

# ランドルト反応を利用した微量タングステン(VI)の 接触分析へのヨウ化物イオン選択性電極の応用

片岡 正光<sup>Ⓞ</sup>，西村 恵子<sup>\*</sup>，神原 富民<sup>\*\*</sup>

(1983年4月28日受理)

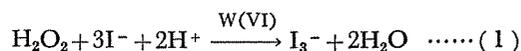
ヨウ化物イオンの酸性溶液中での過酸化水素による酸化速度は、微量のタングステン(VI)などの均一触媒の存在により、著しく増大することが知られている。この酸化還元反応にアスコルビン酸を加えると誘導時間が生じ、ランドルト(Landolt)反応となることを利用して、触媒の微量定量を行った。反応溶液中のアスコルビン酸がすべて消費されるとヨウ化物イオン濃度が減少し始めるので、ヨウ化物イオン選択性電極を用いて電位を記録し、その濃度変化を追跡することにより、誘導時間を測定した。誘導時間の逆数と触媒イオン濃度が直線関係にあることから、微量のタングステン(VI)の定量が可能である。種々検討の結果、pH、ヨウ化カリウム、過酸化水素及びアスコルビン酸濃度の最適値は、それぞれ、2.5、10 mM、10 mM 及び 0.8 mM である。この条件で、タングステン(VI) (0.1~1.2)  $\mu$ M の定量が可能である。共存イオンの影響についても検討したが、接触作用があるとの報告のある鉄(III)、ジルコニウム(IV)、バナジウム(IV)及びモリブデン(VI)などが大きな妨害を示した。鉄(III)は、等量のEDTAでマスクングされるので、その妨害は除去できる。更に、本法を鉄鋼試料中のタングステンの定量にも応用した。

## 1 緒 言

従来、接触分析法における反応速度の追跡にはほとんど比色法が用いられ、成書<sup>1)~3)</sup>、総説<sup>4)~10)</sup>などにまとめられている。しかし、最近になって、ポーラログラフ法<sup>11)12)</sup>、電位差法<sup>13)~16)</sup>、電流法<sup>17)~19)</sup>及びイオン電極法<sup>20)~26)</sup>などを利用した研究の報告が増加してきた。著者らは先に、ヨウ化物イオン選択性電極を用い、過酸化水素-ヨウ化物イオンの酸化還元反応を接触するモリブデン(VI)<sup>21)</sup>、タングステン(VI)<sup>21)</sup>、鉄(III)<sup>22)</sup>及びジルコニウム(IV)<sup>22)</sup>、塩素酸-ヨウ化物イオンの反応を接触するバナジウム(IV)<sup>23)</sup>、ペルオキシホウ酸-ヨウ化物イオンの反応を接触するモリブデン(VI)<sup>24)</sup>及びタング

ステン(VI)<sup>24)</sup>とバナジウム(IV)<sup>25)</sup>、臭素酸-ヨウ化物イオンの反応を接触するモリブデン(VI)及びバナジウム(V)<sup>26)</sup>の定量について報告した。今回、過酸化水素-ヨウ化物イオンの酸化還元反応に基づくLandolt反応<sup>27)~31)</sup>を利用したタングステン(VI)の定量を行った。

ヨウ化物イオンの酸性溶液中での過酸化水素による酸化反応は、常温でも非常にゆっくりと進行するが、微量のタングステン(VI)などの均一触媒の存在により、その反応速度は著しく増大する。この反応は、式(1)で示される<sup>1)</sup>。



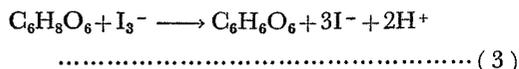
この指示反応を利用して、比色法を用い、触媒金属の定量を行った報告<sup>30)~32)</sup>が幾つかなされている。式(1)の反応速度は式(2)によって示される。

\* 北海道大学理学部化学科：札幌市北区北10条西8丁目

\*\* 現在：函館工業高等専門学校：北海道函館市戸倉町226

$$3 \frac{d[I_3^-]}{dt} = - \frac{d[I^-]}{dt} = (KC_k + K')[I^-][H_2O_2][H^+] \dots\dots (2)$$

式(2)中,  $K$  は触媒が存在するときの反応速度定数,  $K'$  は空試験液の反応速度定数,  $C_k$  は触媒イオン濃度を表す. 反応混液中に還元剤としてアスコルビン酸を加えると, 生成するトリヨウ化物イオンは, アスコルビン酸により直ちに還元される.



