

報 文

グラシーカーボン電極を用いる示差パルスアノードック
ストリッピングボルタンメトリーによる鉄鋼中微量銅の定量田中 龍彦^{®*}, 足立 学^{*}, 石山 高^{*}, 佐藤 真樹^{**}, 小野 昭紘^{***}Determination of trace amounts of copper in iron and steel by differential pulse
anodic stripping voltammetry at a glassy carbon electrodeTatsuhiko TANAKA, Manabu ADACHI, Takashi ISHIYAMA^{*}, Maki SATO^{**} and Akihiro ONO^{***}^{*} Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601^{**} Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 20-1, Shintomi, Futaba-shi, Chiba 293-0011^{***} Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 3-35-1, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-0035

(Received 29 January 1998, Accepted 6 March 1998)

Differential pulse anodic stripping voltammetry with a rotating glassy carbon-disk electrode in an acidic solution without any separation of the matrix is described for the determination of copper at the $\mu\text{g g}^{-1}$ level in iron and steel. The interference of iron(III) was eliminated by reducing it with L(+)-ascorbic acid to iron(II). The calibration curves were linear over a concentration range of 1.6×10^{-8} to 3.2×10^{-5} M of copper with pre-electrolysis times of 1200 to 5 s and passed through the origin (correlation coefficients > 0.9992). The detection limit (3σ) was 0.78 ng ml^{-1} for a pre-electrolysis time of 1200 s. The possible interferences were evaluated. Compared with the present JIS methods, the developed method has been successfully applied to the determination of 0.5 to $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ of copper in iron and steel without any troublesome preconcentration steps using harmful chemicals. The relative standard deviations were approximately 0.9% at the $10 \mu\text{g g}^{-1}$ level. The time required for an analysis was within 50 min.

Keywords : copper in iron and steel; anodic stripping voltammetry; steel analysis; glassy carbon electrode.

1 緒 言

鉄スクラップを利用する製鋼法が資源, エネルギー,

^{*} 東京理科大学工学部工業化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3^{**} 新日本製鐵(株) 先端技術研究所: 293-0011 千葉県富津市新富 20-1^{***} 新日本製鐵(株) 先端技術研究所: 211-0035 神奈川県川崎市中原区井田 3-35-1

環境などの点からますます重要となっているが、鉄スクラップに含まれるトランプエレメントは製鋼過程や鋼材の品質に悪影響を与える。なかでも含有率が高く酸化除去しにくい銅の除去技術の開発が盛んに行われており、それに伴い正確な分析技術が必須となる。鉄鋼中銅の定量方法として利用されている JIS 法¹⁾²⁾は定量感度や精度が不足していたり、操作に熟練を必要とするなど問題がある。又、*N,N*-ジメチルホルムアミドや 1,2-ジクロロエ

タンのような有害試薬を用いた煩雑で時間を要する分離濃縮操作が必要であるため、高感度で迅速・簡便な代替分析技術が求められている。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銅の定量方法を確立することを目的とし、ストリップングボルタンメトリーの利用を試みた。

ストリップ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極めて高感度であり、試料を酸分解して溶液化した後、マトリックス元素の共存下で直接分析できれば汚染や損失が少なく、迅速・簡便であるなどの特長を有する。Gottesfeld らは、鉄鋼中の銅の定量にアノディックストリップングボルタンメトリー (ASV) を応用し、銅 (II) の還元波に近い還元波を有する鉄 (III) や、他成分の共存下で ASV を行うために錯形成を利用した支持電解質溶液変換法を採用した³⁾。支持電解質溶液変換法では、電気回路の切断による電着物質の再酸化、作用電極の移動による溶出セル中への試料溶液の混入などが起こり、操作はかなり厄介である。これらの問題点を克服するために、Koster らはマイクロフローセルを考案しているが、溶出過程ではやはり電解液を変える必要がある⁴⁾。最近、Hofbauerová らは示差パルス ASV による鋼中アンチモン、銅、鉛、スズの同時定量を報告している⁵⁾⁶⁾。鉄マトリックスは L(+)-アスコルビン酸で鉄 (II) へ還元し、電解液に塩酸-2-プロパノールを使用して目的元素間のピークの重なりを防いでいるが定量的に十分ではない。又、これらの研究のいずれもが作用電極に取り扱いが面倒でかつ規制物質である水銀を用いている。ここでは取り扱いが容易な固体電極を作用電極とし、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迅速・簡便な化学分析法を開発した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

