

報 文

チオ硫酸ナトリウム溶液の安定性と
ヨウ素酸カリウムの電量ヨウ素滴定田中 龍彦^{®1}, 林 裕也¹, 小宮 佳和¹, 奈部川英則¹, 林 英男¹

酸性溶液中、ヨウ素酸カリウムとヨウ化カリウムとの反応で生成したヨウ素に一定過剰量のチオ硫酸ナトリウムを加え、未反応のチオ硫酸イオンを電量ヨウ素滴定する方法により、ヨウ素酸カリウムの絶対純度を測定した。本研究では逆滴定の手法を採用しているので、濃度が精確に分かったチオ硫酸ナトリウム溶液を必要とすることから、まずチオ硫酸ナトリウム溶液の調製方法と安定性について検討した。使用直前に煮沸して冷却した高純度水に市販特級のチオ硫酸ナトリウム 5 水和物を溶解することにより、酸素、二酸化炭素及び硫黄バクテリアに起因するチオ硫酸イオンの分解は起こらなかった。また、テフロン細口試薬瓶に保存した約 0.5 mol kg^{-1} チオ硫酸ナトリウム溶液は調製直後でも非常に安定であり、安定剤の添加なしに約 1 か月間濃度変化はほとんど認められなかった。保存容器の材質としてはプラスチックが適していた。この溶液をヨウ素酸カリウム標準物質純度の電量測定に使用した結果、満足できる精確さが得られた。

1 緒 言

近年、計測標準へのトレーサビリティに重要な役割を果たす信頼性の高い標準物質の整備体制の必要性和重要性が強く求められている。容量分析用標準物質の一つであるヨウ素酸カリウムは無水物で純品が得られやすく、吸湿性も少ないので、古くから種々の酸化還元滴定、特にチオ硫酸ナトリウム溶液標定の優れた一次標準として使用されている極めて重要な物質である。しかし、我が国で現在供給されているヨウ素酸カリウム標準物質の認証値は、値付け方法等の詳細が不明で、かつ不確かさが付与されていない基準物質を基礎にする相対的方法（比較法）によって決定されており、国際単位系（SI）にトレーサブルに値付けされていないなど問題がある。そのため、基準分析法（一次標準測定法）である電量滴定法などにより値付けすることが望まれている。

ヨウ素酸イオンの分析に電量滴定法を利用した研究は幾つか報告されている。Feldman ら¹⁾及び Yen ら²⁾は、硫酸溶液中、電解発生させたモリブデン(V) でヨウ素酸イオンを直接電量滴定しているが、この方法ではモリブデン(V)還元発生の電流効率が低く、高精度な結果が得られないなど、精確なヨウ素酸カリウムの分析は期待できない。一方、酸性溶液中でヨウ素酸カリウムを過剰のヨウ化カリウムと作用させて定量的に生成したヨウ素にチオ硫酸イオンを反応させ、過剰のチオ硫酸イオンを電解発生させたヨ

ウ素で逆滴定する間接電量滴定法が開発された³⁾⁴⁾。Bard ら⁵⁾は、チオ硫酸塩標準溶液調製の煩わしさを避けるため、遊離したヨウ素を滴定剤にスズ(II)を用いて電量滴定した。Malmstadt ら⁶⁾は、帰零法を利用してヨウ素酸カリウムを定量した。しかし、これらの方法では低い電流効率、 $\mu\text{g} \sim \text{mg}$ レベルの試料量、大きな誤差（0.1～1.4%）など、ヨウ素酸カリウムの高精度な純度測定にそのまま適用できない。最近、Ma⁷⁾によりチオ硫酸ナトリウムを用いる電量ヨウ素滴定法の測定条件が再検討され、ヨウ素酸カリウム 0.15 g を 0.02% の拡張不確かさ（包含係数 $k=2$ ）で純度測定できることが報告された。この測定では濃度が精確に分かったチオ硫酸ナトリウム溶液を必要とするが、古くからチオ硫酸ナトリウム溶液の安定性などに問題のあることが指摘されているにもかかわらず、これについての情報は十分に明らかにされていない。

