

微量ヨウ素酸イオンの吸光光度定量法

Photometric Determination of Traces of Iodate

友成 明久 星 和子* 塚越 由美子**
Akihisa Tomonari Kazuko Hoshi Yumiko Tsukagoshi

概要：チオシアン酸水銀法による微量のヨウ素酸イオンの吸光光度定量法を研究した。試料溶液にチオシアン酸水銀溶液、臭素酸イオンおよび過塩素酸を加える。これを一定時間一定温度に保った後過塩素酸鉄溶液を加え、橙色に発色した水溶液の吸光度を 460 nm で測定してヨウ素酸イオンを定量する。本法で、 $0.05 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のヨウ素酸イオンが迅速正確に定量できる。

1. 緒 言

チオシアン酸水銀法をヨウ素酸イオンの定量に応用した例は、チオシアン酸鉄イオンの分解への接触反応を利用した方法¹⁾がある。接触法であるから感度は高いが、操作は簡単ではない。

前報²⁾の臭素酸イオンの定量法をそのままヨウ素酸イオンの定量に適用すると、反応速度がおそく、再現性も悪く実用的でない。予備実験により、臭素酸イオンが共存すると反応速度が大になり、また低濃度領域での検量線が直線になって感度が大になることがわかった。これらの点を種々検討した結果、所期の定量法が得られたので報告する。

2. 試薬と装置

2.1 試薬

ヨウ素酸イオン標準溶液：特級ヨウ素酸カリウムを再結晶し、シリカゲル上で乾燥したものを 21.40 g とり、純水に溶かして 1 l にする (0.1000 mol/l)。これを希釈して用いる。

臭素酸イオン標準溶液：特級臭素酸カリウムを再結晶し、シリカゲル上で乾燥したものを 16.70 g とり、純水に溶かして 1 l にする (0.1000 mol/l)。これを希釈して用いる。

過塩素酸溶液：特級 60% 過塩素酸に臭素酸イオンを $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ になるように加えて用いる。

チオシアン酸水銀溶液：前報²⁾と同じくチオシアン酸水銀(II)のメタノール溶液 (5 g/l) を用いる。

過塩素酸鉄溶液：前報²⁾と同じく過塩素酸鉄(III)につき 0.6 mol/l、過塩素酸につき 2 mol/l の溶液を用いる。

過塩素酸：特級 60% 過塩素酸をそのまま用いる。

* 船橋市立 船橋中学校。

** 株式会社 富士通研究所。

2.2 装置

光度計：平間理化製光電比色計ⅡB型(460nmのフィルター使用)を用いる。

3. 実験結果と考察

3.1 定量操作

共せん付試験管にヨウ素酸イオンを含む試料溶液 10ml をとり、過塩素酸溶液 1ml、チオシアン酸水銀溶液 1ml を加えよくふりまぜる。これを 50°C の水浴に入れ、20 分間加熱する。次に、冷却してから過塩素酸鉄溶液 2ml を加えて発色させる。3 分後に橙色の水溶液の吸光度を純水を対照とし 460nm で 10mm のセルで測定する。あらかじめ作製した検量線によりヨウ素酸イオンを定量する。

既知濃度のヨウ素酸標準溶液について得られた検量線を図 1 に示す。本法により $0.05 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のヨウ素酸イオンが定量できる。

3.2 定量条件の検討

3.2.1 共存する微量臭素酸イオンの影響：

予備実験で臭素酸イオンが反応速度に影響を与えることが認められたので、この点を明らかにするために次の実験を行なった。

共せん付三角フラスコにヨウ素酸イオン $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の溶液を 100ml とり、これに過塩素酸 10ml、チオシアン酸水銀溶液 10ml を加えてよくふりまぜ常温で放置する。これから測定時刻 3 分前に 10ml を共せん付試験管にとり、過塩素酸鉄溶液 2ml を加えて発色させ 3 分後に吸光度を測定する。またヨウ素酸イオンについて $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、臭素酸イオンについて $0.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の混合溶液についても同様な実験を行なった。得られた結果を図 2 に示す。

ヨウ素酸イオンのみでも一定時間後に一定の吸光度を示すが、臭素酸イオンを加えたときは一定の吸光度になる時間が短くなった。臭素酸イオンはそれ自身チオシアン酸水銀と反応するが、さらにヨウ素酸イオンの反応を促進することがわかった。

