

# ヨウ化物イオン電極によるバナジウム(IV)の接触分析

片岡 正光, 神原 富民\*

(1974年3月2日受理)

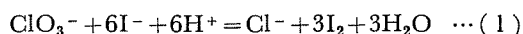
バナジウム(IV)は、塩素酸イオンによるヨウ化物イオンのヨウ素への、酸性溶液中での酸化反応を触媒する。その反応速度式を積分すると、 $\log[I^-]$ は時間 $t$ とともに直線的に変化するので、電位変化速度を知ることにより、触媒バナジウム(IV)の定量が可能である。検量線を作成するにあたって、ヨウ化カリウム、硫酸および塩素酸カリウムの最適濃度の決定には、実験計画法を適用した。本法によれば、 $0.55\sim 2.8\ \mu M$ のバナジウム(IV)の定量が可能であり、比色法とほぼ同じ感度を示した。また、妨害イオンについても検討を行なった。

## 1 緒言

反応速度の変化を測定して、微量の触媒を定量する分析法を接触分析法と呼ぶが、その速度の測定には、ほとんど比色法が用いられている。特に日本においては、後藤らの先駆的な研究があり、成書<sup>1)</sup> および総説<sup>4)</sup>などに紹介されている。比色法以外の電気分析法としては、ポーラログラフ法<sup>5)</sup>、ポテンシオスタットと自動滴定装置を使用する方法<sup>7)</sup>などがある。

一方、最近ガラス電極と同様に取り扱いが簡単で、しかも種々のイオン種を検出、定量することが可能なイオン選択性電極が開発され、広く普及してきている。著者らは、イオン電極の接触分析への応用を試み、過酸化水素-ヨウ化物イオンの酸化還元反応を利用して、モリブデン(VI)およびタンゲステン(VI)<sup>8)</sup>について報告した。今回は塩素酸カリウム-ヨウ化カリウムの酸化還元反応を利用してバナジウム(IV)の定量を行なった。

酸性溶液中での塩素酸イオンとヨウ化物イオンとの反応は、次式で示される。



Yatsimirskiiは、この反応速度がバナジウム(IV)などの均一触媒の濃度に比例することを示し、遊離されるヨウ素の濃度を比色法によって測定し、触媒の定量を行なった。式(1)の反応速度式は、次式によって与えられる<sup>10)</sup>。

$$2 \frac{d[I_2]}{dt} = - \frac{d[I^-]}{dt}$$

\* 北海道大学理学部化学教室：北海道札幌市北区北10条西8丁目

$$= K \cdot C_k \cdot [\text{ClO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [I^-] \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに $K$ は反応速度定数、 $C_k$ は触媒濃度である。式(2)を積分すると、

$$\log [I^-] = -K \cdot C_k \cdot [\text{ClO}_3^-] [\text{H}^+]^2 t + \log [I^-]^* \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$[I^-] = [I^-]^* \exp(-K \cdot C_k \cdot [\text{ClO}_3^-] [\text{H}^+]^2 t) \quad \dots \dots \dots (4)$$

となる。ここに $[I^-]^*$ は、ヨウ化物イオンの初濃度である。ある時刻 $t$ におけるヨウ素の濃度は $t=0$ ,  $[I_2]=0$ として、次式で示される。

$$[I_2] = \frac{1}{2} [I^-]^* (1 - \exp[-K \cdot C_k \cdot [\text{ClO}_3^-] [\text{H}^+]^2 t]) \quad \dots \dots \dots (5)$$

一方、ヨウ化物イオン選択性電極において、イオン感応膜の両端に発生する電位差 $E$ は、次式によって示される。

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \log [I^-] \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここに $E_0$ は定数である。

本法では、ヨウ化物イオン電極により、 $\log [I^-]$ が電位となって現われるので、電位の時間的変化の測定により、触媒バナジウム(IV)の定量が可能である。

