）を用いて、Mo 濃度を変えた曲線であるが、極大吸収を示す波長は、320nm～340nm 付近と 470nm である。320 nm 付近の極大吸収波長は、Mo 濃度の相違によってシフトするようであるが、470nm では、(1)・(2)両曲線とも極大吸収を示している。(3)の曲線は、組成の異なった溶媒（6% TNOA-シクロヘキサン）の吸収曲線であり、Mo 濃度が(1)の曲線と同じであるにもかかわらず、この曲線は低い吸収を示す。また、吸収の極大点は、340nm と 470nm であり(1)の曲線と等しい。

い。320nm 付近の吸収極大の方が、470nm のそれより約1.5倍高い吸収を示すが、470nm の吸収極大点は、濃度や溶媒組成によらず固定しており、また、加える他の試薬の影響も少ない。ただ、鉄-チオシアニ酸錯体の吸収極大が、この波長付近に存在するので、還元剤を加えて Fe(III) を還元しておく必要がある。以上の条件から、Mo の定量波長を 470nm に決定した。

3-1-2 塩酸濃度の影響

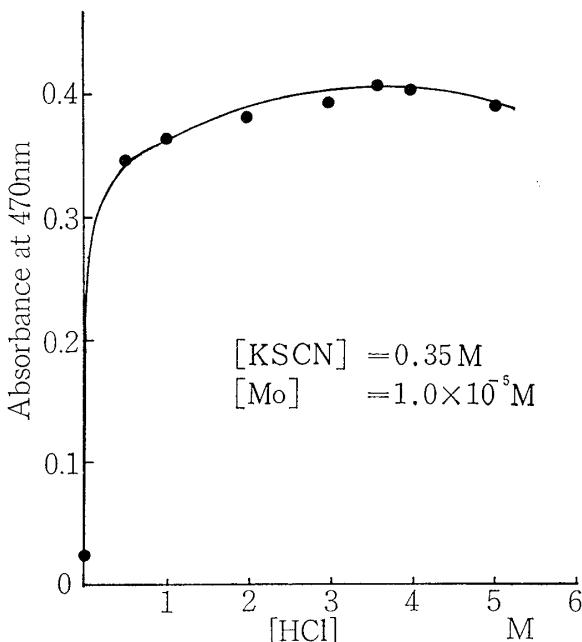


Fig. 2 Concentration dependence of hydrochloric acid on absorbance of Mo-SCN complex.

チオシアニ酸カリウムによって Mo を定量する場合、最も大きな問題の 1 つは、Mo(VI) を Mo(V) に還元してこの状態を保持しなければならないことである。この場合の要素の 1 つが、塩酸濃度である。Fig. 2 は塩酸濃度と Mo-SCN 錯体の吸光度を示したものである。この図から塩酸濃度の変化によってそれほど大きな吸収の差異はないようであり、3M から 5M の濃度範囲が適切である。抽出および定量の操作上の問題も含めて、3.6M の塩酸濃度に決定した。

3-1-3 チオシアニ酸カリウムの影響

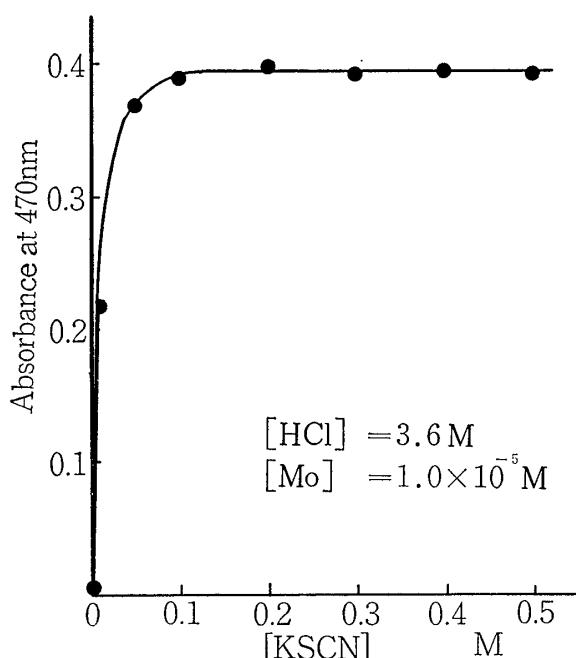


Fig. 3 Concentration dependence of potassium thiocyanate on absorbance of Mo-SCN complex.

