

各種 鍍金液의 迅速分析法 (第 1 報)

韓國金屬表面技術協會會長

廉 熙 澤

Rapid Determination of Electroplating Solutions (1)—Copper from Copper Plating Solutions)

Hee Taek Yum

ABSTRACT

Up to this date, numerous methods of analysis of electroplating solutions are published. Some, however, need lots of works before reaching final results, or require high technique and special instruments, and also some are unaccurate due to unclearness of end point. Like our undeveloped countries, technicians of electroplating shops are most high school graduates or under, and have not much knowledge on chemistry. Furthermore, those technicians have to control their plating solutions by themselves without having enough analytical laboratory equipment.

Therefore, in this paper the simplest, besides accurate method is investigated after comparing numerous methods published.

Among the methods of copper determinations from acid and alkaline copper plating baths, EDTA titration method are chosen, due to these methods are the simplest and fastest for the evaluation of metal content, without requiring any special instrument. For acid copper solutions, chelate titrations were accurate enough. Since the end point of titration of chelate method is variable according to the kind of indicators and other metal's coexistence as well as solution component, many difficulties were encountered from cyanide copper, on the contrary of acid copper bath. PAN, PV, and MX indicators were tried, but it is found that MX is the best. In cyanide solution, due to cyanide is the masking reagent, elimination of this component is essential, and finally found that elimination CN^- by precipitation with $AgNO_3$ solution was the simplest and the most accurate way among others. This method was very accurate for the new plating solutions even coexistence with organic brighteners. However used solutions for long months running have to be predetermined the accurate copper value by thiosulfate method from time to time, before chelate titration by means of $AgNO_3$ precipitation. Always some constant deviations will be seen according to the solutions nature. Therefore those deviation values have to be compensated each time.

趣 旨

現在 電氣鍍金分析方法은 많은 冊에 또는 文獻에 나와 있지만 어느것은 많은 操作을 要하고, 또 다른것은 特種의 機器를 要하거나, 正確한 分析을 行하기에 많은 經驗과 技術을 要하는 것이 많다. 우리 나라와 같이 低開發國家로서는 鍍金에 從事하는 技術者가 大體는 高等學校 또는 그 以下의 學歷을 갖인 사람들로서 이들이 鍍金液의 調節과 分析을 行해야 할 立場에 있다. 各工場에 다녀보면 여러 사람으로부터 某冊의 分析法으로 行하여 보니, 正確한 값이 나오지 않는다는가, end-point가 잘 나오지 않는다는가 하여, 좀더 손쉽고 正確한 分析法이 없느냐고 恒常 質問을 받게 된다.

이러한 韓國技術人의 要求에 應해서 迅速正確한 方法으로서 分析에 對한 知識이 거의 없는 사람도 손쉽게 할 수 있고, 分析設備가 거의 없는 現場에 適合한 方法을 既刊行物에서 調査하여 發見하는데 있다.

1. 緒 論

本實驗에서는 既鍍金液中 一般의으로 使用되는 黃酸銅液과 靑化銅液中的 銅分의 分析을 行하여 보았다. 一般의으로 現在 正確한 方法이라고 行하여지는 分析法은 黃酸銅鍍金은 直接 可能하고 靑化銅鍍金液에서는 靑化物을 窒酸으로 分解한 後 黃酸을 加해서 銅이온을 黃酸鹽으로 만든 다음 苛性소다로서 $Cu(OH)_2$ 로 沈澱케 한다. 다음 醋酸에 依해 $(CH_3COO)_2Cu$ 로 만들고 KI로서 銅을 Cu_2I_2 로 沈澱시킨다. 이때 CuI과 等量生成되는 I_2 을 次亞黃酸소다로서 滴定하는 方法이다. ^{1,2,3,4,5,7,8,9,10} 또 한가지 方法으로는 銅을 電解分析에 依해서 定量하는 方法^{1,6}이다.

그러나 이러한 方法은 迅速分析法으로서는 不適合하므로 近年에 많이 行하여져 있는 Chelate滴定法에 依한 方法을 實驗해 보기로 했다. 周知하는 바와 如히 이 方法은 迅速하고 簡便한 反面에 他이온의 影響을 많이 받으며, 特히 靑化物에 있어서는 靑化物自體가 masking agent로서 作用하므로 分析方法如何에 따라서는 end-point의 不確實性和 不明確性으로 因해서 分析誤差가 40~50%까지 이룰 때가 있다. 따라서 모든 Chelate分析法을 實驗하여 가장 迅速正確한 方法을 發見해 내고자 했다.

