

銅合金中の精密銅分析方法の検討

小澤 真希枝*

The Method of Precise Quantitative Analysis of Copper Alloy

OZAWA Makie*

抄録

JIS H1051¹⁾に示される電解重量法における高純度銅の銅含有率分析方法について検討した。試料量、電析時間、電流値を調整することで、0.01%の精度で分析することができた。

不純物として含有する元素の影響を検討するため、リン、亜鉛、鉛、スズ、ニッケル、ビスマスを試料溶液に加えた。リン、亜鉛は影響がなかったが、鉛、スズは沈殿を生じて陰極に付着し、ニッケル、ビスマスは銅とともに陰極電着し、銅の含有率が実際より高めに測定された。

キーワード：銅電解重量法，定量分析，ICP発光分光分析

1 はじめに

銅・銅合金は、優れた耐食性、導電性、伝熱性、加工性から、様々な用途に使われている。また、近年のIT先端技術分野においては、高純度の銅材が求められている。

銅合金中の銅の定量分析方法には、電解重量法、ICP発光分光分析法、蛍光X線法、ICP質量分析法、滴定法、吸光光度法があり、当センターでは、現在、ICP発光分光分析法で依頼試験を受けている。しかしながら、ICP発光分光分析法では、JIS C1011（銅含有率99.99%以上）など電子機器等に使用される高純度銅の場合、分析値のばらつきが大きくなり、精密分析ができない。

本研究では、高純度銅を高精度で分析できる電解重量法について知見を得て、高純度銅の依頼試験を受け入れることを目的とする。

2 実験方法

2.1 分析装置・試薬

電解用の電源は、菊水電子工業(株)製 PAN160-3.5A を用いた。

電子天秤は、METTLER TOLEDO XPE205 を用いた。ICP 発光分光分析装置は、(株)日立ハイテクサイエンス製 SPECTRO ARCOS FHM22 を用いた。

電解用の円筒状白金陰極及びらせん状白金陽極は JIS 規格に準拠した。

硝酸等の分析試薬は、関東化学(株)製の特級品を用いた。検量線用溶液は、関東化学(株)製 JCSS 標準液を用いた。

純銅は、関東化学(株)製 Cat.No.07441-23(Purity min 99.98%)及び(株)高純度化学研究所製 CUE04GB(Purity min 99.99%)を用いた。

* 技術支援室 化学技術担当

2.2 分析操作

試料を秤量し（銅の含有率が 99.3% 以上の場合は 5g、未満の場合は 1g）、混酸（水：硫酸：硝酸 = 25:10:7）を加えて 100℃ で加熱し、試料を溶解した。重量を測定した白金電極を試料溶液に挿入し、陰極に銅を電析させ、重量を測定した。試料溶液に残った微量の銅を ICP 発光分光分析装置で定量し、陰極の質量増分と足し合わせ、供試試料の重量で除した値を銅含有率とした。

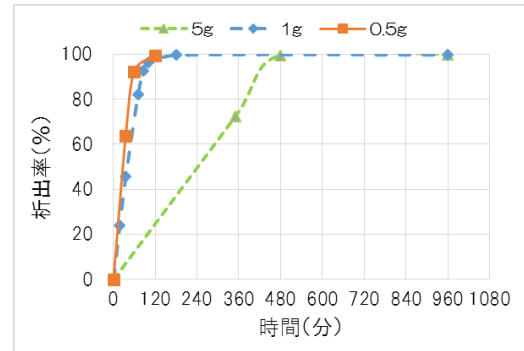


図 1 電析時間と銅析出率

3 結果及び考察

3.1 機械誤差

ICP発光分光分析装置と電子天秤による機械的な値のばらつきが測定結果に与える影響を検討した。

陰極電極を電子天秤で数回測定したところ最大 0.00017g の差がでた。この差は、試料 5g のときは 0.0034%、1.0g のときは 0.0170%、0.5g のときは 0.0340% の測定値の誤差につながる。また、ICP 発光分光分析装置による分析では、選択する波長によって分析値がばらつく。ばらつきの影響を小さくするには、試料の量を 5g 以上にすること、試料溶液中の銅濃度が十分低くなるまで電析する必要がある。

