

## 技術報告

腐食銅板のフーリエ変換赤外分光測定による  
大気の簡易モニタリング村田 勝夫<sup>®</sup>, 飯綱 克典, 山下 伸典\*,  
谷口 博士\*\*, 田中 義治\*\*\*

(1994 年 6 月 20 日受理)

内陸性気候下にある盆地での腐食挙動を調べるため、中国地方の津山盆地において 30 か所の観測点を設け、延べ 2 年間にわたり銅板の腐食を観測した。又、参照実験として山陰の鳥取県、山陽の岡山市においても少数の観測点を設けた。試料は観測点の大気に暴露し定期的に回収した後、その表面をフーリエ変換赤外反射吸収分光法を用いて分析を行った。既に既報で明らかになった赤外スペクトルのパターンと腐食生成物を検討した結果、津山盆地の中・西部については顕著な腐食が認められなかったが、津山盆地東部の山麓付近に山陰型の腐食挙動を示す観測点が数か所見いだされた。これは海塩粒子を含む西からの山陰の季節風が津山盆地東部の山麓付近に滞留し、銅板の腐食を促進したものと考えられる。

## 1 緒 言

大気中に銅板を暴露しておくと、銅板の表面はしだいに光沢を失い、紫から徐々に褐色を帯びて腐食してくる。銅板の腐食で顕著なのは、神社や仏閣の軒や雨どいや金具などの建築材料に見られる緑青である。緑青は、長期間大気との平衡状態を経て、オキシ硫酸銅(II)やヒドロキシ炭酸銅(II)などが表面に生成したものであり、沿海地方においては塩基性塩化銅(II)が主成分であるといわれている<sup>1)2)</sup>。一方、著者らの予備実験によれば、山深い秘境の地に試料を設置した場合や、恒温・恒湿(30°C, 70%)の人工気象室に静置した銅板は数か月経ても、ほとんど表面変化のない例も見られる。つまり腐食生成物は、大気環境となんらかの関連があるものと思われる。ある面では、腐食銅板の表面は、その周辺の一定期間内の環境状況を反映しているともみなされる。従って銅板の腐食経過を定期的に測定すれば、周辺の大気環境を間接的にモニターすることにつながる事が予想できる。

既に著者らは、フーリエ変換赤外反射吸収分光法(reflection absorption spectroscopy, IR-RAS 法)を用い

腐食銅板の表面生成物の同定を行い、その IR-RAS スペクトルから定性的に臨海型、市街型、農村型、山間型の四つのパターンに試料を識別する方法を提案した<sup>3)</sup>。この成果をもとに、この方法を検証するため、海に面していない内陸地の松本盆地<sup>4)</sup>や冬季に西からの季節風の強い日本海側地域に<sup>5)</sup>本法を適用した結果、IR-RAS 法が環境モニタリング法として有効であることが分かった。この検証した中で、内陸性気候下にある長野県松本盆地では、臨海部と異なる内陸性の腐食挙動が期待されたが、天龍川や富士川から甲府盆地を抜け松本盆地に至る太平洋からの夏の季節風の影響が強く現れ、結果的には臨海型の腐食を示した。そこで本研究では比較的海からの影響の少ないと思われる中国地方の津山盆地に注目し、ここにおいて内陸性気候下の銅板の腐食挙動を調べることを目的として検討した。

## 2 実 験

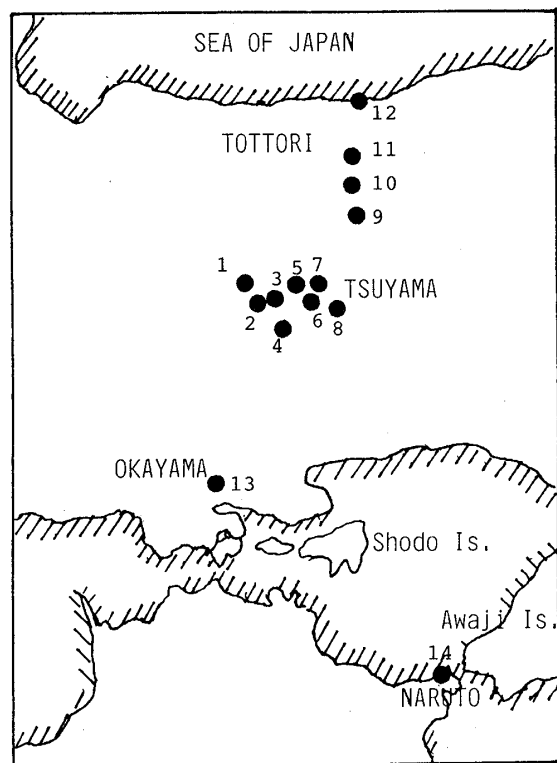
銅板試料の調製や IR-RAS 法による銅表面の測定については、既報の報告に基づいて行った<sup>3)4)</sup>。

