

# ストリッピング分析法による鉄鋼中微量銅，鉛，カドミウムおよび亜鉛の同時定量

田中 龍彦\*・柏原 具裕\*<sup>2</sup>・田口 敦\*<sup>2</sup>・近藤 裕之\*<sup>3</sup>

Simultaneous Determination of Trace Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Iron and Steel by Stripping Analysis

Tatsuhiko TANAKA, Tomohiro KASHIHARA, Atsushi TAGUCHI and Hiroyuki KONDO

**Synopsis** : A simple and reliable method is described for the simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc at the  $\mu\text{g g}^{-1}$  level in iron and steel by two different stripping techniques without any preliminary separation of the iron matrix. Constant current stripping analysis (CCSA) at a mercury-coated glassy carbon electrode was compared with anodic stripping voltammetry (ASV) at a hanging mercury drop electrode. Analyte ions in nitric-sulfuric acid mixture solutions (pH=4 for ASV) were electrodeposited on the working electrode with stirring at a controlled potential for 3 to 10 min. The deposits were then anodically stripped at a constant current of  $+30 \mu\text{A}$  for CCSA or in the potential range  $-1.2$  to  $-0.2 \text{ V vs. SCE}$  at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$  by a differential pulse mode for ASV. The interference of iron(III) was eliminated by reducing it with L(+)-ascorbic acid to iron(II). The influence of foreign elements on the determination was evaluated. The lower limits of determination for CCSA and ASV were 50 and  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  of lead, cadmium and zinc in iron and steel, respectively. Differential pulse ASV had high sensitivity and poor peak resolution compared with CCSA. The simultaneous determination of 5 to  $60 \mu\text{g g}^{-1}$  of these four elements in iron was achieved with the relative standard deviations ( $n=5$ ) of less than 7% within 12 min. Recoveries for the analytes ranged from 88 to 108%. The proposed methods can be also applied to the simultaneous determination of tramp elements in obsolete steel scrap.

**Key words**: copper; lead; cadmium; zinc; iron and steel; constant current stripping analysis; differential pulse anodic stripping voltammetry; simultaneous chemical analysis; steel analysis.

## 1. 緒言

近年、様々な分野の需要から鉄鋼材料はその高性能化が強く求められ、材料特性を支配する鉄鋼中の微量金属元素は精確に定量する必要がある。また地球環境の観点から、市中スクラップ鉄を新鉄源として再利用する際に混入するトランプ元素を迅速かつ精確に測定できる分析技術の確立が必須の課題である。現在用いられる鉄鋼化学分析法は、重量法、容量法、吸光光度法、原子吸光法、発光分光法など多岐にわたり、微量成分を精度よく定量できる特長をもつ反面、熟練を要するために誤差を生じやすい欠点があり、また極低含有成分では定量下限が追いつかなくなっている<sup>1)</sup>。また、高感度多元素同時定量法として最近広く用いられている誘導結合プラズマ質量分析法は、種々の干渉を抑制するために煩雑な前処理操作等が不可欠である<sup>2)</sup>。

定量操作に選択的濃縮過程を含むため高い感度と精度を有し、簡便性、迅速性や分解能に優れるストリッピング分析法には多元素を同時定量できるという特長があり、環境、金属材料、生体等各種試料中微量元素の定量への応用に関する研究は非常に多いが<sup>3,4)</sup>、鉄鋼分析に適用した例は極

めて少ない<sup>5)</sup>。Meenakumariは、つり下げ水銀滴電極を用いたアノーディックストリッピングボルタンメトリー（以下ASVという。）を鉄鉱石中の銅、鉛、カドミウム、亜鉛の同時定量に応用しているが、定量に先立ちマトリックス鉄(III)をジエチルエーテルで抽出分離しなければならないなど操作が煩雑で時間がかかる<sup>6)</sup>。

本研究では、市中スクラップ利用製鉄における鉄鋼中微量元素の定量方法を確立することを目的とし、鉄鋼試料を適切な酸で分解して溶液化した後、鉄マトリックス共存下で微量元素を直接同時定量できる簡便な高感度ストリッピング分析法の開発を試みた。ストリッピングボルタンメトリーでは、前電解で作用電極に濃縮した分析対象元素を電位走査して溶出させるため、溶出電位が近接した元素の分別同時定量は困難である。一方、析出物を化学的あるいは電気化学的に（一定速度で）溶出中の電極電位の経時変化を測定して定量するストリッピングクロノポテンシオメトリーでは、分析対象元素が溶出し終えるまで電位は一定に保たれ、その溶出時間を測定するので前者に比べて分解能に優れ、短時間に多元素の高感度同時定量が可能となる。ここでは、定電流で酸化溶出する定電流ストリッ

平成 15 年 1 月 15 日受付 平成 15 年 4 月 28 日受理 (Received on Jan. 15, 2003; Accepted on Apr. 28, 2003)

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

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

\* 3 新日本製鐵 (株) 先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

ピングアナリシス（以下CCSAという。）と、電位を正方向へ走査して溶出するASVを取り上げ、鉄鋼中微量銅、鉛、カドミウム、亜鉛の同時定量に応用した。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置と試薬

