

ミニ特集・5 材料分析の高精度化への挑戦

ストリッピングボルタンメトリーの金属材料分析への応用 Metal Analysis by Stripping Voltammetry

石山 高 東京理科大学 工学部 助手
Takashi Ishiyama

1 はじめに

ストリッピングボルタンメトリー (SV) は感度と精度の高い電気分析法であり、環境試料中の微量元素の定量方法として広く利用されている。しかし、この方法はマトリックス元素の影響を受けやすいため、金属材料へ応用するには溶媒抽出、イオン交換分離などの前処理操作を必要とする場合が多い。SVはマトリックス元素の妨害が抑制できれば、酸分解した試料溶液がそのまま分析できる簡易迅速で高精度な金属材料分析法となる。本稿ではSVの原理、特長などについて簡単に解説するとともに、筆者らが今まで試みたマトリックス元素の妨害抑制方法について紹介する。SVに関する成書¹⁾、解説²⁻⁴⁾、総説⁵⁾やレビュー⁶⁾が出版あるいは報告されている。更に詳細な内容を知りたい場合には、それらを参照されたい。

2 SVの原理と特長

SVは試料溶液中の目的元素を定電位あるいは無電解で一定時間、作用電極上に析出し (前濃縮過程)、静置させて (静置過程) 電解電流を安定させた後、電位を一定速度で走査して析出物を溶出する (溶出過程) 際に記録する電流電位曲線 (溶出曲線) のピーク高さ (電流値) あるいはピーク面積 (電気量) から目的元素を定量する分析方法である (図1)。この方法は定量操作に濃縮過程が含まれているため、高感度 (定量下限は $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{M}$)、高精度 (10^{-9}M で $\pm 5\%$ 程度)、簡易、迅速であり、目的元素の溶出電位が十分に離れていれば数元素の同時定量が可能となる。さらに、使用する分析装置は比較的安価でコンピュータと組み合わせて分析操作を自動化することも容易である。

SVは溶出過程で電位を正方向へ走査するアノードックSV (ASV) と負方向へ走査するカソードックSV (CSV) に大別される。金属イオンの場合には固体電極上に金属として

あるいは水銀電極上にアマルガムとして析出後、酸化溶出するASVが用いられ、ハロゲンや硫化物イオンなどの場合には水銀あるいは銀電極上に難溶性の塩 (塩化水銀 (I)、硫化銀) として析出後、還元溶出するCSVが用いられる。電気化学的に不活性な元素 (例えばりんやけい素) は、溶液中に適当な錯化剤を加えて錯体の形で作用電極上に吸着濃縮後、電位を正あるいは負方向へ走査して溶出する。錯体の吸着特性を利用するこの方法は吸着SV (AdSV) と呼ばれる。