観測点としては、津山盆地内で 1992 年 10 月から中・西部の 8 か所の地点で、又 1993 年 11 月から津山盆地東部地区の 22 か所で観測を行った。鳥取県では 1992 年 12 月から千代川沿いに 4 か所、1993 年 11 月から千代川沿いに 1 か所と東部地区に 1 か所で観測を行った。又、岡山市の 1 か所で、1992 年 11 月並びに 1993 年 11 月から観測を行った。参照実験として、同時

\* 鳴門教育大学学校教育学部: 772 徳島県鳴門市鳴門町高島

\*\* 鳥取県立鳥取西高等学校: 680 鳥取県鳥取市東町 2-112

\*\*\* 岡山県立林野高等学校: 707 岡山県英田郡美作町三倉田 58 の 1



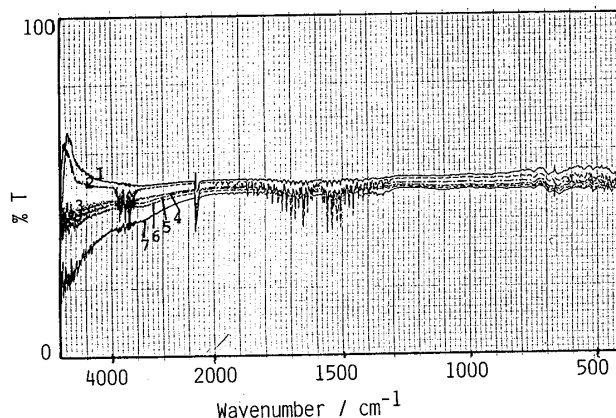
**Fig. 1** The fourteen points where copper plate was exposed to ambient atmosphere of the Chugoku and the Shikoku district

1: Kagamino; 2: Ippou; 3: Oshiire; 4: Yanahara; 5: Ayabe; 6: Uetsuki; 7: Nihonbara; 8: Katsuta; 9: Tizu; 10: Mochigase; 11: Kawahara; 12: Karo; 13: Izumida; 14: Naruto

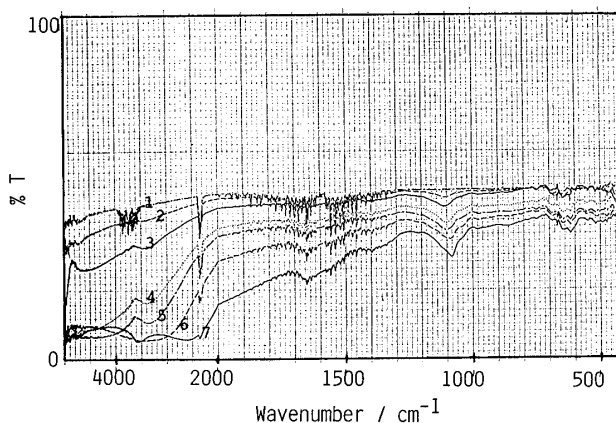
期に鳴門教育大学においても観測を行った。試料の銅板は、ほぼ1か月ごとに定期的に回収し、IR-RASの測定を行った後、大気中への暴露を継続した。

### 3 結果及び考察

Fig. 1 は、1992 年 10 月及び 11 月に観測を始めた観測点を示す。津山盆地の周辺の 8 か所（鏡野、綾部、日本原、押入、勝田、棚原、一方、植月）と、鳥取県の千代川に沿った 4 か所（賀露港、河原、用瀬、智頭）、岡山市泉田に 1 か所、参照実験の鳴門教育大学に 1 か所である。観測点としては、中国地方の津山盆地を主体にし、山陰、山陽、鳴門で補足的に測定を行った。Fig. 2 は、1992 年 10 月から 1993 年 4 月にかけて津山市綾部で大気に暴露された銅板の IR-RAS スペクトルを示したものであるが、この期間内に顕著な腐食生成物は認められなかった。又、他の 6 地点においても、ほぼこれと似たスペクトルを示し、目立った腐食生成物はなく腐食は緩慢であった。これに対して Fig. 3 に示すよう

