

Spectrophotometric determination of traces of cobalt with 2-nitroso-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol. Isao YOSHIDA and Keihei UENO (Department of Industrial Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, IKEDA, Kumamoto-shi, Kumamoto, 860)

The reagent, abbreviated as 2-nitroso-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino) phenol (*N*-PSAP) below, is a water soluble derivative of nitrosophenol. A direct photometric method is given for determination of cobalt in commercial nickel salts quickly and accurately. Take sample solution into a volumetric flask. Add 5 ml of 0.01 M cetylpyridinium bromide and 5 ml of 0.001 M of *N*-PSAP. After the pH value of the solution is adjusted to 4~8, add 5 ml of 0.2 M iminodiacetic acid. After standing for a while, 5 ml of 6 M hydrochloric acid is added to this mixture and the solution is made up to 50 ml with water. Here, the final concentration of cobalt should be $5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ M. The optical absorbance of the resulting solution is measured at 490 nm against the reagent blank. The molar absorptivity of the cobalt complex is $5.3 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The relative standard deviation

is 1.2% ($n=8$) at 5×10^{-6} M of cobalt. Twenty fold molar amounts of coexisting Al(III), Ba(II), Ca(II), Cd(II), Cr(III), Cu(II), La(III), Mg(II), Mn(II), Pb(II), Sr(II), Zn(II), Zr(IV), As(V), B(V), $C_2O_4^{2-}$, P(V), CN^- , and F^- and six hundred fold molar amounts of Ni(II) do not interfere. The addition of 1 ml of 2 M citric acid masks the interference caused by Fe(II) of <20 fold molar amounts. Both the molar-ratio and the continuous variation methods show that the composition of the cobalt complex is Co:*N*-PSAP=1:3. Spectrophotometric observations give first and second acid dissociation constants of *N*-PSAP as follows: $pK_{a1}=2.74$ and $pK_{a2}=8.45$ ($I=0.1$, with $NaClO_4$, at 20 °C).

(Received August 27, 1984)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of cobalt with 2-nitroso-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol; direct determination of cobalt in aqueous solution; effect of cetylpyridinium bromide on cobalt determination of nickel salts.

三ヨウ化物イオンの生成を利用する微量ヨウ化物及び臭化物イオンの吸光光度定量

内海 喩[Ⓢ], 小高みどり, 磯崎 昭徳*

(1984年6月4日受理)

ヨウ化物イオンとして 10 ppm 以下の試料溶液 10 ml を分液漏斗にとり, 4.5 M 硫酸 1 ml 及び 3% 過酸化水素水 1 ml を加えて 5 分間放置の後, 四塩化炭素 5 ml を加え振り混ぜ抽出する. 四塩化炭素を分離し 0.05 M 硫酸 5 ml を加えて振り混ぜ洗浄する. 再び四塩化炭素を分離し, 0.5 M ヨウ化カリウム溶液 10 ml を加え振り混ぜる. 水相を 1 cm の石英セルに入れ, 波長 350 nm で吸光度を測定する. 臭化物イオンの場合は 10 ppm 以下の試料溶液 10 ml を採り, 3 M 硫酸 1 ml 及び 0.015 M 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml を加えて 5 分間放置する. 以下ヨウ化物イオンと同様な操作で吸光度を測定するが, 四塩化炭素の洗浄は 0.5 M 硫酸 5 ml で行う. 共存イオンの影響などを検討し実試料に適用した. 一例として, 海水中の臭化物イオンを定量したところ 63.3 ppm であり, 相対標準偏差は 1.3% であった.

