

# キレート交換樹脂による前濃縮と $\alpha$ -ベンゾインオキシム を用いる溶媒抽出を併用するチオシアン酸吸光度法による自然水中の微量モリブデンの定量

熊 坂 繁 太 郎

## 1. はじめに

生体試料や自然水中に存在する微量モリブデンの定量法は、吸光分析法<sup>1)~4)</sup>・原子吸光分析法<sup>5)~9)</sup>・電気化学的諸法<sup>10)~12)</sup>及び放射化分析法<sup>13)</sup>などを、単独に又は併用して用いる方法が、採用されているようである。いずれの方法によっても、微量モリブデンの基礎的定量法としては、高い精度で分析が可能である。

しかし、生体試料や自然水の場合、サンプリングや前処理の方法次第で、定量値にかなりの差異が生ずる恐れがある。特に、自然水の場合、海水・陸水及び汽水など水圏の相違により、モリブデン含量及びマトリックス元素の種類などが著しく異なるため、それぞれの性質に適した前処理法を用いなければならない。このように水質の相違に従って、前処理法を適宜選択し、モリブデン量を決定することとすれば、広く自然水中のモリブデン含量の比較をする場合、前処理過程における収量の相違により、複雑な補正項を設けなければならないことになる。そこで、性質の異なる水圏のサンプルについて、同一過程でモリブデン量を決定する同一前処理法を、検討する必要がある。

このような観点から、A. I. Kulathlake<sup>14)</sup>らによる海水と河口水のモリブデン量の決定法は、極めて興味ある報告といえよう。すなわち、 $\beta$ -ナフトインオキシムにより、サンプル中のモリブデンを共晶させて前濃縮を行い、中性子活性分析法を用いて、その決定をする方法である。しかし、この方法は、照射実験など原子炉中で行われる特殊な装置を必要とするため、一

般的分析法とは言いがたいように思われる。

J. P. Riley<sup>ら</sup><sup>15),16)</sup>は、海水から痕跡量の元素をキレート樹脂により濃縮し、原子吸光分析法によって決定する報告をしている。この方法は、通常陰イオン及び陽イオン交換体が、海水からの微量元素の濃縮には極めて限られた元素にしか適用できなかったのに対し、海水から多様な元素の濃縮分離を可能にした。キレート樹脂の使用は、海水中の微量元素、特に、重金属の分離分析及び存在と動態の研究などには、極めて有用な手法と言えよう。

本研究では、キレート交換樹脂 Dowex A-1を用いて、カラム法及び真空濃縮操作などを併用して、水中に溶存する微量モリブデンの前濃縮をした。さらに、この中に共存するバナジウムを除去するために $\alpha$ -ベンゾインオキシム—エタノールによって、クロロホルムに抽出分離する方法を用いた<sup>17),18)</sup>。

河川水と沿岸海水中のモリブデンの定量に、この前処理法を応用し、チオシアン酸法による吸光度定量法<sup>19)</sup>で試みた。

## 2. 実 験

### 2-1 試薬

(1) 5% tri-n-オクチアミン—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)を減圧蒸留法で精製する<sup>19)</sup>。減圧蒸留装置には本研究室特注製を用い、塩浴(硝酸ナトリウムと硝酸カリウムを、1対1の割合で混合したもの)により加熱した。精製したTNOAを特級シクロヘキサンに溶解し、1M塩酸と1Mカセイソーダとで交互に振盪し、最

後に Cl 型として使用した<sup>18)</sup>。

(2) Dowex A-1 樹脂

米国ダウケミカル社製, 50~100メッシュ Na 型を, 次のように処理して用いた。まず, 予備処理は, 3 M 塩酸に必要量の樹脂を加えて30分間攪拌し, 次にこの樹脂を 2 M 塩化ナトリウムに浸し, 30分間攪拌しこれらの操作を2回繰り返した。そして最後に, 洗浄処理として, 18 mm×175 mmのカラム管にこれを移し, 流出液が pH 4.5になるまで蒸留水(脱イオン水を2回蒸留したもの)で洗浄を行なう<sup>15)16)</sup>。

(3) モリブデン標準試薬

0.1441g の MoO<sub>3</sub> に少量の濃アンモニア水を加えて, 水浴上で加熱溶解した。これを石英蒸発皿で蒸発乾固したのち, 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, 10 mM Mo に相当する。これを適宜希釈して用いた。

