

研究論文

銅合金鑄物におけるビスマス非分離銅電解重量法の検討

山口 梨齊^{*1}

Investigation of Non-Separation Bismuth Method for Electrogravimetric Determination of Copper in Bismuth Bronze

Rise YAMAGUCHI^{*1}Industrial Research Center^{*1}

ビスマス(Bi)を含む銅合金中の銅定量法として、JIS 法では銅電解重量法が規定されている。この分析は、電解時に銅とともに析出する Bi 等を前処理で分離・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 等を分離せず、電解析出物から Bi 等の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。銅合金鑄物標準試料において、銅の認証値と分析値の差及びばらつきから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することが分かった。また、実製品においても、精度よく分析できる手法であることが確認できた。

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¹⁾。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、鉛の代替としてビスマスを含む銅合金が開発された²⁾。

また、分析規格については、銅合金中の銅定量法として、銅電解重量法が規定されている。

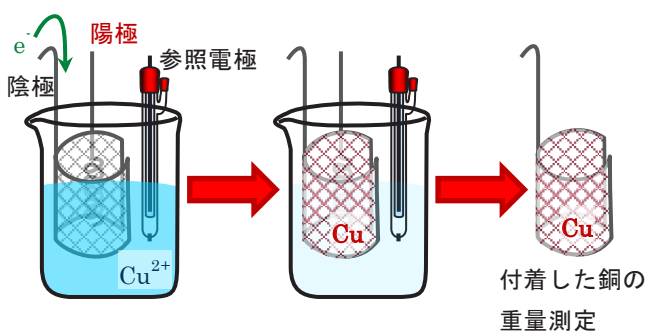


図1 銅電解重量法の概略図

銅電解重量法は、図1に示すように試料を酸に溶解した後、溶液に白金製の電極を浸漬して電流を通じ、イオン化した銅を還元して陰極に析出させその重量を求める方法で、銅含有量の高い銅合金では 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、ビスマスを含む銅合金では、電解時にビスマス

も析出し、銅分析値に誤差が生じるため、JIS H 1051:2013 ではビスマス等を前処理で分離・除去する銅電解重量法(以下 JIS 法とする)が規定された³⁾。JIS 法は電解時にビスマスの析出による誤差は生じないが、前処理操作が煩雑で時間を要するという課題がある。

前報⁴⁾では、前処理でビスマスを分離せず、電解析出物からビスマス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)を開発した。図2、図3に Bi 非分離法および JIS 法の分析フローを示す。分析試料に純度 99.99%以上の純銅および純ビスマスを酸溶解した溶液を用いて実験を行った結果、Bi 非分離法は分析工程が少なく前処理時間を半分に短縮でき、分析精度も同等以上という結果を得ることができた。そこで本研究では、より実製品に近い系として銅合金鑄物の標準試料を用い、銅定量分析への共存元素の影響や、分析精度について検討を行った。

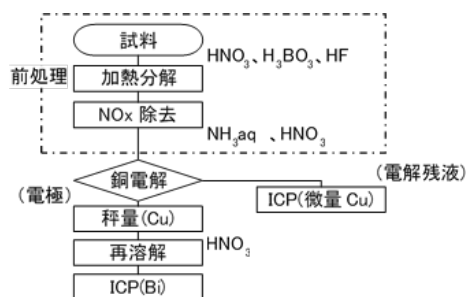


図2 Bi 非分離法の分析工程

*1 産業技術センター 化学材料室

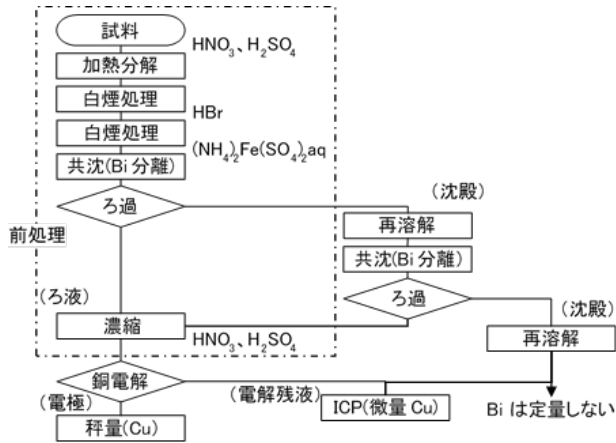


図3 JIS法の分析工程

2. 実験方法

2.1 共存元素の銅分析精度への影響の検討

銅電解重量法に關係する元素の反応式および標準電極電位を表1に示す。

表1 元素の反応式および標準電極電位

反応式	$E^0(\text{V vs SHE})$
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.739
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.317
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.115
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136

