

金属材料の迅速・簡易なオンサイト材種判定技術の開発 (2)

城谷瑠美子* 地形祐司* 廣木章博***

Development of Speedy and Simple On-site Identification Techniques of Metallic Materials(2)

SHIROTANI Rumiko*, JIGATA Yuji*, HIROKI Akihiro***

抄録

金属材料をオンサイトで迅速かつ簡便に材種判定ができる技術について研究を行った。発色溶液における発色試薬及び還元剤の濃度を検討し、この溶液を含有したシート状のゲルを作製してこれを銅合金に貼付したところ、合金中の鉄の含有量による発色の差が確認された。さらに、pH、貼付時間及び架橋度による発色への影響をそれぞれ検討し、適した条件を決定した。

キーワード：発色シート，PVA，電子線照射

1 はじめに

金属資源の価格が高騰している中、スクラップを再利用することが重要となっている。その際、材種をオンサイトで判定できれば、リサイクル率及びリサイクル製品の品質向上が見込まれる。従来、この測定手法としてポータブル蛍光X線分析装置があるが、高価であり、導入が難しい場合が多い。

一方、溶液中の金属イオンのオンサイト分析として、簡易水質検査用試験紙やバックテスト等、簡便な方法が開発・実用化されている。これらは、吸光度法を簡易化したもので、呈色反応を利用し金属イオンの半定量が可能であり、さらに、機器を使用せず簡便であるため、化学的操作に習熟していない人でも容易に取り扱うことができる¹⁾。しかし、この方法は、当該金属を塩酸や硝酸等で溶液化する必要があり、時間、手間及び劇物によ

る危険性を考慮すると、合金への応用は実用的とは言い難い。

そこで本研究では、銅合金中の鉄の有無を判定できる発色シートの開発を行った。これは高分子をマトリックス（基材）とし、その中に発色試薬を含む酸溶液が保持されたゲルである。当該金属に貼付すると、酸によりシート中に金属成分が溶出され、発色試薬と反応し発色する。溶液化等の前処理が不要であり、安価で迅速かつ簡便に鉄の有無を判定でき、さらに発色の程度から半定量も可能となる。昨年度は、マトリックスの選定及び作製したシートによる鉄の定性を行った²⁾。本年度は反応に必要な発色試薬及び還元剤の濃度を決定し、合金中の鉄の半定量を行った。また、発色溶液のpH、シートの貼付時間及び架橋度、それぞれの発色への影響を検証した。

2 実験方法

2.1 マトリックス及び試薬

発色シートのマトリックス及び試薬は次のとおりである。

* 化学・環境技術部

*** 独立行政法人 日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門

表 1 銅合金試料の成分組成

試験片	化学組成 (wt%)								
	Cu	Fe	Ni	Al	Mn	Sn	Pb	Zn	P
CuFe-0	残部	—*	0.02	—*	—*	6.0	—*	—*	0.1
CuFe-0.26	残部	0.26	0.2	2.4	—*	—*	—*	19.8	—*
CuFe-1	残部	1.1	1.0	8.7	0.9	—*	—*	0.12	—*
CuFe-2	残部	2.1	0.8	8.5	0.6	—*	—*	0.03	—*
CuFe-3	残部	3.0	1.0	8.4	0.8	—*	—*	0.06	—*
CuFe-3.5	残部	3.5	1.7	9.2	1.0	—*	—*	—*	—*
CuFe-4	残部	3.9	1.8	8.8	1.0	0.04	0.04	0.1	—*
CuFe-4.6	残部	4.6	3.4	9.6	1.1	—*	—*	0.08	—*

*検出限界以下

- ・マトリックス：ポリビニルアルコール（以下、「PVA」という。）
- ・発色試薬：1,10-フェナントロリン（以下、「phen」という。）
- ・還元剤：L-アスコルビン酸

2.2 試料

表 1 に示す銅合金試料を使用した。成分組成は、当該合金を酸で溶解し原子吸光分析装置（㈱アナリティクイエナジャパン ZEE nit700）で測定した。

2.3 発色シートの作製

所定量の 1,10-フェナントロリン一水和物（関東化学㈱ 特級）をビーカーにとり、少量の塩酸と硝酸（1：1）の混酸で溶解し、超純水及び

L-アスコルビン酸（関東化学㈱ 特級）を加え、これを発色溶液とした。溶液の pH は混酸の添加量により調整した。

また PVA（PVA217：㈱クラレ）20g を超純水 80g に溶解した高濃度 PVA 溶液に電子線照射を行い、薄いシート状 PVA ハイドロゲルを作製した。この方法により、透明で弾力性を有するハイドロゲルを作製できることが、（独）日本原子力研究開発機構の吉井らによって報告³⁾されており、電子線の照射線量を変えることでゲルの架橋度を変えることができる。このハイドロゲルを発色溶液に 24h 浸して膨潤させた後、溶液から取り出し、表面の溶液を取り除いたものを発色シートとした。（図 1）

