

示差パルスカソードイックストリッピングボルタンメトリー による鋼中微量マンガンの簡易迅速定量

石山 高*・田中 龍彦*²

Simple and Rapid Determination of Trace Manganese in Steel by
Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry

Takashi ISHIYAMA and Tatsuhiko TANAKA

Synopsis : Manganese at the $\mu\text{g/g}$ level in steel is determined by differential pulse cathodic stripping voltammetry in a strongly acidic sample solution without separating iron matrix. The method is based on the accumulation and subsequent stripping of hydrated manganese (IV) oxide on a platinum disk electrode. Optimum experimental conditions include the use of a 2 ml aliquot of the 0.23 M nitric-0.18 M sulfuric acid mixture electrolyte containing 2 mg of a sample, and pre-electrolysis at +1.45 V *vs.* SCE followed by a negative-going scan at a rate of 200 mV/s to +0.65 V *vs.* SCE.

The peak height of manganese decreased with increasing the amount of iron (III) in the electrolyte and increased linearly with pre-electrolysis time until the electrode surface became saturated. The determination range could broaden by using manganese-free acids and longer pre-electrolysis times; thus the calibration graphs were linear between 1.8×10^{-8} and 1×10^{-4} M of manganese (II), within 600 s pre-electrolysis, and passed through the origin. Possible interferences are evaluated.

The determination of 2.8 to 4280 $\mu\text{g/g}$ of manganese in steels was achieved with relative standard deviations of less than 6% ($n=10$) within 15 min. The detection limit is 0.3 $\mu\text{g/g}$ for a pre-electrolysis time of 600 s. The proposed method is more suitable than the commonly used JIS methods (G 1213 and G 1257) for the determination of trace manganese in steel from the viewpoints of simplicity, less experimental skill, rapidity and high sensitivity as well as excellent precision.

Key words : manganese ; differential pulse cathodic stripping voltammetry ; steel ; elemental analysis ; chemical analysis.

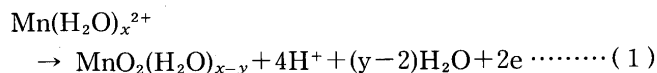
1. 緒言

現在鉄鋼中マンガンの定量方法として利用されているJIS法など¹⁻³⁾は、操作が煩雑で熟練と時間を要するため、化学分析の熟練者が減少する近い将来において、未熟な技術者でも簡便に高い精度と正確さが得られるようなJIS法に代わる定量方法の開発が緊急の課題である。また近年、鉄鋼製造技術が高度化するにつれて、要求される定量下限も年々下がってきており、現行のJIS法の定量感度では対応できず、高感度な分析技術の出現が強く要望されている。

一般に微量元素の定量では、検出限界、精度、正確さの向上のため定量に先立ちしばしば煩雑な濃縮分離操作を必要とするが、予備濃縮と定量が結合したストリッピングボルタンメトリーを利用すれば、定量成分の汚染と損失が起こりやすい前処理操作が不要になる。更にこの方法では、比較的安価な装置で高感度、高精度の分析結果が容易に得られる。そこで本研究では、鉄鋼中の微量マンガンの定量

に従来法とは全く原理の異なるストリッピングボルタンメトリーを応用し、酸分解して得られた試料溶液をそのまま電解液として用いることができるような迅速簡便で適用範囲の広い基準分析法の開発を試みた。

マンガンのストリッピングボルタンメトリーには、溶液中のマンガン(II)を金属マンガンとして電着してから酸化溶出するアノードイックストリッピング法(ASV)と、式(1)のように酸化マンガン(IV)として電着した後還元溶出するカソードイックストリッピング法(CSV)がある⁴⁾。



ASVでは、鉄の半波電位がマンガンの半波電位(かなり負電位)よりも正なためにマンガンの電着が妨害されるので、あらかじめ鉄マトリックスを分離除去しておかなければならない。また、水素発生反応や金属間化合物形成が起こって妨害するなど再現性に欠ける。一方CSVでは、非常に正