3 装置

3.1 作用電極

白金、金、グラシーカーボンやつり下げ水銀滴電極 (HMDE) が一般に用いられている。また、特殊な機能を持

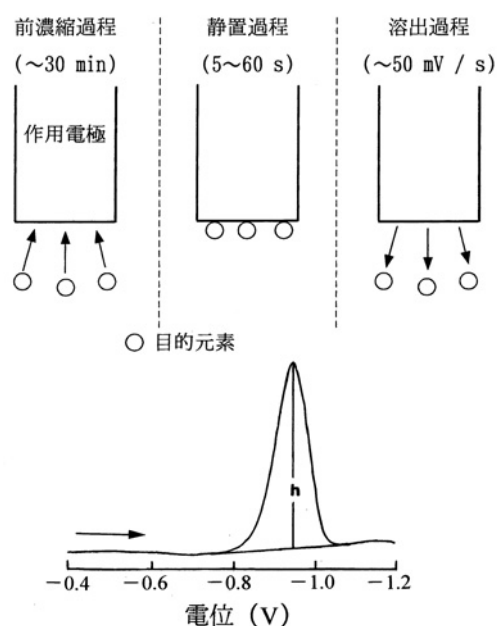


図1 ストリッピングボルタンメトリーの測定原理と典型的な溶出曲線

たせるため電極表面に化学処理を施した修飾電極も使用されている。それぞれの電極には使用可能な電位範囲（電位窓）が存在する（表1）。白金は酸素過電圧、水銀は水素過電圧が大きいため、それぞれ正、負電位領域に電位窓が拡大している。HMDEの電位窓は、負電位領域が主となっている。グラシーカーボン電極は酸素過電圧と水素過電圧が比較的高く、幅広い電位範囲で安定したバックグラウンド電流が得られる。電位窓と目的元素のポーラログラム半波電位から作用電極を選択する。複数の電極が適用可能な場合には目的元素の析出効率、バックグラウンド電流の安定性やピーク形状の優れているものを使用する。

3.2 電気化学セル

セルの材質にはガラス、石英、テフロンなどが用いられ、器具からの汚染や目的元素の吸着などを考慮して選択する。電気化学セルの大きさは様々であるが、通常、数mlレベルのものが用いられる。最近では、流れ分析への適用を目的とした電気化学セルが考案されている。

4 前濃縮と溶出

溶出曲線の残余電流を低減するため、SV測定の前に不活性ガスを数分間、電解液に通じて溶存酸素を除去する。前濃縮電位はポーラログラム半波電位を目安とし、目的元素が定量的に析出するように設定する。目的元素の析出量を増加するため、前濃縮過程では電解液をかくはんする。かくはん方法には、回転子を用いる磁気かくはんと作用電極を回転させる方法（回転電極）がある。後者は磁気かくはんよりも物質移動が速く、電解電流が安定しているため、白金、金、グラシーカーボンなどの固体電極でよく利用されている。回転電極では回転速度の平方根に比例した電解電流が得られるが、回転速度が速すぎると（ $>4,000\text{min}^{-1}$ ）目的元素の析出量にばらつきが生じ、再現性が低下する。

電位走査速度が増加するとピークは大きくなるが、速度が速すぎるとピークは幅広くなり、形状が劣化する。連続電位

表1 各種作用電極の電位窓

作用電極	電解液	電位窓 (V vs. SCE*)
Pt	0.1 M HNO ₃	-0.3 ~ 1.6
	0.1 M NaOH	-0.5 ~ 1.0
HMDE**	0.1 M HNO ₃	-1.2 ~ 0.3
	0.1 M NaOH	-2.0 ~ -0.1
GCE***	0.1 M HNO ₃	-1.0 ~ 1.6
	0.1 M NaOH	-1.4 ~ 1.2

*飽和カロメル電極 **つり下げ水銀滴電極
***グラシーカーボン電極

変化（DC）法と示差パルス（DP）法は代表的な電位走査方法である。容量性電流を除去してファラデー電流のみを記録するDP法はDC法に比べてSN比が高い。銀電極を用いる硫黄のDPCSVではDC法に比べてピーク高さやピーク面積が約2倍増加した⁷⁾。

5 マトリックス元素の妨害抑制法

5.1 マスキング剤の添加

マトリックス元素の妨害抑制法としては、試料溶液に適当な錯化剤を加えて電気化学的に不活性な錯イオンを生成する、いわゆるマスキング剤の添加が一般的である。しゅう酸塩、酒石酸塩、くえん酸塩、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（EDTA）は、広いpH領域で多くの金属マトリックスと錯イオンを生成する優れたマスキング剤である。この他にも酸性溶液中で鉄をマスキングするにはりん酸が有効である。マトリックス元素や実験条件（特に電解液のpH）などから最適なマスキング剤を選択する。鉄鋼およびステンレス鋼中の微量セレンのCSVでは溶液中に500 μg/mlの鉄（Ⅲ）が共存するとピーク高さは半分以下に低減するが、マスキング剤としてしゅう酸ナトリウム、臭化ナトリウムを加えることにより、それぞれ500、750 μg/mlまでの鉄（Ⅲ）が共存可能となった（図2）^{8,9)}。

