

JCBA

マグネシウム定量方法

(鉛レス快削黄銅棒対応)

JCBA T408:2006

平成18年7月1日 制定

日本伸銅協会分析委員会 審議

(日本伸銅協会発行)

目 次

	ページ
1 適用範囲.....	1
2 引用規格.....	1
3 一般事項.....	1
4 定量方法区分.....	1
5 原子吸光法.....	1
5.1 要旨.....	1
5.2 試薬.....	1
5.3 試料はかりとり量.....	2
5.4 操作.....	2
5.5 空試験.....	2
5.6 検量線の作成.....	2
5.7 計算.....	3
6 ICP 発光分光法.....	3
6.1 要旨.....	3
6.2 試薬.....	3
6.3 試料はかりとり量.....	3
6.4 操作.....	3
6.5 空試験.....	4
6.6 検量線の作成.....	4
6.7 計算.....	4

日本伸銅協会技術標準 JCBA T408:2005

まえがき

日本伸銅協会の黄銅棒政策委員会は、鉛レス快削黄銅棒メーカー11社による委員会（第2WP）にて、日本伸銅協会技術標準 JCBA T204 に対応する分析規格の制定を日本伸銅協会技術委員会へ提案した。日本伸銅協会技術委員会は、提案を受け技術標準として制定することを決め「日本伸銅協会技術標準」標準化の一般規定（JBMA T001）に従い、分析 JIS 原案作成小委員会にて原案をまとめ、規格委員会での審議を経て技術標準「T408 銅合金中のマグネシウム定量方法」を制定した。

この技術標準の一部が、技術的性質をもつ特許権、出願公開後の特許出願、実用新案権、又は出願公開後の実用新案登録出願に抵触する可能性があることに注意を喚起する。日本伸銅協会は、このような技術的性質をもつ特許権、出願公開後の特許出願、実用新案権、又は出願公開後の実用新案登録出願にかかわる確認について、責任はもたない。

日本伸銅協会規格（案）

JCBA
T408 : 2006

銅合金中のマグネシウム定量方法

Methods for determination of magnesium in copper alloys

1 適用範囲

この規格は、銅合金（鉛レス合金棒）中のマグネシウム定量方法について規定する。

2 引用規格

次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。この引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

JIS H 1012 銅及び銅合金の分析方法通則

3 一般事項

分析方法に共通な一般事項は、**JIS H 1012**による。

4 定量方法区分

マグネシウムの定量方法は、次のいずれかによる。

- a) 原子吸光法 この方法は、マグネシウム含有率 0.01 % (質量分率) 以上 0.20 % (質量分率) 以下の試料に適用する。
- b) ICP 発光分光法 この方法は、マグネシウム含有率 0.01 % (質量分率) 以上 0.20 % (質量分率) 以下の試料に適用する。

5 原子吸光法

5.1 要旨

試料を塩酸と硝酸との混酸で分解し、ランタン溶液を加えた後、溶液を原子吸光光度計の空気・アセチレンフレイム中に噴霧し、その吸光度を測定する。

5.2 試薬

試薬は、次による。

- a) 混酸（塩酸 1，硝酸 1，水 2） 使用の都度，調製する。
- b) 銅溶液（Cu : 20mg/mL） 銅[99.96 % (質量分率)以上]10.0 g をはかりとり，ビーカー（300 mL）に移し入れ，時計皿で覆い，混酸 [a] 200 mL を加え，穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後，時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗い，時計皿を取り除き，溶液を 500 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ，水で標線まで薄める。

- c) 亜鉛溶液 (Zn : 20 mg/mL) 亜鉛[99.9% (質量分率)以上]10.0 gをはかりとり、ビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、混酸 [a)] 200 mL を数回に分けて加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗い、時計皿を取り除き、溶液を 500 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。
- d) ランタン溶液 (La : 5 mg/mL) 酸化ランタン[99.9% (質量分率)以上]0.67 gをはかりとり、ビーカー (100 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、混酸 [a)] 10 mL を加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗って、時計皿を取り除き、溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。
- e) 標準マグネシウム溶液 (Mg : 10 µg/mL) マグネシウム[99.9% (質量分率)以上] 1.000 gをはかりとり、ビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸 (1+1) 30 mL を少量ずつ加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗って時計皿を取り除き、溶液を 1000 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄めて原液とする。この原液を使用の都度、必要量だけ水で正確に 100 倍に薄めて標準マグネシウム溶液とする。