CCSAには微量重金属分析装置を、ASVにはポーラログラフ、アノードックストリッピングタイマーおよびXYレコーダーを用いた。電気化学セルには、CCSAではポリプロピレン製、ASVでは硬質ガラス製の円錐形容器を用いた。CCSAおよびASV測定的作用電極には、それぞれ水銀薄膜（表面積約7mm<sup>2</sup>）とつり下げ水銀滴（表面積2.4mm<sup>2</sup>）を使用した。対極には白金線を用い、飽和カロメル参照電極（以下SCEという。）は飽和硝酸カリウム-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気化学セルに液絡した。

試薬はすべて特級品を使用し、アンモニア水のみ等温蒸留精製した。水はイオン交換後逆浸透し、さらに石英ガラス製非沸騰式超高純度蒸留水製造装置で精製した。金属標準溶液は、市販の原子吸光分析用標準液（約1mgmL<sup>-1</sup>の金属イオンを含む0.1M硝酸溶液）を使用の都度水で一定量に希釈して調製した。鉄(III)溶液は高純度鉄（日本鉄鋼認証標準物質JSS 001-1または001-4）を硝酸-硫酸に溶解して調製した。

### 2.2 水銀薄膜電極の調製

グラシーカーボンディスク電極表面を酸化アルミニウムフィルムシート（粒径1μm）で研磨して鏡面仕上げした後、水洗した。この電極を0.004M塩化水銀(II) (0.8mgHg mL<sup>-1</sup>)を含む1.3M塩酸溶液中に挿入し、溶液をかき混ぜながら-0.9V vs. SCEで1分間電着してグラシーカーボン表面に水銀薄膜を生成させた。この水銀薄膜は毎日調製し直した。

### 2.3 定量操作

精秤した鉄鋼試料を硝酸-硫酸で加熱分解後、L(+)-アスコルビン酸溶液を加えてから水で定容とした。ASV測定用試料溶液の場合には、L(+)-アスコルビン酸溶液添加後、アンモニア水でpH 4に調整してから標線まで水で希釈した。

試料溶液の一定量を電気化学セルに取り、かき混ぜながら定電位で一定時間前電解して作用電極に分析対象金属イオンを単体として同時析出濃縮した。前電解終了と同時に、かき混ぜを止め、20秒間静置した。その後、CCSA測定では一定の酸化電流を流して析出物を溶出させて電位-時間微分曲線を記録した。ASV測定では示差パルスモード（パルス高さ100mV、パルス幅50ms、パルス周期100ms）により電位を20mVs<sup>-1</sup>の速度で-0.2V vs. SCEまで走査して析出物再溶解時の電流-電位曲線を記録した。それぞれ

の曲線のピークの面積または高さ（電流）を測定し、標準溶液で作成した検量線から各分析対象元素を定量した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 定電流ストリッピングアナリシス

#### 3.1.1 銅、鉛、カドミウムの定量

##### (1) CCSA条件の最適化

本研究では、鉄鋼試料を適切な酸で分解したままの水溶液、すなわちマトリックス鉄共存下で分析できるような測定条件について検討した。鉄鋼試料の分解酸には通常硝酸と硫酸からなる混酸が使用されるため、ここでは電解質溶液として混酸を選択した。

水銀薄膜作用電極に析出濃縮された分析対象金属を溶存酸素または水銀(II)で化学的に酸化溶出させたところ（ポテンシオメトリックストリッピングアナリシス）、-0.2V vs. SCEより正電位側ではバックグラウンドの傾きが大きいため銅の定量が困難であった。また、水銀(II)では再現性が悪かった。そこで、電気化学的に酸化溶出を行う定電流ストリッピングアナリシス(CCSA)を採用した。

CCSAでは溶出時間が酸化電流値に反比例するため<sup>7)</sup>、小さな電流の使用は感度（検量線の傾き）の向上が期待できる。しかし、+30μA以下ではバックグラウンドの傾きが大きくなり、低濃度の銅定量は不可能であった(Fig. 1)。また、+30μA以上では各元素の感度は低くなり、低濃度の元素定量は困難であった。したがって、安定なバックグラウンドが得られる+30μAを選択した。

硝酸と硫酸のそれぞれの測定時の濃度にはいずれの元素に対しても一定のピーク面積が得られた0.2Mを採用し、試料を混酸分解して得られた溶液をpH調整せずにそのまま電解液とした(Fig. 2)。酸濃度が濃くなると、銅(II)のピーク面積は徐々に減少した。

前電解電位には、各元素のピーク面積が最大となる-0.9V vs. SCEを選択した。この電位では、ポーラログラム半波電位が非常に負である亜鉛(II)（例えば、中性の0.1M塩化カリウム溶液中では約-1V vs. SCE）を定量することは不可能であることが予想される。そこで、前電解電位をより負にしてみたが、銅と亜鉛を同時定量することはできなかった。前電解時間が10分間程度までは各元素のピーク面積は時間とともに増加した(Fig. 3)。ここでは迅速性を考慮して3分間を採用したが、前電解時間を長くすることにより定量下限を低下させることは可能である。

