銅電解過程におけるSbの溶出形態*

野口 文 男¹ 矢野 正 孝²
中 村 崇³ 植田 安 昭⁴

Form of Sb Dissolved into Electrolyte during Copper Electrorefining

by Fumio NOGUCHI¹, Masataka YANO², Takashi NAKAMURA³ and Yasuaki UEDA⁴

1. Center for Cooperative Research, Kyushu Institute of Technology, Tobata-ku, Kitakyushu 804
2. Kitakyushu National College of Technology
3. Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology

Oxidation state of Sb dissolved into copper electrolyte has been investigated to control the concentration of Sb(V) which relates to floating slime formation during copper electrorefining. The fractional determination of Sb(III) and Sb(V) was done by the atomic absorption spectrophotometry combined with the solvent extraction. Diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDTC) in chloroform has used as an extractant in this work that extracted only Sb(III) from the sample solution selectively.

It was found that Sb(III) and Sb(V) in the solution were simply determined by this method. Since Cu and impurities such as Zn, Ni, Fe, Bi, As were extracted by DDTC, these influenced the fractional determination of Sb(III) and Sb(V). Sb(V) was coextracted with Sb(III) at high Cu concentration. Therefore, it was clarified that Cu concentration had to diluted up to 1,200 ppm to prevent coextraction of Sb(V) under high Cu concentration.

Sb in the anode dissolved into electrolyte in trivalent state. It was confirmed that Sb mostly existed as Sb(III) form in electrolyte during Cu electrorefining, because of the very slow oxidation rate of Sb(III) to Sb(V) by dissolved oxygen.

KEY WORDS: Copper Electrorefining, Antimony, Fractional Determination, Solvent Extraction, DDTC

1. 緒 言

近年、銅鉱石中の不純物品位の上昇、とくにV族元素の増加する傾向がある。これら不純物は電解精製過程で電気銅汚染の原因となり、その原因の一つとして電解液中のSb(V)の挙動が注目されている。Sbは電解精製の際Sb(III)の形態で溶出し、その後溶存酸素等によりSb(V)の形態に酸化され、これがフローティングスライムを生成し、電気銅の汚染に影響していると指摘されている¹⁾。その他Sb(V)は浄液工程中のスケール発生や造酸電解スケール、配管スケール等操業に支障を与える要因にもなっている²⁾。これらSb(V)の除去対策としてSO₂ガス吹込みによる還元法²⁾やキレート樹脂による吸着除去法³⁾等が提案、実施されている。このように電解過程でのSb(V)濃度の管理制御は、フローティングスライム発生防止に役立つばかりでなく、浄液処理を効果的に進めるためにも有効である。

アンチモンの分析法の報告結果をまとめてみると、全アンチモンの定量では、水、海水、河川水中あるいは海洋生物中のSbを水素化物発生法と原子吸光法を組合わせた手法⁴⁾や吸光分光分析法で行った⁵⁾ものがある。また、金属Cr中やCu, Ni合金中のSbを原子吸光法で定量⁶⁾したり、高純度Au, Ag中のSbを吸光

分光分析法で求めた⁷⁾もの、さらに、製錬ダスト中のSbを原子吸光法で定量した⁸⁾ものも見られる。しかしながら、Sbの形態別分析についての報告例は少なく、海水中、湖水中、天然水中のSbを水素化物発生法-原子吸光法で分別定量した⁹⁾もの、鉱石中のSb(V)を吸光分光分析法で分別定量した¹⁰⁾ものが見られるだけで、電解液のような強酸性溶液における形態分析の例は見当たらない。著者らは前報¹¹⁾で電解過程におけるSbの溶出形態を溶媒抽出法-ICAP法で分析したが、Sb(III)形態で溶出してくることを確認したにとどまった。

そこで、今回は、Sb(III)に対し抽出性を示すといわれている抽出剤DDTC¹²⁾(ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム: diethylammonium diethyldithiocarbamate)をクロロホルム溶媒に溶解したもので抽出後、原子吸光法で電解液中のSbの形態分析を行い、とくに電解途中で溶出してくるSbの溶出形態を明らかにした。また、溶出したSb(III)が溶存酸素に対処どのような挙動を示すのかも調べたのでこれらの結果を報告する。