3.2.2 放置時の温度の影響：臭素酸イオンを添加したとき、放置時の温度の影響を知るために次の実験を行なった。

共せん付三角フラスコにヨウ素酸イオンについて $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、臭素酸イオンについて $0.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の混合溶液 100ml をとり、過塩素酸 10ml、チオシアン酸水銀溶液 10ml を加えてよくふりまぜる。放置時の温度を 50°C、40°C、30°C、20°C と変えて、吸光度の経時変化を調べた。測定時刻 3 分前に共せん付試験管に 10ml をとり、流水で室温に冷却してから過塩素酸鉄溶液 2ml を加えて発色させ、常法により吸光度を測定する。得られた結果を図 2

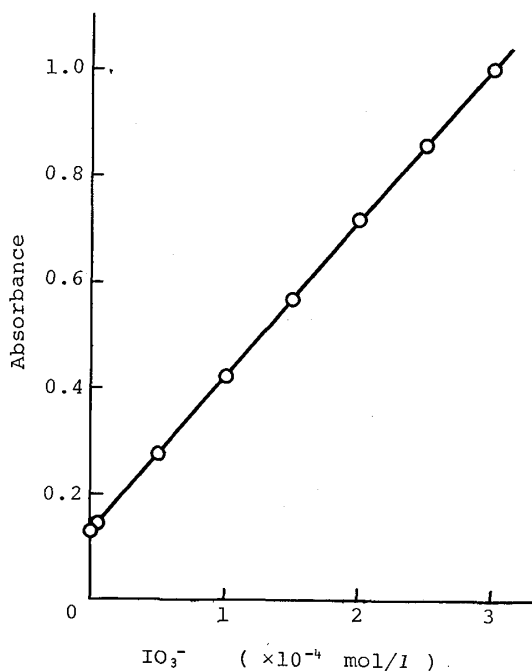


Fig. 1. Calibration curve of IO_3^-

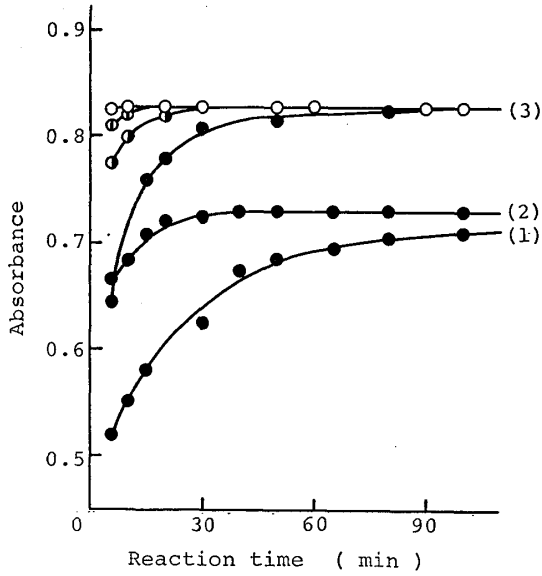


Fig. 2. Effect of presence of BrO_3^- and reaction temperature

	IO_3^- : 2.5×10^{-4} mol/l	BrO_3^- (mol/l)	Reaction temperature ($^\circ\text{C}$)								
(1)		0	20								
(2)		0	50								
(3)		0.3×10^{-4}	<table border="0"> <tr> <td>●</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>◐</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>◑</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>○</td> <td>50</td> </tr> </table>	●	20	◐	30	◑	40	○	50
●	20										
◐	30										
◑	40										
○	50										