平成8年4月22日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Apr. 22, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* 東京理科大学大学院生 (Graduate Student, Science University of Tokyo)

* 2 東京理科大学工学部 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162)

な電位でマンガンを電着させるため鉄マトリックスからの妨害を受けにくく、本研究に適している。マンガンのCSVを金属分析に応用した例は、カーボンペースト電極を用いたアルミニウム、アルミニウム合金中のマンガンの⁹⁾及びグラシーカーボン電極を用いたマグネシウム中の $\mu\text{g/g}$ レベルのマンガンの¹⁰⁾の定量があるのみで、鉄鋼試料への応用は全く報告されていない。

2. 実験方法

2.1 試薬

硝酸は精密分析用試薬(関東化学(株)のUGR品)、その他の試薬は特級品を精製せずにそのまま使用した。水は石英ガラス製非沸騰蒸留装置によって精製した。混酸の組成は、硝酸：硫酸：水=10：6：44であり、水で希釈して使用した。マンガンの標準溶液は、市販の原子吸光分析用マンガン標準液(1000 $\mu\text{gMn/ml}$ (0.1M硝酸)、関東化学(株))を使用のつど水で希釈して調製した。

2.2 装置

CSVには柳本製作所製P-1100ポーラログラフィックアナライザー、AST-100ストリップングタイマー及びグラフテック製WX-2400XYレコーダー(感度0.2 $\mu\text{A/cm}$)を用いた。使用した電解セルをFig. 1に示す。参照電極には飽和カロメル電極(SCE)を使用し、飽和硝酸カリウム-4%寒天ゲル塩橋で飽和硝酸カリウム溶液の中間槽を通して電解セルに液絡した。作用電極は平滑な白金ディスク、対極は白金線である。硝酸(1+1)、水の順で30秒間ずつ超音波洗浄した白金作用電極は、10%混酸中+1.45から+0.65V vs. SCEまで2~3回走査することにより、1週間程度再現性のあるCSV測定ができる。電極表面の汚れてピーク高さが低く

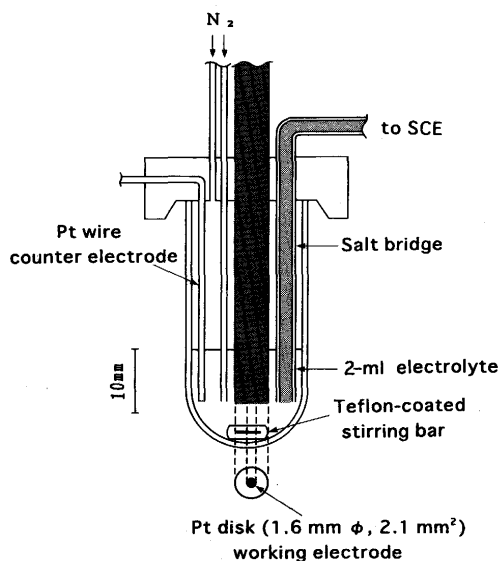


Fig. 1. Glass electrolysis cell.

なったときには、硝酸(1+1)、水の超音波洗浄と電位走査を繰り返す。使用しないときは水中に保存した。

2.3 定量操作

鉄鋼試料1gを100mlパイレックスガラス製ビーカーに量り取り、混酸55mlを加えて加熱分解する。分解終了後、更に加熱を続けて窒素酸化物を完全に除去し、100mlメスフラスコに移して水で定容にする。この溶液10mlを別の100mlメスフラスコに分取し、5%混酸で定容にしたものを試料溶液(約10%混酸1ml中に試料1mgを含む)とする。

試料溶液2mlを電解セル(Fig. 1)に取り、かき混ぜながら(250rpm)窒素を100秒間通じて除酸素した後、+1.45V vs. SCEで一定時間前電解する。電解終了と同時にかき混ぜを止める。10秒間静置後、その電位を負方向に+0.65V vs. SCEまで200mV/sの速度で走査して溶出時の電位電流曲線(溶出曲線)を示差パルス法(パルス高さ100mV、パルス幅50ms、パルス間隔100ms)で記録し、ピーク高さからマンガンを定量する。

