

JCBA

テルル定量方法

(鉛レス快削黄銅棒対応)

JCBA T409:2006

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 用語及び定義	1
4 定量方法の区分	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
5.4.1 試料溶液の調製	2
5.4.2 吸光度の測定	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	4
6.4 操作	4
6.4.1 試料溶液の調製	4
6.4.2 発光強度の測定	4
6.5 空試験	4
6.6 検量線の作成	4
6.7 計算	4

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「T409 銅合金中のテルルの定量方法」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。

銅合金中のテルル定量方法

Methods for determination of tellurium in copper alloys

1 適用範囲

この規格は、銅合金（鉛レス合金棒）中のテルル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 用語及び定義

この規格で用いる主な用語及び定義は、**JIS H 1012**による。

4 定量方法の区分

テルルの定量方法は、次のいずれかによる。

- a) 原子吸光法 この方法は、テルル含有率 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、テルル含有率 0.02 %（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、溶液を原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム中に噴霧し、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；20 mg/mL） 銅 [99.96 %（質量分率）以上] 10.0 g をはかりとってビーカー（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って時計皿を取り除き，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 をはかりとってビーカー（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って時計皿を取り除き、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) ずず溶液 (Sn ; 20 mg/mL) ずず [99.9 % (質量分率) 以上] 10.0 g をはかりとってビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、塩酸 225 mL 及び硝酸 75 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 500 mL の全量フラスコに塩酸 (1+1) を用いて移し入れ、塩酸 (1+1) で標線まで薄める。

e) ビスマス溶液 (Bi ; 20 mg/mL) ビスマス [99.9 % (質量分率) 以上] 10.0 g をはかりとってビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、硝酸 (1+1) 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って時計皿を取り除き、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。

f) 標準テルル溶液 (Te ; 100 µg/mL) テルル [99.9 % (質量分率) 以上] 1.000 g をはかりとってビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、混酸 [a)] 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。この溶液を使用の都度、必要量だけ水で正確に 10 倍に薄めて標準テルル溶液とする。

5.3 試料はかりとり量

試料はかりとり量は、1.00 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。

- 試料をはかりとって、ビーカー (200 mL) に移し入れる。
- 時計皿で覆い、混酸 [5.2 a)] 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。
- 溶液をろ紙 (5 種 A) でろ過した後、ろ紙と沈殿を水で洗浄し、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、このろ過の操作を省略できる。
- 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。

5.4.2 吸光度の測定

5.4.1 d) 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 214.3 nm における吸光度を測定する。

5.5 空試験

試料を用いないで、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

- 銅溶液 [5.2 b)], 亜鉛溶液 [5.2 c)], ずず溶液 [5.2 d)] 及びビスマス溶液 [5.2 e)] をその銅, 亜鉛, ずず及びビスマスの量が 5.4.1 a) ではかりとった試料中の銅, 亜鉛, ずず及びビスマスの量と 10 mg の桁まで等しくなるように数個の 100 mL の全量フラスコにとる。
- 標準テルル溶液 [5.2 f)] 0~20.0 mL (テルルとして 0~2000 µg) を段階的に正確に加え、混酸 [5.2 a)] 20 mL を加え、水で標線まで薄める。

- 3) 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 214.3 nm における吸光度を試料と並行して測定し、得た吸光度とテルル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) 空試験用の検量線作成

数個の 100 mL の全量フラスコに混酸 [5.2 a)] 20 mL を取る。以下、a) 2) ~ 3) 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、それぞれテルル量を求め、試料中のテルル含有率を、次の式によって算出する

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

ここに、
 Te : 試料中のテルル含有率 [% (質量分率)]
 A₁ : 試料溶液中のテルル検出量 (g)
 A₂ : 空試験溶液中のテルル検出量 (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。

a) 混酸 (塩酸 2, 硝酸 1, 水 2)

