

技術報告

塩化第二鉄水溶液中の遊離塩酸の定量法について (JIS K 1447 の再検討)

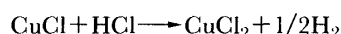
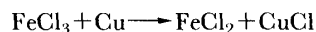
佐原正展, 吉村浩年, 相良文雄, 上野景平[®], 吉田 烈, 石井大道*

(1991 年 10 月 24 日受理)

塩酸 1~7% (w/v) を含む塩化第二鉄水溶液中の遊離酸を, ガラス容器を用いて JIS K 1447 によって定量すると異常に低い値が得られる. その原因は分析操作中に生成した HF によってガラスが腐食され, プロトンが消費されるためであることが分かった. フッ化カリウムを含む水溶液と接触する器具をすべてポリプロピレン製のものに取りかえて分析したところ, 計算値と分析値はよい一致を示した. このことから JIS K 1447 によって塩化鉄液中の塩酸 (1~7% w/v) を分析する場合は, プラスチック製器具を用いる必要があることが分かった.

1 緒 言

酸性塩化第二鉄水溶液はプリント基板製作工程において, 銅のエッチング剤として広く用いられている. 銅のエッチングは下記の反応で進行するものと考えられている.



すなわち, エッチングの進行に伴い塩酸が消費されるため, 良好なエッチング作業を行うためには, 塩酸を補給する必要がある.

しかしながら, 酸濃度が低すぎるとエッチング能が落ち, 又高すぎるとサイドエッチが多くなり, 又エッチングレジストが侵されやすくなるなどの弊害が現れるため, 塩化第二鉄エッチング液の遊離塩酸濃度の制御はエッチング液管理上の重要な問題となっている.

さて, 塩化第二鉄水溶液の遊離酸濃度定量法は JIS K 1447 によれば, 溶液中の鉄 (Fe^{3+}) イオンを中性フッ化カリウムによって K_3FeF_6 の形で沈殿させた後, 濾液中の酸を中和滴定によって求めることになっている.

ところが, 一定量の塩酸を添加した塩化第二鉄エッチング液中の遊離酸の分析にこの方法を応用したところ, 異常に低い値が得られた.

JIS K 1447 の分析法はそのような大きな誤差の入る原因はほとんど考えられないような単純な分析反応のように思われる. 強いてその誤差の原因を求めれば, 沈殿剤として加える中性フッ化カリウム水溶液の中和度があるとの中和滴定に影響を及ぼしそうである.

しかしながら, JIS 法ではフッ化カリウム水溶液の中和にも, 後の中和滴定にもフェノールフタレインを指示薬として用いており, 大きな誤差の入る可能性はない.

そこで, この分析操作においては塩酸酸性の溶液にフッ化カリウムが添加されるため, フッ化水素酸が生成することに気づき, フッ化カリウムを含む溶液類にはすべて, プラスチック容器を用いて分析したところ, 満足すべき値が得られた.

すなわち, 分析操作の途中で生成したフッ化水素がガラスを侵食し, そのためのプロトンの消失が誤差の原因であることが分かった.

以下, その経過について述べる.

2 試薬及び器具

2.1 試 薬

塩化第二鉄液 (40° Be) はエッチング用のもの, 塩酸 (36%), フッ化カリウム, その他の試薬はすべて和光純薬工業製特級を用いた.

2.2 器 具

通常のガラス器具のほか, ポリプロピレン (PP) 製メスフラスコ, ビーカー, ホールピペット, 漏斗 (ニッ

* 熊本工業大学工業化学科: 860 熊本県熊本市池田 4-22-1

Table 1 Determination of free acid in FeCl₃ solution

Added HCl, %	No. 1			No. 2			No. 3		
	Calcd.(N)	Found(N)	Relative error(%)	Calcd.(N)	Found(N)	Relative error(%)	Calcd.(N)	Found(N)	Relative error(%)
0	—	0.049	—	—	0.021	—	—	0.024	—
1	0.123	0.090	-26.8	0.119	0.147	23.5	0.128	0.119	-7.0
3	0.342	0.322	-5.8	0.355	0.381	7.3	0.383	0.375	-2.1
5	0.594	0.436	-26.6	0.590	0.670	13.6	0.574	0.555	-3.3
7	0.831	0.762	-8.3	0.830	0.904	8.9	0.811	0.815	0.5

Calculated acid concentrations are based on the assumption that the sample does not contain free acid.