1 緒 言

微量のヨウ化物イオンの吸光光度定量法としては, 塩化物及び臭化物の共存におけるチオシアン酸水銀法¹⁾,

水銀(II)-EDTA 法²⁾, 水銀(II)-CyDTA 法³⁾, 水銀(II)-ジフェニルカルバゾン法⁴⁾及び 1,10-フェナントロリン-鉄(II) 法⁵⁾などがある. 近年では, ヨウ素-チオシアン酸錯体 $[I(SCN)_2^-]$ の吸光度測定 (302 nm) に基づくヨウ化物及びヨウ素の定量法⁶⁾が報告されている. 塩化物及び臭化物イオンはかなり共存しても影響しない

* 日本大学理工学部工業化学科: 108 東京都千代田区神田駿河台 1-8-14

が、鉄(III)を含め遷移金属元素が著しく妨害する。

臭化物イオンの定量法としては、塩化物及びヨウ化物の共存におけるチオン酸水銀法⁷⁾があり、JIS法⁸⁾として排ガス中の臭素の定量に適用されている。その他水銀(II)-EDTA法²⁾、水銀(II)-ジフェニルカルバゾン法⁴⁾、*p*-ロザニリン法⁹⁾などがある。最近では、吸光度法ではないが海水中の臭化物イオンをイオンクロマトグラフィーで定量する方法¹⁰⁾が報告されている。高濃度の塩化物イオンなどから臭化物イオンを分離するために、酸化して遊離臭素とし溶媒抽出の後、酸性過酸化水素水で還元してから水相中の臭化物イオンを定量する方法であるが、微量(30 ppm以下)については検討されていない。

ヨウ化物及び臭化物イオンの吸光度定量法の多くは、水銀(II)を反応試薬として用いており、有害性を考慮するとその使用は好ましくない。この観点から、著者らはハロゲン化物イオンの定量法として、ヨウ素酸銀との置換反応により最終的に生成する三ヨウ化物イオンの測定に基づく方法¹¹⁾を確立したが、ハロゲン化物イオンが共存するときには適用できない。

チオン酸水銀法⁷⁾は微量のヨウ化物イオン又は臭化物イオンを適当な濃度の硫酸と過酸化水素水又は過マンガン酸カリウム溶液で、遊離ヨウ素又は臭素に酸化し四塩化炭素で抽出する。四塩化炭素を一度希硫酸で洗浄してから、鉄ミョウバンの硝酸溶液とチオン酸水銀のエタノール溶液を加えて振り混ぜ、だいたい色の水相を460 nmで測定する。この方法は多量の塩化物が共存するときの微量のヨウ化物及び臭化物イオンの実用的な定量法と言える。本法では上記の定量操作で、四塩化炭素中の遊離ヨウ素又は臭素に、チオン酸水銀に代わってヨウ化カリウム溶液を加えて振り混ぜ、三ヨウ化物イオン(以下 I_3^- と略記)を水相に生成させ、紫外部(350 nm)の吸光度を測定する方法である。本法はチオン酸水銀法よりはるかに高感度であり、水銀(II)を使用しない点でも優れている。共存イオンの影響を検討し、温泉水中などのヨウ化物及び海水中などの臭化物イオンの定量に適用したので報告する。

2 試薬及び器具

2.1 試薬

ヨウ化物イオン¹²⁾及び臭化物イオン¹³⁾標準溶液：これらの試薬は先に報告した方法で調製した。

ヨウ化カリウム溶液(0.5 M)：特級ヨウ化カリウムの41.5 gを純水に溶解してから、リン酸二水素カリウム-水酸化ナトリウム緩衝溶液(pH 7.0)を10 ml加え、純水で500 mlにする。褐色瓶に入れ冷蔵庫に保存す

る。この溶液は約1か月間使用することができる。

過マンガン酸カリウム溶液(0.015 M)：滴定における過マンガン酸カリウム標準溶液の調製法により、約0.02 M溶液をつくり、シュウ酸ナトリウムで濃度を定める。純水で希釈して0.015 M溶液とし、褐色瓶に入れて保存する。

過酸化水素水(3%)：特級の30%過酸化水素水を純水で希釈し、冷蔵庫に保存する。少なくとも約1か月間は使用することができる。

四塩化炭素：精密分析用四塩化炭素(和光純薬工業製)をそのまま用いた。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用いた。