(4) α-ベンゾインオキシム-エタノール

和光純薬製 1 級α-ベンゾインオキシムを, 特級エタノールで精製して, 0.25w/v% に調製した。

(5) その他の試薬類

その他の試薬類は, 和光純薬及び関東化学製の特級品をそのまま用いた。また, 蒸留水は, 脱イオン水を2回蒸留したものをを用いた。

2-2 操作法

2-2-1 前処理操作

Dowex A-1 樹脂約 70 ml を, 通常の前処理をした後, 2 M 硝酸を加えて 60°C 水浴中で 5 時

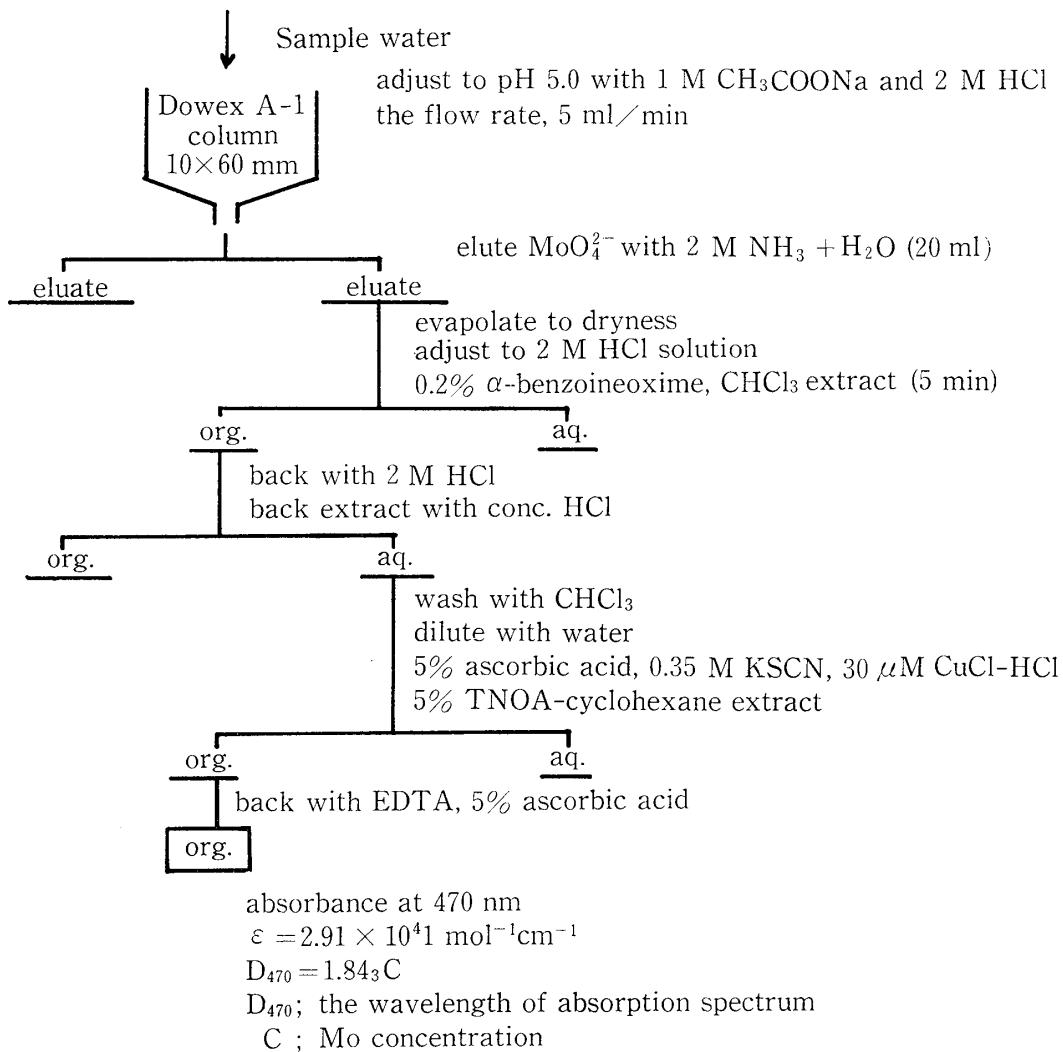


Fig.1 Scheme for separation and determination of molybdenum in natural waters ( I )

間温浸する。さらに、これを蒸留水でよく洗浄し、直径1.8 cm, 樹脂層17.5 cmのカラムに移し、流出液がpH 4.5になるまで蒸留水を通す。この流出した蒸留水のpHが4.5になるまでに要する蒸留水の量は約5 lで、その所要時間は約16時間であった。