##### (2) 鉄の影響

鉄(III)は少量でも共存すると定量に著しく妨害したが、鉄(II)は妨害しない。そこで、L(+)-アスコルビン酸を加えて鉄(III)を二価へ還元することにより妨害を抑制した。各元素のピーク面積は、測定溶液中のL(+)-アスコルビン酸濃度が0.05M以上で一定になったので、ここでは0.1Mに

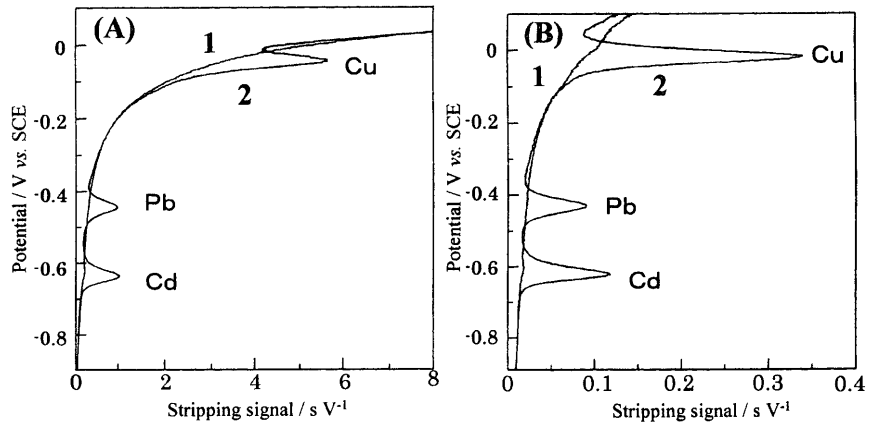


Fig. 1. Derivative CCSA curves at stripping current of (A) 0 and (B) +30  $\mu\text{A}$ . Concentration of Cu(II), Pb(II) and Cd(II): (1) 0, (2) 30  $\text{ng ml}^{-1}$ .

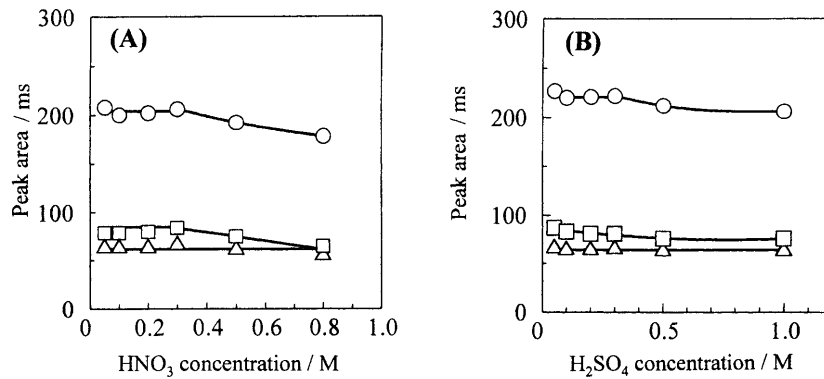


Fig. 2. Dependence of the CCSA peak area of 30  $\text{ng ml}^{-1}$  each of Cu(II) (○), Pb(II) (△) and Cd(II) (□) on the (A) nitric acid and (B) sulfuric acid concentration.

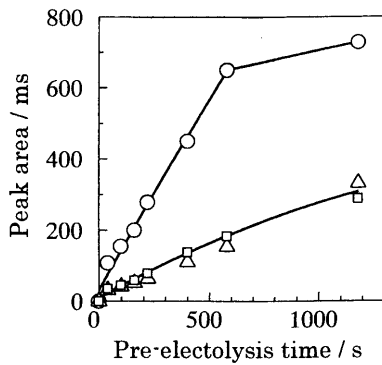


Fig. 3. Progress of electrodeposition of 30  $\text{ng ml}^{-1}$  each of Cu(II) (○), Pb(II) (△) and Cd(II) (□) with CCSA.

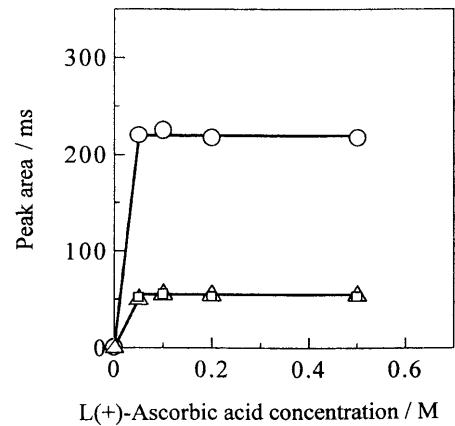


Fig. 4. Effect of the L(+)-ascorbic acid concentration on the CCSA peak area of 30  $\text{ng ml}^{-1}$  each of Cu(II) (○), Pb(II) (△) and Cd(II) (□) in the presence of 1  $\text{mg ml}^{-1}$  Fe(II).