2.2 装置

分液漏斗：テフロンロック付き容量50 mlのもので、脚は短くしておく。

振り混ぜ機：イワキ KM-Shaker(V-DN)型

遠心分離機：佐久間 90H型

pH計：東亜電波工業 HM-5B型

分光光度計：日立 100-40型

3 結果と考察

3.1 定量操作

3.1.1 ヨウ化物イオン 10 ppm以下の試料溶液10 mlを分液漏斗に採り、4.5 M硫酸1 ml及び3%過酸化水素水1 mlを加えて混合し5分間放置する。四塩化炭素5 mlを加え振り混ぜ機で30秒間振り混ぜる。静置後、水相が混入しないように四塩化炭素を別の分液漏斗に移し、0.05 M硫酸5 mlを加えて30秒間振り混ぜ洗浄する。次に、再び四塩化炭素を分液漏斗に移し、0.5 Mヨウ化カリウム溶液(pH 7)10 mlを加え30秒間振り混ぜる。約5分後、四塩化炭素を捨て水相を1 cmの石英セルに入れ、水を対照液として波長350 nmで吸光度を測定する。

3.1.2 臭化物イオン 10 ppm以下の試料溶液10 mlを分液漏斗に採り、3 M硫酸1 ml及び0.015 M過マンガン酸カリウム溶液1 mlを加えて混合し5分間(20°C以下のときは10分間)放置する。このときヨウ化物イオンはヨウ素酸イオンまで酸化される。四塩化炭素5 mlを加え振り混ぜ機で30秒間振り混ぜる。静置後、水相が混入しないように四塩化炭素を別の分液漏斗に移し、0.5 M硫酸5 mlを加えて30秒間振り混ぜ洗浄する。以下3.1.1と同様に操作して吸光度を測定する。なお共存する塩化物イオンが200 ppm以下のときは洗浄操作を省くことができる。

3.2 酸化条件と抽出操作

酸化条件として硫酸の量、過マンガン酸カリウムの量、過酸化水素の量及び放置時間などについては、既

報¹⁾で十分吟味してあるので, 本法ではそれらを参考にして定量操作のように定めた. なお, 既報¹⁾では四塩化炭素 5 ml で 2 回抽出しているが, 後述の有機相に 0.5 M ヨウ化カリウム溶液 10 ml を加えて振り混ぜ, 水相に I_3^- を生成させる実験 (Fig. 1) 及び操作の簡便さを考慮して, 四塩化炭素 5 ml で 1 回抽出することにしたが, 2 回抽出とほとんど変わらなかった.

3.3 0.5 M ヨウ化カリウム溶液の保存

ヨウ化カリウム溶液は溶存酸素により酸化されて徐々に I_3^- を生成する性質があり, その程度は濃度, pH, 温度及び保存する瓶 (光の影響) によって異なる. 本法では使用する濃度が 0.5 M と大きく, かつ定量法の原理から考えて重要なので種々実験した. pH 3~11 の 0.5 M ヨウ化カリウム溶液について, 白色瓶あるいは褐色瓶及び冷所で保存する場合など実験した結果, リン酸系緩衝溶液 (リン酸二水素 カリウム-水酸化 ナトリウム) で pH 7 とし, 褐色瓶に入れ冷蔵庫で保存すれば, 約 1 か月間使用可能であった. なお, pH は 7 以上であればよいが後述 3.5 の理由で 7 を用いることにした.

3.4 I_3^- の生成に及ぼすヨウ化カリウムの濃度の影響

四塩化炭素に抽出されたヨウ素及び臭素が, 水相中で定量的に I_3^- を生成するために必要なヨウ化カリウム溶液の濃度について実験した. 5 ppm ヨウ化物イオン 10 ml を採り 3・1・1 において, 四塩化炭素に加えるヨウ化カリウム溶液の濃度を種々変化させて実験した. 結果を Fig. 1 に示す. 水溶液中で I_3^- の吸光度 ($I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$) はヨウ化カリウムの濃度の増加とともに大きくなり, 0.1 M 以上でほぼ一定になることが報告されている¹⁴⁾. ヨウ素は四塩化炭素相に分配されやすいので¹⁾, 水相中のヨウ素の濃度は非常に小さい. そこで四塩化炭素中のヨウ素を I_3^- としてほぼ定量的に水相中に生成させるためには, 大過剰のヨウ化カリウムが必要であった. 又四塩化炭素 10 ml を用いて同様の実験を行ったが, 水相中のヨウ素濃度が更に小さくなるため, I_3^- が生成しにくい. Fig. 1 から四塩化炭素 5 ml に 0.5 M ヨウ化カリウム溶液 10 ml を用いることにした. なお, 臭化物イオンについても実験したところ, ほぼ同様な結果が得られた.