式(1)と式(3)の反応は同時に進行するが, 式(1)の反応に比べて式(3)の反応が著しく速いため, 反応混液中のアスコルビン酸がすべて酸化されるまでの間, ヨウ化物イオン濃度は一定である. 又過酸化水素濃度は, 反応の前後では大きな変化がなく, 水素イオン濃度も緩衝溶液を用いるため一定と見なされるので, 反応速度式(2)は以下のように簡略化される.

$$3 \frac{d[I_3^-]}{dt} = - \frac{d[I^-]}{dt} = kC_k + k' \dots\dots (4)$$

式(4)中,  $k$  及び  $k'$  は, 濃度積を含む. 反応混液中に添加した一定量のアスコルビン酸がすべて酸化されると, 式(1)の反応によってヨウ化物イオン濃度が減少し始めるが, この時点までに要した時間(誘導時間)の逆数と触媒イオン濃度が直線関係にあることから, 微量の触媒の定量が可能である. 本法では, ヨウ化物イオン選択性電極を用いて反応混液中のヨウ化物イオン濃度を追跡し, 誘導時間を測定することによる微量タングステン(VI)の定量を報告する.

## 2 装置及び試薬

### 2.1 装置

電位変化は東亜電波製 pH メーター HM-7A に, 日立製レコーダー 056 を接続して記録した. 又, 指示電極として東亜電波製 ヨウ化物イオン選択性電極 I-125 を, 参照電極として同社製飽和カロメル電極 HC-205C を用いた. すべての実験は柳本製 P8-PC 型恒温槽を使用し, 反応混液の温度を  $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  として行った.

### 2.2 試薬

過酸化水素溶液 (1 M): 三菱瓦斯化学製特級過酸化水素水 54.871 g を水で希釈して 500 ml とした. その濃度はヨウ素滴定法により決定し, 褐色瓶に入れ冷暗所に保存した.

ヨウ化カリウム溶液 (1 M): 和光純薬製特級ヨウ化カ

リウム 166.01 g を水に溶解して 1 l とし, 褐色瓶に入れて保存した. 濃度は硝酸銀標準溶液を用い, 電位差滴定法により決定した.

タングステン酸ナトリウム溶液 ( $10^{-2}$  M): 和光純薬製特級タングステン酸ナトリウム二水和物 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1.6492 g を水に溶解して 500 ml とし, オキシソルによる重量分析法により濃度を決定したところ, そのファクターは 0.9939 であった.

アスコルビン酸溶液 ( $10^{-2}$  M): 和光純薬製特級 L-アスコルビン酸 0.3523 g を水に溶解して 200 ml とした. アスコルビン酸は, 水溶液では不安定であるため, その都度調製した.

モノクロロ酢酸緩衝溶液 (4 M): 和光純薬製特級モノクロロ酢酸 94.5 g を水に溶解して 500 ml とし, これに 5 M 水酸化ナトリウム溶液を除々に加え pH を 2.5 とした.

