

# ベリロンIIIを用いた吸着ストリッピングボルタンメトリーによる鉄鋼中微量ほう素の定量

田中 龍彦\*・二宗 久美\*<sup>2</sup>・奈部川 英則\*<sup>2</sup>・林 英男\*

Determination of Trace Boron in Iron and Steel by Adsorptive Stripping Voltammetry with Beryllon III

Tatsuhiko TANAKA, Kumi NISHU, Hidenori NABEKAWA and Hideo HAYASHI

**Synopsis :** Adsorptive stripping voltammetry is proposed for the determination of boron at the low  $\mu\text{g g}^{-1}$  level in iron and steel. Beryllon III was used as a complexing agent for boron(III). Optimum conditions for a complex formation of boron(III)–Beryllon III complex were as follows: 0.06 M nitrate–0.04 M sulfate supporting electrolyte at pH 4.5;  $1.0 \times 10^{-5}$  M Beryllon III; 24 h complexation time. The complex was accumulated on a hanging mercury drop electrode at  $-0.35$  V for 60 s under stirring, and subsequently was cathodically stripped to  $-0.8$  V at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  by using a differential pulse mode. The interference of iron(III) was eliminated by complexing it with metaphosphoric acid. The cathodic stripping resulted in only a single well-defined peak around  $-0.5$  V. The influence of foreign elements on the determination was evaluated. The calibration graph (peak height vs. boron(III) concentration) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III) was linear over the concentration range of  $1\text{--}25 \text{ ng mL}^{-1}$  (correlation coefficient  $>0.999$ ), with a relative standard deviation ( $n=4$ ) of 2.6% at  $10 \text{ ng mL}^{-1}$ . The minimum limit of determination was  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  of boron in iron and steel. The proposed method could be applied to the determination of trace boron in iron and steel with good precision and accuracy.

**Key words:** boron; boron(III)–Beryllon III complex; iron and steel; adsorptive stripping voltammetry; elemental analysis; steel analysis.

## 1. 緒言

ほう素は鋼の焼入性を高めるなどのために添加される元素であるが、その含有率は焼入性効果に大きく影響するため、ほう素の正確な定量が重要となる<sup>1,2)</sup>。

JIS化学分析法では、鉄および鋼中の微量ほう素の定量方法としてクルクミンやメチレンブルーを用いた高感度な吸光度法などが規格化されている<sup>3)</sup>。しかし、これら方法の多くは、あらかじめ鉄マトリックスやその他妨害成分を分離しておく必要があり、煩雑なほう酸メチル蒸留分離、有害な1,2-ジクロロエタンを用いる溶媒抽出などの前処理操作が行われている。

ストリッピングボルタンメトリー（以下SVという。）は、方法自体に選択的分離と濃縮過程を含んでいるので、煩雑な予備濃縮操作なしでも高い感度と精度が得られ、酸分解した試料溶液がそのまま使用できれば、簡便で迅速な鉄鋼材料分析となる<sup>4)</sup>。そこで本研究では、SVを用いたJIS化学分析法に代わる簡便なほう素の定量方法の開発を試みた。

ほう素(III)は電気化学的に不活性であり、そのままではSVに適用することができない。そこで、ほう素(III)の錯体を電極表面に濃縮する吸着SVが有効と考えられるが、その報告例は非常に少なく、鉄鋼中ほう素の定量に適用さ

れた報告は皆無である。ここでは、幾つかの金属イオンと安定な錯体をつくるベリロンIII [4-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)アゾ]-5-ヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸] (Fig. 1) とほう素(III)との錯体を形成させ、ほう素(III)–ベリロンIII錯体をつり下げ水銀滴電極（以下HMDEという。）上に吸着濃縮するほう素のSV定量法について検討した。

ほう素(III)–ベリロンIII錯体を利用した吸着ボルタンメトリーについてはJinらにより報告され、植物、土壌中のほう素が定量されている<sup>5,6)</sup>。Thunusは、この錯体をHMDE上に吸着濃縮後還元溶出する吸着SVを利用して血漿中のほう素を定量しているが<sup>7)</sup>、複数のTableが欠落するなど論文に不備が多く、またSV測定条件については詳細に検討されていない。

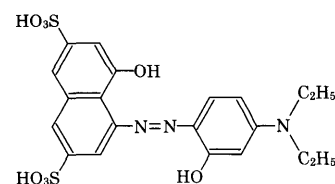


Fig. 1. Beryllon III.