3.5 I_3^- の経時変化

I_3^- の吸光度を測定するために, その経時変化について実験した. 5 ppm ヨウ化物イオン 10 ml を採り, 3・1・1

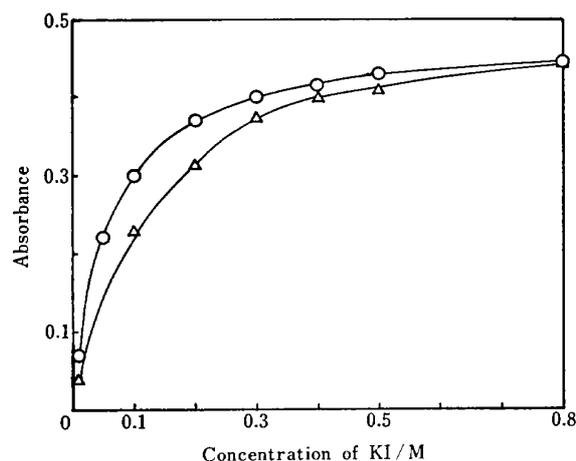
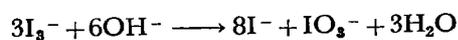


Fig. 1 Effect of the concentration of potassium iodide on the formation of triiodide ion

Sample solution : 5 ppm I^- 10 ml; Volume of potassium iodide solution : 10 ml; O CCl_4 : 5 ml, Δ CCl_4 : 10 ml

の定量操作に従って行うが, 緩衝溶液で pH を 7, 9 及び 11 に調節した 0.5 M ヨウ化カリウム溶液 10 ml を加えて抽出分離し, 水相の吸光度を一定時間ごとに測定した. pH 11 では 10 分後の吸光度 0.35, 1 時間後の吸光度 0.31 と最初急激にその後徐々に変化した. これはおそらく次の反応によるものと考えられる.



pH 9 でも吸光度は 10 分後 0.42, 1 時間後 0.41 とわずかながら変化する. pH 7 では 10 分後 0.438, 1 時間後 0.435 とほとんど変化しなかった. そこで pH 7 とした 0.5 M ヨウ化カリウム溶液を使用することにした.

3.6 ヨウ化物イオンの定量における四塩化炭素相の洗浄

遊離ヨウ素を四塩化炭素で抽出分離するとき, 注意しても硫酸及び過酸化水素を含む水滴が微量混入するおそれがある. 混入すると I_3^- を生成し吸光度がわずかに高くなり, かつ再現性が悪くなる. そこで過酸化水素を除去する目的で水あるいは 0.05 M 硫酸で四塩化炭素相を洗浄する操作を行った. 実験結果を Fig. 2 に示す. ヨウ素は臭素に比較して加水分解されにくいので, 洗浄は水でも 0.05 M 硫酸でも変わらなかった. 洗浄操作を行うと, から試験値も無視できるほどになり再現性も向上するので, 0.05 M 硫酸 5 ml で四塩化炭素相を洗浄することにした.