3. 結果と考察

3.1 支持電解質及び作用電極の選択

支持電解質と作用電極は文献によりかなりの違いが見られるが、作用電極には一般にグラファイトや白金が用いられている⁴⁻⁸⁾。例えばLabudaら⁷⁾は、白金よりもグラファイトの方が適しており、酸性溶液中では酸化マンガン(IV)が完全に析出しないので微量マンガンの定量は不可能であるとしている。佐藤ら⁸⁾は、中性溶液中で白金電極上に酸化マンガン(IV)を析出させた後、支持電解質を酸性に変換してから還元溶出している。このように、マンガンの前電解(電着)過程は中性付近の電解液中で行われる。これは式(1)からも明らかのように、反応速度は溶液のpHに比例し、電解液中の水素イオンがマンガンの電着に不利に働くためであり、前電解を酸性溶液中で行った例は全くない。

鉄鋼を酸分解して得られた試料溶液をそのまま電解液として用いることができれば、操作が迅速簡便になるばかりでなく、精度の向上も期待できる。そこで、支持電解質に金属試料の分解によく利用される硝酸-硫酸からなる混酸の使用を試みた。塩化物イオンの妨害は著しいので(3.4参照)、塩酸の使用は避ける必要があった。混酸電解液中、白金、グラシーカーボン及び金作用電極について検討したところ、白金で最も優れた電着効率と平坦なバックグラウンド電流が得られ、感度や再現性の観点から微量マンガンの定量に最適であった。白金電極は他の電極に比べ酸素過電圧が高いので、マンガンの電着時に酸素の発生反応が抑制されたためと思われる。

白金電極による典型的な溶出曲線をFig. 2に示す。約+1.2V vs. SCEの電位で得られた酸化マンガン(IV)の溶出のピーク高さは、鉄(III)(2mg)の共存により約10%減少した(Fig.

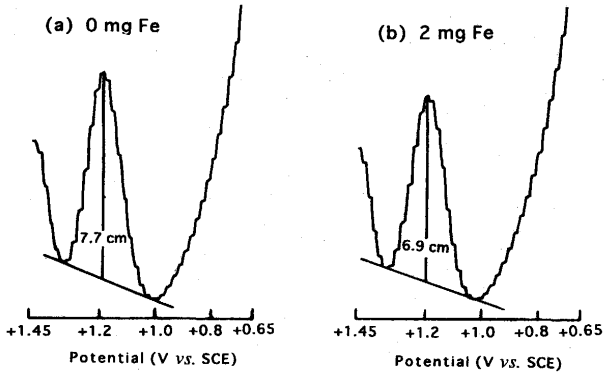


Fig. 2. Stripping curves of 100ng/ml of manganese in 10% acid mixture electrolyte. Pre-electrolysis: +1.45 V vs. SCE, 100 s. Scan rate: 200mV/s.

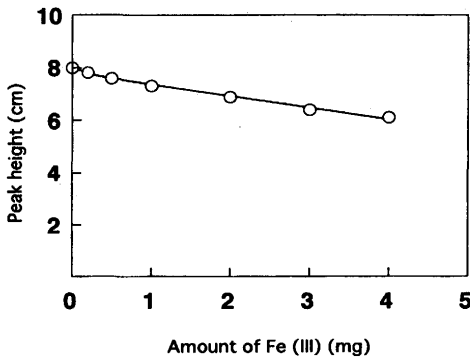


Fig. 3. Effect of amount of iron(III) on peak height of manganese. Other conditions as in Fig. 2.