平成17年3月16日受付 平成17年4月15日受理 (Received on Mar. 16, 2005; Accepted on Apr. 15, 2005)

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

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

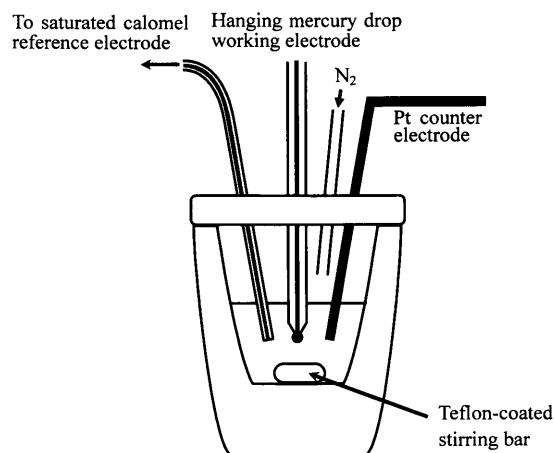


Fig. 2. Electrolytic cell.

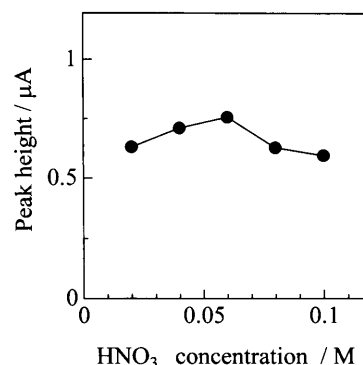


Fig. 3. Dependence of the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) on the nitric acid concentration. Accumulation at  $-0.35 \text{ V}$  for 60 s and stripping at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  to  $-0.8 \text{ V}$  in the  $0.04 \text{ M}$  sulfuric acid– $10 \mu\text{M}$  Beryllon III– $0.1 \text{ M}$  metaphosphoric acid–acetate buffer mixture (pH 4.5).

## 2. 実験方法

### 2.1 装置と試薬

SVにはエレクトロケミカルアナライザー (ALS製, 610A) を使用した。作用電極にはHMDE (BAS製, 表面積  $2 \text{ mm}^2$ ), 対極には白金線 ( $1 \text{ mm}\phi$ ), 参照電極には飽和カロメル電極 (以下SCEという。) を用いた。水銀滴は測定ごとに更新した。電解セルはアクリル樹脂製の円錐形容器 (上口内径  $43 \text{ mm}$ , 高さ  $58 \text{ mm}$ ) である。参照電極は, 飽和硝酸カリウム–4%寒天ゲル塩橋 (テフロン管) 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 (Fig. 2)。器具類には, 測容器を除き石英ガラス製あるいはプラスチック製のものを用いた。SV測定は室温下で行った。本文中の電位は, すべてSCEに対する値である。

ベリロンIIIは, 市販の分析用試薬 (ナトリウム塩) をそのまま用いた。ベリロンIII水溶液は室温で約1ヶ月間安定である<sup>8)</sup>。その他の試薬はすべて特級品であり, 精製せずに使用した。水はイオン交換後逆浸透して精製した。ほう素標準溶液は, 市販の原子吸光分析用標準液 (約  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  のほう素を含むほう酸溶液) 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 001-5) を硝酸–硫酸に溶解して調製した。

### 2.2 定量操作

精秤した鉄鋼試料約  $1 \text{ g}$  を石英ビーカーに取り, 混酸 ( $6 \text{ M}$  硝酸– $1 \text{ M}$  硫酸) を加えて穏やかに加熱分解後, 溶液を煮沸して溶存している窒素酸化物を除去する。放冷後,  $100 \text{ mL}$  全量フラスコに移し, 標線まで水で希釈する。この溶液  $5 \text{ mL}$  をポリメチルペンテン (PMP) 製ビーカーに取り, メタりん酸溶液およびベリロンIIIナトリウム塩溶液を加えた後, アンモニア水でpHを調整する。その後, 酢酸塩緩衝液を加え, 室温に一定時間静置して錯形成させる。錯形成後,  $50 \text{ mL}$  全量フラスコに移して水で定容にしたものを試料溶液とする。

