研 究

EDTA によるピロリン酸銅メッキ液中の Cu, P_2O_7 および PO_4 の連続定量法

小 西 三 郎*

Successive Estimation of Cu, P_2O_7 , and PO_4 in Copper Pyrophosphate Plating Solution by Using EDTA

Saburo KONISHI*

Cu; Titrated with EDTA during warm by using PAN as indicator.

P_2O_7 ; After Cu was estimated, the solution was adjusted at pH = 3.8~4.0 with CH_3COOH , and made $Zn_2P_2O_7$ to precipitate by adding Zn. The precipitate was filtered off, and the excess of Zn^{++} in the filtrate was titrated with EDTA during warm at pH = 10.

PO_4 ; After P_2O_7 was estimated, the solution was added with Mg^{++} to precipitate $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. After the precipitate was filtered off, the excess of Mg^{++} was titrated with EDTA during hot.

End point of the titration of P_2O_7 and PO_4 was determined with Cu-PAN indicator. The indicator was the mixture of PAN, added for Cu-estimation, with Cu-EDTA, produced by the titration.

In the process of electrolysis, a part of P_2O_7 was converted into PO_4 , and some other parts were separated with the electrodeposited copper (its content of P was about 0.09%).

1. ま え が き

最近、ピロリン酸銅メッキの光沢剤が市販され、シアン化銅メッキに比べいろいろの利点があるので、わが国でも利用されるようになってきた。

浴の管理は、銅はヨード法¹⁾²⁾³⁾でも分析が可能であるが、電解分析法—硫酸酸性として硝酸アンモニウムを加える—が推奨されている¹⁾。 P_2O_7 は、銅を電解法¹⁾または硫酸グアニル尿素 Guanylurea sulfate により完全に除去したのち、ブロムフェノール・ブルー¹⁾またはブロムクレゾール・グリーンを指示薬として pH を 3.8 に調節し、 $H_2P_2O_7^{=}$ の組成にしたのち、亜鉛を加え、 $Zn_2P_2O_7$ を沈殿させ、遊離した H^+ をアルカリ滴定したり、また銅を除去することなく、上記の方法を pH メーターを用いて定量する方法もある³⁾。

筆者は、EDTA によりピロリン酸銅メッキ液中の Cu, P_2O_7 と、電解中に生成した PO_4 の三者を、連続的に簡単に定量する方法を完成したのでここに報告する。

2. 分 析 方 法

2-1 使用試薬

0.05 M EDTA 標準溶液

0.2 M 酢酸亜鉛標準溶液

酢酸亜鉛 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 約 44 g を水にとかし、これに硫酸を加えて pH を 3.8~4.0 (ブロムフェノール・ブルー pH 試験紙にて) に調節し、水を加えて 1 l とする。

0.05 M 硫酸マグネシウム標準溶液

硫酸マグネシウム $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 12.325 g/l

1 N 酢酸

酢酸 CH_3COOH 60 g/l

pH 10 緩衝溶液

塩化アンモニウム NH_4Cl 70 g を濃アンモニア水 570 cc と水にとかして 1 l とする。

PAN 指示薬

1-(2-Pyridylazo)-2-naphtol 0.1% アルコール溶液

2-2 銅の定量

i) メッキ液 1 cc ($10 cc \times \frac{10 cc}{100 cc}$) を正確にとり、水約 180 cc を加える。

ii) PAN 指示薬数滴を加え、0.05 M EDTA 標準溶液で温時 (40~50°C) 滴定する。終点は青紫色が緑色になったときである。

iii) 計 算

* 大阪府立工業奨励館 (布施市高井田中)
Ind. Res. Inst. Osaka Prefecture

$$\begin{aligned}\text{Cu g/l} &= 0.003177 \times 0.05\text{M EDTA cc} \times \frac{1000}{1} \\ \text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O g/l} \\ &= 0.008876 \times 0.05\text{M EDTA cc} \times \frac{1000}{1}\end{aligned}$$

