

金属材料の迅速・簡易なオンサイト材種判定技術の開発

城谷瑠美子*¹ 小林茂*² 奥野慎*¹

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

SHIROTANI Rumiko*¹, KOBAYASHI Shigeru*², OKUNO Shin*¹

抄録

資源のリサイクルが進むなか、金属材料においてもスクラップが原料として再利用されている。本研究では、スクラップ段階で簡単に材種判定ができる技術について検討を行った。発色試薬及び酸を含んだシート状のゲルを作製し、発色シートとした。鉄イオン用の発色試薬を含ませたシートを作製し、銅合金に貼り付けた結果、シートの発色により銅合金中の鉄の有無を確認することができた。

キーワード：呈色反応、オンサイト分析、発色シート、銅合金

1 はじめに

近年、家電リサイクル法などリサイクル関連法の整備がなされ、また、グリーン調達の実施、環境会計の導入など、環境問題に対する関心が急速に高まってきている。そのような中、銅は、鉄、アルミニウムに次ぐ需要の大きい金属であるにもかかわらず、クラーク指数（地球の表面より地殻16kmまでの岩石の中の元素量を100分率で示したものが0.01%で25位の希少金属である。よって、市場より発生した銅スクラップを回収して再利用することは、非常に有効な手段である¹⁾。

銅は比較的再利用しやすい金属であり、リサイクルは古くから行われているが、銅スクラップを利用し、目的とする組成の材料を製造するためには、溶解段階での組成調製が不可欠となる。従来、オンサイトで材種を判定するものとして、ポータブル蛍光X線分析装置があるが、工場などの生産

現場では、コスト的に使用するのが難しい場合が多い。故に、スクラップの材種判定を、その場で、簡易的に行うことができれば、リサイクル率及びリサイクル製品の品質の向上につながると言える。

一方、溶液系の金属イオンのオンサイト分析として、水質用の簡易水質検査用試験紙やパックテストなど簡便な方法が開発、実用化されている²⁾。これらは、溶液での吸光光度法を簡易化、キット化したものであり、呈色反応を利用し、金属イオンの定性及び半定量を行うことができる。このような分析方法は、高価な機器を必要とせず、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、現場でのオンサイト分析に適している。しかし、この方法を銅合金に応用するには、当該金属を溶液化する必要がある。この際、塩酸や硝酸等の劇物を使用する必要があり、時間、手間及び安全性を考えると実用的ではない。そこで本研究では、呈色反応を利用し、直接、銅合金中の鉄の半定量を行える判定技術の開発を行った。