その他の試薬も市販特級品を用い, 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手順を以下に示す. 2個の容量フラスコ A, B を用意し, フラスコ A に, 0.2 M モノクロロ酢酸緩衝溶液 (pH 2.5) 10 ml と 0.1 M 過酸化水素水 10 ml を採り, 水を加えて正確に 50 ml とする. フラスコ B には, 0.1 M ヨウ化カリウム溶液 10 ml, 10 mM アスコルビン酸溶液 8 ml と適当量のタングステン酸ナトリウム試料溶液を加え, 水で 50 ml とする. 両フラスコを  $25^\circ\text{C}$  の恒温槽に浸し, 液温を一定とした後, A の溶液を恒温槽中の 200 ml トールビーカーに加えて, イオン電極と飽和カロメル電極を浸し, 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 B の溶液を加え, 同時に記録計を作動させる. フラスコ B のヨウ化カリウム溶液を後から加える理由は, 一般にヨウ化物イオン濃度が薄い方から濃い方に変化したほうが, 電極の応答速度が大きいためである.

### 3.2 反応混液の最適組成の検討

過酸化水素, ヨウ化カリウム及び水素イオン濃度のうち, 2 者の濃度を固定し, 1 成分のみの濃度を变化させ, 一定量の触媒を添加したときと添加しないときの誘導時間を測定して, それぞれの最適濃度を求めた.

3.2.1 pH の検討 モノクロロ酢酸緩衝溶液を用いて反応混液の pH を変化させ, 誘導時間を測定した. 誘導時間の逆数を pH に対してプロットすると, Fig. 1 に示すように, pH の減少に伴って誘導時間の逆数は増

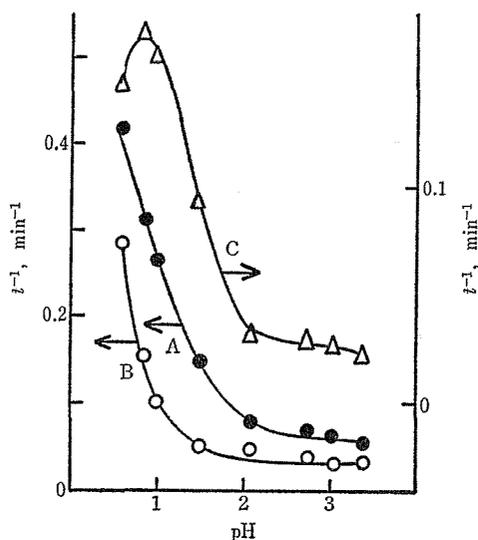


Fig. 1 Effect of pH on the reciprocal of incubation period

Composition of reaction mixture :  $[\text{H}_2\text{O}_2]=5 \text{ mM}$ ,  $[\text{Asc.}=\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]=1 \text{ mM}$ ,  $[\text{KI}]=10 \text{ mM}$ , Temp.  $=(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , A :  $[\text{Na}_2\text{WO}_4]=5 \mu\text{M}$ , B :  $[\text{Na}_2\text{WO}_4]=0$ , C : Difference of the reciprocal of incubation period, (A-B)

加する (曲線A). しかし, 式 (2) に示したように, 触媒を添加しなくても反応はゆっくりと進行し, pH の減少とともに速くなる (曲線B). 両者の差 (A-B) は曲線 C で示され式 (2) の触媒濃度に比例する項の反応速度を示す. 曲線 C も pH の減少とともに増加する傾向を示すが, pH 2 以下で空試験液の反応速度が急激に増加することから, 最適 pH を 2.5 とした.

**3.2.2 過酸化水素濃度の検討** 反応混液中の過酸化水素濃度を変化させ, その最適濃度について検討した結果を Fig. 2 に示す. 触媒イオン濃度に依存する項の値を示す曲線 C は, 過酸化水素濃度 (5~20)mM 付近で最大値を示す. しかし 20 mM では空試験値が大きくなり不適当であるので最適濃度を 10 mM とした.

**3.2.3 ヨウ化カリウム濃度の検討** 反応混液中のヨウ化カリウム濃度を変化させ, その最適濃度について検討した. Fig. 3 に示すように, 曲線 A, B, C とともに, ヨウ化カリウム濃度の増加に伴って誘導時間の逆数は増加する傾向を示す. 空試験値 (曲線B) に対する正味の値 (曲線C) の比を計算した結果, (5~20)mM の間でほぼ最大一定となったので, 中間値である 10 mM を最適濃度とした.