2. 試 藥

1. 0.01 M EDTA溶液

特級試藥 EDTA(나트륨($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ 分子量 372.25)을 $80^\circ C$ 로 乾燥하여 正確히 3.723 g을 秤量하여 蒸溜水에 溶解시켜 1L로 만드렸다¹⁰(1 ml=0.6354mg Cu).

2. EDTA標準液의 力價檢定

試藥用 亞鉛粉末(分子量 65.38) 0.3g을 精秤해서 6N-HCl로 溶解시켜 臭素水 1~2滴을 加한 後 H_2 gas의 發生을 低下시키면서 冷却시키고 6N- NH_4OH 로서 pH=8~10로 만들고, $25^\circ C$ 以下에서 BT 指示藥 約 0.2g을 加하고 上記의 調製된 EDTA로서 滴定하였다.

3. 0.1N 次亞黃酸나트륨

次亞黃酸나트륨($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 25g을 1L의 蒸溜水에 溶解시켰다.

力價을 檢定하기 爲해서 純粹한 銅粉末 0.20g을 正確히 秤量하여 1:1 HNO_3 로 溶解시켰다. 다음 Conc. H_2SO_4 5cc를 加하고 SO_2 蒸氣가 發散할 때까지 끓인다. 다시 冷却後 蒸溜水 100cc를 加하고 液이 深靑色이 될 때까지 NH_4OH 을 加한다. 30%醋酸을 液의 色이 淡靑色 또는 靑綠色이 될 때까지 加한다. 冷却後 20%KI 25cc를 加하여 혼든後 上記와 같이 調製한 次亞黃酸나트륨液으로 滴定했다.¹¹

計算: 鍍金液 10cc當 銅分g = $\frac{\text{鍍金液에 所要된 } 0.1N Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \text{의 cc數} \times 0.2}{0.20g \text{의 銅에 所要된 } 0.1N Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O \text{의 cc數}}$

이때 0.2g銅에 所要된 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 量은 30.4cc였다.

4. PAN指示藥 :

0.05g을 Methyl Alcohol 100ml에 溶解했다.

5. MX指示藥 :

Murexide 0.2g을 乾燥한 純粹 NaCl 100g와 混合 乳鉢에서 粉碎混合했다.

6. 緩衝溶液 · 1M NH_4OH 과 1M NH_4Cl 溶液을 1:1로 混合한 pH=9의 것과 Conc. NH_4OH (比重 0.9) 570ml와 NH_4Cl 70g을 蒸溫水에 溶解해서 1L로 한 pH=10의 두 가지를 만드렸다.

3. 實 驗

1. 黃酸銅鍍金液의 Cu定量

既知의 銅을 包含한 黃酸銅鍍金液을 標準으로 해서 EDTA滴定에 依한 正確度를 알기 爲해서 다음과 같은 標準液을 作成했다.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200g/l
H_2SO_4	50g/l

上記 鍍金液 1ml을 피펫으로 正確히 採取하고 메스후라스크로서 250ml로 稀釋시켜 이 中 25ml을 取하여 蒸溜水로서 100ml로 만들었다. 여기다 緩衝液(1:1)을 3ml 加하여 pH=8~9程度로 하면 이 液은 암모니아錯鹽으로 變은 靑色이 된다. MX指示藥 0.1~0.2g을 加하여 攪拌하면 黃色으로 된다. 0.01M EDTA($f=1.27$)로 滴定하여 正確히 液이 黃→赤紫(pink)으로 變色하는 點을 終點으로 했다.