使用の都度、調製する。

b) 銅 銅含有率 99.96 % (質量分率) 以上で、テルルを含有しないもの又はテルルの含有率が低く既知のもの。

c) 亜鉛 亜鉛含有率 99.9 % (質量分率) 以上で、テルルを含有しないもの又はテルルの含有率が低く既知のもの。

d) すす 鈴含有率 99.9 % (質量分率) 以上で、テルルを含有しないもの又はテルルの含有率が低く既知のもの。

e) ビスマス ビスマス含有率 99.9 % (質量分率) 以上で、テルルを含有しないもの又はテルルの含有率が低く既知のもの。

f) 標準テルル溶液 (Te : 100 μg/mL) テルル [99.9 % (質量分率) 以上] 1.000 g をはかりとってビーカー (300 mL) に移し入れ、時計皿で覆い、硝酸 (1+1) 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。この溶液を使用の都度、必要量だけ水で正確に 10 倍に薄めて標準テルル溶液とする。

6.3 試料はかりとり量

試料はかりとり量は、1.00 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 [6.2 a)] 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。
- c) 溶液をろ紙 (5 種 A) でろ過した後、ろ紙と沈殿を水で洗浄し、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、このろ過の操作を省略できる。
- d) 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

6.4.1 d) 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 214.275 nm 又は 238.576 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 の検量線の作成操作において得られる標準テルル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、次の手順によって行う。

- a) 銅 [6.2 b)], 亜鉛 [6.2 c)], すず [6.2 d)] 及びビスマス [6.2 e)] をその銅、亜鉛、すず及びビスマスの量が 6.4.1 a) ではかりとった試料中の銅、亜鉛、すず及びビスマスの量と 10 mg の桁まで等しくなるように数個のビーカー (200 mL) に移し入れる。
- b) 6.4.1 b) の操作を行った後、標準テルル溶液 [6.2 f)] 0~20.0 mL (テルルとして 0~2000 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 214.275 nm 又は 238.576 nm における発光強度を試料と並行して測定し、得た発光強度とテルル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テルル量を求め、試料中のテルル含有率を、次の式によって算出する。

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

ここに、

- Te : 試料中のテルル含有率 [% (質量分率)]
 A₁ : 試料溶液中のテルル検出量 (g)
 A₂ : 空試験溶液中のテルル検出量 (g)
 A₃ : 6.6 a) ではかりとった銅 [6.2 b)], 亜鉛 [6.2 c)], すず [6.2 d)] 及びビスマス [6.2 e)] 中に含まれるテルルの含量 (g)
 m : 試料はかりとり量 (g)

銅合金中のテルル定量方法

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。その製品中のビスマス系黄銅合金では、テルル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、銅合金中のテルルの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テルル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、テルルが銅合金の成分規格にないため、テルルの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、ビスマス系黄銅合金にテルルが製品規格として規定されることに伴い、テルルの定量方法を規定することが必要になった。
- d) テルル定量方法に当たっては、対応国際規格を調査したが、銅合金中のテルル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 Z8301 : 2005（規格票の様式）に合わせて作成した。

原案作成専門委員会の構成を、末尾に示す。

3 定量方法に共通な項目の説明

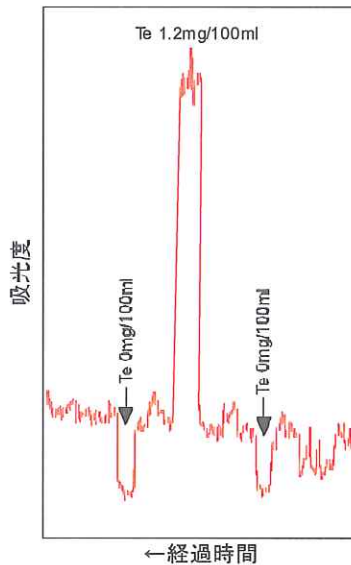
3.1 定量方法の区分（本体の 4）

- a) 原子吸光法 [本体の 4 a)] の適用テルル含有率は、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、テルル含有率 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)] の適用テルル含有率は、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、テルル含有率 0.02 %（質量分率）以上 0.20 %（質量分率）以下とした。