2. 試薬ならびに実験方法

2・1 Sb(III), (V) 標準液の調製

一般に分析用標準試薬として用いられる金属SbならびにSb化合物5種類をそれぞれ硫酸水溶液に溶解し、DDTC-クロロホルム溶媒抽出法によりSb(III), Sb(V)の分別定量を行った。Table 1に得られた結果を示す。なお、標準液調製の際にはArガスでバブリングした脱酸素水を用いた。

表から、Sb化合物を硫酸に溶解した場合、いずれの化合物も完全なSb(III)またはSb(V)の溶液とはならず、純粋なSb(III)ま

* 1992年7月1日受付 10月13日受理 資源・素材学会平成4年度春季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 九州工業大学助教授 地域共同研究センター
2. 正会員 北九州工業高等専門学校講師 化学工学科
3. 正会員 工博 九州工業大学教授 物質工学科
4. 正会員 工博 北九州工業高等専門学校校長

キーワード: 銅電解精製, アンチモン, 分別定量, 溶媒抽出, DDTC

Table 1 Fractional determination of Sb(III) ion and Sb(V) ion of various antimony compounds and metal dissolved by H_2SO_4 .

Standard reagent	$KC_4H_4O_6$ (SbO)- $1/2H_2O$	$Sb_2(SO_4)_3$	$SbCl_3$	Sb_2O_3	Sb_2O_5	Metal Sb
Sb(III)%	97.5	92.1	96.5	84.4	5.0	100.0
Sb(V)%	2.5	7.9	3.5	15.6	95.0	0.0

たは Sb (V) 溶液を得ることはできなかった。しかしながら、金属 Sb のみは硫酸に溶解すると Sb (III) 100% であった。そこで Sb (III) 標準液は金属 Sb, 0.2 g を精秤して熱濃硫酸 25 ml で溶解後、硫酸 (1+6) で 1 l に希釈し、200 ppm の標準母液とした。

また、Sb (V) は純粋な Sb (V) が得られる標準物質がないことから、前述の Sb (III) 標準母液を過酸化水素水により酸化して調製することにした。酸化条件は標準母液 20 ml に 0.6% 過酸化水素水を 2.0 v/v% 添加後、未反応の過酸化水素が残らないように水冷蛇管を用いて 3 時間以上煮沸した。得られた Sb (V) 溶液は 200 ppm 標準母液とした。

2・2 分別定量法

100 ml 分液ロートに所定濃度の Sb (III), Sb (V) 混合溶液 25 ml を分取し、これに抽出剤として DDT C を溶解させたクロロホルムを同量加えた。シェーカーで 10 分間振とうし、Sb (III) だけをクロロホルム相へ移した後、静置、二相に分離し水相に残った Sb (V) を原子吸光法により定量した。Sb (III) 濃度は、あらかじめ原子吸光法により定量した全 Sb 濃度から先に求めた水相中の Sb (V) 濃度を差し引いて求めた。なお、Sb の定量はすべて水相のみで行い、Sb (III), Sb (V) のいずれも検量線法で 25 ppm までは良好な直線関係を保つことを確認した。原子吸光分析装置は島津製作所製 AA-670 型を使用した。

2・3 銅電解精製法

Cu 電解精製過程における Sb の溶出挙動を調べるために用いた実験方法は前報¹¹⁾の通りで、アノードは電気銅を黒鉛のつぼで 1,200℃ で溶解後、不純物元素を厚さ 0.3 mm の銅板にくるんで添加、調製した。不純物は金属 Sb および Cu_2O の形態で添加後、30 分間保持し、内径 35 mm 前後の黒鉛鑄型に鑄込み空冷した。次いで、組織の均一化を目的として Ar 気圏中、950℃ で 4 時間加熱保持し、熱処理を行った。カソードもアノードと同様の処理を行った後、厚さ 4~5 mm 前後の円板状にスライスし、裏面に銅リード線をハンダ付けした後、樹脂に埋め込み電解用の電極とした。

