



Application Note AN-PAN-1068

XRF法(蛍光X線分析法)による白色青銅めっき液の銅、スズ、亜鉛のオンライン分析

電気白色青銅めっきは、装飾的かつ機能的な電気めっき処理であり、白色青銅(銅(Cu)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)からなる3元系合金)の層を基材金属上に析出させるプロセスです。白色青銅は、電気伝導性が高く、耐食性および耐摩耗性に優れていることから、広く使用されています[1]。

白色青銅めっき浴の品質を確保するためには、化学組成の精密な分析技術が極めて重要です。これらの技術により、めっきプロセスに影響を与える各種化学物質の濃度に関する有用な情報が得られます。従来、これらの分析は実験室環境で行われており、専用の装置や試薬を用いることが一般的でした。しかしながら、この手法には、分析結果が得られるまで

に時間を要すること、多額の費用がかかること、さらには専用の実験設備が必要であることなど、いくつかの課題があります。これらの制約により、めっき浴への正確な薬品投入に不可欠なリアルタイムデータの取得が困難となります。

メトロームは、これらの課題に対応するために2060 XRFプロセスアナライザーを提供しています。本プロセスアナライザーは、XRF法(蛍光X線分析法)を用いて、めっき浴中の化学成分の濃度を継続的にモニタリングすることを可能にします。これにより、リアルタイムでのデータ取得が実現し、化学薬品の正確な添加を行うための指針を提供します。

はじめに

単一金属によるめっきは、有効な表面処理技術の一つであります。しかしながら、その手法によって向上できる表面特性には限界があります。一方で、複数の金属を合金として共析させることにより、特定の用途に応じた性能向上が可能となります[2]。

白色青銅は三元合金の一種であり、3種類の異なる金属元素から構成されています[3]。具体的には、銅(Cu)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)からなる合金であり、CTZ合金とも呼ばれます。この合金は、優れた耐食性と明るく均一な外観を得るために、慎重に設計されています。

電気めっきに用いられる白色青銅浴は、さまざまな金属製品の化学的および物理的性質を大幅に向上させます。表面に適切に施すことにより、この三元合金は耐食性を高めるとともに、視覚的に美しい銀白色の仕上がりを提供します[1]。この処理は、金属製品の耐久性と外観を向上させるため、宝飾品や装飾品の製造において広く用いられています[1]。

白色青銅浴を維持する上での主要な課題の一つは、スズ(Sn)、銅(Cu)、および亜鉛(Zn)の適切な比率を確保することです[1]。これらの元素の濃度に偏りが生じると、析出層が不均一になり、めっき膜の外観的および機能的特性に悪影響を及ぼす可能性があります。

白色青銅めっき浴には、シアン化合物が含まれていることが一般的です。これは主に、シアンが銅と安定した錯体を形成する能力を有しているためです

[4]。この錯体は、金属の効率的な析出を可能にし、滑らかで均一な被膜を得るのに寄与します。シアン化銅錯体は、めっき速度の制御や、最終的なめっき層の品質向上に重要な役割を果たします。

金属濃度のわずかな変動であっても、めっき浴の性能に大きな影響を及ぼすことがあります。その結果、光沢のない析出物や脆弱な被膜、密着性の低下といった問題が生じる可能性があります。これらの濃度変動は、浴の補給量のばらつき、消費速度の違い、あるいは不純物の混入などに起因することがあります。このような背景から、安定した運転を維持するためには、継続的なモニタリングが不可欠となります。

従来のモニタリング手法では、手動によるサンプル採取、試薬の調製、および分析に時間を要するため、しばしば生産プロセスの停止が発生します。さらに、これらの手法は労働集約的であることから、ヒューマンエラーの可能性が高まり、それに伴って収集されるデータの信頼性も低下する恐れがあります。

さらに、シアン化合物の使用には重大な取扱いおよび安全上の懸念があります。シアンは極めて有毒であるため、事故による曝露や環境汚染を防ぐために厳格な安全管理が求められます[5]。作業者はシアン化合物溶液の保管、取り扱い、廃棄に細心の注意を払う必要があります、このことがめっき浴の維持管理におけるさらなる複雑さをもたらしています。

