

回転金膜電極を用いた示差パルスアノーディックストリッピングボルタンメトリーによる鉄鋼中ひ素の定量

田中 龍彦*・佐藤 亨*²・石山 高*

Determination of Arsenic in Iron and Steel by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Rotating Gold-Film Electrode

Tatsuhiko TANAKA, Toru SATO and Takashi ISHIYAMA

Synopsis : A simple, rapid and reproducible method is described for the direct determination of arsenic at the $\mu\text{g/g}$ level in iron and steel based on differential pulse anodic stripping voltammetry without any separation of iron matrix. Electroinactive arsenic(V) was chemically reduced to arsenic(III) by potassium iodide prior to the stripping voltammetric determination. The interference of iron(III) was eliminated by reducing it with potassium iodide to iron(II). The generated iodine was reduced with L(+)-ascorbic acid. Arsenic(III) was electrodeposited from a 3 ml aliquot of the acid solution (0.3M HCl-0.1M HNO₃-0.15M KI-0.1M L(+)-ascorbic acid, pH=ca. 0.1) containing 3 mg of a sample on a rotating gold-film electrode (gold plated on glassy carbon) at -0.5 V vs. SCE for 180 s. The deposit was then anodically stripped at a scan rate of 40 mV/s to $+0.2$ V vs. SCE.

The calibration graph (peak height vs. concentration curve) prepared with standard arsenic solutions was linear in the range from 10 ng/ml to at least 40 ng/ml of arsenic and passed through the origin (correlation coefficient >0.998), with a sensitivity of ca. $0.2 \mu\text{A}/(\text{ngAs/ml})$. Antimony(III), bismuth(III) and copper(II) interfered with the arsenic determination severely. The proposed method has been successfully applied to the determination of 50.4 and 448.8 $\mu\text{g/g}$ of arsenic in iron and steel, with relative standard deviations of less than 2.4% ($n=5$), without any troublesome preconcentration steps using harmful chemicals. For a deposition time of 180 s, about 80% of arsenic(III) was accumulated and the detection limit (3σ) was 1.0 $\mu\text{g/g}$. The time required for an analysis was within 40 min.

Key words: arsenic; differential pulse anodic stripping voltammetry; gold-film electrode; iron; steel; elemental analysis; chemical analysis.

1. 緒言

ひ素は鉄鉱石やスクラップ鉄から混入し、著しい偏析を生じて鋼の機械的性質等に影響を及ぼす不純物元素である。近年、鉄鋼精錬技術の目覚ましい進歩によって鉄鋼材料の高品質化が図られ、ひ素の高精度な分析方法の出現が要望されている。とくに鉄鋼中ひ素の現行 JIS 化学分析方法¹⁾は、水酸化ベリリウム共沈やベンゼン抽出のような有害試薬を用いた煩雑で熟練と時間を要する分離濃縮操作を必要とするなど作業性に問題があり、代替分析方法が強く求められている。本研究では、鉄マトリックス共存下で高い精度と感度を有する簡便なひ素定量方法の開発を試みた。

ストリッピングボルタンメトリーは、定量操作に目的物質の濃縮過程を含むため感度はきわめて高く、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汚染や損失が少なく、精度の良い迅速簡便な鉄鋼分析方法となる。ひ素のストリッピング分析法に関する研究は非常に多く、金または金膜、白金、水銀、銅膜、グラファイト、グラッシーカーボンなどを作用電極とするアノーディックストリッピングボルタンメトリー(ASV)²⁻¹²⁾、作

用電極に取り扱いが面倒でかつ規制物質であるつり下げ水銀滴を用い、銅(II)やセレン(IV)を加えてひ素と金属間化合物を形成させて定量感度の向上を図ったカソーディックストリッピングボルタンメトリー^{2,13-19)}、ビスムチオール²⁰⁾やピロリジンジチオカルバミン酸²¹⁾とひ素(III)との錯体を利用した吸着ストリッピングボルタンメトリーがある。金(膜)電極を用いたASVは再現性にいくらか問題はあるが、きわめて高い感度が得られる。一方、カソーディックストリッピングボルタンメトリーは、ひ素濃度が低いとき若干定量性に欠ける。回転白金電極上に定電流で銅とひ素を共析出(Cu₃As)させた後、電解質溶液変換法を利用して溶出させるASV²²⁾、金膜電極を用いたポテンシオメトリックストリッピングアナリシス^{23,24)}や定電流ストリッピングポテンシオメトリー²⁴⁻²⁹⁾などの報告もあるが、いずれの方法も精度、正確さなどに問題がある。