そこで本研究では、チオ硫酸ナトリウム溶液の調製方法と保存安定性について詳細に検討した後、高い精確さで SI に結び付く分析結果が得られる電量滴定法を利用して、ヨウ素酸カリウムの純度を評価できる信頼性の高い基準分析法の開発を試みた。

2 実 験

2.1 装 置

電量滴定に使用した装置を Fig. 1 に示す。トランジスタ式直流定電流電源（平間理化学研究所製 CCS-9 型）からの電解電流は、回路に直列に入れた 10Ω の標準抵抗器（横河電機製 2792 型、標準偏差 $\leq 0.005\%$ ）の両端の電圧

¹ 東京理科大学工学部工業化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

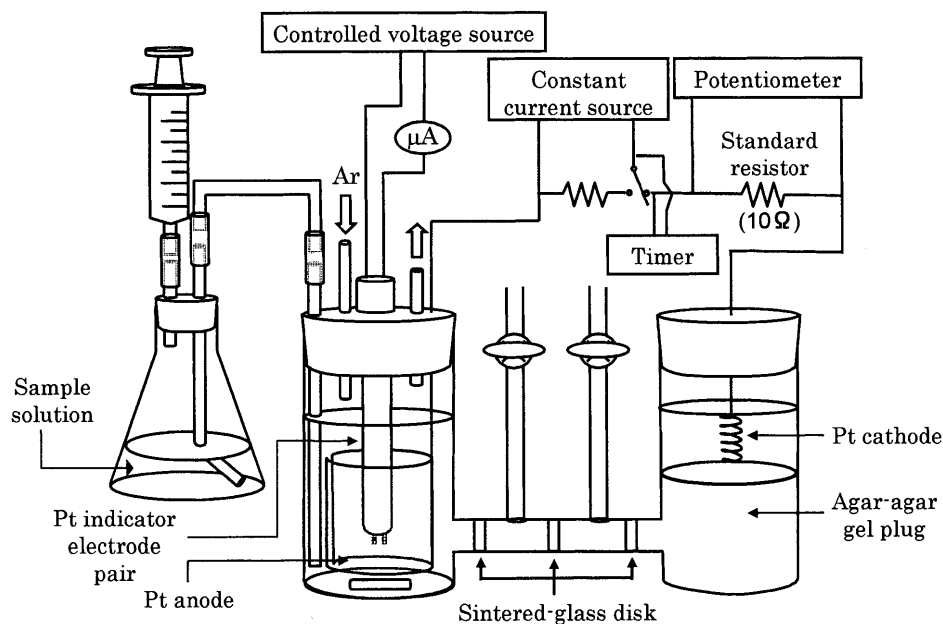


Fig. 1 Schematic diagram of the coulometric titration system

電解セルは H 型パイレックスガラス製で、セルのふたにはテフロンシリコンゴム栓を用いた。発生陽極はウインクラ式白金網（表面積約 83 cm^2 ），対極はらせん状白金線（ $1\text{ mm}\phi \times 10\text{ cm}$ ）である。陰極槽には、隔膜として飽和塩化カリウム 5% 寒天ゲルを詰めた。滴定終点は、2本の白金線（ $0.5\text{ mm}\phi \times 0.5\text{ cm}$ ）指示電極（京都電子工業製 M-511 型）間に 135 mV の電圧を印加し、デジタルエレクトロメーター（アドバンテス製 P8240 型）で指示電流値を読み取る定電圧分極電流法により検出した。

