

## セリウム(IV)とヨウ素との反応における触媒作用を利用した微量マンガンの吸光光度定量法

著者	米原 範伸, 富安 卓滋, 坂元 隼雄
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	21
ページ	69-74
別言語のタイトル	Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Manganese based on its Catalytic Effect on the Cerium(IV)-Iodine Reaction
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00010055">http://hdl.handle.net/10232/00010055</a>

## セリウム(IV)とヨウ素との反応における触媒作用を利用した 微量マンガンの吸光光度定量法

米原範伸\*・富安卓滋\*・坂元隼雄\*

(1988年9月1日受理)

Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Manganese based on its  
Catalytic Effect on the Cerium(IV)-Iodine Reaction

Norinobu YONEHARA, Takashi TOMIYASU and Hayao SAKAMOTO

### Abstract

A catalytic spectrophotometric method for determining a minute amount of manganese is proposed. The method is based on its catalytic effect on the oxidation of iodine to iodate by cerium(IV). This reaction is catalytically promoted by manganese in the presence of large amounts of dichromate in a nitric acid solution.

To 10.0 ml of sample solution in a glass stoppered tube, 1.5 ml of  $7.9 \times 10^{-3}$  M potassium iodide, 2.5 ml of concentrated nitric acid (sp. gr. 1.38) and 1.0 ml of 0.20 M potassium dichromate are added. This solution is kept at 20°C in a water bath and the reaction is initiated by adding 2.0 ml of 0.20 M cerium (IV) ammonium sulfate (in 1 M sulfuric acid) at the same temperature. After iodide has been very rapidly oxidized to iodine, the oxidation of the resulting iodine to iodate proceeds at a moderate rate. Exactly 40 min after the addition of the cerium (IV) solution, the unreacted iodine is extracted with 5.0 ml of carbon tetrachloride. The absorbance of the extract is measured at 515 nm, using carbon tetrachloride as a reference. The plot of  $\log(\text{absorbance})$  vs reaction time (first-order plot) shows linear relationship. The slope of this line is also used as a parameter for the manganese determination; the larger the concentration of manganese, the larger the slope. Manganese can be determined in the range 0.03-1.0 mg l<sup>-1</sup>.

### 1. 緒 言

微量マンガンの定量法としては、従来吸光光度法<sup>1)</sup>が広く用いられているが、比較的簡単な操作で高感度定量ができる接触分析法についても、種々な反応を利用した方法が報告されてい

\* 鹿児島大学理学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University, Kagoshima, 890 Japan.

る<sup>2,3)</sup>。米原らは以前、セリウム(IV)とヨウ素との反応による微量臭化物イオンの接触分析法を報告したが<sup>4)</sup>、この反応に対して微量のマンガンも触媒作用を示すので、著者らはこの作用についてマンガンの定量法としての検討を行い、良好な結果を得た。

硝酸酸性でヨウ化物イオンはセリウム(IV)によって直ちに遊離ヨウ素(I<sub>2</sub>)に酸化されるが、生成したヨウ素は引き続いてヨウ素酸イオンにまで比較的ゆっくりと酸化される。ニクロム(VI)酸イオンの共存下で微量マンガンのこの反応を促進するので、この作用を利用して、未反応のヨウ素の濃度変化を追跡することにより、微量マンガンの定量が可能である。この方法によって0.03–1.0 mg l<sup>-1</sup>のマンガンを定量できる。

## 2. 実 験

### 2.1 試薬と器具

試薬はすべて市販の特級品を、水は再蒸留水を使用した。

マンガン標準溶液：金属マンガン0.500 gを7 M硝酸5 mlに溶解し、加熱して酸化窒素を追い出し、冷却した後、水で正しく500 mlにうすめる。これによって1.00 g l<sup>-1</sup>溶液が得られるが、この溶液を適宜希釈して、必要な濃度の標準溶液を調製した。

ヨウ化カリウム溶液 (7.9×10<sup>-3</sup>M)：約0.1 Mのヨウ化カリウム溶液を調製し、Volhard法によって標定した。これを水でうすめて所定濃度の溶液とした。

硫酸セリウム(IV)アンモニウム溶液(0.20 M, 1 M硫酸酸性溶液)：硫酸セリウム(IV)アンモニウム [Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O] 33.43 gを硫酸溶液(濃硫酸14 ml+水115 ml)に溶かし、水を加えて250 mlにする。