試料溶液  $8 \text{ mL}$  を電解セルに取り, かく拌しながら窒素ガスを溶液中に5分間通気して除酸素する。測定中は溶液表面上に窒素ガスを送り続け, 電解セル内を窒素雰囲気を保つ。その後, 定電位で一定時間前濃縮して作用電極上にほう素(III)–ベリロンIII錯体を吸着濃縮する。前濃縮終了と同時にかく拌を止めて20秒間静置した後, 示差パルス法 (パルス高さ  $50 \text{ mV}$ , パルス幅  $50 \text{ ms}$ , パルス周期  $400 \text{ ms}$ ) により電位を負方向に一定速度で走査し, 吸着種のベリロンIIIのアゾ基に水素が付加する還元反応 (ヒドラゾ化合物の生成) によって再溶出 (脱着) するときの電流–電位曲線 (溶出曲線) を記録する。得られた電流–電位曲線のピーク高さ (電流) を測定し, 標準溶液で作成した検量線からほう素を定量する。

## 3. 結果と考察

### 3.1 鉄鋼試料の分解の検討

鉄鋼中ほう素のJIS化学分析法<sup>3)</sup>では, 鉄鋼試料を塩酸–硝酸で加温分解後, 硫酸白煙処理が行われるが, 本研究では作用電極に水銀を使用することから, 硝酸と硫酸からなる混酸を用いて鉄鋼試料を分解し試料溶液とした。まず, 硫酸濃度を  $0.04 \text{ M}$  に固定し, 硝酸濃度を変化させたときのピーク高さへの影響を調べたところ, 硝酸濃度が  $0.06 \text{ M}$  のときに最大のピーク高さが得られた (Fig. 3)。次に, 硝酸濃度を  $0.06 \text{ M}$  に固定して硫酸濃度によるピーク高さの変化を調べた結果, 最大のピーク高さは硫酸濃度が  $0.04 \text{ M}$  のときに得られた (Fig. 4)。したがって, 硝酸と硫酸の濃度にはそれぞれ  $0.06 \text{ M}$  と  $0.04 \text{ M}$  を選択した。

### 3.2 錯形成条件の検討

Thunusによれば, ほう素(III)とベリロンIIIの錯形成に適するpHは  $4.0\sim 4.5$  である<sup>7)</sup>。そこで, pHをこのpH前後に調整した試料溶液でのピーク高さを測定した (Fig. 5)。ほう素(III)のピーク高さはpHが  $4.5$  付近で最大となり, この

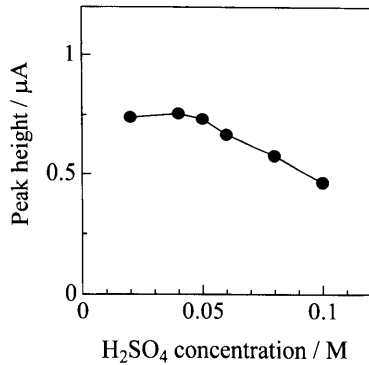


Fig. 4. Dependence of the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) on the sulfuric acid concentration.  $\text{HNO}_3$  concentration:  $0.06 \text{ M}$ . Other conditions as in Fig. 3.

