

## 研究ノート

## Cu-Bi 系溶液におけるビスマス非分離銅電解重量法の検討

山口梨斉\*1、稲垣孝芳\*1、濱口裕昭\*1

## Investigation of Non-Separation Bismuth Method for Electrogravimetric Determination of Copper in Cu-Bi Solution

Rise YAMAGUCHI\*1, Takayoshi INAGAKI\*1 and Hiroaki HAMAGUCHI\*1

Industrial Research Center \*1

ビスマス(Bi)を含む銅合金中の銅分析法として、JIS 法ではビスマス分離銅電解重量法が規定されている。この分析法は、電解時に銅とともに析出する Bi を前処理で分離・除去するため、操作が煩雑で分析時間が長いという課題があった。そこで本研究では、前処理で Bi を分離せず、電解後の付着 Bi 量を差し引くことで銅の値を求める分析法を検討し、JIS 法との比較を行った。Cu-Bi の溶液系において、銅の回収率および標準偏差を用いて分析精度を評価したところ、Bi 非分離法は JIS 法と同等以上の分析精度を有し、また前処理時間も短縮できることが分かった。

## 1. はじめに

銅合金鑄物は良好な耐食性と適度な強度を有することなどから、各種機械部品、給水栓などに長年に渡って使用されてきた<sup>1)</sup>。中でも、鉛を 5%程度含有する銅合金が鑄物用として広く使われてきた。しかし、水質基準の改正により鉛フリー合金への移行が迫られたため<sup>2)</sup>、鉛の代替として Bi を含む銅合金が開発された。

また、分析規格については、銅合金中の銅分析法として、銅電解重量法が規定されている。銅電解重量法は、試料を酸に溶解した後、溶液に白金電極を浸漬し、イオン化した銅を還元して重量を求める方法で、ICP 発光分析法などの機器分析に比べて分析精度が高いという特徴がある。しかし、Bi を含む銅合金では、電解時に Bi が析出し、銅分析値に誤差が生じるため、JIS H 1051:2013 ではビスマス分離銅電解重量法(以下 JIS 法とする)が規定された<sup>3)</sup>。JIS 法は電解時に銅と共に析出する Bi を前処理で分離・除去するため Bi の析出による誤差を解消することが可能であるが、操作が煩雑で時間を要するという課題がある。

そこで本研究では、前処理で Bi を分離せず、電解後の付着 Bi 量を差し引くことで銅の値を求める方法(ビスマス非分離銅電解重量法、以下 Bi 非分離法とする)を開発し、Bi 非分離法と JIS 法について、分析工程および分析精度を比較した。

## 2. 実験方法

## 2.1 Bi 非分離法と JIS 法の分析工程比較

Bi 非分離法の分析工程を図 1 に、JIS 法の分析工程を図 2 に示す。分析工程を比較するため、各分析法について、分析者、分析日を変えて 2 回ずつ分析を行った。分析試料は共存元素の影響を受けないよう、金属銅(ナカライテスク(株)、99.99%)を用いた。

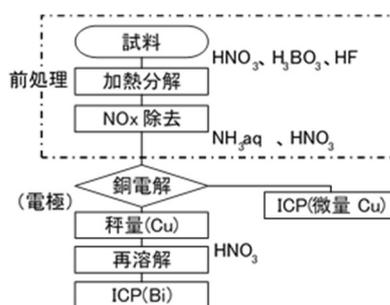


図 1 Bi 非分離法の分析工程

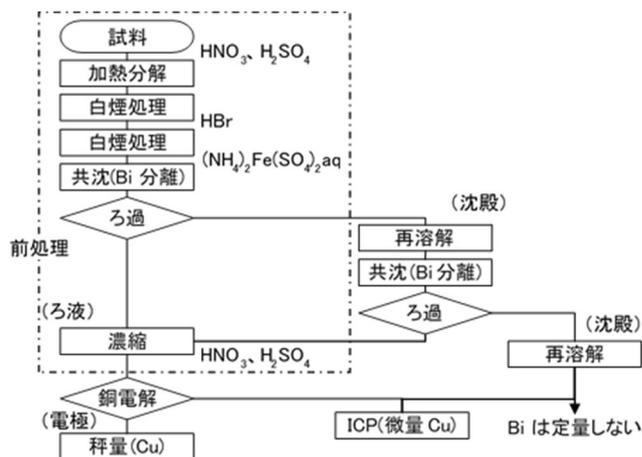


図 2 JIS 法の分析工程

\*1 産業技術センター 化学材料室

## 2.2 Bi 非分離法と JIS 法の分析精度比較

銅合金鋳物中の Bi は鉛の代替として添加される。しかし、Bi が 2.5%を超えると従来の鉛含有銅合金より強度が低下するため<sup>1)</sup>、材料規格 JIS H 5120:2016 では Bi は最大 3.5%と規定されている<sup>4)</sup>。