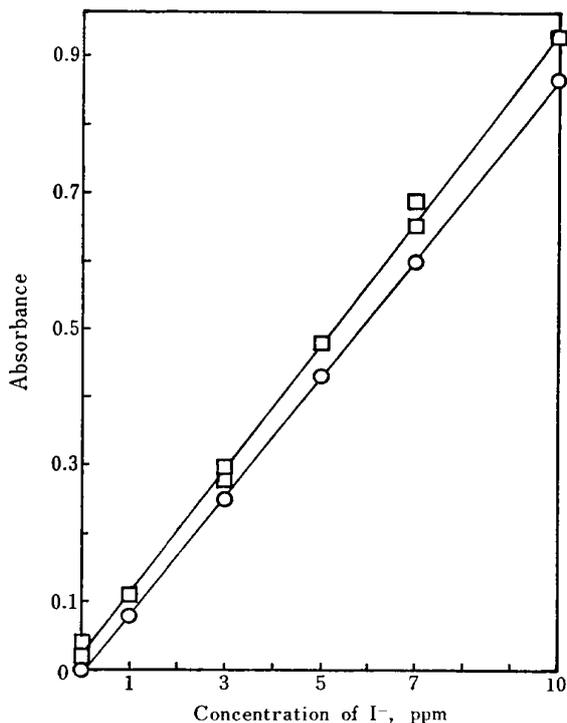


Fig. 2 Calibration curves of iodide and effect of washing the organic phase on absorbance

○ CCl₄: 5 ml, washing with 5 ml of 0.05 M H₂SO₄ or H₂O, □ CCl₄: 5 ml, without washing

3.7 臭化物イオンの定量における四塩化炭素相の洗浄

遊離臭素を四塩化炭素で抽出分離するときも水滴が混入すると、過マンガン酸カリウムのため I₃⁻ を生成し誤差を生ずる。そこで、四塩化炭素相を水あるいは硫酸で洗浄実験を行った。結果を Fig. 3 に示す。臭素はヨウ素に比較すると四塩化炭素相に抽出されにくいので、洗浄によってかなり水相に逆抽出される⁷⁾。又臭素は加水分解しやすいので ($\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HBrO}$)、水で洗浄すると吸光度が非常に減少する。0.05 M 硫酸と 0.5 M 硫酸での洗浄の差は、加水分解の程度が酸の濃度に依存することを示している。洗浄を要するときは 0.5 M 硫酸 5 ml で洗浄したほうが、感度も高く検量線の直線性も良好である。なお、水相は過マンガン酸カリウムで着色しているため、四塩化炭素相の分離操作が容易であり、慎重に行えば水相の混入を防ぐことができる。この場合は洗浄を行わなくても、から試験値は無視できる程度であった。しかし 3.8 で述べるように、多量の塩化物イオンが存在するときは、四塩化炭素相を 0.5 M 硫酸 5 ml で洗浄する必要がある。

3.8 共存イオンの影響

ヨウ化物イオンの定量における塩化物及び臭化物イオ

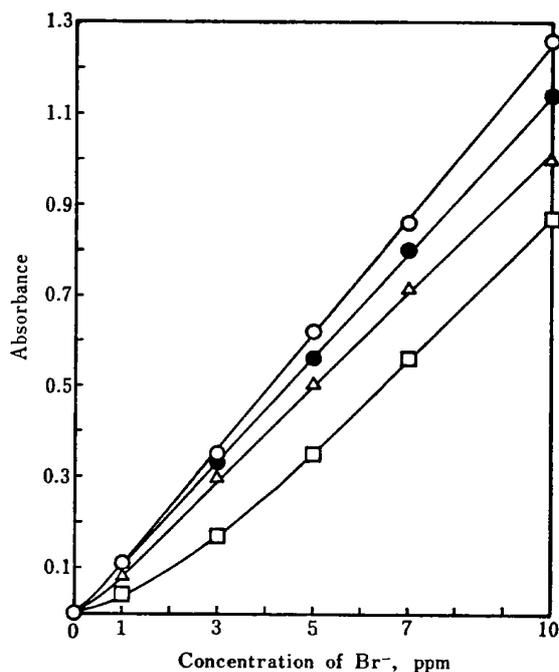


Fig. 3 Calibration curves of bromide and effect of washing the organic phase on absorbance

○: CCl₄ 5 ml, without washing; ●: CCl₄ 5 ml, washing with 5 ml of 0.5 M H₂SO₄; △: CCl₄ 5 ml, washing with 5 ml of 0.05 M H₂SO₄; □: CCl₄ 5 ml, washing with 5 ml of H₂O