しかし、金属試料へ適用した研究はきわめて少なく、高純度カドミウム³⁾、電気銅⁶⁾、銅合金⁸⁾、鋼^{8,25)}中のひ素が定量されているが、これらの方法では減圧蒸留、キレート樹脂を用いたイオン交換、水素化物還元、溶媒抽出などによりマトリックスとひ素を前もって分離するなど煩雑な操

平成10年6月30日受付 平成10年7月23日受理 (Received on June 30, 1998; Accepted on July 23, 1998)

* 東京理科大学工学部 (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162-8601)

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

作が必要である。また、精度は低く、再現性のある結果を得るためには種々の実験パラメーターの厳密な制御が不可欠である。一般に、ひ素は3価の状態で定量されるが、ひ素(V)のストリッピング分析法も研究されている。過塩素酸または硫酸中、マンニトールを共存させてひ素(V)を電気化学活性にする方法では、検量線は原点を通らず、感度も悪い^{16,19)}。一方、濃酸中でひ素(V)をひ素(0)として電着させる方法では、電位をかなり負にしなければならないために作用電極で多量の水素が発生する^{24,27)}。そこで、ここでは優れた感度と精度、作業性などを考慮して、作用電極に金を用いるひ素(III)のASVを応用した前分離操作が不要な方法について検討した。

2. 実験方法

2.1 装置と試薬

2.1.1 装置

ASVには米国BAS製RDE-1回転ディスク電極を組合わせた50 Wエレクトロケミカルアナライザーを用い、電流電位曲線(溶出曲線)はキャノン製BJC-240Jプリンター(記録計感度:約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}$)で記録した。対極には白金線を使用し、飽和カロメル参照電極(SCE)は、操作をしやすくするために飽和塩化カリウム-4%寒天ゲル塩橋を通して硬質ガラス製電解セル(25 mm \times 22 mm ϕ)に液絡した。

2.1.2 金膜電極の調製

BAS製グラッシーカーボンディスク電極(表面積約7 mm²)の端面をラッピングフィルムシート(酸化アルミニウム粒度1および0.3 μm)で研磨して鏡面仕上げした後、水洗した。この電極を静止した1 mg/ml金(III)を含む1 M塩酸溶液(少量の硝酸を含む)中に挿入し、白金線を対極にして-0.3 V vs. SCEで180秒間電解してグラッシーカーボン表面に金膜を生成させた。再現性のあるASV結果を得るためには、毎測定後ティッシュペーパーで金膜をはがし、再度上記の操作を繰返して金膜を調製する必要があった。

2.1.3 試薬

試薬はすべて特級品を精製せずにそのまま使用した。水は東レ製超純水製造装置(トレピュアLV-10T)によって精製した。混酸は6 M塩酸1容と2 M硝酸1容からなる。ひ素(III)標準溶液は、市販の原子吸光分析用ひ素標準液{1000 $\mu\text{gAs}/\text{ml}$ (0.05%塩化ナトリウム・塩酸性溶液)}を使用のつど水で希釈調製して使用した。なお、この市販標準液中のひ素(III)濃度は、電量よう素滴定法により検定した³⁰⁾。金(III)溶液は、金線0.1 gを少量の王水に溶解した後、1 M塩酸で100 mlに希釈して調製したが、市販されている原子吸光分析用金標準原液で代用できる。

2.2 定量操作

鉄鋼試料0.5 gを100 mlビーカーに量り取り、混酸40 mlを加えて加熱分解後、100 mlメスフラスコに移して混酸で定容にした。この溶液10 ml(または5 mlに混酸5 mlを加えたもの)を別の100 mlメスフラスコに分取し、3.75 Mよう化カリウム溶液4 mlと1 M L(+)-アスコルビン酸溶液10 mlを加えた後、水で定容にしたものを試料溶液とした。

