

研究論文

微量黄銅試料の組成分析

清水彰子*1 横田文昭*1

Compositional Analysis of Milligram Amounts of Brass Samples

Akiko SHIMIZU and Fumiaki YOKOTA

ICP 発光分析法による微量黄銅試料中の主、副、微量成分の分析を試みた。主成分のCu及びZnについてScを内標準元素として用いた内標準法を検討し、シーケンシャル法との比較を行った。それぞれの分析値の精度を相対標準偏差(RSD,%)で、正確さを保証値からの相対誤差(Relative Variance: RV,%)で評価した。その結果、同一溶液を25回繰り返し測定したCu及びZnのScに対する発光強度比の繰り返し測定精度は0.16~0.39であり、シーケンシャル法の発光強度の繰り返し精度に比べて約3~8倍向上した。しかし、その分析値のRV(%)は、-0.39~-2.87%であり、シーケンシャル法と比較して差が認められなかった。この一番の原因は秤量誤差であると考え、この秤量誤差の影響を小さくするために、試料溶液中の全元素の濃度を合計してこれを100%とし、各成分の分析値を計算すると、とりわけ内標準法を用いた場合に分析値の精度(RSD値で0.2%以下)及び正確さ(RV値で-0.2~0.1)が著しく向上した。これらの結果から、数mgの試料量があれば、本法によりJISで定められた黄銅の材質同定が十分可能であることが明らかとなった。

1. はじめに

銅は製錬が比較的容易で、しかも色合いが美しく、耐食性がよく、また、いろいろの形に加工しやすく、鋳物もつくりやすいために古代から使われてきた。俗に“真鍮”と呼ばれるCu-Zn系合金である黄銅は、美しい色と光沢を持ち、青銅に次いで耐食性や耐磨耗性などの機械的性質がよく、鋳造、塑性加工のいずれも容易で、しかも多量の亜鉛を用いて合金化するため青銅より安価である。したがって黄銅鋳物は、青銅ほどの性質を要求しないバルブ、コックなどの給排水金物や一般用機械部品に、また色が美しいので美術工芸品などに多く使用され、銅合金の中でも重要な合金に位置づけられて、その使用量も多い。

工業的に広く使用されている黄銅はZn量が2~40%と広範囲にわたり、Zn量により伸び、引張り強さ、硬さ等の機械的性質が異なる。また、他の元素を少量添加することでその特性が改善されるなど、その組成により用途も変わってくる。したがって、黄銅を特徴づける上でその組成分析は重要な役割を担うことになる。

また、近年の工業製品は製品の小型化、軽量化が進み、これに伴いLSIに代表されるように機械部品等も

ますます微小化される傾向にある。しかし、それに反して実際にJIS法により組成分析を行う場合には、一般的には2~5g程度の試料量が必要となり、分析対象試料として十分な量が得られない場合が数多く生じている。

一方、ICP発光分析法は、発光源であるプラズマ中の自己吸収が少ないためにダイナミックレンジ(検量線の直線範囲)が広く、主成分から微量成分までかなり濃度範囲が異なる元素が共存していてもそれほど希釈や分離の手間なく定量でき、マトリックス共存下での多元素一斉分析が可能である。それ故、黄銅試料への適用例¹⁾もありJISでも採用されているが、微量試料への適用は見あたらない。

そこで、本研究では、10mg以下の試料を用いて、シーケンシャル法及び内標準法によるICP発光分析法を試み、その精度及び正確さの検討を行った。

2. 実験方法

2.1 装置

実験に用いたICP発光分析装置は、セイコーインスツルメンツ(株)製SPS1200A(2400本/mm)を、内標準用分光器には同社製の焦点距離50cm(1800本/mm)のものを用いた。

*1 材料部

2.2 試料及び試薬

分析試料として NBS 標準試料 (37E Sheet Brass) 及び BCS 標準試料 (No.385 LEADED BRASS) を用いた。

試料及び試薬調製に用いた純水は、イオン交換後蒸留して得た蒸留水を更に日本ミリポア製のミリQラボで精製したもの (比抵抗: 18 cm) を用いた。

試料分解及び標準溶液調製に用いた塩酸及び硝酸は和光純薬製精密分析用を用いた。

Cu の標準原液 (20mg/ml) は、NBS 標準試料 (393 Unalloyed Copper-Cu⁰ 99.99%以上) 2.00g を硝酸 (1+1)15ml を用いてサンドバス上で加熱溶解後、水で希釈して 100ml とした。Zn の標準原液 (10mg/ml) は、和光純薬製試薬特級の Zn (Zn 99.9%以上) を硝酸 5ml で同様に加熱溶解し、水で希釈して 100ml とした。その他の測定対象金属元素の標準原液 (1mg/1ml) は、和光純薬製原子吸光分析用金属標準液を用いた。