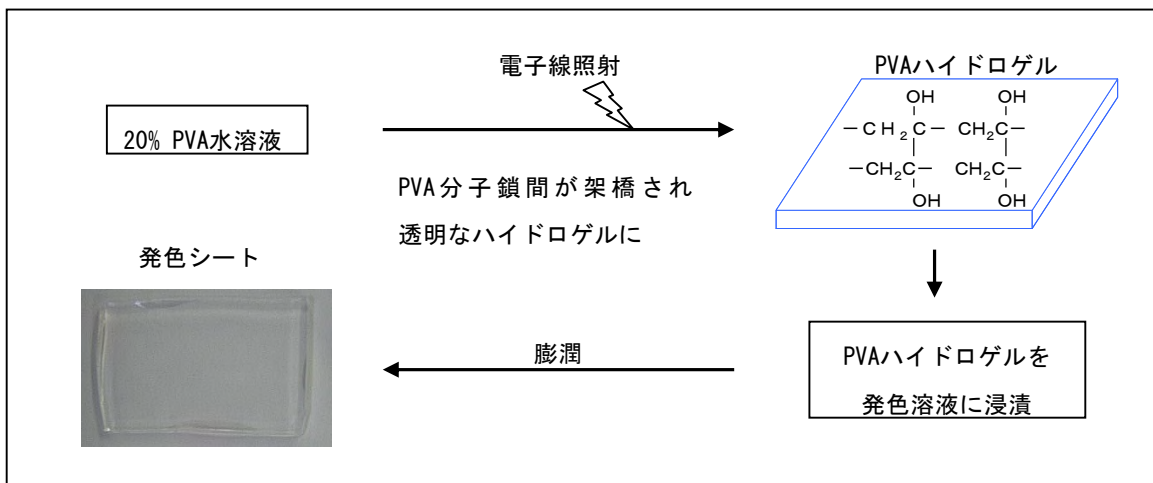


図 1 発色シートの作製方法

3 結果及び考察

3.1 発色溶液

phen と鉄 (II) は pH2~9 の水溶液中で赤色の安定な錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ を生成し、波長 510nm に吸収極大を示す⁴⁾。ここで溶液中の鉄が 3 価のイオンとして存在する場合、還元剤により 2 価のイオンにする必要があり、発色試薬だけでなく還元剤も必須である。そこで、発色溶液中の発色試薬及び還元剤の濃度を以下のようにして検討した。銅合金に発色シートを貼付した際、鉄が発色溶液に対して最大 10 mg/L 溶出されると仮定し、本試験は調製した発色溶液について、鉄 (III) が 10 mg/L となるように鉄標準溶液 (原子吸光分析用標準溶液：関東化学(株)) を加えて行った。また、発色溶液の pH は 1.0 とした。なお吸収スペクトルは分光光度計 (株島津製作所 UV-3150) で測定した。

3.1.1 発色試薬の濃度

次の条件で発色溶液を調製し、発色溶液中の発色試薬の濃度について検討した。

- ・発色試薬濃度：5 及び 10 g/L
- ・還元剤濃度：0.1 g/L

その結果、各溶液の吸収スペクトルにおいて、510nm の吸光度値が同じであったことから、発色試薬は 5 g/L の濃度で十分であることが確認された。

3.1.2 還元剤の濃度

次の条件で発色溶液を調製し、発色溶液中の還元剤の影響について検討した。

- ・発色試薬濃度：5 g/L
- ・還元剤濃度：0.1~1 g/L

その結果、各溶液の吸収スペクトルにおいて 510nm の吸光度値が同じであったことから、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ 錯体の形成において、過剰な還元剤による影響はみられなかった。よって、発色溶液に酸化力を有する硝酸を使用することを考慮し、還元剤濃度は 1 g/L とした。

3.2 発色条件

作製した発色シートを銅合金に貼付し、試験を行った。銅合金中の鉄の含有量、発色溶液の

pH、貼付時間及びゲルの架橋度について、発色の目視観察及び吸収スペクトルにより、その影響を検討した。なお、吸光度の評価は、各波長の吸光度値と目的成分の非吸収波長 610nm における吸光度値との差である吸光度差により行った。これは、ゲルの不均質性により吸収・散乱バックグラウンドが変化し、吸光度が変化する影響を回避するためである⁵⁾。

