論文特集「センサーと化学」

(日本化学会誌, 1980, (10), p. 1520~1524)

© 1980 The Chemical Society of Japan

モリブデン(VI)およびバナジウム(V)の接触分析への ヨウ化物イオン選択性電極の適用

(1980年5月29日受理)

片岡 正光・宮形さゆり・神原 富民*

ヨウ化物イオンの酸性溶液中での臭素酸イオンによる酸化速度は、微量のバナジウム(V)やモリブデン(VI)などの均一触媒の存在により、いちじるしく増大する。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することにより、反応速度と触媒量との関係から触媒金属イオンを微量定量した。種々検討の結果、ヨウ化カリウム、臭素酸ナトリウム濃度および pH の最適値は、モリブデン(VI)の定量では、それぞれ 0.1 mmol/l, 30 mmol/l および 1.88 であり、バナジウム(V)では、それぞれ 0.2 mmol/l, 40 mmol/l および 1.94 である。この条件でモリブデン(VI)は 1~100 μmol/l まで、バナジウム(V)は 0.1~1.5 μmol/l まで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、鉄(III)および銅(II)はやや妨害し、クロム(VI)は大きな妨害を示した。

1 緒 言

触媒の量によって反応速度が大きく変化することを利用して微量の触媒を定量する方法を接触分析法と呼ぶが、従来、反応速度の測定はほとんど比色法が用いられ、成書^{1)~9)}、総説^{4)~9)}などにまとめられている。比色法以外の電気分析法としては、ポーログラフ法¹⁰⁾¹¹⁾、電位差法^{12)~14)}、電流法¹⁵⁾などがあるが、イオン選択性電極を用いた方法^{16)~21)}の研究も進んでいる。著者らはさ

きに、ヨウ化物イオン選択性電極を用いて、過酸化水素-ヨウ化物イオンの反応を接触するモリブデン(VI)およびタングステン(VI)¹⁶⁾、塩素酸-ヨウ化物イオンの反応を接触するバナジウム(V)¹⁷⁾、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)¹⁸⁾およびタングステン(VI)とバナジウム(V)²¹⁾の定量を行なった。

臭素酸イオンとヨウ化物イオンの酸性溶液中での反応は、次式で示される。

この反応は常温でもある程度右へ進行するがモリブデン(VI)、バナジウム(V)などの均一触媒の存在により、反応速度はいちじるしく増大する。Wolff ら²²⁾²³⁾は、この反応を指示反応とし、電流法によって微量のモリブデン(VI)およびタングステン(VI)を定量した。そのほか、同一の反応を利用した、吸光光度法によるバナジウム(V)およびバナジウム(V)²⁴⁾や、電流法による酢酸イオ

* 北海道大学理学部化学教室, 060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目

- 1) K. B. Yatsimirskii, "Kinetic Methods of Analysis", Pergamon Press (1966).
- 2) H. A. Laitinen, W. E. Harris, "Chemical Analysis", 2nd ed, Chapt. 21, McGraw-Hill (1975).
- 3) H. B. Mark, Jr., G. A. Rechnitz, "Kinetics in Analytical Chemistry", Interscience (1968).
- 4) 内海 諭, 分析化学, 16, 644(1967).
- 5) 河嶋拓治, 米原範伸, 分析化学, 21, 825(1972).
- 6) R. A. Greinke, H. B. Mark, Jr., *Anal. Chem.*, 50, 70R (1978).
- 7) H. B. Mark, Jr., *Talanta*, 19, 717(1972).
- 8) A. M. Gary, J. P. Schwing, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 3657.
- 9) 深沢 力, 山根 兵, ぶんせき, 1977, 491.
- 10) G. P. Haight, Jr., *Anal. Chem.*, 32, 1505(1951).
- 11) 神原富民, 田中成之, 深田健二郎, 分析化学, 17, 1144 (1968).
- 12) H. Weisz, D. Klockow, H. Ludwig, *Talanta*, 16, 921 (1969).
- 13) D. Klockow, H. Ludwig, M. A. Giraud, *Anal. Chem.*, 42, 1682(1970).
- 14) H. L. Pardue, S. Shepherd, *ibid.*, 35, 21(1963).
- 15) F. M. Barton, B. H. Loo, *J. Chem. Soc., (A)*, 1971, 3032.

