

フローインジェクション法による極微量ヨウ化物イオンの 接触分析定量

出口 俊雄[Ⓢ]， 田中 明， 実政 勲， 永井 英夫*

(1982年4月5日受理)

セリウム(IV)-三酸化二ヒ素接触反応系によるヨウ化物イオンの定量をフローインジェクション分析法に適用し、迅速化、簡素化を行った。1.3×10⁻³M セリウム(IV)の1.00M 硫酸溶液及び2.4×10⁻²M 三酸化二ヒ素の1.00M 硫酸溶液を、それぞれ流速1.07 ml min⁻¹及び1.06 ml min⁻¹でテフロンチューブ(2 mm i. d.)に流しておき、両者を試薬混合チューブ(180 cm, 2 mm i. d.)内で合流混合させる。一方、蒸留水を、流速4.22 ml min⁻¹でテフロンチューブ(2 mm i. d.)に流しておき、この流れの中にループバルブインジェクターでヨウ化物イオンを含む試料溶液(2.69 ml)を導入する。この試料溶液を含む流れを先の試薬混合液流に合流させ接触反応を開始させる。試料帯域が60°Cの恒温槽中の加熱チューブ(136 cm, 2 mm i. d.)を通過中、反応は促進される。更に20°Cの恒温槽中の冷却チューブ(67 cm, 2 mm i. d.)を通過させた後、セリウム(IV)のトリスルファト錯体のヨウ化物イオンによる還元退色を、フローセルを備えた分光光度計を用いて312 nmでの吸光度変化として連続的に記録計上に記録した。又フローセルの流入口の前に三方連結器、流出口の後にポンプ(流速:5.09 ml min⁻¹)をそれぞれ取り付け、チューブ内に発生した気泡がフローセルに入るを防ぐようにした。このような条件下で、0~50 ppbのヨウ化物イオンはよい定量性を示し、検出限界は1 ppb(S/N:2)であった。分析速度は1時間当たり最大30検体が可能である。降雨水試料を対象として本法の適用性が検討された。

1 緒 言

本研究ではこん跡量分析に有効な接触分析と、反応時

* 熊本大学理学部化学科：熊本県熊本市黒髪 2-39-1

間の精密な制御ができ、迅速な定量が可能なフローインジェクション分析法(FIA)の両者の特徴に着目して、FIAによる接触分析法の開発を目的とした。

FIAを用いた接触分析については、主に遷移金属を

対象として若干の報告があるに過ぎない^{9)~11)}。又、接触分析をオートアナライザーに適用した報告も数報あるが^{9)~11)}、反応チューブや流速などの実験条件を任意に設定できず、装置が比較的高価であり、迅速性の点にも改良すべき点が残されている。

Sandell ら¹²⁾や Rodriguez ら¹³⁾は、三酸化二ヒ素によるセリウム(IV)の還元反応がヨウ化物イオンによって接触的に促進されることを報告した。その反応機構については、幾つかの説があるが、全反応式は $2\text{Ce(IV)} + \text{As(III)} \xrightarrow{\text{I}^-} 2\text{Ce(III)} + \text{As(V)}$ で表される。本研究ではこの反応を FIA に適用するに当たっての諸条件を詳細に検討し、更に降雨水中のヨウ化物イオンの定量に応用した。

2 実 験

2.1 試 薬

ヨウ化カリウム標準溶液：ヨウ化カリウム(片山化学製特級)を 110°C で 4 時間乾燥し、再蒸留水に溶解し、ヨウ化物イオンの 100 ppm 溶液を調製した。実験では再蒸留水により適宜希釈して用いた。

セリウム(IV)溶液：硫酸セリウム(IV)アンモニウム二水和物(和光純薬製特級) 8.223 g を再蒸留水に溶解し、濃硫酸 549 ml を加えて 1 l とした。更に再蒸留水で 10 倍に希釈して用いた (Table 2 参照)。

三酸化二ヒ素溶液：三酸化二ヒ素(キシダ化学製特級) 4.946 g と水酸化カリウム 2.83 g を少量の再蒸留水に完全に溶解した後、再蒸留水と濃硫酸 57.5 ml を加えて 1 l とした (Table 2 参照)。ただし、実験条件の検討に当たって、セリウム(IV)及び三酸化二ヒ素溶液は、上記の調製法に準じそれぞれ各種の濃度のものを使用した。