試料溶液3 mlを電解セルに取り、金膜作用電極を回転(3000 rpm)させながら-0.5 V vs. SCEで180秒間前電解した。電解終了と同時に電極の回転を止め、20秒間静置後、示差パルスモード(パルス高さ50 mV, パルス幅50 ms, パルス周期200 ms)により電位を40 mV/sの速度で0.2 V vs. SCEまで走査し、得られた溶出曲線のピーク高さからひ素を定量した。

3. 結果と考察

3.1 金膜電極の調製方法の検討

ひ素のASV用作用電極には、高い水素過電圧、電着と溶出反応の可逆性のよさなどの観点から金電極が優れている。とくに塩酸溶液中で非常に高い感度が得られるが、金電極の応答は金表面のメモリー効果、前処理、酸化皮膜生成などに強く依存する。本研究では初め作用電極に金ディスクの利用を試みたが、再現性は非常に悪く、測定結果の相対標準偏差は金膜電極に比べて約5倍であった。従って、金膜電極を用いることにした。

グラッシーカーボン表面への金膜調製に使用する金(III)溶液濃度が約0.7 mg/mlまでは、濃度増加とともにひ素の溶出ピーク高さはほぼ比例して増加したが、それ以上の濃度ではピーク高さは一定になった。そこで、1 mg/ml金(III)溶液を用いることにした。金析出電位について検討したところ、-0.1~-0.4 V vs. SCEの電位ではひ素のピーク高さはほとんど同じであったが、良好なピーク形状が得られた-0.3 V vs. SCEを最適とした。電解時間には、ピーク高さが一定になる180秒を採用した(Fig. 1)。

3.2 電解液の検討

3.2.1 支持電解質の選択

酸分解して得られた鉄鋼試料溶液がそのまま電解液となるような条件について検討した。鉄鋼試料の分解によく利用され、またひ素の揮散損失のない塩酸と硝酸からなる混酸(それぞれの最終濃度は0.3 Mと0.1 M)を採用した。一方、0.1~0.5までのpHではピーク高さは全く変化しなかった(Fig. 2)、試料溶液(pH=約0.1)のpH調整はしないことにした。

ストリッピングボルタンメトリーでは、通常前電解の前に不活性ガスを溶液中に通して酸素を除去しておく必要がある。しかし本研究では、試料溶液に窒素を通気するとひ素(III)の揮散損失が認められたので、除酸素操作は行わな

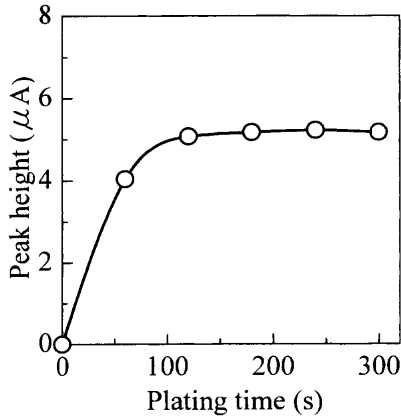


Fig. 1. Effect of plating time of gold film on peak height of 25 ng/ml of arsenic in 1 M hydrochloric acid containing 1 mg/ml gold(III) at -0.3 V vs. SCE.

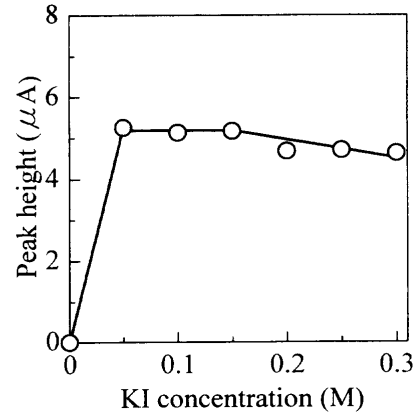


Fig. 3. Dependence of peak height of 25 ng/ml arsenic on the potassium iodide concentration. Other conditions as in Fig. 2.

