

技術論文

フローインジェクション分析法による銅電解工程液中の
銅イオン及びニッケルイオンの同時定量林部 豊^{®*}, 櫻井 宏行*, 加藤 正明*, 竹谷 実*Determination of copper and nickel ion in copper electrolyte by
a flow-injection spectrophotometric method

Yutaka HAYASHIBE, Hiroyuki SAKURAI, Masaaki KATOU and Minoru TAKEYA*

*Mitsubishi Materials Corporation, 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya, Saitama 330-8508

(Received 17 November 1998, Accepted 22 February 1999)

A fully automated flow-injection system for the spectrophotometric determination of copper and nickel ions in copper electrolyte has been developed. To detect each aqua-complex by utilizing one spectrophotometer, at first, the sum of the absorbance of copper and nickel ions was measured at a reference-path. After mixing a thiourea solution to mask copper ions as the copper-thiourea complex, the absorbance of nickel ion was measured at the sample-path. The concentrations of each element were calculated from the difference of each absorbance and from a dilution factor between the two paths. The reproducibility has been proven to be satisfactory with relative standard deviations of less than 0.8% (RSD, 30 g Cu l⁻¹-15 g Ni l⁻¹ levels, $n = 5$). The determination limits were 1.4 g Cu l⁻¹ and 5.0 g Ni l⁻¹ with 75 µl sample injection. This system permits a throughput of 30 samples per hour. It is suitable for monitoring the concentration of copper and nickel ions in a copper electrolytic process stream.

Keywords : flow-injection; simultaneous determination; copper; nickel; spectrophotometry.

1 緒 言

銅製錬工程の最終工程である銅の電解精製工程では、99.5% 程度まで精製された銅を陽極に鑄造し、種板（純銅の薄板）を陰極として電解精製している。代表的な電解液の組成を Table 1 に示す。通常、電解液中の銅濃度は電解の進行とともに上昇し、硫酸濃度が減少して不純物も蓄積する。そのため、循環電解液の一部を取り出し、電解尾液処理を行う。銅電解工程液中における

銅及びニッケルイオン濃度は、短時間内に極端に変化することはないが、電解尾液処理量の制御及び電解尾液処理液の循環電解液への混合量を、これら濃度に基づいて制御する必要がある¹⁾。したがって、連続的に流れる銅電解液中の銅及びニッケルイオン濃度が把握できれば、操業管理の重要な指標となる。現在、銅電解液中の銅及びニッケルイオンはチオ硫酸ナトリウム滴定法や誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) により定量されているが、試料採取から分析結果算出までを完全自動化し、連続的に流れる電解液を逐次採取して定量できれば工程管理上非常に有用であり、工程管理分析の迅速化及び省

* 三菱マテリアル(株)総合研究所分析・材料評価センター: 330-8508 埼玉県大宮市北袋町 1-297

Table 1 Typical composition of copper electrolyte^{a)}

Element	Concentration	Element	Concentration
Cu ²⁺	40~50	Sb ^{3+,5+}	0.1~0.3
Ni ²⁺	10~20	Bi ³⁺	~0.1
Zn ²⁺	~0.5	Cl ⁻	0.01~0.05
As ^{3+,5+}	1~5	H ₂ SO ₄ ^{b)}	150~180

a): g l⁻¹, b): free acid

力化にも寄与できると考えられる。

本研究では、銅電解液中の銅及びニッケルイオン濃度の2成分同時自動分析システムの確立について検討した。これまで、当研究室ではフローインジェクション分析法(FIA)を利用した亜鉛電解液精製工程液中の不純物元素の自動分析システムを構築し、工程管理分析システムとして適用している²⁾。FIAは、溶液試料の取り扱いが容易であり、しかも試料採取量が少量で済むこと、自動化が容易であること、装置コスト及びランニングコストが比較的安価である、などの特徴を有する。FIAによる複数成分定量システムは種々報告されているが、1台の検出器を利用し、1回の試料注入で2成分以上の定量を実施した例は少ない^{3)~5)}。種々検討の結果、操業管理分析装置として満足するシステムを開発したので報告する。