直径1 cm, 樹脂層8 cmのカラム管にこの樹脂を、6 cm 充てんしてカラム操作の準備を完了した。

このカラムを用いて、溶存モリブデンを濃縮する基礎的な検討をするため、概知量のモリブデンを加えてpH 5.0に調整した溶液は、3~5 ml/分の流速で滴下し樹脂層にモリブデンを吸着させた。

この樹脂からモリブデンを溶離させるために、樹脂はカラム管からとりだし、直径4 cmのガラス濾過器に移し、蒸留水で洗浄した後2Mアンモニア水を20 ml 加え充分攪拌してから濾過ビンに滴下し、さらに10 mlの蒸留水を通して洗浄した。

これらのモリブデンを含んだアンモニア水溶液から60°C水浴中でロータリー・エバポレータによって蒸発乾固しアンモニアを除去した。さらにこの中に残ったモリブデンは、12 M 塩酸1 ml, 蒸留水15 mlを加え充分攪拌し100 ml分液ロートに移しかえる。この操作を3回繰り返す。

この分液ロートの水溶液に、0.25%  $\alpha$ -ベンゾインオキシム—エタノール溶液を10 ml 加え、モリブデンは $\alpha$ -ベンゾインオキシム錯体として、クロロホルムで抽出し共存塩から分離する<sup>17)</sup>。この操作を2回繰り返す、有機相をまとめて蒸留水で洗浄した後、モリブデンは濃塩酸で逆抽出する。この操作を2回繰り返すまとめた水相は、クロロホルムで洗浄する。この水溶液を、塩酸で濃度調整し、チオシアン酸法によってモリブデンの定量操作に移す (Fig. 1)。

#### 2-2-2 モリブデンの定量操作法

得られた塩酸相は、100 ml 分液ロートに移して、5% アスコルビン酸5 ml, 及び3.5 M チオシアン酸カリウム溶液5 mlを加えて攪拌した

後0.15 M 塩化第一銅10  $\mu$ l 加えてさらに攪拌する。この溶液は、塩酸濃度3.6 M, チオシアン酸カリウム濃度0.35 M 及び塩化第一銅濃度30  $\mu$  M になっている。この溶液中のモリブデン—チオシアン酸錯体は、5% TNOA—シクロヘキサン溶液10 mlで抽出され、分液した後0.02 M EDTA 5 ml 及び5% アスコルビン酸5 ml 加え洗浄して鉄を除く<sup>20)</sup>。この操作の後、有機相は、1.5時間静置し分離器セパルターで水分を除去して、1 cm 吸収セルに移す。

吸光度は、470 nmで測定する。対照液は、抽出溶媒を用いた<sup>21)</sup> (Fig. 1)。見かけの吸光係数は、 $2.94 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、検出限界は、0.99 nMであった。

### 3. 結果及び考察

#### 3-1 前処理法の基礎的検討

##### 3-1-1 モリブデンを保持する最適 pH 値

モリブデンが、キレート樹脂 (Dowex A-1) に保持される最適pHの値を決定するために、pH1からpH9まで調整した溶液それぞれ200 ml中に、0.2  $\mu$ molのMoを加えて検討した。それによれば、pH 5.5以下の酸性領域では、モリブデンの高い吸着を示し、pH 5.5より高い領域では

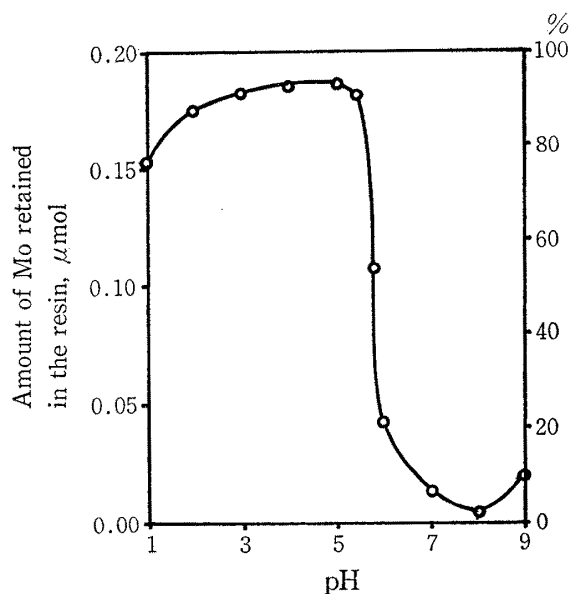


Fig. 2 Effects of pH on the amount of molybdenum retained in the chelating resin (Dowex A-1)  
Amount of Mo added: 0.20  $\mu$ mol