5.3 試料はかりとり量

試料はかりとり量は、0.50 g とする。

5.4 操作

5.4.1 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

- a) 試料をはかりとって、ビーカー (200 mL) に移し入れる。
- b) 時計皿で覆い、混酸 [5.2a)] 20 mL を加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗って時計皿を取り除く。けい酸などの沈殿が析出した場合は、溶液をろ紙 (5 種A) でろ過した後、ろ紙と沈殿とを水で洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。沈殿は捨てる。なお、沈殿が認められない場合は、ろ過の操作を省略できる。
- c) 溶液を 100 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。
- d) この溶液 10.0 mL を 100 mL の全量フラスコに分取し、ランタン溶液 4 mL [5.2d)] 及び混酸 [5.2a)] 20 mL を加え、水で標線まで薄める。

5.4.2 吸光度の測定

5.4.1d)で得た溶液の一部を、水を用いてゼロ点を調整した原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム中に噴霧し、波長 285.2 nm における吸光度を測定する。

5.5 空試験

試薬を用いないで、5.4.1 及び 5.4.2 の手順に従って試料と同じ操作を試料と並行して行う。

5.6 検量線の作成

検量線の作成は、次の手順によって行う。

a) 試料用の検量線作成

- 1) 銅溶液 [5.2b)] 及び亜鉛溶液 [5.2c)] を、その銅及び亜鉛の量が 5.4.1a)ではかりとった試料中の銅及び亜鉛の量と 10 mg のけたまで等しくなるように 100 mL の全量フラスコに取って水で標線まで薄める。
- 2) この溶液 10.0 mL を 100 mL の全量フラスコに分取する。
- 3) 標準マグネシウム溶液 [5.2e)] 0~10.0 mL (マグネシウムとして 0~100µg) を段階的に正確に加え、ランタン溶液 4 mL [5.2d)] 及び混酸 [5.2a)] 20 mL を加え、水で標線まで薄める。

- 4) 各溶液の一部を、水を用いてゼロ点を調整した原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム中に噴霧し、波長 285.2 nm における吸光度を試料と並行して測定し、得た吸光度とマグネシウム量との関係線を作成し、その関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

b) 空試験用検量線の作成

100 mL の全量フラスコに混酸 [5.2a)] 20 mL を取って水を用いて標線まで薄める。以下、a)2)~4)の手順に従って操作する。

5.7 計算

5.4.2 及び 5.5 で得た吸光度と 5.6 で作成した検量線とから、それぞれマグネシウム量を求め、試料中のマグネシウム含有率を、次の式によって算出する。

$$Mg = \frac{A_1 - A_2}{m \times \frac{10}{100}} \times 100$$

ここに、 Mg : 試料中のマグネシウム含有率 [% (質量分率)]

A_1 : 分取した試料溶液中のマグネシウム検出量 (g)

A_2 : 分取した空試験液中のマグネシウム検出量 (g)

m : 試料はかりとり量 (g)

6 ICP 発光分光法

6.1 要旨

試料を塩酸と硝酸との混酸で分解し、溶液を ICP 発光分光装置のアルゴンプラズマ中に噴霧し、その発光強度を測定する。

6.2 試薬

試薬は、次による。

- 混酸 (塩酸 2, 硝酸 1, 水 2) 使用の都度、調製する。
- 銅 銅含有率 99.96 % (質量分率) 以上でマグネシウムを含有しないもの又はマグネシウム含有率が低く既知のもの。
- 亜鉛 亜鉛含有率 99.9 % (質量分率) 以上でマグネシウムを含有しないもの又はマグネシウム含有率が低く既知のもの。
- 標準マグネシウム溶液 (Mg : 100 µg/ml) マグネシウム含有率 99.9 % (質量分率) 以上のマグネシウム 1.000 g をはかりとり、ビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸 (1+1) 30 mL 少量ずつを加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗って時計皿を取り除き、溶液を 1000 mL の全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄めて原液とする。この原液を使用の都度、必要量だけ水で正しく 10 倍に薄めて標準マグネシウム溶液とする。