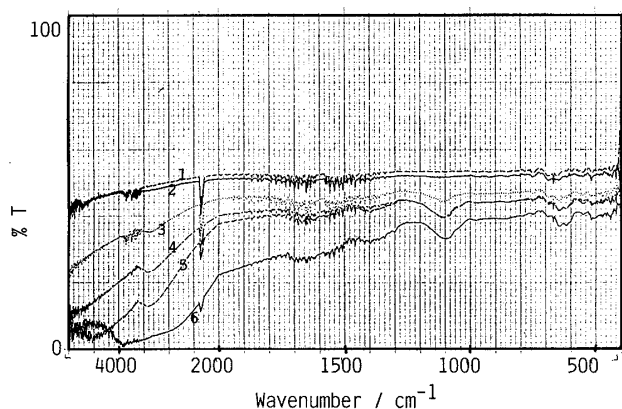


**Fig. 2** FT-IR spectra of the copper plates exposed to ambient atmosphere at Ayabe in the Tsuyama basin from October of 1992 to April of 1993 for different periods of time: 1) 0; 2) 1 month; 3) 2 months; 4) 3 months; 5) 4 months; 6) 5 months; 7) 6 months

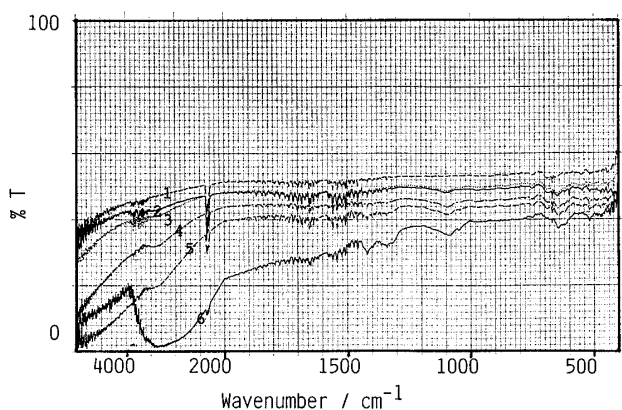


**Fig. 3** FT-IR spectra of the copper plates exposed to ambient atmosphere at Katsuta in the Tsuyama basin from October of 1992 to April of 1993 for different periods of time: 1) 0; 2) 1 month; 3) 2 months; 4) 3 months; 5) 4 months; 6) 5 months; 7) 6 months

に、8 観測点の中で最も東に位置する津山市勝田においては、試料の著しい腐食が見られた。つまり  $1100\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの増大に伴うスルファート錯体の生成と、赤外スペクトルのベースラインの斜傾化が顕著である。著者らの一連の研究結果によれば<sup>3)~5)</sup>、これはこの地方がなんらかの形で海の影響を受けていることを意味している。鳥取県では千代川の河口から川沿いに県境までに 4 観測点を設置し、1992 年 12 月より観測を開始した。既報で明らかにしたように<sup>5)</sup>、日本海側では全般的に日

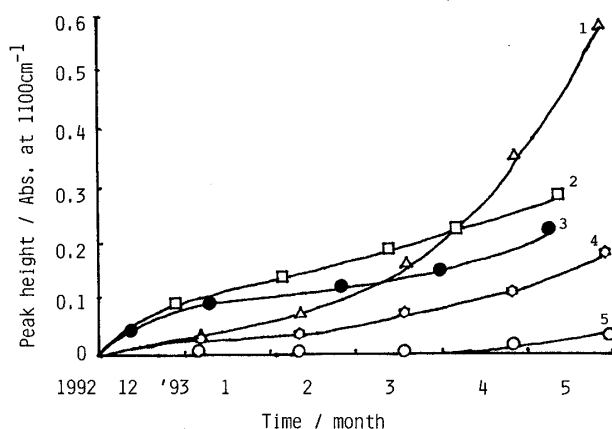


**Fig. 4** FT-IR spectra of the copper plates exposed to ambient atmosphere at Tizu in Tottori from December of 1992 to April of 1993 for different periods of time: 1) 0; 2) 1 month; 3) 2 months; 4) 3 months; 5) 4 months; 6) 5 months

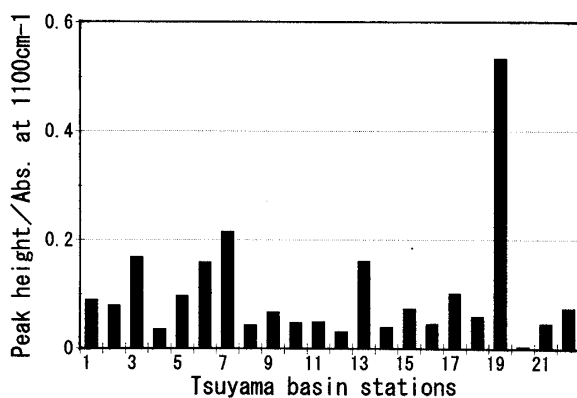


**Fig. 5** FT-IR spectra of the copper plates exposed to ambient atmosphere at Izumida in Okayama-city from December of 1992 to April of 1993 for different periods of time: 1) 0; 2) 1 month; 3) 2 months; 4) 3 months; 5) 4 months; 6) 5 months