決定した (Fig. 4)。この条件下で許容共存できる鉄(II)量について検討したところ、鉄(II)量が  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  を超えると銅(II)とカドミウム(II)のピーク面積は減少したが、鉛(II)のピーク面積は逆に増加した (Fig. 5)。これは、 $1.5 \text{ mg ml}^{-1}$  鉄(II)を含む空試験溶液で  $-0.4 \text{ V vs. SCE}$  付近 (鉛(II)のピーク電位にほぼ同じ) に大きなピークが観察され、鉛(II)ピーク面積の増加に鉄(II)が影響したためであった。L(+)-アスコルビン酸添加量を増やしてもこの妨害は抑制できず、その機構についてはまだ明らかにできていない。以上より、許容共存できる鉄(II)量は  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  とした。

(3) 検量線および共存元素の影響

Table 1 にまとめた最適条件下で得られた電位-時間微分曲線の一例を Fig. 6 に示す。1  $\text{mg ml}^{-1}$  鉄(II)共存下、銅(II)、鉛(II)およびカドミウム(II)を同濃度含む溶液で作成した検量線 (ピーク面積対濃度) は、10~50  $\text{ng ml}^{-1}$  の範囲で原点を通る直線となった (相関係数 > 0.996) (Fig. 7)。50  $\text{ng ml}^{-1}$  以上では直線から下方へずれる傾向がみられた。

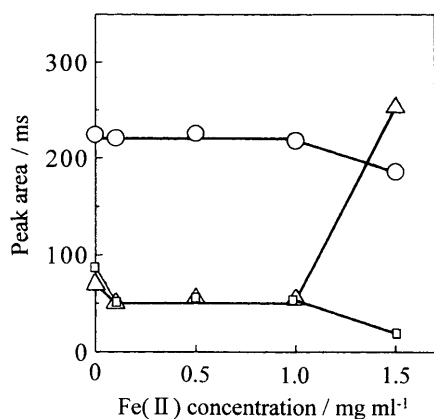


Fig. 5. Dependence of the CCSA peak area of  $30 \text{ ng ml}^{-1}$  each of Cu(II) (○), Pb(II) (△) and Cd(II) (□) on the Fe(II) concentration in the presence of  $0.1 \text{ M}$  L(+)-ascorbic acid.

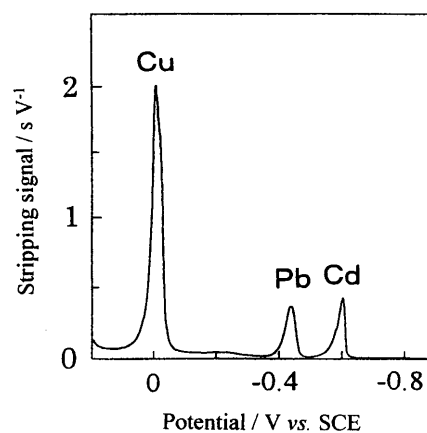


Fig. 6. Typical derivative CCSA curve for  $30 \text{ ng ml}^{-1}$  each of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in the presence of  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  Fe(II).

Table 1. Optimized experimental conditions.

	CCSA		ASV
	Cu, Pb, Cd	Pb, Cd, Zn	Pb, Cd, Zn
Working electrode	Hg film		Hanging Hg drop
Electrolyte solution (M)	$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (0.2–0.2)		(0.05–0.05)
pH	Not adjusted		4
L(+)-Ascorbic acid (M)	0.1		0.02
Volume (ml)	20		4
(a) Pre-electrolysis step			
Potential (V vs. SCE)	-0.9	-1.15	-1.2
Time (min)	3	5	10
Stirring rate (rpm)	1800		700
(b) Stripping step			
Stripping mode	Constant current (+30 $\mu\text{A}$ )		Potential scan (-1.2 $\rightarrow$ -0.2 V vs. SCE)
Scan rate ( $\text{mV s}^{-1}$ )	—		20
Stripping curve	Potential–Time		Current–Potential
Determined peak	Area		Height

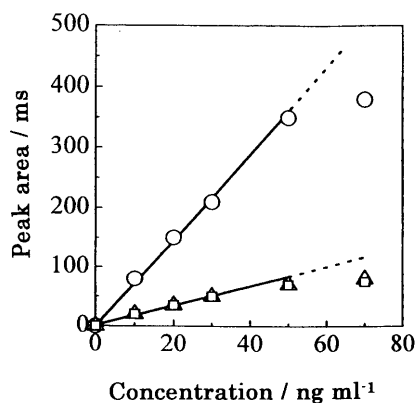


Fig. 7. Calibration curves for CCSA of Cu(II) (○), Pb(II) (△) and Cd(II) (□) in the presence of  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  Fe(II).

感度はそれぞれ  $7.1, 1.6, 1.6 \text{ ms (ng ml}^{-1})^{-1}$ , 各元素  $30 \text{ ng ml}^{-1}$ での相対標準偏差 ( $n=5$ )は4.4%以下であった。空試験値のピーク面積の  $3\sigma$  ( $n=20$ )から求めた銅(II)、鉛(II)およびカドミウム(II)の検出限界は、それぞれ  $0.98, 0.40, 0.46 \text{ ng ml}^{-1}$ であった。以上より、本法は銅、鉛およびカドミウムを各  $10 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上含む鉄鋼試料の分析に適用可能である。

共存元素の影響は、鉄(II)  $1 \text{ mg ml}^{-1}$ を含む各元素  $10 \text{ ng ml}^{-1}$ の定量において、ピーク面積の許容増減範囲を約5%として調べた。得られた結果をTable 2に示す。多くの元素は100倍まで存在しても妨害しなかった。0.5倍のSe(IV)は鉛(II)ピークに重なるピークを生じた。また、0.1倍のAs(III)、Bi(III)およびSb(III)は銅(II)ピークと重なる

Table 2. Effect of foreign elements on the stripping determinations of  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  each of analytes in the presence of 0.2 or  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  Fe(II).