6.3 試料はかりとり量

試料はかりとり量は、0.50 g とする。

6.4 操作

6.4.1 試料溶液の調製

試料溶液の調製は、次の手順によって行う。

- a) 試料をはかりとって、ビーカー（200 mL）に移し入れる。
- b) 時計皿で覆い、混酸〔6.2a〕30 mLを加え、穏やかに加熱して分解する。常温まで冷却した後、時計皿の下面及びビーカーの内壁を水で洗って時計皿を取り除く。けい酸などの沈殿が析出した場合は、溶液をろ紙（5種A）でろ過した後、ろ紙と沈殿とを水で洗浄し、ろ液と洗液を合わせる。沈殿は捨てる。なお、沈殿が認められない場合は、ろ過の操作を省略できる。
- c) 溶液を100 mLの全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。

6.4.2 発光強度の測定

6.4.1c)で得た溶液の一部を、ICP発光分光装置のアルゴンプラズマ中に噴霧し、波長279.553 nm又は280.270 nmにおける発光強度を測定する¹⁾。

注¹⁾精度及び真度を確認してあれば高次のスペクトル線を用いてもよく、バックグラウンド補正機構が付いている装置では、バックグラウンド補正機構を用いてもよい。

6.5 空試験

6.6 検量線の作成操作において得られる標準マグネシウム溶液を添加しない溶液の発光強度を、空試験の発光強度とする。

6.6 検量線の作成

検量線の作成は、次の手順に従って行う。

- a) 銅〔6.2b〕及び亜鉛〔6.2c〕を、その銅及び亜鉛の量が6.3ではかりとった試料中の銅及び亜鉛の量と10 mgのけたまで等しくなるように、それぞれ数個はかりとり、数個のビーカー（200 mL）に移し入れる。
- b) 6.4.1b)の操作を行った後、標準マグネシウム溶液〔6.2d〕0～10.0 mL（マグネシウムとして0～1000 μg）を段階的に加える。溶液を100 mLの全量フラスコに水を用いて移し入れ、水で標線まで薄める。
- c) 溶液の一部を、ICP発光分光装置のアルゴンプラズマ中に噴霧し、波長279.553 nm及び280.270 nmにおける発光強度を試料と並行して測定し、得た発光強度とマグネシウム量との関係線を作成し、その関係線を原点を通るように平行移動して検量線とする。

6.7 計算

6.4.2及び6.5で得た発光強度と6.6で作成した検量線とからマグネシウム量を求め、試料中のマグネシウム含有率を、次の式によって算出する。

$$Mg = \frac{A_1 - (A_2 - A_3)}{m} \times 100$$

ここに、Mg：試料中のマグネシウム含有率 [%（質量分率）]

A1：試料溶液中のマグネシウム検出量（g）

A2：空試験液中のマグネシウム検出量（g）

A3：6.6a)ではかりとった銅〔6.2b〕及び亜鉛〔6.2c〕中に含まれるマグネシウムの含量（g）

m：試料はかりとり量（g）

日本伸銅協会規格：2006

銅合金中のマグネシウム定量方法
解 説

この解説は、本体及び附属書に規定・記載した事柄、並びにこれらに関連した事柄を説明するもので、規格の一部ではない。

この解説は、日本伸銅協会が編集・発行するものであり、この解説に関する問い合わせは日本伸銅協会へお願いします。

1 制定の趣旨

現在、黄銅棒の鉛フリー化が行われており、製品規格の日本伸銅協会技術標準化が進められている。その製品中のシリコン系黄銅合金では、マグネシウムが製品規格として規定されることになった。この時点では、銅合金中のマグネシウム定量方法の規定がなく、製品規格を決定できる分析手法がなかった。したがって、これを是正すべく、銅合金中のマグネシウム定量方法を日本伸銅協会規格として制定することとした。