ASV には米国 BAS 製エレクトロケミカルアナライザー (100B/W) と回転ディスク電極 (RDE-1) を用いた。記録計の感度は $8 \mu\text{A cm}^{-1}$ である。対極には白金線、参照電極には銀-塩化銀電極 (3 M NaCl) を使用し、飽和硝酸カリウム-4% 寒天ゲル塩橋で 3 M 塩化ナトリウム溶液の中間槽を通して硬質ガラス製電解セル (25 mm × 22 mmφ) に液絡した。

グラシーカーボンディスク作用電極 (BAS, No. 11-2066, 表面積約 7 mm^2) は、端面をラッピングフィルムシート (酸化アルミニウム粒径 5 及び $1 \mu\text{m}$) で研磨して鏡面仕上げした後、水洗して使用した。この電極は一度鏡面仕上げすれば十数回の連続測定が可能であっ

た。なお、研磨後 1 回目の測定値は棄却した。

試薬はすべて特級品を用いた。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。混酸は硝酸と硫酸からなり、それぞれの濃度は 6 M である。銅標準溶液は、市販の原子吸光分析用銅標準液 ($1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ (0.1 M HNO_3)) を使用の都度水で希釈調製して使用した。鉄 (III) 溶液は、高純度鉄 (日本鉄鋼協会鉄鋼認証標準物質 JSS 001-4, 銅含有率: $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$) を混酸に溶解して調製した。

2.2 定量操作

精ひょうした鉄鋼試料約 1 g を混酸 8 ml で加熱分解後、50 ml メスフラスコに移して水で定容にした。この溶液 10 ml をビーカーに分取し、1 M L(+)-アスコルビン酸 10 ml と水 60 ml を加えた後、2 M 水酸化ナトリウムで pH 2.5 に調整した。100 ml メスフラスコに移した後、pH 2.5 に調整した混酸で標線まで希釈して試料溶液とした。試料溶液 4 ml を電解セルに採り、グラシーカーボンディスク電極を回転 (2000 rpm) させながら $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ で所定時間前電解した。電解終了と同時に回転を止め、10 秒間静置後示差パルスモード (パルス高さ 100 mV, パルス幅 50 ms, パルス周期 200 ms) により電位を 50 mV s^{-1} の速度で $0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ まで走査し、溶出時の電流-電位曲線 (溶出曲線) のピーク高さから銅を定量した。

3 結果と考察

3.1 定量条件の最適化

作用電極には、一定の表面状態が得られやすく、酸性溶液中で正負の適用電位範囲が広いグラシーカーボンを使用した。グラシーカーボン電極の前処理についていろいろ検討した結果、2.1 に示したような簡便な方法でも優れた再現性が得られた。銅の溶出曲線の一例を Fig. 1 (a) に示す。前電解前に試料溶液の除酸素は不要であった。鉄 (III) が多量に共存すると良好なピークが得られず、ピーク高さは測定できなかったが {Fig. 1 (b)}, 共存する鉄が二価ならば全く妨害しなかった {Fig. 1 (c)}。そこで鉄の還元について検討したところ、還元剤には L(+)-アスコルビン酸が最適であった。試料溶液中の硝酸濃度は低く、鉄の還元への妨害は無視できた。

3.1.1 L(+)-アスコルビン酸濃度の影響 鉄共存の有無にかかわらず、 $0.1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近より 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見られたが、銅のピーク形状には全く影響がなかった。しかし、L(+)-アスコルビン酸濃度が 0.1 M 以上に