鉄がチオシアニ酸錯体を形成する場合、チオシアニ酸濃度によって錯体の組成すなわちチオシアニ酸イオンの数が変り、極大吸収波長がシフトする原因になる³³⁾ことは、良く知られている。Moについてもこれと同様の問題が考えられるので、チオシアニ酸濃度による錯体の吸光度の変化を調べた結果を Fig. 3 に示した。0.2 M 以上 0.5 M までは、ほぼ一定である。ただ、チオシアニ酸カリウム濃度が、0.4 M 以上になると、塩の析出やチオシアニ酸の分解と思われる状態が起り、これ以上の濃度は、微量定量上の操作として望ましくない。分析操作上の条件も配慮し、チオシアニ酸濃度は 0.35 M にした。

3-1-4 TNOA 濃度の影響

水溶液中の Mo-SCN 錯体の吸光度は、極めて不安定で、酸やチオシアニ酸濃度によって異なり、全色を出すのに時間を要し、退色もまた著じるしい。一般にこのような着色化合物は、水に可溶性または不溶性の有機溶媒を使用することによって、安定した錯体の吸光度を得ることが可能になる。本研究では、Mo-SCN 錯体

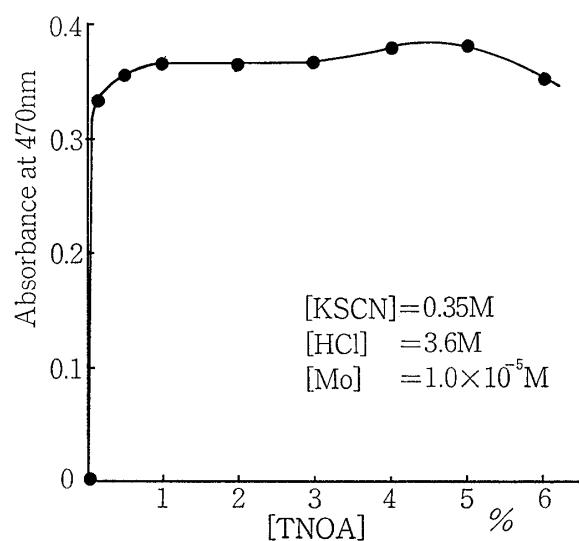


Fig. 4 Concentration dependence of tri-n-octylamine on absorbance of Mo-SCN complex.

を水に不溶性の TNOA を含むシクロヘキサンで抽出した。Fig. 4 は、シクロヘキサンに溶解した TNOA の濃度による錯体の吸光度の変化を示したものである。図より、4 %～5 %において比較的高い吸光度を示す。TNOA の濃度は、溶解度に近い値の 5 %とした。

3-1-5 モリブデン-チオシアニ酸錯体の安定性の検討

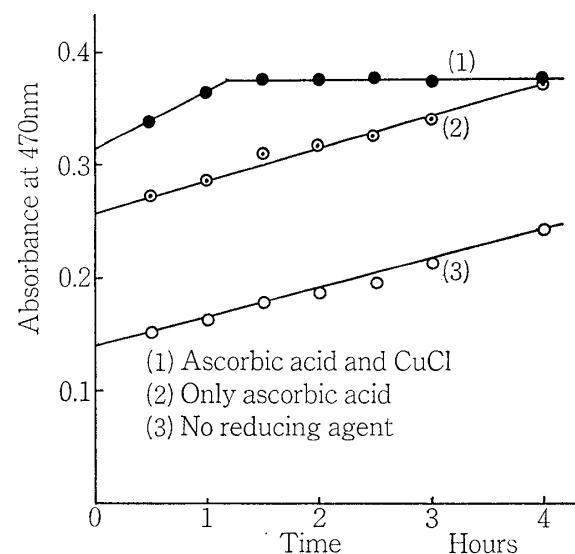


Fig. 5 Influence of standing time on absorbance of extracted Mo-SCN complex.

