

銅電解重量法の応用

化学技術部 化学評価チーム 城 田 はまな

銅の定量方法である銅電解重量法について、分析事例を紹介する。本方法は、試料に含まれる銅量を求める方法であり、精度よく幅広い濃度範囲において定量可能である。今回、銅合金及びアルミニウム合金、有機物試料の分析事例について報告する。

キーワード：銅電解重量法、ICP 発光分光分析法、原子吸光分析法、定量分析、分析化学

1 はじめに

銅電解重量法とは、試料に含まれる銅量を求める方法である。本方法は、原理や分析操作が簡易であり、幅広い濃度範囲において精度よく定量可能である。今回、銅合金及びアルミニウム合金、有機物試料の分析事例を紹介する。

2 実験方法

2. 1 分析装置・試薬

電解装置は、ヤナコ機器開発研究所製の AES-2D 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。質量測定には、メトラートレド製 XS205DU を用いた。ICP 発光分光分析法（以下 ICP-OES とする）及び原子吸光分析法（以下 AAS とする）には、セイコー電子工業製 SPS-1200VR 及びバリアンジェヤパン製 SpectrAA-220FS を用いた。

硝酸等の分析試薬は、関東化学製の特級品を用いた。検量線用溶液は、主に関東化学製 JCSS 銅標準液（Cu 1000mg/L）を希釈して調製した。

2. 2 分析操作

銅合金試料の一般的な分析操作について述べる。試料（0.5g から 5.0g、試料の種類や銅含有率によって異なる）をはかりとり、硝酸で分解し、硫酸を加え煮沸後、電解操作を行う。電解条件は主に JIS 規格に従う。天秤にて白金陰極の質量増分（析出した金属銅量に相当）をはかる。さらに、電解後の試料溶液に残存する微量の銅を ICP-OES 等で定量して合わせ、銅含有率を求める。

なお、電解時、銅とともに陰極に電着する元素があると、見かけ上、銅量が多く測定される。例えば、銀、ひ素、ビスマス、アンチモン、セレン、すず等の元素である。これらを多量に含む場合は、あらかじめ除去する必要がある。

3 純銅の分析事例

3. 1 純銅の分析方法

純銅中の銅分析方法として、例えば JIS H 1101「電気銅地金分析方法」には、銅電解重量法及び差数法が規定されている。2013 年改正時に差数法が追加されるまでは、銅電解重量法のみが定められていた。一般に、純金属（地金）の純度分析では、不純物の分析による差数法のみが規定されているのに対し、純銅の分析では、差数法だけでなく、銅電解重量法を用いることができる。

JIS 規格、例えば JIS H 2121：1961「電気銅地金」によると、電気銅地金については、銅含有率 99.96%（質量分率、以下同じ）以上と規定されている。純銅中の銅を分析する際には、精度よく分析するために、試料量が 5g 必要である。また、はかりとる前に、試料表面の酸化物を除く必要がある。

3. 2 純銅の分析事例

今回、市販の純銅を分析した事例を紹介する。表面を酢酸で洗浄した試料 5g をはかりとり、硝酸・硫酸により分解した後、電解を行った。電解重量法及び ICP-OES により定量した。分析値は表 1 に示す通り、良好な結果であった。

表 1 純銅中の銅分析結果 単位：%（質量分率）

番号	電解重量法	ICP-AES	計
①	99.9914	0.0013	99.9927
②	99.9888	0.0032	99.9920
平均			99.9923

4 銅合金の分析事例

4. 1 銅合金の分析方法

銅合金の分析方法として、JIS H 1051：2013「銅及び銅合金中の銅定量方法」には銅電解重量法のみが規定され

ている。添加成分により前処理方法が異なり、硝酸・硫酸法及び硝酸・ふっ化水素酸・ほう酸法、セレン・ビスマス分離法が挙げられている。セレン・ビスマス分離法は、2005 年改正において参考法に挙げられていたが、2013 年の改正で正式に採用された。この方法は、銅合金の鉛フリー（鉛レス）対策として新たに開発された、ビスマス等を含有する銅合金を分析するための方法である。

