

# Application News

## No. A459

光吸収分析  
Spectrophotometric Analysis

### フレイム原子吸光法によるめっき液中金属イオンの分析

Measurement of Metal Ion in Plating Solution by Flame Atomic Absorption

#### はじめに

##### Introduction

めっきの品質維持のためには、めっき液中の金属イオン濃度の管理が重要です。フレイム原子吸光法やICP発光分析法は、主成分から微量成分まで、広範囲の金属イオン濃度を迅速に分析できます。ここでは、島津原子吸光分光光度計 AA-7000 を用いたフレイム原子吸光法によるめっき液中の金属イオン分析のポイントと測定例をご紹介します。

T. Kawakami

#### 前処理

##### Sample Preparation

通常、前処理は希釈のみです。飽和等によって成分の析出が生じている場合は、十分に攪拌してから採取します。

主成分元素濃度は、数 g/L ~ 数十 g/L と高濃度に対して装置の適正濃度領域は mg/L オーダのため、主成分の測定に際しては、原液を数百倍~数万倍希釈します。このとき、希釈倍率が大きくなるため、希釈誤差に注意する必要があります。

一方、微量成分元素濃度は数 mg/L ~ 数十 mg/L でするので、数倍~数十倍希釈となります。

#### 分析方法

##### Analytical Method

主成分の測定において精度を確保するためには、吸光度の再現性と検量線の直線性が重要となります。

Fig. 1 に吸光度と再現精度 (%RSD : Relative Standard Deviation) の関係の例を示します。

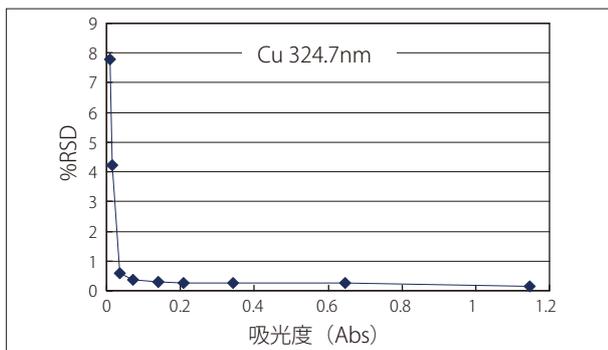


Fig. 1 吸光度と再現性 (%RSD) の関係の例  
Relation between Absorption and Repeatability

吸光度の再現性および検量線の直線性の観点から、吸光度が 0.05 ~ 0.5 の範囲で測定するのが望ましいです。よって、

主成分を測定する場合は、目安として測定溶液および標準液濃度の吸光度がこの範囲に収まるように、検量線濃度とめっき液の希釈倍率を調整する必要がありますが、バーナ角度を変えることで吸光度の調整を行うことができます。バーナ角度と吸光度の関係を Fig. 2 に示します。バーナ角度を 90 度にすると吸光度を約 1/20 にすることができます。代表的な元素について分析波長、予想される適正濃度範囲 (バーナ角度 0 度で、吸光度が 0.05 ~ 0.5 Abs を与える範囲) と定量下限を Table 1 に示します。バーナ角度を 90 度にした場合は、適正濃度範囲はバーナ角度 0 度と比較して約 20 倍高濃度となります。この方法により低希釈倍率の試料での測定が可能となり、希釈誤差の低減と省力化を行うことができます。さらに AA-7000 はダブルビーム光学系の採用により、ランプ点灯直後から安定した測定が可能です。

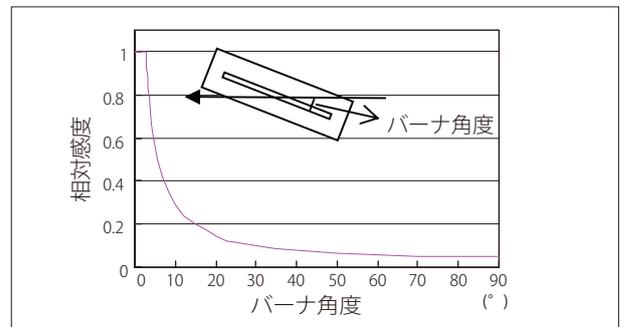


Fig. 2 バーナ角度と感度の関係  
Relation between Burner Angle and Sensitivity

Table 1 主な元素の適正濃度範囲と定量下限 (バーナ角度 0 度)  
Recommended Measurement Range and Lower Limit of Quantitation for Each Element (Burner Angle 0 Degree)

元素	分析波長 nm	適正濃度範囲 (0.05~0.5 Abs)	定量下限 (0.005 Abs)
Au	242.8	1~10 mg/L	0.1
Bi	223.1	2~20 mg/L	0.2
Cd	228.8	0.07~0.7 mg/L	0.007
Co	240.7	0.5~5 mg/L	0.05
Cr	357.9	0.5~5 mg/L	0.05
Cu	324.7	0.3~3 mg/L	0.03
Fe	248.3	0.5~5 mg/L	0.05
Ni	232.0	0.4~4 mg/L	0.04
Pb	283.3	2~20 mg/L	0.2
	217.0	0.8~8 mg/L	0.1
Pd	244.8	1~10 mg/L	0.1
	247.6	1~10 mg/L	0.1
Rh	343.5	1~10 mg/L	0.1
Sn	224.6	20~200 mg/L	2
	286.3	40~400 mg/L	4
Sb	217.6	2~20 mg/L	0.2
Zn	213.8	0.08~0.8 mg/L	0.008