TNOA-シクロヘキサン相に抽出された Mo-SCN 錫体の吸光度の経時変化を調べることによって、吸光度法による Mo の定量の可能性と定量の際の最適時間を検討し、Fig. 5 のような結果を得た。すなわち、5% シクロヘキサン溶液系では、0.35M テオシアノ酸カリウム、3.6M 塩酸の場合、還元剤と第一銅を加えない全色を出すための時間経過が極めて長い。すなわち、アスコルビン酸のみを加えた場合、全色に達するまでほぼ 4 時間も必要とした。短時間で全色に発色させるためには、還元剤と第一銅の両者を加える必要がある。ただ、ここで重要なことは、アスコルビン酸だけを加えても 4 時間もすれば、全色に達しました、アスコルビン酸と塩化第一銅を加えなくとも、吸光度が高くなることである。この点について後に指摘する。

3-1-6 塩化第一銅の濃度のプランク値への影響

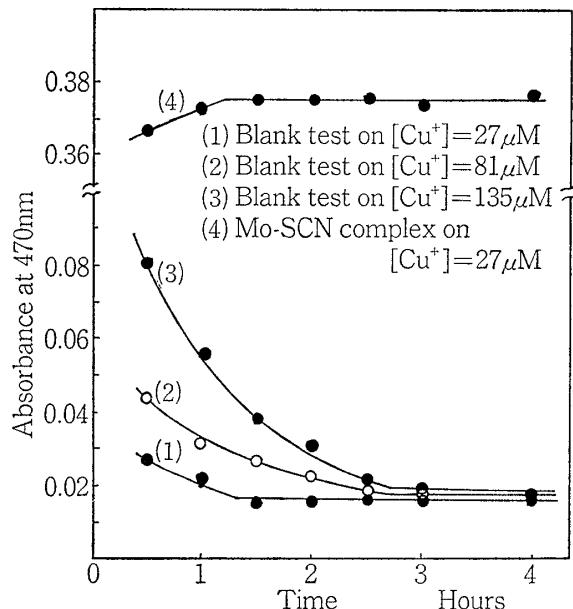


Fig. 6 Influence of standing time on absorbance of extracted Mo-SCN complex and blank tests.

本定量法の中で、塩化第一銅の適正濃度の検討が次の理由で必要である。すなわち、塩化第一銅を加えることによって空試験値の吸光度が増大することである。これについては、塩化第

一銅中に不純物として他の微量金属が存在し、その金属のチオシアノ酸錫体生成に Cu^+ が触媒として作用するのではないかと考えられる。そこでまず、空試験値の吸光度の様子を調べるために、 Cu^+ の濃度を $27 \mu\text{M}$, $81 \mu\text{M}$ および $135 \mu\text{M}$ それぞれ加えて吸光度の経時変化を測定した。Fig. 6 は、溶媒抽出終了後からの時間経過とそのときの吸光度を示したものである。この図から、 Cu^+ の濃度が高くなるにつれて、吸光度の変化が大で一定値に達するのに時間を要することがわかる。

分析操作上から判断すれば、プランク値の吸光度が低く速かに一定値になることが必要である。このような観点から、(1)の曲線は、抽出終了後 1.5 時間ですでに一定値に達しており、他の曲線は 3 時間を経過しないと一定値に達しない。そこで、(1)の濃度条件で $10 \mu\text{M}$ Mo の吸光度を空試験値と同様に測定した。(4)は(1)で補正した Mo-SCN 錫体の吸光度である。この図から 1.5 時間経過すれば、Mo の吸光度は高い精度で一定値を示すことが判る。さらに(2)(3)の条件で、 $10 \mu\text{M}$ Mo を抽出後 1.5 時間経過後に(1)と同様に測定した。

さらに Cu^+ 濃度変化による Mo-SCN 錫体の吸光度の変化について調べた結果が、Fig. 7 である。

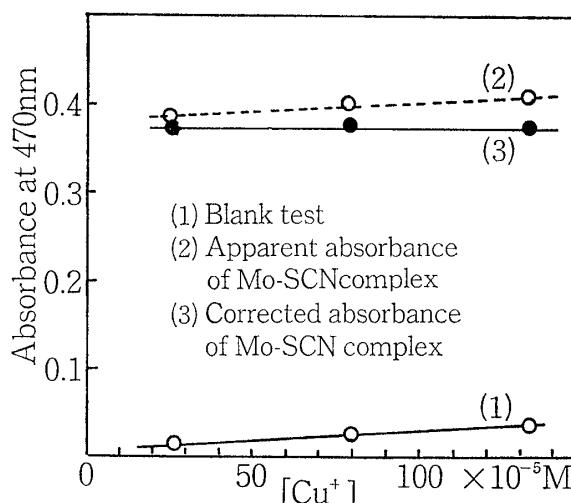


Fig. 7 Concentration dependence of cuprous ion on absorbance of Mo-SCN complex.