電解条件は、電極間距離 45 mm とし、参照電極に純銅線を用い、電解液量は 700 ml、液温度：50℃、電解液組成は Cu：40 g/l、 H_2SO_4 ：180 g/l、ニカワ 1 g/l とし、電流密度 2 A/dm² の定電流法で電解した。電解液中の溶存酸素 (Dissolved Oxygen: D.O.) 濃度の影響を調べるため Ar ガスおよび O_2 ガスでバブリングし、A：0.9 ppm 以下 (常時)、B：20 ppm 以上 (初期)、C：20 ppm 以上 (常時) の 3 種類の D.O. 濃度になるよう種々変化させた。

3. 実験結果ならびに考察

3・1 理論混合溶液中での Sb(III), Sb(V) の分別定量

まず、20 ppm の Sb (III), Sb (V) 標準液単独の場合について Sb の抽出率を求めた。Sb (III) 溶液の場合は pH 値を 0.2~4.8 まで、また Sb (V) 溶液の場合は pH 値を 0.2~8.0 まで種々変化させた。クロロホルム 25 ml に対し溶解させる DDT C 添加量は 2~20 mg と種々変化した。DDT C 添加量と Sb 抽出率の関係を表すと Fig. 1 のようになる。Sb (III) の場合、いずれの pH 値でも 20 ppm の溶液 25 ml に対し DDT C 添加量は 10 mg/25 ml - クロ

Fig. 1 Effect of addition amount of DDT C in chloroform on extraction ratio of Sb ion.**Table 2** Fractional determination of Sb(III) ion and Sb(V) ion in solution mixed theoretically each standard solution.

Test No.	Theoretical conc. (ppm)			Analytical conc. (ppm)		
	Sb(total)	Sb(III)	Sb(V)	Sb(total)	Sb(III)	Sb(V)
(1)	20.0	10.0	10.0	20.3	10.2	10.1
(2)	15.0	10.0	5.0	15.2	9.8	5.4
(3)	12.0	10.0	2.0	11.8	9.7	2.1
(4)	11.0	10.0	1.0	11.0	9.7	1.3
(5)	15.0	5.0	10.0	14.9	4.8	10.1
(6)	12.0	2.0	10.0	12.0	2.2	9.8
(7)	11.0	1.0	10.0	11.4	1.3	10.1

ロホルム以上でクロロホルム相へ 100% 抽出されたが、Sb (V) はいずれの pH 値の溶液でも DDT C 添加量に関係なく全く抽出されないことがわかった。このことから Sb (III) と Sb (V) の分別定量が可能であることが予想される。

そこで、Sb (III) と Sb (V) が共存するような実際の試料溶液を想定して、Sb (III), Sb (V) 各標準液を 1:10~10:1 の所定の濃度比になるように混合した溶液 (以後、理論混合溶液と略す) を調製して分別定量を行った。この場合、抽出剤 DDT C の添加量は混合溶液中の Sb がすべて Sb (III) であったとしても完全に抽出し得るように 10 mg-DDT C/25 ml-クロロホルムとした。得られた結果を Table 2 に示す。

Sb (V) 濃度に対して Sb (III) の抽出率が若干低いが、全 Sb 濃度はいずれの濃度比の場合でも約 3.6% の誤差範囲で理論混合濃度とよく一致した。

3・2 擬似銅電解液中での Sb(III), Sb(V) の分別定量

実操業における Cu 電解過程では処理鉱石の種類によって異なるが、粗銅中の As, Sb, Bi, Fe, Ni 等各種不純物が電解液中へ溶出あるいはスライムを生成することが知られている。¹³⁾ これら不純物イオンが Sb の分別定量の際にどのように影響を及ぼすか、硫酸銅溶液を用いた擬似 Cu 電解液について調べた。

3・2・1 Sb(III), Sb(V) の分別定量に及ぼす Cu の影響

通常 Cu 電解液中の Cu 濃度は 37~60 g/l¹⁴⁾ で、この主成分の Cu は目的成分である Sb の数十倍~数百倍存在する。また Cu は DDT C と錯体を作り有機相へ抽出されることを確認したが、Cu 電解液は Cu 濃度が非常に高いことから、本来抽出されるはずのない Sb (V) が Cu-DDT C 錯体に取り込まれて一緒に有機相へ抽出される可能性がある。

そこで、Cu イオン共存下で Sb (V) の共抽出が起こるかどうか

Fig. 2 Effect of Cu ion concentration on coextraction ratio of Sb(V) ion.

