

技術論文

EDTA をマスキング剤とするイオン交換分離法による銅中の
微量元素定量山口 仁志^{®1}, 伊藤 真二¹, 長谷川信一¹, 井出 邦和¹, 小林 剛¹Determination of trace elements in copper by ion-exchange separation
using EDTA as a matrix masking reagentHitoshi YAMAGUCHI¹, Shinji ITOH¹, Shin'ichi HASEGAWA¹,
Kunikazu IDE¹ and Takeshi KOBAYASHI¹¹ Materials Analysis Station, National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047

(Received 24 July 2003, Accepted 3 September 2003)

We examined matrix masking methods for analyzing copper metal by ICP-OES using ion-exchange separation. In the ion-exchange separation of copper, it is vital to separate only those elements that are targeted. Therefore, the matrix was masked with ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) to prevent it from being adsorbed by resin. After the copper metal was decomposed by heating with nitric acid and combined with EDTA, impurities were removed using a cation-exchange resin. The impurities attracted by resin adsorption were dissolved with nitric acid, and those detected were measured by ICP-OES. This method enabled the separation of matrix Cu by over 99.9%, and recovered more than 98% of aluminum, calcium and magnesium. The determined values of beryllium and manganese impurities, which are the components of a MBH CRM CB2 Cu-based alloy, were in good agreement with the certified values.

Keywords : ion exchange separation; elemental analysis; copper matrix; matrix masking reagent; ICP-OES.

1 緒 言

銅は銀に次いで高導電性、高熱伝導性に優れ、しかも安価であり、電気、磁気材料として最も広く利用され、音響機器部品や超 LSI 配線材料として用いられている。超電導など先端技術産業から要求される、金属銅に対する機能は高度化し、不純物元素の低減化が求められている。純度 5N 以上に高純度化された銅は純度 4N レベルの銅と比較して再結晶温度が低く、中間温度域でのぜい性がほとんどなく、低温では電気抵抗が小さく熱伝導率も高いといわれている¹⁾。このように高純度銅の材料特性に及ぼす極微量の不純物の影響が大きい。

一般に高純度材料中の微量不純物元素定量では、原子吸

光分析法 (AAS)、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) や誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) 等の高感度な機器分析装置が用いられている。しかし、高マトリックス元素共存下では高精度で正確な定量を行うには限界があり、マトリックス元素の分離法の適用が不可欠なものとなってきた。

銅及び銅合金分析では、水酸化ベリリウム共沈分離による P 定量²⁾、水酸化ランタン共沈分離による As, Sb, Bi, Sn 及び Pb の ICP-MS 定量³⁾、インジウム共沈分離/誘導結合プラズマ原子発光分析法 (ICP-AES) による As, Bi, Pb, Se, Sn, Te の定量⁴⁾など、共沈分離法の報告があるが、共沈剤が試料溶液に混入するため、マトリックスマッチングなどの操作を必要とする場合がある。マトリックス分離に電解分離法を用いる場合、電解時に多量の硫酸を用いるために、その後の測定等に問題が生じることから、硝酸酸

¹ 独立行政法人物質・材料研究機構分析ステーション: 305-0047
茨城県つくば市千現 1-2-1

Table 1 Operating conditions

ICP emission spectrometer	Perkin-Elmer OPTIMA 3300DV
ICP power	1.3 kW
Nebulization	Cross flow
Measuring position	Axial view
Measuring wavelength (nm)	Al: 396.153, Be: 313.107, Ca: 396.847, Cd: 214.440, Mg: 285.213, Mn: 259.372, Sr: 407.771, Zn: 213.857, Cu: 324.752

性溶液での電解脱銅/全反射蛍光 X 線分析⁵⁾の報告もある。また、Cu の陽イオン交換樹脂に対する分配係数が高いことを利用して水素化物発生/AAS による Se 定量⁶⁾、陰イオン交換樹脂を用いる ICP-MS による Zn 及び Cd 定量⁷⁾も報告されている。陽イオン交換樹脂を用いる場合、Cu を樹脂に吸着させるため、Cu 量が多くなると多量の樹脂を必要とする。他方、固体試料を直接分析する方法として、グロー放電質量分析法による銅及び銅合金分析の報告^{8)~10)}もあるが、特別な装置や固体標準試料が必要である。