5.2 CSVの適用

鉛、マンガンは白金あるいはグラシーカーボン作用電極上に酸化鉛（Ⅳ）、酸化マンガン（Ⅳ）として析出後、還元溶出するCSVが適用できる^{10,11)}。これらの金属酸化物は正電位で析出するため（式（1）、（2））、前濃縮過程において金属マトリックスが作用電極上に析出することはあり得ない。

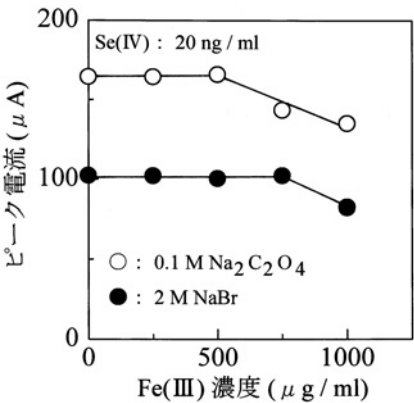
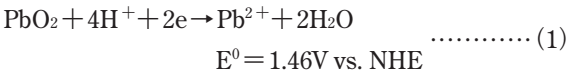
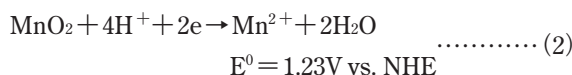


図2 回転銀電極を用いるセレン（Ⅳ）のカソーディックストリッピングボルタンメトリーにおける鉄（Ⅲ）の影響^{8,9)}



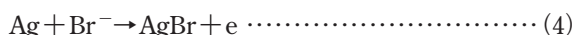
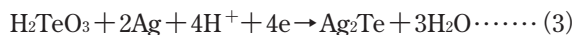
従って、マスキング剤を添加せずに、マトリックス元素共存下でそのまま定量できる。この手法は鉛、マンガンなど数元素にしか適用できないが、鉄鋼や銅など多くの金属材料に応用できる。

5.3 マトリックス元素の還元

アスコルビン酸やよう化物イオンのような還元剤を加えることにより、マトリックス元素の妨害が抑制できる場合があり、SVを鉄鋼材料へ応用する際に大きな力を発揮する。鉄マトリックスの主たる妨害要因は、前濃縮過程の際に鉄(Ⅲ)から鉄(Ⅱ)への還元反応の併発により目的元素が定量的に析出しなくなることである。従って、鉄鋼材料を酸分解した試料溶液に適当な還元剤を加えてあらかじめ鉄(Ⅱ)に還元しておけば妨害はなくなる。使用する還元剤は実験条件により様々であるが、なかでも酸性溶液中で鉄(Ⅲ)を定量的に鉄(Ⅱ)に還元できるアスコルビン酸が適している¹²⁾。よう化物イオンは、鉄(Ⅲ)だけでなく不純物元素として含まれているひ素やアンチモンを5価から電気化学的に活性な3価に還元するが、還元の際に生成するよう素が定量を妨害するので、アスコルビン酸を加えてよう素をよう化物イオンへ還元する必要がある^{13,14)}。

5.4 無電解濃縮法

実験条件によっては電位を印加せずに、無電解(開回路)で目的元素を選択的に作用電極上に析出できる。例えば、亜テル酸と臭化物イオンを含む酸性溶液中では以下の酸化還元反応(式(3)、(4))が起こり、銀作用電極上にテル化銀(Ag_2Te)と臭化銀(AgBr)が無電解析出する。



この現象は、亜テル酸や臭化物イオンと高い反応性を有する銀電極のみで観察され、亜テル酸の代わりに亜セレン酸、臭化物イオンの代わりに塩化物イオンあるいはよう化物イオンを用いても同様にセレン化銀(Ag_2Se)、塩化銀(AgCl)あるいはよう化銀(AgI)が析出する。この無電解濃縮法を鉛や合金鋼中の微量テルの定量で用いたところ、亜テル酸を電着濃縮する方法に比べてマトリックス元素の許容共存濃度は大きく増加した(表2)¹⁵⁾。