Table 3 Fractional determination of Sb(III) ion and Sb(V) ion in solution mixed theoretically each standard solution coexisting Cu ion.

Test No.	Theoretical conc. (ppm)			Analytical conc. (ppm)		
	Sb(total)	Sb(III)	Sb(V)	Sb(total)	Sb(III)	Sb(V)
(1)	20.0	10.0	10.0	20.0	10.2	9.8
(2)	15.0	10.0	5.0	14.9	10.2	4.7
(3)	12.0	10.0	2.0	12.2	10.2	2.0
(4)	11.0	10.0	1.0	11.3	10.2	1.1
(5)	15.0	5.0	10.0	15.2	5.2	10.0
(6)	12.0	2.0	10.0	12.5	2.1	10.4
(7)	11.0	1.0	10.0	11.5	1.0	10.5

coexisting Cu = 1,200 ppm

を調べるため、20 ppm Sb(V) 標準液にCu濃度が800～20,000 ppmになるようにCuイオンを添加し、抽出操作を行った。Fig. 2に得られた結果を示した。Cu濃度が1,200 ppm以下では共抽出は起こらずSb(V)は水相中にそのまま残ったが、それ以上ではCu濃度の増加とともにSb(V)の抽出が始まり、Cu濃度10,000 ppmで約38%、20,000 ppmで45%のSb(V)が有機相へ共抽出されることがわかった。このことから、Cu電解液中でSbの分別定量を行うためには、少なくともCu濃度が1,200 ppm以下になるように希釈してやれば、Cuイオンとの共抽出は起こらないことが明らかになった。

したがって、Sb(III)、Sb(V)を所定濃度比に混合した理論混合溶液に、Cu濃度が共抽出の限界値である1,200 ppmになるようにCuイオンを添加して、Cuイオン共存下での分別定量の可能性について実験した。Table 3に得られた結果を示す。全Cu濃度は理論混合濃度と約±5%の範囲内で一致しており、Cuイオンが1,200 ppm共存していても、Sb(III)ならびにSb(V)の分別定量ができることがわかった。

3・2・2 Sb(III)、Sb(V)の分別定量に及ぼす共存元素の影響

実操業の電解液にはCuイオンの他に各種不純物が共存している。そこで共存元素としてNi、Zn、Bi、Fe、AsをとりあげSb(III)、Sb(V)の分別定量に及ぼす影響について検討した。世界の銅電解工場のタンクハウスのデータ¹⁴⁾から見ると、電解液中でのこれら不純物濃度は元素によって異なるが30～25,000 ppmといわれている。まず、各元素の濃度20 ppmの溶液25 mlについて、これらの元素がDDTCと錯体を形成し、有機相へ抽出されるかどうか調べた。得られた結果をFig. 3に示す。Fig. 1と同様DDTC添加量と各元素の抽出率の関係で示した。As(V)は

Fig. 3 Relation between extraction ratio of added some ions and addition amount of DDTC in chloroform.

Table 4 Fractional determination of Sb(III) ion and Sb(V) ion in solution mixed theoretically each standard solution added ions.