pH 8 まで急激にモリブデンの取りこみが、落ちこむ (Fig. 2)。

他方、キレートへのモリブデン以外の金属の吸着については、J. P. Riley ら<sup>15)</sup>によれば、タングステン、バナジウム及びレーニウムが pH 5 ~ pH 6 で、また、その他多くの微量元素が pH 7.7 から pH 8.2 の海水で効率的に吸着することが、確認されている。さらに、海水中のカルシウムとマグネシウムは、pH 9.1 で沈殿の生成が始まるため<sup>15), 16)</sup>、モリブデンの単一分離を目的とした pH 領域として不適当なため、pH 9.0 以上の領域での検討は行なわれなかった。

以上の検討から、このキレート樹脂にモリブデンを吸着させる最適 pH 値は、5.0 と決定し、以降この pH 値でモリブデンの吸着条件の検討をしていくことになる。なお、陸水の場合 pH の緩衝力が弱いので酢酸ナトリウムと塩酸溶液で、pH 5.0 に注意深く調整する必要がある。

### 3-1-2 合成試料によるモリブデンの回収率

モリブデンの回収率は、試料中のモリブデンの濃度と試料のキレート樹脂中を流出する量に影響を受けるものと考えられる。そこで、モリブデンの回収率を調べる合成試料としてモリブデン 0.2 μmol (19.2 μg) を加えて、pH 5.0 ± 0.2 に調整した試液を 0.2 l, 1 l, 2 l, 3 l, 4 l, 及び 5 l のそれぞれの量を準備した。これを用いて、キレート樹脂中を流出する試料の容量とモリブデ

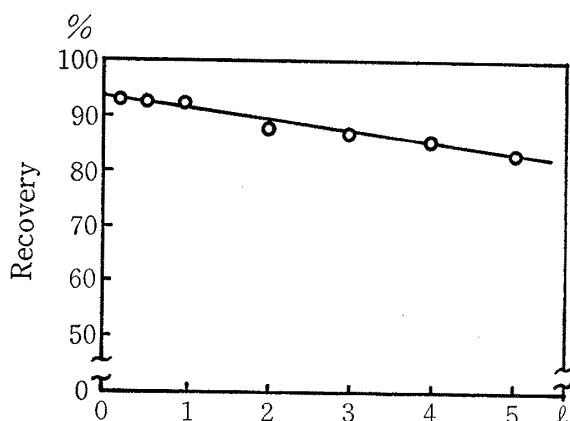


Fig. 3 Effects on recovery of the volume of synthetic sample solution containing the same amount of molybdenum  
Amount of molybdenum: 0.2 μmol Mo (or 19.2 μg Mo)

ンの回収率との関係を検討した (Fig. 3)。

その結果 0.2 l の試料は、モリブデンの回収率 92% を占め、5 l の試料においても、回収率 83% が維持されていることがわかった。0.2 l 試料と 5 l 試料とを比較した場合、5 l 試料のモリブデンは 1/10 の濃度にすぎず、しかも、キレート樹脂への流出量が 10 倍であるにもかかわらず、回収率の低下は 10% 以内で留まっている。このような点から、試料中に含まれるモリブデンは、この程度の濃度 (0.04 μM) と流出量であっても、このキレート樹脂は、モリブデンの濃縮分離に有効であるといえよう。

## 3-2 自然水への適用例

### 3-2-1 自然水の前処理及びモリブデンの定量

淡水と海水中のモリブデンの定量を試みるために、試料を宮城県角田市内の阿武隈川と宮城県岩沼市二ノ倉とで採水した。それぞれの試水 5 l をグラスファイバー・フィルター Whatman GF/C で濾過し、懸濁物と溶存物とに分離した。

懸濁物を分解させるため、濃硫酸と濃硝酸を加え、8~10 時間分解フラスコで湿式灰化を行なった。その後、この分解フラスコを常温にしてから、蒸留水を加えて、さらにグラスファイバー・フィルターで濾過し、塩酸、水酸ナトリウム及び酢酸ナトリウム溶液で pH 5.0 ± 0.2 に調整した。

この試料溶液を、Dowex A-1 カラムに通し、樹脂に吸着した試料中のモリブデンを、アンモニア水溶液で樹脂から溶離し、ロータリー・エバポレータでアンモニアを蒸発乾固する。これに塩酸と蒸留水を加え調整して、この溶液を抽出及び定量操作に移す。