*¹ 技術支援室

*² 北部研究所 技術支援交流室

2 研究内容

2.1 発色シート

通常、比色分析により合金中の成分の定量を行う場合は、最初に合金を酸に溶かし水溶液とした後、目的成分と反応し呈色する発色試薬を加え、その呈色の程度から定量を行う。

そこで本研究では、酸で溶かす手間を省き、銅合金に貼り付けるだけで半定量できるような発色シートを作製した。

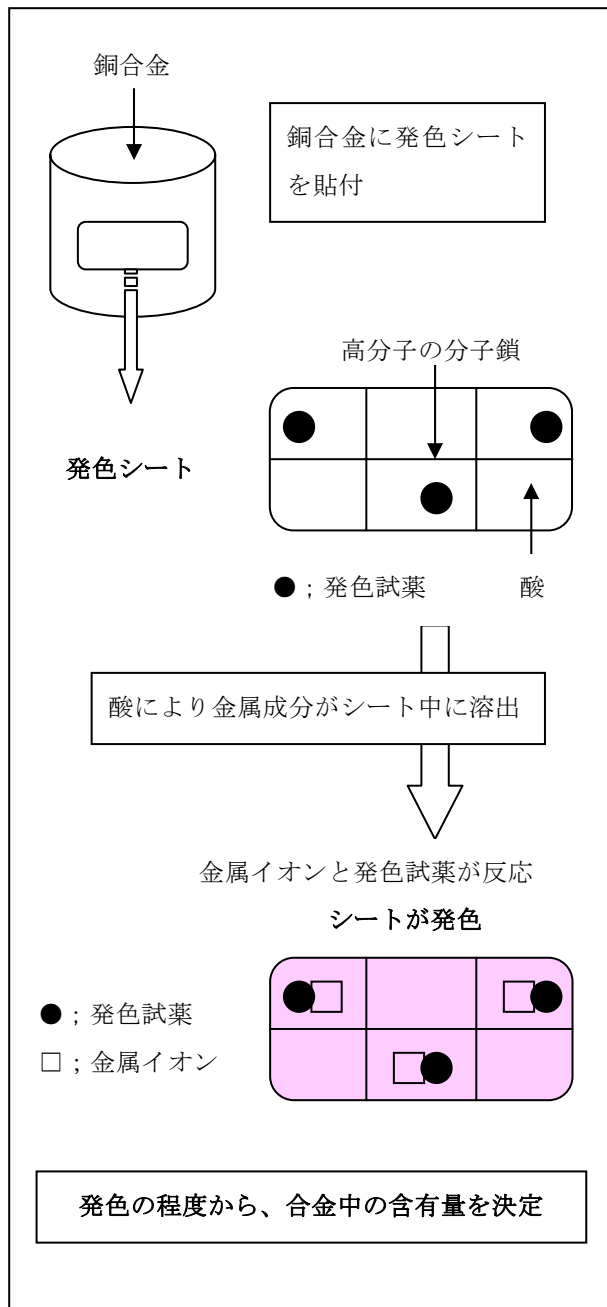


図1 発色シートの概念図

図1に発色シートの概念図を示す。高分子をマトリックス（基材）とし、その中に発色試薬を溶かした酸溶液が保持されているゲル状のシートとなっている。これを銅合金に貼り、酸により金属成分をシート中に溶出させる。発色試薬との反応により、シートが発色し、その色の程度から成分の含有量を決定する。今回は、銅合金中の鉄をターゲットとし、発色シートを使用した判定技術について検討した。

2.2 鉄の呈色反応

鉄（II）はpH2~9の水溶液中で1,10-フェナントロリン（以下、「phen」という。）と反応し、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。鉄が溶液中で鉄（III）として存在する場合には鉄（II）に還元する必要があり、還元剤としてアスコルビン酸が用いられる³⁾。

2.3 試薬

鉄イオンの発色試薬として、鉄用のパックテスト（株）共立理化学研究所製）を使用した。パックテストは分析用キットであり、発色試薬のphen、緩衝剤及び還元剤（L-アスコルビン酸ナトリウム）を含む。

2.4 酸

銅合金から鉄イオンを溶出させる酸は、塩酸と硝酸（1：1）の混酸とした。加える水の量により、pHを調整した。塩酸と硝酸は関東化学（株）製の特級品を使用した。水は超純水を用いた。

2.5 マトリックス

マトリックスとなる高分子は、水溶性高分子で、三次元網目構造をとり、その網目構造中に酸性溶液を保持することから、酸に強いポリビニルアルコール（以下、「PVA」という。）を使用した。

PVAの高濃度水溶液に電子線照射を行うと、透明で耐熱性を持ち、弾力のあるハイドロゲルが得られることが、（独）日本原子力研究開発機構の吉井ら⁴⁾によって報告されている。