2 実 験

2.1 分析装置

検討の結果、最終的に得られた分析システムをFig. 1に示す。流路は内径1 mm×外径2 mmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製チューブを使用した。但し背圧コイル(Cbp)は、内径0.5 mm×外径1.7 mmのチューブを使用した。キャリア及びマスキング剤の送液にはダブルプランジャー型ポンプ(サヌキ工業製RX-706T型)を使用し、試料溶液の吸引にペリスタ型ポンプ(ATTO製AG-2120型)を使用した。自動六方バルブ(サヌキ工業製SVA-5600S型)及び自動溶媒切り替えバルブ(同社製SVA-5410型)を試料の注入及び試料採取流路の切り替えにそれぞれ使用した。吸光度検出にはダブルフローセル(光路長20 mm)を装着した可視分光光度計(相馬光学製S-3250型)を使用した。装置は、N88BASIC/MS-DOS版にて自作のプログラムを使用し、パーソナルコンピュータにて制御した。なお、バッチ法における吸収スペクトルの測定にはMilton Roy製Spectronic 3000 Arrayに光路長10 mmの角形ガラス

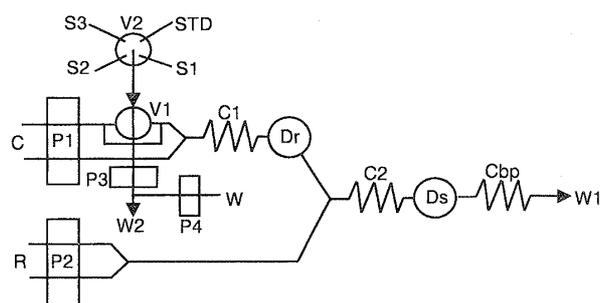


Fig. 1 Schematic diagram of the proposed flow injection system

P1, P2, P3, P4: pumps, C1, C2: mixing coils (C1: 3 m × 1.0 mm i.d., C2: 5 m × 1.0 mm i.d.), Cbp: back-pressure coil (2 m × 0.5 mm i.d.), V1: sample injection valve (75 μl), V2: sample selector valve (STD: standard solution, S1, S2, S3: sample solutions), Dr: detector (reference path: 720 nm), Ds: detector (sample path: 720 nm), W1, W2: waste, C: carrier (1.5 M H₂SO₄), R: 0.75 M thiourea solution, W: water

セルを装着して使用した。

2.2 試 薬

1.5 M 硫酸溶液: 特級硫酸から調製した硫酸(1+1) 110 mlを水1000 mlに溶解した。

マスキング剤(0.75 M チオ尿素溶液): 特級チオ尿素 55 gを水1000 mlに溶解した。

銅 25 g l⁻¹-ニッケル 25 g l⁻¹-2 M 硫酸溶液(装置校正用標準液): 乾燥した特級硫酸銅五水和物 98.2 g, 及び乾燥した特級硫酸ニッケル六水和物 112 gを水に加熱溶解し、硫酸(1+1) 222 mlを添加した後、水で1000 ml定容とした。

その他、実験に使用した試薬類は特に断りのない限り特級以上のものを使用し、水はイオン交換水又は蒸留水を使用した。

2.3 分析操作

試料溶液は試料流路切り替えバルブV2を介して試料注入バルブV1にポンプP3により吸引導入される。この試料溶液は、試料注入バルブに接続されている試料注入ループ(75 μl)からキャリア(1.5 M 硫酸, 4.0 ml min⁻¹)に注入し、混合コイルC1(3 m)内で希釈され、検出器内に設置したフローセルのリファレンス側流路(Dr)に導入される。ここで720 nmにおける銅及びニッケルの水和イオンの吸光度を測定する。フローセルを出た試料溶液は、マスキング剤(0.75 M チオ尿素溶液、

2.5 ml min⁻¹) の流れと合流し混合コイル C2 (5 m) 内で銅-チオ尿素錯体を生成させ銅イオンをマスクングする。この溶液をフローセルのサンプル側流路 (Ds) に導入し、ニッケル水和イオンのみの吸光度を測定する。測定終了後、ポンプ P3 を逆転させ、これと同時に洗浄水用ペリスタポンプ P4 を駆動して、試料の通過した流路内を水で洗浄する。