他方、溶存物質を含んだ濾液は、pH を調整し、Dowex A-1 カラムを通して懸濁物同様の方法でモリブデンの溶離と蒸発乾固を行なう。これも塩酸と蒸留水で溶液を調整し、抽出及び定量操作に移す (Fig. 4)。

### 3-2-2 自然水の理化学的性質

Table 1 は、採水した陸水と海水の理化学的性質の一部である。

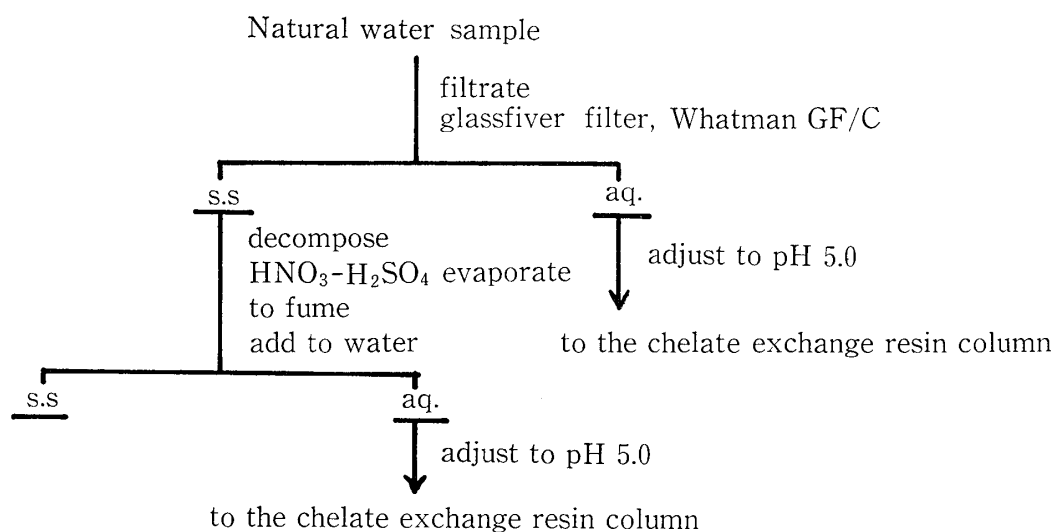


Fig. 4 Scheme for separation and determination of molybdenm in natural waters (II)

一般に、海水の pH 値は表面水で8.0~8.3、中・深層水では7.8、最も低い場合でも7.6ぐらいであり、海水中の弱酸基の緩衝作用で pH 値は一定である<sup>23)</sup>。しかし、Table 1 によれば、試水の pH 値は7.5で低く、また、塩素量も15.16%と低い濃度を示している。この理由は、採水

地点から4 km 南に阿武隈川河口があって河川水が流入しており、それが仙台湾内の海流によって北上すること、さらに採水地点が沿岸で浅いから淡水の混合拡散が起り易いことのために海水の希釈がおこったものと考えられる。

さらに、懸濁物を比較すると、河川水9.5 mg

Table 1 Physico-chemical data of the natural water

Station	pH	Temperature (°C)	Dissolved Oxygen(mg/l)	Conductivity (micromho)	Turbidity (mg/l)	Chlorinity (mg/l)
the Abukuma river	5.9	20.0	10.3	145	9.5	—
the Ninokura shore	7.5	20.8	9.3	13,100	1.0	15.160

/l、海水1.0 mg/lと河川水のそれは海水の9.5倍になる。しかし、海水が河川水の懸濁物の濃度に比較的支配されにくいのは、海水の塩析効果などにより陸由来の物質が、coagulation や flocculation を起し沈降するためと考えられる。

### 3-2-3 自然水中のモリブデン量

Table 2 は、阿武隈川と二ノ倉海岸とから採水した試料の分析結果である。阿武隈川水は51及び二ノ倉海岸水は31の試料をそれぞれ3本ずつ測定して得た値である。

これらの値によると、溶存性のモリブデン濃度は、阿武隈川水が0.98  $\mu\text{g/l}$  (標準偏差0.045

$\mu\text{g/l}$ )、二ノ倉海岸水が8.21  $\mu\text{g/l}$  (標準偏差0.145  $\mu\text{g/l}$ )であった。