이 方法을 取하기前에 鍍金冊中에서 오직 「メッキ技術者必携」¹²⁾에만 EDTA法이 있고, 現場技術者들이 이冊을 主로 使用하고 있으며, 筆者는 이可能性에 關해서 恒常 質問을 받고 있다. 이冊의 方法에 依하면 銅鍍金液을 直接 beaker에 1cc 取해서, 分析하게 되어 있는데, 이와 같이 하면 分析液中에 Cu分이 너무 濃해서 MX指示藥을 加하면 黃色으로 變어야 할 것이 終點의 色인 赤紫色 또는 深靑綠色으로 變化하여 分析이 不可能하게 된다. 따라서 本實驗에서는 「キレート滴定法」에 있는¹³⁾ 바와 같이 分析液 100ml當 Cu가 25mg 以下 存在하도록 稀釋시킨 것이다. 即 「メッキ技術者必携」에서 보다 $\frac{1}{10}$ 即 0.1cc의 鍍金液을 取한 셈이 된다. 이 結果 end-point가 正確히 變하였다.

本實驗에서 Sample을 4個 取해서 上記 標準液을 滴定한 結果 다음과 같다.

EDTA의 消費 ml數……各 9.7, 9.9, 10.1, 9.9의 平均値 9.9

0.01M EDTA/ml는 Cu 0.635mg에 該當하므로 (EDTA의 力價 = 1.27),

$$0.6354 \times 9.9 \times 1.27 = 7.9887 (\text{Cu mg數})$$

標準値는 200g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이므로 標準液 1cc中 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는 0.2g 含有되어 있다.

따라서

$$\frac{0.2 \times 25}{250} \times \frac{63.4}{159.4} = 0.007969 = 7.969 \text{mg}(\text{Cu})$$

$$\text{따라서 誤差} = \frac{7.9890 - 7.969}{7.969} \times 100 = +0.2\%$$

即 이 方法은 鍍金液에 使用하기에는 充分히 正確한 값을 얻는다.

共存이온의 影響

上記와 같은 方法으로 標準液에 Fe가 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로서 2g/l 共存時 Fe分을 NH_4OH 로서 pH

=8~9에서 水酸化物로 沈澱시키면 緩衝液을 加하지 않아도 滴定에 있어 正確한 數值(差誤+0.12%)가 나왔고, Zn이 1.2g/l 共存時에는 NH₄F 飽和溶液을 40ml 加해서 Zn⁺⁺을 陰蔽해서 滴定을 行하니, 亦是 正確한 數值(差誤+0.2%)가 나왔다. Zn이 共存時는 指示藥을 加했을때 黃色보다도 Methyle Orange에 가까운 색이 나왔다.

鍍金液中 H₂SO₄의 分析은 簡單하므로 여기서 論議가 되지 않는다.

이 方法으로 2年間連續作業한 酸性銅鍍金液인 市內城東區馬場洞所在 OASIS Record會社의 黃酸銅電鍍液을 分析結果 다음과 같다.

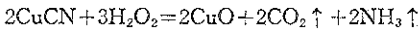
CuSO₄·5H₂O 203.5g/l, H₂SO₄ 53.08g/l

Ni, Fe(不純物로서 存在可能性金屬分)……共히 tr.

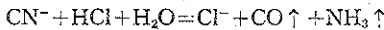
그리고 이 數値는 치오黃酸나토를 滴定法에 의해 確認한 바 黃酸銅이 202.90%로서 誤差가 0.3%가 생겼으므로 正確하다고 볼 수 있다.

2. 靑化銅鍍金液의 Cu分析

靑化銅液中的 銅分分析에 있어 Chelate滴定法을 使用하도록 써있는 冊으로서는 CN⁻이 銅分析에서 陰蔽劑로서 作用하므로 30% H₂O₂로서 다음과 같이 CN⁻을 分解시킨 後 殘渣를 Ccnc·H₂SO₄로 溶解시켜서 實驗 1과 如히 NH₄OH로서 ammonia complex ion으로 만드려, PAN 또는 MX指示藥으로 滴定하는 方法이^{12,13)} 있고,



CN⁻을 HCl 또는 HNO₃로서



로 CN⁻을 分解시켜 MX指示藥을 使用해서 滴定하는 方法이¹⁴⁾ PAN指示藥에 依한 過黃酸암퐁으로서 靑化物分解와 鐵分의 沈澱을 防止하고 滴定하는 方法¹⁵⁾, Cu이온을 neo-cuproine을 使用해서 copper-neo-cuproine으로서 抽出해서 分析하는 方法이¹⁶⁾ 있으나, 이中 第一 實用性이 있다고 生覺되는 30% H₂O₂의 依한 것과 PAN指示藥에 依한 方法을 使用하여, 다음 組成의 標準鍍金液을 滴定해 보았다.