Foreign element	CCSA		ASV
	Cu, Pb, Cd	Pb, Cd, Zn	Pb, Cd, Zn
Al(III)	1000	1000	1000
As(III)	1	500	750
Bi(III)	1		10
Co(II)	1000	1000	1000
Cr(VI)	1000	1000	1000
Mn(II)	1000	1000	1000
Mo(VI)	500	500	500
Nb(V)	1000	1000	1000
Ni(II)	1000	1000	50
Sb(III)	1	10	30
Se(IV)	5	5	10
Ta(V)	1000	1000	1000
Te(VI)	1000	1	0.5
Ti(IV)	1000	1000	1000
V(V)	1000	1000	1000
W(VI)	1000	1000	1000

The values in Table refer to the maximum permissible concentration ( $\text{ng ml}^{-1}$ ) of foreign elements in the determination.

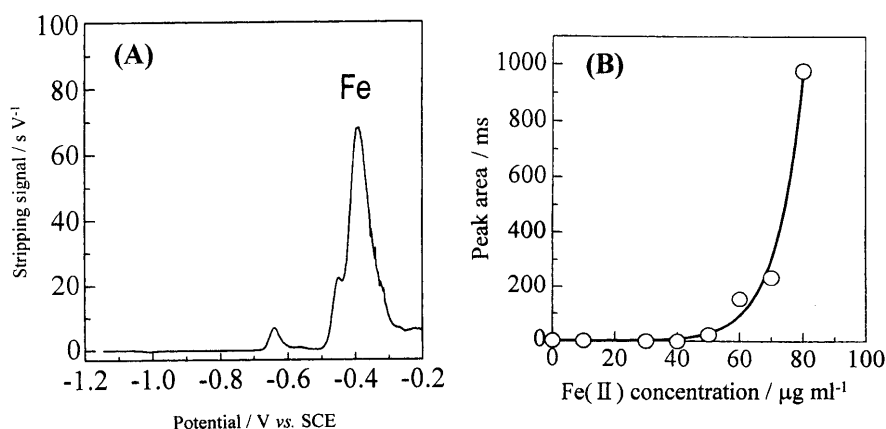


Fig. 8. Interference from Fe(II). Pre-electrolysis at  $-1.2 \text{ V vs. SCE}$  for 5 min in the electrolyte solution containing  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  Zn(II). (A) Derivative CCSA curve in the presence of  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  Fe(II). (B) Dependence of the interfering peak area on the Fe(II) concentration.

ピークを生じて定量に妨害した。

### 3.1.2 鉛、カドミウム、亜鉛の定量

#### (1) 鉄の影響

$1 \text{ mg ml}^{-1}$  鉄(II)溶液に  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  亜鉛(II)を添加し、 $-1.2 \text{ V vs. SCE}$ で5分間前電解してCCSA曲線を記録したところ、3.1.1と同様に $-0.4 \text{ V vs. SCE}$ 付近に亜鉛(II)ピークよりも非常に大きなピークが現れた(Fig. 8, (A))。このピーク電位は鉛(II)のピーク電位にほぼ一致するため、鉛の定量に妨害を及ぼすことが予想される。共存する鉄(II)量を  $0.01 \text{ mg ml}^{-1}$ に減少しても微小なピークが観察され、このピーク面積は鉄(II)濃度の増加とともに増加した(Fig. 8, (B))。水銀薄膜電極上の析出物を原子吸光法で調べた結果、

鉄の存在が認められた。鉄(II)に起因するピークからの妨害は前電解電位を正方向へ移動することで抑制できたが、亜鉛定量を考慮すれば電位をあまり正側に設定できない。したがって、ここでは $-1.15 \text{ V vs. SCE}$ を採用したが、鉄(II)の共存量は $0.05 \text{ mg ml}^{-1}$ までしか許容できなかった。

一方、3.2で述べるつり下げ水銀滴電極を用いたASV測定では、溶液のpHは異なるもののこの現象は全く観察されないことから、水銀薄膜形成が不十分であることが考えられる。そこで水銀薄膜作製条件について再検討したところ、 $0.1 \text{ mg ml}^{-1}$ 水銀(II)を含む $0.1 \text{ M}$ 塩酸溶液中で10分間電着して調製した水銀薄膜を用いれば鉄(II)の妨害は最小になり、鉄(II)は $0.2 \text{ mg ml}^{-1}$ まで許容できた。得られた