## 2 装置および試薬

### 2.1 装置

用いた装置はすべて東亜電波製の、pHメーター：HM7-A、ポリレコーダー：EPR-3T、ヨウ化物イオン

電極：I-125 およびダブルジャンクション型比較電極 (SCE)：HG-305DS である。また恒温そうは 27°C に保った。

## 2.2 試薬

0.5M 塩素酸カリウム溶液：市販特級品。

$1.0 \times 10^{-2}M$  ヨウ化カリウム溶液：市販特級品を使用し、かっ色びんに入れて、冷暗所に保存した。

$5.0 \times 10^{-2}M$  硫酸溶液。

$9.25 \times 10^{-3}M$  硫酸オキシバナジウム溶液：Cu-PAN 指示薬を使用してキレート滴定法により、濃度を決定した。

以上の試薬調整のために使用した蒸留水は、脱イオン水を全石英二段蒸留装置を用いて蒸留したものである。

## 3 実験

### 3.1 操作

2本の50 ml メスフラスコを用意し、一方に塩素酸カリウムおよびヨウ化カリウム溶液を、他方に硫酸と硫酸オキシバナジウム溶液をとり、再蒸留水を加えて正確に50 ml とし、それぞれ目的最終濃度の2倍の濃度に調整し、恒温そうに入れて温度を一定とする。次にヨウ化カリウムと塩素酸カリウムを含む溶液を250 ml ビーカーに移し、恒温そうにつけ、イオン電極と飽和カロメル電極を浸し、スターラーを用いて溶液をかき混ぜる。約1~2分経過して電位が安定したら、硫酸と硫酸オキシバナジウムの溶液をビーカーに加え、同時に記録計を作動させる。

### 3.2 電位-時間曲線の解析

以上の操作によって得られた電位-時間曲線を Fig. 1

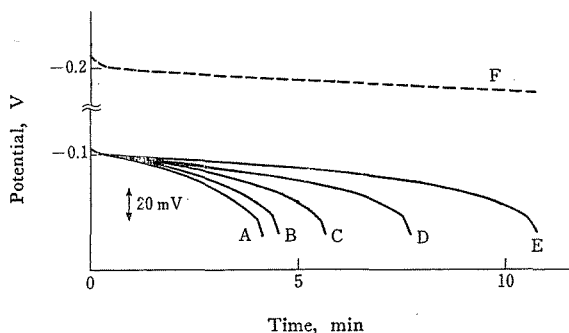


Fig. 1 Changes of potentials of an iodide-selective electrode with time

The composition of the reaction solution is:  $[KI] = 2 \mu M$ ;  $[H_2SO_4] = 1 mM$ ;  $[KClO_3] = 0.3 M$ ;  $[VOSO_4]$ : A:  $3.5 \mu M$ ; B:  $3.25 \mu M$ ; C:  $2.25 \mu M$ ; D:  $1.75 \mu M$ ; E:  $1.25 \mu M$ ; Temp. = 27°C; Curve F is measured with a soln. in which  $[KI] = 0.8 mM$ ;  $[VOSO_4] = 60 \mu M$ ; Other conditions are the same as Curves A-E.

に示す。反応の初期において電位が急変するのは、ヨウ化カリウム溶液が2倍に希釈されるからである。そのうち、電位-時間曲線はほとんど直線とみなすことができるが、さらに時間が経過すると湾曲してくる。-60 mV 付近以後急激に電位が陽になる。このあたりはヨウ化物イオン電極測定下限が  $10^{-7}M$  程度であるから、溶液中のヨウ化物イオン濃度を正確に示すものではないと思われる。電位の1分間の変化速度 mV/min の値は、電位-時間曲線の直線部分について、40 mV 変化するのに要した時間  $t$  を求め、 $40/t$  を電位の変化速度とした。また破線 F は、ヨウ化カリウム溶液を濃くしたときの電位-時間曲線であり、30 倍以上の触媒濃度でも1分間の電位変化がわずかであることがわかる。

## 4 実験計画法によるバナジウム(IV) 定量における最適組成の検討

### 4.1 実験条件

バナジウム(IV)の定量における最適組成の決定にあたり、実験計画法<sup>(11)(12)</sup>の三元配置法を適用し、実験条件の割り付けを行なった。因子としてヨウ化カリウム、硫酸および塩素酸カリウム濃度の3因子をとり、これを A, B および C 因子とし、それぞれ3水準に分け、Table I に示すような条件で27回の実験を行なった。その順序は乱数表を用いて決定した。