3.2.1 鉄の含有量

鉄の含有量による影響を確認するため、次の条件で試験を行った。その結果を図2及び図3に示す。

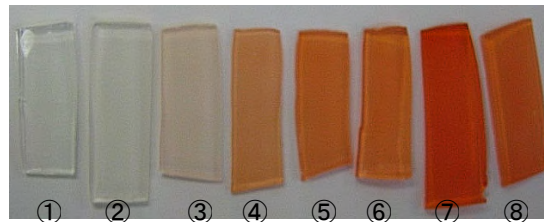


図2 各銅合金に10分間貼付した発色シート
①CuFe-0, ②CuFe-0.26, ③CuFe-1④CuFe-2,
⑤CuFe-3, ⑥CuFe-3.5, ⑦CuFe-4, ⑧CuFe-4.6

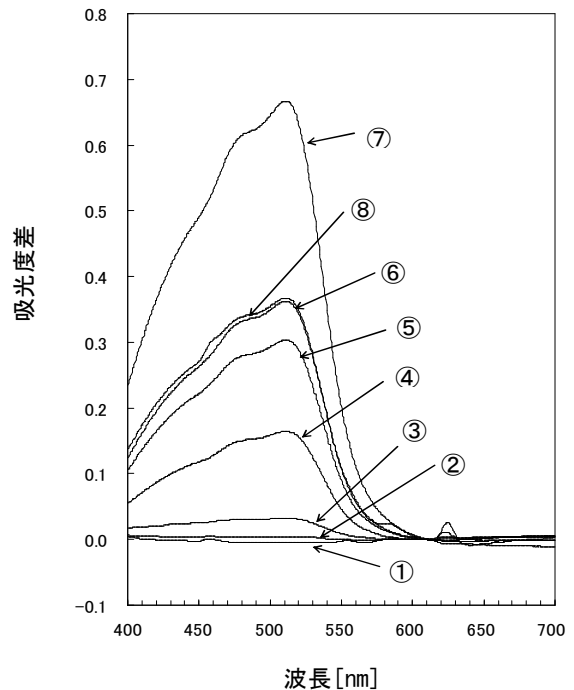


図3 発色シートの吸収スペクトル

- ① CuFe-0 ② CuFe-0.26 ③ CuFe-1 ④ CuFe-2
⑤ CuFe-3 ⑥ CuFe-3.5 ⑦ CuFe-4 ⑧ CuFe-4.6

- ・発色シート：pH 1.7、照射線量 40 kGy
- ・銅合金：CuFe-0～4.6
- ・貼付時間：10 min

鉄を含まない CuFe-0 は透明であったのに対し、CuFe-1～4.6 では赤い発色が確認され、その程度に差がみられた。しかし、含有量が低い CuFe-0.26 では、この条件においては目視により発色を確認することはできなかった。また、吸収スペクトルによると、CuFe-0 は 400～700nm の可視領域においてピークが見られなかった。波長 510nm 付近の $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ による吸収のピークは、CuFe-0.26～CuFe-4 において鉄の含有量に比例して大きくなったが、CuFe-4.6 では逆に小さくなった。これは、CuFe-4.6 は Ni が 3 wt%以上入っているため耐酸性に優れており、溶出が進まなかったものと考えられる⁶⁾。