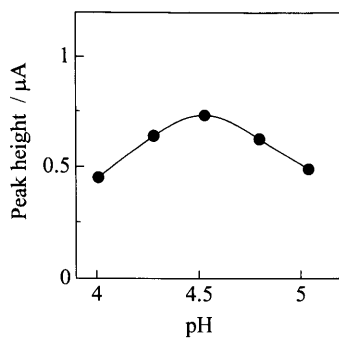


Fig. 5. pH dependence of the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III). Other conditions as in Fig. 3.

pHからずれるとピーク高さは徐々に減少した。これより、試料溶液に  $0.05 \text{ M}$  酢酸– $0.025 \text{ M}$  酢酸アンモニウム緩衝液を加え、測定中は溶液のpHを4.5に保った。

ほう素(III)とベリロン III は 1:1 のモル比で錯形成する(条件安定度定数:  $1.24 \times 10^4$ )<sup>6)</sup>。ほう素  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  ( $0.92 \text{ } \mu\text{M}$ ) の定量において、錯形成剤であるベリロン III 濃度が  $10 \text{ } \mu\text{M}$  のときにほう素のピーク高さは最大となった(Fig. 6)。 $10 \text{ } \mu\text{M}$  までは濃度を増加するとピーク高さも増加したが、 $10 \text{ } \mu\text{M}$  を超えると過剰量存在するベリロン III が影響を及ぼし、ピーク高さは減少した。ベリロン III  $10 \text{ } \mu\text{M}$  では、 $25 \text{ ng mL}^{-1}$  までのほう素の定量が可能であった。

ベリロン III を添加してから室温下で1時間かく拌した後の錯形成時間(冷暗所に静置)によるピーク高さの変化を Fig. 7 に示す。ほう素(III)とベリロン III の錯形成速度は非常に遅く、錯形成時間の増加とともにほう素(III)のピーク高さは大きくなり、24時間以上でほぼ一定値に達した。このことから24時間を錯形成時間とした。なお、錯形成反応は加熱により促進されるとあるが<sup>5)</sup>、加熱によって錯形成時間は短縮できなかった。

### 3.3 鉄(III)の影響

マトリックス鉄(III)をマスキングせずに溶液のpHを4.5にすると、鉄(III)が加水分解して沈殿を生じる。そこで、鉄(III)のマスキングなどについて検討した。pHが4.5では

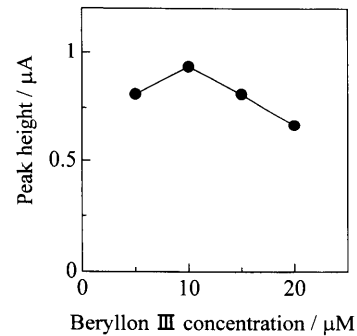


Fig. 6. Effect of the Beryllon III concentration on the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III). Other conditions as in Fig. 3.

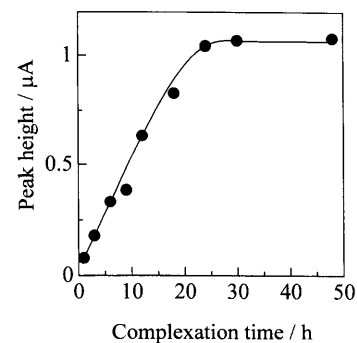


Fig. 7. Relationship between the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III) and the complexation time. Other conditions as in Fig. 3.

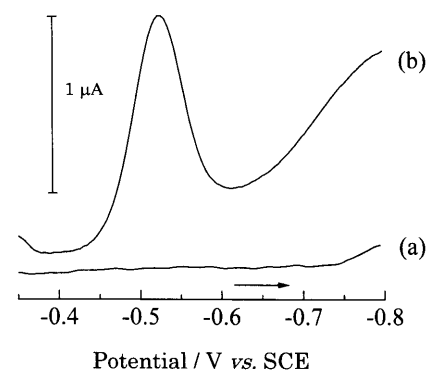


Fig. 8. Effect of iron(III) on stripping curves for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) by the addition of L(+)-ascorbic acid (a) and metaphosphoric acid (b). Other conditions as in Fig. 3.