2-3 P₂O₇ の定量

- i) 銅定量後の試料溶液に 1M 酢酸を 10cc 加え、pH を 3.8~4.0 とする。
- ii) 0.2M 酢酸亜鉛標準溶液 25cc を正確に加える。(この操作で溶液は緑色より紫色となり、Zn₂P₂O₇ が沈殿する。) 沸騰後冷却する。
- iii) この溶液をメスフラスコで正確に 250cc にしたのち、沈澱をろ過した溶液の 100cc を正確に採取する。
- iv) pH 10 の緩衝溶液約 10cc を加え、0.05M EDTA 標準溶液で温時 (40~50°C) 滴定する。終点は紫色が黄緑色になったところである。

v) 計算

$$\begin{aligned}\text{P}_2\text{O}_7 \text{ g/l} &= 0.004349 \times \left(25 \times \frac{0.2}{0.05} \right. \\ &\quad \left. - 0.05\text{M EDTA cc} \times \frac{250}{100} \right) \times \frac{1000}{1} \\ \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ g/l} &= 0.00826 \times \left(25 \times \frac{0.2}{0.05} \right. \\ &\quad \left. - 0.05\text{M EDTA cc} \times \frac{250}{100} \right) \times \frac{1000}{1}\end{aligned}$$

2-4 PO₄ の定量

- i) P₂O₇ の定量後の試料溶液に 0.05M 硫酸マグネシウム標準溶液 20cc を正確に加える。(この操作により、溶液は黄緑色より赤紫色となり、PO₄ が多いと MgNH₄PO₄・6H₂O の結晶が析出する。)
- ii) 沸騰後、濃アンモニア水約 5cc を加え放置冷却する。(PO₄ が少ないときにはガラス棒で器壁をこすると、MgNH₄PO₄・6H₂O の結晶が析出する。)
- iii) 析出した MgNH₄PO₄・6H₂O をろ別し、洗浄する。ろ液および洗液を合わせ、熱時 (70~80°C) 0.05M EDTA 標準溶液で滴定する。終点は赤紫色が黄色になったところである。

iv) 計算

$$\begin{aligned}\text{PO}_4 \text{ g/l} &= 0.004749 \times (20\text{cc} - 0.05\text{M EDTA cc}) \\ &\quad \times \frac{250}{100} \times \frac{1000}{1}\end{aligned}$$

3. 実験結果および考察

3-1 銅

約 0.05M CuSO₄ と約 0.1M K₄P₂O₇ 溶液をつくり、これを適当に混合してピロリン酸銅メッキ液をつくり実験した結果、pH が高いほど (ただし pH < 10)、試料溶液中の銅の濃度のうすいほど、および液温の高いほど終点は明瞭になる。

第 1 表 ピロリン酸銅中の銅の分析結果

Cu ₂ P ₂ O ₇ - NH ₄ OH	EDTA 法	34.52%
Cu ₂ P ₂ O ₇ - K ₄ P ₂ O ₇	本 法	34.59%
Cu ₂ P ₂ O ₇ - K ₄ P ₂ O ₇	電 解 法	34.48%

普通使用されるピロリン酸銅メッキ液の pH は、8~9 あるので特に pH を調節する必要はない。試料溶液中の銅の濃度はうすいほどよいが、後の P₂O₇ を定量する場合に試料溶液は 250cc 以内に制限されるので、この滴定時には 200cc 以内にとどめるべきである。また、PAN 指示薬は一般に有機溶媒を加えない場合温時滴定すると、終点は明瞭になるりといわれているが、この場合も同様の結果になる。

PAN 指示薬の代りに MX 指示薬を用いると、Cu は分析はできない。

現在のピロリン酸銅メッキ液は、硫酸根の存在をきらい、ピロリン酸銅とピロリン酸カリウムより作られるが、重量既知の市販のピロリン酸銅をアンモニア水に溶解し、EDTA により滴定した結果と、ピロリン酸カリウムに溶解して本法と電解法により銅を定量した結果は、ともに第 1 表のようによく一致した。

3-2 P₂O₇⁵⁻

約 0.1M K₄P₂O₇ 溶液 50cc を、0.5N HCl で pH メーターを用いて滴定した。JIS K 8785 によれば、ピロリン酸ナトリウムの含量はメチルオレンジキシレンシアノール FF を使用し、HCl で滴定しているが、この指示薬の変色点は pH 3.8 である。滴定曲線においても pH 3.8 でその点が認められる。これが