最適測定条件を Table 1 に、溶出曲線の例を Fig. 9 に示す。

## (2) 検量線および共存元素の影響

0.2 mg ml<sup>-1</sup> 鉄(II) 共存下での亜鉛(II)の検量線は、10~100 ng ml<sup>-1</sup>の範囲で原点を通る直線となった。感度は6.3 ms (ng ml<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>, 30 ng Zn(II) ml<sup>-1</sup>での相対標準偏差( $n=5$ )は7.2%であった。鉛(II)とカドミウム(II)の検量線の感度および相対標準偏差は3・1・1の結果とほぼ同じであった。その結果、本法は50 μg g<sup>-1</sup>以上の鉛、カドミウムおよび亜鉛を含む鉄鋼試料の分析に適用可能である。

共存元素の影響は0.2 mg ml<sup>-1</sup>鉄(II)を含む各元素10 ng ml<sup>-1</sup>の濃度で調べた(Table 2)。As(III)は50倍の共存で亜鉛(II)ピークに妨害した。50倍のMo(VI)および等倍のSb(III)は各分析対象元素のピーク面積を減少させた。0.5倍のSe(IV)は鉛(II)と重なるピークを生じて妨害した。Cu(II)とTe(VI)は0.1倍共存するだけで定量に妨害した。とくにCu(II)は水銀薄膜上で亜鉛と金属間化合物を形成するため、亜鉛(II)のピーク面積は減少し、Cu(II)ピークは増大した。水銀薄膜の調製方法などについてさらに最適化を行っているが、今のところ銅を共存する試料の分析は困難である。

## 3・2 鉛、カドミウム、亜鉛のアノードックストリッピングボルタンメトリー

### 3・2・1 ASV条件の最適化

作用電極には水素過電圧が大きく、優れた再現性と比較的小さな残余電流を有するつり下げ水銀滴を使用した。定容後の硝酸イオンと硫酸イオンの濃度がそれぞれ0.3 M程度まではピーク高さに影響がなかったため、ここではそれぞれのイオン濃度が0.05 Mになるように調製した。濃度が0.3 Mを超えると、分析対象元素のピーク高さはわずかに減少する傾向を示した。

試料分解後にpH調整をしない溶液(pH約1)では、水素発生電流のために-1.2 V vs. SCE付近でバックグラウンド電流の傾斜が大きくなって亜鉛(II)のピークはゆがみ、その高さは減少した。一方、pHが2を超えるとマトリックス鉄(III)が加水分解し始める。この現象はL(+)-アスコ

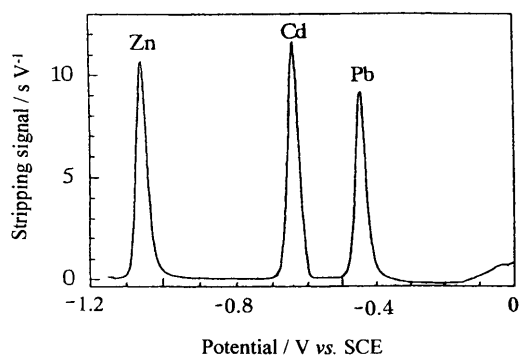


Fig. 9. Typical derivative CCSA curve for 50 ng ml<sup>-1</sup> each of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in the presence of 0.2 mg ml<sup>-1</sup> Fe(II). Pre-electrolysis at -1.15 V vs. SCE for 5 min.

ルビン酸を添加して鉄(III)を二価に還元すれば防止でき、1 mg ml<sup>-1</sup>の鉄(III)に対して添加するL(+)-アスコルビン酸の最適濃度は0.02 Mであった。多量のL(+)-アスコルビン酸の添加は各元素ピークの再現性を悪くした。なお、0.02 M L(+)-アスコルビン酸溶液を黒鉛炉原子吸光法で分析したところ、約0.5 ng ml<sup>-1</sup>の鉛の存在が認められた。

pHにはバックグラウンド電流の傾きが小さく、高感度が得られた約4が適していた。このpHでは、L(+)-アスコルビン酸の酸化反応に起因する電流の立ち上がりが銅(II)のピークと重なるため銅の定量は不可能である<sup>8)</sup>。pHを2にしてL(+)-アスコルビン酸の電流立ち上がりを正電位の方へシフトすれば銅(II)、鉛(II)、カドミウム(II)、亜鉛(II)の4元素のピークを同時に測定できるが、各元素の感度は非常に悪くなるので、ここでは銅の定量を行わないことにした。一方、pHが4以上になると、亜鉛(II)では良好なピークが得られて感度の向上がみられたが、-0.8 V vs. SCEより正側のバックグラウンド電流の傾きが大きくなるため鉛(II)とカドミウム(II)の定量に悪影響を及ぼした。pH調整に水酸化ナトリウム溶液を用いると、-1.2 V vs. SCE, 10分間の前電解で鉛と亜鉛の空試験が検出された。アンモニア水でもわずかではあるが両元素の空試験が認められたが、市販特級アンモニア水を等温蒸留すれば空試験値は無視できるほど小さくなった(Fig.10)。