**3.2.4 アスコルビン酸濃度の検討** アスコルビン酸濃度を変化させ, 誘導時間との関係を検討した結果, アスコルビン酸 (0~1.5)mM の間で誘導時間とアスコル

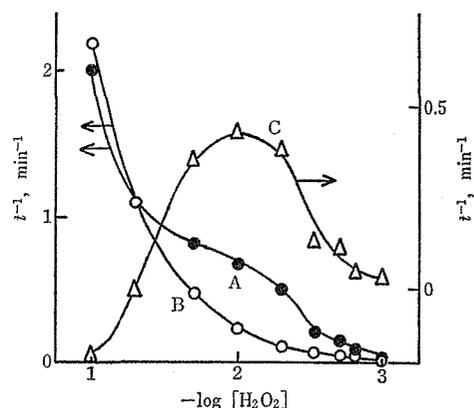


Fig. 2 Effect of hydrogen peroxide concentration on the reciprocal of incubation period

Composition of reaction mixture :  $[\text{KI}]=10 \text{ mM}$ ,  $[\text{Asc.}=\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]=0.3 \text{ mM}$ , pH=2.5, Temp.  $=(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , A :  $[\text{Na}_2\text{WO}_4]=30 \mu\text{M}$ , B :  $[\text{Na}_2\text{WO}_4]=0$ , C : Difference of the reciprocal of incubation period, (A-B)

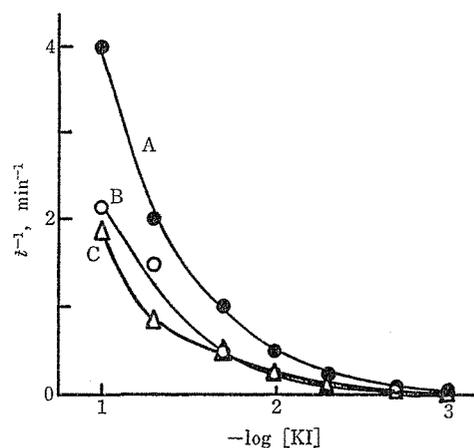


Fig. 3 Effect of potassium iodide concentration on the reciprocal of incubation period

Composition of reaction mixture :  $[\text{H}_2\text{O}_2]=10 \text{ mM}$ ,  $[\text{Asc.}=\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]=0.3 \text{ mM}$ , pH=2.5, Temp.  $=(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ , A :  $[\text{Na}_2\text{WO}_4]=30 \mu\text{M}$ , B :  $[\text{Na}_2\text{WO}_4]=0$ , C : Difference of the reciprocal of incubation period, (A-B)

ビン酸濃度とは比例関係にあることが分かった. アスコルビン酸の添加量が多すぎると誘導時間が長くなり, 分析に時間がかかりすぎ, 又, 添加量が少ないと, 高い触媒濃度での誘導時間が短すぎ, 誤差が大きくなり不都合である. 検量線作成の際のアスコルビン酸濃度は 0.8 mM とした.

### 3.3 検量線の作成

反応混液の pH と各試薬の濃度を最適値に保ち, 3.1 の操作手順に従って, タングステン(VI) の検量線を作

成した。Fig. 4 にタングステン濃度を 0~1.0 μM まで変化させたときの電位-時間曲線を示す。Fig. 4 中の矢印は反応混液中のアスコルビン酸がすべて酸化されたことを示し、この点までの時間(誘導時間)を読み取り、その逆数をタングステン(VI)濃度に対してプロットすることにより、Fig. 5 で示される検量線が得られる。測定は各点について3回行った。有意水準 5% でタングステン(VI)濃度及び誘導時間のばらつきを考慮した回帰式は、Fig. 5 に示したとおりである。既報で述べたように、Fig. 4 の矢印の右側の直線部分の傾斜(ヨウ化物イオンの消費速度)を触媒のタングステン(VI)濃度に対してプロットしても、同様の検量線が得られる。本法により、(0.1~1.2)μM までのタングステン(VI)の定量が可能である。更に広い範囲での検量線の作成を試みたが、1.2 μM 以上では上に凸の曲線となった。