Fig. 7 によれば, Mo-SCN 錯体の吸光度は, Cu⁺の濃度には依存しないことがわかる。しかし, 微量定量という観点から, プランク値をなるべく低くおさえるために, Cu⁺濃度は, 30 μM 前後で行う必要がある。

3-2 共存物質による影響

Table Effect of divars salts on Mo Determination

Divers salts	Added (μMOL)	Error (%)
NiCl ₂	0.2	+3
	2.0	+5
CnCl ₂	0.2	-4
	2.0	+9
ZnCl ₂	0.2	+3
	2.0	+3
PbCl ₂	0.2	+1
	2.0	+1
CaCl ₂	0.2	+4
	2.0	+4
MnCl ₂	0.2	-1
	2.0	+2
FeCl ₃	0.2	+1
	2.0	+23
CoCl ₂	0.2	-1
	2.0	0
HgCl ₂	0.2	+4
	2.0	+4
Ti	0.2	+118
	2.0	—
V ₂ O ₅	0.2	+1
	2.0	+93
Cr(NO ₃) ₃	0.2	+3
	2.0	+11
WO ₆	0.2	-2
	2.0	+8

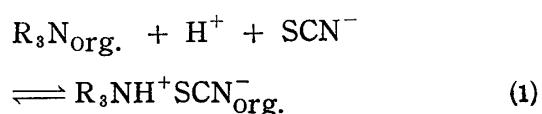
Mo-SCN 錯体の吸光度に影響を及ぼすと思われる塩を, 10 μM Mo 溶液中に同一濃度および10倍濃度加えて吸光度を測定した。Table によれば, 同一濃度加えた場合, Ti が大きな影響を及ぼす以外は, 元素による影響はなかった。しかし, 10倍濃度加えた場合, Ti 以外に V₂O₅, FeCl₃, Cr(NO₃)₃, CuCl₂, WO₆, および NiCl₂ などが影響を及ぼした。他方, MnCl₂, CoCl₂, ZnCl₂, PbCl₂ および HgCl₂ などは影響を及ぼさなかった。

3-3 モリブデン-チオシアノ酸錯体生成機構とアスコルビン酸および塩化第一銅の役割

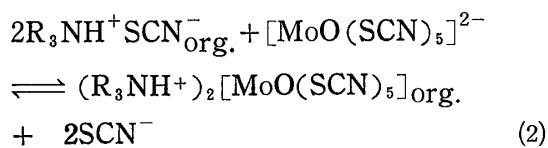
MoがSCN⁻と錯体を形成し, 安定した吸光性を示すためには, まず, Mo(VI)がMo(IV)に還元されなければならない。Mo(VI)を還元するため, 多くの場合, 第一スズが用いられている。しかし, 第一スズは比較的還元力が強く, Mo(VI)がMo(IV)まで還元され, さらに, Mo(IV)が自己酸化還元でMo(III)を生じ, そのため吸光度が小さくなるかまたは, 不安定になる恐れがある。そこで, 還元力の比較的弱いアスコルビン酸を用いることにより, Mo(VI)の還元をMo(IV)までとめることが出来る。従って, Fig. 5 の(2)の曲線は, 還元剤を加えない(3)の曲線よりも高い吸収状態を示めすことになる。しかし, 全色に発色するまでには, 4時間以上要する。ところが塩化第一銅を加えると1時間余りで極めて安定に呈色することがわかる。