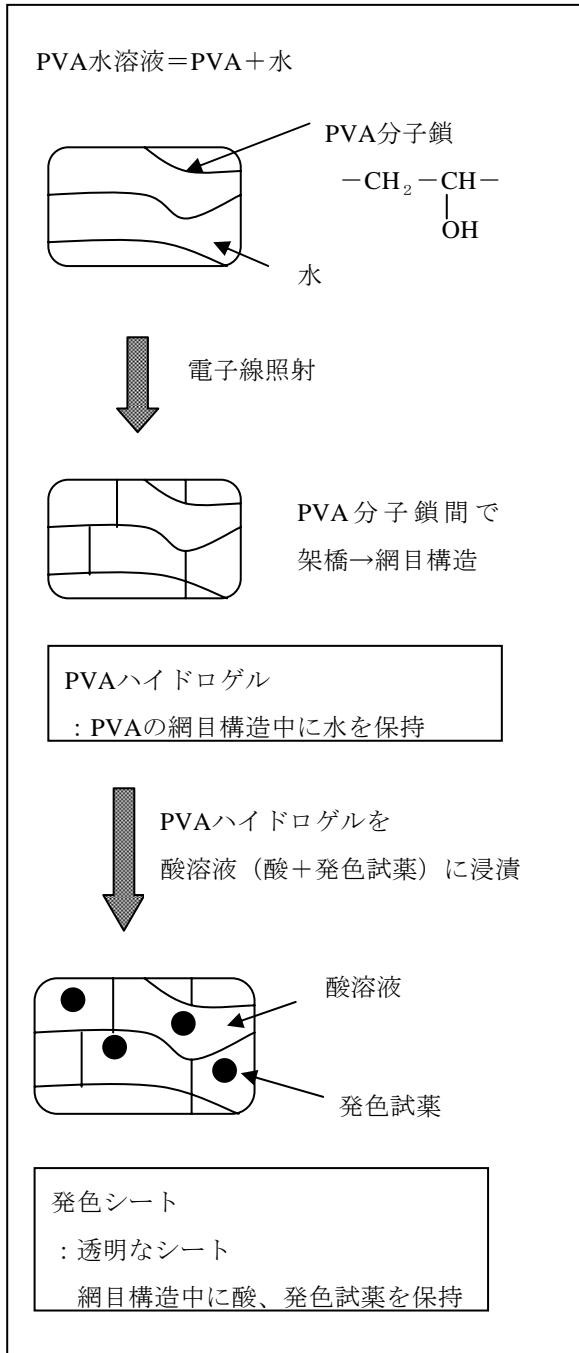


図2 発色シートの作製

そこで本研究では、上記の方法で得られる PVA ハイドロゲルを用い、発色シートの作製を行った。

2.6 発色シートの作製

発色シートの作製方法を図2に示す。PVA ハイドロゲルは、(独)日本原子力研究開発機構の協力により調製を行った。PVA217 (株)クラレ製) 20g を水 80g に溶解し、20%PVA 水溶液とし、これに電子線照射 (20kGy) を行い、薄いシート状の透明な PVA ハイドロゲルを作製した。

次に、phen を溶かした酸 (pH1) の中に、PVA ハイドロゲルを浸し、膨潤させた。なお酸の量により、PVA ゲル内が約 pH2 になるように調整した。一日膨潤させた後、液より取り出し、表面の溶液を取り除き、発色シートとした。

2.7 発色実験

発色シートを銅合金に貼り付け、シートの色の変化を時間変化を目視により調べた。実験に用いた銅合金の成分組成を表1に示した。実験には二種類の銅合金、Cu (Fe4)とCu (Fe0)を使用した。Cu (Fe4)は鉄を約4%含み、Cu (Fe0)は鉄を含まない。

2.8 装置

pH 調整には、pH メーター (F-23 : (株)堀場製作所製) を使用した。銅合金の成分分析には、原子吸光分析装置 (ZEEnit700 : (株)アナリテイクイエナジャパン製) を用いた。発色シートの可視吸収スペクトルの測定には、分光光度計 (UV-3150 : (株)島津製作所製) を用いた。

表1 銅合金試料の成分組成

試料名	成分 (wet%)								
	Cu	Fe	Ni	Al	Mn	Sn	Pb	Zn	P
Cu (Fe4)	(84.3*)	3.9	1.8	8.8	1.0	0.04	0.04	0.1	—**
Cu (Fe0)	(93.9*)	—**	0.02	—**	—**	6.0	—**	—**	0.1