に相当するので、これから K₄P₂O₇ の濃度を求めれば 32.82 g/l K₄P₂O₇, 17.4 g/l P₂O₇ となるのでこれを基準液とした。

P₂O₇ を Zn を用いて Zn₂P₂O₇ として完全に沈殿せしめる pH は、3.8~3.9 が適当とされている。いま 0.1M P₂O₇ 溶液 10cc に 0.05M Cu 5cc を加えた溶液中の Cu を、EDTA にて滴定した溶液に 1M 酢酸を加えた場合の pH の変化は第 1 図に示したようになり、約 10cc の 1M 酢酸の添加により、pH を前記の範囲にすることができる。この溶液に亜鉛を加えれば

となり、この場合硫酸亜鉛を使用すれば硫酸を生じ、pH が低下するが、酢酸亜鉛を使用すれば酢酸を生じ、pH の変化はほとんどない。しかしこの場合、酢酸亜鉛標準溶液に酢酸亜鉛のみを水に溶解すれば pH が比較的高く、水酸化亜鉛の沈殿ができるのと、またこの標準液を使用すれば、pH が 3.8~3.9 よりも高くなり、PO₄ を

第 1 図

常温においては過剰の亜鉛は 3 m mol/250 cc, 沸騰後冷却した場合には 2 m mol/250 cc 以上を必要とする。酸滴定法による結果と本法による結果では, 前者の方が少し大きい, これは酸滴定法による方法では不純物としての PO₄ 分も含まれているためと考えられる。

本分析法の指示薬は Cu-PAN であるが, これは Cu の定量時に加えた PAN 指示薬と, この時に生成した Cu-EDTA とがそれになる。この滴定は pH 4.5~10 で行なえるが, pH が高いほど温時滴定すると終点が明瞭になるのでこのような条件で滴定した。

いずれにしても大過剰の Zn を滴定しなければならないので, 0.05 M EDTA が多量に必要であるのと, 口過に便利のため(沈殿を洗浄する必要がない)あらかじめ試料溶液を正確に 250 cc にしておき, その口液の 100 cc を EDTA にて滴定することにした。口過はガラスフィルタによる吸引口過では, Zn₂P₂O₇ の沈殿はアモルフ

も沈殿 (pH 5.8 ~7.5 で PO₄ が定量的に沈殿) するので, 酸を加えて標準液の pH を 3.8~4.0 に調整しておく必要がある。

この場合の亜鉛の添加量は重要で, 過剰の亜鉛がすくない時には Zn₂P₂O₇ の生成が不完全であり, 第 2 表に示したように,

アスで時間がかかるので, ヒザ折りにした口紙とロートを使用した方がよい。

この滴定で Zn₂P₂O₇ の沈殿が存在したままで, 過剰の亜鉛のみを EDTA にて滴定することができれば, たいへん簡便なので実施したが, Zn₂P₂O₇ の沈殿は EDTA に溶解し, 添加した亜鉛の全量が滴定されるので意味がなかった。

ピロリン酸カリウムには K₄P₂O₇, K₄P₂O₇・3H₂O, K₄P₂O₇・10H₂O などがあるといわれているが, 筆者の実験した市販品はすべて無水物に近かった。

3-3 PO₄⁵⁾

PO₄ は作業中, P₂O₇ が次式のように徐々に加水分解し生成するが, これは陽極の溶解を助けまた緩衝作用がある⁶⁾といわれている。

PO₄ は時々分析すればよく, 相当量になるまでは電着物の性質にも影響はないが, 低 pH, 高温度, 高比浴では PO₄ の生成が早められ, 新らしい液の PO₄ は約 0.75 g/l 位であるが, 112.5 g/l 以上はよくない⁷⁾といわれている。

この実験では, PO₄ として Na₂HPO₄・12H₂O を用い, その影響をしらべた。Na₂HPO₄・12H₂O は JIS K 9019 ではメチルオレンジインジゴカルミンを指示薬とし, pH 4.1 を終点として酸滴定しているが, 本実験では pH メーターを用いて滴定し, PO₄ の濃度を求めた。これを基準溶液とし, ピロリン酸銅とピロリン酸カリウムより作ったメッキに一定量を加え, 2 の操作法により Cu, P₂O₇ および PO₄ を分析すれば第 3 表のようになる。

