電位差滴定装置による めっき液中の界面活性剤濃度の測定

佐々木 直 人*

*メトローム・シバタ(株)(〒110-0008 東京都台東区池之端 2-6-6)

Titrimetric Determination of Surfactants in Plating Bath

Naoto SASAKI*

*Metrohm-Sibata Ltd.(2-6-6, Ikenohata, Taito-ku, Tokyo 110-0008)

Key Words : Plating Bath, Automatic Titrator, Surfactants

1. はじめに

めっき液は今日、さまざまな製・部品に用いられ、私たちの生活に活用されている。その中でも、プリント配線板や電子部品に用いられるめっき液には、極微量の界面活性剤を添加することにより、密着性や光沢を向上させている。よって、めっき液浴中の界面活性剤の濃度管理が、必要不可欠になってきている。従来、微量の界面活性剤の分析には、抽出による各種金属イオンの除去などの前処理を行った後、紫外・可視分光光度計や原子吸光分析装置・核磁気共鳴装置などを用いている。これらの分析は、界面活性剤の特定と濃度測定(定性分析)が可能である反面、前処理や測定時間が掛りまた分析技術に熟練を要するものがあつた。めっき液浴中の界面活性剤濃度の測定(定量分析)が、より簡便に短時間でできる電位差滴定装置を紹介する。

2. 概要・原理

2. 1 概要

界面活性剤の定量分析は、日本工業規格や国際標準規格などの公定書に収録されている滴定法が、主に用いられている。この滴定法は、ガラスビュレットを用いた指示薬法であるため、めっき液中の界面活性剤は含有量が微量であり着色した試料の測定は困難である。そこでスイス・メトローム社は、ドイツ・ゴールドシュミット社との共同開発により、画期的な界面活性剤測定用の電極を開発し、電位差自動滴定装置を発売した。

界面活性剤には大別して、イオン性物質(陰イオン・陽イオン)と非イオン性物質がある。また、化学構造からの分類として「親水基による分類」と「疎水基による分類」が挙げられる。このような種別・分類から測定対象界面活性剤を電極ごとに分類すると、以下ようになる。

水溶性の陰・陽イオン界面活性剤測定用電極

Ionic 界面活性剤電極(イオニック)

有機溶剤系の陰・陽イオン界面活性剤測定用電極

Resistant 界面活性剤電極(レジスタント)

レジスタントのメンブランを再生可能にした電極

Refill 界面活性剤電極(リフィール)

水溶性の非イオン界面活性剤測定用電極

NIO 非イオン界面活性剤電極(ニオ)

これらの電極と比較電極を、電位差滴定装置にセットして測定することにより、界面活性剤の濃度を簡単に定量することができる。

2. 2 原理

2. 2. 1 水溶性の陰・陽イオン界面活性剤

イオン性界面活性剤は、反対の電荷を持っている界面活性剤を滴定試薬として滴定する。電極メンブラン部と試料に電氣的ポテンシャルの違いが生じ、電位差滴定が可能になる。たとえば、陰イオン界面活性剤の含まれた試料に既知濃度の陽イオン界面活性剤の滴定試薬で滴定していくと、当量濃度付近において大きな電位差を生じる。最も電位差の変化量が大きい滴定量(終点)を自動測定する。その滴定量から、測定対象界面活性剤の濃度を自動算出する。めっき液には、この水溶性陰イオン界面活性剤が用いられることが多い。もちろん、従来行われているエプトン法(手動分相滴定)で使用していた、指示薬・有機溶剤(クロロホルムなど)は、必要ない。

2. 2. 2 疎水性の陰・陽イオン界面活性剤

水溶性ではない(疎水性)界面活性剤は、有機溶剤と水を添加して界面活性剤を測定する。たとえば、陽イオン界面活性剤の含まれた試料に水を加え湯浴などで加熱して溶解する。これに、有機溶剤(クロロホルムや MIBK など)を加える。この二相に分離した液にかく拌しながら、既知濃度の陰イオン界面活性剤滴定試薬で滴定する。終点前は、水相にある陽イオン界面活性剤の電位を測定するが、滴定試薬を加えていき終点(当量濃度)になると、陽イオンは陰イオンと化合物を生成し、有機溶剤相に抽出され測定している水相部分の電位差は、大きく変化する。さらに、滴定試薬を加えていくと水相は過剰な滴定試薬の陰イオン界面活性剤となり、この水相の電位を測定する。こうして、滴定曲線が得られる。