2.2 装置及び操作

種々の実験結果による最適な FIA 装置を Fig. 1 に示す。ベリスタ型ポンプ {P₁~P₄:アト(株), SJ-1211 H型, 4 台}, ループバルブインジェクター {V:盛進製薬(株), VMU-6}, 加熱恒温槽 {G:大洋科学工業(株), サーモユニット C-550}, 冷却恒温槽 (H:水道水噴流を利用), 検出器 {D:協和精密(株), 波長可変検出器 KLC-2290 (光路長 10 mm, 内容積 8 μl)}, その他, チューブ, 連結器, 袋ナットはすべてテフロン製 {協和精密(株)} を使用した。

操作は恒温 (60°C) の再蒸留水, セリウム(IV)溶液, 三酸化二ヒ素溶液をそれぞれ, ポンプ (P₁~P₃) で連続的に流す。まず, セリウム(IV)溶液と三酸化二ヒ素溶液を連結器 (M) で合流させ, 試薬混合チューブ (A) 内で十分混合した。一方, 試料導入用ポンプ (P₁) を用いて再蒸留水を流しておき, この流れの中に, サンプルループを取り付けた切り換えバルブ (V) で試料を導入した。この試料はセリウム(IV)-三酸化二ヒ素混合試薬溶液と N 点で合流し, 加熱チューブ (B) 内で接触

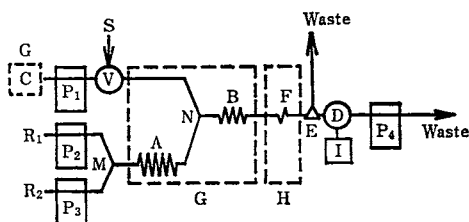


Fig. 1 Block diagram of flow injection analysis

C: Carrier stream, redistilled water; R₁: Cerium (IV) stream; R₂: Arsenic trioxide stream; P₁~P₄: Peristaltic pump; S: Sample; V: Sample injector valve; A: Reagent mixing tube; B: Heating tube; F: Cooling tube; E: Apparatus of deaeration; D: Spectrophotometer (cell volume: 8 μl, light path: 10 mm); M, N: Confluent point; G: Heating thermostat; H: Cooling thermostat; I: Recorder

反応を起こさせた。試料を含む帯域が 60°C の加熱恒温槽 (G) 内の加熱チューブ (B) を通過中に接触反応は促進される。この帯域を約 20°C の冷却槽 (H) 内の冷却チューブ (F) に通し, セリウム(IV)イオンの還元による退色をフローセル付き分光光度計を用いて 312 nm での吸光度変化として連続的に記録計上で記録する。20°C の冷却チューブを通すのは, 分析精度が上がる, 感度が良くなるなどの理由による。又, チューブ内で生じた気泡が分光光度計のフローセルに入るのを防ぐため三方連結器 (気泡除去器, E) を取り付け, その地点で全流量の約 80% がフローセル側に流入し, 残りは気泡とともに排出されるようポンプ (P₄) を調節した。

3 結果及び考察

3.1 硫酸濃度の影響

セリウム(IV)-三酸化二ヒ素の反応を利用するヨウ化物イオンの接触分析は硫酸酸性中で行われる¹²⁾¹³⁾。そこで, 本反応系を FIA に適用するに先立って, バッチ法により, 硫酸濃度と接触反応の有効性について調べた。

硫酸濃度 0.01 M 以上及び硫酸を加えない条件でセリウム(IV)-三酸化二ヒ素混合溶液の吸収スペクトルを測定し, 次にヨウ化物イオンを添加して 30 分後にスペクトルを測定した。それらの結果を Fig. 2 に示す (硫酸濃度に関しては 0.1 M のときのみ示した)。硫酸を加えないときに比べ硫酸濃度 0.1 M 以上のとき, セリウム(IV)の吸収は長波長側にずれ, 312 nm により鋭い極大を示すようになる。

硫酸が存在しない条件ではセリウム(IV)の退色はほとんど起こっていないが, 0.1 M 硫酸中ではセリウム(IV)の吸収は完全に消滅しヨウ化物イオンのスペクトルしか認められない。