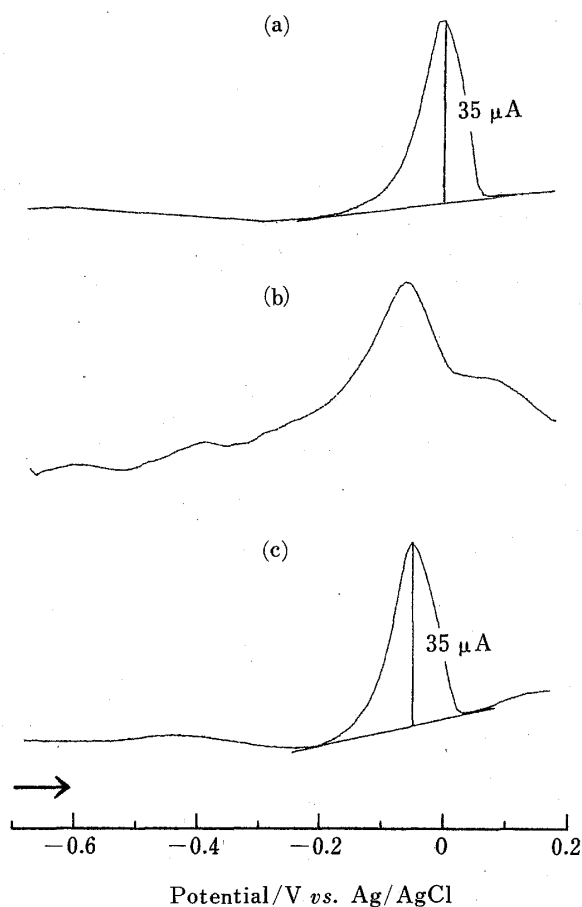


Fig. 1 Stripping voltammograms for 25 ng ml^{-1} copper in the presence of (a) $0 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ iron, (b) $2000 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ iron(III), and (c) $2000 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ iron(II)

Pre-electrolysis at $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ for 600 s

なると銅のピーク高さは減少した (Fig. 2). L(+)-アスコルビン酸中に含まれる銅 (本法により測定した結果は約 20 ng g^{-1}) も考慮して, L(+)-アスコルビン酸濃度は 0.1 M とした.

3.1.2 鉄(II) の許容共存量 L(+)-アスコルビン酸濃度が 0.1 M のときの鉄(II) 共存量と銅のピーク高さとの関係を調べたところ, $2000 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ まで鉄(II) が共存してもピーク高さに変化は見られなかった. しかしそれ以上になると, 鉄が完全に二価へ還元されているにもかかわらずピーク高さは減少した (Fig. 3). そこで, 鉄の最大許容量を $2000 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ とした.

3.1.3 pH の影響 試料溶液の pH が低いと, 水素イオンの還元反応のために電着効率は低下した. 一方, pH が高くなると, L(+)-アスコルビン酸の酸化反応による電流の立ち上がりが負電位のほうへシフトし,

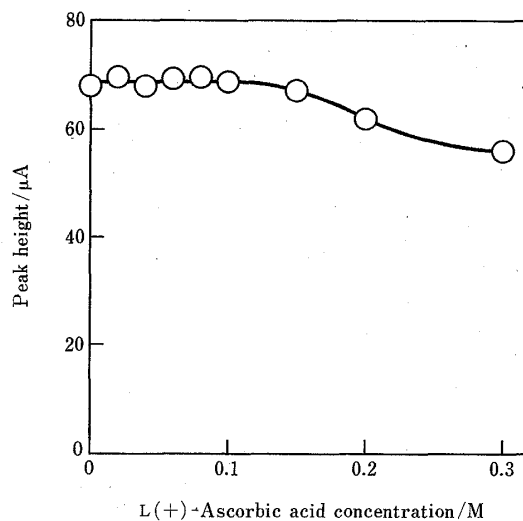


Fig. 2 Dependence of peak height of 50 ng ml^{-1} copper on the L(+)-ascorbic acid concentration in the absence of iron

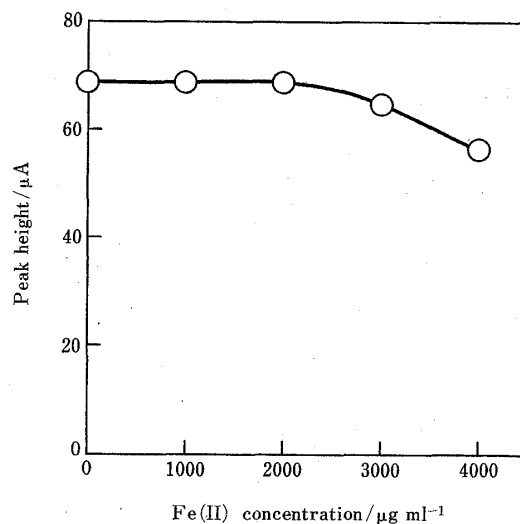


Fig. 3 Dependence of peak height of 50 ng ml^{-1} copper on the iron(II) concentration in the presence of 0.1 M L(+)-ascorbic acid

徐々に銅のピークと重なるためにバックグラウンド電流の傾斜が大きくなり, ピーク高さが減少した. ピーク高さは $\text{pH}=3$ で最大となったが, 検量線の直線範囲が狭いため最適 pH は 2.5 とした (Fig. 4).