銅電解重量法は試料を酸で溶解し、銅の全量を銅イオン溶液にした後、イオン化した銅を電解により還元して重量を求める方法である。銅合金は銅、ビスマスの他、添加元素として、スズ、セレン、亜鉛等を含む。そのため、前処理で添加元素を分離・除去しない Bi 非分離法においては、銅以外の元素が陰極に付着し、銅分析値に影響を与える可能性がある。銅の還元反応は水溶液中で起こるため、標準電極電位が負、つまり水素よりもイオン化しやすい金属については、水の電気分解が優先して起こるため銅の分析に影響を与えない。そのため、表1に示した反応式の内、標準電極電位が正となる反応を有する元素について検討が必要となる。

ビスマスについては、前報で電極に付着したビスマスの量を差し引くことで精度よく分析できることを報告しているため、本報ではセレンおよびスズが Bi 非分離法の分析精度に与える影響について検討を行った。分析試料には、セレンおよびスズを含む銅合金として、表2に

示す CAC900 系銅合金鑄物分析用標準物質 CACS-CRM 902(日本鑄造協会頒布)を用いた。

2.1.1 セレンの銅分析精度への影響の検討

銅合金中の銅分析値に対するセレンの影響を検討するため、陰極再溶解後の溶液中のセレンを ICP 発光分析装置により定性分析を行った。

2.1.2 スズの銅分析精度への影響の検討

銅合金中の銅分析値に対するスズの影響を検討するため、電解後の陽極をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置により定性分析を行った。

2.2 銅合金鑄物標準試料による分析精度の検討

Bi 非分離法および JIS 法の分析精度を比較するため、CAC900 系銅合金鑄物分析用標準物質 CACS-CRM 901,902 を分析試料として、銅の定量を行った。分析は Bi 非分離法、JIS 法とも 2 回ずつ実施し、平均値および分析値間の差を評価した。

表2 CACS-CRM 901、902 の組成

	元素	Cu	Sn	Pb	Zn	Bi	Se
認証値 (%)	901	84.95	3.22	0.60	10.57	0.24	0.03
	902	84.50	1.17	0.20	8.70	4.42	0.16

2.3 Bi 非分離法による水道メーターの分析

実製品においても Bi 非分離法が適用できるかを確認するため、銅合金鑄物製水道メーター(JIS規格CAC902、県内企業より提供)を用いて、Bi 非分離法による銅の定量を行った。また、銅以外の主要元素(スズ、亜鉛、ビスマス)および含有率の規定がある鉛について、JIS H 1052.9⁵⁾により試料溶液を作成し、ICP 発光分析装置により、内標準元素としてイットリウムを用いた検量線法による定量分析を行い、分析値の合計を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 共存元素の銅分析精度への影響の検討

3.1.1 セレンの銅分析精度への影響の検討

セレンは銅合金中ではセレン化銅(CuSe 、Se は-2 価)として存在し、酸溶解後の溶液中では亜セレン酸(H_2SeO_3 、Se は 4 価)、およびセレン化水素(H_2Se 、Se は-2 価)の化学状態で存在する。このうち銅電解重量分析に影響するのは亜セレン酸の還元反応であり、表1の標準電極電位の値から、銅の還元より優先的に進行し、セレンが陰極に付着する。また、セレン化水素の酸化は、標準電極電位が負のため、反応は進行しない。図4に Bi 非分離法での陰極再溶解液の ICP 発光分析装置によるセレン定性分析結果を示す。

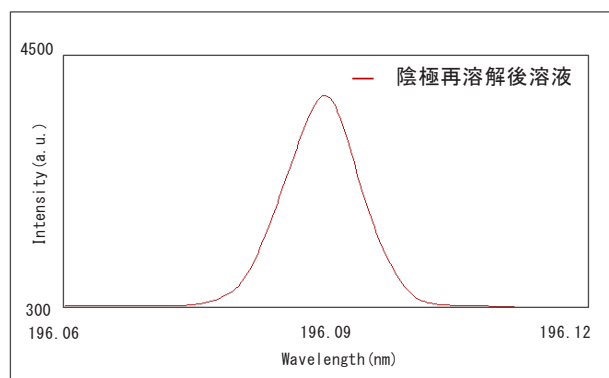


図4 ICP 発光分析装置によるセレン定性分析結果

分析の結果、陰極再溶解後の溶液からセレンが検出された。また、波長 196.090nm のピーク強度から計算したセレン量から、銅電解重量分析に 0.04% の正の誤差を与えることが分かった。銅およびセレンの元素の標準電極電位による考察および ICP 発光分析によるセレン定性結果から、亜セレン酸の還元は銅の分析値に正の誤差を与えるが、陰極に付着したセレンの量を差し引くことで正しい銅分析値が得られることが分かった。

3.1.2 スズの銅分析精度への影響の検討

スズの影響について検討を行った。スズは銅合金中では銅に固溶し、酸溶解後の溶液では 4 価と 2 価のイオンとして存在する。スズ 2 価の標準電極電位は負のため、電解時にスズの還元は起こらない。しかし、スズが 2 価から 4 価に酸化される反応により、スズよりイオン化傾向が低い貴な金属を還元する可能性がある。本研究でも Bi 非分離法による銅電解の際、陽極に黒色の析出物が発生し、銅の還元以外の反応が起こっていることを示唆する結果が得られた。そのため、電解後の陽極をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で測定した。図 5 に結果を示す。