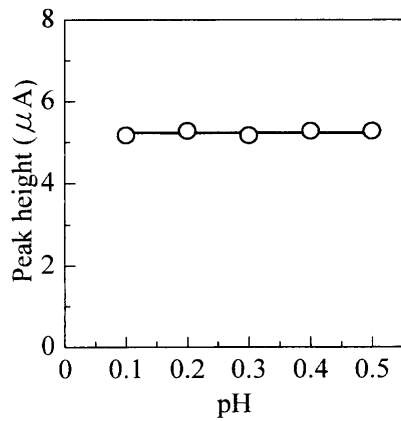


Fig. 2. pH dependence of peak height of 25 ng/ml arsenic. Pre-electrolysis at -0.5 V vs. SCE for 180 s and stripping at a scan rate of 40 mV/s to $+0.2$ V vs. SCE in 0.3 M HCl-0.1 M HNO_3 -0.15 M KI-0.1 M L(+)-ascorbic acid.

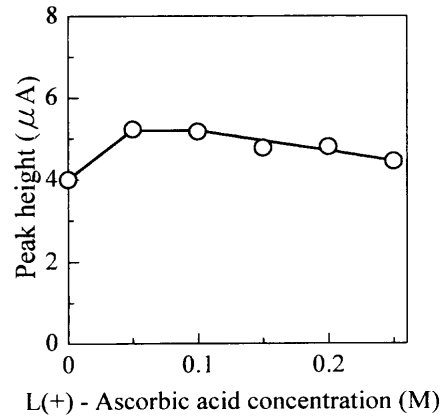


Fig. 4. Dependence of peak height of 25 ng/ml arsenic on the L(+)-ascorbic acid concentration. Other conditions as in Fig. 2.

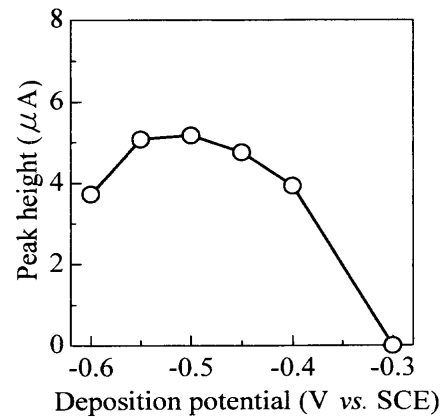


Fig. 5. Relationship between deposition potential and peak height of 25 ng/ml arsenic. Other conditions as in Fig. 2.

かった。

3.2.2 ひ素(V)の還元

本法では電気化学的に不活性なひ素(V)は定量できないので、ひ素(V)をあらかじめ3価に還元しておかなくてはならない。ひ素(V)の還元剤について検討したところ、よう化カリウムが最適であった。よう化カリウム濃度とピーク高さとの関係を Fig. 3 に示す。ひ素(V)の還元の際に生成するよう素は金膜をはがし、ひ素のピーク高さを30%程度減少させた。そこで、よう素を還元するためにL(+)-アスコルビン酸を添加した。Fig. 4 にL(+)-アスコルビン酸濃度とピーク高さとの関係を示す。ピークの形状と高さを考慮して、よう化カリウムとL(+)-アスコルビン酸の濃度はそれぞれ0.15 Mと0.1 Mを最適とした。

3.3 ASVパラメーターの最適化

3.3.1 前電解電位

3.2 で選択した電解液中、前電解電位とピーク高さとの関係を Fig. 5 に示す。 -0.5 V 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た。 -0.3 V

vs. SCE よりも正電位ではひ素(III)の還元は起こらず、 -0.6 V vs. SCE よりも負電位では金膜電極表面から水素が発生したのでピーク高さは減少した。

3.3.2 前電解時間

金膜電極の回転速度とピーク高さとの関係を調べたところ、回転速度の増加につれてピーク高さも徐々に増加した

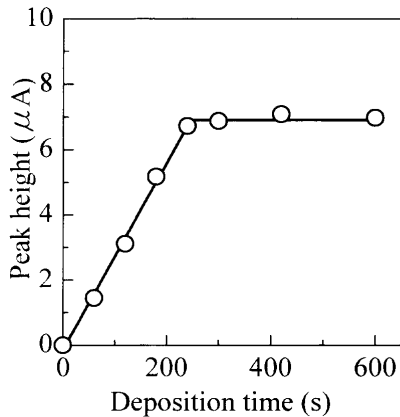


Fig. 6. Effect of deposition time on peak height of 25 ng/ml arsenic. Other conditions as in Fig. 2.