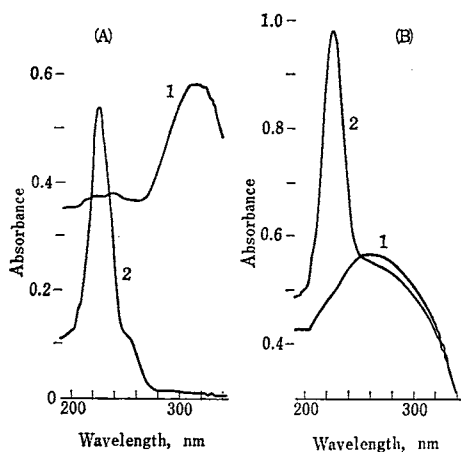


Fig. 2 Absorption spectra of cerium(IV)-arsenic trioxide mixed solutions in the presence and absence of iodide ion

Sulfuric acid : (A) 0.10 M, (B) 0 M; Iodide ion : (1) 0 ppm, (2) 4.8 ppm; Cerium(IV) : 1.5×10^{-4} M constant; Arsenic trioxide : 1.44×10^{-2} M constant; Reference : (A) 1.44×10^{-2} M Arsenic trioxide in 0.07 M sulfuric acid, (B) 1.44×10^{-2} M Arsenic trioxide; Spectra were measured 30 min after preparation of samples.

Hardvick ら¹⁴⁾によると、セリウム(IV)は硫酸濃度に応じて、モノ、ジ、トリスルファット錯体を生成し、セリウム(IV)に対して硫酸濃度過剰の条件下で、硫酸濃度 0.1 M ではトリスルファット錯体種が約 65%, 1 M で約 95% の割合で存在する。本実験結果から、ヨウ化物イオンによるセリウム(IV)-三酸化二ヒ素の接触還元速度は、セリウム(IV)がトリスルファット錯体のとき最も効果的に促進されると考えられる。この観点からすれば、硫酸濃度は高いほどヨウ化物イオンの高感度分析には有利であると思われる。しかし、FIA の予備実験の結果、加熱チューブ内の硫酸濃度を約 0.35 M 以上にすると、試料を含む蒸留水の流れと硫酸を含む試薬混合液が合流する加熱チューブ内で、溶液が“ゆらぎ”を生じベースラインのノイズが大きくなる。これは硫酸の粘性率が高いためであると考えられる。従って本実験では加熱チューブ内の硫酸濃度を 0.33 M に設定して実験を行った。

なお、セリウム(IV)及び三酸化二ヒ素の硫酸溶液は、本 FIA 装置に導入されると、Fig. 1 の M 点及び N 点で合流混合し加熱チューブ内で希釈される。従って、それらの溶液濃度は FIA 装置に導入する前と加熱チューブ内では異なる。本文中の試薬類の濃度は加熱チ

ューブ内での濃度と断らない限り前者の濃度で表した。

3.2 反応温度

Fig. 3 に付記した条件下(ただし反応時間 2.22 分間)で加熱恒温槽の温度変化に伴うピークの変化を検討した。室温では反応がほとんど進行しない。加熱チューブの温度を 40 °C、60 °C 及び 80 °C に上げるとピークの高さは増大し、60 °C 及び 80 °C でのピーク高さは 40 °C のときの約 3 倍及び約 5 倍となった。しかし、80 °C ではベースラインのノイズが大きくなり、検出限界が大きくなる傾向を示した。従って感度と検出限界とを考慮して以後の実験は加熱恒温槽温度を 60 °C とした。

3.3 反応時間

接触分析法は通常定量分析と異なり反応時間に依存する方法である。検出感度に及ぼす反応時間の影響を検討するために、加熱チューブの長さを一定にし、流速を変えて反応時間を調節した。なお本文中の反応時間は、試料と試薬との合流点から加熱チューブを通過するまでの時間とした。各反応時間で得られた検量線を Fig. 3 に示す。反応時間の増大とともに検量線のこう配(以後感度と記す)は大きくなるが、ヨウ化物イオンを加えない場合に起こる本反応系自体の自発的反応すなわち指示反応の影響も現れ、ベースライン自体が変化し、それに