2 制定の経緯

制定の経緯を、次に示す。

- a) 現在、伸銅品の分析方法の JIS は、銅、すず、鉛、鉄、マンガン、ニッケル、アルミニウム、りん、ひ素、コバルト、けい素、亜鉛、ベリリウム、テルル、セレン、水銀、酸素、ビスマス、カドミウム、硫黄、クロム、アンチモン及びチタンの 23 種類の成分について、銅及び銅合金又は銅合金中の成分定量方法として分析方法が制定されている。
- b) この間、1980 年のガット・スタンダードコードの発効に伴い、国際貿易の技術的障害を除去するため、規格の国際的統一の方向が打ち出され、国際規格との整合化が要請された。1995 年（平成 7 年）には、“規制緩和推進計画”の具体策の一つとして JIS の国際整合化の推進が盛り込まれ、対応国際規格のある方法及び国際規格にあるだけの方法において、環境有害物質の使用など特殊な問題がない限り、すべて取り入れて ISO との整合を図ってきた。
- c) 一方、マグネシウムが伸銅品の成分規格にないため、マグネシウム定量方法は規定されていなかったが、黄銅棒の鉛フリー化の中で、シリコン系黄銅合金にマグネシウムが製品規格として規定されることに伴い、マグネシウム定量方法を規定することが必要となった。
- d) マグネシウム定量方法に当たっては、対応国際規格を調査したが、銅合金中のマグネシウム定量方法の対応国際規格がないため、独自の規格を制定することになった。

なお、規格の様式を JIS Z 8301：2005（規格票の様式）に合わせて作成した。

3 定量方法に共通な項目の説明

3.1 定量方法の区分（本体の 4）

- a) 原子吸光法〔本体の 4.a)〕の適用マグネシウム含有率は、共同実験の結果及び分析対象製品の化学成分規格を考慮して、マグネシウム含有率 0.01%（質量分率）以上 0.20%（質量分率）以下とした。

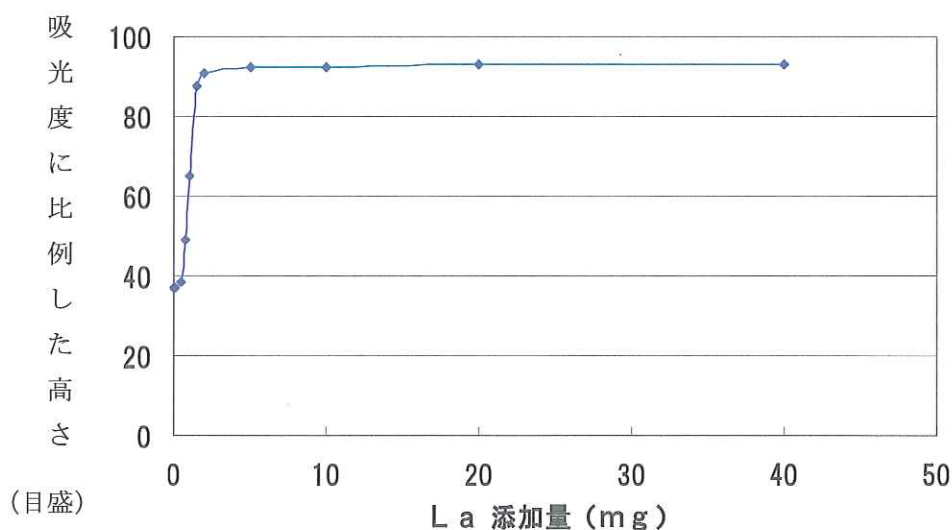
- b) ICP 発光分光法 [本体の 4.b)] の適用マグネシウム含有率は、共同実験の結果及び分析対象製品の化学成分規格を考慮して、マグネシウム含有率 0.01 % (質量分率)以上 0.20 % (質量分率)以下とした。

4 各定量方法の主な項目の説明

4.1 原子吸光法 (本体の 5)

4.1.1 試料溶液の調製 (本体の 5.4.1)

