

EDTA 滴定法による鉛フリーはんだ中のスズの定量

藤村一良

東京大学工学系研究科技術部

1 はじめに

はんだは、鉛とスズの合金であるが、その用途により種々の割合の製品が JIS1)および ASTM2) で規定されている。スズは、鉛に対し商品価値が高く、又、含有率によって、はんだ付け温度などの性能に影響を及ぼすため、はんだ中のスズ量が製品規格内に収まっているかを精度良く測定する必要がある。しかし、ポーラログラフイー、原子吸光法等による機器分析では精度が不足であるため、湿式分析に頼らざるをえないのが現状である。

はんだ中のスズの分析は、現在 JIS3)及び ASTM4)には、酸化還元滴定法であるヨウ素滴定などが採用されている。この方法は煩雑な操作を必要とし、また分析時間がかかる欠点がある。

一方、錯形成反応を利用した EDTA 滴定法による、はんだ中のスズの分析は Ottendorfer5)の報告があるが、精度が良くなく、大貫 6)らがこれを改良して JIS の参考法 7)と成っている。しかし、これもまだ精度に問題があるとされている。

上記観点から、著者等は既報 8)で、Ottendorfer の方法について検討を加え、精度良い分析法を開発したが、微少のスズの損失があった。本法では、スズの損失を防ぐため既報の希釈および中和操作を改良し、滴定精度を向上させるための滴定条件の設定を行った。これにより更に精度の良い迅速な分析法を開発し報告 9)した。

近年、はんだ中の鉛が経年変化等により環境問題を起こす事が問われ、日本、欧米において現在鉛フリーはんだを用いるようになってきている。この鉛フリーはんだにおいても、本法の EDTA 滴定法が適用可能であるか、検討した。

2 実験

試薬

- 1) 混酸(塩酸 10 mL+硝酸 1 mL+10 %塩化カリウム 11 mL)
- 2) 10 % 塩化カリウム-0.1 M 塩酸溶液
- 3) フッ化ナトリウム
- 4) 0.015 M EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩 (EDTA) 5.6 g と塩化カリウム 100g を水に溶解し 1 L にする。
- 5) 2 M ヘキサミン-0.12 M 塩酸-10 %塩化カリウム溶液 (pH 6.5)：ヘキサミン 280 g、塩酸 10 mL と塩化カリウム 100 g を水に溶解し 1 L にする。
- 6) pH 5.3 緩衝液：ヘキサミン 140 g と塩酸 33 ml を水に溶解し 1 L にする。
- 7) 0.01M 硝酸鉛標準溶液：硝酸鉛約 3.4 g を水 1L に溶解する。
- 8) 0.01M 亜鉛標準溶液：金属亜鉛 0.6537 g を正確にはかりとり、混酸 10 mL および水 10 mL を加えて加温溶解し、放冷後 1L メスフラスコに移し、水で標線までうすめる。
- 9) 0.2 %キシレノールオレンジ溶液 (XO 指示薬)：防腐剤として ST 合剤 (バクタ) 40mg/L を加え攪はんしながら超音波をかけ溶解する。

操作方法

0.01 M 硝酸鉛標準溶液のファクターの決定

0.015 M EDTA 溶液 25 mL を全量ピペットで 200 mL トールビーカーに採取し、これに緩衝液(pH 5.5)約 10 mL および XO 指示薬 2 滴を加え 0.01M 硝酸鉛標準液で滴定する (EDTA ブランク値)。

次に、0.01 M 亜鉛標準溶液 25 mL を全量ピペットで別の 200 mL トールビーカーに採取し、これに緩衝液約 10mL を

加え良く攪はんし、さらに 0.015 M EDTA 溶液 25 mL を全量ピペットで加え、前と同様に滴定を行う。

スズの定量

はんだを荒目の金属やすりでけずり落としたもの（押すと共に引く時も力を入れて削ると均一に細くなる）約 0.4 g を正確に 300 mL ビーカーにはかりとり、混酸 20 mL を加え時計ざらでフタをしてホットプレート上で静かに加熱溶解する。（以後滴定時以外、スズの沈澱を防ぐため試料溶液に水を加えない）放冷後、この溶液を 10 % 塩化カリウム-0.1 M 塩酸溶液を使用して 250 mL メスフラスコに移し入れ、10 % 塩化カリウム-0.1 M 塩酸溶液で 250 mL とする。この場合、鉛を多く含むはんだは塩化鉛の白い針状結晶を生成するが、これ以外の結晶は良く振り混ぜ溶解させる。

これから 25 mL を全量ピペットで 200 mL トールビーカーに採取し、これをスターラーで攪はんしながら、0.015 M EDTA 溶液 25 mL を全量ピペットで採取し加える。ただちに、この溶液をフタをして 1 分間煮沸し、溶液が 100 °C 付近の内に、スターラーで攪はんしながら、2 M ヘキサミン-0.12 M 塩酸-10 % 塩化カリウム溶液約 13 mL をメスピペットを使用して、連続して速やかに加え（pH 5.2~5.4 とする）20 °C 以下に冷却する。

この溶液に、XO 指示薬 2 滴を加えて 0.01 M 硝酸鉛標準液で滴定する。終点は溶液の色が黄色から微少にでも赤見をおびたところとする（第一滴定点）。次に、液温を 50 °C に加温しフッ化ナトリウム約 4~5 g（第二滴定点の終点近傍での溶液量 25 mL あたり約 1 g 加える）を加えよく混ぜ、遊離した EDTA を更に 0.01 M 硝酸鉛標準液で滴定する（第二滴定点）（操作について工程図参照 Fig.1）。

$$f_{Pb} = \frac{f_{Zn} \times v_{Zn}}{B_{EDTA} - (V_{EDTA} + v_{Zn})} \quad (1)$$

$$S_n (\%) = \frac{(T_2 - T_1) \times f_{Pb} \times 1187}{W_{sample}} \quad (2)$$