	CuCN	60g/l
標準液	NaCN	75g/l
	NaOH	20g/l

a) H₂O₂로서 靑酸이온을 分解시켜서 MX을 使用하여 滴定하는 方法¹²⁾

分析操作法

- (1) 鍍金液을 正確히 1cc을 蒸發皿上에 取하고, 30% H₂O₂ 1~2cc을 加한 後 蒸發乾涸시킨다.
- (2) 殘渣의 一部가 赤褐色이면 冷却後 30% H₂O₂을 少量 加해서 더 한번 加熱한다.
- (3) 冷却後 濃黃酸 2~3cc를 加한다.(이때 殘渣를 全部 溶解시킨다)
- (4) 液을 300cc 三角후라스코에 옮기고, 물 100cc을 加한다.
- (5) 6N NH₄OH를 徐徐히 加하고 加溫한다.(처음 생긴 水酸化銅의 沈澱이 完全히 없어질때까지, 이때 液은 深靑色透明함)
- (6) MX指示藥 0.2g를 加하고 0.05M EDTA로 滴定한다. 終點은 黃綠色이 淡黃綠色을 거쳐 赤紫色으로 된다.

이 方法에서 (2)의 操作이 不充分할때는 分析의 各數値의 差가 甚하다.

實驗結果——5個의 同一試料(上記標準液)을 取하였다.

試料	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
0.05M EDTA 所用量 (cc) (f=0.919)	8.5	10.3	9	10.6	9

$$(8.5+10.3+9+10.6+9) \div 5 = 47.4 \div 5 = 9.5$$

$$0.01M \text{ EDTA } 1\text{ml} = 0.6354(\text{Cu})\text{mg} \therefore 0.05M \text{ EDTA } 1\text{ml} = 0.6354 \times 5 \times \frac{89.5}{63.5}$$

$$= 4.478(\text{CuCN})\text{mg}$$

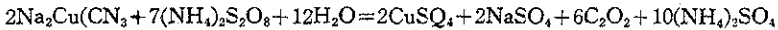
$$\text{CuCN}(\text{g/l}) = \text{EDTA cc數} \times 4.478 \times 0.919 = 9.5 \times 4.478 \times 0.919 = 39.2(\text{g/l})$$

$$\text{誤差} = \frac{60-39.2}{60} \times 100 = -34.6\%$$

이 數値는 너무 誤差가 甚하므로 0.01M EDTA로서 滴定해 보았다. 上記와 똑같은 方法으로 하고 0.05M代身 0.01M를 使用하니, Cu이온의 量이 너무 많아서 end-point에서 赤紫色이 되지 않고 靑紫色이 되며, end-point가 不確實하다. 따라서, 0.01M EDTA의 滴定에는 Cu이온의 量이 100ml當 20mg 以下로 하라고 되어 있어 1cc 鍍金液에는 Cu이온이 42.55mg이므로 0.5cc(2cc를 100ml로 稀釋시키고 25ml取함)를 取해서 上記와 同一한 方法으로 滴定하니, Sample 4個가 各各 22.7, 21.5, 23.8, 22.4의 EDTA消費費을 했으므로, 平均値 22.6cc로 計算하여 보니, CuCN 22.3g/l로서 0.05 M EDTA 보라도 더 큰 誤差가 生겼다. 따라서 이 方法은 不適當한 것으로 判定되었다. 卽 H₂O₂로 CuCN을 酸化分解해서 CuO로 만드는데 있어 一部가 Cu₂O로 되어, 滴定에 不確實性을 주는 것으로 生覺이 된다.

b) 過黃酸암용으로 靑酸이온을 分解하여 PNA指示藥으로 滴定하는 方法¹⁵⁾

靑化銅이온은 다음 反應으로 過黃酸암용에 依해 分解된다.