鉄(II)は沈殿を生じないことから、L(+)-アスコルビン酸の添加により鉄(III)の二価への還元を試みたが、ほう素(III)–ベリロン III 錯体の溶出ピークを検出できなかった(Fig. 8, 曲線(a))。一方、マスキング剤として、鉄(III)ときわめて安定なキレート錯体を形成するエチレンジアミン四酢酸塩を加えたが、ほう素(III)–ベリロン III 錯体の溶出ピークは得られなかった。メタリン酸の添加を試みたところ、ほう素(III)–ベリロン III 錯体の還元溶出ピークが得られた(Fig. 8, 曲線(b))。

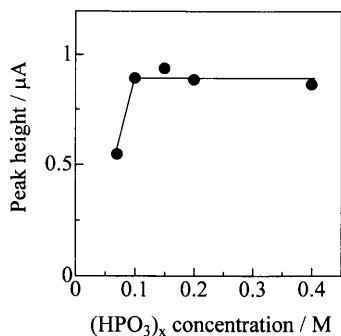


Fig. 9. Effect of the metaphosphoric acid concentration on the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III). Other conditions as in Fig. 3.

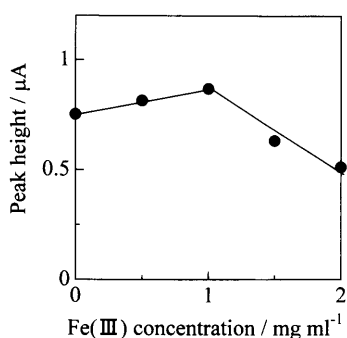


Fig. 10. Dependence of the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) on the iron(III) concentration. Other conditions as in Fig. 3.

$1 \text{ mg mL}^{-1}$  鉄(III)共存下、メタリン酸濃度によるピーク高さの変化を Fig. 9 に示す。0.1 M 以下のメタリン酸濃度では鉄(III)の十分なマスクング効果は得られなかったが、0.1 M 以上では満足なピーク高さが得られ、その値はほぼ一定となった。しかし、メタリン酸濃度が 0.2 M を超えるとピーク形状は悪くなり、ピーク高さの測定が不可能となるため、0.1 M を最適値とした。

メタリン酸濃度が 0.1 M のときの鉄(III)共存量とほう素のピーク高さとの関係を調べたところ、 $1 \text{ mg mL}^{-1}$  まで鉄(III)が共存してもピーク高さに変化はみられなかった (Fig. 10)。しかし、 $1 \text{ mg mL}^{-1}$  以上になるとピーク高さの減少がみられたので、鉄の最大許容共存量を  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  とした。

### 3.4 SVパラメーターの最適化

前濃縮電位による溶出ピーク高さの変化を Fig. 11 に示す。前濃縮電位が  $-0.35 \text{ V}$  のときに最大のピーク高さが得られ、ほう素(III)-ベリロン III 錯体の単一の溶出ピークは  $-0.5 \text{ V}$  付近に検出された (Fig. 8, 曲線 (b))。  $-0.35 \text{ V}$  より正側で前濃縮すると、  $-0.3 \text{ V}$  付近に検出されるベリロン III 単体に起因するピーク (他に、  $-0.1 \text{ V}$  と  $-1.1 \text{ V}$  付近にも出現) が影響を及ぼし、溶出ピーク高さは減少した。一方、  $-0.35 \text{ V}$  よりも負側で前濃縮すると、ほう素(III)-ベリロン III 錯体の吸着に十分な加電圧が得られず、ピーク高さは

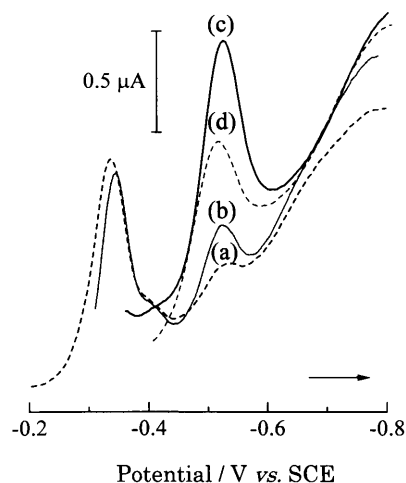


Fig. 11. Relationship between the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III) and the accumulation potential. Accumulation potential (V): (a)  $-0.2$ , (b)  $-0.3$ , (c)  $-0.35$ , (d)  $-0.4$ . Other conditions as in Fig. 3.