この方法の精度を検討するために、阿武隈川水と二ノ倉海岸水それぞれの試料を $\text{pH}$

Table 2 examples of the application

Station	Soluble Mo ( $\mu\text{g/l}$ )		Particulate Mo ( $\mu\text{g/l}$ )	
	M. V(n=3)	S. D	M. V(n=3)	S. D
the Abukuma river	0.98	0.045	0.16	0.020
the Ninokura shore	8.21	0.145	0.35	0.003

M. V: mean value S. D: standard deviation

値を $5.0 \pm 0.2$ に調整して、Dowex A-1 カラムを通し Mo を除去した。それぞれ 51 及び 31 に既知濃度のモリブデンの標準溶液を加え分析した (Table 3)。

Table 3 Recovery of molybdenum from spiked 51 or 31 samples of stripped natural waters ( $\mu\text{g/l}$ )

Serial no.	the Abukuma river* <sup>1</sup>		the Ninokura shore* <sup>2</sup>	
	Added	Found	Added	Found
1	0.0	0.00	0.0	0.00
2	1.0	0.82	5.0	4.25
3	5.0	4.43	10.0	9.07

\*1 used 51 samples

\*2 used 31 samples

阿武隈川水中に溶存しているモリブデン量の検出量は  $0.98 \mu\text{g/l}$  であるので、Fig. 3 から存在量の 80% 台の検出量であると考えられる。さらに、二ノ倉海岸水中に溶存しているモリブデンの検出量は、 $8.21 \mu\text{g/l}$  であるので、85%~90% の検出量であると考えられる。従って、これらの分析結果 (Table 2) は、この方法の精度が満足できることを示している。

また、この分析結果は、従来分析されている他の陸水や海水のモリブデン量<sup>24)~36)</sup> とほぼ同じ傾向を示すものと考えられる (Table 4)。

また懸濁物中のモリブデンの量については、正確な資料が見あたらないが、海洋水では、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{g/l}$  (定量誤差  $\pm 2\%$ )<sup>23)</sup> であり、ほぼ同一の傾向と見なすことができる。

Table 4 Molybdenum concentration ranges (in  $\mu\text{g/l}$ ) reported in literatures

sampling station	Mo ( $\mu\text{g/l}$ )	literature no.
North West Arm of Atlantic Ocean	7.31- 7.95*	14)
the Western Noth Atlantic Coast	6.3 -14.4	24)
the Atlantic Ocean	3.9**	25)
the Irish Sea	8.4 -10.3	26), 27)
New Zealand Coast	0.24- 1.25	28)
British in-shore	12.0 -16.0	29)
Rhine surface	0.8 - 1.4	30), 31)
the French Coast	2.1	32), 33)
the Black Sea	2.5**	25)
the Indian Ocean	9.8 -13.3	34)
the Western North Pacific	8.6 -11.6	35)
the Eastern China Sea	8.6 -11.8	35)

\*the maximam and the minimam value of the samples of the sea water which were collected from the Atlantic Ocean over a period of 6 months during 1977-1978.

\*\* mean concentration

いま、それぞれの水圏の溶存モリブデン量と懸濁モリブデン量との比を、

$$R_{S/P} = [\text{Mo}]_{\text{sol.}} / [\text{Mo}]_{\text{par.}}$$

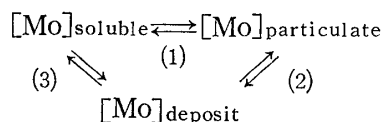
とするならば、当海水では  $R_{S/P} = 23.5$ 、当河川水の  $R_{S/P} = 6.1$  となる。

このように海水中に存在するモリブデン量は、溶存性のモリブデン量が懸濁性モリブデン量に比較して、極めて高い値になるのが特徴の

ようである。この特徴はバナジウムの存在量と極めて対照的である<sup>22)</sup>。したがって海底堆積物中のモリブデンの濃縮率は、極めて低いと考えられる。また、河川水中の溶存モリブデン量は、海水に比較して  $1/8 \sim 1/10$  の存在量が一般的であろうと推定される。

これらのことから水圏の性質の相違に従って、溶存性モリブデンと懸濁性モリブデンおよ

び水底堆積性モリブデンの量の平衡が、それぞれに成立しているはずである。すなわち、模式的に表現すれば、



のような平衡関係を維持している“系”と見なすことが可能であろう。この  $[\text{Mo}]_{\text{soluble}}$ ,  $[\text{Mo}]_{\text{particulate}}$  及び  $[\text{Mo}]_{\text{deposit}}$  の組成は、いずれも生物態、有機態または無機態の複雑な物質を形成しており、それぞれの中においてもさらに平衡を維持していると思われる。従って、本研究において定量した溶存モリブデンはキレート樹脂による取りこみ可能な無機態の  $\text{MoO}_4^{2-}$  が大部分であり、特に生物態のモリブデン量はこの定量値に含まれていないと予想される。