*Cuの値は参考値 (他の成分の値より算出) **検出限界以下

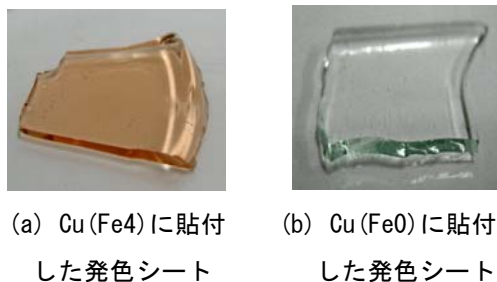


図3 発色実験結果

3 結果及び考察

3.1 発色実験結果

鉄を含む Cu(Fe4)では、シート貼付後約 5 分で、金属との接触面からの赤い発色が確認された。約 10 分後にはシート全体に赤い発色が広がり、それ以降は色の変化は見られなかった。一方、鉄を含まない Cu(Fe0)では1時間経っても発色は見られず、透明なままであった。

図3に10分間貼付後の発色シートを示した。

3.2 吸収スペクトル

次に、これらの発色シートの可視吸収スペクトルを分光光度計によって測定し、Cu(Fe4)で見られた赤い発色について検討した。図4に、Cu(Fe4)、

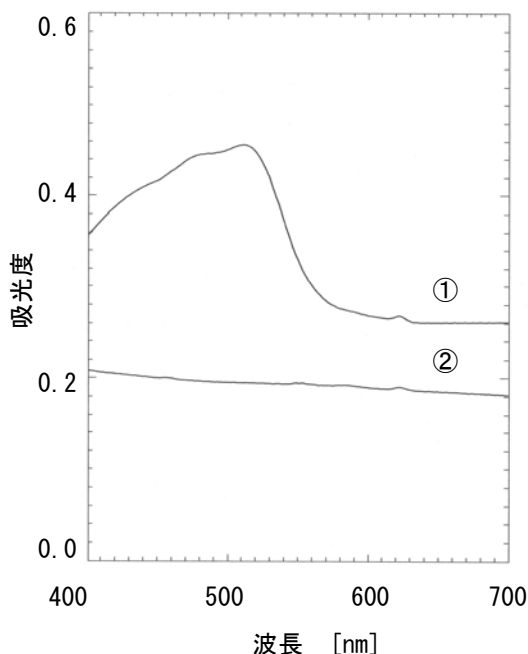


図4 発色シートの吸収スペクトル

①Cu(Fe4), ②Cu(Fe0)

Cu(Fe0)に貼付した発色シートの吸収スペクトルを示す。Cu(Fe0)のスペクトルでは 400~700nmの可視領域においてピークが見られなかったのに対し、Cu(Fe4)では、波長 510nm付近に $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ の吸収によるピークが現れた。シート中における発色は、溶出した鉄(II)とphenとの錯体による呈色であることが確認された。

4 まとめ

本研究では、電子線照射により架橋させた PVA をマトリックスとして、酸と発色試薬を保持したゲルシートを作製し、色の変化により、約 4%の鉄を含む銅合金において、鉄の有無を確認することができた。

今回開発した発色シートを、判定技術として実用化するためには、鉄の含有量の異なる銅合金についても実験を行い、更に検討を重ねることが必要である。

謝辞

本研究を進めるに当たり、客員研究員として御指導いただきました(独)日本原子力研究開発機構の吉井文男様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 佐野忠徳, 西川太一郎: 溶銅からの不純物除去技術の開発, SEI テクニカルレビュー, **163**, (2003)30
- 2) 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
- 3) 大西寛, 東原巖: 吸光光度法—無機編, 共立出版, (1983)101
- 4) 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, 医科器械学, **62**, 6(1992)285