高感度ニッケル試験紙を用いるニッケルめっき付着量の迅速定量*

畑 俊彦, 河野吉久, 鷺見 清**

(1972 年 3 月 24 日受理)

1 緒 言

ニッケルめっき工程管理のためにめっき後のニッケル付着量を簡単迅速に現場で測定する分析法の検討が要請された。ニッケル付着量の測定法としては、顕微鏡による膜厚からの算出法、酸溶解後ジメチルグリオキシム分離による重量法または EDTA 容量法があるが、いずれも操作が複雑で長時間を要し現場的でない。

そこで著者らは、高感度の陽イオン試験紙を用いて定量することに着目し、試料を一定面積の溶解用容器で混酸を用いて溶解し、溶出した鉄イオンをフッ化カリウムでマスキングすると同時に pH を調節し、一定量に希釈したのちニッケル試験紙を浸し、その色度により付着量を定量する簡易分析法を確立し、実用可能となったので報告する。

2 試薬および器具

試薬：溶解用混酸は硝酸と過酸化水素水（3%）を 1：5 に混合し、使用のつど調製した。ニッケル試験紙は Merck 社製の“Merckoquant Ni²⁺ Test”を使用した。ニッケル標準溶液は金属ニッケル（99.99%）1 g を精ひょうし、塩酸（1+2）30 ml を加えて溶解し、大部分の塩酸を蒸発したのち全量を 1 l としてニッケル 1000 ppm の標準原液を調製し、この原液を希釈して各濃度の標準溶液を調製した。フッ化カリウムは結晶を使用した。

器具：ニッケルめっき溶解用容器はアクリル樹脂製で Fig. 1 に示したものをを用いた。

3 実験および考察

3.1 定量操作

一定の大きさに調製した試料を Fig. 1 に示す溶解用容器に固定する。溶解用混酸 5 ml を加え、しばらく放置して反応が始まるとポリ塩化ビニル製のポリスマンで表面をこすりニッケルを溶解する。溶液を 100 ml メスシリンダーに移し水で液量を 30 ml とする。次にフッ化カ

Fig. 1 Dissolution vessel (made of acrylic acid resin) (Unit : mm)

A : Sample (nickel plating sheet); B : Packing—(1) Silicon rubber, (2) Vinyl chloride, (3) Vinyl chloride, (4) Teflon

リウムを白色沈殿が生ずるまで加え、水で全量を 50 ml としたのちニッケル試験紙を浸し、その色度と標準色度表とを比較して、その濃度からニッケル付着量を算出する。

3.2 溶解酸および溶解用容器

ニッケル試験紙による方法は種々の陰、陽イオンが妨害するので、使用する溶解酸は濃度が低くて、ニッケルを完全に溶解するが、地鉄の溶解は少ないものでなければならない。ニッケルの溶解酸としては一般に希硝酸²⁾が用いられているので、硝酸を用いて酸濃度の影響について調べたが、硝酸（1+3）以下の濃度ではニッケルが膜状になってはく離し、溶解が不完全でしかも地鉄の溶解量が大であった。そこで、過酸化水素水を併用して硝酸濃度を下げることにした。その結果、硝酸と過酸化水素水（3%）の 1：5 の混酸を使用するとニッケルは迅速に溶解し、しかも地鉄の溶解量も少なかった。したがって、溶解酸の使用量は硝酸イオンの影響、地鉄の溶解を考慮して 5 ml とした。なお、この混酸によって地鉄より溶出した鉄量は 200~250 mg であった。

溶解用容器は地鉄より溶出する鉄量を少なくし、溶解面積を常に一定にし、またニッケル試験紙の定量範囲の濃度にするため Fig. 1 に示す形状、寸法のものをを用いた。

3.3 標準色度表の作成

ニッケル標準原液を希釈して 0~500 ppm の各種濃度の標準溶液を調製し、ニッケル試験紙を用いて標準色度表を作成した。なお、測定精度を上げるため 0~500 ppm の範囲を濃度に応じて 5~50 ppm 間隔の 30 段階

* 簡易分析法の研究（第 1 報）

** 川崎製鉄株式会社技術研究所：千葉市川崎町

(Merckoquant の標準色は 7 段階) に分けて作成した。

3.4 共存元素および pH の影響

ニッケル試験紙を使用するにあたり共存元素の影響、ならびに測定時の pH の影響について調べたが、硝酸イオンは 50 ml 中に濃硝酸 1.4 ml 存在しても、また過酸化水素は 50 ml 中に過酸化水素水 (3%) 5 ml 共存しても影響しなかった。pH は 1.8 以下では試験紙の発色がわるく、色調にむらがあり、測定可能な pH 範囲は 2~7 であった。