自然水中の痕跡量の物質を定量し、その定量値の意味を議論する場合には、自然の系におけるその物質の生態学的及び化学的な存在状態を明らかにすることが必要である。物質の定量法における前濃縮法が検討されなければならないのは、まず、このような観点からであり、これを前提として、定量法の分析化学的検討を行うことが重要である。

このような観点から、キレート樹脂による濃縮法は極めて有効な方法であるが、これを用いる場合、さらに、試料水中の生物態または有機態のモリブデンを、 $\text{MoO}_4^{2-}$  にするための前処理法の改良とそのデータの集積が必要であろう。

#### 4. 結 語

自然水中の微量モリブデンを定量するために、キレート樹脂 Dowex A-1 を用いて、分離濃縮のための前処理法を検討した。さらに、分離濃縮するために、モリブデン- $\alpha$ -ベンゾインオキシムの錯体を水-エタノール系で生成させ、クロロホルムによって溶媒抽出しこれをさらに 12 M 塩酸で逆抽出する。塩酸溶液中で生成させたモリブデン-チオシアン酸錯体を、トリ-n-オクチルアミンで溶媒抽出し、これを

470 nm で吸光光度分析を行った。

モリブデンが、キレート樹脂に保持される条件について次のような検討をした。

1) キレート樹脂の再生処理は、60°C 水浴中で 2 M  $\text{HNO}_3$  に必要量の樹脂を加えて、約 5 時間浸漬する。次に、この樹脂の流出液が pH 値 4.5 になるまで洗浄した後、カラム管 (1×8 cm) に 6 ml 充てんした。

2) モリブデンがキレート樹脂に保持される最適 pH 値を決定するために、0.2  $\mu\text{mol}$  のモリブデンを含んだ pH 値 1 から 9 までの合成試料水を調整して検討し、これによって最適条件の pH 値は 5.0 であることを決定した。

3) キレート樹脂によるモリブデンの回収率における試料水中に含まれるモリブデン量と、さらに樹脂層を流出する試水量との間の関係を、合成試料水を用いて検討した。

4) 以上の方法によって、自然水中のモリブデンの定量を試みた。すなわち、宮城県角田市内の阿武隈川の試水と宮城県岩沼市二ノ倉海岸の試水の溶存性及び懸濁性モリブデン量の定量分析を行った。

5) この分析法の溶存性モリブデン量は、無機態モリブデン量のみでの定量法と見なされるので、さらに、有機態及び生物態のモリブデンも、定量可能な前処理法の検討が必要である。

#### 謝 辞

本研究の機会と御指導を頂きました東北大学理学部化学科無機化学講座田中信行教授ならびに、本論文のご校閲をいただきました仙台大学庄司定克教授に対しまして、深甚の謝意を表します。

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・キャラクター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10月日本分析化学会第29年会における共同講演の一部である。)