前電解電位には、亜鉛(II)の良好なピークが得られた-1.2 V vs. SCEを選択した。この電位よりも正側では亜鉛(II)の還元に必要な加電圧が印加されず、反対に負側では気体発生などのため電流が安定せず再現性が悪くなった。1 mg ml<sup>-1</sup>鉄(II)共存下、各元素を10 ng ml<sup>-1</sup>含む溶液で得られた電着曲線をFig.11に示す。鉛(II)とカドミウム(II)のピーク高さは前電解時間の増加とともに増加し、約30分後にほぼ全電着した。一方、亜鉛(II)は約10分後に全電着したことから、ここでは前電解時間を10分間とした。溶

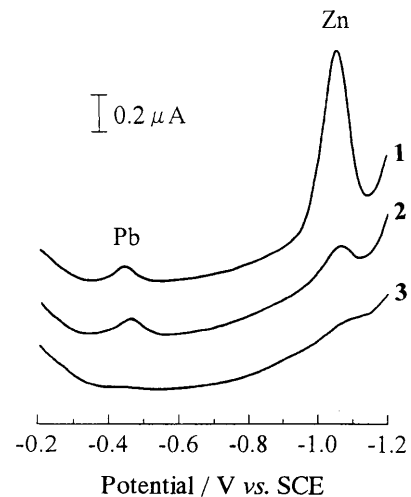


Fig. 10. Effect of alkaline solutions used for pH adjustment on the ASV background curve; (1) NaOH, (2) NH<sub>3</sub>, (3) purified NH<sub>3</sub>.

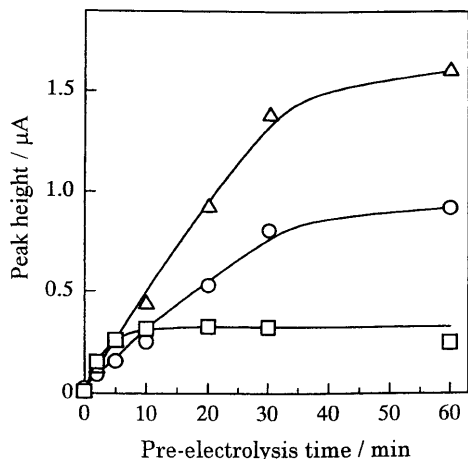


Fig. 11. Progress of electrodeposition of  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  each of Pb(II) (○), Cd(II) (△) and Zn(II) (□) in the presence of  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  Fe(II) with ASV.

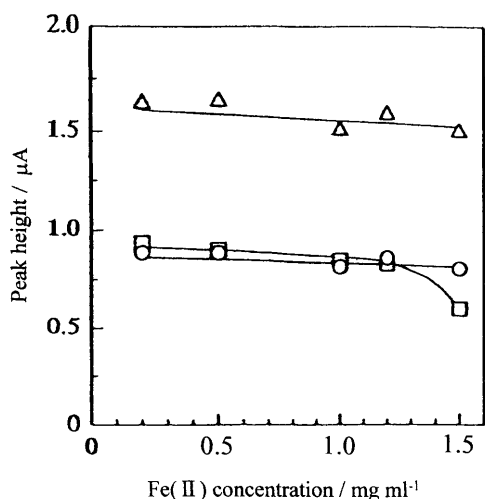


Fig. 12. Dependence of the ASV peak height of  $40 \text{ ng ml}^{-1}$  each of Pb(II) (○), Cd(II) (△) and Zn(II) (□) on the Fe(II) concentration in the presence of  $0.02 \text{ M L(+)-ascorbic acid}$ .

出時の電位走査速度には、鉛(II)とカドミウム(II)の両ピークの分離が良好な  $20 \text{ mV s}^{-1}$  を選定した。電着した金属は1回の電位走査で完全に溶出した。

### 3.2.2 鉄の影響

鉄(II)共存量と各元素のピーク高さとの関係を Fig.12 に示す。鉄(II)量の増加につれて各元素のピーク高さは徐々に減少する傾向を示した。鉄(II)共存量が  $1.5 \text{ mg ml}^{-1}$  になると、亜鉛(II)のピーク高さは約20%減少した。そこで、鉄(II)の最大許容共存量を  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  とした。

### 3.2.3 検量線および共存元素の影響

以上、最適化して得られた測定条件を Table 1 に示す。Fig.13 は ASV 溶出曲線の一例である。 $1 \text{ mg ml}^{-1}$  鉄(II)を含む溶液に鉛(II)、カドミウム(II)および亜鉛(II)を同濃度ずつ添加した溶液に対し、10分間の前電解で作成した検量線(ピーク高さ対濃度)は  $0.5 \sim 10 \text{ ng ml}^{-1}$  の範囲で直線と

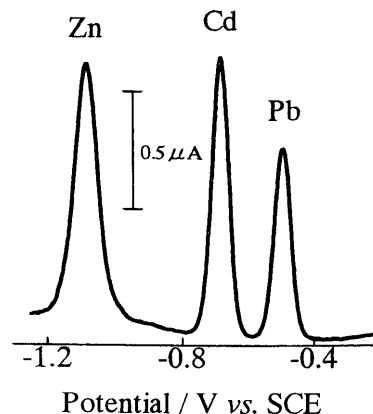


Fig. 13. Typical differential pulse ASV curve for  $20 \text{ ng ml}^{-1}$  each of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in the presence of  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  Fe(II).