本海からの冬の季節風の影響が強い。従って鳥取県のどの試料も反射率の低下が著しく、各腐食生成物の生成も促進されていた。その代表例として示した Fig. 4 から明らかなように、県境の千代川においても河口ほどではないが、海からの影響を受けている。これに対して Fig. 5 に示すように、山陽側の岡山市では 1992 年 12 月から 1993 年 4 月まで、試料の腐食は緩慢である。この時期、鳴門教育大学においても同様な傾向を示す。冬の海からの季節風の影響が少ないものと考えられる。Fig. 6 には、鳥取（河原）、津山（勝田）、岡山（泉田）、鳴門（本大学）の各観測点におけるの同一時期におけるスル



**Fig. 6** Formation of sulfato complexes on copper plate at different points: 1) Naruto University; 2) Kawahara (Tottori); 3) Katsuta (Tsuyama); 4) Izumida (Okayama-city); 5) Ayabe (Tsuyama)



**Fig. 7** Comparison of sulfato complexes formed at 22 stations in the Tsuyama basin

ファット錯体の生成曲線をプロットした。生成曲線を比較した結果、津山市勝田の腐食は山陰型の腐食挙動に似ていることが明らかになった。

そこで翌年の 1993 年 11 月より、地元の林野高等学校の協力を得、津山市勝田周辺に新たに 22 か所の観測点を設け、腐食地域の割り出し又は絞り込みを試みた。その結果、数か所の観測点において腐食の著しい地点が見いだされた。Fig. 7 には、22 の観測点におけるスルファット錯体の生成を比較した。腐食の著しい地点を識別するため、Fig. 8 には  $1100\text{ cm}^{-1}$  におけるピーク高変化量に応じてスポットの大きさ（10 ポイント/0.1 Abs.）を示し、腐食状況をプロットした。Fig. 8 によれば津山盆地の東部の山麓付近に、腐食が著しい地点が見られる。比較的腐食の著しい林野-3, 林野-7, 林野-19

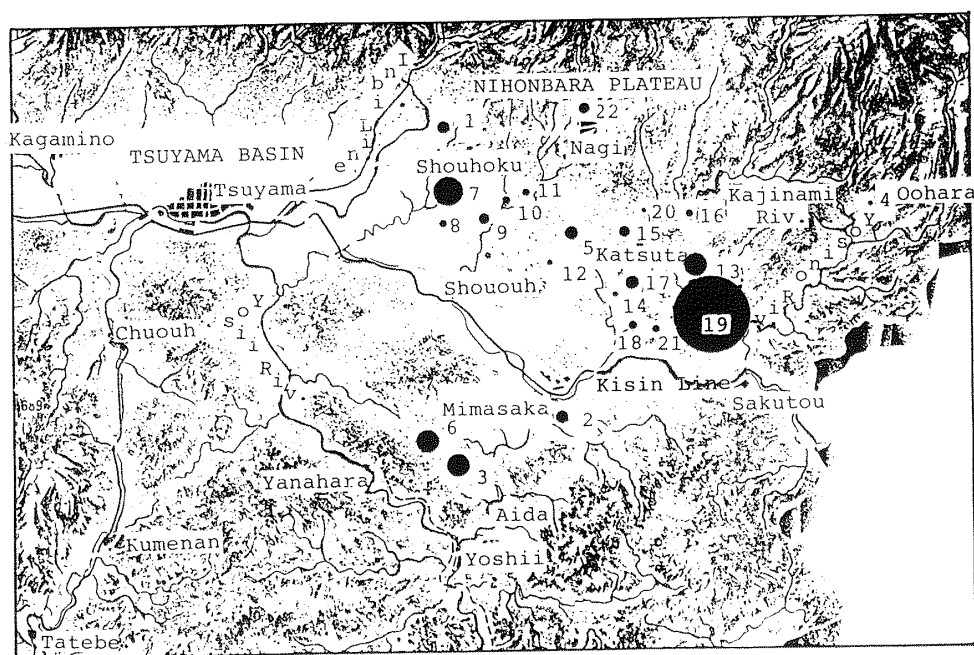


Fig. 8 Geographical features and the amounts of sulfato complexes formed on copper plate at each station, represented by the relative spot size