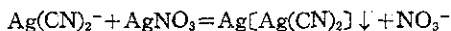
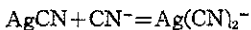
分析操作法

- (1) 鍍金液 1.00cc(或은 $10 \times \frac{10}{100}$ cc)를 正確히 採取하고, 이것에 (NH₄)₂S₂O₈ 0.5~1g를 添加, 잘 攪拌시킨다.
- (2) 6N NH₄OH을 添加, 試料溶液이 靑藍色이 될때까지 添加한다.
- (3) 물 約 100~200cc와 PNA指示藥數滴을 添加한 後 0.05M EDTA로 滴定한다. 終點은 靑紫色이 綠色으로 되는 點이다.

分析結果: —(1) 終點値가 Sample에 따라 大端히 다르며, 滴定初期부터 變色이 生겨서 어떠한 點이 終點인지도 分問하기 힘들다. 따라서 이 方法은 考慮할 價値가 없다.

c) 靑酸이온을 AgNO₃로서 沈澱시켜서 MX을 使用해서 滴定하는 方法¹⁹⁾

靑酸이온은 다음과 같이 AgNO₃에 依해 沈澱除去된다.



分析操作法

- (1) 鍍金液 5cc를 正確히 取하고 250cc로 稀釋시킨 後 5cc을 正確히 取한다. (鍍金液의 量은 0.1cc)
- (2) 이것에 물 50cc을 加한다.

- (3) 0.1N AgNO₃ 3cc를 加한다. 이때 液이 黑變하며, 沈澱이 微細하게 沈때까지 攪拌한다.
 (4) 緩衝液(pH=10) 2cc를 加하고, 沈澱이 더 微細하게 沈때까지 攪拌한다. 이때 液은 靑色으로 變다.
 (5) MX指示藥 約 0.2g을 加하고 加溫하면 液은 黃色으로 變다.
 (6) 0.05M EDTA로 滴定한다.

終點 黃色→赤紫色

이 方法에서 0.05M EDTA의 消費量은 鍍金液採取量이 0.1cc이어서 1cc內外로 되므로, 正確性を 더 높이기 爲해서 0.01M을 使用하기로 했다.

本 分析法에 依해서 靑化銅標準液을 分析한 結果는 다음과 같다.

靑化銅標準液——(a) 分析法에서와 同一함.

試料	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
0.01M EDTA 所要量 (cc) (f=1.02)	6.7	6.5	6.7	6.4	6.6

所要量平均值=0.01M EDTA 6.58cc.

0.01M EDTA 1ml=0.6354(Cu)mg=0.895(CuCN)mg

(F)
 $0.6354 \times 6.58 \times 1.02 = 4.264\text{mg}(\text{Cu})$

$4.264\text{mg} \times \frac{89.5}{63.5} \times 10,000 = 60.1(\text{g/l CuCN})$

誤差 = $\frac{60 - 60.1}{60} \times 100 = -0.17(\%)$

上記 結果로 보아 誤差가 0.17%이므로 他 方法보다는 大端히 正確한 分析法이라고 生覺이 된다. 따라서 이 方法이 第一 適合한 것으로 斷定하고, 다음과 같이 他成分을 加했을 때의 誤差를 調査해 보았다.

靑化銅에 加한 靑化銅液의 경우

c) 鍍金液 分析法과 같이 標準液 5ml을 取하여 蒸溜水로서 50ml로 稀釋시킨 後 靑化銅0.05g (50g/l 加하고, c)의 分析法을 行하여 다음의 結果를 얻었다.

試料	No.	1	2	3	4	5
0.01M EDTA 所要量 (cc) (f=1.02)		6.2	6.3	6.1	6.2	6.2

所要量平均值=0.01M EDTA 6.2cc

$0.895 \times 6.2 \times 1.02 = 56.6\text{g/l CuCN}$

誤差 = $\frac{60 - 56.6}{60} \times 100 = -5.67(\%)$

이 誤差는 相當히 크다고 볼수 있으나, 다른 法에 비해 相當히 近似值이며, 이러한 -5.7%라는 誤

차가 있는 것으로 알고 있으면, 逆計算에 의해 定할수도 있을 것이다.

빛설택 및 光澤劑을 加했을 경우

上記와 같이 標準液 5ml을 取하고 250ml로 稀釋삼힌 後 빛설택 0.05g 程度와 CL-1, CL-2銅光澤劑을 1滴(100~200cc/l, 原來는 7.5cc/l 加하도록 되어 있다)씩 加하 c) 分析法에 依해서 0.01M EDTA로 滴定한 結果는 다음과 같다.