Impurity		Theoretical conc. (ppm)			Analytical conc. (ppm)		
Element	Amount (ppm)	Sb (total)	Sb (III)	Sb (V)	Sb (total)	Sb (III)	Sb (V)
Ni	10	10.0	5.0	5.0	10.00	4.86	5.14
	20	10.0	5.0	5.0	10.45	5.23	5.22
	50	10.0	5.0	5.0	10.58	5.48	5.10
	100	10.0	5.0	5.0	10.58	5.51	5.07
Zn	10	10.0	5.0	5.0	9.87	4.60	5.27
	20	10.0	5.0	5.0	10.20	4.92	5.28
	50	10.0	5.0	5.0	10.58	5.38	5.20
	100	10.0	5.0	5.0	10.58	5.54	5.04
Bi	10	10.0	5.0	5.0	10.06	5.65	5.41
	20	10.0	5.0	5.0	10.20	4.87	5.33
	50	10.0	5.0	5.0	10.17	4.93	5.24
	100	10.0	5.0	5.0	10.58	5.51	5.07
Fe(III)	10	10.0	5.0	5.0	10.33	4.73	5.60
	20	10.0	5.0	5.0	10.32	4.82	5.50
	50	10.0	5.0	5.0	10.58	5.28	5.30
	100	10.0	5.0	5.0	10.58	4.98	5.60
As(III)	10	10.0	5.0	5.0	10.51	4.91	5.60
	20	10.0	5.0	5.0	10.51	4.75	5.76
	50	10.0	5.0	5.0	10.50	5.02	5.48
	100	10.0	5.0	5.0	10.57	4.82	5.75

DDTC添加量に関係なく抽出されなかったが、As(V)以外の元素はDDTCと錯体を形成し、有機相へ抽出された。Cu(II)、Fe(II)やBi(III)はDDTC 3～6 mg以上で、As(III)、Ni(II)、Zn(II)やFe(III)は10～11.5 mgで完全に抽出されることがわかった。したがって、これらの元素が共存した場合、Sbの分別定量に悪影響を及ぼすことが予想される。

次に、Sb(III)とSb(V)の濃度比が1:1、1:5、5:1になるように調製した3種類の理論混合溶液を用意し、これに各不純物元素を10～100 ppmの濃度になるように添加して、Sb(III)、Sb(V)の分別定量に及ぼす不純物元素の影響を調べた。

濃度比1:1の実験で得られた結果をTable 4に示す。全Sb濃度についてみると、Zn 10 ppm添加の場合以外は、すべて分析結果の方が理論混合溶液の値より高い値を示した。また、Sb(V)の形態分析の結果をみるとFe、Zn、Asの場合、Sb(V)がSb(III)に比べて高く、逆にNiの場合はSb(III)がSb(V)に比べて高く定

Fig. 4 Effect of concentration of added ion on experimental errors of fractional determination of Sb(III) ion and Sb(V) ion.

量される傾向にあった。その結果をもとにSb(III), Sb(V)の分析誤差と共存元素濃度との関係を表したものがFig. 4である。例えば, Sb(III)の誤差率は下の式により算出した。

$$\text{Sb(III)誤差率(\%)} = \frac{\frac{\text{元素添加のSb(III)濃度}}{\text{元素添加の全Sb濃度}} - \frac{\text{元素無添加のSb(III)濃度}}{\text{元素無添加の全Sb濃度}}}{\frac{\text{元素無添加のSb(III)濃度}}{\text{元素無添加の全Sb濃度}}} \times 100$$

Zn, Ni, Biの添加濃度が高くなると、分析誤差は10%近くになったが、それより低い領域では±5%の範囲内に収まった。また、Sb(III):Sb(V)濃度比が1:5, 5:1の場合についても同様の傾向と分析誤差を示した。

3.3 銅電解精製過程における電解液中のSb(III), Sb(V)の分別定量

O濃度565 ppm, Sb濃度96, 250 ppm含有のCuアノードを用いてCu電解精製を行った際、電解液中に溶出してくるSbイオンの溶出形態を調べた。得られた結果をFig. 5に示す。