ンの影響を Table 1 に示す。塩化物イオンについて 20000 ppm, 臭化物イオンについて 50 ppm 共存しても影響は認められない。臭化物イオンが 100 ppm 存在すると 5 ppm ヨウ化物イオンの吸光度がわずかに低くなるが、これは過酸化水素で酸化された微量の臭素が、遊離ヨウ素をヨウ素酸イオンまで一部酸化するためと考えられる。

Table 1 Effect of chloride and bromide on the determination of iodide

Cl ⁻ , ppm	Br ⁻ , ppm	Absorbance	
		Blank	5 ppm I ⁻
—	—	0.000	0.433
20000	—	0.004	0.434
—	100	0.001	0.415
—	50	0.000	0.427
20000	50	0.002	0.430

臭化物イオンの定量における塩化物及びヨウ化物イオンの影響を Table 2 に示す。四塩化炭素の洗浄を行わない場合、塩化物イオンについて 200 ppm, ヨウ化物イオンについて 10 ppm 共存しても影響しない。ヨウ化物イオンが 20 ppm 存在すると 5 ppm 臭化物イオンの吸光度がわずかに低くなるが、これは過マンガン酸カリウムがヨウ化物イオンの酸化のため消費され、臭化物イオ

Table 2 Effect of chloride and iodide on the determination of bromide

Cl ⁻ , ppm	I ⁻ , ppm	Absorbance			
		Without washing		Washing with 0.5 M H ₂ SO ₄	
		Blank	5 ppm Br ⁻	Blank	5 ppm Br ⁻
—	—	0.000	0.620	0.000	0.562
2000	—	0.033	0.757	0.008	0.554
2000	10	0.021	0.672	0.007	0.553
1000	—	0.022	0.708	0.007	0.553
1000	10	0.025	0.642	0.005	0.553
200	—	0.007	0.623		
200	10	0.007	0.619		
—	20	0.006	0.594		
—	10	0.004	0.623		

ンの酸化が不十分になるためと考えられる。なお 1000 ppm 以上塩化物イオンが存在すると、過マンガン酸カリウムで酸化され時間の経過とともに微量遊離塩素を生じ、この一部が四塩化炭素に抽出され、0.5 M ヨウ化カリウム溶液と反応して I_3^- を生成するため吸光度が大きくなる。例えば、塩化物イオンが 1000 ppm 及び 2000 ppm 存在した場合、から試験値及び 5 ppm 臭化物イオンの吸光度が高くなり、かつ再現性も悪くなった。又ヨウ化物イオンが 10 ppm 更に共存した場合も同様であった。塩化物及びヨウ化物イオンの影響は既報⁷⁾でも検討されているが、本法は感度のよい I_3^- の発色を利用しているので妨害の程度も大きくなると考えられる。そこで、0.5 M 硫酸 5 ml を用いて四塩化炭素を洗浄したところ、Table 2 に示すようにこれらの妨害をほぼ除去することができた。これは塩素の四塩化炭素相への分配は臭素より更に悪く、かつ加水分解も受けやすいので 0.5 M 硫酸 5 ml で洗浄することにより、塩素はほとんど四塩化炭素相から水相中に移行するためと判断されるが、詳細については今後検討しなければならない。Table 2 に示すように 0.5 M 硫酸 5 ml で洗浄すれば 2000 ppm 塩化物イオンが共存しても再現性よく定量できた。更に塩化物イオンが 5000 ppm 及び 10000 ppm 存在した場合について、0.5 M 硫酸 5 ml で洗浄してみたが、から試験値がかなり高くなり検量線の直線性が悪くなり再現性も良くなかったため、このときは希釈する必要がある。

ヨウ化物及び臭化物イオンの定量におけるその他の共存イオンの影響を Table 3 に示す。なお、から試験値の吸光度はいずれも 0.000~0.006 の範囲内であったので省略した。