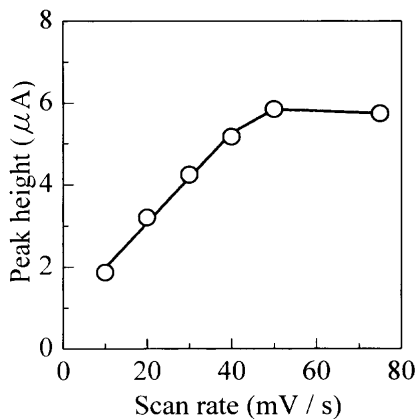


Fig. 7. Effect of scan rate on peak height of 25 ng/ml arsenic. Other conditions as in Fig. 2.

が、ASV測定の実験性の観点から3000 rpmを選定した。

Fig. 6にひ素25 ng/mlの電着曲線を示す。得られた曲線は、前電解過程がほぼ $[1 - \exp(-kt)]$ に従って電着していることを示している。ここで、 t は前電解時間、 k は定数である。ひ素のピーク高さは前電解時間とともに直線的に増加し、約240秒後に全電着した。ここでは前電解時間を180秒としたが、約80%のひ素が電着したことになる。

3.3.3 走査速度

Fig. 7は走査速度とピーク高さとの関係を示したものである。走査速度が50 mV/sまでは速くなるにつれてピーク高さは増加したが、バックグラウンド電流の傾きも大きくなった。50 mV/s以上ではピーク幅は広がり、ピーク高さは徐々に減少した。ここでは、バックグラウンド電流の傾きも考慮して、40 mV/sの走査速度を採用した。なお、電着したひ素は1回の走査で完全に溶出した。

3.4 鉄マトリックスの影響

ひ素(III)のASVにおいて、鉄は強く妨害する元素の一つにあげられている。本研究でも鉄(III)が共存するとひ素のピークを全く検出できないが、鉄(II)はピーク高さに影響しなかった。ひ素(V)を3価に還元するために添加したよう化カリウムは鉄(III)の還元にも有効に作用し、鉄の妨害

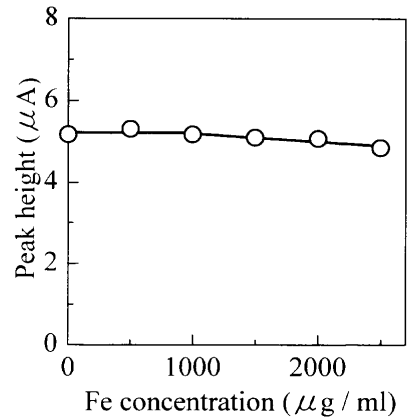


Fig. 8. Dependence of peak height of 25 ng/ml arsenic on the iron concentration. Other conditions as in Fig. 2.

を抑制できた。なお、鉄(III)を完全に還元するにはある程度の酸とよう化物イオンの濃度が必要であり、よう化カリウムは2.2に記述した定量操作に従った手順で加えなければならない。0.15 M よう化カリウム存在下、鉄共存量とひ素のピーク高さとの関係をFig. 8に示す。1000 μg/mlまで鉄が共存してもピーク高さに変化は見られなかったが、それ以上の鉄共存量ではピーク高さは徐々に減少した。そこで、鉄の最大許容量を1000 μg/mlとした。

3.5 検量線

最適条件下、1000 μg/mlの鉄を共存させて得られたひ素の溶出曲線の一部をFig. 9に示す。前電解時間180秒のときの検量線(ピーク高さ対ひ素濃度)は、ひ素10~40 ng/mlで原点を通る直線(相関係数>0.998)となり、感度(検量線の傾き)は約0.2 μA/(ngAs/ml)、25 ng/mlでの相対標準偏差($n=5$)は3.4%であった。ひ素5および50 ng/mlでは直線からずれる傾向が見られた。従って、本法は鉄鋼中10 μg/g以上のひ素の定量に適用可能である。ひ素5 ng/mlのピーク高さから求めた検出限界($3\sigma, n=10$)は、180秒間の前電解で1.04 ngAs/mlであった。ひ素が全電着する240秒まで前電解時間を長くすると、検量線の傾きはいくらか増加した。なお、この検量線は鉄を含まない溶液で作成した検量線と完全に一致していたため、実試料の分析には鉄を含まないひ素標準溶液から作成した検量線が利用できる。