測定にはピーク高さを利用し、以下の式に基づいて銅及びニッケルイオンの吸光度を算出して定量に使用した。検量線は、まずニッケル 25 g l⁻¹ 標準液を測定し、リファレンス側及びサンプル側流路の間で生じる試料ゾーンの希釈率を測定し、次に種々の濃度の銅及びニッケルの混合標準液を測定して、得られたピーク高さより以下の式に基づいて銅イオンの吸光度を算出し、銅及びニッケルイオンの検量線を作成した。

$$|Acu| = |ADr| - |ADs_{(Ni)}| \times d$$

|Acu|: Dr における銅吸光度の絶対値, |ADr|: Dr の吸光度の絶対値, |ADs_(Ni)|: Ds のニッケル水和イオンの吸光度の絶対値, *d*: Dr と Ds の間で生じる試料ゾーンの希釈率 ($d = |ADr_{(Ni)}| / |ADs_{(Ni)}|$)

3 結果と考察

3.1 銅及びニッケルイオン検出法の検討

銅及びニッケルの検出法としては、両成分とも試料溶液中に高濃度で存在することから、各水和イオンの特性吸収を測定すれば十分定量可能であることを確認した。しかし、銅イオンの吸光度を測定する場合に、ニッケルが試料溶液中に共存すると水和イオンの吸収が銅の吸収と重なるため正の妨害となる。

吸光光度法において、吸収スペクトルの重なりを補正して単一成分の吸光度を求めて定量を行う手法としては、二波長分光法、微分光光度法が挙げられる。これら手法を適用可能かどうか調査したところ、いずれも銅及びニッケルイオンの 2 成分同時定量が可能であることを確認した。しかし、これらを FIA システムに適用した場合、2 台の検出器を利用するか、あるいは 1 台の検出器を利用しても測定波長を移動させて測定する必要があり、装置コストの増大、測定系及び制御系の複雑さ、メンテナンス項目の増大、装置稼働部の消耗に伴う測定精度の低下などの問題点がある。ダイオードアレイ検出器などを適用できれば二波長分光法等も利用可能であると考えられる。

以上の結果より、化学的前処理を FIA システム内で

行い、銅及びニッケルイオンを同時検出する手法を検討した結果、チオ尿素と銅イオンの錯形成に基づく銅イオンのマスクングを行えば、比較的簡便に多量の銅イオンのみをマスクング可能であることを確認した。本研究では、このマスクング反応を利用して銅及びニッケルの同時定量を行うことにした。

3.2 FIA システムの最適化

3.2.1 測定波長の選定 バッチ法により銅及びニッケルの水和イオン特性吸収スペクトルを調査した結果を踏まえて測定波長の選定を行った。バッチ法で得られた吸収スペクトルから、銅イオンは 810 nm に、ニッケルイオンは 390, 655 及び 720 nm にそれぞれ吸収極大が存在する⁶⁾。但し、ニッケルイオンは銅イオンと比較して検出感度が低く、しかも銅イオンのマスクング剤添加後に検出する必要があるため、試料溶液の希釈による装置検出感度の低下も懸念される。したがって、測定波長は銅及びニッケルの両イオンが同時に検出でき、かつニッケルができる限り高感度で測定可能な 720 nm {モル吸光係数 (ϵ); 銅イオン 0.826, ニッケルイオン 0.675} に設定した。

3.2.2 試薬濃度の検討 まず、キャリアーである硫酸濃度の影響について検討した。試料溶液として銅 40 g l⁻¹-ニッケル 20 g l⁻¹-2 M 硫酸溶液を使用し、硫酸濃度を 0 から 2 M まで変化させた。キャリアーに水を利用した場合、試料溶液とキャリアーの酸濃度の差に起因するベースラインの揺らぎが観察され、測定精度が低下したことから、試料溶液中の硫酸濃度とほぼ同等の 1.5 M に決定した。続いて、銅のマスクングに使用するチオ尿素濃度の影響について検討した。結果を Table 2 に示す。試料溶液として銅 60 g l⁻¹-2 M 硫酸溶液を使用して測定したところ、0.5 M 以下の濃度では、P1 と P2 の流量比が 2:1 の条件で銅のマスクングが可能であったが、ニッケル測定時のベースラインの揺らぎが観察され、ニッケルの測定精度低下の原因になることが予想された。これは、チオ尿素供給量が不足し、水溶性の銅-チオ尿素錯体が十分に生成しなかったためと考えられる。したがって、チオ尿素濃度は 0.75 M と決定した。