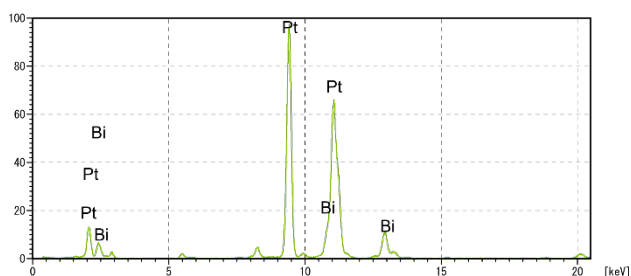


図5 電解後陽極の蛍光 X 線分析結果

電解後陽極の測定結果から、電極由来の白金の他、ビスマスの存在が確認された。この結果は陽極の黒色析出物がビスマスであることを示している。銅電解時に銅が陽極に析出した場合、分析値に負の誤差を与えるが、図 5 のとおり銅は検出されず、分析値に影響する量でないことが分かった。これらの結果から、スズが存在する系

では一部のビスマスが陽極に析出するが、銅は陽極に析出していないため、銅の分析値に影響は与えないことが確認できた。以降、「Bi 非分離法」では陰極際溶解液からビスマス及びセレンを定量し差し引くこととする(以下、Se・Bi 非分離法とする)。

3.2 銅合金鋳物標準試料による分析精度の検討

表 3 に Se・Bi 非分離法による銅定量分析結果、表 4 に JIS 法による銅定量分析結果を示す。

表3 Se・Bi 非分離法による銅定量分析結果

	CAC901	CAC902
平均値 (%)	84.78	84.52
認証値との差 (%)	-0.17	+0.02
分析値間の差 (%)	0.012	0.057
分析回数	N=2	N=2

表4 JIS 法による銅定量分析結果

	CAC901	CAC902
平均値 (%)	84.78	84.24
認証値との差 (%)	-0.17	-0.24
分析値間の差 (%)	0.030	0.083
分析回数	N=2	N=2

銅定量分析値と認証値との差は、CAC901 についてはいずれも -0.17%、CAC902 については Se・Bi 非分離法が +0.02%、JIS 法が -0.24% であり、差は同じもしくは Se・Bi 非分離法の方が小さいという結果になった。また、2 回分析間の差は、どちらの試料においても Se・Bi 非分離法の方が小さいという結果になった。これらの結果から、Se・Bi 非分離法は、銅合金鋳物分析用標準物質においても精度よく分析できることが分かった。

3.3 Se・Bi 非分離法による水道メーターの分析

表 5 に水道メーターの分析結果を示す。今回分析した実製品の水道メーターは、値付けされた標準物質とは異なり、銅の真の含有率は不明である。そこで、銅以外の既知の構成元素の分析も分析することにより銅含有率の範囲を推測することとした。各元素の材質規格との比較と全ての元素の分析値を合計した結果から分析方法の妥当性を検証した。セレンについては定量下限値(0.01%)未満であったため、今回の結果には含めていない。

表 5 水道メーターの分析結果

元素	分析結果(%)		分析方法	規格(%) ⁶⁾
	1 回目	2 回目		
Cu	86.38	86.36	Bi 非分離法	84.5~90.0
Sn	4.23	4.24	ICP 発光分 析法	4.0~6.0
Bi	1.58	1.59		1.0 超~2.5
Zn	7.17	7.20		4.0~8.0
Pb	0.13	0.13		~0.25
合計	99.49	99.52		

その結果、銅を含むすべての元素が材質規格の範囲に収まった。また、主要 4 成分+鉛の分析値の合計は 99.49%及び 99.52%とばらつきが小さく総量から大きく逸脱しない結果となり、実製品の水道メーターにおいても Se・Bi 非分離法は 2 分析間のばらつきが少ない分析方法であることが確認できた。

4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) Bi 非分離法の適用範囲を拡大するため、銅合金中に含まれる共存元素の影響について検討を行った結果、

陰極に析出するセレンの分析値を差し引くことで精度よい分析が可能となった。(Se・Bi 非分離法)

- (2) 銅合金鋳物の標準試料を用いて Se・Bi 非分離法および JIS 法の分析精度を検討した結果、Se・Bi 非分離法は、銅合金の標準試料においても精度よく分析できることが分かった。

- (3) 実製品の水道メーターを、主成分の銅は Se・Bi 非分離法、その他の元素は ICP 発光分析法により分析した結果、分析値は規格の範囲内に収まったうえ、分析値の合計は 99.49%及び 99.52%となり、実製品における Se・Bi 非分離法の適用の可能性を示すことができた。

付記

本研究は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の 2022 年度研究助成を受けて実施した。

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) 山口梨斉，稲垣孝芳，濱口裕昭：あいち産業科学技術総合センター研究報告, **11**, 68(2022)
- 5) JIS H 1052:2010
- 6) JIS H 5120:2016