ひ素25 ng/mlの定量のときの共存元素の影響を調べたところ、亜鉛(II)、アルミニウム(III)、カルシウム(II)、クロム(VI)、けい素(IV)、コバルト(II)、タンゲステン(VI)、タンタル(V)、チタン(IV)、テルル(VI)、ニオブ(V)、バナジウム(V)、ほう素(III)、モリブデン(VI)、硫酸塩、りん酸塩は100倍、すず(IV)、ニッケル(II)、マンガン(II)は50倍、カドミウム(II)は25倍、セレン(IV)は5倍まで存在しても妨害しなかった。鉛(II)は-0.36 V vs. SCE付近にピークを生ずるので、2.5倍以上共存するとひ素のピーク高さは低値となった。アンチモン(III)、銅(II)およびビスマス(III)のピークはひ素のピーク

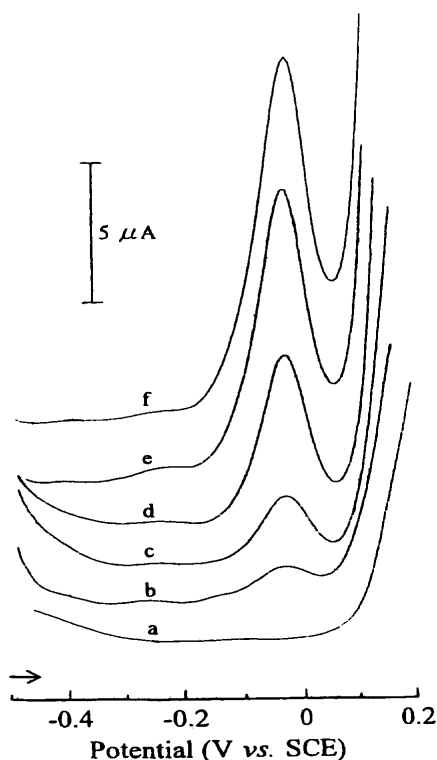


Fig. 9. Typical differential pulse anodic stripping voltammograms of arsenic in the presence of 1000 $\mu\text{g/ml}$ iron. As concentration (ng/ml): (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 25, (e) 40, (f) 50. Other conditions as in Fig. 2.

クとほぼ重なって現れるため、0.25倍存在しただけでもひ素の定量は不可能であった。

3.6 鉄鋼試料の分析

3種類の日本鉄鋼協会鉄鋼認証標準物質中のひ素を定量した結果をTable 1に示す。これら試料の分析成績表には、アンチモン、銅およびビスマスの認証値は表示されていない。得られた定量値はいずれも認証値と非常によく一致し、精度も良好であった。空試験値は検出できなかった。高感度分析方法としてはまだ不十分であるが、分析所要時間は40分以内と大幅に短縮できた。鉄マトリックスの妨害除去の条件などについて更に検討を加えることにより、感度の向上が期待できる。

4. 結 言

固体電極を用いた示差パルスASVによる鉄鋼中ひ素の定量方法の開発を試みた。その結果、

(1) 鉄鋼試料を酸で分解したままの溶液中で全操作が可能なるひ素定量方法が開発できた。作用電極には金膜を用い、ひ素(V)の還元にはよう化カリウムが最適であった。

(2) 本法は鉄鋼中10 $\mu\text{g/g}$ 以上のひ素の定量に適用可能であり、鉄鋼中50.4~448.8 $\mu\text{g/g}$ のひ素を高い精度と正確さで定量できた。

(3) 開発したこの方法は、有害試薬を用いた煩雑で熟

Table 1. Determination of arsenic in steel.