3.2.3 混合コイル長さの検討 続いて、混合コイル長さの検討を行った。まず、試料注入後、Dr に到達するまでのコイル (C1) 長さを変化させて、各フローセルで検出される吸光度の影響を調査した。C1 は、試料溶液が非常に高塩濃度であるため、キャリアー中の塩濃度変化に伴う光屈折率の変化に起因したゴーストシグナルの発生を防止する上で重要である。当初、C1 を 0

Table 2 Effect of P2 flow rate and thiourea concentration ($n = 3$)

P2/ ml min ⁻¹	0.50 M thiourea		0.75 M thiourea	
	Dr	Ds	Dr	Ds
2.5	1.546 ± 0.012	0.009 ± 0.001	1.547 ± 0.008	0.007 ± 0.001
2.0	1.556 ± 0.004	0.161 ± 0.010	1.480 ± 0.009	0.008 ± 0.001
1.5	1.573 ± 0.022	1.075 ± 0.011	1.471 ± 0.010	0.008 ± 0.001
1.0	—	—	1.482 ± 0.015	0.137 ± 0.000

P1: 1.5 M H₂SO₄, 4.0 ml min⁻¹. Sample solution contained 60 g Cu²⁺ l⁻¹-2 M H₂SO₄.

から 4 m まで変化させて観察されるピーク形状を観察したところ, C1 長さに関係なく Dr ではゴーストシグナルは観察されなかった. そこで, C1 を 0 m としてニッケル 20 g l⁻¹-銅 0, 10, 30, 50 g l⁻¹ 溶液を用いて検量線を作成したところ, 銅及びニッケルの合計濃度が高くなるほど, 検量線の直線性が低下した (最小二乗法による相関係数: $r = 0.9957$). したがって, C1 は, Dr の吸光度より得られる検量線の直線性を考慮して, 3 m ($r = 0.9999$) と決定した. 次に, 試料溶液にチオ尿素溶液が混合された後に通過する混合コイル C2 長さの影響を調査した. C2 は, 銅とチオ尿素の錯形成反応が十分に進行すること, 及び Dr を出た試料溶液が Ds に到達するまでに, Ds から完全に排出されるだけの十分な時間を確保するために最適化する必要がある. また, ニッケルイオンの Ds における検出感度を確保するためにできる限り短く設定する必要がある. 実験では, 銅イオン単味標準液及び銅及びニッケルイオンの混合標準液を使用した. Ds のピーク出現時間及び Dr と Ds で観察されるピークシグナルの谷間の吸光度 (ボトムと略記) の出現時間は C2 が長いほど遅延して観察された. また, ボトムの吸光度は C2 が 5 m 以上であればほぼベースラインに戻っており, Dr で観察されるピークと Ds のピークが完全に分離した. 以上の結果より, ピーク相互の分離を完全に行える条件として C2 長さは 5 m と決定した.

3・2・4 ポンプ流量の検討 以上のように決定した濃度の試薬溶液を用いて, P1 及び P2 の流量の影響について検討した. 銅 40 g l⁻¹-ニッケル 25 g l⁻¹-2 M 硫酸溶液により, P2 を 2.5 ml min⁻¹ 一定として P1 の流量を変化させた際の Dr 及び Ds における吸光度への影響について調査した. 検討の結果, Ds における吸光度への影響は小さいものの, P1 が 4.0 ml min⁻¹ で Dr 及び Ds の吸光度が最大となり測定精度も良好であった. また, P1 流量が 3.0 ml min⁻¹ 以下では, システムに注入された試料溶液のゾーンの分散 (希釈) が進行せず, 逆に試

