

## 純銅中の酸素と硫黄の同時定量法\*

新谷 幾四郎\*

Ikushiro Shinya: On the Simultaneous Determination of Oxygen and Sulphur in Pure Copper. The author describes an improved method for the simultaneous and rapid estimation of oxygen and sulphur in tough-pitch copper. The main part of apparatus is similar to that used in the determination of oxygen in iron and steel, which had been established by the Nippon Gakuzyutsu Shinko Kai. Only the  $H_2S$  absorbing tower is attached to the improved method. According to current methods, the two elements are determined individually, and the determination of sulphur takes so long a time as 6 days. On the contrary, the improved method can determine oxygen and sulphur at the same time in 2 hours. The errors by the improved method are not greater than the usual method.

(Received May 24, 1952)

### I. 緒 言

導電材料としての純銅は強度と導電率が重要視され、嚴重な規格<sup>(1)</sup>によつてその材質は規定されておる。純銅中の酸素<sup>(2)</sup>と硫黄<sup>(3)</sup>の兩元素は共にその機械的、物理的性質を低下させるが、製造上不純物として導入されやすいものである。従つて製造にたづさわる者は硫黄の導入を極力回避し、酸素含有量を一定値以下に留めるよう努力しておる。そこで製品が完成されない間に兩成分の検定をすませ、適宜の處置を講ずるために迅速分析法の要求が生れてくる。従來の方法によれば特に硫黄は分析に長時間を要し、熟練

者ですら6日間もかかるので、この要求には到底應じられなかつた。今回業者は學振<sup>(4)</sup>制定の“鐵および鋼中の酸素定量装置”に改良を加えて、兩元素を同時にしかも短時間(2時間以内で)定量し得ることを見出した。

### II. 實驗方法

Fig. 1 に示すように装置の大部分は鐵鋼中の酸素定量装置と同じであるが、最後尾に硫化水素吸収用として、洗滌瓶を附加し、この中に醋酸亜鉛(40 g)、醋酸カドミウム(20 g)、氷醋酸(30 g)、蒸溜水(1000 cc)の混合溶液20 ccを入れ、さらにこれを水にて100 ccに薄めた。

故に吸収液 1cc=0.01 g  $H_2S$  に相當する。測定にはまづ反應管を真空にして次に水素を入れて洗う。これを3回繰返し残留酸素ガスの痕跡をも除去する。しかる後水素を通じながら豫め所定温度に加熱した電氣爐に入れ、一定

\*\* 日立製作所日立電線工場

\* 1951年10月本會神戸大會に發表

(1) JIS, C 3101, 電氣用硬銅線, JIS, C 3102, 電氣用軟銅線, JIS, C 3103, 電氣機器卷線用軟銅線, JIS, C 3001, 電氣用銅材の導電率。

(2) 日本學術振興會編, 金屬材料(II 金屬特論), P-124。

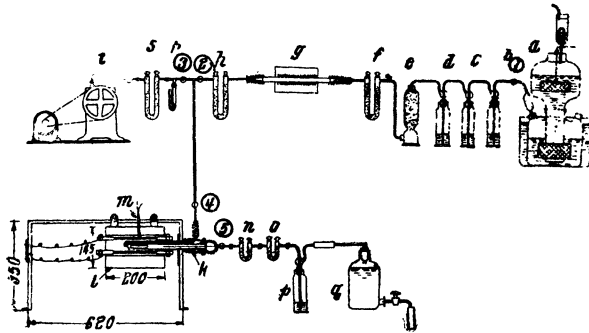
(3) 岡本, 本誌, 5(1941), 98。

(4) 日本學術振興會第19小委員會(特殊鋼), 第3分科會, 1938年1月25日決定。

時間加熱しさらに水素を通じながら反応管を爐外に出して、20 分間空冷し還元操作を終る。五酸化磷 (n)' の重量増加から試料の酸素含有量を算出し、硫化水素吸収用洗滌瓶 (P) へは N/100 沃度液 5 cc と稀鹽酸 (1:1) 2 cc とを

近から硫化水素の發生して來るのが認められた。

次に純銅中の酸素と硫黄はそれぞれ  $Cu_2O$ ,  $Cu_2S$  の形で入つており高温に加熱された場合<sup>(5)</sup>に次式のように直接反應して、 $SO_2$  となるがこれが前記の  $H_2S$  吸収劑によつ