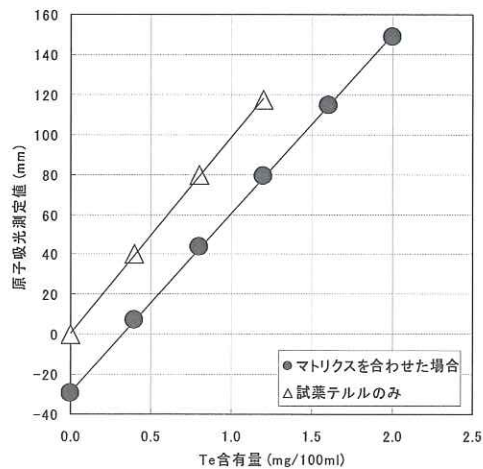
4 各定量方法の主な項目の説明

4.1 原子吸光法（本体の 5）

検量線作成において、一部の原子吸光度計で、テルルを含有しない検量線試料の吸光度が水でゼロ点を調整した値より低くなる現象が見られた（解説図 1）。この現象は、検量線用試料に加えた銅、亜鉛等の影響であることが考えられる。定量に際しては、関係線を原点を通るように平行移動することなく、そのまま使用して検量線とした。テルルのみを混酸で溶解した試料では、吸光度がゼロ点より低い値になることはなかった（解説図 2）。

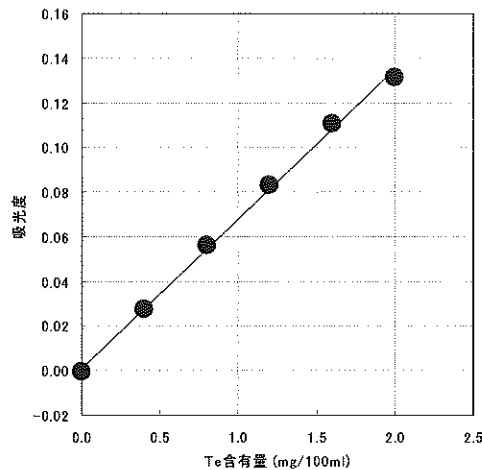


解説図 1 吸光度測定結果の一例



解説図 2 テルルを含有しない検量線がゼロ点以下になる事例

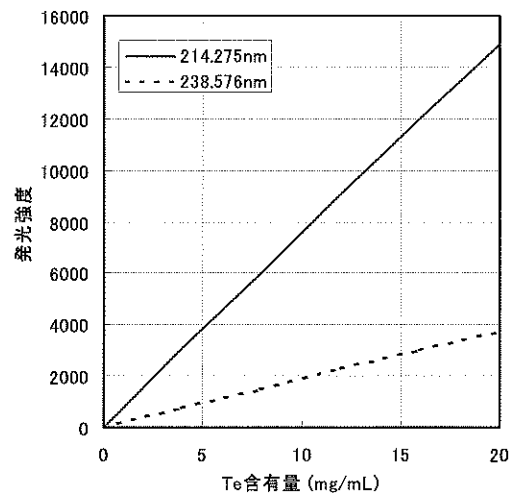
また、比較的新しい原子吸光度計では、この現象は認められず検量線は原点を通った（解説図 3）。



解説図 3 比較的新しい原子吸光度計での検量線の例

4.2 ICP 発光分光法（本体の 6）

発光強度の測定（本体 6.4.2）測定波長として 214.275nm 及び 238.576nm 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、想定装置、測定条件などによって一概に求められないが、238.576nm に対し 214.275nm は、4 倍感度が良い（解説図 4）。しかし、装置によっては 214.275nm はバックグラウンドが高くなる場合もあるので装置の特性を見極めて選択する必要がある。



解説図 4 ICP 検量線の例

5 共同実験の結果

本体の 5 で規定した原子吸光度法によって銅合金中のテルル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テルル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
L1	0.003	0.051	0.160
L2	< 0.001	0.052	0.152
L3	< 0.001	0.050	0.149
L4	< 0.001	0.050	0.173
L5	< 0.02	0.050	0.158
L6		0.050	0.159
x		0.0506	0.1585

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	試料					
	214.275nm			238.576nm		
	A	B	C	A	B	C
L1	0.024	0.062	0.157	0.002	0.050	0.166
L2	< 0.005	0.050	0.152			
L3	0	0.050	0.154	0	0.050	0.157
L4	0.003	0.005	0.155	0.002	0.051	0.158
L5	0	0.049	0.157			
L6	0	0.052	0.158	0	0.050	0.155
L7	0.003	0.049	0.160	0.002	0.049	0.161
L8	< 0.02	0.050	0.158	< 0.02	0.050	0.157
L9	0	0.052	0.157	0	0.051	0.156
x		0.0465	0.1564		0.0501	0.1585

6 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	日本伸銅協会
	備考	○印は、分析小委員会委員も兼ねる。