2 (b))。鉄(III)の共存量による影響について検討した結果を Fig. 3 に示す。鉄共存量の増加とともにピーク高さは徐々に減少し、マンガンの電着は鉄マトリックスにより妨害を受けることが分かった。白金電極上に析出する酸化マンガ(IV)量がかなり多い場合でも、溶出ピークはただ一つであった。

3・2 鉄共存下で作成した検量線を用いる方法(A法)

マンガンをほとんど含まない純鉄が入手できる場合には、共存する鉄の量を一定にして得られる検量線から定量を行うことが可能である。ここでは、マンガンの含有率が本法の検出限界(後述)以下である高純度鉄標準試料(JSS001-4, 認証値 $0.03\mu\text{gMn/g}$) 2 mgを共存させて最適操作条件について検討した。

3・2・1 混酸濃度の影響

電解液の混酸濃度(pH)とマンガンのピーク高さとの関係を調べた結果、マンガンの電着量は混酸濃度により大きく影響を受け、酸濃度が高くなるほどピーク高さは小さくなる(Fig. 4, 曲線 2)。Fig. 4 中の曲線 1 は、 10ngMn/ml で得られたピーク高さを10倍したものであり、 100ngMn/ml の値と一致すれば比例関係が成立することになる。しかし、8%

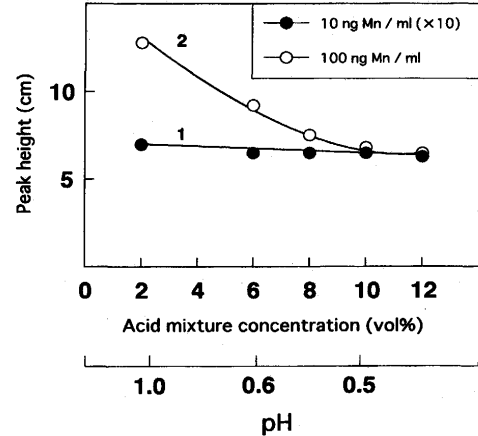


Fig. 4. Effect of acid mixture concentration (pH) on peak height of manganese in the presence of 2 mg of iron(III). Other conditions as in Fig. 2.

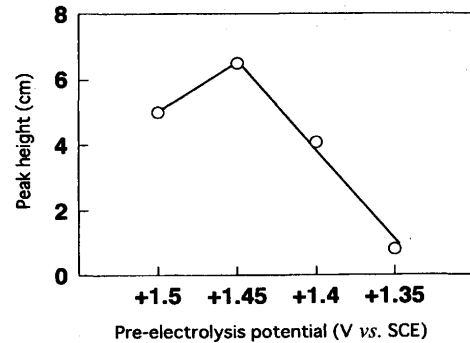


Fig. 5. Relationship between pre-electrolysis potential and peak height of manganese in the presence of 2 mg of iron(III). Other conditions as in Fig. 2.

以下の混酸濃度では、低濃度域のマンガ(IV)が定量的に電着しなかったため(曲線 1 と 2 の不一致)、支持電解質として10%混酸(0.23M硝酸-0.18M硫酸, pH約0.5)を用いることにした。この濃度付近では、pHに対するピーク高さの変化が非常に小さいので、試料分解後にめんどろなpH調整をせずにそのまま定量を行うことができる。なお、強酸性溶液であるから、共存する金属イオンの加水分解は無視できる。

3・2・2 前電解電位の影響

Fig. 5 にピーク高さと前電解電位の関係を示す。+1.45V vs. SCEで最も高いピークが得られたため、この電位を最適前電解電位として選択した。+1.40V vs. SCEよりも負電位ではマンガンを電着するのに十分な加電圧が得られず、+1.50V vs. SCEよりも正電位では白金電極表面から酸素の発生が認められたため、いずれもピーク高さが減少したと思われる。

3・2・3 前電解時間の影響

Fig. 6 に 100ng/ml マンガンの電着曲線を示す。得られた曲線は、前電解過程が $[1 - \exp(-kt)]$ (t は前電解時間、 k は

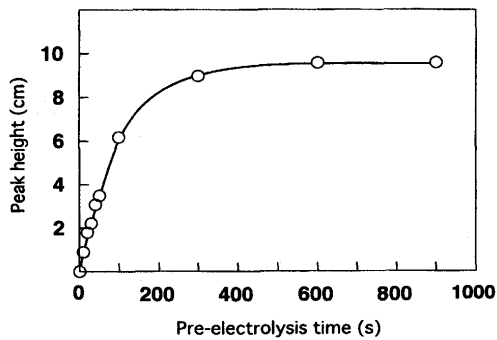


Fig. 6. Progress of accumulation of manganese in the presence of 2mg of iron(III). Other conditions as in Fig. 2.