ニクロム(VI)酸カリウム溶液 (0.20 M)：ニクロム(VI)酸カリウム14.71 gを水に溶かして、250 mlとする。

濃硝酸(sp. gr. 1.38)

四塩化炭素

分光光度計：日立124型ダブルビーム分光光度計を使用した。

恒温槽：タイヨーCL-15型循環恒温水槽を用いて一定温度に保った。

### 2.2 測定方法

所定濃度のマンガン溶液を共栓付試験管にとり、7.9×10<sup>-3</sup>Mヨウ化カリウム溶液、0.20 Mニクロム(VI)酸カリウム溶液及び濃硝酸をそれぞれ所定量加えた後、所定温度の恒温槽に浸す。このとき、セリウム(IV)溶液を加えた後、液量が16.5 mlになるように水を加えて調節しておく。次に同じ温度の0.20 M硫酸セリウム(IV)アンモニウム溶液を加えて反応を開始させる。一定時間反応させた後、四塩化炭素5.0 mlを加え10秒間振りまぜて未反応の遊離ヨウ素を抽出する。四塩化炭素相を分液し、1.0 cmセルを用い四塩化炭素を対照液とし波長515 nmでの吸光度を測定する。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 セリウム(IV)–ヨウ素反応におけるマンガンの影響

空試験溶液及びマンガン溶液においてセリウム(IV)によるヨウ素の酸化反応を行わせ、2.2の操作によってヨウ素の吸光度の時間変化を測定した。ヨウ素の吸光度は反応の進行につれて次第に減少する。マンガンの共存すると、その濃度の増大とともに反応速度は大きくなり、各

反応時間での吸光度は次第に低下する。一定反応時間での吸光度はマンガン定量のパラメーターとして利用できる(定時間法)。

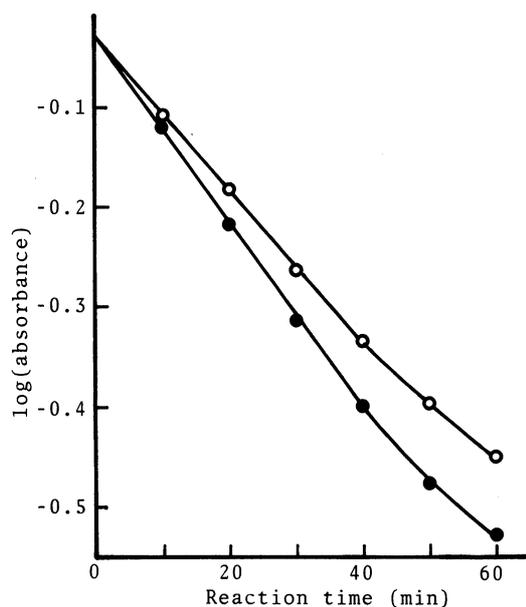


Fig. 1. First-order plots for the iodine-cerium(IV) reaction.  
(○) Blank ; (●) 2 µg manganese per 16.5 ml. Conditions :  $7.2 \times 10^{-4}$  M iodide ;  $2.4 \times 10^{-2}$  M cerium(IV) ; 1.6 M nitric acid ;  $1.2 \times 10^{-2}$  M dichromate ; 20°C.

Fig. 1はヨウ素の酸化反応について、反応開始後10分ごとの吸光度を測定し、その対数値を反応時間に対してプロット(1次反応プロット)したものである。空試験及びマンガン溶液ともに反応開始後40分までは直線になる。マンガン濃度が増大するにつれて、反応速度は大きくなり、直線の傾斜(みかけの速度定数)も大きくなる。従って、この直線の傾斜値もマンガン定量のパラメーターとして利用できる(傾斜値法)。

### 3. 2 反応条件の検討

マンガンの定量に最適な反応条件を求めるため、反応の温度と時間及び各試薬濃度の影響を検討した。

空試験溶液及びマンガン溶液を用い、Fig. 1に示した反応条件のもとで反応温度を10-30°Cの範囲で変化させて、吸光度の時間変化を測定し、1次反応プロットの傾斜値を求めた。温度の上昇とともにヨウ素の酸化反応速度は大きくなる。空試験の傾斜値とマンガン溶液のそれとの差は、温度が高くなるにつれて大きくなり、傾斜値法による定量感度は高くなるが、30°Cでは測定値の再現性が低下した。また $\Delta(\text{Abs})$ (一定反応時間での空試験とマンガン溶液との吸光度間の差)は30-50分の反応時間では15-20°Cで大きくなった。定量感度及び再現性を考慮して、反応温度は20°Cとした。定時間法の場合、20°Cで反応時間40分によるのが定量感度が最も高く、適当であった。