試薬類はすべて特級品を精製せずにそのまま使用した。水は、逆浸透水を紫外線 (UV) 照射、活性炭カラム、混床式イオン交換カラム、メンブランフィルター (孔径 0.1 mm) を順次通して精製した (ミリポア製 Milli-Q Element)。結晶水 (5 水和物) を含有するチオ硫酸ナトリウム試薬は空気中では安定であるが、湿気により風解し、その分解副成物が溶液に混入することを防ぐため、開封直後の新しい試薬を使用した。また、電解液のリン酸緩衝液 (pH 7.0) は、1.0 M リン酸二水素カリウム溶液と 1.0 M リン酸水素二ナトリウム溶液を 4:6 の割合で混合して調製した。チオ硫酸ナトリウム及びヨウ素酸カリウムのモル質量には、それぞれ $158.1077386 \text{ g mol}^{-1}$, $214.00097 \text{ g mol}^{-1}$ を採用

2・3 ヨウ素酸カリウム試料溶液の調製

めのう乳鉢で軽く粉碎したヨウ素酸カリウム試料約 0.15 g を 130℃ で約 2 時間乾燥後、シリカゲル A 形 1 種を入れたデシケーター中で放冷し⁸⁾、セミミクロ電子てんびん {ザルトリウス 製 ME235S 型、拡張不確かさ 0.000270 g ($k=2$)} で秤量する。量り取ったヨウ素酸カリウムを 100 mL パイレックスガラス製三角フラスコに入れ、水 25 mL を加えて溶解後、ヨウ化カリウム約 2 g と硫酸 (1 + 5) 5 mL を手早く加える。密栓をして緩やかにかき混ぜた後、暗所に約 5 分間静置し、直ちに分析する。酸性溶液中におけるヨウ化物イオンの酸化による影響を補正するため、ヨウ素酸カリウム試料を入れずに試料溶液と同様の操作で別に空試験用溶液を調製する。なお、大過剰のヨウ化物の存在と大気との接触を防いで直ちに分析することにより、ヨウ素の揮発による損失は無視できるくらい小さいと考える。

陽極槽にはリン酸塩緩衝液約 110 mL とヨウ化カリウム約 2.4 g, 陰極槽にはリン酸塩緩衝液約 50 mL を入れ, 電量滴定装置を組み立てる. 陽極液を激しくかき混ぜながら, 精製したアルゴンガスを約 30 分間陰極槽側の中間室から陽極液中に通じて溶存酸素を除去する. 次に, アルゴンガスの導入経路を切り替えて液表面に吹き付けるようにし (Fig. 1), 少量のチオ硫酸ナトリウム溶液を陽極槽に加えた後, 約 100 mA の定電流で電解発生させたヨウ素でチオ硫酸イオンを電量滴定する. 指示電流が流れ始めたら電解

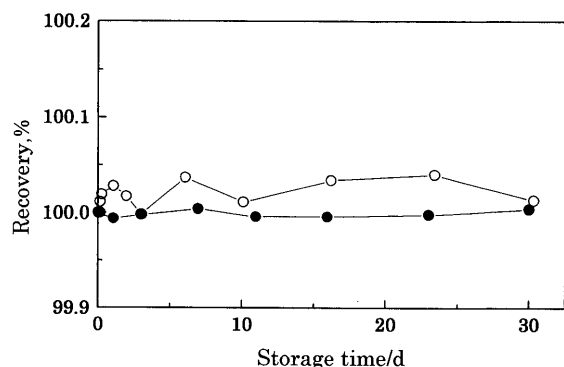


Fig. 2 Stability of concentrations of *ca.* 0.5 mol kg⁻¹ sodium thiosulfate solution prepared from Millipore Milli-Q Element water (○) or its freshly-boiled and cooled water (●)

電流を切って指示電流値を読み取るが、パソコンを利用して0.5秒間隔で10点取った平均値を指示電流値とする。再び約100 mAの定電流で短時間電解してヨウ素を電解発生させ、同様にして指示電流値を読む。この短時間の電解操作を数回繰り返す。その後、アルゴンガス圧と50 mLポリプロピレン製シリンジの吸引力を利用して電解セルの二つの中間室の溶液を陽極槽との間で数往復させ、指示電流値の変化を読む。これらの指示電流値を電解時間に対してプロットし、作図法により予備滴定の終点を決定する。