料ゾーンとキャリアーの塩濃度差により生じる光屈折率変化に起因したゴーストピークが影響して吸光度は低値を示した. また, 5.0 ml min⁻¹ とすると試料ゾーンの分散が進行するため, 希釈による検出感度の損失に起因した吸光度の低下が観察された. したがって, P1 流量は両フローセルの検出感度, 測定精度, 及び分析速度を考慮して 4.0 ml min⁻¹ と決定した. 次に P1 を 4.0 ml min⁻¹ 一定として P2 を変化させた場合の Ds における吸光度の影響について調査した. 結果を Table 3 に示す. P2 が 1.0 ml min⁻¹ 以上であれば Ds において銅イオンのみを測定した場合には, 吸光度がベースラインレベルまで低下しており, なおかつニッケルイオンのみを測定した際に得られた吸光度と銅及びニッケルイオンの混合液を測定した際に得られた吸光度が一致することから, チオ尿素により銅が完全にマスキングされていることを確認した. チオ尿素消費量を低減し, しかも Ds における試料ゾーンの希釈を最小限にするために, P2 流量はできる限り低く抑えることが好ましい. 但し, 銅電解液中の銅濃度は操業の状態によっては 50 g l⁻¹ 以上になることを考慮すると, 少なくとも 2.0 ml min⁻¹ 以上の条件で送液する必要があるものと考えられる. したがって, 本研究ではこれら条件を考慮し, P2 は 2.5 ml min⁻¹ と決定した.

3・2・5 試料注入量の検討 FIA システムに注入する試料体積の最適化を行った. ここで試料溶液中の銅は非常に高濃度で存在するため, 試料注入体積を 200 µl 以上とすると, Dr で計測される吸光度が検出器の測定上限値 (3.0 Abs.) 付近の測定となった. また, ピークシグナルが非常にシャープであり, 検出器の応答時間 (約 2 秒) 内にピーク吸光度を検出できない場合があった. 試料注入体積は 100 µl 以下で十分であるものの, Ds で観察される吸光度 (ニッケルの検出感度) の低下を防止する必要がある. 以上のことを考慮して, 試料注入量は装置構成上最短の試料注入量である 75 µl とした.

Table 3 Relationship P2 flow rate and peak height absorbance

P2/ ml min ⁻¹	40 gCu ²⁺ l ⁻¹		25 gNi ²⁺ l ⁻¹		40 gCu ²⁺ l ⁻¹ -25 gNi ²⁺ l ⁻¹	
	Dr	Ds	Dr	Ds	Dr	Ds
0.5	0.475	0.159	0.091	0.091	0.545	0.236
	0.469	0.158	0.089	0.089	0.545	0.235
1.0	0.474	0.008	0.089	0.089	0.548	0.086
	0.472	0.007	0.089	0.089	0.546	0.088
1.5	0.470	0.011	0.086	0.086	0.548	0.085
	0.468	0.010	0.086	0.086	0.547	0.086
2.0	0.470	0.011	0.083	0.082	0.545	0.083
	0.468	0.010	0.085	0.082	0.547	0.082
2.5	0.469	0.009	0.083	0.077	0.548	0.079
	0.469	0.010	0.082	0.077	0.547	0.077
3.0	0.470	0.012	0.083	0.074	0.548	0.072
	0.468	0.010	0.082	0.074	0.548	0.073

PI: 1 M H₂SO₄, 4.0 ml min⁻¹, P2: 0.75 M thiourea

Table 4 Analytical results of copper and nickel in copper electrolyte^{a)}(g l⁻¹)

Sample No.	Proposed FIA method ^{b)}		Reference method ^{c)}	
	Cu	Ni	Cu	Ni
1	46.86 ± 0.34	9.47 ± 0.26	46.98, 46.14	9.68, 9.67
2	45.57 ± 0.22	17.23 ± 0.29	44.08, 44.31	17.61, 17.30
3	42.18 ± 0.11	17.95 ± 0.15	41.97, 41.14	17.80, 17.97

a): g l⁻¹, b): the average of triplicate determination ± the standard deviation, c): Cu; titration with sodium thio-sulfate, Ni; titration with EDTA after dimethylglyoxime precipitation.