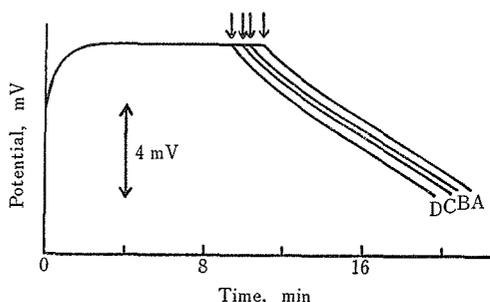


Fig. 4 Potential change of iodide ion-selective electrode

Composition of reaction mixture : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mM, pH=2.5, [KI]=10 mM, [Asc.=C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>]=0.8 mM, Temp.=(25±0.5)°C, [Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>] : A 0, B 0.3, C 0.6, D 1.0 μM, Arrows indicate the appearance of color.

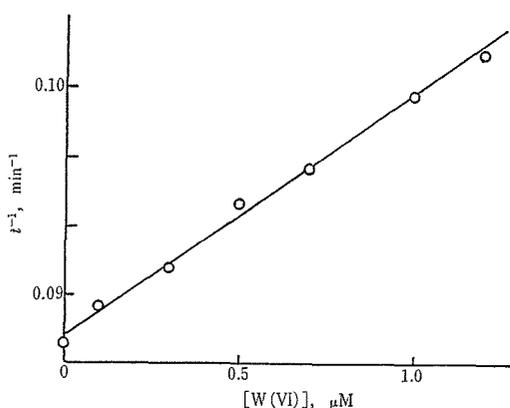


Fig. 5 Calibration curve for tungsten(VI)

Composition of reaction mixture : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mM, [KI]=10 mM, [Asc.=C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>]=0.8 mM, pH=2.5, Temp.=(25±0.5)°C, Curve is expressed by  $t^{-1} = (1.754 \pm 0.030)[W(VI)] \times 10^4 + (8.711 \pm 0.018) \times 10^{-2}$

### 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)の定量に及ぼす妨害の程度を Table 1 に示した。反応混液の組成は検量線作成時と同一にし、タングステン(VI)の濃度を 0.5 μM とした。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 回ずつ誘導時間を測定し、ばらつき及び平均値の差の検定を行ったところ、過酸化水素-ヨウ化物イオンの酸化還元反応を接触するという報告のあるジルコニウム(IV)<sup>22)</sup>、バナジウム(IV)<sup>31)~33)</sup>、モリブデン(VI)<sup>13)20)21)28)33)35)~37)</sup>、鉄(III)<sup>22)</sup>などは大きな妨害を示した。これらの外、銅(II)も大きな妨害を示した。更に、鉄(III)と銅(II)については、EDTA でマスクングすることも試みた。鉄(III)については、ほぼ等量の EDTA を添加することで、その妨害を十分除去することが可能であった。なお、等量以上の EDTA の添加では反応速度が低下し負の誤差を与えた。一方、銅(II)では、等量あるいはそれ以下の EDTA の添加は負の誤差を与え、EDTA によるマスクングは不可能であった。

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Concentration (μM)	Error of [W(VI)] found (%)
Mg(II)	50000	+ 3.29
Zn(II)	10000	+ 4.59
Ca(II)	5000	0
Mn(II)	2000	+ 3.17
Cr(III)	100	+ 3.67
Cr(VI)	20	+ 3.60
Zr(IV)	15	+ 6.41
V(IV)	10	+ 2.75
Mo(VI)	0.05	+ 3.60
Cu(II)	0.5	+ 4.89
Cu(II)†	0.5	- 4.00
Fe(III)	0.05	+ 3.76
Fe(III)††	0.05	+ 0.79
Fe(III)	0.5	+19.40
Fe(III)†††	0.5	+ 1.33