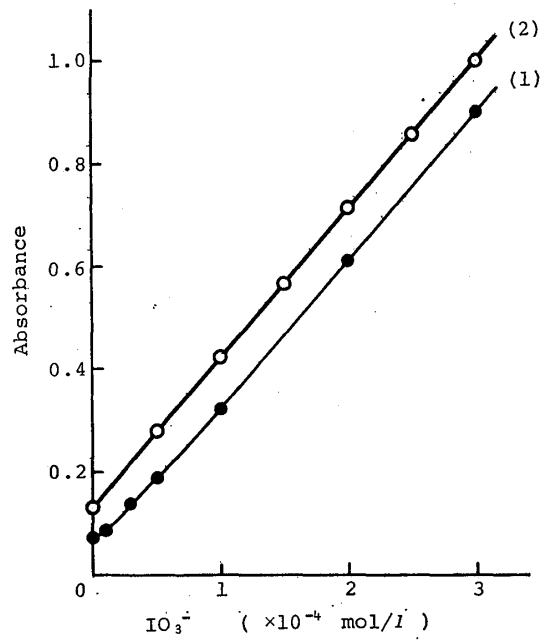


Fig. 3. Effect of BrO_3^-

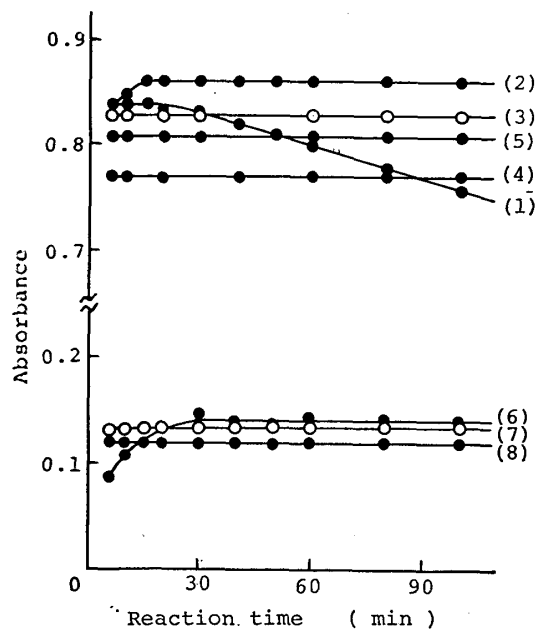
Reaction temperature : 50°C

	BrO_3^- (mol/l)	Reaction time (min)
(1)	0	50
(2)	0.3×10^{-4}	20

(This procedure)

Fig. 4. Effect of amount of $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ solution and HClO_4

	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (ml)	HClO_4 (ml)	IO_3^- (mol/l)
(1)	5	10	2.5×10^{-4}
(2)	10	5	
(3)	10	10	
(4)	10	20	
(5)	15	10	
(6)	10	5	0
(7)	10	10	
(8)	10	20	



に合わせて示す。

一定の吸光度になるまでの時間は、50°C で 10 分、40°C で 30 分、30°C で 50 分、20°C では 100 分であった。温度と放置時間は、吸光度が一定値になる組み合わせを選べばよい。本法では、温度を 50°C とし、余裕を見て 20 分間放置とした。なお、臭素酸イオンを添加しなくても、50°C で 50 分間後に一定値を示した。しかし、図 3 に示すように、この条件で求めた検量線は、本法の検量線と比較すると、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以下の範囲が曲線になり、感度が低下する。それ故定量操作としては臭素酸イオンを添加することにした。図 3 から明らかなように、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上では両者の感度は同一になる。

3.2.3 チオシアン酸水銀溶液の添加量の影響：チオシアン酸水銀溶液の添加量を変えて吸光度の経時変化を調べた。実験方法は 3.2.2 と同じで、チオシアン酸水銀溶液の添加量を 5 ml, 10 ml, 15 ml と変えて実験し得られた結果を図 4 に示す。

チオシアン酸水銀溶液の添加量が少ないときは、吸光度が時間と共に低下することがわかった。これは置換されたチオシアン酸イオンが徐々に分解するので、過剰のチオシアン酸水銀がなくなると、分解生成物とチオシアン酸水銀の反応によるチオシアン酸イオンの置換ができなくなり、吸光度が低下するものと考えられる。従ってチオシアン酸水銀の添加量を多くすれば長時間一定値を示すようになる。しかし添加量を増すと、ブランク値が高くなり、最終液量が増すので感度も低くなる。この点を考え合わせてチオシアン酸水銀溶液の添加量は 1 ml とした。

3.2.4 過塩素酸の添加量：過塩素酸の添加量の影響を知るために次の実験を行なった。実験方法は 3.2.2 と同様にし、過塩素酸の添加量を 5 ml, 10 ml, 20 ml と変えて実験した。また臭素酸イオンのみを $0.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 含む溶液(ブランク)についても同様に実験した。得られた結果を図 4 に合わせて示す。

過塩素酸の添加量が少ないと、ブランク値の再現性が悪い。添加量が多くなると短時間で一定の吸光度を示すが、最終液量が増すため感度が低くなる。これらの点を考え合わせて過塩素酸の添加量は 1 ml とした。

3.2.5 臭素酸イオンの濃度の影響：ヨウ素酸イオンの濃度が 0 (ブランク)および $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の溶液について、過塩素酸の添加量を 1 ml とし、臭素酸イオンの濃度を変え、他の条件は定量操作と同様にして実験し得られた結果を表 1 に示す。