内標準元素として用いた Sc の標準原液 (1mg/1ml) は、関東化学製原子吸光分析用金属標準液を用いた。

2.3 試料の分解操作

試料 10mg、5mg、2mg をそれぞれ 0.01mg まで正確に秤り取り、50ml ビーカーに移し入れ時計皿で覆い、塩酸 4.3ml 及び硝酸 3.7ml を加え、サンドバス上で加熱溶解した。放冷後、内標準元素として Sc (0.1mg/ml, 1N-HNO₃)5ml を加え、水で 50ml とした。

2.4 測定波長及び測定条件

黄銅の JIS 規格及び標準試料の分析保証値を参考にして主成分に Cu 及び Zn の 2 元素、副及び微量成分に Pb、Sn、Fe、Ni の 4 元素を選定した。各元素の測定波長は、感度が良く、共存元素 (Sc も含む) によるスペクトル干渉がないこと及び 2.3 で得られた溶液を希釈することなく直接定量できること (直線領域) を条件として、文献^{2,3)}を参考にするとともに、ICP 発光分析法により各元素の金属単味溶液、各共存元素の単味溶液を用いてスペクトル干渉の有無を確認後選定した。ICP 発光分析法の測定条件を表 1 に、測定波長と検量線の濃度範囲を表 2 に示す。

表 1 測定条件

高周波電源周波数		27.12MHz		
高周波電源出力		1.3KW		
ガス流量 (ガス圧)	キャリアガス	0.20MPa	(Cu)	(内標準法)
		0.25MPa	(Zn)	
		0.24MPa		(シーケンシャル法)
	補助ガス	0.50L/min		
	冷却ガス	16 L/min		
測光位置	コイル上	10mm (主分光器)		
	コイル上	11mm (内標準用副分光器)		
スリット幅	入口	20 μm		
	出口	40 μm		
スリット高さ		4mm		
発光強度測定	積分時間	1sec		
	積分回数	25 回		

表 2 測定波長と検量線の濃度範囲

測定元素	測定波長 (nm)	検量線の濃度範囲 (μg ⁻¹)		
		試料量 5mg 及び 10mg		試料量 2mg
Cu	221.810	20	- 200	4 - 40
Zn	206.200	10	- 100	2 - 20
Pb	220.353	1	- 10	0.2 - 2
Sn	189.980	2.5	- 10	1 - 5
Fe	259.940	0.5	- 2	0.5 - 2
Ni	231.604	0.5	- 2	0.5 - 2
Sc (内標準元素)	255.237			

3. 実験結果及び考察

3.1 内標準元素の選択及び測定条件の検討

ICP 発光分析法では、試料溶液の噴霧効率の変動やプラズマのゆらぎによる発光強度の変動が測定精度に大きく影響を与える。そこで、これを改善するために内標準元素を添加し、測定元素と内標準元素の発光強度を同時に測定し、内標準元素に対する測定元素の発光強度比を測定する内標準法が用いられている。

内標準法を用いる効果は、発光強度が大きく S/N 比が大きい場合に大きく現れ、検出限界に近づいて発光強度が小さくなり、その S/N 比が小さくなればなるほど効果はほとんどなくなっていく⁴⁾。そこで、本研究においては、主成分の Cu 及び Zn については内標準法を適用し、シーケンシャル法との比較を行い、副及び微量成分についてはシーケンシャル法のみを定量を行うこととした。

また、内標準法については効果の高い内標準元素と測定元素の組み合わせについて様々な研究がなされている^{5),6),7)}が、未知の部分が多い。しかし、一般的には内標準元素の選定に際しては、発光強度が大きいこと、ダイナミックレンジが大きいこと、試料中に含まれていないこと、分光干渉のない発光線をもつこと及び測定元素と類似した分光特性を持つことなどが望ましいとされている⁸⁾。ここで類似した分光特性とは、測定元素と内標準元素は、同じ種類の発光線（原子線かイオン線）を持つこと、発光強度や S/B 比が似ていることなどを意味している。以上のことを考慮して、内標準元素として Sc を選定し、主成分である Cu 及び Zn の測定波長と同じイオン線である 255.237nm をその波長として採用した。

内標準法を用いる場合には、測定元素と内標準元素との発光強度の経時変動の関連性の度合いを示す相関係数が 0.5 以上ないと効果が期待できない⁹⁾。相関係数は、1 に近づくほど測定元素と内標準元素の発光強度のゆらぎが同じであり、内標準法によりこのゆらぎを取り除くことができることを示している⁹⁾。この相関係数は ICP の操作条件によっても異なり、特にキャリアーガス流量により大きく変動することが知られている⁷⁾。そこで、相関係数が 1 に近づくように詳細に検討し、表 1 の条件を得た。なお、表 1 の条件では Cu 及び Zn とともに相関係数は 0.95 以上の値が得られており、また、キャリアーガスを厳密に制御するため流量ではなくガス圧で調整した。