この理由については, 他の金属が存在しない場合, Mo₂[MoO(SCN)₅] を生成するため色が淡いが, Fe(III) や Cu(I) を加えることによって, Fe[MoO(SCN)₅] や Cu[MoO(SCN)₅] を生成し, 短時間で全色に発色する^{34,35}と説明されている。しかし, アスコルビン酸や塩化第一銅を加えない場合でも, 吸収物質が増大すること。また, アスコルビン酸を加えた場合は, さらに顕著で4時間後吸収物質がほぼ完全に生成していること。この2点から, アミンを抽出剤とする抽出平衡について考えて見る必要がある。

アミンを抽出剤とする抽出平衡については, A. M. Wilson, O. K. McFarland, G. J. Dejong および U. A. Th. Brinkman³⁶⁻³⁹らによつて次のような機構で説明されている。まず, アミンが塩酸酸性でチオシアノ酸イオンと次のような塩を形成すると考えられる。

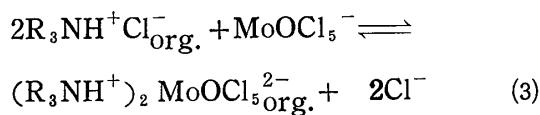


一方、モリブデン(VI)は、チオアン酸イオンにより、モリブデン(V)に還元され $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2+}$ を生成し、(2)式で示めされるような抽出平衡が成り立つと考えられる。



ただし、 $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$ である。

同様に、塩酸系では、(3)のような抽出平衡が考えられる。



ただし、 $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$ である。

そうすると、従来から主張されている発色種は、 $\text{Fe}[\text{MoO}(\text{SCN})_5]$ や $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{SCN})_5]$ などの錯塩であるという考えには、議論の余地があると思われる。発色に必要な化学種として $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ をまず考える。この化学種の量が発色の強さの原因であるとすれば、 Fe (II) や Cu (I) と結合しなくとも、発色する物質が生成することになる。また、還元剤を加えなくとも発色物質が生成する原因是、 Mo (VI)がチオシアン酸イオンによって、 Mo (V)に還元されるためと考えられる。さらに、アスコルビン酸を加えた場合、 Mo (V)の生成速度が大になり、 $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ が増大することになる。従って、アミンを抽出剤とする系の抽出平衡は、(1)式と(2)式のような機構で説明される。

以上のような抽出種が吸光物質であると考えた場合、 Cu (I)や Fe (II)は吸光物質を直接形成しているのではなく、 $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ の生成促進や安定化および有機層への抽出増大に寄与している³⁰⁾ものと考えられる。

3-4 モリブデン濃度の検量線

これまでに検討してきた最適条件で検量線を求めた。自然水中の Mo の濃度決定を想定して、今、1 l の試料を濃縮して定量するものとして検量線を表現すると Fig. 8 のようになる。

すでに検討して来たように、Mo の吸光度と

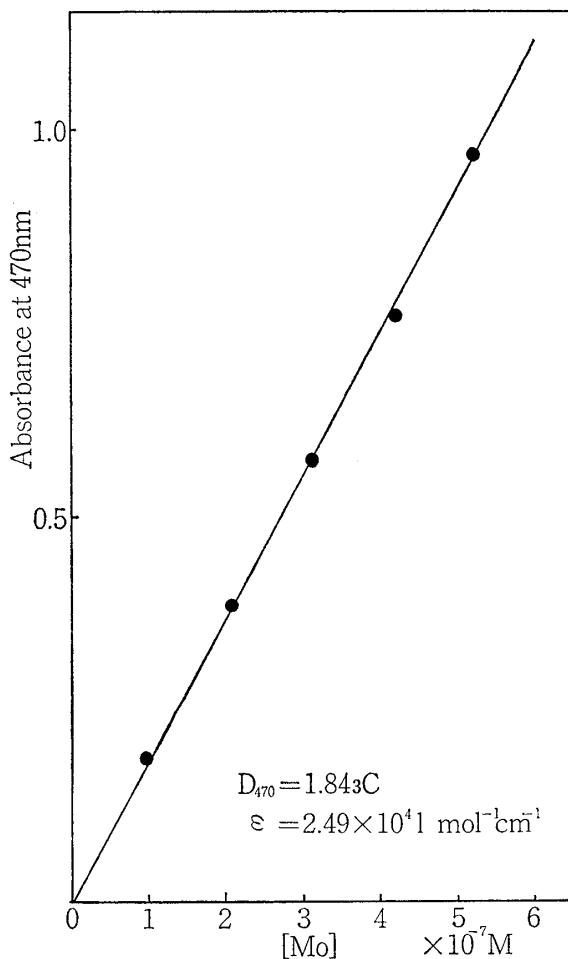


Fig. 8 Calibration curve for Mo determination.