[W(VI)]=0.5 μM, [KI]=10 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10 mM, pH=2.5, [Asc.=C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>]=0.8 mM, Temp.=(25±0.5)°C; † [EDTA=Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta]=0.5 μM; †† [EDTA=Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta]=0.05 μM; ††† [EDTA=Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta]=0.5 μM

### 3.5 実試料の分析

本法を、高速度工具鋼及び合金工具鋼中のタングステンの定量に応用した。操作手順を以下に示す。

試料約 (0.3~0.5) g を精ひょうし、300-ml ビーカーに採り、王水 15 ml を加え加熱分解する。冷却後、過酸化水素 5 ml を加え、弱く加熱して炭素を分解除去した後、過塩素酸 (60%) 25 ml を加えて加熱し、30 分間白煙を発生させる。塩酸 (1+1) 15 ml を加え、直ちに

水で約 70 ml とし, (70~80) °C に 1 時間保つ. 東洋 汙紙 No. 5 A を用いて汙過し, タングステン酸の沈殿を塩酸 (2+50) で洗浄した後, 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で沈殿を溶解し, メスフラスコで正確に 100 ml とする. 適宜希釈して, 反応混液中のタンングステン(VI)濃度が約 0.6 μM になるように採取し測定する. 結果を日本鉄鋼標準試料分析成績表の標準値と比較して Table 2 に示すが, 誤差は約 +2% であった. この誤差は鉄(III)の共存による可能性が最も高いため, 試料溶液中に EDTA をその濃度が 0.05 μM となるように添加したところ, 10% 以上の負の誤差を生じた.

Table 2 Determination of tungsten in tool steel

	SKH 2 high speed tool steel	JSS 600-7 alloy tool steel SKSI
Standard value	17.50 %	4.35 %
Found	17.81 %	4.45 %

## 文 献

- 1) K. B. Yatsimirskii : "Kinetic Methods of Analysis", (1966), (Pergamon Press, Oxford).
- 2) H. A. Laitinen, W. E. Harris : "Chemical Analysis", 2nd ed., Chap. 21 (1975), (McGraw-Hill, New York).
- 3) H. B. Mark, Jr., G. A. Rechnitz : "Kinetics in Analytical Chemistry", (1968), (Interscience, New York).
- 4) 内海 喩 : 分化, **16**, 644 (1967).
- 5) 河島拓治, 米原範伸 : 分化, **21**, 825 (1972).
- 6) H. B. Mark, Jr. : *Talanta*, **19**, 717 (1972).
- 7) A. M. Gary, J. P. Schwing : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 3657.
- 8) 深沢 力, 山根 兵 : *ぶんせき*, **1977**, 491.
- 9) H. A. Mottola, H. B. Mark, Jr. : *Anal. Chem.*, **52**, 31R (1980).
- 10) H. A. Mottola, H. B. Mark, Jr. : *Anal. Chem.*, **54**, 62R (1982).
- 11) G. P. Haight, Jr. : *Anal. Chem.*, **32**, 1505 (1951).
- 12) 神原富民, 田中成之, 深田健二郎 : 分化, **17**, 1144 (1968).
- 13) H. Weisz, D. Klockow, H. Ludwig : *Talanta*, **16**, 921 (1969).
- 14) H. Weisz, K. Rothmaier, H. Ludwig : *Anal. Chim. Acta*, **73**, 224 (1974).
- 15) D. Klockow, H. Ludwig, M. A. Giraud : *Anal. Chem.*, **42**, 1692 (1970).
- 16) H. L. Pardue, S. Shepherd : *Anal. Chem.*, **35**, 21 (1963).
- 17) C. M. Wolff, J. P. Schwing : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 675.
- 18) C. M. Wolff, J. P. Schwing : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 679.
- 19) F. M. Barton, B. H. Loo : *J. Chem. Soc. A*, 3032 (1973).
- 20) A. Altinata, B. Pekin : *Anal. Lett.*, **6**, 667