Fig. 5上図は電解時間とアノード電位の関係を表した。図中のA, B, Cは、電解液中の溶存酸素(D.O.)濃度を变化させた場合の結果である。記号Aは電解液をArガスでバブリングしD.O.濃度0.9 ppm以下になるように脱酸素した電解液で、電解中はArガスで液面をシールしたもので、21時間で不動態化した。記号BはO₂ガスでバブリングしてD.O.を飽和させた電解液で、初期D.O.濃度は20 ppm以上となっている。電解時はO₂ガスで液面をシールしたが、この場合は約18時間で不動態化した。記号Cは常にD.O.濃度が20 ppm以上になるようにO₂ガスでバブリングしながら電解したもので15時間で不動態化した。このようにD.O.濃度が高くなるほど不動態化時間は早くなることがわかる。これは、D.O.濃度が高くなるほどアノード表面にSb₂O₃形態のスライムが生成されやすくなったため、これらの結果は前報¹¹⁾の報告の通りである。

Fig. 5下図に、各D.O.濃度における電解液中のアノード近傍と沖合いでの全SbおよびSb(V)濃度と電解時間との関係を示した。D.O.濃度が0.9 ppm以下の場合、全SbおよびSb(V)濃度はアノード近傍と沖合いもほとんど同じ値を示した。全Sb濃度およびSb(V)濃度ともに電解開始とともに放物線的に増加し、不動態化に達するとほぼ一定の濃度を示した。21時間後の電解液中のSb(III):Sb(V)の割合をみると160 ppm:50 ppm=3.2:1となりSb(III)が多いことがわかる。また、D.O.濃度が20 ppm以上の場合もほぼ同じ濃度曲線を示した。その場合D.O.濃度の時間的変化を調べてみると、点線に示したように電解開始5時間で

Fig. 5 Relations between anode potential, concentration of Sb and electrolytic time under different dissolved oxygen concentration.

約6 ppm, 10時間で2~3 ppmと急激に減少し、電解の初期にそのほとんどが消費されてしまうことがわかった。この場合も約18時間後の電解液中のSb(III):Sb(V)の割合をみると155 ppm:55 ppm=2.8:1となり、若干酸化されSb(V)が増加したもの、ほとんど同じようなSb(III)およびSb(V)の割合を示した。そこで、O₂ガスをバブリングしながらD.O.濃度が常に20 ppm以上になるようにして電解してみると全SbおよびSb(V)濃度はS字曲線的に急激に上昇した。しかしながら、Sb(III):Sb(V)の割合は15時間で170 ppm:85 ppm=2:1となり、常時O₂ガスで酸化させてもSb(III)はSb(V)になかなか酸化されにくく、安定であることがわかった。

以上のようにSb単味含有のアノードを用いた場合、電解途中で溶出してくるSbはほとんどSb(III)の形態であり、これは溶存酸素に対しても酸化速度は遅く、Sb(III)として安定に存在していることがわかった。このことから実操業でフローティングスライム生成防止や、スケール防止のためのSb(V)の還元処理は不要のように思われる。しかしながら、実際のアノード中には各種不純物が共存していることや電解液中にも溶出イオンが種々存在していることから、これらイオンによる相互作用によりSb(III)の酸化はかなり速く進行しているものと予想される。これは実操業ではSb(V)が多いという事実¹⁵⁾からも理解され、やはり還元処理は必要であろう。

全Sb濃度に対するSb(V)濃度の比を電解時間との関係を示すとFig. 6のようになった。このようにD.O.濃度が高くなるほどSb(V)の割合の増加がみられたが、強制的にD.O.を増加させても7~8割はSb(III)の状態が存在していることがわかった。Grafrの報告¹⁵⁾にあるように、溶出してきたSb(III)は電解時間の経過とともにD.O.によりSb(V)へ酸化されるが、Sb(III)からSb(V)への酸化速度は非常に遅いことを明らかにした。

Fig. 6 Effect of dissolved oxygen on ratio of Sb(V) ion/total Sb.