濃度との相関を考えた場合、原点を通らない直線になるはずであるが、Mo の吸光度の補正值は、塩化第一銅の濃度に関係しないので、ブランク値を補正した吸光度と濃度との関係を考えればよい。すなわち、原点を通る回帰式を推定すればよい。

0.01 μMMo ~ 0.5 μMMo の検量線は、最小二乗法によって、次式が成立する。

$$D_{470} = 1.843C$$

D_{470} は測定波長 470 nm における吸光度、C は Mo 濃度 (μM) である。

なお、見かけの分子吸光係数は、

$$\epsilon = 2.49 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

であった。

4. 推奨すべき分析操作

(1) TNOA-シクロヘキサンによる抽出

試料を含む溶液は、5%アスコルビン酸5ml, 13.3mM 塩化第一銅 10 μ l および 3.5M チオシアノ酸カリウム 5ml を加えて全容 50ml とする。この水溶液は、モリブデンの量が 0.01 μ Mole~0.5 μ Mole 含まれていることが必要である。この水溶液相の塩酸濃度は、3.6 M であり、チオシアノ酸カリウム濃度は、0.35 M である。さらに、この水溶液相は 27 μ M の銅(I) を含んでいることが必要である。塩化第一銅は正確に加える必要がある。この水溶液相をよく攪拌したのち、5%TNOA-シクロヘキサン 10ml 加え、2分間振とうする。

(2) 鉄の除去

有機相に 5%アスコルビン酸と 0.02MEDTA をそれぞれ 5ml ずつ加え 2 分間振とうする。

(3) 吸光度測定

有機相中のモリブデン-チオシアノ酸錯体の吸光度を測定する場合、この中に水分が含まれていると、吸光度を高めるので、最近、市販されている分離器セパルター(和光純薬、コクボ精機)を通すとよい。抽出終了後 1.5 時間後に測定するのが適切である。測定波長は 470nm である。

謝 辞

本報告は、昭和54年度国内研修員として、東北大学理学部化学科無機化学講座田中信行教授の御指導を受けた研究の成果の一部である。ここに深く感謝の意を表します。また、研究の機会を与えていただいた私学研修福祉会ならびに本学の関係諸氏に対して謝意を表します。なお、本研究の経費の一部は、文部省科学研究費特定研究“トレース・キャラクタリゼーションの生体科学への応用”(課題番号411702)より支弁されたものであることを附記する。

(1980年5月第41回分析化学討論(一部)
発表)

参 考 文 献

- 1) H. Bortes, *Arch. Microbiol.*, **1**, 333 (1930).
- 2) R. A. Steinberg, *J. Agr. Res.*, **52**, 439 (1936).
- 3) H. Ter Meulen, *Nature (London)*, **130**, 966 (1932).
- 4) E. C. de Renzo, P. Heytler, E. Kaleita, J. Oleson, B. L. Hutching, J. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 753 (1953).
_____, *Arch. Biochem. Biophys.*, **45**, 247 (1953).
- 5) D. A. Richert, W. W. Westerfeld, *J. Biol. Chem.*, **203**, 915 (1953).
- 6) F. D. Snell, C. T. Snell, "Colorimetric Methods of Analysis", 3rd ed. Vol. 2, p. 471 (D. Van Nostrand Company, Inc. New York 1949).
- 7) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd ed. p. 640 (Interscience New York 1959).
- 8) W. T. Elwell, D. F. Wood, "Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten" (Pergamon Press 1970).
- 9) K. Sugawara, M. Tanaka, S. Okabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** (1952).
- 10) W. Salvin, 下村滋他訳, "原子吸光分析" (広川書店 1970).
- 11) R. A. Edge, J. D. Dunn, L. H. Ahrens, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 551 (1962).
- 12) L. R. P. Butler, P. M. Mathews, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 319 (1966).
- 13) T. Nakahara, C. L. Chakrabarti, *Anal. Chim. Acta*, **104**, 99, (1979).
- 14) M. Studnicki, *Anal. Chem.*, 1336 (1979).
- 15) P. Bosserman, D. T. Sawyer, A. L. Page, *Anal. Chem.* **50**, 1300 (1978).
- 16) K. Ogura, Y. Enaka, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 169 (1979).
- 17) S. Pantel, *Anal. Chim. Acta*, **104**, 205 (1979).
- 18) E. Steinner, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 249 (1971).
- 19) C. D. Braun, Z. *Anal. Chem.* **2**, 36 (1863).
- 20) P. K. Kuroda, E. B. Sandell, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **6** 35 (1954).
- 21) M. Ishihashi, *Records Oceanog. Works Japan*,