- (1973).
- 21) 片岡正光, 神原富民 : 分析機器, **10**, 773 (1972).
- 22) M. Kataoka, Y. Yoshizawa, T. Kambara : *Bunseki Kagaku*, **31**, E171 (1982).
- 23) 片岡正光, 神原富民 : 分化, **23**, 1157 (1974).
- 24) M. Kataoka, T. Kambara : *Denki Kagaku*, **45**, 674 (1977).
- 25) 片岡正光, 高橋真彦, 神原富民 : 分化, **28**, 169 (1979).
- 26) 片岡正光, 宮形さゆり, 神原富民 : 日化, **1980**, 1520.
- 27) G. Svehla : *Analyst* (London), **94**, 1120 (1969).
- 28) G. Svehla, L. Erdey : *Microchem. J.*, **7**, 206 (1963).
- 29) H. Tompson, G. Svehla : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **247**, 244 (1969).
- 30) J. Bogner, O. Jellink : *Microchim. Acta*, **1969** II, 318.
- 31) H. Weisz, S. Pantel : *Anal. Chim. Acta*, **76**, 487 (1975).
- 32) G. S. Lisetskaya, G. F. Bakal : *Ukr. Khim. Zh.*, **36**, 709 (1970).
- 33) A. K. Babko, G. S. Lietskaya, G. F. Tsarenko : *Zh. Anal. Khim.*, **23**, 1342 (1968).
- 34) T. P. Hadjiioannou, P. A. Siskos : *Microchim. Acta*, **1975** I, 51.
- 35) G. Svehla, L. Erdey : *Microchem. J.*, **7**, 221 (1963).
- 36) S. Pantel, H. Weisz : *Anal. Chim. Acta*, **70**, 391 (1974).
- 37) H. Weisz, H. Ludwig : *Anal. Chim. Acta*, **75**, 181 (1975).

☆

**Application of iodide ion-selective electrode to catalytic determination of micro amount of tungsten(VI) by the aid of Landolt reaction.** Masamitsu KATAOKA, Keiko NISHIMURA\*, and Tomihito KAMBARA\*\* (\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido; \*\*Present address : Hakodate Technical College, 226, Tokura-cho, Hakodate-shi, Hokkaido)

Kinetic method for the determination of trace amount of tungsten(VI) by the use of an iodide ion-selective electrode is described. Indicator reaction on which the method is based is the oxidation of iodide to iodine by hydrogen peroxide in acidic medium. Trace amount of tungstate ion works as a catalyst. Ascorbic acid was added to the reaction mixture to achieve the Landolt effect. The iodine produced by the indicator reaction is reduced rapidly until all the ascorbic acid is consumed. Incubation period is measured by tracing the concentration of iodide ion by iodide ion-selective electrode. Concentration of iodide ion begins to decrease just after all the ascorbic acid is consumed. The reciprocal value of incubation period is linear to the concentration of tungsten(IV). The appropriate reaction conditions were decided graphically. The most suitable pH and concentrations of hydrogen peroxide, potassium iodide, and ascorbic acid are found to be 2.5, 10 mM, 10 mM, and 0.8 mM, respectively. The calibration curve for tungsten(VI)

shows a good linearity in the concentration range from 0.1  $\mu$ M to 1.2  $\mu$ M. Interference of diverse ions were tested and Fe(III), Zr(IV), V(IV), and Mo(VI) showed interference. Iron(III) can be masked by the addition of almost equal amount of Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>edta. Present method was applied to the determination of tungsten in tool steel.

(Received April 28, 1983)

---

***Keyword phrases***

catalytic determination of trace tungsten(VI); ion-selective electrode; Landolt effect; determination of tungsten in tool steel.