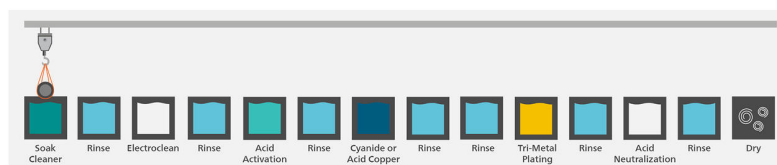


図 1. 典型的な銅-スズ-亜鉛（CTZ）3元系合金めっきプロセスの流れの図示。 [1] より引用。

アプリケーション

白色青銅めっき液サンプルは、タングステン陽極を用いたXRF分光計で測定されます。本システムは、特徴的なX線励起を利用することで、スズ(Sn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)の検出に高い精度を確保しています。図2には、電気めっき浴溶液中のSn、Cu、Znに対応した明確なピークを示すスペクトルを示します。**2060 XRFプロセスアナライザー(図3)**は、めっき溶液中の金属濃度をリアルタイムで監視することがで

きますが、滴定法などの補完的な手法を組み合わせることで、pHやシアン化物濃度といった他の重要なめっき液浴パラメーターのモニタリングも可能になります。この複数の解析手法の組み合わせは、プロセス制御の向上に寄与するだけでなく、他に類を見ない包括的なソリューションを提供し、作業者がめっき品質と安全性の両方を一つの統合された分析アプローチで確保できるよう支援します。

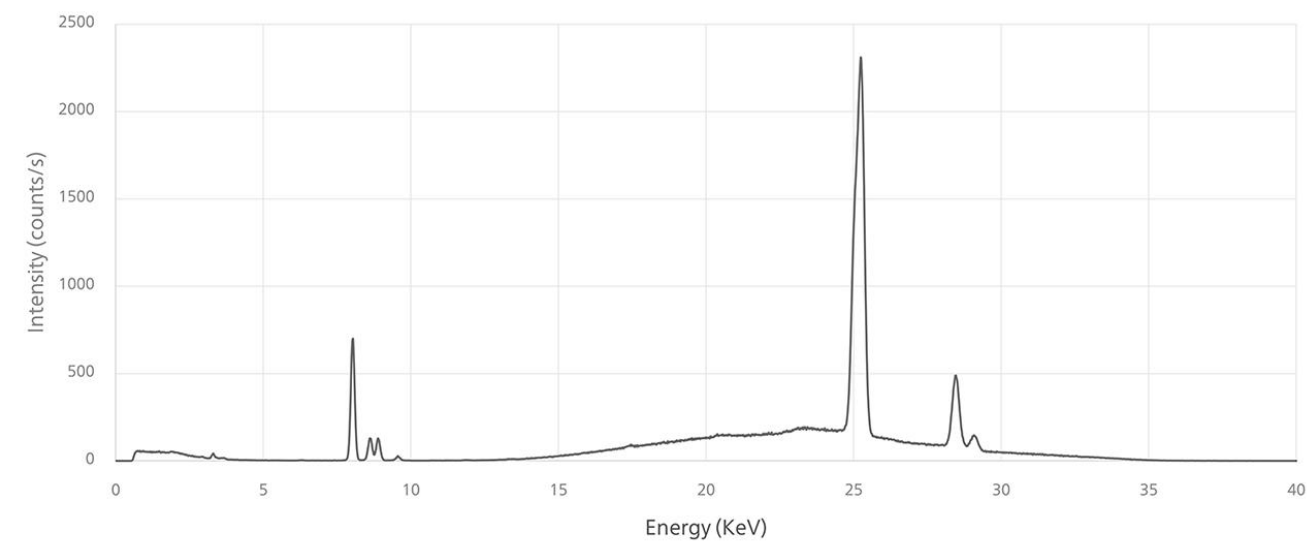


図 2. 白色青銅めっき液サンプルのXRF測定によって得られたスペクトルです。25 keVおよび28 keV付近のピークはスズの存在を示しています。また、9 keV付近のピークは銅および亜鉛の存在を示しており、それぞれのK α 線およびK β 線に対応しています。1~4 keV付近の広くて大きなピークは、おそらくカリウムによるものと考えられます。

表1.2060 XRFプロセスアナライザーを用いて測定した白色青銅浴サンプル中のスズ(Sn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)の測定範囲、標準偏差(SD)および相対標準偏差(RSD)