3.2 検量線と繰り返し測定精度

検量線は、主、副及び微量成分を含めた全 6 元素の混合標準溶液を試料溶液と同じ酸濃度となるように調

製し、空試験液を除き 3 点で作製した。内標準法及びシーケンシャル法において、同じ検量線用標準溶液を用いた。1 回 1 秒の積分を 25 回ずつ行った主成分の内標準法における発光強度比(Sc の発光強度に対する Cu 及び Zn の発光強度比)及びシーケンシャル法における発光強度の繰り返し測定精度を表 3 に示す。表から分かるように、内標準法を用いた Cu 及び Zn の繰り返し測定精度は、シーケンシャル法に比べて約 3~8 倍向上した。また一次式で示した検量線の相関係数は、主成分は両法とも 0.9999 以上、微量成分(シーケンシャル法)は、0.999 以上であり、良好な直線関係があった。

3.3 標準試料の分析

本法を 2 種類の黄銅標準試料に適用した。その結果を表 4 に示す。

分析結果の精度は、相対標準偏差(RSD,%)で、正確さは保証値からの相対誤差(Relative Variance, RV,%)で評価した。ここで、

$$RV(\%) = \frac{\text{測定値} - \text{保証値}}{\text{保証値}} \times 100$$

である。

試料量 10mg の場合、内標準法で得た分析値の RSD 値はシーケンシャル法に比べ 1/5~1/3 となり分析精度が向上していることがわかる。しかし、試料量が 5mg、2mg と少なくなるにつれ、その差がほとんど見られなくなった。

内標準法を用いた場合、3.2 の繰り返し測定精度及び 10mg の場合の分析値の RSD 値がシーケンシャル法に比べて優れているにも関わらず、分析値の RV 値にはそれほど差が見られなかった。また、この RV 値は全ての場合においてマイナスの値をとり、しかもそれぞれの試料量において Cu 及び Zn の RV 値がよく似た値となっている。これは、明らかに系統誤差であると考えられ、その原因としては微量試料であるため、天秤の器差による秤量誤差が挙げられる。また、Cu 及び Zn の分析値の RSD 値もそれぞれの試料量においてよく似た値となっている。これも秤量時におけるばらつきが影響を及ぼしている可能性がある。そこで、この秤量時の誤差の影響をできるだけ小さくするために、試料溶液中で得られた主、副及び微量成分全ての濃度を合計したものを 100%とし、各成分の分析値を計算する補正計算を行った。この補正計算の結果を表 5 に示す。表 5 からわかるように、内標準法を用いた場合、主成分の分析値の精度(RSD 値で 0.2%以下)及び正確さ(RV 値で -0.2~0.1%)が著しく向上した。

表3 内標準法とシーケンシャル法の繰り返し測定精度

元素 濃度(μg ⁻¹)	Cu			Zn		
	20	100	200	10	50	100
内標準法 ^{a)}	0.18	0.25	0.16	0.39	0.26	0.19
シーケンシャル法 ^{b)}	0.52	0.69	0.60	1.19	1.40	1.48

a)Scの発光強度とCu又はZnの発光強度比の相対標準偏差(%),n=25.

b)Cu又はZnの発光強度の相対標準偏差(%),n=25.

表4 黄銅標準試料の分析結果

BCS No.385											
元素	保証値(%)	10mg ^{a)}			5mg			2mg			
		測定値(%)	RSD(%)	RV(%) ^{b)}	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	
内標準法	Cu	58.70	58.28 ^{c)}	0.15	-0.72	57.42	0.42	-2.18	57.48	0.99	-2.08
	Zn	38.50	38.35	0.17	-0.39	37.54	0.47	-2.49	37.76	0.82	-1.92
シーケンシャル法	Cu	58.70	59.52	0.42	1.40	57.66	0.62	-1.77	58.76	0.90	0.10
	Zn	38.50	39.46	0.46	2.49	37.44	0.75	-2.75	38.83	0.50	0.86
	Pb	2.24	2.30	1.42	2.68	2.18	2.80	-2.68	2.20	3.65	-1.79
	Sn	0.27	0.27	1.81	0.00	0.29	3.68	7.41	0.25	7.31	-7.41
	Fe	0.15	0.15	0.66	0.00	0.17	10.0	13.3	0.15	3.66	0.00
	Ni	0.13	0.13	1.14	0.00	0.13	2.00	0.00	0.12	4.88	-7.69
NBS 37E											
元素	保証値(%)	10mg			5mg			2mg			
		測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	
内標準法	Cu	69.61	68.55	0.24	-1.52	68.15	0.90	-2.10	67.63	0.68	-2.84
	Zn	27.85	27.46	0.28	-1.40	27.29	0.95	-2.01	27.05	0.69	-2.87
シーケンシャル法	Cu	69.61	69.32	0.98	-0.42	69.40	0.80	-0.30	67.92	0.54	-2.43
	Zn	27.85	27.93	1.30	0.29	27.68	0.73	-0.61	27.74	1.00	-0.39
	Pb	1.00	0.99	0.94	-1.00	0.97	1.34	-3.00	0.91	2.56	-9.00
	Sn	1.00	0.99	1.04	-1.00	1.01	1.22	1.00	0.98	2.26	-2.00
	Fe	0.004	0.002	54.4	-50.0	0.005	36.9	25.0	0.000	3000	-100
	Ni	0.53	0.53	1.00	0.00	0.53	0.57	0.00	0.50	0.92	-5.66