予備滴定を終了した陽極槽に、ヨウ素酸カリウム試料溶液の調製操作で遊離したヨウ素量よりわずかに過剰な濃度既知の約0.5 mol kg⁻¹チオ硫酸ナトリウム溶液一定量(約12 g)を、20 mLポリプロピレン製シリンジ(Poulsen & Graf GmbH, Germany)を用いててんびんで量り取って加える。その後、パイレックスガラス製導入管を通して2・2で調製した三角フラスコ中の試料溶液を陽極槽に送り込んで戻す操作を50 mLポリプロピレン製シリンジを利用して繰り返した後、予備滴定と同一の定電流で予想終点の数秒後まで電解する。次に、陽極槽中の溶液を陽極槽と三角フラスコとの間を数往復させてから再び電解し、上述の予備滴定と同様の操作で未反応のチオ硫酸イオンを電量滴定する。滴定終了後、再び溶液を陽極槽と三角フラスコ間で数往復させる。それから予備滴定操作と同様にして電解セルの二つの中間室の溶液を陽極槽との間で数往復させ、このときの指示電流値の変化を読む。この変化した指示電流値の点から本滴定の滴定曲線と平行な線を引いて終点を補正する。測定ごとに電解液は取り替え、発生電極と指示電極対は希硝酸で洗浄する。ファラデー定数には、96485.3383(83) C mol⁻¹を採用した。

空試験値は、予備滴定の終わった陽極槽に空試験用溶液を導入した後、陽極槽と三角フラスコ間で溶液を数回往復させて指示電流値の変化を読み取り、この変化に相当する

電解時間から求める。

3 結果と考察

3・1 チオ硫酸ナトリウム溶液調製方法の検討

チオ硫酸ナトリウムは一般に5水和物として市販されているが、光、温度などにより分解しやすく、風解を受けやすい。一方、無水物のチオ硫酸ナトリウムも入手できるが、吸湿性で純度が低いため、いずれの試薬も標準物質としては不適当である。それ故に、チオ硫酸ナトリウムは溶液にして利用することになるが、この溶液は濃度変化を起こしやすく、保存に問題のあることが指摘されている⁹⁾。Funkらは、チオ硫酸ナトリウム5水和物の代わりにチオ硫酸バリウム1水和物を使用することにより安定な標準溶液を直接調製できることを提案しているが¹⁰⁾、この試薬の市販品の純度は低く、水に対する溶解度が低いという欠点を有する。本研究では、一般的であるチオ硫酸ナトリウム5水和物を用いることにし、まずチオ硫酸ナトリウム溶液の調製方法について調べた。

チオ硫酸ナトリウム溶液が分解する原因として、空気中及び水中の酸素、二酸化炭素と不純物、硫黄バクテリア、溶液のpH、光や温度による影響などが考えられる⁹⁾。初めに、非常に重要な因子であるチオ硫酸ナトリウム試薬の溶解に使用する水について検討した。超純水製造装置で精製した直後の水と、その水を更に煮沸して冷却した水を用いて調製した溶液濃度の安定性を比較した結果をFig. 2に示す。チオ硫酸ナトリウム溶液の安定性試験の場合には、5 mLポリプロピレン製シリンジを用い、質量を量って陽極液(ヨウ化カリウム3 gを含むリン酸塩緩衝液135 mL)に直接加えて電量滴定した。縦軸の濃度変化は、調製直後に測定した溶液濃度を100%として算出した。各条件下での測定点は1回で、チオ硫酸ナトリウム溶液濃度は約0.5 mol kg⁻¹、保存容器は500 mLテフロン(FEP, NALGENE製)細口試薬瓶、溶液採取量は約3 gである。溶液安定剤として、炭酸ナトリウム、ホウ砂、リン酸水素二ナトリウムなどを添加することもあるが、ここでは後続のヨウ素酸カリウムの純度測定に使用することから安定剤は添加しなかった。