3.5 鉄イオンのマスキングならびに pH 調節

測定可能な pH 範囲は 2~7 であるので、試料溶液に酢酸ナトリウムを加えて pH を調節したが、酢酸鉄の生成により液が赤かっ色を呈し、試験紙の呈色と類似しているため視覚誤差を生ずる。それゆえ、フッ化カリウムを用いて鉄イオンをマスキングし、同時にカリウムイオンの解離によって pH を調節することにした。その結果、フッ化カリウムの添加量は pH 2~7 の範囲にあればニッケル単独の場合 2000 mg 共存しても影響せず、鉄共存時においても同様であるが、添加量が 600 mg 程度になるとフッ化鉄の白色沈殿が生ずる。一方、溶液の pH はフッ化カリウムの添加とともに上昇し、実際試料においては溶解時大部分の酸が消費されるため試料溶解後の pH は 1.5~2 の範囲にあり、フッ化カリウムの添加により白色沈殿生成時 pH は 4~5 となった。したがって、実際作業では白色沈殿が生ずるまでフッ化カリウムを添加することにした。この時点で測定すれば鉄の影響を受けず、pH も測定可能範囲にある。

3.6 本法と EDTA 容量法との比較

実際試料を 3.1 の定量操作に準じて処理して試料溶液を調製し、同一溶液を二分して一方から通常の EDTA 容量法により、他方から本法によりニッケルを定量した結果は Table I のとおりで、本法は EDTA 容量法とも一致し、簡易分析法として満足すべきものであった。

3.7 付着ニッケルの溶解

本法ではニッケルが完全に溶解したかを確認する必要がある。これについてはめっき層の厚さが 0.1 μ 以下であるので、混酸によりめっき層が溶解したのち地鉄が溶解すると考えると、鉄の溶解量が 200~250 mg 程度であるため、その鉄量から計算すると約 10 μ の鉄の層が溶解したことになり、めっき層は完全に溶解したと判定してよい。また本法による定量値と電流量による理論

Table I Analytical results†

Sample No.	This method (Ni mg/100 cm ²) (A)	EDTA method (Ni mg/100 cm ²) (B)	Difference (mg) (A)-(B)
1	15.0	12.5	2.5
2	16.2	15.6	0.6
3	6.2	8.3	-2.1
4	16.8	16.6	0.2
5	8.0	8.3	-0.3
6	8.0	9.6	-1.6
7	9.7	10.0	-0.3
8	5.3	5.4	-0.1
9	4.4	4.6	-0.2
10	6.2	5.0	1.2
11	5.3	4.2	1.1
12	5.3	4.2	1.1
13	5.3	4.9	0.4
14	4.4	4.8	-0.4

† The results of this method and EDTA method were obtained from the same solutions.

ニッケル付着量がほぼ一致することからも確認された。

3.8 本法における定量値の信頼性

この定量方法は工程管理を目的として、迅速性に重点をおき、試験紙を用いてその色度から定量する方法であるため、ある程度の誤差は避けられない。精度を高めるために Merckoquant の標準色が 7 段階であったのを 30 段階に分けて作成し、測定にあたってはニッケル量を近似した標準色からある範囲をもって読み取り、その中間値をとって定量するようにした。さらに精度を上げるためには一連の標準溶液を準備して、標準色度表でまずおおよその色度を決め、次にその近辺の濃度の標準溶液で精査し、最終的にニッケル量を決定すればよい。

4 結 言

ニッケル付着量の簡易、迅速分析法について検討した結果、試料を一定面積の溶解用容器で混酸を用いて処理し、フッ化カリウムで溶出した鉄をマスキングすると同時に pH を調節し、ニッケル試験紙を用いてその色度からニッケル付着量を迅速に定量する方法を確立した。本法は分析所要時間 3 分で EDTA 法とも一致し、簡易分析法として満足すべきものであった。

文 献

- 1) E. Merck Japan Ltd.: Test sticks for the detection and semi-quantitative determination of nickel-ions.
- 2) 西村耕一: 本誌, 21, 116 (1972).

☆

Rapid determination of amount of nickel plating by using high sensitive nickel ion test

paper. (Studies on simple analytical method. I.)
Toshihiko HATA, Yoshihisa KONO and Kiyoshi SUMI
(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation,
Kawasaki-cho, Chiba-shi)

A rapid routine analytical method for the determination of the amount of nickel on nickel plating specimen has been required for the control of the process of nickel plating plant. Therefore, the authors devised a simple method which treated the sample in a special dissolution vessel with mixed acid and the amount of nickel was determined by using high sensitive nickel test paper. In order to improve the accuracy of determination, the standard color scale of various gradation in the range of about 5 to 500 ppm was prepared at an interval of 5 to 20 ppm according as nickel content.

The procedure is as follow :

Prepared sample is fixed in a special vessel for dissolution and the nickel plating sheet is treated with 5 ml of mixed acid. The solution is transferred into a 100 ml measuring cylinder. The solution obtained contains nickel and ferric ion. In order to mask ferric ion and to control pH, potassium fluoride crystal is added until a white precipitate appears. The solution is diluted to 50 ml with water and then nickel test paper is dipped into the solution. The resulting color of the test paper is compared with the standard color scale and nickel content is determined.

Analytical results of this method agreed with those of EDTA method. The time required for the analysis was about 3 minutes for one sample.

(Received Mar. 24, 1972)

☆

☆

☆

☆