- a.  $H_2$  Generator
  - b.  $H_2SO_4$  bottle
  - c. Pyrogallol KOH Solution
  - d.  $H_2SO_4$  bottle
  - e. KOH tower
  - f.  $P_2O_5$  tube
  - g. Pb-Asbestos tube
  - h.  $P_2O_5$  tube
  - k. Reduction tube
  - l. Electric furnace
  - m. Thermo couple
  - n.  $P_2O_5$  U tube (for weighing)
  - o.  $P_2O_5$  U tube
  - p. Saction device
  - r. Pressure gauge
  - s.  $P_2O_5$  tube
  - t. Vacuum pump
- 1 }  
2 } one way cock  
3 }  
4 }  
5 }

Fig. 1 Apparatus for the Simultaneous Determination of  $O_2$  and S in Cppper.

加え硫化物を分解した後、過剰の沃度を N/100, 次亞硫酸ソーダ液で滴定し (滴定は 5 cc, 目盛 1/20 cc のマイクロビュレットを使用する)。未反應の沃度を知り硫化物を分解するに要した沃度液の cc 數から、硫黄含有量を算出する。

$$N/100 \text{ 沃度液 } 1 \text{ cc} = 0.00016 \text{ g S}$$

試料をのせるポートは磁製で (内面に釉薬を施したもの) 豫め水素氣流中において、 $1000^\circ$  で 30 分間空焼きしたものを使った。この際五酸化磷 (N) の重量増加は 0.3mg で、15 g の試料に對し 0.0018 %  $O_2$  に相當する。これを空試験値として取扱つた。硫黄に関しては一旦空焼きしたポートを使用すると、空試験値に對し何等の影響も來さなかつた。

### III. 實驗結果

#### 1. 豫備實驗

硫化第二銅および硫酸銅について純水素氣流中において、高温に加熱された場合還元作用が完全に進行するか否か、あるいは亞硫酸ガスの形で吸収劑に吸収されず逃げる部分が無いかなかを吟味した。理論上硫化第二銅中の硫黄分は、

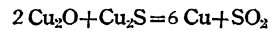
$$S/CuS = 32.06/95.64 \times 100 = 33.52 \%$$

$1040^\circ$  に 30 分間保持し、水素を流通し續けながら 30 分間空冷した。結果は Table 1 に示す。實驗の際  $750^\circ$  附

Table 1 Preliminary Test by CuS.

Analytical Value	Cu %	S %
Theoretical	66.48	33.52
Experimental	66.45	33.49
	66.46	33.48

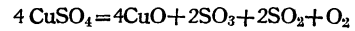
て完全に吸収し得るか否かを檢する必要がある。



この確認の方法として無水硫酸銅を加熱分解して發生する無水硫酸、亞硫酸ガスなどの吸収が、充分に行われるか否かを實驗した。

Table 2 Preliminary Test for Absorption of  $SO_2$  (Sample  $CuSO_4$ ).

Weight of Sample (mg)	Analytical Value	
	$O_2$ %	S %
(theoretical)	40.1	20.1
19.33	38.9	19.2
22.14	39.2	19.1
13.25	39.1	19.3



實驗結果は Table 2 に示すように  $SO_2$  は水素氣流中において加熱された場合には、完全に  $H_2O$  と  $H_2S$  とに變化しそれぞれの吸収劑に、充分捕捉されるものと考えられる。

Table 3 Comparison of Old and Improved Methods.

Methods	Analytical Value	Analytical Value				
		$O_2$ %		S %		
		A	B	A	B	
Usual	Error	0.042	0.048	0.0015	0.0015	
		$\pm 0.004$	$\pm 0.004$	$\pm 0.0002$	$\pm 0.0020$	
Improved	Number of Experiment	1	0.044	0.051	0.0014	0.0014
		2	0.043	0.047	0.0014	0.0014
		3	0.043	0.051	0.0013	0.0015
		4	0.044	0.046	0.0012	0.0015
		5	0.043	a 0.050	0.0014	a 0.0015
		6	0.046	b 0.051	0.0014	b 0.0014
		7	0.046	c 0.050	0.0014	c 0.0015
		8	0.047	d 0.051	0.0015	d 0.0013
		9	0.044	e 0.048	0.0014	e 0.0014
Average Value		0.044	0.049	0.0014	0.0014	
Error		+0.005 -0.000	+0.003 -0.002	+0.0000 -0.0003	+0.0000 -0.0002	

Cooling time a...25min b...20, c...15, d...10, e...5, others...30 min.