Fig. 2から明らかなように、煮沸して殺菌及び溶存する酸素と二酸化炭素を除去した水で調製した溶液の濃度は変化せず安定なのに対し、煮沸していない水で調製した溶液では濃度の漸増傾向がみられた。この結果はDurhamの報告¹¹⁾と一致し、溶液中の酸素又は二酸化炭素によりチオ硫酸イオンが分解され、亜硫酸イオンが生成したためと考えられる。したがって、チオ硫酸ナトリウムの溶解には、精製水を使用直前に煮沸して冷却した水が適していることが分かった。

純度の極めて高いチオ硫酸ナトリウムを用いて調製した

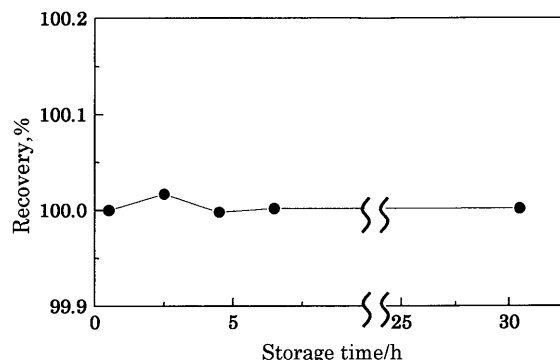


Fig. 3 Short-term stability of concentrations of *ca.* 0.5 mol kg⁻¹ sodium thiosulfate solution stored in a Teflon bottle

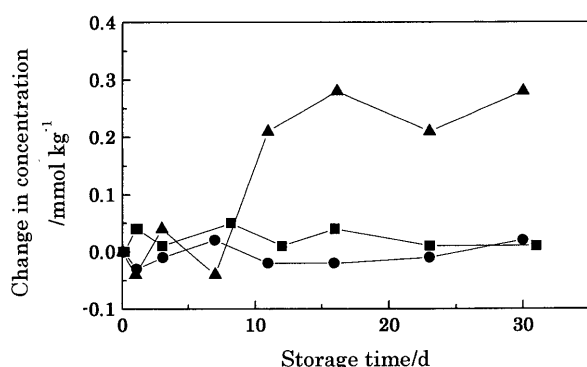


Fig. 4 Effect of initial concentrations of *ca.* 0.1 (■), 0.5 (●) and 1.0 mol kg⁻¹ (▲) sodium thiosulfate solutions stored in Teflon bottles on its long-term stability

溶液は安定であるが、通常の純度品では調製直後の溶液は徐々に分解する。また、安定剤を入れない溶液でも、最初に十分分解させておけばその後は比較的安定であり、分解が進んで安定するまでに約1日を要するといわれている¹²⁾。そこで、調製直後の安定性について検討した (Fig. 3)。溶液濃度は約 0.5 mol kg⁻¹、保存容器は 500 mL テフロン細口試薬瓶である。この結果より、市販特級試薬 (5 水和物) を煮沸して冷却した水で溶解すれば、溶液調製直後でも非常に安定であることが分かった。

溶液の保存安定性に影響すると考えられる因子の一つに溶液の濃度が考えられる。そこで、保存容器に 500 mL テフロン細口試薬瓶を用い、チオ硫酸ナトリウム溶液濃度の違い (0.1, 0.5, 1.0 mol kg⁻¹) による安定性を追跡した (Fig. 4)。その結果、0.1 mol kg⁻¹ 及び 0.5 mol kg⁻¹ 溶液では、測定開始から約 1 か月間の濃度変化は ± 0.05 mmol kg⁻¹ 以内に収まり、濃度による違いは認められなかった。しかし、1.0 mol kg⁻¹ 溶液では、保存時間が長くなるにつれてチオ硫酸イオンの分解は大きくなり、濃度の上昇がみられた。そこで、後続のヨウ素酸カリウムの純度測定には、ヨウ素酸カリウム試料の採取量と陽極槽の体積