- 16) 片岡正光, 神原富民, 分析機器, 10, 773(1972).
- 17) 片岡正光, 神原富民, 分析化学, 23, 1157(1974).
- 18) M. Kataoka, T. Kambara, *Denki Kagaku*, 45, 674 (1977).
- 19) C. E. Efstathiou, T. P. Hadjiioannou, *Talanta*, 24, 270 (1977).
- 20) C. E. Efstathiou, T. P. Hadjiioannou, *Anal. Chem.*, 49, 414(1977).
- 21) 片岡正光, 高橋真彦, 神原富民, 分析化学, 28, 169 (1979).
- 22) C. M. Wolff, J. P. Schwing, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 3255.
- 23) C. M. Wolff, J. P. Schwing, *ibid.*, 1976, 675.
- 24) K. B. Yatsimirskii, V. E. Kalina, *Zh. Anal. Khim.*, 24, 390(1969).

ン²⁵⁾の定量が報告されている。

この反応の機構や反応速度については数編の報告^{26)~28)}があり、速度は

$$-\frac{d[I^-]}{dt} = [H^+][BrO_3^-][I^-](k_0[H^+] + kC_K) \quad (2)$$

によって示される。式中、 k_0 は触媒が存在しないときの反応速度定数、 k は触媒濃度 C_K に比例する反応速度定数である。ここで、臭素酸イオンと水素イオン濃度をヨウ化物イオン濃度に対して大過剰にたもつと、式(2)はつぎのように書くことができる。

$$-\frac{d[I^-]}{dt} = (k_0[H^+] + kC_K)[I^-] \quad (3)$$

ここで、 k_0' と k' は臭素酸および水素イオンの濃度の項を含む。式(3)を積分して次式を得る。

$$\log [I^-] = -(k_0'[H^+] + k'C_K)t + \log [I^-]^* \quad (4)$$

ここで、 $[I^-]^*$ はヨウ化物イオンの初濃度である。

一方、ヨウ化物イオン選択性電極の電位は、試料溶液中の共存イオンの影響が無視できるとき、

$$E = E_0 - \frac{2.303 RT}{F} \log a_{I^-} \quad (5)$$

によって示され、ここで、 a_{I^-} は活量、 E_0 は定数である。ヨウ化物イオン濃度が低いとき、活量を濃度で近似して表わすと、式(5)は、

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

と書かれる。本法では、イオン選択性電極を利用することによって、 $\log [I^-]$ が電位となって現われるので、電位の変化速度の測定により触媒金属の定量が可能である。

2 実 験

2.1 装 置

電位の変化速度は、東亜電波 HM-7 A 型 pH メーターに、日立レコーダー-056 型を接続して記録した。また指示電極として、東亜電波ヨウ化物イオン選択性電極、I-125 を、参照電極は同社製飽和カロメル電極、HC-205 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 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ として行なった。

2.2 試 薬

1 mol/l 臭素酸ナトリウム溶液：和光純薬試薬特級品 150.890 g を再蒸留水に溶解して 1 dm³ (1 l) とした (mol/l = mol dm⁻³)。

0.1 mol/l ヨウ化カリウム溶液：和光純薬試薬特級品 16.601 g を水に溶解して 1 dm³ とし、褐色ビンに保存した。

10⁻² mol/l モリブデン酸ナトリウム溶液：和光純薬試薬特級品 0.48 g を水に溶解して 200 ml とした (ml = cm³)。その濃度は PAN を指示薬として、過剰の EDTA を硫酸銅標準溶液で逆滴定