定数)に従っていることを示している。酸化マンガン(IV)が電極表面を飽和するまでピーク高さは前電解時間とともに直線的に増加し、約600秒後に飽和に達した。電気量測定より求めた飽和時のマンガン電着量は極めて少なく、約0.3ngであった。しかし、本法の感度は非常に高く、短い前電解時間でも明瞭なピークが検出された。なお、前電解終了後に10秒間静置している間も前電解電位(+1.45V vs. SCE)が印加されたままなので、正確な前電解時間はそれぞれに10秒間加えた値となる。

市販の特級硝酸を用いて100秒間前電解したときには、試薬からのマンガンの汚染は無視できた。しかし、前電解時間を300秒以上にした場合、マンガンのピークが認められた(1.5ngMn/ml)。使用した特級硝酸中のマンガン量を求めると、約91ng/mlになる。従って、微量マンガンの定量には純度の高い硝酸を使用しなければならない。

3・2・4 走査速度の影響

マンガンのCSVではもっぱら直流法(連続電位変化法)が用いられており、示差パルス法を利用した報告は極めて少ない⁹⁾。両方式を比較したところ、直流法ではピークが低くなるとともに平坦なバックグラウンドが得られず、定量は不可能であった。

Fig. 7は走査速度の溶出曲線への影響を示したものである。走査速度が200mV/sまでは、速くなるほどバックグラウンドが平坦になり、得られるピーク高さも大きくなった。従って、走査速度を速くすると定量感度を上げることができ、200mV/s以上ではピーク幅が広く、バックグラウンド電流の傾きも大きく不相当であった。本研究では、最も感度のよい200mV/sの走査速度を用いた。走査速度を20から200mV/sまで増すにつれてピーク高さは直線的に増加した(Fig. 8)。なお、電着した酸化マンガン(IV)は1回の走査で完全に溶出した。

3・2・5 検量線

得られた最適条件下、2 mgの鉄を共存させて100秒間前電解して得られた検量線(ピーク高さ対マンガン濃度)は、マンガン10~100ng/mlの範囲で原点を通る直線であり(Fig.

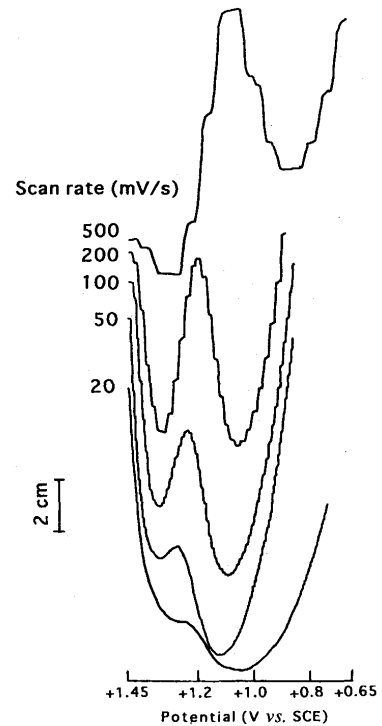


Fig. 7. Effect of scan rate on stripping curve. Other conditions as in Fig.2 and 6.