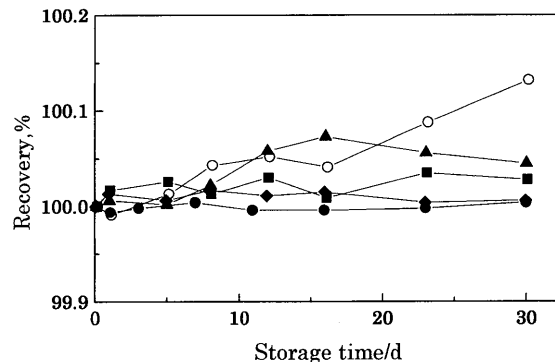


Fig. 5 Effect of container materials on the stability of concentrations of *ca.* 0.5 mol kg⁻¹ sodium thiosulfate solution

○: Borosilicate glass bottle; ▲: Low-density polyethylene bottle; ■: High-density polyethylene bottle; ◆: Polypropylene bottle; ●: Teflon bottle

を考慮し、濃度が高くかつ安定な約 0.5 mol kg⁻¹ チオ硫酸ナトリウム溶液を使用することにした。

3・2 チオ硫酸ナトリウム溶液の保存安定性の検討

一般に、溶液の安定性に影響を及ぼす主因は保存容器の材質が考えられるので、チオ硫酸ナトリウム溶液について 1 か月間にわたり保存容器による安定性試験を行った。保存容器として、ホウケイ酸ガラス (旭テクノグラス製)、低密度ポリエチレン (Kartell 製)、高密度ポリエチレン (NALGENE 製)、ポリプロピレン (NALGENE 製)、テフロン (FEP, NALGENE 製) の 500 mL 細口試薬瓶のいずれも新しいものを使用した。ガラス容器は水道水、水で洗浄後、硝酸 (1 + 1) を満たして 1 日以上放置し、水で洗浄した。プラスチック容器は水道水、水で洗浄後、硝酸 (1 + 3) を満たして 1 日以上放置し、水、塩酸 (1 + 1) の順ですすぎ、水で洗浄した。約 0.5 mol kg⁻¹ チオ硫酸ナトリウム溶液約 500 mL を詰めた容器は、密栓して室温で日の当たらない実験台内に静置し、測定前に容器をよく振った後、ポリプロピレン製シリンジを用いて測定溶液を採取した。

保存したチオ硫酸ナトリウム溶液濃度の経時変化を Fig. 5 に示す。ガラス容器では、初めは濃度の減少が起こるが、その後は分解して徐々に濃度の増加が認められた。プラスチック容器中に保存した溶液は比較的安定であり、特にテフロン、ポリプロピレン容器では非常に安定で、保存容器として適していることが分かった。ポリエチレン容器を用いて溶液保存中の光による影響を調べたが、遮光の有無については明確な濃度変化の違いは見いだせなかった。約 1 か月間保存後、いずれの容器中の溶液においても濁りは全く確認できなかった。以上より、プラスチック容器中の溶液は、保存に注意すれば 1 か月以上の使用に

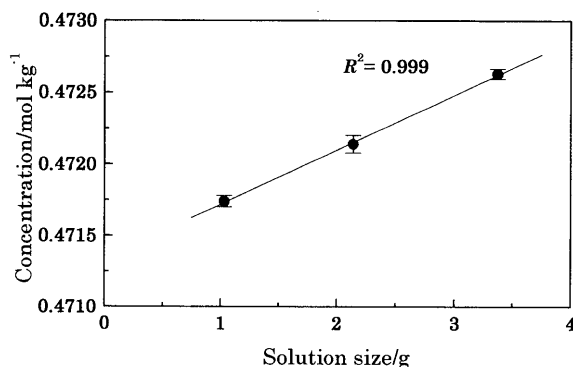


Fig. 6 Influence of sodium thiosulfate solution size on its concentration ($n = 4$) in a 0.5 M acetate buffer medium (pH 4.5)