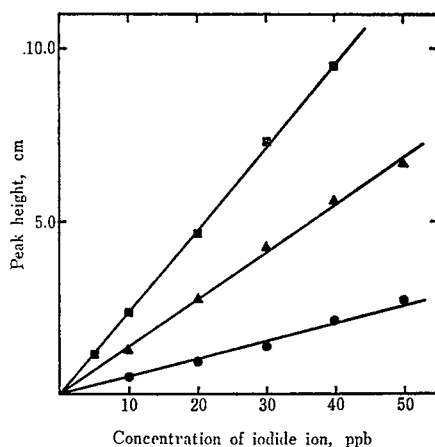


Fig. 3 Effect of reaction time

● : 1.18 min, ▲ : 2.40 min, ■ : 5.08 min; Cerium(IV) : 7.49×10^{-4} M in 1.00 M sulfuric acid; Arsenic trioxide : 1.50×10^{-2} M in 0.98 M sulfuric acid; Heating temperature : 60.0 °C; Cooling temperature : 21.0 °C; Reagent mixing tube : ϕ 0.2 \times 180 cm; Heating tube : ϕ 0.2 \times 339 cm; Cooling tube : ϕ 0.2 \times 67 cm; Sample volume : 0.37 ml; Ratio of pumping rate : $P_1 : P_2 : P_3 = 4 : 1 : 1$.

伴って、検出限界も大きくなる。これらの結果より反応時間は迅速分析が必要な場合は約1分、より高感度分析が必要なときは(2~3)分が適当であると思われる。ただし3.6で述べるように、試料量を大きくする場合は約0.7分でも、より高感度分析が可能であることが分かった。

3.4 混合試薬液流による試料の希釈

検出感度を高く維持するためには、注入した試料の濃度は、混合試薬液流によってなるべく希釈されないよう考慮すべきである。試料流速(試料を運ぶ再蒸留水の流速)対混合試薬流速{セリウム(IV)と三酸化二ヒ素の合流後の流速}との比を1:1, 2:1, 5:1, に変化させ、感度に及ぼす影響を検討した。ただし、加熱チューブの長さは一定とし、そのチューブ内の流速及び試薬類の濃度は流速比を変えるごとに一定になるように調節した。その結果をTable 1に示す。この結果より流速比2:1を最適条件とした。

Table 1 Effect of flow rate ratio of sample stream to reagent stream on sensitivity

| Flow rate ratio (Sample stream : Reagents stream) | Sensitivity (10^{-3} Abs. ppb $^{-1}$) |
|--|---|
| 1 : 1 | 1.21 |
| 2 : 1 | 1.55 |
| 5 : 1 | 1.52 |

Cerium(IV) : 1.25×10^{-4} M; Arsenic trioxide : 2.50×10^{-3} M (each in 0.33 M sulfuric acid in the heating tube after mixing with sample); Reaction time : 2.37 min; Flow rate in the heating tube : 4.50 ml min $^{-1}$; Ratio of pumping rate : $P_2 : P_3 = 1 : 1$; Other conditions were as in Fig. 3.

3.5 セリウム(IV)及び三酸化二ヒ素濃度

セリウム(IV)及び三酸化二ヒ素の濃度を相互に変化させ、感度に及ぼす影響を検討した。

Fig. 4は三酸化二ヒ素溶液の各濃度に対して、各種濃度のセリウム(IV)溶液を混合した系で得たヨウ化物イオンの感度をプロットした。この結果から、セリウム(IV)溶液濃度は(1.0×10^{-3} ~ 1.5×10^{-3})Mで、三酸化二ヒ素溶液濃度は 2.40×10^{-2} M以上であれば良いと思われる。

3.6 試料注入量と加熱チューブ長さ

試料注入量及び加熱チューブの長さを変えて、検出感度を上げる検討をした(ただし反応時間は一定とした)。その結果をFig. 5に示す。試料注入量が大きくなると、感度が大幅に改善された。一方、加熱チューブの長

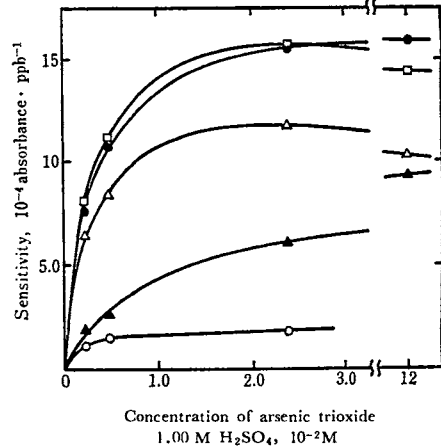


Fig. 4 Dependence of sensitivity on the reagent concentration

Cerium(IV) concentration in 1.00 M H₂SO₄: ○ 1.20×10^{-4} M, △ 6.00×10^{-4} M, □ 1.08×10^{-3} M, ● 1.50×10^{-3} M, ▲ 3.00×10^{-3} M; Reaction time : 2.26 min; Pumping rate (ml min $^{-1}$) : 3.15(P₁), 0.80(P₂), 0.79(P₃); Other conditions were as in Fig. 3.