a) 試料秤取り量 b) Relative variance (%) = [(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100 c) 5回の測定の平均値

表5 黄銅標準試料の100%補正後の分析結果

BCS No.385											
元素	保証値(%)	10mg ^{a)}			5mg			2mg			
		測定値(%)	RSD(%)	RV(%) ^{b)}	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	
内標準法	Cu	58.70	58.58 ^{c)}	0.07	-0.20	58.75	0.05	0.09	58.67	0.18	-0.05
	Zn	38.50	38.54	0.06	0.10	38.42	0.09	-0.21	38.54	0.14	0.10
シーケンシャル法	Cu	58.70	58.45	0.20	-0.43	58.92	0.30	0.37	58.57	0.39	-0.22
	Zn	38.50	38.75	0.32	0.65	38.26	0.41	-0.62	38.70	0.34	0.52
	Pb	2.24	2.26	1.09	0.89	2.23	2.96	-0.45	2.20	3.99	-1.79
	Sn	0.27	0.27	1.54	0.00	0.29	3.63	7.41	0.25	7.68	-7.41
	Fe	0.15	0.15	0.54	0.00	0.17	10.3	13.3	0.15	3.79	0.00
	Ni	0.13	0.13	0.79	0.00	0.13	1.73	0.00	0.12	5.17	-7.69
NBS 37E											
元素	保証値(%)	10mg			5mg			2mg			
		測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	測定値(%)	RSD(%)	RV(%)	
内標準法	Cu	69.61	69.59	0.03	-0.03	69.56	0.09	-0.07	69.68	0.08	0.10
	Zn	27.85	27.87	0.14	0.07	27.86	0.16	0.04	27.87	0.11	0.07
シーケンシャル法	Cu	69.61	69.49	0.19	-0.17	69.67	0.14	0.09	69.28	0.28	-0.47
	Zn	27.85	28.00	0.47	0.54	27.79	0.31	-0.22	28.29	0.65	1.58
	Pb	1.00	0.99	0.81	-1.00	0.98	0.95	-2.00	0.92	2.39	-8.00
	Sn	1.00	0.99	0.32	-1.00	1.02	0.61	2.00	1.00	1.74	0.00
	Fe	0.004	0.002	53.9	-50.0	0.005	37.2	25.0	0.000	---	-100
	Ni	0.53	0.53	0.22	0.00	0.53	0.33	0.00	0.51	0.77	-3.77

a) 試料秤取り量 b) Relative variance (%) = [(測定値 - 保証値) / 保証値] × 100 c) 5回の測定の平均値

4. 結び

当センターでは、依頼業務として金属材料の組成分析を行っているが、分析対象試料として微量しか得られない場合が多々ある。本研究において、数 mg ~ 10mg の黄銅試料を用い、ICP 発光分析法により組成分析することを検討した。その結果、数 mg の試料量があれば、内標準元素として Sc を用い、ICP 発光分析法により各成分を定量し、得られた値を 100% に換算する補正を行えば、精度及び正確さに優れた分析値が得られ、JIS で定められた材質の同定は十分可能と考えられる。

参考文献

- 1) 安藤順一、内田弘：神奈川県工業試験所研究報告，56，53 (1985)。
- 2) P.W.J.M. Boumans: Line Coincidence Table for

- Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, (1979), Pergamon Press, Oxford.
- 3) F.M. Phelps : MIT Wavelength Tables, (1982), the MIT Press, Cambridge.
 - 4) R. J. Brown and W. R. Biggs: Anal. Chem., 56, 646 (1984).
 - 5) W. B. Barnett, V. A. Faasel and R. N. Kniseley: Spectrochim. Acta., 25B, 139 (1970).
 - 6) 遠藤芳秀, 坂尾則隆: 分析化学, 30, 433 (1981).
 - 7) S. A. Myers and D. H. Tracy: Spectrochim. Acta., 38B(9), 1227 (1983).
 - 8) 原口紘一: ICP 発光分析の基礎と応用, p169 (1986), 講談社.
 - 9) R. M. Belchamber and G. Horlick: Spectrochim. Acta., 27B, 1037(1982).