なった(相関係数  $\geq 0.9996$ )。鉛(II)と亜鉛(II)の検量線は、使用した高純度鉄および試薬に起因する空試験値により原点を通らなかった。鉛(II)、カドミウム(II)および亜鉛(II)の感度はそれぞれ  $30, 50, 35 \text{ nA (ng ml}^{-1})^{-1}$ 、各元素  $5 \text{ ng ml}^{-1}$  での相対標準偏差( $n=5$ )は3.5%以下であった。以上より、この方法は各元素を  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  以上含む鉄鋼試料に適用可能である。前電解時間を長くすれば鉛とカドミウムの定量下限は低下させることができる。

鉄(II)  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  を含む各元素  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  の濃度で調べた共存元素による影響の結果を Table 2 に示す。Sb(III)とSe(IV)の1~3倍の共存はピーク高さを低下させ、0.05倍Te(IV)の共存ではピーク高さは逆に大きくなった。等倍のBi(III)は鉛(II)、0.02倍のIn(III)はカドミウム(II)、5倍のNi(II)は亜鉛(II)のピークに重なるため著しく妨害した。Cu(II)の共存は亜鉛(II)のピーク高さを増加させた。この現象はCopelandら<sup>9)</sup>および  $3 \cdot 1 \cdot 2$ の結果と矛盾するが、その点についてはまだ明らかにできなかった。

### 3.3 鉄鋼試料の分析

3種類の高純度鉄(日本鉄鋼認証標準物質)に分析対象元素の標準溶液を添加してから酸分解調製した試料溶液の分析結果を Table 3 に示す。得られた各元素の回収率、精度ともに良好であった。試料分解後の分析所要時間は5~12分間であった。

## 4. 結言

本研究で得られた定電流ストリッピングアナリシス(CCSA)とアノーディックストリッピングボルタンメトリー(ASV)の分析結果より以下のようにまとめることができる(Table 4)。

(1) 鉄鋼試料を混酸で分解したままの溶液中で、迅速簡便に全操作が可能な銅、鉛、カドミウムおよび亜鉛の同時ストリッピング分析法を開発できた。

Table 3. Simultaneous determination of trace metals in high-purity iron.

Sample <sup>a</sup>	Analyte	Certified value/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Added/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Found <sup>b</sup> / $\mu\text{g g}^{-1}$	Recovery, %	RSD <sup>c</sup> , %
(a) CCSA						
JSS 003-4	Cu	18		18.5		1.5
	Pb		20	20.2	101	4.5
	Cd		20	19.9	99	5.5
-----						
JSS 001-4	Cu	0.4	10	10.2	98	2.7
	Pb	0.2	10	11.0	108	6.3
	Cd		10	10.7	107	6.7
-----						
JSS 001-4	Pb	0.2	50	50.0	100	5.4
	Cd		50	48.0	96	7.1
	Zn	6.8	50	58.3	103	5.2
-----						
(b) ASV						
JSS 001-4	Pb	0.2	6.0	5.5	88	2.6
	Cd		6.0	5.7	95	4.8
	Zn	6.8		6.9		6.8
-----						
JSS 001-1	Pb		24	25.1	105	5.6
	Cd		8.0	8.0	100	5.3
	Zn		40	36.7	92	3.8

- a. Japanese iron and steel certified reference materials provided by The Japan Iron and Steel Federation.  
 b. Average of five determinations.  
 c. Relative standard deviation.

Table 4. Summary of analytical results.

Technique		Pb, Cd, Zn	Cu, Pb, Cd
CCSA	Calibration curve ( $\text{ng ml}^{-1}$ )	10~100	10~50
	Determination range ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	50~	10~
ASV	Calibration curve ( $\text{ng ml}^{-1}$ )	0.5~10	
	Determination range ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0.5~	

(2) 本法は現行法とは全く原理の異なる酸分解直接法であり、有害試薬を用いた煩雑で熟練と時間を要する前処理操作を併用した公定法に代わる高精度な新規鉄鋼化学分析法となり得る。

(3) ASVは感度や操作性に優れるが、CCSAに比べ分解能は劣る。

(4) 合成試料の分析に応用したところ、満足な精確さが得られた。前電解時間の延長、試薬からの汚染除去などによりさらに感度の向上が期待できる。

(5) 金属間化合物を形成するような金属元素の共存については改良が不可欠であり、それらの妨害の抑制が課題である。

## 文 献

- 1) 第4版分析化学便覧, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (1991), 837.
- 2) K.Chiba: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **3** (1998), 516.
- 3) J.Wang: *Stripping Analysis—Principles, Instrumentation, and Applications*, VCH Publ., New York, (1985), 109
- 4) Kh.Brainina and E.Neyman: *Electroanalytical Stripping Methods*, John Wiley & Sons, New York, (1993), 71.
- 5) T.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 1.
- 6) V. Meenakumari: *Analyst*, **120** (1995), 2849.
- 7) X.Ruan and H.Chang: *Talanta*, **35** (1988), 861.
- 8) T.Tanaka, M.Adachi, T.Ishiyama, M.Sato and A.Ono: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 255.
- 9) T.R.Copeland, R.A.Osteryoung and R.K.Skoogerboe: *Anal. Chem.*, **46** (1974), 2093.