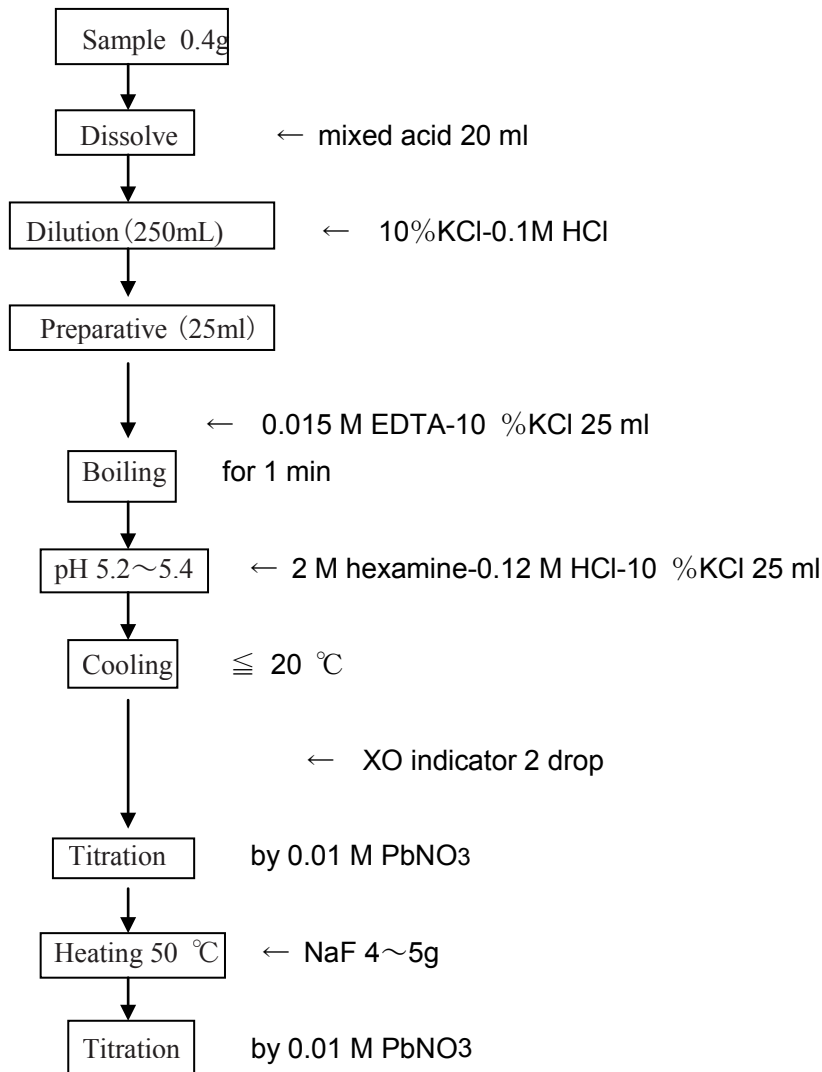
ここで、式（1）中 f_{Pb} は鉛標準液のファクター、 f_{Zn} は亜鉛標準液のファクター、 v_{Zn} は亜鉛標準液の液量 (mL)、 B_{EDTA} は EDTA から試験値 (mL)、 $V_{EDTA} + v_{Zn}$ は EDTA に亜鉛標準液を加えた溶液の滴定量 (mL)、また式（2）中 T_2 は第二滴定点 (mL)、 T_1 は第一滴定点 (mL)、 W_{sample} は試料採取量 (mg) である。

なお、ここで注意として、第二滴定点の滴定にフッ化ナトリウムを加えても微少の赤色が残ることがある。これは pH 5.5 以上になっているからで、そこで 1M 塩酸を約 0.5 mL ずつ、良く攪伴しながら加え、pH を 5.2~5.4 にし、溶液の赤色を消す。随所に良く攪伴しながら試薬を加える指示があるが、これは EDTA およびスズの沈澱防止に行うものであり厳守する。

3. まとめ

JIS の酸化還元滴定法の場合、操作時間は熟練者で数時間かかると云われているが、本法では 1 時間以内に終了するので、はんだ中のスズの迅速分析法として優れているといえる。鉛を含む、鉛フリーはんだにおいても、また銅を含むはんだ試料においても終点は明瞭であり、ほぼ、同一精度で定量可能と思われる。標準試料等を提供していただいた、元東芝金属材料事業部分析課の山田氏およびタルチンケスターの森山氏等に感謝する。また御助言などをいただいた成蹊大学工学部工業化学科飯田名誉教授に感謝する。

Fig. 1 Procedure



文献

- 1) JIS Z 3282²⁰⁰⁶: はんだ
- 2) ASTM Standards, B 32-83: Standard Specification for SOLDER METAL
- 3) JIS Z 3910²⁰⁰⁸ はんだ分析方法
- 4) ASTM Standards, E 46-83: Standard Methods for CHEMICAL ANALYSIS OF LEAD - AND TIN - BASE SOLDER
- 5) L.F.Ottendorfer: Chemist Analyst,47,96(1958)
- 6) 大貫左一郎, 浮ヶ谷清: 分析化学, 11, 1313 (1963)
- 7) JIS H 1501¹⁹⁷⁵ ホワイテタル分析方法
- 8) 藤村一良, 澤田嗣郎: 分析化学, 37,383(1988)
- 9) 第11回東京大学工学部・工学系研究科技術発表会、P47(1996)