Table I Allotment of experimental conditions

| Factor | Reagent   | Concentration   |                 |                 | Number of levels |
|--------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| A      | KI        | $A_1 = 2 \mu M$ | $A_2 = 3 \mu M$ | $A_3 = 4 \mu M$ | 3                |
| B      | $H_2SO_4$ | $B_1 = 0.5 mM$  | $B_2 = 1 mM$    | $B_3 = 1.5 mM$  | 3                |
| C      | $KClO_3$  | $C_1 = 0.2 M$   | $C_2 = 0.25 M$  | $C_3 = 0.3 M$   | 3                |

$[VOSO_4] = 2 \mu M$ ; Temp. = 27°C

### 4.2 分散分析

得られた結果を Table II に示す。Table II よりヨウ化カリウムについてはうすくするほど反応速度が大きくなるが、 $2 \mu M$  以下の濃度ではヨウ化物イオン電極の電位指示が不安定であり、反応速度の測定が

Table II Velocity of potential change in  $mV \cdot min^{-1}$  obtained by the three-sided classification

|                | A <sub>1</sub> |                |                | A <sub>2</sub> |                |                | A <sub>3</sub> |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> |
| C <sub>1</sub> | 5.831          | 6.024          | 5.755          | 5.128          | 4.843          | 4.890          | 4.107          | 4.132          | 4.225          |
| C <sub>2</sub> | 6.309          | 6.135          | 6.289          | 5.161          | 5.242          | 5.229          | 4.484          | 4.251          | 4.353          |
| C <sub>3</sub> | 8.081          | 9.281          | 9.091          | 7.156          | 7.273          | 6.981          | 5.089          | 5.822          | 5.019          |

困難となる。また、塩素酸カリウムの濃度が濃くなるほど反応速度が大きくなるが、溶解度の関係から0.3Mの値が上限である。

これらの実験結果を解析し、分散分析を行なった結果を Table III に示す。Table III 中 \*印は、危険率5%で有意であることを示す。

Table III Analysis of variances applied to the data shown in Table II

| Dispersion | S       | $\phi$ | V       | $F_0$     | F               | F         |
|------------|---------|--------|---------|-----------|-----------------|-----------|
| A          | 25.2422 | 2      | 12.6211 | 211.0552* | $F(2, 8, 0.05)$ | $F < F_0$ |
| B          | 0.1612  | 2      | 0.0806  | 1.3478    | =4.46           | $F > F_0$ |
| C          | 23.2948 | 2      | 11.6474 | 194.7726* |                 | $F < F_0$ |
| A × B      | 0.2010  | 4      | 0.0503  | 0.8411    | $F(4, 8, 0.05)$ | $F > F_0$ |
| B × C      | 0.5800  | 4      | 0.1450  | 2.4247    | =3.84           | $F > F_0$ |
| A × C      | 2.9726  | 4      | 0.7432  | 12.4281*  |                 | $F < F_0$ |
| E          | 0.4786  | 8      | 0.0598  | —         |                 |           |
| Total      | 52.9304 |        |         |           |                 |           |

S: Sum of squares;  $\phi$ : Degree of freedom; V: Variance;  $F_0$ : Ratio of variances; F: Value of F-distribution

#### 4.3 検 定

Table III より、A因子とC因子が有意であり、反応速度はヨウ化カリウムおよび塩素酸カリウムの濃度に大きく依存するので、これらの試薬濃度にじゅうぶん注意して調整する必要がある。また、交互作用 A × C について  $F_0 > F$  となったので、グラフ化を行ない真の交互作用であるかどうかの検討を行なった。Fig. 2 の3本のプロットはほぼ平行な直線であることから、A因子: ヨウ化カリウムとC因子: 塩素酸カリウムとの濃度の間には、真の交互作用がないことがわかった。

#### 4.5 最適定量操作条件の推定

Table II より、最も大きいポテンシャルの変化速度を示すのは、A<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> の組み合わせ、つまり [KI] = 2  $\mu$ M, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 mM, [KClO<sub>3</sub>] = 0.3M のときである。そこでバナジウム(IV) の検量線作成および妨害イオンの検定は、この濃度の組み合わせで行なうことに決定した。この反応液の組成が、Yatsimirskii の比色法の組成、すなわち [KI] = 85.7 mM, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 23.8 mM, [KClO<sub>3</sub>] = 14.3 mM と著しく異なるのは、測定手段の相違によるものといえよう。