本研究では、陽イオン交換樹脂分離により、マトリックスである Cu と分析元素を分離する際、EDTA (エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム) を用いて Cu をマスキングすることにより樹脂への吸着を防止する簡便な方法について検討し、Al, Be, Ca, Cd, Mg, Mn, Sr 及び Zn の 8 元素の定量を可能とした。

2 実験

2.1 試薬及び装置

マスキング剤として使用する EDTA には Zn を多量に含む場合があるため、空試験値の小さかった Merck 製 Titriplex III を使用した。硝酸は関東化学製電子材料用、標準溶液は関東化学製原子吸光用標準溶液を適宜希釈して用いた。陽イオン交換樹脂は、BIO-RAD 製 AG50-X4 100~200 メッシュを使用した。イオン交換樹脂カラムは、市販のポリエチレン製ビュレット (内径 9 mm) を適当な長さに切断して上下に化学綿を詰め、陽イオン交換樹脂を充填した。試料溶液はポリエチレン製分液漏斗に入れ、分液漏斗とイオン交換樹脂カラムとは塩化ビニル管で接続した。ICP-OES 分析装置は Perkin-Elmer OPTIMA 3300DV 型を用い、測定条件を Table 1 に示した。

実験には銅合金認証物質 MBH CRMs (MBH Analytical Ltd. 英国) CBC2 及び 17876、純度 4N 及び純度 5N の 2 種類 (A, B) の銅を使用した。

2.2 分析操作

銅試料 500 mg を 300 ml のビーカーに量り取り、水を加えた後、硝酸 3 ml を加え加熱分解する。次に EDTA 4 g

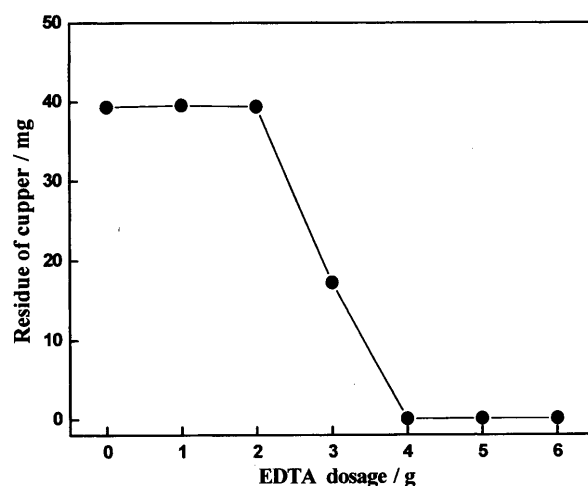


Fig. 1 The relationship between EDTA dosage and residue of copper

を添加し、水で液量を 200 ml とし、約 80℃ で 30 分間温めて EDTA を溶解する。室温まで冷却し、試料溶液とする。イオン交換樹脂カラムに陽イオン交換樹脂 5 ml を充填し、3 M 硝酸 100 ml、蒸留水 200 ml による陽イオン交換樹脂の調整を行った。試料溶液を流し終わった後、洗浄液として 0.2 M 硝酸 100 ml でカラムを洗浄する。溶離液に 3 M 硝酸 90 ml を用いて陽イオン交換樹脂に吸着した不純物元素を溶離する。内標準元素として 100 µg 相当の Y 溶液を添加、水で液量を 100 ml 定容とし、ICP-OES で測定する。

3 結果及び考察

Cu を 500 mg 含む硝酸溶液に各元素 (50 µg) を添加した試料溶液を用いて以下の検討を行った。特に条件を示さないものについては分析操作に示した条件を用いた。

3.1 EDTA 溶解方法

試料溶液に EDTA 4 g を添加後、30 分間かくはんする方法、80℃ で 30 分間加熱する方法、100℃ に加熱する方法及び 100℃ で 3 時間加熱する方法の 4 種類について、陽イオン交換樹脂に吸着する Cu 量及び各元素の回収率を調べた。Cu 量はかくはんのみの場合、10 mg 程度吸着したが、加熱した場合はいずれも 0.1 mg 以下であった。また、100℃ で 3 時間加熱した場合は Al 及び Cd の回収率が低下することが分かった。これらから判断して、80℃ で 30 分間加熱することとした。

3.2 EDTA 添加量

試料溶液に EDTA を 0~6 g 添加して、加温後、一連の操作を行い、陽イオン交換樹脂に残留する Cu 量と EDTA 添加量の関係を求め、結果を Fig. 1 に示した。EDTA 添