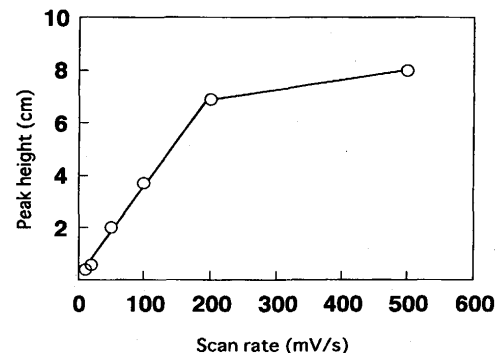


Fig. 8. Effect of scan rate on peak height of manganese. Other conditions as in Figs.2 and 6.

9, 曲線2), 50ng/mlでの相対標準偏差($n=5$)は約5%であった。共存する鉄の量が2 mgを越えると、20ng/ml以下の測定値は検量線から下方へずれる傾向が見られることから(Fig. 9, 曲線3), 共存する鉄の最大許容量は2mgと思われる。

前電解時間を変えることにより、広範囲のマンガン濃度($1.8 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4} M$)で原点を通る直線の検量線が得られた。精密分析用硝酸を用いれば、600秒間の前電解時間でも試薬からのマンガンピークは検出されなかった。このように本法は非常に幅の広い適用範囲を有し、前電解時間を調節することにより鉄鋼中1~5000 $\mu g/g$ のマンガンの定量に適用できる(Table 1)。特級硝酸を用いたときの空試験値が

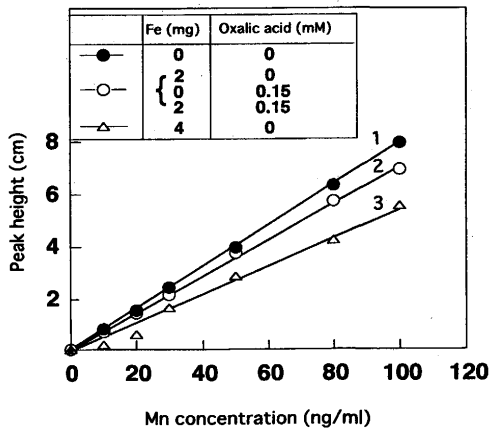


Fig. 9. Calibration graphs of manganese. Other conditions as in Fig. 2.

Table 1. Relationship between determination ranges and pre-electrolysis times.

Pre-electrolysis time (s)	Determination range ($\mu\text{g/g}$ sample)
600	1~ 30
100	10~ 100
50	20~ 200
10	100~1000
1	1000~5000

ら求めた検出限界 (3σ , $n=10$) は、600秒間の前電解で 0.3 ng/ml ($0.3 \mu\text{g/g}$ 試料) であった。

3.3 鉄を含まないマンガン標準溶液で作成した検量線を用いる方法(B法)

マンガンをほとんど含まない純鉄 ($\leq 0.3 \mu\text{gMn/g}$) を入手するのは極めて困難である。たとえ入手できたとしても、検量線を作成するたびに鉄溶液を調製しなければならない。そこで、マンガン標準溶液で作成した検量線を利用する方法について検討した。すなわち、共存する鉄によってマンガンのピーク高さが変動しないように、鉄のマスキングを試みた。マスキング剤として、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、酒石酸、しゅう酸ナトリウム及びしゅう酸について検討したが、鉄をマスクすることはできなかった。しかし、電解液に微量のしゅう酸を添加したところ、鉄共存の有無にかかわらず高さ及び形状ともに一致したピークが得られ、Fig. 2 (b) の溶出曲線と全く同じであった。

しゅう酸濃度とピーク高さとの関係をFig. 10に示す。鉄を含まないマンガン標準溶液のピーク高さは、しゅう酸添加量の増加につれて徐々に減少した。一方、鉄(約18mM)を共存させた場合は、添加したしゅう酸のすべてが共存する鉄の一部と錯形成してしゅう酸の妨害が打ち消されるため、ピーク高さに変化がないものと思われる。しゅう酸濃度が $0.1 \sim 0.2 \text{ mM}$ のときに両者のピーク高さは一致し、 0.15 mM をしゅう酸の最適濃度とした。 0.15 mM しゅう酸存在下、鉄