して求めた。

10⁻² mol/l オルトバナジン酸ナトリウム溶液：和光純薬試薬特級品、Na₃VO₄·14 H₂O 0.87 g を水に溶解して 200 ml とし、Cu-PAN 指示薬を用い、EDTA 標準溶液で標定した。

その他の試薬は特級品を用い、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たものを使用した。

3 結果および考察

3.1 操作手順

まず 50 ml メスフラスコを 2 個用意し、一方には、ヨウ化カリウム溶液と塩酸-塩化カリウム緩衝溶液、他方には臭素酸ナトリウムと触媒試料溶液を適量加えたのち、それぞれ、水を加えて正確に 50 ml とする。温度を 25°C にたもった恒温槽に浸し、反応

Fig. 1 Effect of pH on the rate of potential change

Composition of the reaction mixture: $[NaBrO_3] = 25 \text{ mmol/l}$, $[KI] = 30 \text{ } \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

A: $[Na_2MoO_4] = 3 \text{ } \mu\text{mol/l}$

B: $[Na_2MoO_4] = 0$

C: Difference of the potential changes, (A-B)

Fig. 2 Effect of potassium iodide concentration on the rate of potential change corrected for blank value

Composition: $[NaBrO_3] = 25 \text{ mmol/l}$, pH = 1.88, $[Na_2MoO_4] = 3 \text{ } \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

25) A. F. M. Barton, G. A. Wright, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, 1747.

26) E. Abel, *Helv. Chim. Acta*, 33, 785 (1950).

27) J. O. Edwards, *Chem. Rev.*, 50, 455 (1952).

28) A. Indelli, G. Nolan, Jr., E. S. Amis, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3233 (1960).

溶液の温度を一定としたのち、前者を同じ恒温槽中の 100 ml ビーカーに移し、ヨウ化物イオン選択性電極および参照電極を浸したのち、スターラーで溶液をかきまぜる。電位の指示値が一定になったら (1 分以内) もう一方のメスフラスコの溶液をビーカーに加えて反応を開始させると同時にレコーダーを作動させ、電位を 10 分間記録する。

3.2 モリブデン(VI)の定量

モリブデン(VI)を定量するさいの臭素酸ナトリウム、ヨウ化カリウム濃度および pH の最適値について検討した。これら三要因のうち 2 種の値を固定し、一種の値を変化させて電位の変化速度を測定する。この操作をくり返して 3 種の最適値を決定した。

3.2.1 pH の影響：ヨウ化カリウム、臭素酸ナトリウムおよびモリブデン(VI)の濃度を、それぞれ、 $30 \mu\text{mol/l}$ 、 25mmol/l および $3 \mu\text{mol/l}$ とし、 0.2mol/l 塩酸-塩化カリウム緩衝溶液を用いてその pH を変化させ、反応速度を測定した。電位の変化速度を pH に対してプロットすると、図 1 に示すように、pH の減少とともに反応速度は増加する (曲線 A)。しかし、式 (2) に示したように、反応は触媒を添加しなくても進行し、pH の減少とともに反応速度は増大する (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 が低すぎると全体の反応速度が急激に増加し、電位-時間曲線がわん曲してくるため、不適当であるので、pH を 1.88 とした。

3.2.2 ヨウ化カリウム濃度の影響：臭素酸ナトリウムおよびモリブデン(VI)濃度をそれぞれ、 25mmol/l および $3 \mu\text{mol/l}$ とし、pH を 1.88 とした反応混液中のヨウ化カリウムの初濃度を変化させ、その最適濃度について検討した結果を図 2 に示す。ヨウ化カリウム濃度が 1mmol/l から $30 \mu\text{mol/l}$ の範囲で、触媒濃度に比例する反応速度はほぼ一定であり、 $30 \mu\text{mol/l}$ 以下では急激に増加するが、電位-時間曲線がわん曲し、かつ電位が不安定となり不適当であったため、最適初濃度を 0.1mmol/l とした。