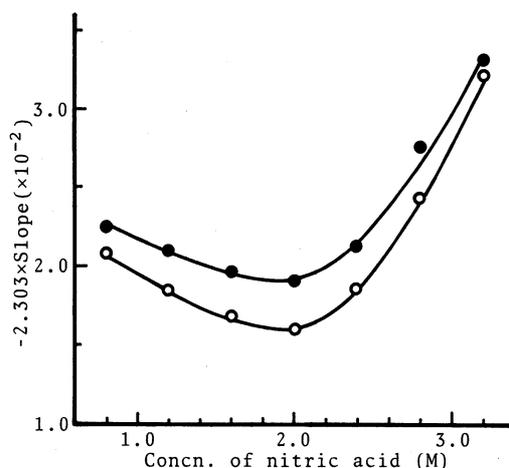


Fig. 2. Effect of nitric acid concentration.

All symbols and conditions (except nitric acid concentration) as in Fig. 1.

Fig. 2にはこの反応に対する硝酸濃度の影響を示した。2.0Mのとき傾斜値は最も小さくなり、しかも空試験とマンガン溶液との傾斜値の差は最も大きい。また $\Delta(\text{Abs})$ の値も反応時間20-50分では2.0Mのとき最も大きくなった。

セリウム(IV)濃度の影響を検討するため、Fig. 2に示した反応条件のもとでセリウム(IV)濃度を $6.0 \times 10^{-3}$ – $4.2 \times 10^{-2}$ Mの範囲で変えて測定し、1次反応プロットの傾斜値を求めた。この傾斜値をセリウム(IV)濃度に対してプロットすると $3 \times 10^{-2}$ Mまでは直線関係を示し、セリウム(IV)濃度の増大とともに傾斜は大きくなり、また空試験とマンガン溶液間の傾斜値の差も大きくなるが、 $3 \times 10^{-2}$ M以上では直線からはずれる。 $\Delta(\text{Abs})$ の値もセリウム(IV)濃度の増大とともに大きくなるが、 $2.4 \times 10^{-2}$ M以上ではやや小さくなる。定量感度及び再現性を考慮すれば、 $2.4 \times 10^{-2}$ Mが適当である。

ヨウ素濃度の影響を検討するため、 $2.4 \times 10^{-4}$ – $1.2 \times 10^{-3}$ Mのヨウ化物イオンの濃度範囲について、前述と同様に実験した。得られた傾斜値はヨウ素濃度についてのみかけの速度定数に相当するので、空試験においてはヨウ素濃度が変化しても傾斜値はほぼ一定値を示す。しかしマンガン溶液については、ヨウ素濃度の増大とともに傾斜値は小さくなる。ヨウ素濃度が低いときには反応開始時における吸光度が小さく、得られた傾斜値のばらつきが大きい。 $\Delta(\text{Abs})$ の値はヨウ化物イオン濃度が $7 \times 10^{-4}$ M付近で最も大きくなる。定量法の条件として、本法では $7.0 \times 10^{-4}$ Mとした。

ニクロム(VI)酸イオンはこの反応において抑制作用を行うが、マンガンが触媒作用を示すためには $1 \times 10^{-3}$ M以上の共存が必要である。ニクロム(VI)酸イオン濃度を大きくすると、反応速度は急速に小さくなるが、 $5 \times 10^{-3}$ M以上では反応速度はわずかに低下するのみであり、 $\Delta(\text{Abs})$ もほぼ一定となる。定量法の条件としては $1.2 \times 10^{-2}$ Mとした。

### 3.3 定量操作と検量線

以上、反応条件を検討した結果、定量操作を次のように定めた。試料溶液10.0 mlを共栓付試験管にとり、 $7.9 \times 10^{-3}$ Mヨウ化カリウム溶液1.5 ml、濃硝酸2.5 ml及び0.20 Mニクロム(VI)