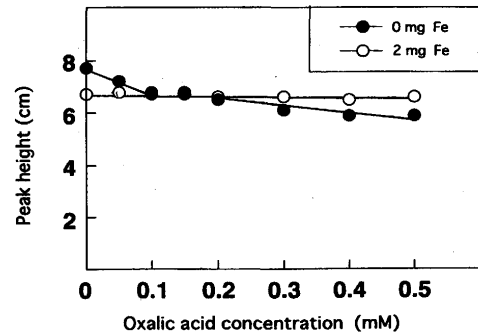


Fig. 10. Dependence of peak height of manganese on the oxalic acid concentration. Other conditions as in Fig. 2.

が共存しない場合はしゅう酸の妨害によりピーク高さは若干低い、鉄量の増加による影響は、添加したしゅう酸がすべて鉄と錯形成するためにしゅう酸を含まないFig. 3の結果とほぼ一致した。その他の定量条件は、A法と同様の結果が得られたため、それらの条件をそのまま用いた。

2 mgの鉄共存下で得られた検量線は鉄を含まないときに得られた検量線と完全に一致し、かつしゅう酸を添加しない電解液中 2 mgの鉄共存下で得られたものとも一致した (Fig. 9, 曲線 2)。この方法は、A法よりも操作は簡便である。

3.4 共存物質の影響

A法とB法における共存物質の影響は全く同じであった。100ng/mlマンガンの定量において、ひ素(III)は0.5倍、鉛(II)、アンチモン(III)、塩化物は1倍、ビスマス(III)、亜硝酸塩は10倍、タングステン(VI)は50倍、アルミニウム(III)、カドミウム(II)、コバルト(II)、銅(II)、ゲルマニウム(IV)、モリブデン(VI)、ニオブ(V)、ニッケル(II)、けい素(IV)、すず(IV)、チタン(IV)、バナジウム(V)、亜鉛(II)、ジルコニウム(IV)、ほう酸塩は100倍、りん酸塩、過塩素酸塩は200倍、クロム(VI)は240倍まで存在しても妨害しなかった。鉄(II)の妨害は大きいことが予想されるが、試料分解後の溶液中に存在する鉄はすべて3価である。通常鉄鋼中に含まれているひ素、鉛及びアンチモンの量は、マンガンの量に比べて非常に少なく、それらの影響は全く無視できる。多量の塩化物は、マンガンピークと重複するピーク(ピーク電位 $+0.9 \sim 0.95 \text{ V vs. SCE}$) を生ずる。JIS法(G 1213)ではクロムの妨害が大きいため二塩化二酸化クロム(VI)として揮散する煩雑な操作を必要とするが、本法ではクロムは妨害とならない。塩酸以外の酸(りん酸、過塩素酸など)を含む混酸も利用可能である。例えば、硝酸を含む混酸では分解が困難なクロムを多量に含有する試料などを、硫酸-りん酸で分解した場合にも適用できる。

3.5 鉄鋼試料中の微量マンガンの定量

4種類の鉄鋼標準試料中のマンガン定量した結果をTable 2に示す。A及びB法で得られた測定値は認証値と非

Table 2. Determination of manganese in steel.

Sample	Deposition time (s)	A method		B method	
		Mn in sample ^a (μg/g)	RSD ^b (%)	Mn in sample ^a (μg/g)	RSD ^b (%)
JSS 002-2 (0.0003%) ^c	600	2.8	4.8	2.9	5.9
BAM ^d 044-1 (0.0011%) ^c	100	10.3	4.0	10.3	4.3
JSS 001-1 (0.0091%) ^c	100	90.2	1.5	90.8	2.2
JSS 171-5 (0.41%) ^c	1	4280	1.7	4150	3.1

^aAverage of 10 determinations.

^bRelative standard deviation.

^cCertified value.

^dBundesanstalt für Materialprüfung.