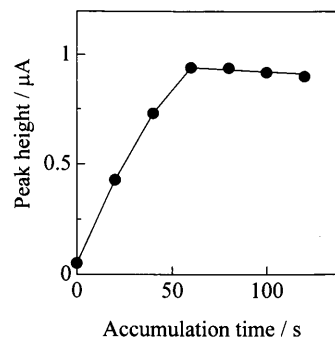


Fig. 12. Progress of accumulation for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III). Other conditions as in Fig. 3.

減少した。したがって、前濃縮電位には  $-0.35 \text{ V}$  を選定した。

吸着しているほう素(III)-ベリロン III 錯体の溶出ピーク高さは前濃縮時間の増加とともに増加し、約 60 秒後に一定となった (Fig. 12)。ここでは溶出ピーク高さが飽和に達する 60 秒間を前濃縮時間とした。試料溶液のかく拌速度も感度に大きな影響を及ぼすが、マグネチックスターラーのかく拌速度が  $300 \sim 600 \text{ rpm}$  においてほぼ一定のピーク高さが得られた。ここでは再現性のあるピーク高さが得られた  $400 \text{ rpm}$  を採用した。

電位走査速度による溶出ピーク高さの変化を Fig. 13 に示す。走査速度を速くするとピーク高さは増加するが、ピーク形状が悪くなった。ピークの高さおよび形状を考慮し、電位を示差パルス法により  $10 \text{ mV s}^{-1}$  の速度で  $-0.8 \text{ V}$  まで走査することにした。作用電極上に吸着濃縮した錯体は 1 回の電位走査で完全に溶出した。

### 3.5 検量線および共存元素の影響

$1 \text{ mg mL}^{-1}$  鉄(III)共存下での検量線 (ほう素(III)濃度対ピーク高さ) は、  $1 \sim 25 \text{ ng mL}^{-1}$  ( $0.093 \sim 2.3 \mu\text{M}$ ) の範囲で直

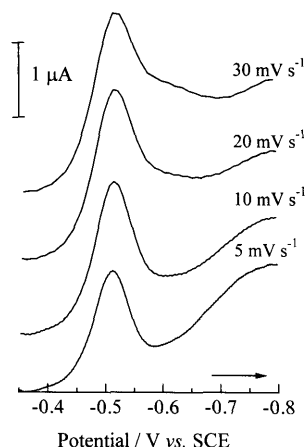


Fig. 13. Effect of the scan rate on the peak height for  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  boron(III) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III). Other conditions as in Fig. 3.

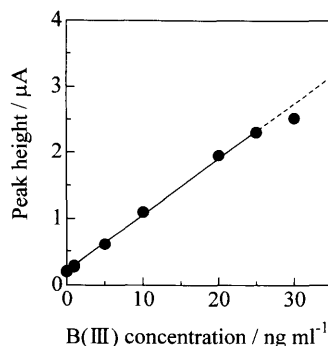


Fig. 14. Calibration graph (peak height vs. boron(III) concentration) in the presence of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  iron(III).

線 (相関係数 $>0.999$ ) となった (Fig.14)。直線は原点を通らなかったが、これは使用した高純度鉄 (JSS 001-5; ほう素含有率の表示なし。) および試薬類中に含まれるほう素が主な原因であると思われる。ほう素(III)  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  の相対標準偏差 ( $n=4$ ) は  $2.6\%$ 、感度は  $85 \text{ nA (ng mL}^{-1})^{-1}$  であった。60秒間の前濃縮時間で得られた空試験値 (約  $2.5 \text{ ng mL}^{-1}$ ) の  $3\sigma$  ( $n=20$ ) から求めた検出限界は  $0.2 \text{ ng mL}^{-1}$  ( $0.02 \mu\text{M}$ ) であった。なお、溶出曲線のピーク形状はあまり鋭いとはいえないが、ピーク面積を測定しても傾きがほぼ等しい良好な検量線が得られたので、本研究では操作の簡便性からピーク高さを用いた。

以上より、酸分解直接定量が可能な本法は、 $1 \mu\text{g g}^{-1}$  以上のほう素を含む鉄鋼試料の分析に適用可能である。この値は、煩雑な蒸留分離操作を必要とする JIS 規格のほう素メチル蒸留分離クルクミン吸光光度法<sup>3)</sup>の適用下限  $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$  には及ばなかった。