分析項目	測定範囲 [g/L]	標準偏差(SD) [g/L]	相対標準偏差(RSD) [%]
スズ(Sn)	21–40	0.351	0.87
銅(Cu)	6–15	0.025	0.33
亜鉛(Zn)	0.6–2.5	0.004	0.58

注目点

XRFは総金属含有量の迅速かつ高精度な分析を可能にしますが、ボルタンメトリー(VA)は、総濃度のみを測定するのではなく、遊離した Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、および Sn^{2+} イオンを識別できるという利点を持っています。これらの種を区別することは、浴の安定性およびめっき性能に重要な $\text{Sn(II)}/\text{Sn(IV)}$ のバランスをモニタリングするうえで特に重要です。また、金属イオンの利用可能性が最適な析出速度および浴の効率を支えることを保証します。



図 3. 白色青銅めっき液中のCTZ成分分析に用いる2060 XRFプロセスアナライザー

結論

XRF電気めっき浴分析装置は、白色青銅めっき液中のスズ(Sn)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)濃度をリアルタイムで迅速かつ信頼性高くモニタリングするための有効なソリューションを提供します。その高速性、使い

やすさ、そして非破壊性という特長から、めっきプロセスの最適化および管理に理想的なツールです。X線蛍光法を用いることで、析出物の品質を維持しつつ、運用コストの削減にも寄与します。

関連アプリケーション

[AN-PAN-1064 Monitoring complexing agents in galvanic baths inline with Raman spectroscopy](#)

[AN-T-223 Analysis of electroplating baths](#)

[AN-T-024 Metal contents of alkaline plating baths for cadmium, copper, lead or zinc](#)

オンラインプロセス分析のメリット

- **高度なめっき浴管理** — リアルタイムデータにより、化学薬品の正確な投入が可能となり、浴条件の最適化と安定しためっき品質の維持が実現します。
- **廃棄物の最小化** — 正確な化学薬品の投入により、過剰投与や不足投与のリスクを低減し、化学薬品の無駄を抑えることで環境への影響を軽減します。
- **生産プロセス効率の向上** — リアルタイムモニタリングにより、浴条件を先回りして調整できるため、めっき欠陥やプロセスの停止を防止します。
- **労働コストの削減** — 頻繁なラボ分析の必要がなくなり、分析技術者への依存を軽減します。



参考文献

1. White Bronze, Copper-Tin-Zinc Tri-metal: Expanding Applications and New Developments in a Changing Landscape | Products Finishing.
<https://www.pfonline.com/articles/white-bronze-copper-tin-zinc-tri-metal-expanding-applications-and-new-developments-in-a-changing-landscape> (accessed 2025-02-11).
2. Replacing Nickel with Tri-Metal in Electronics Plating.
<https://www.pfonline.com/articles/replacing-nickel-with-tri-metal-in-electronics-plating> (accessed 2025-02-12).
3. White Bronze Decorative Electroplating Chemistry | Technic Inc.
<https://www.technic.com/applications/decorative/plating-chemistry/white-bronze-decorative-electroplating-chemistry> (accessed 2025-02-12).
4. Zanella, C.; Xing, S.; Deflorian, F. Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical and Morphological Characteristics of Cu-Sn Coatings from a Methanesulfonic Acid Electrolyte. *Surface and Coatings Technology* **2013**, 236, 394–399.
DOI:10.1016/j.surfcoat.2013.10.020
5. Quality, N. R. C. (US) S. on G. for M. F. D.-W. Guidelines for Cyanide. In *Guidelines for Chemical Warfare Agents in Military Field Drinking Water*; National Academies Press (US), 1995.

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



2060 XRF Process Analyzer

2060 XRF Process Analyzer は、エネルギー分散型蛍光X線 (EDXRF) 技術を使用した非破壊オンラインプロセスアナライザーです。このアナライザーは産業プロセス中の液体サンプル流の正確かつほぼリアルタイムのモニタリングを確実に行います。

最大 20 までのサンプリングポイントに接続できるキャパシティにより、2060 XRF Process Analyzer はシームレスなオンライン XRF 分析を容易にします。2060 プラットフォームの一部として、複数の分析技術を一元化された一つのプラットフォームにシームレスに統合します。かつてない包括的なプロセスインサイトのための XRF と滴定または測光の組み合わせによるパワーをご体験ください。