3.2.3 臭素酸ナトリウム濃度の影響：触媒濃度に比例する電位の変化速度と臭素酸ナトリウム濃度との関係 (図 3) は、濃度の増加とともに速度も増大するが、触媒が存在しないときの反応速度も増大することを考慮し、最適濃度を 30mmol/l とした。

3.2.4 検量線の作成：各試薬の濃度と反応混液の pH を最適値にたもち、3.1 の操作手順にしたがって、モリブデン(VI)の検量線を作成した。図 4 にモリブデン(VI)濃度を種々変化したときの電位-時間曲線を示すが、既報¹⁸⁾²¹⁾で述べたように、直線部分の傾斜を触媒モリブデン(VI)濃度に対してプロットすると、図 5 に示す検量線が得られる。本法により $1 \sim 100 \mu\text{mol/l}$ までのモリブデン(VI)の定量が可能である。

3.3 パナジウム(V)の定量

同様の操作をくり返してヨウ化カリウム、臭素酸ナトリウムと反応混液の pH の最適値を検討した。図 6 に示すように、パナジウム(V)を触媒とした場合も、モリブデン(VI)とはほぼ同様の傾向を示した。反応混液の pH を 1.94 とし、ヨウ化カリウムおよび臭素酸ナトリウム濃度をそれぞれ、 0.2mmol/l および 40mmol/l とした最適条件で作成したパナジウム(V)の検量線を図 7 に示す。本法により $0.1 \sim 1.5 \mu\text{mol/l}$ のパナジウム(V)の定量が可能である。

Fig. 3 Effect of sodium bromate concentration on the rate of potential change corrected for blank value

Composition : $[\text{KI}] = 0.1 \text{mmol/l}$, $\text{pH} = 1.88$, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 3 \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

Fig. 4 Potential change of iodide ion-selective electrode with time

Composition : $[\text{NaBrO}_3] = 30 \text{mmol/l}$, $[\text{KI}] = 0.1 \text{mmol/l}$, $\text{pH} = 1.88$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$
 $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ ($\mu\text{mol/l}$)

A : 0, B : 7.09, C : 17.7, D : 35.3, E : 53.1, F : 70.6

Fig. 5 Calibration curve for molybdenum(VI)

Composition of the reaction mixture is the same as in Fig. 4.

Fig. 6 Effects of potassium iodide and sodium bromate concentrations and of pH on the rate of potential change corrected for blank values

- $\triangle$: Potassium iodide
 $[\text{NaBrO}_3] = 30 \text{ mmol/l}$, $\text{pH} = 1.94$,
 $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1 \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$
 $\circ$: Sodium bromate
 $[\text{KI}] = 0.2 \text{ mmol/l}$, $\text{pH} = 1.94$,
 $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1 \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$
 $\bullet$: pH
 $[\text{NaBrO}_3] = 40 \text{ mmol/l}$, $[\text{KI}] = 0.2 \text{ mmol/l}$,
 $[\text{Na}_3\text{VO}_4] = 1 \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

Fig. 7 Calibration curve for vanadium(V)

Composition: $[\text{NaBrO}_3] = 40 \text{ mmol/l}$, $\text{pH} = 1.94$, $[\text{KI}] = 0.2 \text{ mmol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$

3.4 妨害イオンの検討

触媒作用によって定量を妨害することが予想される金属イオン8種類について、モリブデン(VI)およびバナジウム(V)の定量におよぼす妨害の程度を表1, 2に示した。反応混液の組成は検量線作成時と同じくし、モリブデン(VI)およびバナジウム(V)の濃度はそれぞれ、5および $0.5 \mu\text{mol/l}$ とした。クロム(VI)は大き

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

Ion	Added as	Concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Deviation (%)
Zr(IV)	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	500	+6.68
Th(IV)	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	5000	+17.3
W(VI)	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	500	-3.85
Fe(III)	FeCl_3	50	+10.8
Tl(I)	TlNO_3	50	-6.92
Cu(II)	CuSO_4	50	+12.3
Cr(VI)	K_2CrO_4	0.5	+2.69
V(V)	Na_3VO_4	0.5	+2.12

The composition of the reaction solution is the same as in Fig. 4.