コー製)を用いた。

3 操 作

塩化第二鉄液 22.0 ml を 100 ml ガラスビーカーにとり、これに濃塩酸 (35.73% w/v) 一定量を加える (A)。

別に、フッ化カリウム (KF·2H₂O) 60 g を 250 ml の純水に溶かし、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で中和しておく (B)。

A, B 両液を 500 ml (PP) メスフラスコに移し、混合し、純水で定容とする。20 時間以上放置した後、乾燥濾紙を用い濾過する (PP 漏斗)。最初の 50 ml の濾液を捨てた後、濾液を集め、その 50 ml を分取し (PP ピペット)、100 ml PP 三角フラスコにとり、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。

4 結果と考察

実験結果を Table 1 に示す。

実験 No. 1 は JIS 法に準じ、すべてガラス容器を用いて分析した結果で、計算値に対し、分析値はかなり低い値を示している。

実験 No. 2, No. 3 は実験操作に述べたようにポリプロピレン (PP) 製器具を用いて得た結果である。

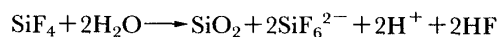
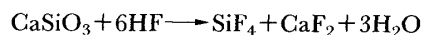
実験 No. 2 は、フッ化カリウム水溶液の中和はガラス電極を用い、pH 7 に中和したものを用いた結果であ

る。

実験 No. 3 は、フッ化カリウム水溶液の中和も、後の中和滴定もフェノールフタレインを指示薬として用いた結果である。

すなわち、pH 7 に中和した中性フッ化カリウム水溶液を用いると、計算値よりやや高めの分析結果が得られるが、実験 No. 3 のようにフェノールフタレインを指示薬に用いると計算値と分析値はよく一致することが分かる。

JIS K 1447 は遊離酸濃度が比較的小さい塩化第二鉄液の分析には適しているが、エッチング液のように比較的高濃度の塩酸を含む試料の分析にはそのまま応用できないことが分かった。ガラスの組成を仮に CaSiO₃ で表わせば



のような反応によって、プロトンが消費されるものと考えられる。

従って、JIS K 1447 によって塩化第二鉄エッチング液中の遊離塩酸を定量する場合は、フッ化カリウムを含む酸性の試料溶液と接触する容器類はすべてプラスチック製を用いる必要があることが分かった。

本研究の研究費の一部はヤマトや商会の援助によった。記して謝意を表する。



Determination of free acid in ferric chloride solution (reinvestigation of JIS K 1447). Masanobu SAHARA, Hirotoishi YOSHIMURA, Fumio SAGARA, Keihei UENO, Isao YOSHIDA and Daido ISHII (Department of Industrial Chemistry, Kumamoto Institute of Technology, 4-22-1, Ikeda, Kumamoto-shi, Kumamoto 860)

Acidic ferric chloride solution is widely used as an etching solution for processing the copper coated printed circuits. Determination of free acid (HCl) in ferric chloride solution according to the JIS K 1447 method often results in a large negative errors. Principle of the JIS method involves the preliminary separation of ferric ion as K_3FeF_6 by adding a neutralized potassium fluoride solution, followed by the alkalimetry on an aliquot of the filtrate. However, it was found that hydrofluoric acid which results in the mixture after the addition of potassium fluoride, reacts with glass-ware with the consumption of proton, thus giving negative errors. Accordingly, all glass-wares which come in contact with acidic potassium fluoride solution, have been replaced with polypropylene laboratory wares. The analytical results obtained under this condition was in good agreement with the calculated values.

(Received October 24, 1991)

Keyword phrases

free acid determination in ferric chloride solution; potassium fluoride; alkalimetry; polypropylene laboratory wares.