4. 2 銅合金の分析事例

すず・ビスマスを含有する銅合金試料を分析した事例を紹介する。2009 年、JIS H 5120「銅及び銅合金鋳物」改正時に追加されたビスマス青銅鋳物 4 種（記号 CAC 904、銅－すず－亜鉛－ビスマス－ニッケル系）相当品を試料とした。試料 1.0g をはかりとり、硝酸で分解後、硫酸及び臭化水素酸を加えて加熱し、すず等を臭化物として揮散させて除去した。塩類を水で溶解後、ビスマス等を水酸化鉄(III)と共沈させ、ろ別した。沈殿を硫酸により再溶解し、水酸化鉄(III)による共沈を行い、再びろ別した。二回分のろ液を合わせ、電解重量法により定量した。電解残液及び二回目の沈殿を塩酸で溶解した溶液を合わせて ICP-OES で定量し、電解重量法の銅量に合算した。

結果は表 2 の通りである。精度がよく、JIS 規格に規定されている含有率の範囲（82.5%以上 87.5%以下）を満たした。あわせて、他の成分を分析（ICP-OES、吸光光度法による）したところ、銅を含む 12 成分で計 99.9%となり、良好な結果であった。

5 アルミニウム合金の分析事例

5. 1 アルミニウム合金の分析方法

アルミニウム合金中の銅分析方法は、JIS 規格によると、銅電解重量法、他、滴定法、吸光光度法、ICP-OES 等が規定されている。通常、依頼試験では ICP-OES にて分析する。アルミニウム合金の中には、銅を数%含む合金（例えば、アルミニウム－銅系の 2000 系合金）があり、分析には銅電解重量法が適用できる。

5. 2 アルミニウム合金の分析事例

今回はアルミニウム合金試料（合金番号 2014、押出棒）を用いた。JIS H 4040：2006「アルミニウム及びアルミニウム合金の棒及び線」に規定された銅含有率は 3.9%以上 5.0%以下である。

前処理法には、アルカリ分解法を適用した。ボール盤にて切削した試料 1.0g をはかりとり、水酸化ナトリウム・過酸化水素による分解後、硫酸・硝酸で酸性とした。電解重量法及び ICP-OES（電解残液を測定、検量線溶液は市

販アルミニウム合金標準試料を使用）を合算して定量した。分析結果は表 3 の通りであり、精度は良好であった。

6 有機物の分析事例

6. 1 有機物の分析方法

有機物に含まれる金属元素の含有量は、一般的に少なく、通常は ICP-OES を用いることが多い。だが、銅を高濃度で含有し、且つ、容易に硝酸・硫酸で分解可能であれば、有機物試料でも銅電解重量法を適用することが可能である。

6. 2 有機物の分析事例

今回、試料として、銅フタロシアニンを硫酸化した試料（硫酸化銅フタロシアニン）を用いた。110℃で 3 時間乾燥の後、放冷した試料を 1g はかりとり、硝酸・硫酸にて加熱分解後、電解を行った。その際、電極に析出した銅の色が悪かったため、有機物の分解が不十分だったと判断した。白金電極上の銅を硝酸で溶解し、硫酸を加えて再電解という一連の操作を二回繰り返したところ、析出した金属銅の色から分解が十分できたと判断した。最後の電解での白金電極の増分をはかり、さらに各々の電解残液を AAS にて定量し、全て足し合わせ銅含有率を求めた。結果は表 4 の通り、良好な結果であった。

7 まとめ

本法は、銅量を精度よく分析可能であり、操作が簡易で定量範囲が広いなどの利点がある。純銅（純度 99.99%）や、ビスマス・すずを含む銅合金を精度よく分析することができた。また、銅合金以外でも、アルミニウム合金や有機物試料にも応用が可能であった。

表 2 銅合金中の銅分析結果 単位：%（質量分率）

番号	電解重量法	ICP-OES	計
①	85.099	0.064	85.163
②	85.135	0.032	85.167
平均			85.165

表 3 アルミニウム合金中の銅分析結果

単位：%（質量分率）			
番号	電解重量法	ICP-OES	計
①	4.463	0.031	4.494
②	4.469	0.025	4.494
平均			4.494

表 4 有機物中の銅分析結果 単位：%（質量分率）

番号	電解重量法	AAS（小計）	計
①	4.666	0.007	4.673
②	4.688	0.019	4.707
平均			4.690