Sample	As in sample ($\mu\text{g/g}$)			RSD ^a (%)
JSS 169-3 (0.005 mass%) ^b	50.8	51.3	51.3	Av. 50.4 2.2
	49.8	48.8		
JSS 161-3 (0.010 mass%) ^b	99.6	105.6	104.6	Av. 103.2 2.4
	104.6	101.6		
JSS 171-5 (0.045 mass%) ^b	454.7	435.1	444.9	Av. 448.8 2.0
	454.7	454.7		

^a Relative standard deviation.

^b Certified values.

練と時間を要する前処理操作が不可欠な現行JIS法とは全く原理が異なり、迅速簡便なJIS代替分析方法として有用である。

(4) 市中スクラップ利用製鉄における鉄鋼中ひ素の定量方法としても有効である。

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、並びに文部省科学研究費補助金(課題番号09650897)により行われたものである。記して謝意を表します。

文 献

- JIS G 1225: 鉄及び鋼中のひ素定量方法、日本規格協会、東京、(1992).
- J.Wang: Stripping Analysis, VCH Publishers Inc., Deerfield Beach, (1985), 58; 76; 77; 118.
- A.A.Kaplin, N.A.Veits and A.G.Stromberg: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **28** (1973), 1948.
- V.F.Toropova, Yu.N.Polyakov and L.N.Soboleva: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **32** (1977), 773.
- A.A.Kaplin and N.T.Rud: *J. Anal. Chem. (Transl. of Zh. Anal. Khim.)*, **35** (1980), 730.
- T.W.Hamilton, J.Ellis and T.M.Florence: *Anal. Chim. Acta*, **119** (1980), 225.
- S.W.Lee and J.C.Méranger: *Anal. Chem.*, **53** (1981), 130.
- S.Yang and S.Zhang: *Fenxi Shiyanshi*, **7** (12) (1988), 11; *Chem. Abstr.*, **111** (1989), 224373x.
- A.A.Ramadan and H.Mandil: *Indian J. Chem. A*, **28A** (1989), 984.
- Y.-C.Sun, J.Mierzwa and M.-H.Yang: *Talanta*, **44** (1997), 1379.
- E.A.Viltchinskaia, L.L.Zeigman, D.M.Garcia and P.F.Santos: *Electroanalysis*, **9** (1997), 633.
- S.Jaya, T.Prasada Rao and G.Prabhakara Rao: *Talanta*, **34** (1987), 574.
- G.Henze, A.P.Joshi and R.Neeb: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **300** (1980), 267.
- M.R.B.Othman, J.O.Hill and R.J.Magee: *J. Electroanal. Chem.*, **168** (1984), 219.
- M.Kotouček, J.Vašicová and J.Růžička: *Mikrochim. Acta*, **111** (1993), 55.
- U.Greulich and G.Henze: *Anal. Chim. Acta*, **306** (1995), 217.
- H.Li and R.B.Smart: *Anal. Chim. Acta*, **325** (1996), 25.
- I.Eguiarte, R.M.Alonso and R.M.Jimenez: *Analyst*, **121** (1996), 1835.
- G.Henze, W.Wagner and S.Sander: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358** (1997), 741.
- L.Chiang, B.D. James and R.J.Magee: *Mikrochim. Acta*, **1989** (1989), 149.
- J.Zima and C.M.G.van den Berg: *Anal. Chim. Acta*, **289** (1994), 291.
- T.Kuwabara, S.Suzuki and S.Araki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** (1973), 1690.
- D.Jagner, M.Josefson and S.Westerlund: *Anal. Chem.*, **53** (1981), 2144.

- 24) H.Huilang, D.Jagner and L.Renman: *Anal. Chim. Acta*, **207** (1988), 37.
- 25) J.Lexa and K. Štulík: *Talanta*, **30** (1983), 845.
- 26) C.Hua, D.Jagner and L.Renman: *Anal. Chim. Acta*, **201** (1987), 263.
- 27) D.Jagner, L.Renman and S.H.Stefansdottir: *Electroanalysis*, **6** (1994), 201.
- 28) S.B.Adeloju and T.M.Young: *Anal. Lett.*, **30** (1997), 147.
- 29) R.Ratana-ohpas, D.Jagner and F.Ma: *Electroanalysis*, **9** (1997), 570.
- 30) T.Tanaka, K.Kurooka, K.Ikeda and T.Ogura: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1998** (1998), 535.