Table 1 Coulometric standardization of sodium thiosulfate solutions

Sample taken/g	Electrolysis time/s	Concentration/mol kg ⁻¹
3.21851	1486.76	0.47877
3.18314	1470.67	0.47885
3.21815	1486.56	0.47876
3.20469	1480.42	0.47878
3.23825	1496.02	0.47895
3.18688	1472.63	0.47892
3.30230	1525.80	0.47887
Mean value = 0.47884 mol kg ⁻¹		RSD ^{a)} = 0.015%

a) Relative standard deviation

耐えるが、用時再標定することが望ましい。

3.3 ヨウ素酸カリウムの純度測定

ヨウ素酸カリウムとヨウ化カリウムを反応させて定量的にヨウ素を遊離するためには、溶液を酸性にする必要がある。Ma⁷⁾は、約 0.13 M ヨウ化カリウムを含む pH 4.5 の酢酸塩緩衝液 (0.5 M 酢酸-酢酸ナトリウム) を陽極液に使用し、ヨウ素酸カリウム試料を固体のまま直接陽極槽に投入してヨウ化カリウムと化学反応させている。この方法は極めて合理的であると考えられたので、著者らも酢酸塩緩衝液 (pH 4.5) にヨウ化カリウムを溶解したものを陽極液に用い、まずチオ硫酸ナトリウム溶液の標定を行った。なお、氷水浴中で遮光したこの陽極液では、電流密度は不明であるが、99.9999% 以上の電流効率でヨウ素の発生することが報告されている⁷⁾。その結果、陽極槽に投入するチオ硫酸ナトリウム溶液量を 1 g から 3.5 g (電解時間 500 ~ 1500 秒) と増加するにつれて、溶液濃度は直線的に増加していくことが認められた (Fig. 6)。これは、pH 5 以下の酸性溶液中で、反応速度は遅いが、チオ硫酸イオンが分解して亜硫酸と硫黄を生成し、生じた亜硫酸イオンがチ

Table 2 Coulometric assay of potassium iodate reference material^{a)}

Taken/mg	Found/mg	Effective purity, %
148.51	148.43	99.946
145.74	145.73	99.993
146.84	146.81	99.980
150.87	150.81	99.960
150.94	150.86	99.947
148.09	148.02	99.953
161.59	161.56	99.981
155.32	155.25	99.955
146.98	146.97	99.993
158.95	158.91	99.975

Mean value = 99.968%

RSD^{b)} = 0.018%

a) Certified value: 99.98% ± 0.01% ($k = 2$); b) Relative standard deviation

オ硫酸イオンの 2 倍量のヨウ素を消費するために濃度上昇を引き起こしたと考えられる。測定に供するチオ硫酸ナトリウム量と化学量論的に反応するヨウ素量の大部分を前もって電解発生させた後にチオ硫酸ナトリウム溶液を投入する手法⁷⁾を採用した場合でも、溶液濃度の変動が確認された。以上より、酢酸塩緩衝液中では正確なチオ硫酸ナトリウム溶液の標定は不可能であった。

一方、リン酸塩緩衝液 (pH 7.0) を用いてチオ硫酸ナトリウム溶液を標定した結果、溶液採取量によらず一定の濃度値が得られた。実際に、ヨウ素酸カリウムの純度測定に使用したチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度分析結果を Table 1 に示す。本研究で使用した約 1.2 mA cm⁻² の電流密度において、この陽極液では 99.9999% 以上の電流効率でヨウ素の発生することが報告されている¹³⁾。

上述したように、ヨウ素酸カリウムがヨウ化物イオンを酸化して定量的にヨウ素を生成するためには溶液は酸性でなければならない。本研究において採用したヨウ素の電量発生に使用する陽極液は中性であるから、ヨウ素酸カリウム試料を直接陽極槽に投入して化学反応させることはできない。そこで、2.2 で述べたように、あらかじめヨウ素酸カリウム試料溶液を調製 (pH 約 1.0) しておいてから分析することにした。予備滴定後の陽極液の pH は約 6.9、試料溶液添加後の pH は約 6.4 であった。この pH では、試料溶液中の遊離したヨウ素によってチオ硫酸塩は定量的に四チオン酸塩に酸化されている。なお、ヨウ素酸カリウム純度を測定する前に、使用するチオ硫酸ナトリウム溶液の標定を毎回行い、その濃度を再確認した。