#### 4.6 検量線の作成

このようにして最適条件を決定したので、検量線の作成を行なった。その結果を Fig. 3 に示す。0.55  $\mu$ M から 2.8  $\mu$ M のバナジウム(IV) の濃度範囲において、検

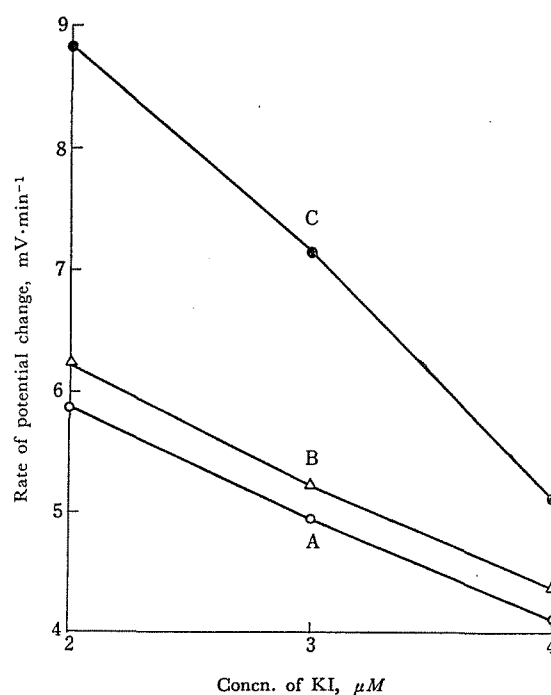


Fig. 2 Effect of concentration of potassium iodide and potassium chlorate on the reaction rate

[KClO<sub>3</sub>]: A: 0.2M; B: 0.25M; C: 0.3M;  
[VOSO<sub>4</sub>] = 2  $\mu$ M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 mM; Temp. = 27°C

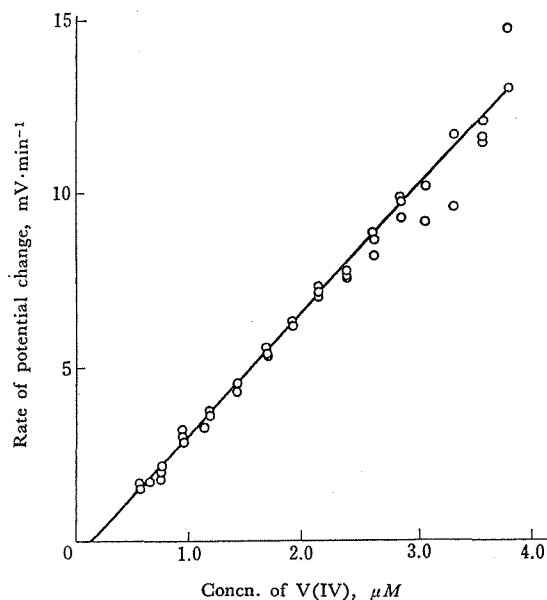


Fig. 3 Calibration curve for V(IV)

[KI] = 2  $\mu$ M; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 mM; [KClO<sub>3</sub>] = 0.3M;  
Temp. = 27°C; The curve is expressed by

$$y = (3.3629 \pm 0.0172)C_k - (0.5661 \pm 0.0328)$$

where  $y$  is expressed in  $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$  and  $C_k$  is the concn. of [V(IV)] in  $\mu\text{M}$ .

Correlation coef.  $r = 0.9974$

量線は直線となり、本法によりこの範囲のバナジウム(IV)の定量が可能である。

#### 4.7 妨害イオンの検討

触媒作用によってバナジウム(IV)の定量を妨害することが予想される金属数種について検討した結果を Table IV に示す。検定は妨害イオンの共存した状態と共存しない状態とで、それぞれ3回ずつ測定をくりかえし、 $F$  検定および  $t$  検定を行なった。鉄(III)イオンの妨害が著しいのは、ヨウ化物イオンを酸化するためである。