Concentration of Na_2MoO_4 : $5 \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

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

Ion	Added as	Concentration ($\mu\text{mol/l}$)	Deviation (%)
Zr(IV)	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	500	+10.1
Th(IV)	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	50	-1.13
W(VI)	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	500	-0.28
Fe(III)	FeCl_3	50	+8.39
Tl(I)	TlNO_3	50	-6.35
Cu(II)	CuSO_4	50	+18.1
Cr(VI)	K_2CrO_4	0.5	+6.80
Mo(VI)	Na_2MoO_4	0.5	-0.03

The composition of the reaction solution is the same as in Fig. 7.

Concentration of Na_3VO_4 : $0.5 \mu\text{mol/l}$, Temp. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

な接触作用を示し、等量程度の共存で、鉄(III)と銅(II)は10~100倍の共存で正の誤差を与える。またタリウム(I)は10~100倍の共存で負の誤差を与えた。

4 結 論

ヨウ化物イオン選択性電極を用い、臭素酸-ヨウ化物イオンの酸性溶液中での反応を指示反応とした、モリブデン(VI)およびバナジウム(V)の定量範囲は、それぞれ1~ $100 \mu\text{mol/l}$ および0.1~ $1.5 \mu\text{mol/l}$ であり、定量下限は、同一の指示反応を利用した電流法²³⁾によるモリブデン(VI)の定量下限 $0.5 \mu\text{mol/l}$ や、吸光光度法²⁴⁾によるバナジウム(V)の定量下限 $0.26 \mu\text{mol/l}$ とほとんど同程度であった。

著者らは、クロム(VI)の定量も試みたが、測定値の再現性が悪く、これは、本法で用いた電極の感応膜がヨウ銀を主成分としているため、わずかに解離した銀イオンがクロム酸イオンと反応して沈殿を生成するためと考えられる。

(1979年8月, 日本化学会および日本分析化学会北海道支部共催夏季研究発表会発表)

Special Article on
Sensors in Chemistry

Application of an Iodide Ion-Selective Electrode to the Catalytic
Determination of Molybdenum(VI) and Vanadium(V) by Their
Catalytic Effect on the Bromate-Iodide Reaction

Masamitsu KATAOKA, Sayuri MIYAGATA and Tomihito KAMBARA

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University;
Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan*

A kinetic method for the determination of trace amounts of molybdenum(VI) and vanadium(V) is described. Molybdate and vanadate ions catalyze the oxidation reaction of iodide by bromate ion in an acidic environment as shown by eq. (1). The reaction rate can easily be traced by measuring the concentration of iodide ion with an iodide ion-selective electrode. When the concentrations of sodium bromate and hydrochloric acid are kept in a large excess in comparison with that of iodide ion, these concentrations remain essentially constant during the reaction time. The reaction rate in the presence of catalyst can be expressed by eq. (3). The appropriate reaction conditions are decided graphically. The most suitable pH of the reaction mixture and concentrations of bromate and iodide ion for the determination of molybdenum(VI) are found to be 1.88, 30 mmol/l and 0.1 mmol/l, respectively, and those for the determination of vanadium(V) are 1.94, 40 mmol/l and 0.2 mmol/l, respectively. The calibration curve for molybdenum(VI) shows a good linearity in the concentration range of 1.0 to 100 $\mu\text{mol/l}$ in the reaction solution as shown in Fig. 5. The calibration curve for vanadium(V) also shows a good linearity over the concentration range from 0.1 to 1.5 $\mu\text{mol/l}$ as shown in Fig. 7. Interferences of diverse ions are examined and shown in Table 1 and 2. Chromium(VI) shows an appreciable interference, and also iron(III) and copper(II) catalyze the reaction.