試料 No.	1	2	3	4	5
0.01M EDTA 所要量 (cc) (f=1.02)	6.3	6.4	6.4	6.5	6.5

所要量平均値=0.06M EDTA 6.4cc

$0.895 \times 6.4 \times 1.02 \times 10,000 = 58.5 \text{g/l CuCN}$

誤差 = $\frac{60 - 58.5}{60} \times 100 = -2.5(\%)$

光澤劑의 加入에도 오히려 標準値에 接近할뿐 -5.7% 誤差에서 -2.5% 誤差로 減少되었다.

各鍍金工場의 靑化銅液分析

2~5年間 使用하고 있는 서울金屬工業社, 東洋化學鍍金工業社, 東光金屬工業社 및 西大門 某工場 故障液의 3工場의 靑化銅鍍金液의 本迅速分析法을 適用하여 그 正確度를 實際液에서 檢討해 보기로 한 것이다.

그러나 이들 鍍金液의 正確한 成分을 알기 爲해서는 在來式의 方法으로 分析하여 定할 道理밖에 없고 또한 이 在來式 方法도 標準液으로서 一旦 正確性을 檢討하기로 했다.

(1) 요우드定量法에 依한 靑化銅 分析³⁾¹¹⁾

分析操作法은 從來 많이 하고 있는 方法이며, 特히 Metal Finishing Guidebook Directory(1960)의 方法에 準했다. 여기서 特異한 것은 普通 次亞黃酸나트륨의 力價를 定해서 計算하게 되어 있는데, 여기서 純銅線 0.2g(正確히)에 所要된 次亞黃酸나트륨의 cc로서 力價를 代身하였다.

$$\text{即 金屬 Cu (g/10cc)} = \frac{0.2 \times \text{試料에 所要된 次亞黃酸나트륨의 cc數}}{\text{銅0.2g에 所要된 次亞黃酸나트륨의 cc數}}$$

1. 標準液의 分析

標準液	No.1	No.2
CuCN	60 g/l	75 g/l
NaCN	75 "	100 "
NaOH	20 "	--
KOH	--	30 "
빛설택	--	30 "

本요오드定量法에 依해서 다음과 같은 分析結果를 얻었다.

標準液	No.1	No.2
所要치오黃酸나트륨 (cc)	64.2	80.0

但 銅 0.2g에 대한 치오黃酸나트륨의 cc數=30.4cc

따라서

$$\text{No. 1} \cdots \text{Cu (g/10cc)} = \frac{64.2 \times 0.2}{30.4} = 0.4257(\text{Cu})$$

$$\text{CuCN (g/l)} = 0.4257 \times 100 \times \frac{89.5}{63.5} = 60.0\text{g/l}(\text{CuCN})$$

$$\text{No. 2} \cdots \cdots \text{CuCN (g/l)} = 0.5263 \times 100 \times \frac{89.5}{63.5} = 74.2\text{g/l}(\text{CuCN})$$

誤差……No.1=0, No.2=-0.41%

이것으로 보아 錯雜鹽이 있는 것이나 없는 것이나 거의 正確하다. 따라서 이 方法으로 分析하면 다음의 實際 鍍金液의 銅分析은 正確한 것이라고 生覺하여 分析해 보기로 했다. 또한 遊離 NaCN, NaOH 및 Na_2CO_3 만을 分析해 본 結果 다음과 같다.

치오黃酸法에 의한 各工場 銅靑化銅鍍金液 分析值

	서울金屬工業社 Seoul Metal Ind. CO.	東洋化學鍍金工業社 Dong Yaog Plating CO.	東光金屬工業社 Dong Kwang Metal CO.	西大門某工場液 Unknown bad solution
CuCN	60.9 g/l	57.5 g/l	70.2 g/l	36.6 g/l
free NaCN	11.3 "	6.32 "	13.8 "	9.0 "
NaOH	없음	없음	5.9 "	—
Na_2CO_3	36.1 "	48.6 "	43.1 "	146.6 "

上記 各 工場의 靑化銅鍍金液을 AgNO_3 沈澱에 依한 此方法으로 分析한 結果 다음과 같다. 分析에 있어서 各 Sample 5個씩의 平均値을 取한 것이다.