3.1.4 前電解電位の影響 前電解電位には, 最大のピーク高さが得られた $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ を選択した (Fig. 5). この電位よりも正側では銅(II) の還元に必要な加電圧が印加されておらず, 反対に負側では水素イオンの還元反応が併発して電着効率が低下するためピ

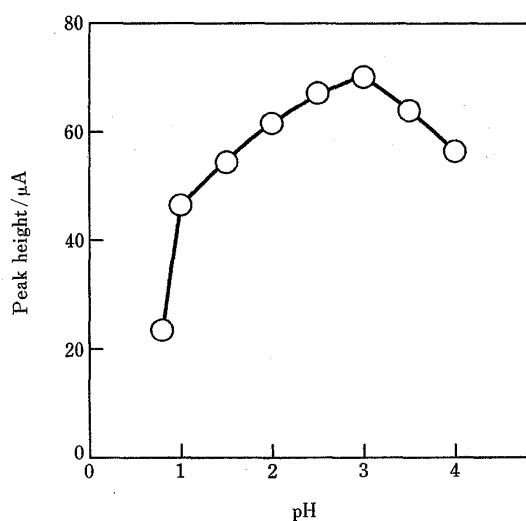


Fig. 4 Effect of pH on peak height of 50 ng ml^{-1} copper in the presence of $0.1 \text{ M L}(+)\text{-ascorbic acid}$ and $2000 \mu\text{g ml}^{-1}$ iron

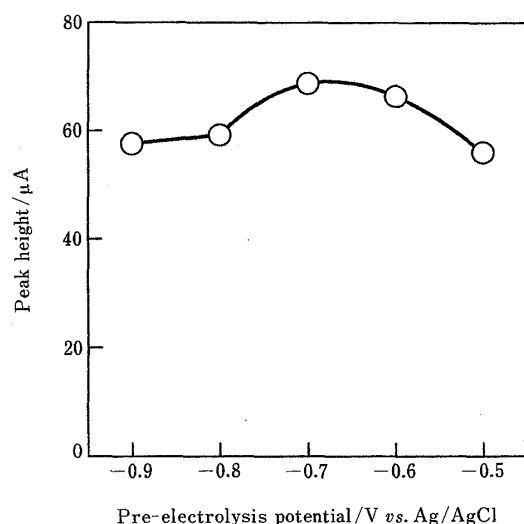


Fig. 5 Relationship between the pre-electrolysis potential and the peak height of 50 ng ml^{-1} copper

ーク高さが減少したものと思われる。

3.1.5 前電解時間の影響 銅の電着曲線を Fig. 6 に示す。得られた曲線から、前電解過程が $[1 - \exp(-kt)]$ (t : 前電解時間, k : 定数) に従って電着していることが分かる。前電解時間が 5 時間で全電着したと仮定すると、600 秒では約 11% の銅が電着したことになる。又、1 時間程度まではピーク高さが直線的に増加しているので、試料中の銅の含有率によって前電解時間を変化させることが可能である。