Table 1 Effect of concentration of BrO_3^-

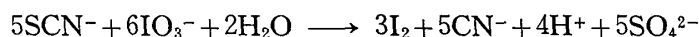
BrO_3^- ($\times 10^{-4} \text{ mol/l}$)	Absorbance		Difference
	IO_3^- (mol/l)		
	2.5×10^{-4}	0	
0	0.760	0.065	0.695
0.1	0.800	0.093	0.707
0.2	0.825	0.110	0.715
0.3	0.855	0.130	0.725
0.4	0.870	0.165	0.705
0.5	0.905	0.197	0.708

ブランク値はできるだけ低く、吸光度の差は大にして、定量範囲は広くする等の点を考え合わせて、臭素酸イオンの濃度は $0.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ とした。操作としては、別に加えると手数も増し最終液量も多くなるので、過塩素酸に添加することにし 2.1 にあげた値の過塩素酸溶液と

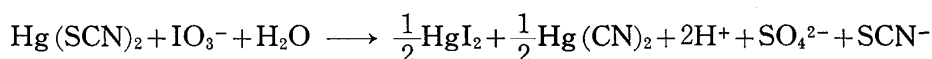
した。

3.3 化学量論的關係

ヨウ素酸イオンはチオシアン酸イオンと酸性溶液で反応してヨウ素を生ずることが知られている³⁾。



ヨウ素もシアンイオンもチオシアン酸水銀(II)と反応してチオシアン酸イオンを置換するから、ヨウ素酸イオンはチオシアン酸水銀(II)と次式のように反応して、やはり同数のチオシアン酸イオンを置換することになる。



微量のときも上式と同様に反応するか否かを検討するために、最終液量を同じにして対応するモル濃度のヨウ化物イオンの場合の吸光度とを比較した。結果を表2に示す。

本法では臭素酸イオンを添加してあるので両者の同モル濃度の吸光度を直接比較することはできないが、吸光度の差を比較することにより反応の進行の割合を知ることができる。本法の吸光度の差が、ヨウ化物イオンの場合の差の98%になることから、微量の場合でもほぼ上式の通りに定量的に進行していることが推定される。

臭素酸イオンの接触作用については詳細は明らかでない。しかしヨウ素をヨウ素酸にまで酸化するとき、微量の臭化物イオンが接触作用を示すことが既に知られている⁴⁾。本法ではこの逆を行なうのであるから、臭素酸イオンが接触作用を示すのも同じ関係にあるものと推定される。

また、塩素酸イオンについては、当然同様に反応するものと考えられるが、予想に反して同程度の濃度の塩素酸イオンは、単独でも、またヨウ素酸イオンとの共存の下でも、チオシアン酸水銀と反応しなかった。従って前報²⁾の臭素酸イオンの定量にも、本法にも、同程度の濃度の塩素酸イオンの共存は妨害にならないことが認められた。

4. 結 言

従来広く用いられているチオシアン酸水銀法を、微量のヨウ素酸イオンの定量に適用しほぼ同じ操作で迅速正確に定量することができる。

本法で、単独に存在する $0.05 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のヨウ素酸イオンを定量できる。

参 考 文 献

- 1) 内海諭, 塩田勝, 米原範伸, 岩崎岩次, 日化, **85**, 32(1964), 岩崎岩次, 内海諭, 米原範伸, 日化, **85**, 36(1964)
- 2) 友成明久, 松木説子, 長谷川旬子, 千葉大学教育学部研究紀要, **20**, 143(1971)
- 3) 高木誠司, “新訂定性分析化学(中)”, 南江堂(1964), p.251
- 4) 塩田勝, 内海諭, 岩崎岩次, 日化, **80**, 753(1959)

Photometric Determination of Traces of Iodate

Akihisa Tomonari, Kazuko Hoshi and Yumiko Tsukagoshi

Mercuric thiocyanate-method is applied to the determination of traces of iodate.

Procedure : Ten milliliter of the sample solution containing IO_3^- is taken in a glass tube with a glass stopper. To the solution 1ml of HClO_4 solution (60% in HClO_4 and 3×10^{-4} mol/l in BrO_3^-) and 1ml of methanol solution of $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (5g/l) are added. The glass tube is placed in a water bath being kept at 50°C , and is heated for 20 min.

After cooling, 2ml of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ solution (0.6 mol/l in $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ and 2 mol/l in HClO_4) is added. After 3min the absorbance of the colored solution is measured at 460nm using 10mm cell.

By this procedure $0.05 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ mol/l of IO_3^- is determined quickly and accurately.