そのため、本研究では試料重量に対する Bi の添加量を 0~3.5%とし、Bi 非分離法と JIS 法の分析精度を比較した。分析試料は、金属銅を酸に溶解し、Bi 溶液を添加して Cu-Bi 系溶液を調製した。分析回数は各添加量について 2 回(標準偏差が大きい場合は 3 回以上)行った。また、評価方法については、銅のはかり取り量に対する銅の分析値を銅回収率とし、銅回収率の平均と標準偏差(分析間のばらつき)を比較した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 Bi 非分離法と JIS 法の分析工程比較

銅電解重量法において、銅電解の所要時間は 90 分、ICP 発光分析の所要時間は 2 時間程度であり、Bi 非分離法と JIS 法で差がほとんどない。そのため、分析時間の短縮には、前処理時間の短縮が最も重要である。Bi 非分離法と JIS 法の前処理時間を比較した結果、Bi 非分離法は平均 11 時間、JIS 法は平均 30 時間であり、Bi 非分離法は JIS 法と比較して前処理時間を半分以下に短縮できることが確認できた。

また、Bi 非分離法は、操作が煩雑な共沈・ろ過処理と、時間を要する白煙処理を行わないため、JIS 法よりも短時間で簡便に分析できることも確認できた。

### 3.2 Bi 非分離法と JIS 法の分析精度比較

ビスマス添加量 0~3.5%の条件における Bi 非分離法の銅回収率を図 3 に、JIS 法の銅回収率を図 4 に示す。

Bi 非分離法による銅回収率の平均値は 99.92~100.10%、標準偏差は 0.004~0.038%であった。一方、JIS 法による銅回収率の平均値は 99.81~100.28%、標準偏差は 0.050~0.405%であった。いずれの分析法も銅回収率は 100%とほぼ同等であったが、Bi 非分離法がやや良好な結果であった。また、標準偏差は、Bi 非分離法が JIS 法より小さく、精度良い分析ができることがわかった。この理由として、以下のようなことが考えられる。JIS 法は、銅電解の前処理工程が多く、試料溶液の損失が負の誤差となる。また、共沈操作で分離できず、試料溶液中に残る Bi が正の誤差となる。それに対して、Bi 非分離法は、銅電解の前処理が簡便で工程が少ないため、試料溶液の損失が少ない。また、銅電解後の析出物を再溶解し、Bi を ICP 発光分析により分析する方法は操作が容易なため、誤差が小さくなったものと考えられる。

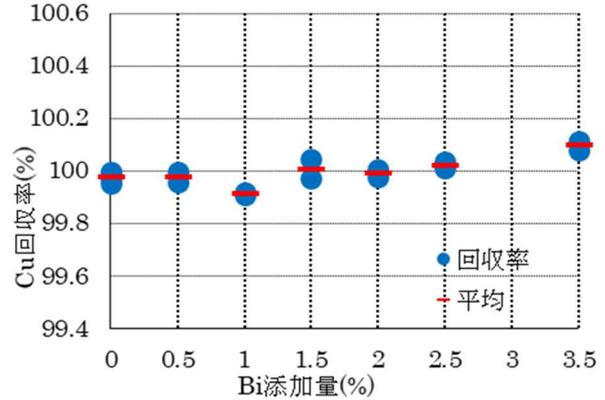


図 3 Bi 非分離法の銅回収率

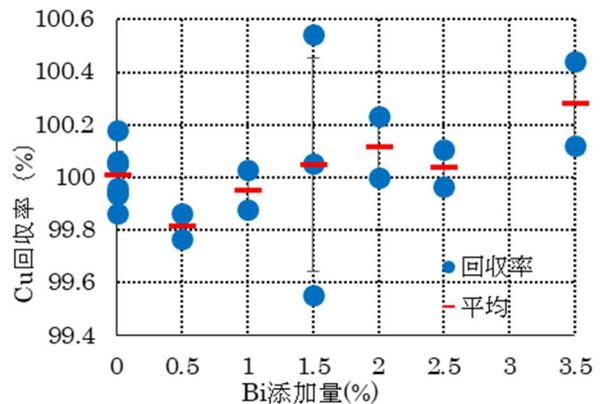


図 4 JIS 法の銅回収率

## 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) Bi 非分離法および JIS 法について分析工程、前処理時間を比較した結果、Bi 非分離法は工程数が少なく、JIS 法より短時間で分析できることが明らかになった。
- (2) Bi 非分離法および JIS 法について分析精度を比較した結果、Bi 非分離法の分析精度は JIS 法と同等以上であった。

今後、Bi 非分離法における銅合金中に含まれるわずや鉛などの影響を検討し、銅合金標準試料や水道メーターやバルブといった実製品を用いた検討を行う予定である。

## 文献

- 1) 梅田高照: 鋳造工学, **81**(12), 606(2009)
- 2) 岡根利光: 鋳造工学, **82**(12), 740(2010)
- 3) JIS H 1051:2013
- 4) JIS H 5120:2016