常によく一致し、相対標準偏差は6%以下と良好であった。試料溶液を電解セルに分取後、2~12分間(前電解時間により異なる)で定量操作は終了し、分析時間は大幅に短縮できた。試料分解中に発生する窒素酸化物はピーク高さを低くするので完全に除去しなければならない。

4. 結言

簡単に処理した白金電極を用い、不可能といわれた酸性溶液中でマンガンをCSVする方法が開発できた。特に酸性溶液中でCSVが可能になったことは、マンガンの定量方法としての応用範囲が飛躍的に広がることになる。

本法と現行のJIS法^{1,2)}との操作の比較をFig.11に示す。この図からも明らかなように、本法での前処理は、酸分解して得られた試料溶液を一定量に希釈あるいは少量のしゅう酸を添加するだけであり、鉄マトリックスの分離、マンガン(II)の過マンガン酸への酸化などの煩雑で手間がかかり、かつ汚染や損失の心配がある操作が全く不要なために、本法は簡便性、迅速性などの点で極めて優れている。また、低い定量下限(JIS法の1/30)と広い適用範囲(1~5000μg/g)を有するなど、化学分析操作に未熟な技術者でも高い精度と正確さを容易に得ることができる。採取鉄量に対する補正を行えば、使用する試料量が少量(ミリグラムオーダー)で済むため、マンガンのマイクロ分布状態の解析に応用する

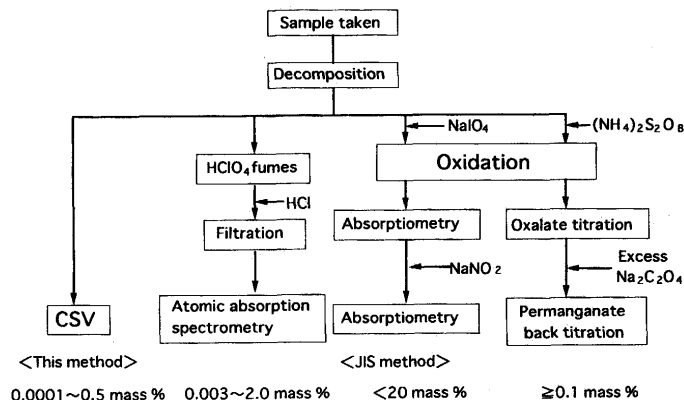


Fig. 11. Comparison of the proposed method and the JIS methods (G 1213 and G 1257).

ことも可能である。

以上のように、本法はJIS法(G 1213とG 1257)に比べあらゆる点で優れており、新しい高感度な鉄鋼中のマンガンの基準化学分析法として有用である。また、材料研究の開発や機器分析の正確さ保証用の分析技術としてばかりでなく、分析値の信頼性確保に不可欠な認証標準物質の作製にも大いに役立つ。

本研究費の一部は、社団法人日本鉄鋼協会の第5回鉄鋼研究振興助成金並びに財団法人川鉄21世紀財団の技術研究助成金により行われたものである。記して謝意を表します。

文 献

- 1) JIS G 1213-1981(鉄及び鋼中のマンガン定量方法)
- 2) JIS G 1257-1994(鉄及び鋼-原子吸光分析方法)
- 3) 例えば、小林 剛, 長谷川信一, 吉岡孝之, 長谷川良佑: 日本金属学会誌, 58 (1994), 789.
- 4) 例えば、F. Vydra, K. Štulík and E. Juláková: Electrochemical Stripping Analysis, Ellis Horwood Limited, Chichester, (1976), 263.
- 5) G. Farsang and L. Tomcsanyi: Proc. Conf. Appl. Phys.-Chem. Methods Chem. Anal., Budapest, 1 (1966), 185; Chem. Abstr., 68 (1968), 119225w.
- 6) 田中龍彦, 村松武彦, 高田憲之, 水池 敦: 分析化学, 42 (1993), 587.
- 7) J. Labuda, M. Vaníčková and E. Beinrohr: Mikrochim. Acta, Wien(1989), 113.
- 8) 佐藤 誠, 松木健三, 片倉直至: 工業化学雑誌, 71 (1968), 980.