加量が 4 g 以上では残留する Cu 量は 0.1 mg 以下となり 99.98% 以上の銅を除くことができた。EDTA の添加量が 2 g 以下の場合には Be, Ca, Cd, Mg, Mn 及び Sr, 添加量が 6 g では Al 及び Cd の回収率が低値となった。以上の結果から, EDTA 添加量は 4 g とした。

3・3 陽イオン交換樹脂量

陽イオン交換樹脂量を 3~17 ml 変化させたときの各元素の回収率を調べた。各元素共に 5~15 ml の範囲ではほぼ一定の回収率が得られたが, 陽イオン交換樹脂量を多くすると洗浄液量などを多くする必要があるため, 操作性を考慮して陽イオン交換樹脂量は最少量の 5 ml を用いることとした。

3・4 洗浄液

陽イオン交換樹脂に吸着している Cu を取り除くための洗浄液として 0.1, 0.2 及び 0.3 M の硝酸を用いて, 洗浄液 50 ml ごとに流出する Cu 量を測定した。少量の水でカラムを洗浄した後に洗浄液を通したため, 各濃度共に洗浄液から Cu は検出されなかった。このことから, Cu は EDTA によりマスキングされ, 陽イオン交換樹脂に吸着し

ないことが分かった。しかし, カラム等に付着している Cu を除くために, 各元素の溶出に影響のない 0.2 M 硝酸 100 ml で洗浄することとした。

3・5 溶離液

陽イオン交換樹脂に吸着した分析元素を溶離するための溶離液として 1, 2, 3 及び 4 M の硝酸を用いて, 溶離液 20 ml ごとに含まれる各元素の回収量を調べた。結果の一例として Fig. 2 に Al の場合を示した。3 M 及び 4 M 硝酸では 60~80 ml で既に溶離は完了しているが, 1 M の場合は溶離が終了するまで 200 ml を要した。硝酸濃度が高いほど溶離が速やかに行われ, 少ない溶離液量で溶離が終了することが分かった。以上の結果から 3 M 硝酸 90 ml を用いることとした。

3・6 各元素の回収率

市販の純度 4N の銅試料溶液 (Cu, 500 mg) に各元素を 50 µg 添加し, 本法による回収率と検出限界を求め, 結果を Table 2 に示した。無添加の場合は Ca, Mg を除いていずれも検出限界以下であった。各元素ともに約 98% 以上の回収率が得られた。また, 各元素の検出限界は Al, Cd, Zn を除いて, 試料中濃度換算でいずれも 0.04 µg g⁻¹ であり, 定量下限としては 0.1 µg g⁻¹ 程度である。

3・7 実試料の分析

本法により市販の銅合金試料 MBH CRM CBC2 及び MBH CRM 17867 の定量結果を Table 3 に示す。ベリリウム銅である CRM CBC2 の合金元素 Be あるいは Mn 定量値は認証値とよく一致した。Al の定量値が若干低値を与えたが, その原因は酸不溶性の Al によるものと思われる。また, CRM CBC2 の Cd あるいは CRM 17867 の Be については検出限界に近い値であり, 偏差が大きかった。

また, 市販の純度 5N の銅試料 (A 及び B) 2 種類の定量結果を Table 4 に示す。結果から Ca, Mg を除く各元素は本法の検出限界以下であった。

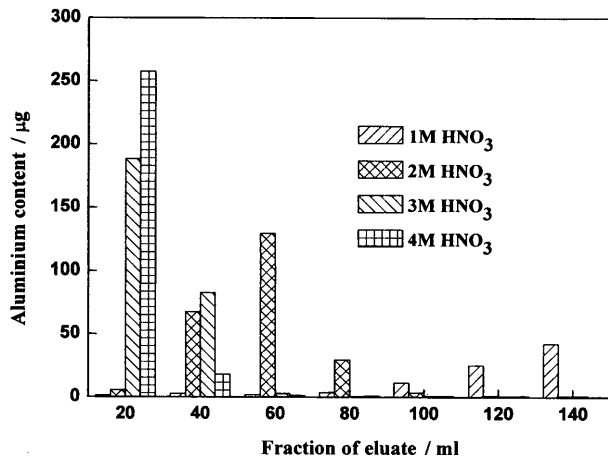


Fig. 2 Relation between fraction of eluate and aluminum founded

Table 2 Recovery and detection limit of each analytes

Element	Not added	Added	Found	Recovery, %	Detection limit ^{a)}
Al	<DL	50	49.43	98.87	0.52
Be	<DL	50	49.97	99.94	0.03
Ca	0.68 ± 0.20	50	50.04	99.40	0.04
Cd	<DL	50	49.42	98.85	0.21
Mg	0.17 ± 0.04	50	49.96	99.74	0.07
Mn	<DL	50	49.59	99.18	0.02
Sr	<DL	50	49.48	98.96	0.02
Zn	<DL	50	49.98	99.96	0.32