## 文 献

- 1) F. D. Snell, C. T. Snell, "Colorimetric Methods of Analysis", 3rd ed. Vol. 2, p. 471 (D. Van Nostrand Company, Inc. New York 1949).
- 2) E. B. Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metal", 3rd ed. p. 640 (Interscience New York 1959).
- 3) W. T. Elwell, D. F. Wood, "Analytical Chemical of Molybdenum and Tungsten", (Pergamon Press 1970).
- 4) K. Sugawara, M. Tanaka, S. Okabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 221 (1952).
- 5) W. Salvin, 下村滋他訳, "原子吸光分析" (広川書店1970).
- 6) R. A. Edge, J. D. Dunn, L. H. Ahrens, *Anal. Chem. Acta*, **27**, 551 (1962).
- 7) L. R. P. Butler, P. M. Mathews, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 319 (1966).
- 8) T. Nakahara, C. L. Chakrabarti, *Anal. Chim. Acta*, **104**, 99 (1979).
- 9) M. Studnicki, *Anal. Chem.*, **51**, 1336 (1979).
- 10) P. Bosserman, D. T. Suwyer, A. L. Page, *Anal. Chem.*, **50**, 1300 (1979).
- 11) K. Ogura, Y. Enaka, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 169 (1979).
- 12) S. Pantel, *Anal. Acta*, **104**, 205 (1979).
- 13) E. Steinner, *Anal. Chem. Acta*, **57**, 249 (1971).
- 14) A. I. Kulathlake, A. Chatt, *Anal. Chem.*, **52**, 828 (1980).
- 15) J. P. Riley, D. Taylor, *Anal. Chem. Acta*, **40**, 479 (1968).
- 16) J. P. Riley, D. Taylor, *Anal. Chem. Acta*, **41**, 175 (1968).
- 17) P. Y. Peng, E. B. Sandell, *Anal. Chem. Acta*, **29**, 325 (1963).
- 18) 岡 好良, 加藤豊明, 日化, **84**, 249 (1963).
- 19) E. T. Borrow, B. M. C. Hargreaves, J. E. Page, J. C. L. Resuggan, F. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 197 (1947).
- 20) 栗林 寿, 加藤豊明, 鈴木信男, 核理研報告, **11**, (1), 105 (1978).
- 21) 熊坂繁太郎, 仙台大学紀要, **12**, 49 (1980).
- 22) 堀部純男他編, "海洋科学基礎講座 10, 海水の化学", p. 62-67 (東海大学出版会, 1972).
- 23) 堀部純男他編, "海洋科学基礎講座 10, 海水の化学", p. 341-346 (東海大学出版会, 1972).
- 24) E. G. Young, D. G. Smith, W. M. Langille, *J. Fish. Res. Board Can.*, **16**, 7 (1959).
- 25) T. K. Zhavoronkina, *Sov. Ocean*, **3**, 27(1963).
- 26) K. M. Chan, J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 220 (1966).
- 27) J. P. Riley, P. Taylor, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 175 (1968).
- 28) R. R. Brooks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1369 (1965).
- 29) W. A. P. Black, R. L. Mitchell, *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, **30**, 575 (1952).
- 30) H. A. van der Sloot, G. D. Wals, H. A. Das, *Anal. Chim. Acta.*, **90**, 193 (1975).
- 31) H. A. van der Sloot, J. B. Luten, "Proceedings of the international Symposium on Measurement, Detection and Control of Environmental pollutants", IAEA, Vienna, 435 (1976).
- 32) R. Darras, S. May, Ch. Engelmann, *Reference* **37**, p. 339.
- 33) P. Guegniat, R. Gandon, G. Hemon, J. Cl. Phillipot, *Reference* **37**, p. 369-382.
- 34) K. Sugawara, S. Okabe, *J. Tokyo Univ. Fish Spec. Ed.*, **8** (2), 165 (1966).
- 35) K. Sugawara, S. Okabe, *J. Earth Sci.*, **8**, 93(1960).



## Determination of Traces of Molybdenum in Natural waters by Absorption Spectrometry with Thiocyanate after Preconcentration by Chelating Resin and Solvent Extraction with $\alpha$ -Bensoineoxime

Shigetarô KUMASAKA

A simple preconcentration method with chelating exchange resin followed by solvent extraction is described for the determination of molybdenum in natural waters by absorption spectrometry with thiocyanate. The results of experiments using chelating resin, Dowex A-1, are shown as follows:

1. Chelating resin (Dowex A-1) was digested with 2M nitric acid for about five hours on a water bath at 60°C, and after filled with in 1 cm diameter ion exchange columns to a depth of 6 cm, the resin was washed with redistilled water until the pH of elution reached 4.5.

2. The optimum pH of 5.0 was determined by examining effects of pH on the amount of molybdenum in synthetic sample retained in the chelating resin (Dowex A-1). The amount of molybdenum added was 0.20  $\mu$ mol.

3. Synthetic sample solutions of various volumes containing 0.2  $\mu$ mole Mo were prepared to obtain the required pH of  $5.0 \pm 0.2$  for the experiment, and effects of the volume on recovery were investigated.

Moreover, the complex of molybdenum- $\alpha$ -bensoineoxime formed in the system of water-ethanol was extracted with chloroform solvent, and extracted back with conc. hydrochloric acid. After this back extract was diluted with redistilled water, the complex of molybdenum-thiocyanate formed with thiocyanate was extracted with TNOA-cyclohexane, and its optical absorption at 470 nm was measured.

Apparent molar absorptivity is  $2.94 \times 10^4$  l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. The limit of determination was 0.99 nmol/ml.

The method was applied to the determination of traces of molybdenum in river water and sea water with satisfactory results.