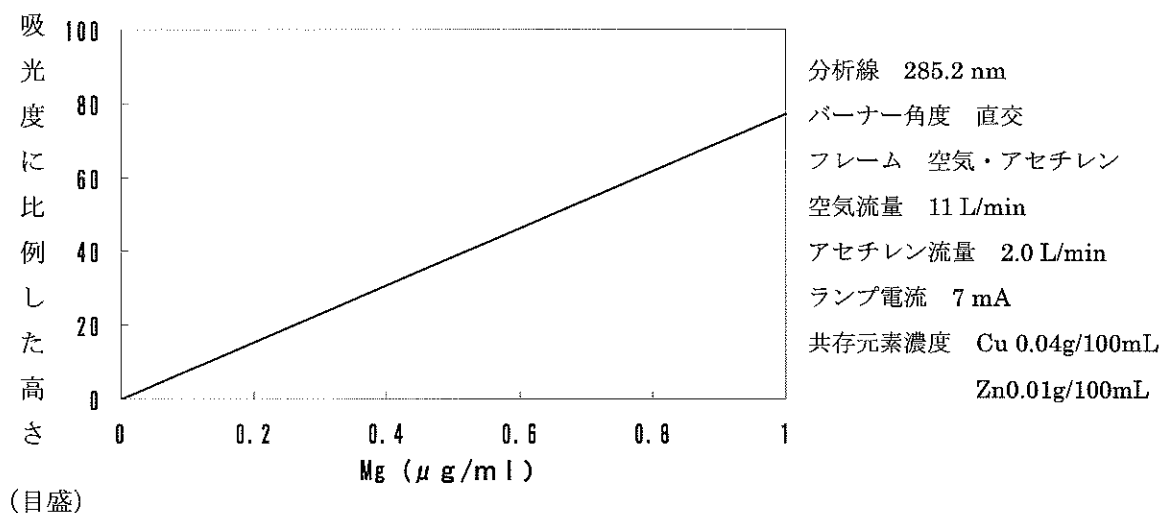
- a) 試料の分解には、硝酸、塩酸と硝酸、塩酸と過酸化水素などが用いられるが、できるだけ少量の酸で完全に分解でき、かつ、フレーム中での干渉が少ないことが望ましい。これらを考慮して混酸 (塩酸 1, 硝酸 1, 水 2) を用いることにした。
- b) 共通試料で分析を行った際、マグネシウムの吸光度が極端に低く、分光干渉が起きていた。干渉抑制剤として、ランタンを加えた。検量線において吸光度は、ほとんど変化しないのに対して共通試料では、吸光度が増大した。この分光干渉は、検量線のマッチングに用いている銅や亜鉛以外の影響を受けていると考えられる。本体の 5.4.1 の操作に従って定量した場合、マグネシウムの溶液濃度が $0.25 \mu\text{g/mL}$ の場合、ランタン添加量が 5 mg 以上であれば抑制効果があったが、安定した吸光度を得るためにランタン添加量を 20 mg とした (解説図 1)。



解説図 1 Mg に対する La 添加量による抑制効果

4.1.2 検量線の作成 (本体の 5.6)