unit: µg g⁻¹, n = 5, a) concentration giving 3σ of blank values

Table 3 The analytical results of the copper-based CRMs

Element	MBH CRM CBC2		MBH CRM 17867	
	Certified value	Accepted value	Certified value	Accepted value
Al	520	393 ± 9	<10	10.9 ± 9
Be	4100	3954 ± 15	<5	0.04 ± 0.1
Ca	—	4.09 ± 0.19	—	4.00 ± 0.19
Cd	—	0.47 ± 0.7	370	298 ± 18
Mg	—	46.3 ± 0.3	<50	18.6 ± 0.1
Mn	290	306 ± 2	50	46.6 ± 0.1
Sr	—	16.8 ± 3.1	—	21.6 ± 2.9
Zn	—	127 ± 5	—	282 ± 45

$n = 4$, unit: $\mu\text{g g}^{-1}$

Table 4 The analytical results of the commercially available high purity copper

Element	5N Cu-A		5N Cu-B	
	Recommended value	Accepted value	Recommended value	Accepted value
Al	—	<DL	—	<DL
Be	—	<DL	—	<DL
Ca	—	0.36 ± 0.14	<0.1	0.76 ± 0.16
Cd	—	<DL	—	<DL
Mg	<0.1	0.11 ± 0.02	<1	0.16 ± 0.04
Mn	—	<DL	—	<DL
Sr	—	<DL	—	<DL
Zn	—	<DL	—	<DL

$n = 4$, unit: $\mu\text{g g}^{-1}$

4 結 言

陽イオン交換樹脂を用いる分離法で、マトリックスである Cu の樹脂への吸着を防止するためにマスキング剤として EDTA を用いる方法について検討した結果、

- (1) 最適な EDTA 添加量は銅試料 500 mg に対して 4 g であり、これにより樹脂に Cu を吸着させることなく、目的不純物元素 Al, Be, Ca, Cd, Mg, Mn, Sr 及び Zn の 8 元素の分離が可能となった。
- (2) 銅認証物質分析結果は認証値と良い一致を見た。

(2002 年 11 月, 日本化学会
第 13 回関東支部茨城地区地
域懇談会において一部発表)

文 献

- 1) 加藤正憲: まてりあ, **33**, 74 (1994).

- 2) 板垣俊子, 石倉三岐雄, 高田九二雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 569 (1994).
- 3) 中村 靖, 福田隆之: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, T19 (1990).
- 4) T. Fukaya, M. Takeya, Y. Sayama: *Ana. Sci.*, **9**, 727 (1993).
- 5) H. Yamaguchi, S. Itoh, S. Igarashi, K. Naitoh, R. Hasegawa: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **362**, 395 (1998).
- 6) S. G. Offler, N. J. Seare, J. F. Tyson, H. A. B. Kibble: *Anal. Proc.*, (London), **28**, 18 (1991).
- 7) 渡部武雄, 永岡 信: まてりあ, **33**, 380 (1994).
- 8) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巖, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T209 (1991).
- 9) 井上美香, 岡本典子, 坂 貴, 飯久保知人: 鉄と鋼, **84**, 61 (1998).
- 10) 伊藤真二, 山口仁志, 保母敏行, 小林 剛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 261 (2002).

要 旨

高純度銅中の微量不純物元素定量においては必要不可欠なマトリックス元素分離法について検討した。イオン交換分離法において、EDTA を用いてマトリックス元素である銅をマスキングすることにより樹脂への吸着を防止し、目的元素のみを分離する方法を確立した。銅を硝酸で加熱分解し、EDTA を添加し、陽イオン交換樹脂を用いて銅と不純物元素とを分離する。硝酸を用いて樹脂に吸着した不純物元素を溶離し、誘導結合プラズマ発光分光分析法で測定する。本法により、マトリックスである銅の 99.9% 以上が分離でき、Al, Ca 及び Mg 等で回収率は約 98% 以上であった。銅合金標準試料 MBH CRM CB2 の合金元素である Be 及び不純物 Mn などの定量値は認証値とよく一致した。