ヨウ化物イオンについては、銀イオンはヨウ化銀の生成のため著しく妨害する。その他については 10 ppm 程

Table 3 Effect of foreign ions

Ion	Added as	Concn., ppm	Absorbance	
			5 ppm I ⁻	5 ppm Br ⁻ ^{a)}
—	—	—	0.433	0.620
Mg ²⁺	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1000	0.432	0.627
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ ·H ₂ O	500	0.427	0.621
Al ³⁺	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	100	0.434	0.627
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	100	0.432	0.624
Fe ²⁺	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	100	0.428	0.603
		10	—	0.631
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	10	0.435	0.625
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	10	0.443	0.625
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	10	0.434	0.618
Ag ⁺	AgNO ₃	1	0.365	0.545
		0.1	0.439	0.625
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	1000	0.431	0.618
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	10	0.431	0.625
F ⁻	NaF	100	0.443	0.620
S ²⁻	Na ₂ S·9H ₂ O	10	0.443	0.559
		1	—	0.623
SO ₃ ²⁻	Na ₂ SO ₃	10	0.440	0.562
		10	—	0.620 ^{b)}
S ₂ O ₃ ²⁻	Na ₂ S ₂ O ₃	10	0.412	0.611
		1	0.426	0.618

a) Absorbance of 5 ppm Br⁻ was obtained from the analytical procedure without washing the carbon tetrachloride phase. b) 2 ml of potassium permanganate solution (0.015 M) was added to the sample solution.

度の共存量では特に問題なかった。

臭化物イオンについては、四塩化炭素を洗浄しない操作における吸光度を示す。硫化物イオン及び亜硫酸イオンが 10 ppm 存在すると吸光度がかなり低下する。又鉄(II)及びチオ硫酸イオンも同様な傾向を示した。これは還元性イオンの存在で過マンガン酸イオンが消費され、臭化物イオンの酸化が不十分になるためである。亜硫酸イオンについて、0.015 M 過マンガン酸カリウム溶液を 1 ml 過剰に加え 2 ml 添加したところ、妨害を除去できた。

3.9 実試料への適用

本定量法を適用して天然水中のヨウ化物及び臭化物イオンの定量を試みた。結果を Table 4 に示す。海水中の臭化物イオンの定量に当たって、10 回の繰り返し実験を行ったところ、平均値は 63.3 ppm(w/v)であり、又相対標準偏差は 1.3% であった。又、定量値の信頼性を知る目的で、添加実験を行ったところほぼ満足すべき回収率が得られた。上記の臭化物イオンの定量例は塩化物イオンが多量存在しているため、四塩化炭素相を 0.5 M 硫酸 5 ml で洗浄する必要があった。

本定量法は簡便とは言えないが、0.2~10 ppm のヨウ化物及び臭化物イオンを多量の塩化物イオンの共存下

Table 4 Determination of iodide and bromide in natural waters

Sample	Cl ⁻ , ppm	I ⁻			Br ⁻		
		Added, ppm	Found, ppm	Recovery, %	Added, ppm	Found, ppm	Recovery, %
Sea water {Kujūkuri, Chiba (Dec. 9, 1983)}	19540	—	N. D. ^{a)}	—	—	63.3 ^{b)} 83.5	101
Hot spring water {Yugura, Fukushima (Nov. 3, 1983)}	1245	—	N. D. ^{a)}	—	—	2.73 7.54	96
Geothermal hot water {Onikobe, Miyagi (Jun. 19, 1982)}	3290	—	1.15 6.18	101	—	4.59 9.43	97
Brine {Kujūkuri, Chiba (Dec. 9, 1983)}	19250	—	86.8 ^{c)}	—	—	128 ^{c)}	—

a) Not detected. b) The sample solution was diluted ten times. c) The sample solution was diluted twenty times.