図1 電位差滴定装置例 MET-808 HS 型

2. 2. 3 非イオン界面活性剤

非イオン性界面活性剤は、現在のところポリオキシエチレン(POE)付加型のみ、測定可能である。測定前に塩化バリウム水溶液を添加しバリウムイオンを付加させた陽イオン界面活性剤の錯体を生成させ、既知濃度の陰イオン界面活性剤滴定試薬で滴定し測定する。めっき液には、この非イオン界面活性剤も多く用いられている。

2. 2. 4 測定注意事項

本測定方法は、以下に示すような事項により、測定が制限される。

1) 陰・陽イオン界面活性剤測定上の注意事項

過剰濃度の塩化物 (NaCl など) や一部のキレート剤の添加されている試料は、妨害物質となり測定できない。

2) 非イオン界面活性剤測定上の注意事項

アルキルポリグリコシドや糖類の非イオン界面活性剤のように、ポリオキシエチレン (POE) 基の存在しない非イオン界面活性剤を含んだ試料は測定できない。また、POE 基が 4 基未満の非イオン界面活性剤も、測定が困難である。SO₄²⁻ などバリウムイオンと強く結合するものを含む試料も測定できない。

3) 各電極の使用上の注意事項

試料温度が 40℃以上、pH 12 以上の高アルカリ試料は、測定できない。

IONIC 界面活性剤電極および NIO 界面活性剤電極は、水溶性界面活性剤専用である。測定系内に含有できる有機溶剤は、メタノール 30 v%以下、もしくはエタノール 20 v%以下である。Refill 界面活性剤電極は測定前に有機溶剤を添加するが、クロロホルムは使用できない。

4) 検出限界

純品の界面活性剤水溶液でおよそ数 ppm。

3. 測定例

図1にメトローム社製電位差滴定装置 MET-808 HS を示す。この滴定装置セットは、水系の陰・陽イオン界面活性剤測定用だが、別途滴定試薬を入れる交換ユニットや電極を接続すると、他の界面活性剤も測定できる。装置は大変コンパ

```
'fr
716 DMS Titrimo      20241  716.0020
date 00-03-16      time 15:36      11
U(init)            141 mV MET U      SURFACT
smpl size          52.0434 g
EP1                 3.599 ml          195 mV
SURFACT            19.9 ppm
stop V reached
=====
```

```
'cu
716 DMS Titrimo      20241  716.0020
date 00-03-16      time 15:36      11
start V            0.0000 ml MET U      SURFACT
2.0 ml/div          dU=50.0 mV/div
```

図2 試料測定例 めっき液中の陰イオン界面活性剤

クトであり、60 cm×60 cm のスペースがあれば充分設置できる。

図2に××めっき浴中の陰イオン界面活性剤測定例を示す。指示電極には Ionic 界面活性剤電極、比較電極には内部液に 3 mol/L KCl を充填したダブルジャンクション型の銀/塩化銀電極を使用した。滴定試薬は、ゴールドジュミット社が開発したテゴトラント A 100 (陽イオン界面活性剤 1,3-ジデシル-2-メチル-イミダゾリウムクロライド) 水溶液を用いた。この滴定試薬は、既存の陽イオン界面活性剤滴定試薬よりも、終点付近での電位変化が大きく出る特徴をもつ。図2の滴定曲線からも終点付近の電位変化はかなり鋭敏であることがわかる。

4. さいごに

今回、めっき液中の界面活性剤濃度の定量法として、比較的簡単操作でかつ短時間に測定可能な電位差滴定法を紹介した。めっき液の管理法の1つとして、参考になれば幸いである。

今後、めっき液と界面活性剤のさまざまな組合せを測定し、アプリケーションを充実していきたい。

(2003-3-25 受理)

文 献

- 1) R. Schulz ; Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals (Metrohm 社, 1999)
- 2) 界面活性剤評価・試験法編集委員会 ; 界面活性剤評価・試験法 (勸業石油化学会, 2002)
- 3) JIS K 3304 (1984), せっけん試験法
- 4) JIS K 3362 (1990), 合成洗剤試験法 310