検量線の例を, 解説図 2 に示す。

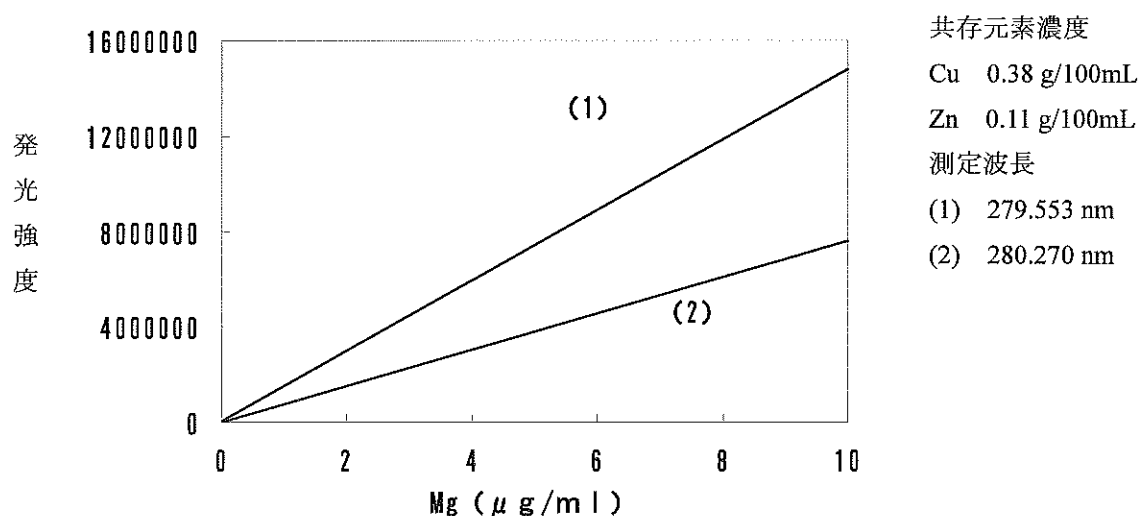


解説図 2 検量線の例 (原子吸光法)

4.2 ICP 発光分光法 (本体 6)

a) 発光強度の測定 (本体 6.4.2) 測定波長として 279.553 nm 及び 280.270 nm について検討した。その結果, これらの測定波長において著しいスペクトル干渉を生じる共存元素はなかった。測定した 2 波長の相対感度比は, 測定装置, 測定条件などによって一概に求められないが, 280.270 nm に対して 279.553 nm は, 2 倍感度がよい。

b) 検量線の作成 (本体の 6.6) 検量線用溶液の組成は, できるだけ試料溶液と類似したものとし, 共存成分の干渉の違いによる誤差を無くす必要がある。このため, 検量線用溶液の組成は主成分である銅及び亜鉛については, 試料の組成と 10 mg のけたまでほぼ等しくなるように調製するように規定した。検量線の例を解説図 3 に示す。



解説図 3 検量線の例 (ICP 発光分光法)

5 共同実験の結果

本体の5で規定した原子吸光法によって銅合金中のマグネシウムを定量した結果を解説表1に、本体の6で規定したICP発光分光法によって銅合金中のマグネシウムを定量した結果を解説表2に示す。

解説表1 原子吸光法による共同実験結果

単位：% (質量分率)

分析所	試料		
	A	B	C
L ₁	<0.001	0.045	0.145
L ₂	<0.001	0.050	0.142
L ₃	<0.001	0.050	0.144
L ₄	0.002	0.051	0.147
L ₅	<0.001	0.050	0.145
\overline{X}	—	0.0492	0.1446

解説表2 ICP発光分光法による共同実験結果

単位：% (質量分率)

分析所	279.553 nm			280.270 nm		
	A	B	C	A	B	C
L ₁	<0.001	0.052	0.151	<0.001	0.051	0.152
L ₂	<0.001	0.050	0.142	—	—	—
L ₃	<0.001	0.052	0.155	<0.001	0.052	0.153
L ₄	<0.001	0.054	0.151	<0.001	0.052	0.150
L ₅	0.001	0.055	0.159	—	—	—
L ₆	<0.001	0.051	0.146	<0.001	0.051	0.148
L ₇	<0.001	0.051	0.151	<0.001	0.050	0.152
L ₈	<0.001	0.050	0.146	<0.001	0.050	0.146
L ₉	<0.001	0.050	0.145	<0.001	0.050	0.145
\overline{X}	—	0.0517	0.1495	—	0.0508	0.1494

7 原案作成委員会の構成表

今回の改正に当たり設置された原案作成委員会の構成表を、次に示す。

伸銅品分析 JCBA 原案作成委員会 構成表

	氏名	所属
(委員長)	○ 久留須 一 彦	古河電気工業株式会社横浜研究所
	○ 小 林 秀 章	日本青銅株式会社技術部
	関 根 孝 雄	三菱マテリアル株式会社総合研究所
	○ 正 能 幸 一	三菱マテリアル株式会社総合研究所
	○ 原 直 広	株式会社コベルコ科研技術本部
	豊 嶋 雅 康	住友軽金属工業株式会社研究開発センタ
	○ 米 光 誠	住友軽金属工業株式会社研究開発センタ
	○ 市 川 恵一郎	日鉱金属株式会社技術開発センタ
	○ 露 木 孝 一	古河電気工業株式会社横浜研究所
	(事務局)	○ 木皿儀 隆 康
備考		○印は、分析小委員会委員も兼ねる。