で、妨害イオンもほとんどなく定量することができる。なお、抽出法の利点を応用することにより、更に微量のヨウ化物及び臭化物イオンの定量が可能である。すなわち、試料溶液 50 ml を採取し、硫酸及び過酸化水素水あるいは過マンガン酸カリウム溶液をそれぞれ 5 倍量用い、酸化時間を 10 分間とする。次に四塩化炭素 5 ml で 1 回抽出する。(ヨウ化物イオンの場合は 0.05 M 硫酸 5 ml で一度洗浄してから) 0.5 M ヨウ化カリウム溶液 5 ml を加えて振り混ぜる。ヨウ化カリウム溶液の量が少ないので水相がエマルジョンを形成し吸光度が大きくなるので、この場合は遠心分離機にかけてから吸光度を測定する。この方法により 0.05~1 ppm が定量できる。

終わりに、地熱熱水を提供していただいた東京工業大学理学部吉田 稔博士に感謝の意を表する。

(1982 年 9 月, 日本分析化学会)
第 31 年会において一部発表

文 献

- 1) 岩崎岩次, 内海 諭, 友成明久, 森田一郎: 日化, **80**, 749 (1959).
- 2) 小松寿美雄, 野村俊明: 日化, **88**, 63 (1967).
- 3) 野村俊明: 日化, **88**, 199 (1967).
- 4) 奥谷忠雄: 日化, **88**, 737 (1967).
- 5) Y. Yamamoto, S. Kinuwaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 434 (1964).
- 6) B. R. Clark, D. A. Skoog: *Anal. Chem.*, **47**, 2458 (1975).
- 7) 岩崎岩次, 内海 諭, 友成明久, 森田一郎, 塩田勝: 日化, **80**, 744 (1959).
- 8) JIS K 0085, 排ガス中の臭素分析方法 (1976).
- 9) D. F. Boltz: "Colorimetric Determination of Non-metals", p. 182 (1958), (Interscience, New York).
- 10) 加藤皓一: 分化, **32**, 567 (1983).
- 11) 内海 諭, 横田純一郎, 磯崎昭徳: 分化, **29**, 703 (1980).
- 12) 内海 諭: 日化, **74**, 32 (1953).
- 13) 内海 諭: 日化, **73**, 889 (1952).
- 14) 小沢竹二郎: 日化, **87**, 573 (1966).

☆

Spectrophotometric determination of the micro amounts of iodide and bromide by the formation of triiodide ion. Satori UTSUMI, Midori KOTAKA, and Akinori ISOZAKI (Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 108)

Iodide ion is oxidized to iodine with hydrogen peroxide in sulfuric acid solution. Bromide and iodide ions are oxidized to bromine and iodate ion with potassium permanganate in sulfuric acid solution. Iodine or bromine in carbon tetrachloride is quantitatively converted into triiodide ions in aqueous phase by the back-extraction with an excess of potassium iodide solution. The analytical procedure for iodide ion is as follows. To 10 ml of a sample solution containing iodide ion up to 10 ppm in a separatory funnel, 1 ml of 4.5 M sulfuric acid and 1 ml of 3 % hydrogen peroxide are added. After standing for 5 min, 5 ml of carbon tetrachloride is added to the funnel and it is shaken for 30 s. The carbon tetrachloride phase is transferred to the other funnel and 5 ml of 0.05 M sulfuric acid is added. The mixture is shaken for 30 s to wash the organic phase. Then, the organic phase is transferred again to the other funnel and 10 ml of 0.5 M potassium iodide solution is added. The mixture is shaken for 30 s. The absorbance of the aqueous phase is measured at 350 nm with a quartz cell against water. For the determination of bromide ion, 1 ml of 3 M sulfuric acid and 1 ml of 0.015 M potassium permanganate are added to 10 ml of a sample solution containing bromide ion up to 10 ppm in a separatory funnel, and allowed to stand for 5 min. The subsequent procedure is the same as that for iodide ion described above, except for the washing of organic phase with 5 ml of 0.5 M sulfuric acid. The relative standard deviation for the determination of 63.3 ppm bromide ion in sea water sample was calculated to be 1.3 % for 10 repeated measurements.

(Received June 4, 1984)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of iodide and bromide; extraction of iodine and bromine with carbon tetrachloride; formation of triiodide.