치오黃酸法과 AgNO_3 로 沈澱시킨

EDTA法과의 比較

會社 方法	서울 金屬工業社	東洋化學鍍金工業社	東光金屬工業社	西大門某工場液
CuCN (치오黃酸法)	60.9 g/l	57.5 g/l	70.2 g/l	36.0 g/l
CuCN (EDTA法)	58.0 "	48.8 "	64.5 "	29.4 "
誤差	-4.76 %	-15.13%	-8.14%	-18.33%

以上으로 보아 誤差가 標準液에 비해 相當히 클뿐 아니라, 各鍍金液의 性格에 따라서도 다르다는 것을 알수 있으며, 或 上記 誤差가 實驗方法의 不適當하므로써 인지해서 그後 數次에 걸쳐서 再分

析을 하여 보았으나, 언제나 同一鍍金液은 同一數値만 나왔다. 따라서 各鍍金液中の 不純物, 光澤劑 其他 含有物의 量의 差에 따라 Chelate titration에 影響을 미치는 것으로 斷定할수 밖에 없다.

4. 結 論

(1) 酸性銅液에서는 chelate titration法이 正確하며, 가장 迅速한 分析法이라 生覺할 수 있다.

(2) 上記液中の 他이온의 存在에도 陰蔽劑만 使用하면 正確한 數値가 나온다.

(3) 膏化銅液의 分析은 靑酸이온自體가 陰蔽劑이므로, 이의 除去가 先行되어야 하며, 이除去에는 AgNO₃에 依한 沈澱除去가 第一迅速하고 正確했고, 分析技術도 要하지 않는다.

(4) 上記方法이라도 新鍍金液은 다른 不純이온이 없으므로 甞鹽이 있는 光澤劑가 있는 現場作業에 支障이 없을만한 鍍金液分析値가 나온다.

(5) 數年間 使用된 鍍金液은 그中 不純이온이 多量存在하여, chelate分析에 影響을 미치므로, 次로 黃酸法으로 一旦 分析해서, chelate法과 比較하여 液의 一定誤差를 미리 算出한 後, 이 誤差의 數値로서 chelate에 依한 分析値에 逆計算으로 正確한 分析値을 얻을 수가 있다. 따라서 1~2個月에 한번 씩은 誤差의 數値를 算出할 必要가 있다.

參 考 文 獻

1. Kenneth E. Langford, *Analysis of Electroplating and Related Solutions*, (1951) p.13~16, p.56.
2. D.Gardner Foulke and F.E. Crane Jr., *Electroplaters Process Control Handbook*, (1963) p.153~155.
3. 村上透外三人: 電氣鍍金の實際(1961) p. 380~383.
4. 丸山清: めつき技術(1962) p. 119.
5. Hanson-Van Winkle-Munning Co., *Simple Methods for Analyzing Plating Solutions and Analytical methods for Impurities*, (1964) p. 6.
6. W.O. Dow Jr., and G. Bakker, *Plating, Journal of the American Electroplaters Soc.* Sept., 1957 p. 969~970.
7. Graham A.K., *Electroplating Engineering Handbook*, (1955) p. 236.
8. 丸山清: 메つき技術 ABC(1963) p. 216.
9. 鍍金技術懇話會編: めつき實務讀本(1961), p. 209.
10. 上野景平: 키레트滴定法(1964), p. 191~196.
11. *Metal Finishing Guidebook Directory*, (1960) p. 636.
12. 加藤敬年: 메つき技術者必携(1962), p. 195.
13. 金屬表面技術協會編: 金屬表面技術便覽(新版)(1963) p. 453.
14. Clarence Z. Gehrand, *Plating*, June 1956, p. 747.
15. 具學泰: 最新銅鍍金液의 迅速分析方法(金屬表面處理誌에 投稿하고자 提出된 分)
16. Fred Sterens and L.E. Lancy, *Plating*, August 1958, p. 833~834.
17. 上野景平: 키레트滴定法 p. 255.
18. 藤野武彦: 메つき技術ポケットブック(1965) p. 129~130.
19. 桑原利次, 木村忠彦, 望月照政: めつき技術と作業, (1964) p. 323.