この滴定の終点も Cu-PAN が教えてくれるが, 滴定時の液温は 80°C 以上の高温が必要であり, 滴定直前に加えるアンモニア水は, 加熱中のアンモニアの消失を補なうためであり, pH 10 で滴定する。この滴定は高温で行

第 2 表 ピロリン酸カリウムの分析結果

試料溶液 0.05 M CuSO₄ 10 cc + 0.1 M P₂O₇
(酸滴定法により P₂O₇ 17.52 g/l) 10 cc

0.2 M 酢酸亜鉛 標準溶液 cc	沈殿の生成条件	P ₂ O ₇ g/l	過剰の亜鉛 m・mol
10.00	pH 3.8 常温	16.30	0
15.00	"	16.88	1
20.00	"	17.19	2
25.00	"	17.27	3
30.00	"	17.30	4
10.00	pH 3.8 沸騰後 冷却	16.82	0
15.00	"	16.89	1
20.00	"	17.31	2
25.00	"	17.28	3

第 3 表 PO₄ の分析結果

試料溶液 ④ ピロリン酸銅 90 g/l, ピロリン酸カリウム 340 g/l

⑤ PO₄ 14.50 g/l (酸滴定による)

添加 PO ₄ cc	g/l*	Cu g/l (分析値)	P ₂ O ₇ g/l (分析値)	PO ₄ g/l*(分析値)	
				Cu-PAN 法	BT 法
0	0	31.2	216.3	0.6	0.4
2	2.9	31.2	216.2	3.2	3.1
5	7.3	31.2	216.6	7.5	7.5
10	14.5	31.2	217.0	14.7	14.6
25	36.2	31.2	217.9	36.4	36.3
50	72.5	31.2	218.6	73.0	73.0

* ピロリン酸銅メッキ液に対しての濃度

なわなければならないので、分離した $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を少量の塩酸に溶解したのち、過剰の EDTA を加え、pH を 10 にして過剰の EDTA を 0.05 M 硫酸マグネシウム標準溶液で、BT を指示薬として滴定してもよい。しかし、いずれにしてもこの場合のメッキ液の採取量は少なくなっているため、10 g/l 以下の PO_4 では誤差は大きい。

第2図はピロリン酸銅メッキ液を D_K 5 A/dm², D_A 4 A/dm², 液温 60°C の静止浴で連続電解した場合の pH, Cu, P_2O_7 および PO_4 の変化を示したものであるが、電解により pH, Cu および P_2O_7 は減少し、 PO_4 が増加する。この場合、 P_2O_7 の減少量に当量の PO_4 が生成するはずであるが、この実験ではこの当量関係は満足されなかった。ピロリン酸亜鉛メッキ中には、リンが 0.096% 含有することが報告⁸⁾ されているので、本実験のピロリン酸銅メッキ中のリンをモリブデン酸アンモニウム法⁹⁾ により定量し、リン含有量 0.089% を得たが、なお多くのリンが不足している。これは、この実験の陰極電流収率は約 80% で、陽極電流収率はこれよりさらに悪かったので、水素および酸素ガスが発生し、これにともなってメッキ液が飛散してしまったためではないかと思われる。

4. 結 論

PAN を指示薬として、ピロリン酸銅メッキ中の Cu, P_2O_7 および PO_4 を連続的に EDTA により分析する方法を研究し、簡単にしかも正確に分析することができた。

また、電解により、 P_2O_7 は PO_4 に変化する以外に電解銅中に析出 (P として約 0.09% 前後) することによっても減少することを確かめた。(1964.8.19 受理)

文 献

- (1) K. E. Langford, "Analysis of Electroplating and Related Solution", p. 69

第2図 電解によるピロリン酸銅メッキ液の組成の変化

- (2) A. K. Graham, M. B. Diggin, "Electroplating Engineering Handbook", p. 246
- (3) A. G. Gray, J. E. Stareck, "Modern Electroplating", p. 228
- (4) 上野, "キレート滴定法", p. 254
- (5) 上野, "キレート滴定法", p. 344
- (6) F. Passal, Plating, 46, 628 (1959)
- (7) T. A. Dickinson, Metal Finishing Journal, 1, 8, 343 (1955)
- (8) D. Povey, U. F. Marx, AES Technical Proceedings, 46, 70 (1959)
- (9) Treadwell, Hall, "Analytical Chemistry", II, p. 374