3.1.6 走査速度の影響 走査速度が 50 mV s^{-1} ま

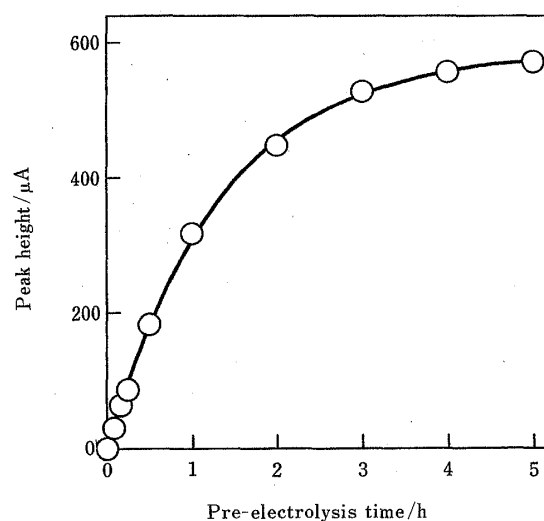


Fig. 6 Progress of electrodeposition of 50 ng ml^{-1} copper

で増加するとともに良好なピーク形状とピーク高さの増加が得られたが、 100 mV s^{-1} ではピーク形状は崩れ、バックグラウンド電流の傾きは大きくなるため不適当であった (Fig. 7)。ここでは最も感度の良い 50 mV s^{-1} を最適とした。なお、電着した銅は 1 回の走査で完全に溶出した。

3.2 検量線

得られた最適条件下で、鉄を含まない銅標準溶液に対して 600 秒間の前電解で作成した検量線 (ピーク高さ対濃度) は、銅 $10 \sim 100 \text{ ng ml}^{-1}$ の範囲で原点を通る直線となり、感度 (検量線の傾き) は約 $1.4 \mu\text{A} (\text{ngCu ml}^{-1})^{-1}$ 、 50 ng ml^{-1} での相対標準偏差 (RSD) は 2.6% ($n=4$) であった。この検量線は $2000 \mu\text{g ml}^{-1}$ の鉄を共存させて作成した検量線と一致していたため、実試料の定量には鉄を含まない銅標準溶液で作成した検量線が使用できる。前電解時間を変えることにより ($1200 \sim 5 \text{ s}$)、広い銅濃度範囲 ($1.6 \times 10^{-8} \sim 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) で原点を通る直線の検量線が得られ、鉄鋼中 $0.5 \sim 1000 \mu\text{g g}^{-1}$ の銅定量に適用可能である。

3.3 共存元素の影響

共存元素の影響は鉄 $2000 \mu\text{g ml}^{-1}$ を含む銅 50 ng ml^{-1} の濃度で調べた。Al(III), Co(II), Cr(VI), Ga(III), Ge(IV), In(III), Mn(II), Mo(VI), Nb(V), Ta(V), Ti(IV), V(V), W(VI), Zn(II), Zr(IV), PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} は 100 倍, Cd(II), Ni(II) は 10 倍, Au

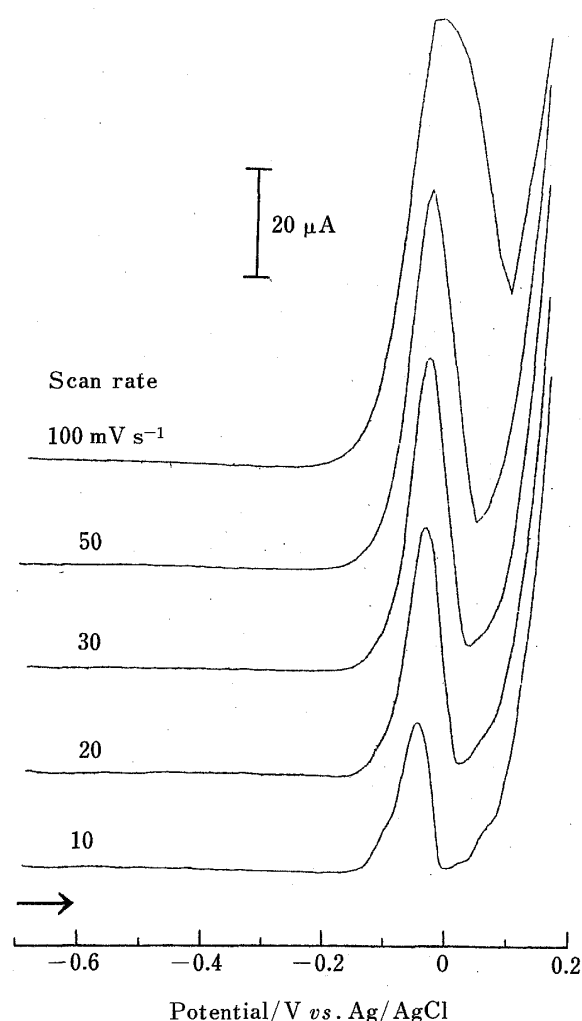


Fig. 7 Effect of the scan rate on the stripping voltammogram of 50 ng ml^{-1} copper
Pre-electrolysis at $-0.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ for 600 s

