

ペルオキシホウ酸-ヨウ化物イオンの反応を利用した タングステン(VI)及びバナジウム(V)のヨウ化物イオン 電極による接触分析

片岡 正光， 高橋 真彦， 神原 富民*[®]

(1978年8月25日受理)

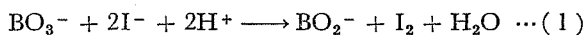
タングステン(VI)及びバナジウム(V)は、ペルオキシホウ酸-ヨウ化物イオンの酸化還元反応を触媒する。反応混液中のヨウ化物イオンの消費速度を、ヨウ化物イオン選択性電極を用いて追跡し、反応速度と触媒量との関係から、触媒金属イオンを定量した。反応混液中のペルオキシホウ酸ナトリウム、ヨウ化カリウム及び硫酸濃度の最適値は、タングステン(VI)の定量においては、それぞれ 12.5 mM, 60 μ M 及び 75 mM, バナジウム(V)の定量においては、12.5 mM, 50 μ M 及び 30 mM であった。この条件を用いて、タングステン(VI)は 0 から 6.0 μ M まで、バナジウム(V)は 0 から 100 μ M までが定量可能である。又、妨害イオンについても検討を行った。

* 北海道大学理学部化学科：北海道札幌市北区北10条西8丁目

1 緒 言

接触分析において、反応速度の追跡には、ほとんど比色法が応用され、成書¹⁾²⁾、総説³⁾⁴⁾としてまとめられている。しかし最近になって、ポーラログラフ法⁵⁾、電流法⁶⁾、電位差法⁷⁾及びイオン電極法^{8)~10)}などの電気分析法を利用した報告が増加している。著者らは、ヨウ化物イオン電極を用いた、ペルオキシホウ酸ナトリウム-ヨウ化カリウムの酸化還元反応を指示反応とする、モリブデン酸イオンの定量¹⁰⁾について報告した。今回、同一の指示反応を用いて、タングステン(VI)及びバナジウム(V)の定量を行った。

ヨウ化物イオンは、酸性溶液中でペルオキシホウ酸イオンによって、次式のように酸化される。



この反応は、触媒が存在しなくともある程度右へ進行するが、タングステン(VI)などの均一触媒の接触作用により、反応速度は大きく増加する。ヨウ化物イオン濃度に対して、ペルオキシホウ酸及び水素イオン濃度を大過剰に保つことにより、反応速度は以下のように示される。

$$-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k'[\text{I}^-] + kC_K[\text{I}^-] \dots (2)$$

式中、 k は触媒濃度 C_K に比例する速度定数、 k' は触媒を加えていないときの速度定数である。ヨウ化物イオン電極を用いて、反応溶液中のヨウ化物イオンの消費速度を追跡することにより、反応速度と触媒量との関係から、触媒の定量を行った。

2 装置及び試薬

2.1 装置

ヨウ化物イオン濃度は、東亜電波 I-125 型ヨウ化物イオン電極、及び HC-205C 型飽和カロメル電極を、同社製 HM-7A 型 pH メーターに接続して測定した。電位は、056 型日立レコーダーによって増幅して記録した。すべての実験は、柳本製 P8 FC 型恒温そうを用い、 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ で行った。

2.2 試薬

50 mM ペルオキシホウ酸ナトリウム溶液：和光純薬試薬特級ペルオキシホウ酸ナトリウム四水和物 ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.5386 g を精ひょうし、水に溶解して 200 ml とした。ペルオキシホウ酸イオンは分解しやすいので、冷蔵庫内に保存し、1週間ごとに調製した。

96.03 mM タングステン酸ナトリウム溶液：和光純薬試薬特級タングステン酸ナトリウム二水和物 ($\text{NaWO}_4 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$) 3.2986 g を水に溶解して 100 ml とし、オキシ塩による重量分析法により、濃度を決定した。