5.5 支持電解質溶液変換法

マトリックス元素が溶出過程で悪影響を及ぼす場合には、目的元素のみを捕捉・前濃縮し、溶出段階では電解液をマト

表2 回転銀電極を用いるテルル(Ⅳ)のカソードストリッピングボルタンメトリーにおけるマトリックス元素の影響¹⁵⁾

マトリックス元素	(Te(Ⅳ): 100 ng / ml)	
	許容共存濃度 (μg / ml)	
	電着濃縮	無電解濃縮
Fe	5	2000
Pb	0.1	4000

Cr(VI): 50 ng / ml

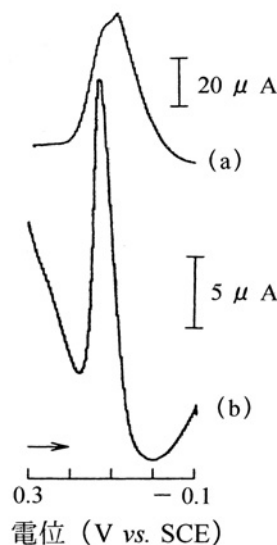


図3 クロムの溶出曲線¹⁶⁾
(a) 1,000 μg/mlの鉄(Ⅲ)を含む酸溶液中で溶出
(b) 鉄(Ⅲ)を含まない酸溶液中で溶出

リックス元素を含まない電解液に変換して分析する支持電解質溶液変換法を採用する。鉄鋼中微量クロムの定量では、溶出曲線に巨大な鉄(Ⅲ)の還元ピーク(鉄(Ⅲ)→鉄(Ⅱ))が生じる(図3(a))。筆者らは無電解濃縮法と支持電解質溶液変換法を組み合わせることにより、この妨害を抑制した。具体的には、酸分解した試料溶液にジフェニルカルバジドを加え、生成したクロム-ジフェニルカルバゾン錯体をグラファイト電極上に無電解濃縮後、電解質溶液を鉄(Ⅲ)が含まれていない酸溶液に交換することにより良好なクロムのピークを得た(図3(b))¹⁶⁾。クロムのAdSVでは定量に先立ち、クロムを6価に酸化する必要があったため、還元剤を添加して鉄の妨害を抑制する手法は適用できなかった。

6 おわりに

今まで筆者らが手がけてきたSVによる金属材料中の微量元素の定量結果を表3に示す。サブppmレベルの定量では得られるピーク高さが小さいため、若干のばらつきが認められたが、それ以外では相対標準偏差(RSD)2~6%と満足のい