我が国で市販されているヨウ素酸カリウム標準物質の純度分析結果を Table 2 に示す。得られた純度平均値は認証値 (99.98% ± 0.01%) に非常によく一致し、精度は十分満足できるものであった。空試験値は、ヨウ素酸カリウム量にして 0.014 mg ($n = 5$, 標準偏差 = 0.002 mg) であっ

た。包含係数 $k = 2$ として求めた拡張不確かさは $\pm 0.18\%$ と大きかったが、これは試料の秤取に使用したてんびんの不確かさがかなり影響したためである。以上より、絶対定量法である電量滴定を利用してヨウ素酸カリウム純度を精確に測定することが可能であった。

(2006 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 55 年会において一部発表)

文 献

- 1) F. J. Feldman, G. D. Christian: *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 199 (1966).
- 2) H.-Y. Yen, H.-D. Jen: *Acta Chim. Sinica*, **32**, 191 (1966).
- 3) D. Fodor, K. Nikolic: *Acta Pharm. Jugoslavia*, **5**, 133 (1955).
- 4) R. B. Fulton, H. S. Swofford, Jr.: *Anal. Chem.*, **40**, 1375 (1968).
- 5) A. J. Bard, J. J. Lingane: *Anal. Chim. Acta*, **20**, 463 (1959).
- 6) H. V. Malmstadt, H. L. Pardue: *Anal. Chem.*, **32**, 1034 (1960).
- 7) L. Ma: *Accred. Qual. Assur.*, **7**, 163 (2002).
- 8) JIS K 8005, 容量分析用標準物質 (2006).
- 9) 例えば, I. M. Kolthoff, V. A. Stenger: "*Volumetric Analysis*", Vol. III, p. 225 (1957), (Interscience Pub., New York).
- 10) E. H. Funk, A. W. Herlinger: *Anal. Chem.*, **47**, 767 (1975).
- 11) B. W. Durham: *Anal. Chem.*, **46**, 2245 (1974).
- 12) 例えば, 高木誠司: "定量分析の実験と計算", 第 2 巻, 再訂版, p. 419 (1972), (共立出版).
- 13) G. Marinenko, J. K. Taylor: *Anal. Chem.*, **39**, 1568 (1967).

Stability of Sodium Thiosulfate Solution and Constant-Current Coulometric Iodometric Titration of Potassium Iodate

Tatsuhiko TANAKA¹, Hiroya HAYASHI¹, Yoshikazu KOMIYA¹,
Hidenori NABEKAWA¹ and Hideo HAYASHI¹

¹ Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received 25 January 2007, Accepted 8 March 2007)

The effective purity of potassium iodate was determined by adding it to a sufficiently acidified potassium iodide solution, followed by the addition of a measured excess of a standard sodium thiosulfate solution and back-titrating the excess with anodically generated iodine. First, the preparation and stability of a sodium thiosulfate solution were investigated. If pure, freshly boiled and cooled water was used to dissolve an analytical-grade sodium thiosulfate pentahydrate, the decomposition of the thiosulfate solution due to oxygen, carbon dioxide and thiobacteria was inhibited, and the concentration of *ca.* a 0.5 mol kg^{-1} thiosulfate solution stored in a Teflon bottle was unchangeable, even immediately after preparation, and was stable for at least one month without the addition of any preservatives. Tightly stoppered plastic containers were appropriate for preserving a thiosulfate solution. The effective purity of a potassium iodate reference material (certified value $99.98\% \pm 0.01\%$) was found to be 99.968% with a relative standard deviation of 0.018% ($n = 10$), and the assay of potassium iodate was successfully determined by coulometric iodometric titration with the standard thiosulfate solution.

Keywords : assay of potassium iodate; stability of sodium thiosulfate solution; constant-current coulometry; reference material.