11.99 mM オルトバナジン酸ナトリウム溶液：和光純薬試薬 1 級オルトバナジン酸ナトリウム十四水和物 ($\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) 0.4361 g を採り、水に溶解して 100 ml とし、Cu-PAN 指示薬を用い、キレート滴定により濃度を決定した。その他の試薬は市販特級品を用い、水はすべて、脱イオン水を全石英二段蒸留装置によって精製して使用した。

3 実 験

3.1 操作

タングステン(VI)を定量する際の操作を以下に示す。メスフラスコ 2 個を用意し、一方に、50 mM ペルオキシホウ酸ナトリウム溶液 25 ml、1 mM ヨウ化カリウム溶液 3 ml と適当量のタングステン酸ナトリウム溶液を採り、水を加えて 50 ml とする (溶液 A)。他方のメスフラスコには、1.5 M 硫酸 5 ml、1 mM ヨウ化カリウム 3 ml を採り、水で 50 ml とする (溶液 B)。両フラスコを 25°C の恒温そうに浸し、液温を一定とした後、溶液 A を恒温そう中の 100 ml ビーカーに加えて、イオン電極と飽和カロメル電極をそう入し、スターラーでかくはんしながら電位を測定する。電位が安定してから溶液 B を加え、同時に記録計を作動させる。両溶液に等量ずつヨウ化カリウム溶液を加えた理由は、反応溶液の混合によるヨウ化物イオン濃度の急変を避けるためである。バナジウム(V)も、ほぼ同様の手順で分析された。

3.2 反応混液の最適組成の検討

ペルオキシホウ酸ナトリウム、ヨウ化カリウム及び硫酸のうち、2 者の濃度を固定し、1 成分のみの濃度を変化させ、一定量の触媒を添加した後電位変化速度を測定して、最適濃度を求めた。

3.2.1 ペルオキシホウ酸イオン濃度の検討 反応混液中のタングステン(VI)濃度を $1 \mu\text{M}$ に保ち、ペルオキシホウ酸イオン濃度を変化させて反応速度を測定し、最適濃度を検討したところ、Fig. 1 に示す関係が得られた。ペルオキシホウ酸イオン濃度 10 mM 以上で、反応速度が一定かつ最大値をとることにより、12.5 mM を最適値と決定した。バナジウム(V)を触媒とした場合も、ほぼ同様のグラフが得られ、最適値は 12.5 mM であった。

3.2.2 ヨウ化物イオン濃度の検討 バナジウム(V)を触媒としたときの電位の変化速度と、ヨウ化物イオン濃度との関係は、Fig. 2 に示すように、 $(30 \sim 75) \mu\text{M}$ の範囲で、反応速度が最大一定となったので、最適濃度

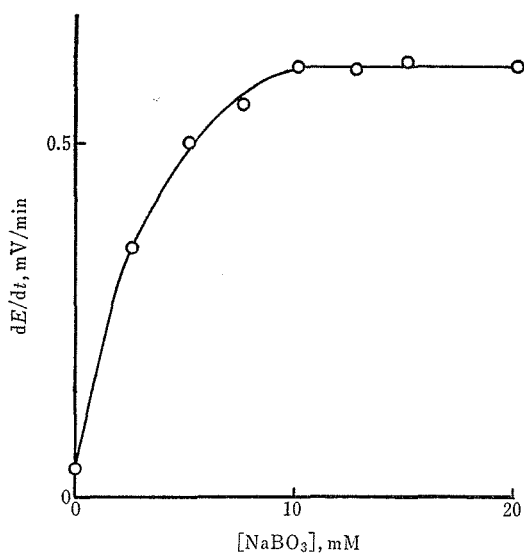


Fig. 1 Effect of sodium peroxoborate concentration on rate of potential change of iodide ion-selective electrode
Composition of reaction mixture: [KI] = 20 μ M, [H₂SO₄] = 90 mM, [Na₂WO₄] = 1 μ M; Temp.: 25°C