3.2 最適な電析条件

3N純銅（純度99.98%以上）0.5g、1g、5gを0.72Aの定電流で電析させたときの銅析出率を図1に示した。試料溶液中の銅がほぼ析出し、溶液中の銅濃度が約200mg/L程度になると析出がなかなか進まず、10mg/L程度になるまでに9時間以上要した。

表1は、3N純銅0.5gを2時間、1gを1時間40分、3時間、16時間、5gを8時間、16時間電析したときの銅析出量と残液中の銅濃度をICP発光分光分析法で測定した結果である。0.5g、1g、5gともに銅含有率99.90%以上の分析値が得られた。

表 1 各試料量と電析時間における分析結果

試料量(g) ※1	電析時間	析出率(%)	残液中濃度(mg/l)	合計(%)	ばらつき(%) ※2
0.49870	2h	99.390	12.264	100.005	0.079
1.00057	1h40m	96.258	148.590	99.971	0.155
1.00222	3h	96.564	15.747	99.957	0.020
1.00242	16h	99.758	7.150	99.936	0.009
5.00175	8h	99.479	95.483	99.956	0.018
5.00143	16h	99.925	12.629	99.988	0.001

※1 3N純銅使用

※2 ばらつき: ICP発光分光分析装置による残液濃度測定値の最大値から最小値を引いた値

表2は、4N純銅（純度99.99%以上）5gを、0.72Aで16時間、0.72Aで16時間+0.3Aで1時間、0.72Aで17時間、0.72Aで17時間+1時間電析したときの銅析出量と残液中の銅濃度をICP発光分光分析法で測定した結果である。全て99.99%以上の分析値が得られ、電析時間を十分長くすることで0.01%の精度で測定することができた。

また、分析時間を短縮するため、電流値を1A、1.5Aに上げて、6時間、7時間、8時間電析した結果、いずれも0.01%程度の誤差が見られた。

表 2 各電析時間、電流値における分析結果

試料量(g) ※3	電流値及び電析時間	析出率(%)	残液中濃度(mg/l)	合計(%)	ばらつき(%)
4.98829	0.72A 16h	99.935	10.900	99.990	0.001
4.99567	0.72A 16h 0.30A 1h	99.937	10.983	99.992	0.001
4.99669	0.72A 17h	99.963	6.193	99.994	0.001
4.99359	0.72A 17h 0.30A 1h	99.939	11.026	99.994	<0.001

※3 4N純銅使用

3.3 不純元素の影響

硝酸、硫酸で電解溶液を調製した場合、液中に不溶性残渣を生じる元素、銅とともに電着する元素がある。どの元素がどれほど分析値に影響するか検討した。

4N純銅に、鉛、スズ、亜鉛、リン、ニッケル、ビスマスをそれぞれ添加したときの結果を表3に示す。

リン及び亜鉛は影響がなかったが、鉛、スズは沈殿を生じて陰極に付着し、また、ニッケル及びビスマスは銅とともに陰極に電着し、本来の銅量よりも多く測定された。

表3 各元素を添加したときの分析結果

添加元素	析出率(%)	残液中銅(%)	合計(%)
0.2% リン	99.961	0.034	99.995
2.0% 亜鉛	99.954	0.041	99.995
2.0% 鉛	102.972	0.034	103.006
2.0% スズ	100.210	0.090	100.300
2.0% ニッケル	99.937	0.068	100.005
2.0% ビスマス	101.514	0.171	101.684

4 まとめ

JIS H1051 に示される電解重量法における高純度銅の銅含有率分析方法について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 試料の量が 0.5g の場合は 0.1%の精度、5g の場合は 0.01%の精度で分析可能である。
- (2) 精度をあげるためには、ICP 発光分光分析装置による分析値のばらつきの影響を小さくするため、試料溶液中の銅量が十分小さくなるまで電析する。
- (3) 試料中に不純元素の影響として、鉛、スズは沈殿を生じて陰極に付着し、また、ニッケル及びビスマスは銅とともに陰極に電着し、本来の銅量よりも多く測定された。

参考文献

- 1) JIS H1051: 2013 「銅及び銅合金中の銅定量方法」