Specimen.....Boring...Scrap of Cu.

#### 2. 本實驗

電氣型銅をボーリングして銅の削片をとり、表面の汚れ

(5) 岩崎, 銅, (1941), 379, (内田老鶴園發行).

を除くためベンゾールで洗つたものを試料とした。豫め空焼したボートに化学天秤によつて 15 g を精秤し、加熱

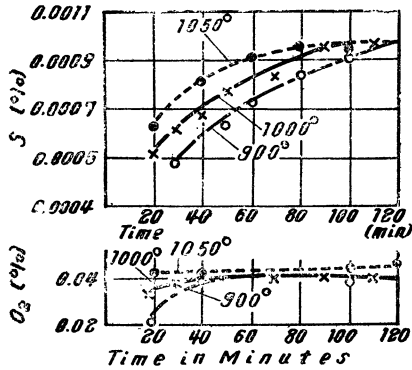


Fig. 2 Influence of Heating Temperature and Time on Analytical Values Specimen 1. 2mmφ Cu Wire.

(1) 加熱温度、時間の関係

迅速分析法として最適条件を求めめるために 1. 2 mm 直径の硬銅線を試料として検討してみた。結果は Fig. 2 に

Table 4 Influence by the Size Specimen.

Heating Temp. (°C)	Heating Time (min)	Analytical Value	
		O <sub>2</sub> %	S %
1000	90	0.060	0.0006
1050	60	0.057	0.0005
"	90	0.071	0.0008
"	120	0.073	0.0008

Cooling time...15 min

Specimen...7 mm φ, 60 mm length rod.

示す。これによると同時定量法の場合に加熱温度が 900~1000°, 加熱時間は 90 分を必要とするが, 1050° ならば 80 分の加熱でよいことがわかり, 酸素ばかり定量する時に, 加熱温度 900~1000° なら 50, 1050° なら 20 分間の加熱でも充分なことがわかつた。冷却時間は何れも 30 分である。

(2) 線の直径の影響

3.0 mm 程度の線であれば表面を 0 号 エメリー紙で研磨し直ぐに試料として用いられるけれども, 7.0 mm 程度のものでは加熱温度, 時間は如何に変わるかを検討してみ

(6) 日本標準規格 (化学工業規格) 第 56 号, 類別 K-1, 銅地金分析法。

た。実験結果を Table 4 に示した。これによれば 10 (°) でも 90 分以上の加熱時間を要することがわかり, 試料が大となつた時には, 加熱時間を長くする必要があることを知る。

(3) 加熱時試料が熔融した場合の影響

加熱温度の調節を誤つて試料が熔融したような時には, 結果にどんな影響をおよぼすか, 吟味した結果を Table 5 に示す。これによれば (No. 1) 還元反応なかばで熔融した場合にはさほど影響は見られないが, (No. 2) 最初から熔融した時には反応の遅延が認められ, 熔融點以上に加熱しないことが大切である。

Table 5 Influence of the Melting of Specimen on the Analytical Values.

Method	Heating Temp. (°C)	Heating Time (min)	Analytical Value		
			O <sub>2</sub> %	S %	
Usual	950	40 (Cooling 30)	0.048	0.0015	
Improved	No. 1	1000	40	0.048	0.0017
		1050			
1090					
No. 2	1080	95	0.046	0.0012	

Cooling time.....15 min.

Specimen.....Boring scrap of Cu.

IV. 結 論

純銅中の酸素と硫黄とを同時に定量し得ることが実験上確認された。正確度の點においても従來の方法 (重量法) に比較し, 実験誤差の範囲内で一致してゐる。重量法によつて硫黄を定量するには, 熟練者で 6 日間もかゝつたけれども, 同時定量法によれば 2 時間以内で双方共定量することが出来, 迅速さの點において極めて優れてゐる。

酸素單獨定量の場合には ±0.002 % の範囲内で 40 分間で完結することが出来る。

本法によれば試料を溶解するときならびに液を蒸発する時に發生する。有害なガスを見ないので衛生的である。加ふるに使用薬品および液を蒸発するための時間および手数なども節約される。

終りに臨み実験に協力せられた益子文男氏に感謝するとともに, 純銅分析法に關し細部にわたつて御指導を賜つた日鏡分析所長阿部渡氏, 高藤正男氏にお禮を申上げる。