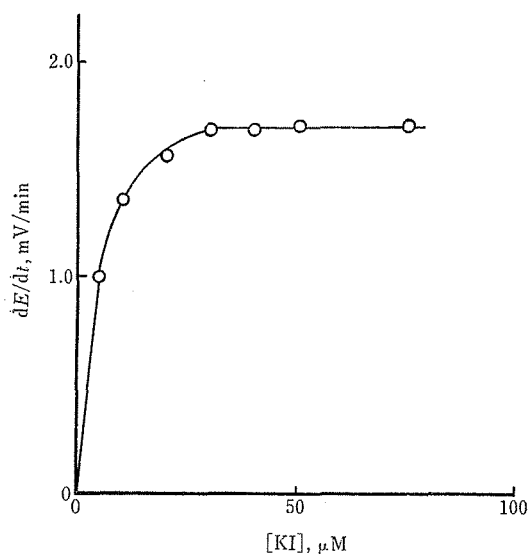


Fig. 2 Effect of potassium iodide concentration on rate of potential change
Composition of reaction mixture: [NaBO₃] = 12.5 mM, [H₂SO₄] = 30 mM, [Na₃VO₄] = 0.1 mM; Temp.: 25°C

を 50 μ M とした. 又タングステン(VI) を触媒とした場合, 40 μ M 以上で最大一定の反応速度を示したので, 60 μ M を最適濃度と決定した.

3.2.3 硫酸イオン濃度の検討 バナジウム(V) を触媒としたときの, 反応速度の硫酸濃度依存性を Fig. 3 に示す. 曲線は, 硫酸濃度 30 mM 付近に反応速度の

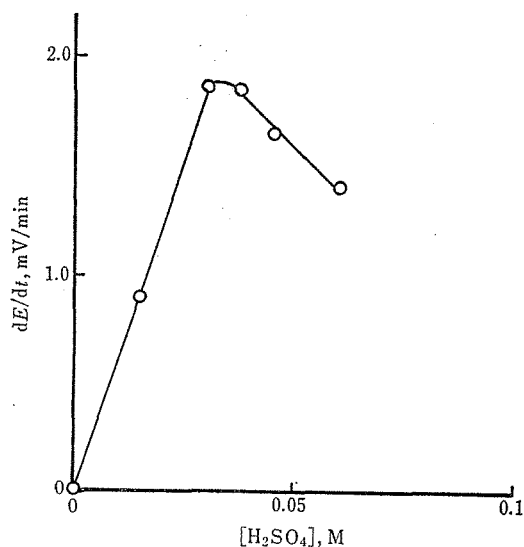


Fig. 3 Effect of sulfuric acid concentration on rate of potential change
Composition: [NaBO₃] = 12.5 mM, [KI] = 50 μ M, [Na₃VO₄] = 0.1 mM; Temp.: 25°C

最大値を示すことより, 最適濃度を 30 mM とした. タングステン(VI) を触媒とするときには, 反応速度は 75 mM 以上で, ほぼ一定となった. しかし経験によれば, 硫酸濃度の増加に伴い, 触媒が存在しなくとも反応速度が増加するため, 硫酸濃度を低く保つ必要がある. これらを考慮して, 最適硫酸濃度を 75 mM とした.

3.3 検量線

最適実験条件を用い, 3.1 の操作に従って検量線を作

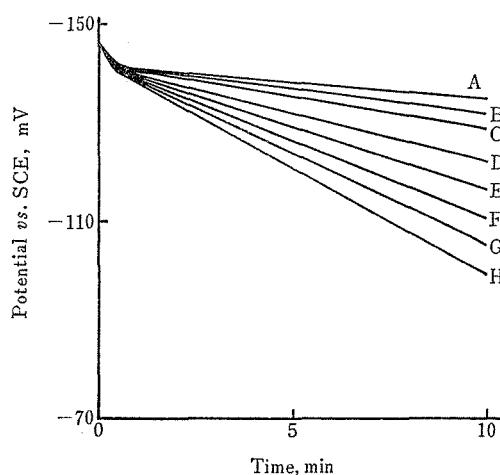


Fig. 4 Potential change of iodide ion-selective electrode with time
Composition: [NaBO₃] = 12.5 mM, [KI] = 60 μ M, [H₂SO₄] = 75 mM; Temp.: 25°C; [Na₂WO₄]: A 0, B 0.5, C 1.0, D 2.0, E 3.0, F 4.0, G 5.0, H 6.0 μ M