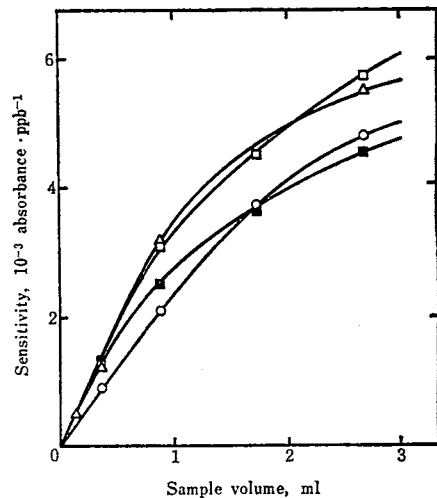


Fig. 5 Effect of sample volume and heating tube length on sensitivity

Heating tube : ■ 50 cm, □ 67 cm, △ 135 cm, ○ 202 cm (all tubes are 2 mm inner diameter); Cerium(IV) : 1.30×10^{-3} M in 1.00 M sulfuric acid; Arsenic trioxide : 2.50×10^{-2} M in 1.00 M sulfuric acid; Reaction time : 0.66 min; Ratio of pumping rate : $P_1 : P_2 : P_3 = 4 : 1 : 1$; Other conditions were as in Fig. 3.

さに関しては、感度は(70~140)cmで極大値を示した。従って試料注入量は、2.69 mlとし、又加熱チューブ長さ(70~140)cmのものを使用することとした。又

この条件では反応時間を約 0.7 分に短縮可能であることが分かった。

3.7 検量線

以上の検討結果より, Fig. 1 に示した流路系を用い, 0~50 ppb のヨウ化物イオン定量に当たっての推奨できる条件を Table 2 に示した。この条件下で種々の濃度のヨウ化物イオン溶液についての分析シグナルの一例を Fig. 6 に示す。ヨウ化物イオンの検量線はよい直線性を示し, 定量可能である。検出限界は約 1 ppb ($S/N: 2$) であった。サンプリング速度は最大 30 検体/h である。検量線の感度は, 吸光度 0.001 に対し, 0.17 μg

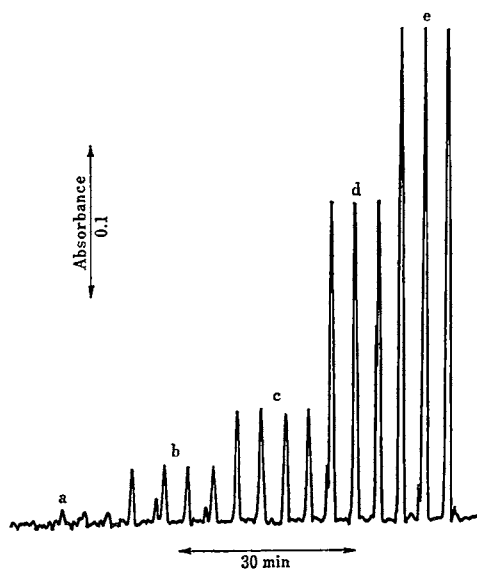


Fig. 6 Responses obtained from the cerium(IV)-arsenic trioxide system

Standard sample (ppb): a 1, b 5, c 10, d 30, e 50;
Under the experimental conditions listed in Table 2

Table 2 Analytical conditions

| | |
|------------------|--|
| Cerium(IV) | 1.30×10^{-3} M in 1.00 M H_2SO_4 solution |
| Arsenic trioxide | 2.40×10^{-2} M in 1.00 M H_2SO_4 solution |
| Temperature | Heating thermostat: $(60.0 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ Cooling thermostat: $(19.0 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ |
| Reaction time | (0.67 ± 0.01) min |
| Tube length | Reagent mixing tube A: 180 cm Heating tube B: 136 cm Cooling tube F: 67 cm (inner diameter 2 mm) |
| Sample volume | 2.69 ml |
| Pumping rate | $P_1: (4.22 \pm 0.03)$ ml min^{-1} $P_2: (1.07 \pm 0.01)$ ml min^{-1} $P_3: (1.06 \pm 0.01)$ ml min^{-1} $P_4: (5.09 \pm 0.03)$ ml min^{-1} |
| Wavelength | 312 nm |