3.3 共存物質の影響

銅電解液に比較的多量に含まれているか、又はチオ尿素と反応して有色の錯体を生成すると考えられる共存元素について、銅及びニッケル測定時の影響を調査した。ヒ素 (三価, 五価) は 25 g l⁻¹ まで, ビスマス (三価) は 0.5 g l⁻¹ まで, アンチモン (三価, 五価) は 1.5 g l⁻¹ までそれぞれ共存しても、銅及びニッケルイオンの定量に影響しないことを確認した。

4 銅電解工程液中の銅及びニッケルイオンの定量

実際に、銅電解工程より採取した電解液中の銅及びニッケルイオンの定量を行った結果を Table 4 に示す。なお、日常の管理分析法にて得られた結果も示す。本自動分析システムにより得られた結果と別法にて得られた結果は良く一致し、本分析法の正確さが確認された。ベースラインの変動の 3 倍から求めた検出感度は、銅イオン 0.6 g l⁻¹, ニッケルイオン 0.3 g l⁻¹ であった。また、定量可能範囲; 銅イオン 1.4~60 g l⁻¹, ニッケルイオン

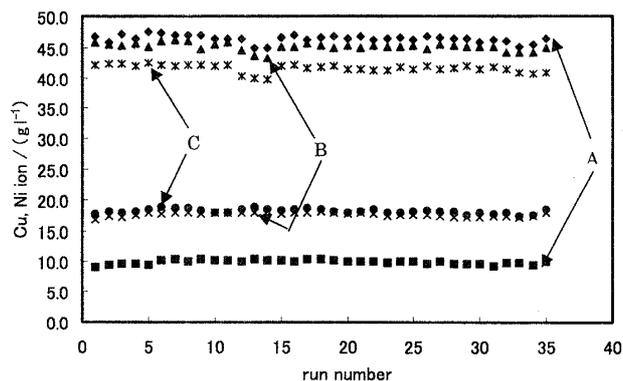


Fig. 2 Analytical results on repeated run

A: No. 1 sample (Cu: 46.46 ± 0.61, Ni: 9.93 ± 0.33, n = 35), B: No. 2 sample (Cu: 45.16 ± 0.65, Ni: 17.67 ± 0.32, n = 35), C: No. 3 sample (Cu: 41.19 ± 0.66, Ni: 18.19 ± 0.36, n = 35), sample injected at constant intervals of 30 min

5.0～30 g l⁻¹, 分析速度は30 試料/時であった。また、測定繰り返し精度は、銅イオン0.6%, ニッケルイオン0.8% (RSD, 銅イオン30 g l⁻¹, ニッケルイオン15 g l⁻¹レベル, n=5) と良好であった。これら3種類の銅電解液を一定時間間隔(約30分間隔)で逐次測定した結果をFig. 2に示す。

以上の結果から、本分析システムが十分に安定して連続的に稼働することを確認し、工程管理分析システムとしての有効性を確認した。

(1997年5月, 第58分析
化学討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 日本金属学会編: “講座・現代の金属学 製錬編 2 非鉄金属製錬”, (1980), (丸善).
- 2) 林部 豊, 佐山恭正, 小熊幸一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 1(1996).
- 3) D. Betteridge, B. Fields: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **314**, 386 (1983).
- 4) A. Fernandez, M. A. Luque de Castro, M. Valcarcel: *Anal. Chem.*, **56**, 1146 (1984).
- 5) R. Kuroda, T. Nara, K. Oguma: *Analyst* (London), **113**, 1557 (1988).
- 6) R. Kuroda, T. Mochizuki: *Talanta*, **28**, 389 (1981).

要 旨

フローインジェクション分析法による銅電解液中の銅及びニッケルイオン自動分析システムを構築した。銅及びニッケルの検出は、いずれも水和イオンの特性吸収を利用し、1台の分光光度計を用いて1回の試料注入で銅及びニッケルイオン2成分を定量するため、分光光度計にダブルフローセルを装着して720 nmの吸光度を測定した。まず、銅とニッケルの吸光度の和を、引き続きチオ尿素溶液により銅イオンをマスクングしてニッケルイオンのみの吸光度をそれぞれ測定し、吸光度の差及び希釈率を考慮した吸光度演算処理を行うことにより、逐次銅及びニッケルイオンを検出可能とした。本システムの性能は、検出感度; 銅 0.6 g l⁻¹, ニッケル 0.3 g l⁻¹, 定量可能範囲; 銅 1.4～60 g l⁻¹, ニッケル 5.0～30 g l⁻¹, 測定精度; 銅 0.6%, ニッケル 0.8% (RSD, 銅 30 g l⁻¹, ニッケル 15 g l⁻¹レベル, n=5), 分析速度; 30 試料/時である。本自動分析システムを使用して銅電解液の連続測定試験を行ったところ、工程管理分析システムとして適用可能であることを確認した。