EDTA による黄銅メッキ液の分析法

小 西 三 郎*

Analysis of Brass Plating Solution Using EDTA

Saburo KONISHI*

Complex salt of copper and zinc cyanide is decomposed into CuO and ZnO , by H_2O_2 , and then dissolved by HNO_3 .

The total amount of Cu and Zn can be determined by titrating the solution with EDTA with PAN (α -Pyridyl- β -azonaphthol) as indicator.

Zn can be titrated directly by EDTA in the presence of Cu which is masked by the addition of slight excess of thiosulfate at pH 5~6, using the PAN indicator and methanol.

The amount of Cu in the mixture can be calculated by the difference of the above two.

1. ま え が き

黄銅メッキ液中の銅および亜鉛の分析法には、多くの発表があるが、操作が複雑¹⁾²⁾であったり、終点が不明瞭であったり³⁾、また、指示薬が入手困難⁴⁾⁵⁾であったりする。

ゆえに、筆者は、Cheng が発表した銅とその他の金属イオンとの混合物のキレート滴定法⁶⁾を利用し、つぎにのべるような方法により、黄銅メッキ液中の銅および亜鉛を定量し、満足すべき結果を得たので、ここに報告する。

要旨は、黄銅メッキ液を、過酸化水素水と硝酸で分解後銅と亜鉛の全量を PAN** (α -Pyridyl- β -azonaphthol) 指示薬にて、EDTA にて滴定する。亜鉛は、銅の存在のもとにおいて、それを少過剰のチオ硫酸ナトリウムにて隠べし、pH 5~6 にて、メタノールの存在のもとに、PAN を指示薬として、直接 EDTA にて滴定し銅は、これらの滴定値の差より計算して、算出する。

2. 実験および実験結果

2-1 試 薬

- i) 0.05M EDTA 標準溶液
- ii) 0.1% PAN 指示薬 (アルコール溶液)
- iii) 10% チオ硫酸ナトリウム溶液
- iv) 緩衝溶液 (pH 5.6)
1 N 酢酸ナトリウム (136 g/l $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
8 容に、1 N 酢酸 (60 g/l CH_3COOH) 1 容を加えたもの。
- v) 6 N アンモニヤ水、6 N 硫酸

- vi) 塩化アンモン (固体)
 - vii) メタノール
 - viii) 30% 過酸化水素水および濃硝酸
- #### 2-2 分析用試料
- i) 0.05 M CuSO_4 溶液
 - ii) 0.05 M ZnSO_4 溶液
 - iii) CuCN 30 g/l, NaCN 40 g/l
 - iv) $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 9.4 g/l, NaCN 25 g/l
 - v) 某工場において、作業中の黄銅メッキ液

2-3 予備実験

0.05 M CuSO_4 溶液と 0.05 M ZnSO_4 溶液とを適量混合した溶液について、次ののべるような方法により銅および亜鉛の定量を行なった。

2-3-1 銅+亜鉛の定量法

- i) 上記の溶液を適当に採取する。
- ii) これに水約 200 cc と塩化アンモニウム 1 g を加え、6 N アンモニヤにて、溶液が銅アミンの深青色があらわれるまで加える。過剰はよくない。
- iii) PAN 指示薬約 6 滴を加え、0.05 M EDTA 標準溶液にて滴定し、紫色が緑がかった黄色に変化した時を終点とする。

2-3-2 亜鉛の定量法

- i) 上記の溶液を適当に採取する。
- ii) これに水約 50 cc を加える。
- iii) これに緩衝溶液 10 cc を加えたのち、10% チオ硫酸ナトリウム溶液を加え、銅を錯化せしめ、溶液が無色になるまで添加し、さらに少過剰を加える。大過剰はよくない。

- iv) メタノール 25 cc を加えたのち、PAN 指示薬 6 滴を加え、0.05 EDTA 標準溶液にて、赤色が黄色に変化するまで滴定する。

2-3-3 計 算

* 布施市立工芸指導所 (布施市高井田中)
Fuse Industrial Art Research Institute

** たとえば、ドータイト PAN など (同仁薬化学研究所)

亜鉛 0.003269g×〔亜鉛の定量の0.05M EDTAのcc〕
銅 0.003177g×〔銅+亜鉛の定量の0.05M EDTA
のcc〕－（亜鉛の定量の 0.05 M
EDTA の cc）