成した. タングステン(VI) 濃度を $0\sim 6.0\mu\text{M}$ まで変化させ, Fig. 4 に示す電位-時間曲線を得た. 既報¹⁰⁾で述べたように, 直線部分の傾斜を触媒のタングステン(VI) 濃度に対してプロットすると, Fig. 5 に示す検量線が得られる. 又, Fig. 6 にバナジウム(V) の検量線を示す. 検量線は, バナジウム(V) 濃度 $40\mu\text{M}$ に曲折点を持つ 2本の直線となったが, その理由は明らかではない. 本法により, $0\sim 6.0\mu\text{M}$ までのタングステン

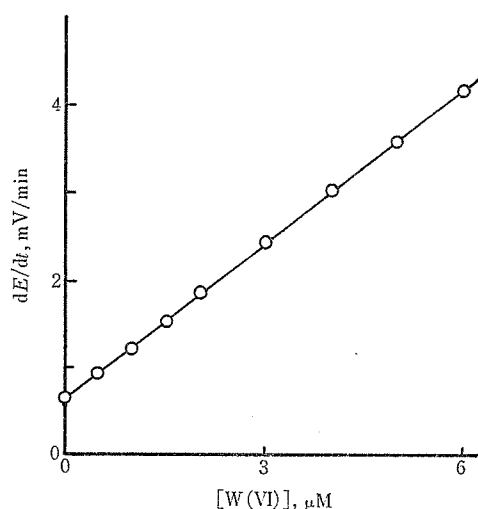


Fig. 5 Calibration curve for W(VI)

Composition : $[\text{NaBO}_3] = 12.5\text{ mM}$, $[\text{KI}] = 60\mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 75\text{ mM}$; Temp. : 25°C ; The curve is expressed by $y = 0.5828 C_K + 0.6747$, where y is dE/dt in mV/min and C_K is the concentration of W(VI) in μM ; Correlation coef. $r=0.9996$.

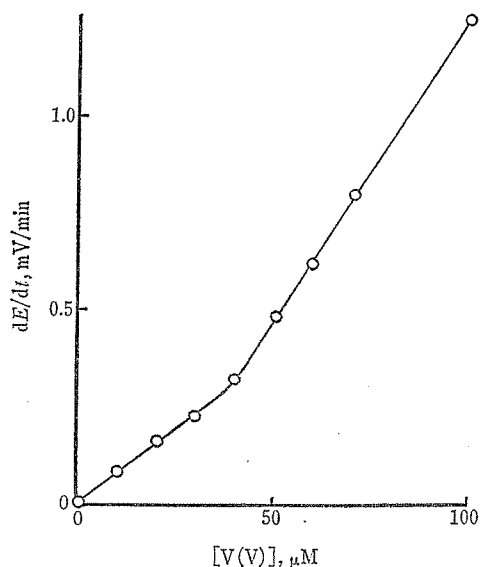


Fig. 6 Calibration curve for V(V)

Composition : $[\text{NaBO}_3] = 12.5\text{ mM}$, $[\text{KI}] = 50\mu\text{M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30\text{ mM}$; Temp. : 25°C

(VI) 及び $0\sim 100\mu\text{M}$ までのバナジウム(V) の定量が可能である.

3.4 妨害イオンの検討

種々の金属イオンのタングステン(VI) 及びバナジウム(V) の定量に及ぼす妨害の程度を Table 1 及び 2 に示した. 妨害イオンの濃度は, 目的とする触媒金属イオン濃度に対して, ($0.1\sim 1$ 万) 倍まで変化させた. 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 回ずつ反応速度を測定し, ばらつき及び平均値の差の検定を行った. 鉄(III) は, ペルオキソホウ酸-ヨウ化物イオンの酸化還元反応を接触するという報告¹¹⁾があり, やや大きな妨害を示した. 先に報告したモリブデン(VI) は, 大きく妨害する. 又, ヨウ化物イオン電極に対して大きな選択係数を持つイオン¹²⁾や, 強い酸化剤又は還元剤などの反応溶液への混入は, 大きな妨害となる.