- N. S., **1**, 88 (1953).
- 22) 石橋雅義, 藤永太一郎, 桑本 融, 日化誌, **79**, 1496 (1958).
- 23) R. W. Backman, C. R. Coldman, *Limnol. Oceanogr.*, **9**, 143 (1964).
- 24) H. V. Weiss, M. G. Lai, *Talanta*, **8**, 72 (1961).
- 25) P. Y. Peng, E. B. Sandell, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 325 (1963).
- 26) B. Tamhina, M. J. Herak, V. Jagodic, *Anal. Chim. Acta*, **76**, 417 (1975).
- 27) E. G. Lilie, L. P. Greenland, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 313 (1974).
- 28) O. Guertler, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **285**, 259 (1977).
- 29) R. S. Kharsan, K. S. Patel, K. K. Deb, R. K. Mishra, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **295**, 415 (1979).
- 30) 栗林 寿, 加藤豊明, 鈴木信男, 核理研報告, **11**, (1), 105 (1978).
- 31) E. T. Borrows, B. M. C. Hargreaves, J. E. Page, J. C. L. Resuggan, F. A. Robinson, *J. Chem. Soc.* 197 (1947).
- 32) 岡好 良, 加藤豊明, 日化, **84**, 249 (1963).
- 33) 日本化学会編, “実験化学講座, 15 分析化学(上)”, p. 81, 昭和41年(丸善株式会社).
- 34) C. M. Johnson, T. H. Arkley, *Anal. Chem.* **26**, 572 (1954).
- 35) A. T. Dick, J. B. Bingley, *Nature*, **159**, 516 (1946).
- 36) 後藤秀弘, 柿田八千代, 並木美智子, 日化, **82**, 580 (1961).
- 37) A. M. Wilson, O. K. McFarland, *Anal. Chem.*, **36**, 2488 (1964).
- 38) G. J. DeJong, U. A. Th. Brinkman, *J. Radioanal. Chem.*, **35**, 223 (1977).
- 39) G. J. DeJong, U. A. Th. Brinkman, W. Th. Kok, *ibid.* **35**, 245 (1977).

The Extraction-Photometric Determination of Traces of Molybdenum
by the Formation of the Complex with Thiocyanate

Shigetarō KUMASAKA

In order to determine traces of molybdenum in natural materials, the method of its analysis has been researched basically in this paper. The difference in conditions for formation of the complex of molybdenum with thiocyanate depends upon the concentration of hydrochloric acid, ascorbic acid, cuprous chloride and potassium thiocyanate aqueous solution. Therefore, the solution containing a known quantity of molybdenum was adjusted to 3.6 M hydrochloric acid, 0.5% ascorbic acid, 27×10^{-6} M cuprous chloride and 0.36 M potassium thiocyanate. The complex of molybdenum formed was extracted into 5% tri-n-octylamine-cyclohexane solvent by shaking. This complex is considered as $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$.

The complex shows maximal optical absorption at 470nm. It was found that $(0.01 \sim 0.50) \times 10^{-6}$ M molybdenum in synthesis sample solution can be determined spectrophotometrically by measuring the absorbance of the complex. Calibration curve for molybdenum determination is expressed as the following formula,

$$D_{470} = 1.843C$$

D_{470} is the absorbance at 470 nm, and C is the concentration of molybdenum ($\times 10^{-6}$ M). Beer's law is obeyed for $(0.01 \sim 0.50) \times 10^{-6}$ M Mo. Apparent molar absorptivity is $2.94 \times 10^4 l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.