3.2.2 pH

pH による影響を確認するため、次の条件で試験を行った。その結果を図 4 に示す。

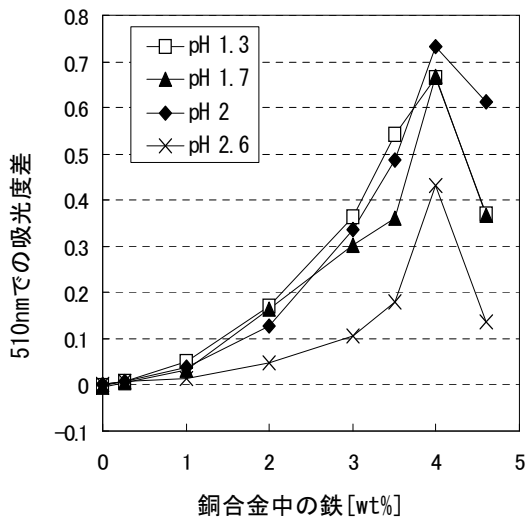


図 4 pHの発色に与える影響

- ・発色シート
- ：pH 1.3, 1.7, 2.0, 2.6、照射線量 40 kGy
- ・銅合金：CuFe-0～4.6
- ・貼付時間：10 min

pH が 2.6 では、発色の程度は小さかったが、2 以下であれば大きな違いは認められなかった。目

視で発色を確認するには、ある程度の吸光度差が必要であることから、pH は 2 以下が適していると考えられる。

3.2.3 貼付時間

貼付時間による影響を確認するため、次の条件で試験を行った。その結果を図 5 に示す。

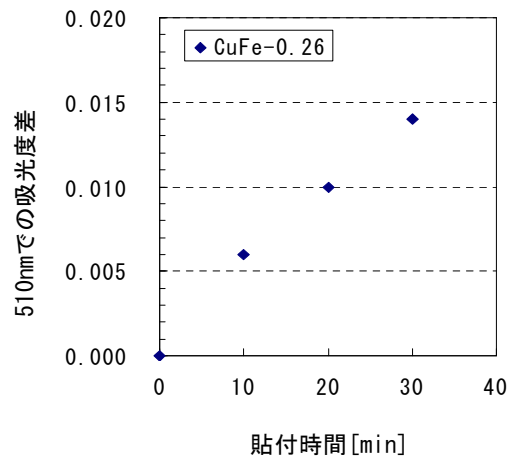
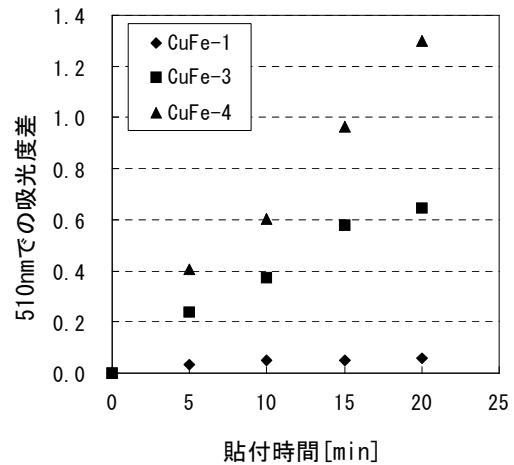


図 5 貼付時間と吸光度差との関係

- ・発色シート：pH 1.3、照射線量 40 kGy
- ・銅合金：CuFe-0.26, 1, 3, 4
- ・貼付時間：10,20,30 min (CuFe-0.26)
5,10,15,20 min (CuFe-1,3,4)

すべての銅合金において、貼付時間の増加に伴い発色の程度は大きくなった。また CuFe-0.26 では、貼付時間が 10 min では目視による発色は確認できなかったが、20 min であれば赤い発色が確認された。

3.2.4 架橋度

架橋度による影響を確認するため、次の条件で試験を行った。その結果を図6に示す。

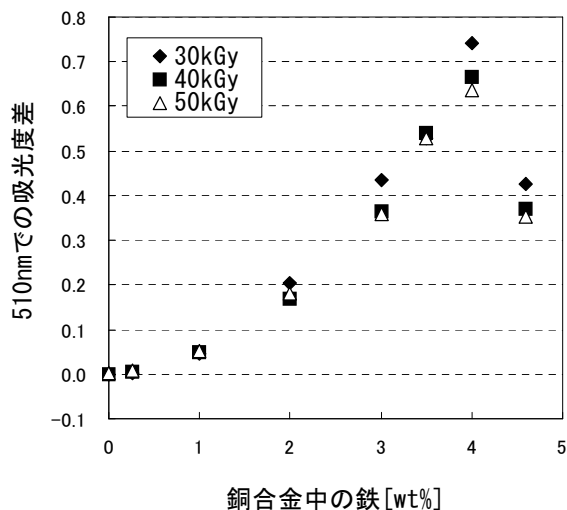


図6 架橋度と吸光度差との関係

- ・発色シート : pH 1.3、照射線量 30, 40, 50 kGy
- ・銅合金 : CuFe-0~4.6
- ・貼付時間 : 10 min

それぞれの電子線照射線量による吸光度差には大きな違いはなく、架橋度による発色への影響は見られなかった。

4 まとめ

発色溶液中の phen 濃度は 5 g/L、アスコルビン酸濃度は 1 g/L、pH2 以下の条件にすると、鉄の濃度差が明確に判断できた。貼付時間を一定にすることで、1~4.6wt%の鉄を含む銅合金において、シートの発色の程度の差から、鉄の含有量の違いを確認することができた。また pH を 1 付近まで下げ、貼付時間を 10 分から 20 分に長くすることで、0.26wt%の鉄を含む銅合金においても、発色により鉄の有無を確認することができた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、御指導いただきました埼玉大学大学院理工学研究科の渋川雅美教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 遠藤昌敏, 横田文彦, 水口仁志 : 色彩化学計測法, ぶんせき, 1(2002)9
- 2) 城谷瑠美子, 小林茂, 奥野慎 : 金属材料の迅速・簡易なオンサイト材種判定技術の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 6, (2008)
- 3) 吉井文男, 幕内恵三, Zainuddin, Adjat Sudradjat, Darmawan Darwis, Mirzan T.Razzak : 放射線橋かけポリビニルアルコールハイドロゲルの熱安定性, 医科器機学, 62, 6(1992)285
- 4) 大西寛, 東原巖 : 吸光光度法—無機編, 共立出版, (1983)101
- 5) 松岡史郎, 吉村和久, : 固相分光法とその流れ分析への応用, 分析化学, 54, 12(2005)1137
- 6) 鑄造技術講座編集委員会 : 鑄造技術講座 5 非鉄合金鑄物, 日刊工業新聞社, (1967)87