Table 1 Effects of diverse ions on catalytic determination of W(VI)

Ion	Diverse ion		Deviation (%)
	Added as	Concentration (mM)	
Al(III)	AlCl_3	30.0	+ 5.4
Fe(III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.3	+11.6
Co(II)	CoCl_2	3.0	-34.0
Cu(II)	CuSO_4	3.0	+ 2.9
Zn(II)	ZnSO_4	30.0	- 4.6
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	30.0	+ 5.4
V(V)	Na_3VO_4	0.03	+20.0

The composition of the reaction solution is the same as in Fig. 5. Concentration of W(VI) : $3\mu\text{M}$

Table 2 Effects of diverse ions on catalytic determination of V(V)

Ion	Diverse ion		Deviation (%)
	Added as	Concentration (mM)	
Al(III)	AlCl_3	50.0	+11.8
Fe(III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.5	+33.8
Co(II)	CoCl_2	0.5	-20.6
Cu(II)	CuSO_4	50.0	+25.8
Zn(II)	ZnSO_4	50.0	-17.0
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.5	+ 7.1
W(VI)	Na_2WO_4	0.005	+20.6

The composition of the reaction solution is the same as in Fig. 6. Concentration of V(V) : $50\mu\text{M}$

(1978年2月2日, 本会及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 Analy-

- sis", (1966), (Pergamon Press, Oxford).
- 2) H. B. Mark, Jr., G. A. Rechnitz: "*Kinetics in Analytical Chemistry*", (1968), (Interscience Publ., New York).
 - 3) 深沢 力, 山根 兵: *ぶんせき*, **1977**, 491.
 - 4) R. A. Greinke, H. B. Mark, Jr.: *Anal. Chem.*, **50**, 70R (1978).
 - 5) 神原富民, 田中成之, 深田健二郎: *分化*, **17**, 1144 (1968).
 - 6) F. M. Barton, B. H. Loo: *J. Chem. Soc.*, (A), **1971**, 3032.
 - 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) 片岡正光, 神原富民: *分化*, **23**, 1157 (1974).
 - 10) M. Kataoka, T. Kambara: *Denki Kagaku*, **45**, 674 (1977).
 - 11) H. Tompson, G. Svehla: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **247**, 244 (1969).
 - 12) オリオン社, イオンメーター, イオン電極カタログ, (1977).

☆

Application of an iodide ion-selective electrode to the kinetic determination of tungsten(VI) and vanadium(V) by their catalytic effect on the peroxoborate-iodide reaction. Masamitsu KATAOKA, Masahiko TAKAHASHI and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita-10, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

The oxidation of iodide ion by peroxoborate ion

takes place in acidic milieu and is catalyzed by a trace amount of tungsten(VI) or vanadium(V). When the concentrations of peroxoborate and sulfuric acid were kept in a large excess in comparison with that of iodide ion, the reaction rate was proportional to the product of catalyst and iodide ion concentrations. The reaction rate was followed by measuring the concentration of iodide ion by means of an iodide ion-selective electrode. The appropriate reaction conditions were decided graphically. The most suitable concentrations of sodium peroxoborate, potassium iodide and sulfuric acid for the determination of tungsten(VI) were found to be 12.5 mM, 60 μ M and 75 mM, respectively, and for the determination of vanadium(V), they were 12.5 mM, 50 μ M and 30 mM. A calibration curve of good linearity was obtained over concentration range 0 to 6.0 μ M of tungstate. The calibration curve for orthovanadate showed also a good linearity in the concentration range below 40 μ M, but deviated at the higher concentration. However, the determination up to 100 μ M was feasible. Interferences of diverse ions were tested, among which Fe(III) and Mo(VI) interfered strongly.

(Received Aug. 25, 1978)

Keywords

Catalyzed reaction
Iodide ion-selective electrode
Kinetic method
Tungsten
Vanadium