Table IV Effect of interfering ions

| Interfering ion | Concn. ( $\mu M$ ) |    |     |      |
|-----------------|--------------------|----|-----|------|
|                 | 2                  | 20 | 200 | 2000 |
| Cu(II)          | -                  | -  | -   | -    |
| Fe(III)         | +                  | +  | +   | +    |
| V(V)            | -                  | -  | +   | +    |
| Mo(VI)          | -                  | -  | -   | +    |
| W(VI)           | -                  | -  | +   | +    |
| Cr(VI)          | -                  | -  | +   | +    |

The composition of the reaction soln. is the same as that in Fig. 3, and  $[V(IV)]$  is kept to  $2 \mu M$ ; Plus sign implies interference

また、既報<sup>8)</sup>で述べたように、塩化物イオン、硫酸イオンなどは、ヨウ化物イオン電極による濃度測定を妨害せず、硫化物イオン、シアンイオン、還元性物質などは著しく妨害する。

(1974年2月1日、国会および日本化学会北海道支部共催冬季研究発表会において発表)

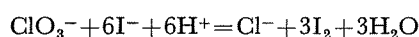
#### 文 献

- 1) K. B. Yatsimirskii : "Kinetic Methods of Analysis", (1966), (Pergamon Press, Oxford).
- 2) H. A. Laitinen : "Chemical Analysis", Chapt. 24, (1960), (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York).
- 3) H. B. Mark, Jr., G. A. Rechnitz : "Kinetics in Analytical Chemistry", (1968), (Interscience Publishers, John Wiley, New York).
- 4) 内海 諭 : 本誌, **16**, 644 (1967).
- 5) 河島拓治, 米原範伸 : 同上, **21**, 825 (1972).
- 6) 神原富民, 田中成之, 深田健二郎 : 同上, **17**, 1144 (1968).
- 7) H. Weisz, D. Klockow, H. Ludwig : *Talanta*, **16**, 921 (1969).
- 8) 片岡正光, 神原富民 : 分析機器, **10**, 773 (1972).
- 9) K. B. Yatsimirskii : "Kinetic Methods of Analysis", p. 105 (1966), (Pergamon Press, Oxford).
- 10) Spravochnik Khimika, Vol. III, p. 870 (1964), (Izd. Khimiya, Moskva).
- 11) 石川 馨, 藤森利美, 久米 均 : "実験計画法", 上, p. 143 (1967).
- 12) V. V. Nalimov : "The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis", p. 154 (1963), (Pergamon Press, Oxford).

☆

#### Catalytic analysis of vanadium(IV) by means of an iodide-selective electrode. Masamitsu KATAOKA and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 10-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The oxidation of iodide ion to iodine by chlorate ion takes place in an acidic environment according to



and is catalysed by V(IV)<sup>1)</sup>. The reaction rate is determined by measuring the iodide ion concentration, which can easily be determined by the potential of iodide-selective electrode. Integration of the kinetic eqn. yields

$$\log[I^-] = -K \cdot C_k [ClO_3^-][H^+]^2 t + \log[I^-]^*$$

where  $K$  is the rate constant,  $C_k$  the concentration of V(IV),  $t$  time, and  $[I^-]^*$  the initial concentration. The potential change of the iodide-selective electrode is recorded, from which the time required for the potential change of 40 mV is estimated at the linear part of potential-time curve. The rate is proportional to the concentration of catalyst and so it is possible to determine a small amount of V(IV).

The most suitable concentrations of KI,  $H_2SO_4$  and  $KClO_3$  were decided by the method of experimental design of three-sided classification. The variance ratio concerning the concentration of KI, as well as  $KClO_3$ , is very high, *i.e.* the rate of reaction depends significantly on these concentrations. It is not found, however, that there is a strong interaction between the KI, the  $H_2SO_4$  and the  $KClO_3$  concentration. The most suitable concentrations of KI,  $H_2SO_4$  and  $KClO_3$  are  $2 \mu M$ ,  $1 mM$  and  $0.3 M$ , respectively. A calibration curve with a good linearity was obtained and by this method it is possible to determine V(IV) in the concentration range from  $0.55$  to  $2.8 \mu mol dm^{-3}$  in the reaction solution. This sensitivity is almost the same as that of spectrophotometric method developed by Yatsimirskii.<sup>1)9)</sup> Fe(III) shows a strong interference. (Received Mar. 2, 1974)