2-3-4 結 果
結果は第 1 表に示すとおりである。

2-4 メッキ液への利用

CuCN 30 g/l, NaCN 40 g/l の溶液と, Zn(CN)₂
9.4g/l, NaCN 25 g/l 溶液を適当に混合し, 実験を行
なった。

2-4-1 銅+亜鉛の定量法

i) 上記のメッキ液の適当量を採取し, これに30%過
酸化水素水数 cc を加え, シアン化錯塩を分解し,
蒸発乾固するまで加熱したのち, 濃硝酸数 cc を加
え, 残サを溶解せしめる。

ii) 以下, 2-3-1 の方法と同様の方法にて, 銅+亜鉛
の定量を行なう。

2-4-2 亜鉛の定量法

i) 2-4-1 の i)と同様の方法により, シアン化錯塩を
分解する。

ii) これに, 水約 50 cc と 1 g の塩化アンモニウムを
加え, さらに 6 N アンモニヤを加え, 溶液を銅アミ
ンの深青色とする。これに, 6 N 硫酸を徐々に加え
銅アミンの深青色の消失したところで止める。過剰
はよくない。

iii) 以下 2-3-2 の iii) 以下の方法と同様の方法により
亜鉛の定量を行なう。

2-4-3 計 算

2-3-3 の方法と同一の方法により行なう。

2-4-4 結 果

結果は第 2 表に示すとおりである。

2-5 某工場の黄銅メツキ液の分析

現在, 某工場にて, 使用中の黄銅メッキ 5.00 cc を採
取し, 2-4-1 および 2-4-2 の方法により, 亜鉛および銅
を分析した結果と, 銅を常法によるヨード法³⁾により定
量した結果は, 第 3 表に示すとおりである。

3. 実験結果に対する考察

上記の分析結果に見られるように, 本法は, 黄銅メッ
キ液の分析法として, 十分利用できるものであるが, 本

第 1 表

0.05M CuSO ₄ cc	0.05M ZnSO ₄ cc	Cu+Zn 定量の 0.05M EDTAcc	Zn 定量の 0.05M EDTAcc	Zn			Cu		
				定量値 g (2-3-3より)	計算値 g (**より)	誤 差 %	定量値 g (2-3-3より)	計算値 g (*より)	誤 差 %
10.00	—	10.23 [*]	—	0.03305 ^{**}			0.03250 [*]		
—	10.00	—	10.11 ^{**}						
10.00	10.00	20.41	10.20	0.03334	0.03305	+0.88	0.03241	0.03250	−0.28
10.00	5.00	15.30	5.10	0.01667	0.01653	+0.85	0.03241	〃	−0.28
10.00	3.00	13.35	3.08	0.01007	0.00992	+0.50	0.03263	〃	+0.40
10.00	2.00	12.30	2.05	0.00670	0.00661	+1.36	0.03256	〃	+0.18

* MX指示薬による方法

** BT指示薬による方法

第 2 表

CuCN30g/l NaCN40g/l cc	Zn(CN) ₂ 9.6g/l NaCN 25g/l cc	Cu+Zn 定量の 0.05M EDTAcc	Zn 定量の 0.05M EDTAcc	Zn			Cu		
				定量値 g (2-4-3より)	計算値 g (**より)	誤 差 %	定量値 g (2-4-3より)	計算値 g (*より)	誤 差 %
5.00	—	31.40 [*]	—	—	—	—	0.09976 [*]	—	—
—	5.00	—	8.20 ^{**}	0.02681 ^{**}	—	—	—	—	—
5.00	7.00	43.00	11.45	0.03743	0.03753	−0.27	0.10023	0.09976	+0.47
5.00	6.00	—	9.87	0.03227	0.03217	+0.31	—	〃	—
5.00	5.00	39.61	8.23	0.02690	0.02688	+0.34	0.1000	〃	+0.24
5.00	4.00	—	6.58	0.02151	0.02145	+0.28	—	〃	—
5.00	3.00	35.40	4.96	0.01621	0.01609	+0.75	0.09988	〃	+0.20
5.00	2.00	—	3.30	0.01079	0.01072	+0.65	—	〃	—

* MX指示薬による方法

** BT指示薬による方法

第 3 表

	本 法	ヨード法
Zn	3.36 g/l	—
Cu	6.92 "	6.90 g/l

第 1 図 亜鉛の滴定の pH の影響

分析法を実施するについて、注意しなければならないことは

- 1) メッキ液を過酸化水素水にて分解する場合、銅メッキ液の場合⁷⁾には、比較的簡単に分解することができるが、この分析法ではメッキ液の採取量が比較的多量なので、突沸などの現象および分解が不完全になる場合もあるので、よく注意する必要がある。
- 2) 銅+亜鉛の定量的場合、金属イオンの濃度が濃すぎると、終点が不明瞭となるうみがある。
- 3) 亜鉛の分析法において、銅をチオ硫酸ナトリウムで隠べいする場合、初め溶液は黄カッ色となるが、チオ硫酸ナトリウムが過剰となれば、無色となる。この場合のチオ硫酸ナトリウムの大過剰は、さけるべきで、亜鉛と反応して、終点を不明瞭にする。0.25 mol の銅を隠べいするのに、10% チオ硫酸ナトリウム溶液 5cc を必要とすると言われている⁸⁾。