表3 ストリッピングボルタンメトリーによる金属材料中微量元素の定量結果

試料	定量元素	方法	作用電極	前濃縮条件	溶出条件	定量下限 (ppm)	RSD* (%)	備考	文献
				電解液					
Cu	Pb	CSV	Pt	1.6 V <i>vs.</i> SCE**, 25 min	1.6→0.6 V <i>vs.</i> SCE, 50 mV/s	5	6(n=5)	PbO ₂ として析出	10
				1 M NaNO ₃ (pH 2.0)					
Fe	As	ASV	回転 Au膜	-0.5 V <i>vs.</i> SCE, 3 min	-0.5→0.2 V <i>vs.</i> SCE, 40 mV/s	10	2(n=5)	KI添加 (Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ))	13
				0.3 M HCl-0.1 M HNO ₃					
	Cr	AdSV	グラ フ ア イ ト	開回路, 5 min	0.3→-0.1 V <i>vs.</i> SCE, 50 mV/s	8	6(n=5)	無電解濃縮 支持電解質溶液変換	16
				0.3 M HNO ₃ -0.4 M H ₂ SO ₄ -0.5 M H ₃ PO ₄					
	Cu	ASV	回転 GCE***	-0.7 V <i>vs.</i> Ag/AgCl 5~1200 s	-0.7→0.2 V <i>vs.</i> Ag/AgCl	0.5	12(n=5)	アスコルビン酸添加 (Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ))	12
				0.1 M HNO ₃ -0.1 M H ₂ SO ₄ (pH 2.5)					
	Mn	CSV	Pt	1.45 V <i>vs.</i> SCE, 1~600 s	1.45→0.65 V <i>vs.</i> SCE, 200 mV/s	2.8	5(n=10)	MnO ₂ として析出	11
				0.23 M HNO ₃ -0.18 M H ₂ SO ₄					
	Sb	ASV	回転 Au膜	-0.5 V <i>vs.</i> SCE, 5 min	-0.5→0.1 V <i>vs.</i> SCE, 40 mV/s	22	4(n=10)	KI添加 (Fe(Ⅲ)→Fe(Ⅱ))	14
				0.1 M HNO ₃ -0.1 M H ₂ SO ₄					
	Se	CSV	回転 Ag	-0.5 V <i>vs.</i> SCE, 30 min	-0.5→-1.2 V <i>vs.</i> SCE, 50 mV/s	10	4(n=5)	マスキング剤添加 Na ₂ C ₂ O ₄ , NaBr	8, 9
				0.06 M HCl-0.07 M HNO ₃ (pH2.5) 2 M NaOH					
	Te	CSV	回転 Ag	開回路, 30 min	-0.45→-1.5 V <i>vs.</i> Ag/AgCl 50 mV/s	10	5(n=5)	無電解濃縮	15
				0.18 M HCl-0.21 M HNO ₃ -2 M NaBr 2 M NaOH					
Pb	Te	CSV	回転 Ag	開回路, 30 min	-0.45→-1.5 V <i>vs.</i> Ag/AgCl 50 mV/s	44	3(n=5)	無電解濃縮	15
				0.18 M HCl-0.21 M HNO ₃ -2 M NaBr 2 M NaOH					

*相対標準偏差 **飽和カロメル電極 ***グラシーカーボン電極

く結果が得られた。SVをはじめとして、一般に電気分析法はマトリックス元素の影響を受けやすいと思われるが、本稿で紹介したように操作を少し工夫するだけで簡単にその妨害を抑制することができる。分析熟練者の減少が確実視されている将来、SVは誰でも簡単に高感度で高精度な定量結果が得られる分析技術として活用できる。金属材料分析に電気化学的な手法を利用している、あるいは今後、利用しようと考えている方々に対して、本稿が少しでもお役に立つことができれば幸いである。

参考文献

1) J. Wang : Stripping Analysis, VCH Publishers, Deerfield Beach, (1985)
2) 三輪智夫, 水池 敦: ぶんせき, (1975), 356.
3) 三輪智夫: ぶんせき, (1989), 976.
4) 三輪智夫: まてりあ, 33 (1994), 374.
5) 澤本博道: 分析化学, 48 (1999), 137.
6) 田中龍彦: 鉄と銅, 86 (2000), 1.
7) T. Tanaka, T. Ishiyama and A. Mizuike : Anal. Sci.,

8 (1992), 281.
8) T. Ishiyama and T. Tanaka : J. Trace Microprobe Tech., 16 (1998), 23.
9) T. Ishiyama and T. Tanaka : Anal. Sci., 13 (1997), 153.
10) T. Ishiyama, K. Abe, T. Tanaka and A. Mizuike : Anal. Sci., 12 (1996), 263.
11) 石山 高, 田中龍彦: 鉄と銅, 82 (1996), 923.
12) 田中龍彦, 足立 学, 石山 高, 佐藤真樹, 小野昭絃: 分析化学, 47 (1998), 255.
13) 田中龍彦, 佐藤 亨, 石山 高: 鉄と銅, 85 (1999), 129.
14) T. Tanaka, T. Ishiyama and K. Okamoto : Anal. Sci., 16 (2000), 19.
15) 石山 高, 田中龍彦: 日本金属学会誌, 63 (1999), 515.
16) 田中龍彦, 合津周治, 石山 高, 佐藤真樹: 鉄と銅, 86 (2000), 166.

(2001年2月20日受付)