$\text{I}^- \text{ cm}^{-2}$ であり, 測定時における記録計の感度は, フルスケールで 0.64 吸光度単位で行った。又相対標準偏差は 1 ppb では 10%, 10 ppb では 2.7%, 50 ppb では 0.1% であった。

3.8 共存化学種の影響

Table 2 に示した条件下で, 種々の化学種の影響を調べた。その結果を Table 3 に示した。ヨウ化物イオン 5 ppb に対して 200 倍共存化学種を加えても回収率の変動が 10% 以下のものは Table 3 の下部に示した。この反応系におけるこれらの化学種の影響については多数の文献があるが¹⁵⁾⁻¹⁶⁾, チオシアン酸イオンについては詳細な報告がない。チオシアン酸イオンは著しい正の妨害を示した。そこでチオシアン酸イオンの定量を, 本反応系で試みた結果, (20~130) ppb の範囲で検量線は直線性を示し, 定量可能であることが分かった。この定量法については別に述べる。

Table 3 Effect of diverse ions

| Species | Added as | Concentration (ppb) | Iodide ion recovery (%) |
|------------------|---|---------------------|-------------------------|
| OsO_4 | OsO_4 | 1 | 243 |
| | | 50 | 1655 |
| SCN^- | KSCN | 4 | 109 |
| | | 1000 | 1524 |
| | | 1000 | 117 |
| IO_3^- | KIO_3 | 200 | 187 |
| | | 1000 | 119 |
| Mn^{2+} | $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 50 ^{a)} | 126 |
| | | 200 ^{a)} | 185 |
| | | 1000 ^{a)} | 156 |
| Fe^{2+} | $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 200 ^{b)} | 206 |
| | | 1000 ^{b)} | 101 |
| | | 1000 | 126 |
| Mg^{2+} | $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 200 | 87 |
| | | 1000 | 67 |
| | | 1000 | 0 |
| Hg^{2+} | HgCl_2 | 1 | 66 |
| | | 5 | 18 |
| | | 10 | 82 |
| Ag^+ | AgNO_3 | 4 | 50 |
| | | 100 | 148 |
| | | 1000 | 150 |
| IO_4^- | KIO_4 | 4 | 107 |
| | | 1000 | 74 |
| | | 1000 ^{a)} | |
| Fe^{3+} | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ | 4 ^{a)} | |
| | | 50 ^{a)} | |
| | | 200 ^{a)} | |

5 ppb iodide was taken. The presence of 1000 ppb of following species did not interfere; F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_2 , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} . a) in 0.02 M HCl, b) in 0.10 M HCl, c) in 1.00 M HCl

3.9 降雨水中のヨウ化物イオンの定量

本法を用いて雨水中のヨウ化物イオンの定量を行った。雨水試料は, 雨水を清浄な 500 ml ビーカーに採集後, 前処理なしに 12 時間以内に分析に用いた。Table 2

の条件で標準添加法を用いて行った結果を Table 4 に示す。雨水中のヨウ化物イオン濃度は文献値 1.8 ppb¹⁹⁾ 及び岩崎らの測定値 (0.7~0.9) ppb²⁰⁾ の範囲内にあった。

Table 4 Determination of iodide in rainwater†

| Date | Content (ppb) |
|----------------|---------------|
| Sept. 10, 1981 | 1.6±0.1 |
| Oct. 7, 1981 | 1.7±0.1 |
| Oct. 8, 1981 | 1.1±0.1 |

† Samples were collected on the roof of the building of our laboratory.