(III), Pb(II) は 3 倍, As(III), Bi(III), Sb(III), Sn(II, IV), Br^- , Cl^- , I^- は等量まで存在しても妨害しなかった。Ag(I) 25 ng ml^{-1} 以上の存在は銅のピークを大きくした。Se(IV) と Te(IV) は 0.25 ng ml^{-1} 存在しただけでも銅のピークは極端に小さくなったが、特殊鋼を除く一般の鉄鋼中に含まれるこれら元素の量は銅の量に比べて非常に少なく問題はない。

Table 1 Determination of copper in iron and steel

Sample ^{a)} (Certified value)	Pre-electrolysis time/s	Cu in sample ^{b)} $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD, %
JSS 001-4 ($0.5 \mu\text{g g}^{-1}$)	1200	0.55	12
JSS 001-1 ($0.0011 \text{ mass\%}$)	600	10.7	0.93
JSS 003-4 ($18 \mu\text{g g}^{-1}$)	600	17.8	0.89
JSS 057-2 ($0.014 \text{ mass\%}$)	60	141	0.94
JSS 501-5 ($0.100 \text{ mass\%}$)	5	989	0.58

a) The Iron and Steel Institute of Japan standard steel samples.

b) Average of five determinations.

3.4 鉄鋼試料の分析

5 種類の日本鉄鋼協会鉄鋼認証標準物質中の銅の定量結果を Table 1 に示す。得られた定量値は認証値と非常によく一致し、精度も良好であった。全操作の空試験値のピーク高さの 3σ から求めた検出限界は、1200 秒間の前電解で $0.78 \text{ ng Cu ml}^{-1}$ であった。なお、前電解時間が 600 秒間以内では空試験値は検出できなかった。分析所要時間は 30~50 分であった。鉄鋼試料を混酸で分解後、硫酸の白煙処理をして硝酸を除去した試料溶液でも同様の結果が得られた。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (課題番号 09650897) によってなされたことを付記し謝意を表する。

(1997 年 9 月, 日本鉄鋼協会第 134 回秋季講演大会において一部発表)

文 献

- 1) JIS G 1219, 鉄及び鋼—銅定量方法 (1997).
- 2) JIS G 1257, 鉄及び鋼—原子吸光分析方法 (1994).
- 3) S. Gottesfeld, M. Ariel: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **9**, 112 (1965).
- 4) G. Koster, M. Ariel: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **33**, 339 (1971).
- 5) H. Hofbauerová, S. Henkel, J. Labuda: *Labor-Praxis*, **18** (9), 52 (1994).
- 6) H. Hofbauerová, J. Labuda, M. Fišera, M. Vaničková: *Electroanalysis*, **7**, 788 (1995).

要 旨

鉄鋼試料を酸分解後、鉄マトリックスを分離せずに微量銅を直接定量できる迅速・簡便なアノードストリッピングボルタンメトリーを開発した。鉄(III)を二価へ還元するためにL(+)-アスコルビン酸を添加した硝酸-硫酸溶液から分取した4 mlの試料溶液(pH 2.5)を、 $-0.7\text{ V vs. Ag/AgCl}$ で前電解して銅を回転グラシーカーボンディスク電極上に析出させた後、 50 mV s^{-1} の速度で 0.2 V vs. Ag/AgCl まで電位を走査して示差パルス溶出曲線を記録し、ピーク高さから銅量を求めた。前電解時間を変えることにより(1200~5 s)、広い銅濃度範囲($1.6 \times 10^{-8} \sim 3.2 \times 10^{-5}\text{ M}$)で原点を通る直線の検量線が得られた(相関係数 >0.9992)。定量範囲は鉄鋼中 $0.5 \sim 1000\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ で、 $10\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ レベルの銅が0.9%程度の相対標準偏差で定量できた。分析所要時間は50分間以内であった。本法は現行の鉄鋼JIS分析方法に比べ、有害試薬を用いず、煩雑な前処理操作を必要とせずに微量から高濃度域までの銅定量を行うことができる利点がある。