酸カリウム溶液1.0 mlを加えた後、これを20°Cの恒温槽に浸す。次に同じ温度の0.20 M硫酸セリウム(IV)アンモニウム溶液2.0 mlを加え、反応を開始させる。ちょうど40分間反応させた後、四塩化炭素5.0 mlをす早く加え、試験管を10秒間はげしく振りまぜる。水相、四塩化炭素相ともに分液漏斗に移して分液し、四塩化炭素相を1.0 cmセルにとり、四塩化炭素を対照液として波長515 nmで吸光度を測定する。種々の濃度のマンガン標準溶液を用いて測定した結果をFig. 3に示す。Fig. 3には上記の反応条件で2. 2で述べた方法と同様に操作して、得られた傾斜値をプロットした。検討した濃度範囲では、傾斜値はマンガン濃度に対して直線関係を示した。本法では標準溶液として、マンガン(II)イオン溶液及び過マンガン(VII)酸イオン溶液いずれによっても、マンガンとしての濃度が等しければ同一の検量線が得られた。この操作によって0.03–1.0 mg l<sup>-1</sup>のマンガンの定量ができる。

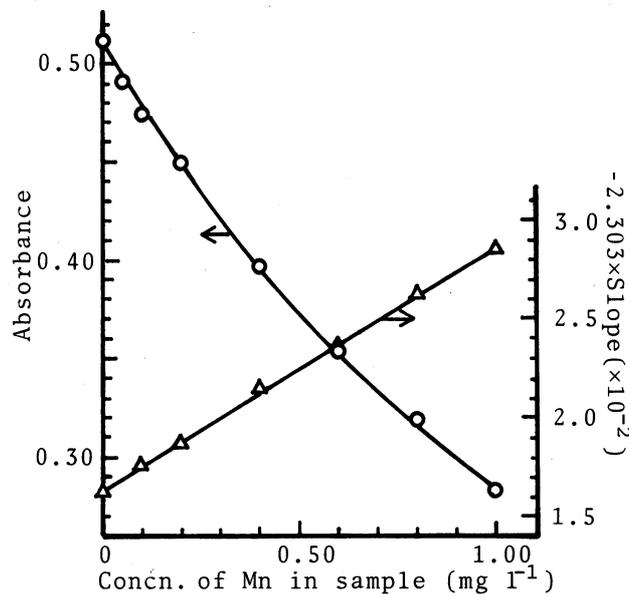


Fig. 3. Calibration graphs.

Conditions :  $7.0 \times 10^{-4}$  M iodide ;  $2.4 \times 10^{-2}$  M cerium(IV) ; 2.0 M nitric acid ;  $1.2 \times 10^{-2}$  M dichromate ; 20°C ; (○) reaction time 40 min.

### 3. 4 共存イオンの影響

本法に対する共存イオンの影響を調べるため、0.20 mg l<sup>-1</sup>のマンガン溶液に種々のイオンを共存させ、3. 3の定量操作によって測定した。Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は0.1 M, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>は1 g l<sup>-1</sup>共存しても妨害しないが、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は500 mg l<sup>-1</sup>でやや負の妨害を示した。Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cr(VI), Mo(VI), W(VI)は100 mg l<sup>-1</sup>, V(IV), V(V)は1 mg l<sup>-1</sup>共存しても妨害しないが、Ti(IV)は1 mg l<sup>-1</sup>でやや負の妨害を示した。また、1 mg l<sup>-1</sup>のAg<sup>+</sup>, 0.1 mg l<sup>-1</sup>のHg<sup>2+</sup>, 1 mg l<sup>-1</sup>のCl<sup>-</sup>及び0.01 mg l<sup>-1</sup>のBr<sup>-</sup>がそれぞれ共存した場合、0.20 mg l<sup>-1</sup>マンガン溶液についてのマンガンの定量値はそれぞれ0.46, 0.46, 0.32及び0.45 mg l<sup>-1</sup>であった。

## 文 献

- [1] “無機応用比色分析3” 無機応用比色分析編集委員会編, p. 285 (1974) (共立出版).
- [2] S. H. Yuen: *Analyst*, **83**, 350 (1958).
- [3] 深沢 力, 山根 兵: *分化*, **22**, 168 (1973).
- [4] N. Yonehara, S. Utsumi, I. Iwasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1887 (1965).