## ■バーナ角度の変更による主成分の分析

### Analysis of Chief Element by Changing Burner Angle

銅めっき液中の主成分の銅を、バーナ角度を0°と90°で分析を行いました。銅めっき液は各バーナ角度に適した吸光度となるように希釈を行いました。測定結果をTable 2に、検量線をFig. 3に示します。バーナ角度によらずほぼ同一の値が得られ、バーナ角度を0°から90°にすることにより吸光度は約1/20となりますので、希釈誤差を低減することができます。

Table 2 銅めっき中銅のバーナ角度0°と90°での分析結果  
Results of Cu in Cu Plating Solution with Burner Angle 0° and 90°

バーナ角度 (°)	0°	90°
推奨濃度範囲 (mg/L)	0.3~3	6~60
希釈倍率	2500	100
測定溶液中銅濃度 (mg/L)	1.62	40.0
原液中銅濃度 (g/L)	4.05	4.00

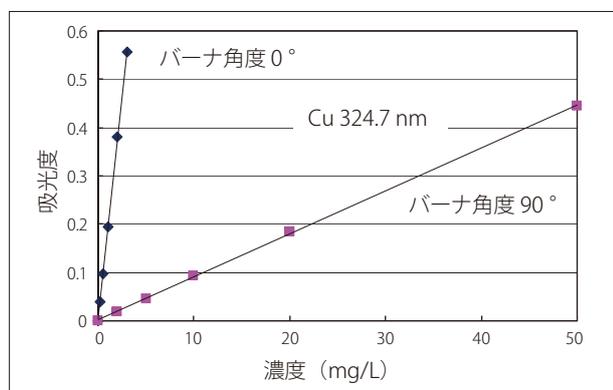


Fig. 3 バーナ角度0°と90°の銅の検量線  
Calibration Curves of Cu at Burner Angle 0° and 90°

## ■微量成分の分析

### Analysis of Trace Element

銅めっき液に添加した1 mg/Lのパラジウムの分析を行いました。この場合、微量成分は数倍から数十倍程度の希釈倍率で測定するため、主成分の金属イオンおよび添加剤の影響により、測定感度の変化やバックグラウンド吸収 (BG) が生じます。これらの影響を補正するには、標準添加法とバックグラウンド補正の使用が必要となります。AA-7000には高感度な重水素ランプ法 (D2法) と長波長域までカバーできる自己反転法 (SR法) の2種類のバックグラウンド補正法を標準装備しています。

銅めっき液を2倍に希釈し、段階的にパラジウム標準液を添加して標準添加法で測定を行いました。標準添加試料の作成方法をTable 3に示します。バックグラウンド補正はD2法を用いました。積算時の信号をFig. 4に、標準添加法の検量線と測定結果をFig. 5に、それぞれ示します。主成分の影響によりバックグラウンド吸収が生じていますが、バックグラウンド補正を用いることにより正確な値が得られていることがわかります。

Table 3 標準添加試料の作成方法  
Standard Solution for Standard Additional Method

	めっき液採取量	Pd10 ppm標準液添加量	純水添加量	合計容量
無添加	5 mL	0 mL	5 mL	10 mL
1 ppm添加	5 mL	1 mL	4 mL	10 mL
2 ppm添加	5 mL	2 mL	3 mL	10 mL

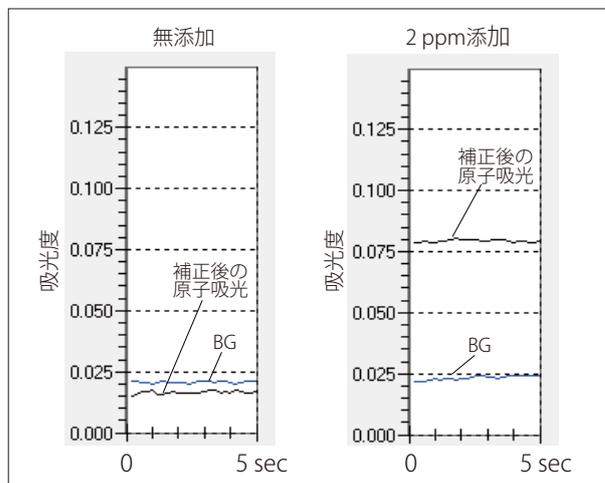


Fig. 4 パラジウムの積算時の信号  
Integrated Signal of Pd

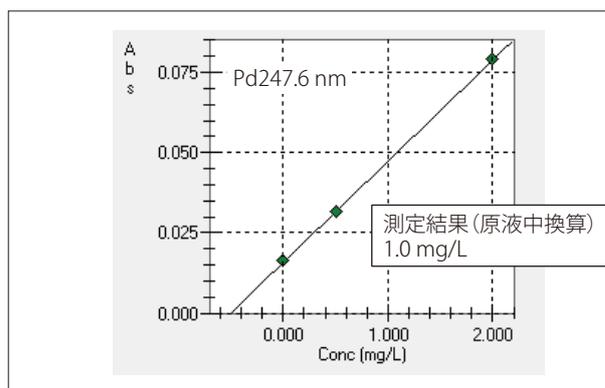


Fig. 5 標準添加法による銅めっき中パラジウムの検量線と測定結果  
Calibration Curve and Result of Pd in Cu Plating Solution Using Standard Additional Method

## ■まとめ

### Conclusion

めっき液中の主成分元素の測定においてはバーナ角度の変更により希釈誤差を低減できます。また、微量成分元素の測定では適切なバックグラウンド補正法を使用することにより正確な測定が可能です。このようにAA-7000によりめっき液中の主成分から微量成分まで、広範囲の金属イオン濃度の測定が可能です。