なお雨水中には妨害イオンとしてマグネシウム (0.36 ppm), 鉄 (0.23 ppm)¹⁸⁾ などが含まれているので、これらの妨害対策を行うことが望ましいが、Table 4 に掲げた値は単に標準添加法によって求められたものである。

4 結 語

トリスルファトセリウム(IV) が生成するような希硫酸濃度条件下で、セリウム(IV)-三酸化ニヒ素接触反応系におけるヨウ化物イオンの定量が FIA に適用され、FIA の特徴を生かした分析法が可能になった。

天然水 (例えば雨水, 海水) への適用も十分可能と思われるが妨害物干渉の除去法について今後検討が必要である。

文 献

- S. M. Ramasamy, A. Iob, H. A. Mottola : *Anal. Chem.*, **51**, 1637 (1979).
- J. L. Burguera, A. Townshend, S. Greenfield : *Anal. Chim. Acta*, **114**, 209 (1980).
- T. Yamane, T. Fukasawa : *Anal. Chim. Acta*, **119**, 389 (1980).
- 平山和雄, 宇野原信行 : 日化, **1981**, 98.
- S. M. Ramasamy, H. A. Mottola : *Anal. Chim. Acta*, **127**, 39 (1981).
- J. L. Burguera, M. Burguera, A. Townshend : *Anal. Chim. Acta*, **127**, 199 (1981).
- 山根 兵, 深沢 力 : 日本分析化学会第 29 年会講演要旨集, p. 525 (1980).
- 山根 兵 : 日化, **1982**, 93.
- R. Fuge : *Analyst* (London), **95**, 171 (1970).
- E. G. Bradfield, J. F. Stickland : *Analyst* (London), **100**, 1 (1975).
- R. E. D. Moxon, E. J. Dixon : *Analyst* (London), **105**, 344 (1980).
- E. B. Sandell, I. M. Kolthoff : *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1426 (1934).
- P. A. Rodriguez, H. L. Pardue : *Anal. Chem.*, **41**, 1369 (1969).
- T. J. Hardwick, E. Robertson : *Can. J. Chem.*, **29**, 828 (1951).
- B. Zak, H. H. Willard, G. B. Myers, A. J. Boyle : *Anal. Chem.*, **24**, 1345 (1952).
- B. Rogina, M. Dubravčič : *Analyst* (London), **78**, 549 (1953).
- P. A. Rodriguez, H. L. Pardue : *Anal. Chem.*, **41**, 1376 (1969).
- G. Knapp, H. Spitz : *Talanta*, **16**, 1353 (1969).
- 北野 康 : “トレースキャラクタリゼーション”, 日本化学会編, p. 110 (1980), (学会出版センター).
- 岩崎岩次, 内海 嶺, 米原範伸 : 日化, **1964**, 36.

☆

Flow injection analysis of trace amounts of iodide ion using a catalytic method. Toshio DEGUCHI, Akira TANAKA, Isao SANEMASA, and Hideo NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto)

A sensitive, rapid, and simple method has been developed for the determination of trace amounts of iodide ion by means of flow injection analysis based on the catalytic reduction of sulfatocerium(IV) ion by arsenic trioxide in sulfuric acid. A sample solution was injected into a redistilled water stream which flowed together with the pre-mixed cerium(IV) and arsenic trioxide in sulfuric acid solution. The sample in the reagent stream was first heated to 60 °C to promote the reaction and then cooled to 20 °C before being passed into a flow cell. The detection is based on a discoloration of the trisulfatocerium(IV) complex at 312 nm by spectrophotometer equipped with the flow cell (volume 8 μl, light path 10 mm). The optimal conditions were as follows; cerium(IV): 1.30 × 10⁻³ M in 1.00 M sulfuric acid (flow rate, 1.06 ml/min), arsenic trioxide: 2.40 × 10⁻² M in 1.00 M sulfuric acid (flow rate, 1.07 ml/min), flow rate of redistilled water: 4.22 ml/min, reaction time: 0.67 min, reagent mixing tube: 180 cm (0.2 cm i. d.), heating tube: 136 cm (0.2 cm i. d.), cooling tube: 67 cm (0.2 cm i. d.), sample volume: 2.69 ml. A linear relationship was obtained between the peak height (absorbance change based on a discoloration) and concentration of iodide ion in the range of 0~50 ppb. The detection limit (S/N: 2) was 1 ppb iodide ion. The sampling rate was 30 samples/h. The reactivity of the sulfatocerium(IV) complexes varied with the number of ligands. The trisulfato complex showed a remarkable catalytic reactivity, whereas the monosulfato complex showed no obvious reactivity. It was found that thiocyanate ion showed high positive interference. Iodide ion in rainwater was determined by the standard addition method without preconcentration. The iodide ion content in rainwater was (1~2) ppb (R. S. D. < 10 %).

(Received Apr. 5, 1982)

Keyword phrases

flow injection analysis of iodide; catalytic reaction; determination of iodide in rainwater; spectrophotometry.