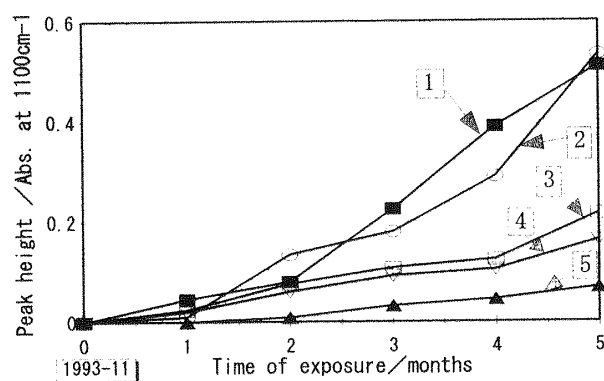


Fig. 9 Formation of sulfato complexes on the copper plates at different points from November of 1993 to May of 1994: [1] Takenari (Tottori, San-in); [2] Hayashino-19 (Tsuyama basin); [3] Hayashino-7 (Tsuyama basin); [4] Hayashino-3 (Tsuyama basin); [5] Izumida (Okayama, San-yo)

の試料のスルファト錯体の生成を鳥取と岡山市の試料とを比較したのが、Fig. 9 である。この林野の 3 試料は、時間の経過とともに IR-RAS スペクトルのベースラインの斜傾化が顕著に認められる。これは、既に記し

たように海型の腐食と推測される。又、Fig. 9 から明らかなように、林野-19 の試料のスルファト錯体形成状態は山陰の試料に似ている。又、他の 2 試料も山陽よりも山陰の形成状態に近い。従って、津山盆地東部の腐食は山陰型と推定される。この地域の気象の風配図では、夏季の 6, 7, 8 月を除いて、専ら吹く風は西風である<sup>6)</sup>。つまり山陰からの西よりの季節風が津山盆地に吹き付け、これが東部の山麓付近に滞留し、山陰型の腐食地区が観測されたものと考えられる。

(1993 年 6 月, 第 54 回分析化学討論会並びに 1994 年 6 月, 第 55 回分析化学討論会において一部発表)

## 文 献

- 1) 仲田進一: “銅のおはなし”, p. 102 (1985), (日本規格協会).
- 2) 松島 巖: “錆と防食のはなし”, p. 20 (1987), (日刊工業新聞社).
- 3) 村田勝夫, 山下伸典: 日化, **1991**, 135.
- 4) 村田勝夫, 山下伸典, 平林千里, 盛田正治: 分析化学, **40**, 599 (1991).
- 5) 村田勝夫, 山下伸典, 小川信明, 早川和一, 谷口博士: 分析化学, **43**, 203 (1994).
- 6) 津山測候所: 気象月表, 1993 年 3 月～1994 年 2 月.



**Simplified monitoring of atmosphere by FT-IR measurements of corroded copper plates.** Katsuo MURATA, Katsunori IIDZUNA, Shinsuke YAMASHITA\*, Hiroshi TANIGUCHI\*\* and Yoshiharu TANAKA\*\*\* (\*Department of Chemistry, Naruto University of Education, Takashima, Naruto-shi, Tokushima 772; \*\*Tottori Nishi Senior High School, Higashi-machi, Tottori-shi, Tottori 680; \*\*\*Hayashino Senior High School, Mimasaka-cho, Aida-gun, Okayama 707)

Copper plates were exposed to the ambient atmosphere at different locations in the Chugoku district in order to compare metal corrosion in the three distinct regions of the Tsuyama basin, San-in (Tottori), and San-yo (Okayama). The samples were analyzed at regular intervals by FT-IR reflection absorption spectroscopy. Some species of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , hydroxy and sulfato complexes were found on the surfaces of copper plates. The samples exposed from December of 1992 to April of 1993 in the Tottori district were more corroded than those in Okayama City. Most of the copper plates exposed in the Tsuyama basin were noncorroded except for a couple of samples from the east part of the basin. The results of the FT-IR spectra also revealed that there were some points in the eastern part of the Tsuyama basin where corrosion of copper plates was similar to that in the Tottori district. This might be attributed to a temporary lull in seasonal westerlies around the eastern part of the Tsuyama basin.

(Received June 21, 1994)

***Keyword phrases***

FT-IR reflection absorption spectroscopy; ambient atmosphere; corrosion of copper plate; basin.

---