第 1 図にみられるように、この場合の滴定は、pH 5～6 においてなされる。pH 5 以下においては、PAN 指示薬は、亜鉛に対して敏感ではなく、終点は不明瞭である。pH 6 以上においては、チオ硫酸ナトリウムは、銅とのサク塩の形成が不十分となり、EDTA と反応する。ゆえに、加えられる緩衝溶液は、酢酸—酢酸ナトリウムの pH 5.6 の緩衝溶液を使用した。メタノールの使用は、Cu-PAN の沈殿の形成をさまたげるために使用するものである。25～50% のメタノールを含む溶液の終点は明瞭であると言われているが、筆者の実験では、10～15% もあれば十分であると思われる。

銅の含有量が比較的多い場合、たとえば、CuCN 60 g/l、遊離 NaCN 8.9 g/l、KOH 20 g/l、KCNS 10 g/l の銅メッキ液に、Zn 1.04 g/l を添加した溶液につき、本法にて、亜鉛を分析した結果、1.175 g/l の滴定値を得たが Cheng⁶⁾ は、Silicon bronz NBS 158 を本法を用いて 銅 90.83% (誤差 - 0.03%)、亜鉛 2.05% (誤差 - 0.02%) を得ているが、亜鉛に比し、銅の含有量の多いものは、筆者の実験では、+ の誤差が多くなる傾向がある。

4. 結 論

黄銅メッキ液中の銅および亜鉛を EDTA を用いて定

量するには、次のような方法を行なえばよい。

- i) 二つの三角ビーカーに各 5.00 cc のメッキ液をとり、これに数ccの30%の過酸化水素水を加え、シアニド錯塩を分解し、蒸発乾固し、これを数ccの硝酸に溶解する。
亜鉛の定量法
 - ii) 一つの試料に水約 50cc を加えたのち、1 g の塩化アンモニウムを加え、6 N アンモニヤを加え、溶液を銅アミンの深青色としたのち、再び、6 N 硫酸を加え、銅アミンの深青色の消失した所で止め、溶液をほぼ中性とする。
 - iii) pH 5.6 の緩衝溶液 10cc を加えたのち、10% チオ硫酸ナトリウム溶液を徐々に加え、黄カッ色が消失し、無色になったところで止め、さらに少過剰を加える。大過剰はよくない。
 - iv) これに 25cc のメタノールと、PAN 指示薬 6 滴を加え、0.05 M EDTA 標準溶液にて滴定し、赤色が黄色になったところを終点とする。
 - v) 計 算

$$\text{Zn g/l} = 0.003269 \times (0.05\text{M EDTAcc}) \times \frac{1000}{5}$$
- 銅の定量
- vi) 今一つの試料に、水約 200cc を加えたのち、1 g の塩化アンモニウムを加え、6 N アンモニヤにて、溶液が銅アミンの深青色になったところまで加える。過剰はさける。
 - vii) これに PAN 指示薬 6 滴を加え、0.05 M EDTA 標準溶液にて滴定し、溶液の紫色が黄みがかかった緑色になったときを終点とする。
 - viii) 計 算

$$\text{Cu g/l} = 0.003177 \times [(\text{銅の定量的 } 0.05\text{ M EDTA の cc}) - (\text{亜鉛の定量的 } 0.05\text{ M EDTA の cc})]$$
(1960-10-6 受理)

文 献

- (1) A. K. Graham 編, Electroplating Engineering Hand book, p. 236
- (2) A. G. Gray 編, Modern Electro Plating, p. 108
- (3) N. Hall, Metal Finishing Guid book, p. 655 (1959)
- (4) K. E. Langford, Analysis of Electroplating and Related Solutions (Second edition) p. 18
- (5) R. C. Arm'et, Electroplating and Metal Finishing, 12, 2, 56 (1959)
- (6) K. L. Cheng, Analytical Chemistry, 30, 3, 243 (1958)
- (7) 小西, 桑, 大阪府総合科学技術委員会, 鍍金専門委員会研究報告, (第 4 報), p. 18