4. 結 論

DDTC-クロロホルム溶媒抽出法, 原子吸光分析法によりCu電解液中のSb(III), Sb(V)の形態分析法について検討した。各種混合比のSb(III), Sb(V)の理論混合溶液の分別定量では3.6%の誤差範囲で定量分析することができた。さらに, Cu電解精製を行い, Cu電解液中に溶出するSbの溶出形態を明らかにした。

Cu電解液の主成分であるCu並びに共存するZn, Ni, Fe, Bi, Asの不純物の影響についてはAs(V)以外はDDTCと錯体を作り, 有機相へ抽出され悪影響を及ぼした。Cuの濃度が高くなると本来抽出されるはずのないSb(V)も有機相へ共抽出するため, Cu共存下でSb形態分析を行う場合, Cu濃度はSb(V)が共抽出されない限界値である1,200 ppm以下になるように溶液を希釈してやらなければならないことがわかった。

Cu電解精製過程で, Sb(III)の形態で電解液中へ溶出したSbは, 電解時間とともにD.O.によりSb(V)へ若干酸化されるが, その酸化速度は非常に遅く, 電解液中ではSbは7~8割がSb(III)の形態で安定に存在することを明らかにした。

謝辞 本研究を行うに当たって, 九州工業大学学生, 松本康彦氏(現:ヤマハ発動機)にご協力いただいた。深く感謝申し上げます。

引 用 文 献

- 1) Abe, S. and Takasawa, Y.: Proceeding of the Symposium, IMS 116th Annual meeting, p.87-98, (1987)(Denver)
- 2) 高沢・藺部・河合・佐々木: 資源・素材学会秋季大会分科研究会資料, F-9, p.29-32, (1988)
- 3) 古屋・高沢・河合・佐々木: 資源・素材学会秋季大会分科研究会資料, P-8, p.29-32, (1990), 佐々木・草野・峰: 同, P-9, p.33-35, (1990), Y.Sasaki et al.: International Symposium Copper, Vol. 91, p.245-254, (1991) (Ottawa)
- 4) Sinemus, H.W.: At. Spectrosc. Vol. 2 p. 81-86, (1981), R. E. Sturgen, S. N. Willie and S. S. Bermann: Anal. Chem., Vol. 57, p. 2311-2314, (1985), Maher, W.: Anal. Lett., Vol. 19[3/4], p. 295-305, (1986), Narasaki, H.: Anal. Sci., Vol. 2, p. 371-374, (1986)
- 5) Abuhilal, A. H. and Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta., Vol. 131, p. 175-186, (1981)
- 6) Gralewski, K. and Glenc, T.: Pr Inst Metal Zelaza, Vol. 33, [3/4] p. 151-156, (1981), Headridge, J. B. and Nicholson, R. A., Analyst, Vol. 107, p. 1200-1211, (1982)
- 7) B. A. ТАЮРСК И Й and Т. Д. СЕДЫХ: Zavod Lab., Vol. 49 No. 7, p. 6, (1983)
- 8) Farley, K. R. and Sheetz, K. W.: Rep. Invest. US Bur Mines., [8510] p. 1-9, (1981)
- 9) Yamamoto, M. et al.: Spectrochimica Acta., Vol. 36B p. 671-677, (1981), Sinemus, H. W.: At. Spectrosc. Vol. 2, p. 81-86, (1981), Apete, S. O. and Howard, A. G.: J. Anal At Spectrom, Vol. 1, p. 221-225, (1986)
- 10) B. B. КУ ЗНЕДОВ and О. Л. САМОПЬКОВА: Zh Anal Khim, Vol. 36 No. 5, p. 904-907, (1981)
- 11) 野口・中村・植田・松本: 日本鉱業会誌, Vol. 104, p. 809-814, (1988)
- 12) Bode, H.: Z Anal Chem, Vol. 144, p. 165, (1955), Caletka, R. and Krivan, V.: Analytica Chimica Acta., Vol. 143, p. 269-272, (1982), 寺島・小林・川瀬: 化学技術研究所報告, Vol. 77, p. 423-426, (1982)
- 13) 植田安昭: 非鉄冶金第69委員会第7回非鉄冶金シンポジウム資料, 日本学術振興会 (1982)
- 14) Schloen, J. H.: Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper, Vol. 3. p. 491-507, (1991), Pergamon press
- 15) Graf, G. und Lange, A.: Neue Hütte., Vol. 10, H-4S, p. 216-220, (1965)