共存元素の影響は、 $1 \text{ mg mL}^{-1}$  鉄(III)とほう素  $10 \text{ ng mL}^{-1}$  を含む溶液中で調べた。その結果、Al(III), As(III), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Si(IV), Zn(II), Zr(IV),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  は 100 倍、Cu(II) は 50 倍、V(V) は 10 倍まで存在しても妨害しなかった。多量の Cu(II), V(V)

Table 1. Determination of boron in iron and steel.

Sample	B in sample ( $\mu\text{g/g}$ )				RSD <sup>a</sup> (%)	
JSS 002-4	1.42	1.36	1.35	1.52		
(1.4 ppm (m/m)) <sup>b</sup>					Av. 1.41	5.5
JSS 172-7	10.17	9.77	9.74	10.11		
(0.0010 % (m/m)) <sup>b</sup>					Av. 9.95	2.3
JSS 173-7	37.5	38.8	39.2	38.4		
(0.0041 % (m/m)) <sup>b</sup>					Av. 38.5	1.9

a. Relative standard deviation.

b. Certified values.

の共存は、ほう素のピーク高さを減少させた。

### 3.6 鉄鋼試料の分析

3種類の日本鉄鋼認証標準物質中のほう素を定量した結果を Table 1 に示す。微量元素定量専用鋼 JSS 173-7 の分析では、試料中のほう素含有率が検量線の直線範囲を超えているため、試料溶液調製時に希釈操作を行った。空試験値を補正して得られた定量値は認証値と非常に良く一致し、精度も良好であった。なお、本法では鉄鋼試料を混酸 (硝酸-硫酸) を用いて分解した後、肉眼で残留物が認められないことを確認したが、ほう素の一部は溶解せずに未分解残留物となって残っている可能性がある。そこで、鉄鋼試料中不溶性ほう素の完全分解が可能な塩酸-硝酸を用いて同様に分析したところ、いずれの鉄鋼標準物質に対しても Table 1 の定量値と一致した結果が得られた。したがって、鉄鋼供試材中のほう素は完全に溶解し、酸分解時にほう素の揮散はないと思われる。また、鉄鋼試料にほう素(III)標準溶液を添加してから酸分解調製した溶液で得られた回収率は  $98\%$  以上であった。鉄鋼試料溶液の吸着 SV 測定に要する時間は 10 分以内であった。

## 4. 結言

SV による鉄鋼中ほう素の高感度定量方法の開発を試みた。その結果、

(1) 作用電極につり下げ水銀滴電極を用いて、鉄鋼試料を混酸で分解したままの溶液中で簡便に  $\mu\text{g g}^{-1}$  レベルのほう素が定量できるベリロン III 錯体を利用する吸着ストリッピングボルタンメトリーを開発できた。

(2) マトリックス鉄(III)の妨害は、マスキング剤にメタりん酸を添加することで抑制できることを明らかにした。

(3) 鉄鋼試料の分析に応用したところ、満足の精度が得られた。

(4) 本法は現行法とは原理の全く異なる酸分解直接法

であり、煩雑な蒸留、有害試薬を用いた溶媒抽出などの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。

### 文 献

- 1) 鉄鋼化学分析全書7, 日本学術振興会編, 丸善, 東京, (1963), 33.
- 2) 門間改三: 鉄鋼材料学, 実教出版, 東京, (1963), 251.
- 3) JIS G 1227: 鉄及び鋼—ほう素定量方法, 日本規格協会, 東京, (1999).
- 4) T.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 1.
- 5) W.Jin, K.Jiao and H.Metzner: *Electroanalysis*, **5** (1993), 437.
- 6) W.Jin, K.Jiao and H.Metzner: *Electroanalysis*, **5** (1993), 445.
- 7) L.Thunus: *Anal. Chim. Acta*, **318** (1996), 303.
- 8) J.Zhao, D.Sun and W.Jin: *Anal. Chim. Acta*, **268** (1992), 293.